物性理論特論 II 第 1 回
イントロ・熱力学の復習

川﨑猛史

大阪大学 D3 センター/ 大学大学院理学研究科物理学専攻

Last update：April 14, 2025

第 1 回講義資料目次

第 1 回講義資料目次

1. 講義のスケジュール

1. 4/15：第 1 回
2. 4/22：第 2 回
3. 5/07：第 3 回 水曜日：振替日
4. 5/13：第 4 回
5. 5/20：第 5 回
6. 5/27：第 6 回
7. 6/03：第 7 回
8. 6/10：第 8 回
9. 6/17：第 9 回
10. 6/24：第 10 回
11. 7/01：第 11 回
12. 7/08：第 12 回
13. 7/15：第 13 回 **7/22** は休講
14. 7/29：第 14 回
15. 8/5 予備 第 15 回

1.1. 講義担当者と講義方針

- 担当者：川崎猛史（学際計算物理グループ）
  email:kawasaki.takeshi.d3c@osaka-u.ac.jp
- 講義の進め方：講義資料を CLE から配布＋原則対面
- 参考書：相転移・臨界現象とくり込み群（高橋・西森），統計力学 II 東京大学教程（宮下，今田），熱力学および統計物理入門 (キャレン), Elements of Phase Transitions and Critical Phenomena (Nishimori, Ortiz), Principles of Condensed Matter Physics (Chaikin, Lubensky)，熱力学: 現代的な視点から (田崎)，フェルミ熱力学 (フェルミ)，熱学思想の史的展開: 熱とエントロピー（山本義隆）
- 成績: (1)+(2)→ 6 割で合格
  (1) 出欠アンケート 30 %
    - 毎回（小テスト形式）.
    - 簡単なアンケートに回答．質問などを書き込んでもよい (必ず全てに目し QA 集をつくる).
  (2) 期末レポート課題 70 %

1.1. 講義担当者と講義方針

- 担当者：川﨑猛史（学際計算物理グループ）
  email:kawasaki.takeshi.d3c@osaka-u.ac.jp
- 講義の進め方：講義資料を CLE から配布＋原則対面
- 参考書：相転移・臨界現象とくり込み群（高橋・西森），統計力学 II 東京大学教程（宮下，今田），熱力学および統計物理入門 (キャレン), Elements of Phase Transitions and Critical Phenomena (Nishimori, Ortiz), Principles of Condensed Matter Physics (Chaikin, Lubensky)，熱力学: 現代的な視点から (田崎)，フェルミ熱力学 (フェルミ)，熱学思想の史的展開: 熱とエントロピー（山本義隆）
- 成績: (1)+(2)→ ６割で合格
  (1) 出欠アンケート 30 %
    - 毎回（小テスト形式）.
    - 簡単なアンケートに回答．質問などを書き込んでもよい (必ず全てに目し QA 集をつくる).
  (2) 期末レポート課題 70 %

第 1 回講義資料目次

2. イントロ

- ♣ この講義で扱う現象：相転移・臨界現象の統計力学
  - 気体・液体転移，液体・固体転移
  - 常磁性・強磁性転移
    - 1 次相転移，2 次相転移（臨界現象）
- ♣ 道具
  - 熱力学・統計力学
    - 学部レベル：相互作用なし・静的（熱平衡）
    - 大学院レベル：相互作用あり・静/ 動的（非平衡），Landau 理論，繰り込み群

第 1 回講義資料目次

3. 熱力学の復習

本講義では，主に統計力学を扱うが，統計力学とは熱力学と整合するように作られた学問体系であり，統計力学の理解には熱力学の理解が不可欠である。ここでは，熱力学の基本法則を起点として，統計力学の議論に必要な熱力学関数の導出を議論する。

3.1. 熱力学第 1 法則

系の内部エネルギー，吸熱，外部へ行う仕事の関係は，

熱力学第 1 法則：エネルギー保存則 [Clausius (1850)]

$$q_{\rm in} = \Delta U + W_{\rm out} \tag{1}$$

なお，平衡状態（準静的状態）では $q_{\rm in} = T\Delta S$，$-W_{\rm out} = \Delta F$ となる。ΔS はエントロピー変化，ΔF はヘルムホルツの自由エネルギー変化である。

エントロピーや自由エネルギーの議論は第 2 法則から導入する。

3.2. 熱力学第 2 法則：Kelvin の原理

熱力学第 2 法則にはさまざまな表現があるが、本講義では Kelvin の原理を出発点として論理を展開する。

熱力学第 2 法則：Kelvin の原理（1851）

- 一つの熱源から正の熱を受け取り、これを全て外部に対する正の仕事に変える熱サイクルは存在しない。：一定の温度に保つだけでは動力は得られない（第二種永久機関の否定）

なお，Clausius の原理 (1850)：「低温熱浴から高温熱浴に熱を移して，他に影響を残さないような熱サイクルは存在しない」と同等である。（Hint: 次に扱う Carnot サイクルと合わせると第二種永久機関となる。各自示してみよ。）

3.3. 熱力学第 2 法則の別表現：Carnot の定理

♣ Carnot の定理

- 時期は前後するが、Carnot（1824）は熱機関の効率の理論限界を熱素説を元に定式化した [博士論文：火の動力についての考察（1824）]。
- ただし、道具として用いた「熱素説」は現代科学では誤りであることがわかっているが，Carnot の証明には軽微な誤りを含むが，Kelvin の原理からこれらを同等の結果を演繹的に導くことができ Carnot の定理が回復する。

3.3. 熱力学第 2 法則の別表現：Carnot の定理 (2)

熱力学第 2 法則の別表現：Carnot の定理

1. 熱サイクルから仕事を取り出すには温度差のある熱源が必要。
2. 最高効率を示す熱機関は可逆機関である（具体例としてモデルサイクル：Carnot サイクルを考案)。
3. 最大効率は作業物質によらない。
4. いかなる作業物質であっても、最大 η は吸熱源の温度 T_{H} と排熱源の温度 T_{L} のみに依存する。

$$\eta_{\mathrm{C}} = 1 - \frac{T_{\mathrm{L}}}{T_{\mathrm{H}}}$$

♣ Carnot の定理の証明 (Kelvin の原理から)

1. Kelvin の原理そのものである。
2. Carnot は以下のモデルサイクルを考案した（図 **1** 参照)。
   - 以下のサイクル（2 つの等温課程と断熱課程からなるサイクル）は準静的であれば可逆であることを Carnot は見出した。

3.3. 熱力学第 2 法則の別表現：Carnot の定理 (3)

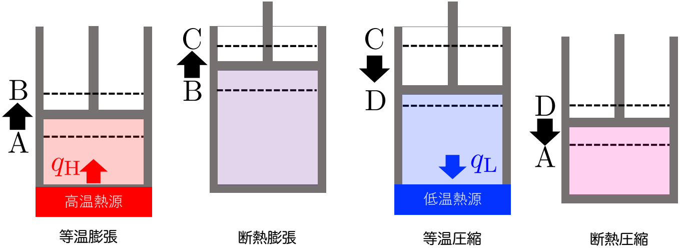


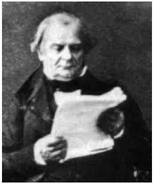
図 **1**: Carnot サイクルの模式図

- Clapeyron は以下の p-V 図 (図 **2**) の形でまとめた。これによりサイクルの見通しがよくなった。

3.3. 熱力学第 2 法則の別表現：Carnot の定理 (4)

(© wikipedia)

Sadi Carnot (1796 -1832)



Émile Clapeyron(1799 -1864)

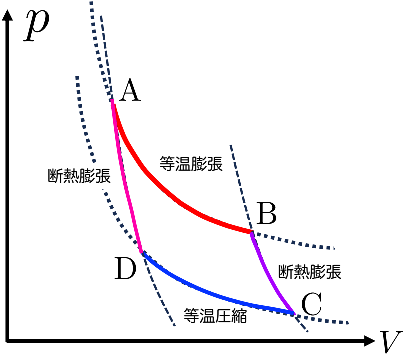


図 **2**: Carnot サイクルの p-V 図

3.3. 熱力学第 2 法則の別表現：Carnot の定理 (5)

- 次に準備として熱機関の熱効率を高温熱源からの吸熱量 q_H に対する外に行った仕事 W_{out} の比として

$$\eta = \frac{W_{\mathrm{out}}}{q_H} \tag{2}$$

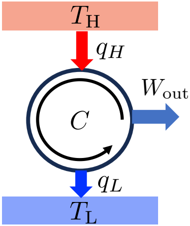
と定義する。すると熱サイクルでは，内部エネルギー変化は 0 となるので，排熱量を q_{L} とすると，熱力学第 1 法則から，
$W_{\mathrm{out}} = q_{\mathrm{H}} - q_{\mathrm{L}}$ となるので

$$\eta = \frac{q_{\mathrm{H}} - q_{\mathrm{L}}}{q_{\mathrm{H}}} = 1 - \frac{q_{\mathrm{L}}}{q_{\mathrm{H}}} \tag{3}$$

となる（図 **3**）。

3.3. 熱力学第 2 法則の別表現：Carnot の定理 (6)

熱機関の熱効率



熱機関におけるエネルギー収支
（何回回しても良い）

サイクルので収支

$$q = q_{\mathrm{H}} - q_{\mathrm{L}} \qquad \Delta U = 0$$

熱力学第一法則

$$q = \Delta U + W_{\mathrm{out}}$$

$$\Downarrow$$

$$W_{\mathrm{out}} = q_{\mathrm{H}} - q_{\mathrm{L}}$$

熱機関の熱効率

$$\eta = \frac{W}{q_{\mathrm{H}}} = \frac{q_{\mathrm{H}} - q_{\mathrm{L}}}{q_{\mathrm{H}}} = 1 - \frac{q_{\mathrm{L}}}{q_{\mathrm{H}}}$$

図 3: 一般のサイクルにおけるエネルギー保存則。

3.3. 熱力学第２法則の別表現：Carnot の定理 (7)

♣ 次に可逆機関が最高効率をもつことを示す。

仮定

ある不可逆な熱機関 C' が、同じ熱源を用いる逆向きの可逆 Carnot 機関 C よりも高効率で動作していると仮定。

結論

これらの合成系は 第二種永久機関に相当し、Kelvin の原理に矛盾する（図 **4**,**5** 参照)。したがって仮定は誤りであり、可逆機関よりも高効率な熱機関は存在しない。

3.3. 熱力学第２法則の別表現：Carnot の定理 (8)

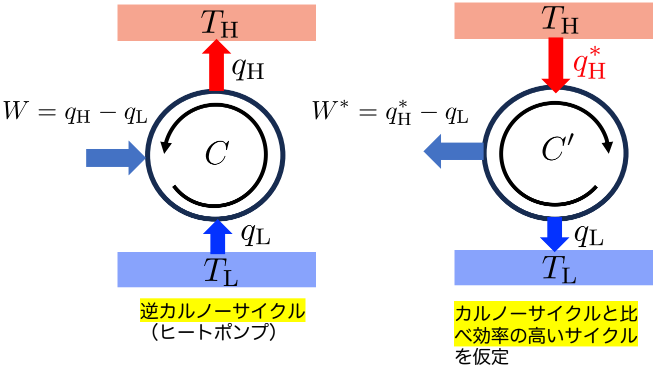


図 4: 可逆機関が最高効率を示すことの証明。可逆機関より熱効率の高いサイクルがあると仮定する。

3.3. 熱力学第２法則の別表現：Carnot の定理 (9)

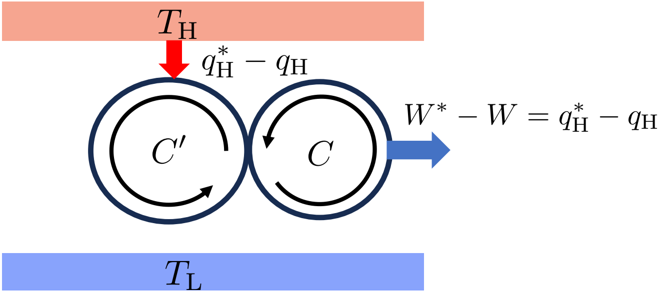


図 **5**: 図 **4** の可逆機関が最高効率を示すことの証明 続き。2 つの機関を合わせると，単一熱源から熱を取り出し仕事を生む（第二種永久機関）となる。Kelvin の原理から否定されるので，カルノーサイクルが最高効率であることが示される。

3 可逆機関の熱効率は作業物質によらない：(前項目と同様の証明)
作業物質によると仮定すると，第二種永久機関ができる。

3.3. 熱力学第 2 法則の別表現：Carnot の定理 (10)

4 最大熱効率が温度の関数：理想気体の **Carnot** サイクルから具体的に計算しても一般性が満たされる。[各自やってみよ]

2 つの熱源から得られる熱効率

可逆過程の熱効率

$$\eta_C = 1 - \frac{q_L}{q_H} = 1 - \frac{T_L}{T_H} \tag{4}$$

不可逆過程も含めた熱効率 ($\boxed{2}$ より)

$$\eta = 1 - \frac{q_L}{q_H} \leq 1 - \frac{T_L}{T_H} \tag{5}$$

3.4. 熱力学第 2 法則の別表現：Clausius 等式/不等式

♣ Clausius 等式/不等式の導出（具体例）

- Clausius は Carnot の定理を発展させ、吸熱量と熱浴の温度の比に関する関係式を導いた。
- Clausius はその準備として、図 **6** のように、3 つの熱源による等温過程を 3 つの断熱変化で結んだサイクルを考えた（Clausius サイクル）。

Rudolf Clausius (1822 -1888)

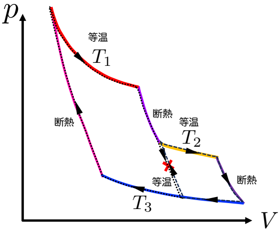


図 **6**: 3 つの熱源による等温過程を 3 つの断熱変化で結んだサイクル。2 つの Carnot サイクルに分割可能。

3.4. 熱力学第 2 法則の別表現：Clausius 等式/不等式 (2)

- 図 **6** のサイクルは、熱源 (T_1, T_3)、および (T_2, T_3) を持ち、吸熱量がそれぞれ $(q_1, -q_{31})$、$(q_2, -q_{32})$ の 2 つの Carnot サイクルとして分割できる。ここで、$-q_{31}$ や $-q_{32}$ は低温熱浴からの放熱を、吸熱として定義している点に注意。
- この 2 つの Carnot サイクルを重ね合わせると、図 **6** 中の × 印で示した共通部分が相殺され、縁に沿ったサイクルに帰着する。
- 各 Carnot サイクルについて、Carnot の定理より熱効率に関して以下の不等式が成り立つ：

$$1 - \frac{-q_{31}}{q_1} \leq 1 - \frac{T_3}{T_1}, \quad 1 - \frac{-q_{32}}{q_2} \leq 1 - \frac{T_3}{T_2} \tag{6}$$

(等号は可逆過程、すなわち平衡の場合に成立。不等号は不可逆過程を示す。)

- 整理すると次のようになる：

$$\frac{-q_{31}}{q_1} \geq \frac{T_3}{T_1}, \quad \frac{-q_{32}}{q_2} \geq \frac{T_3}{T_2} \tag{7}$$

3.4. 熱力学第 2 法則の別表現：Clausius 等式/不等式 (3)

- これを変形すると：

$$\frac{q_1}{T_1} + \frac{q_{31}}{T_3} \le 0, \quad \frac{q_2}{T_2} + \frac{q_{32}}{T_3} \le 0 \tag{8}$$

- 2 式を足し合わせれば、

$$\boxed{\frac{q_1}{T_1} + \frac{q_2}{T_2} + \frac{q_3}{T_3} \le 0} \tag{9}$$

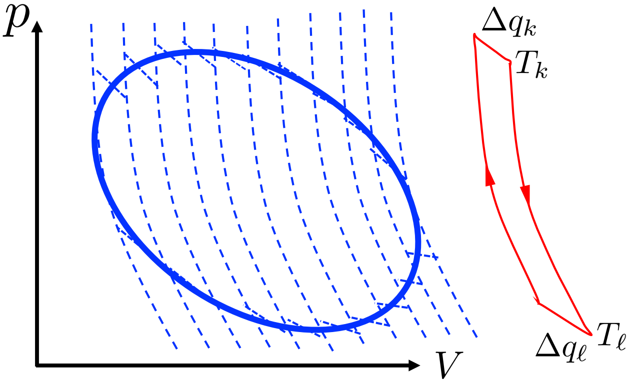
が得られる。ここで $q_3 = q_{31} + q_{32}$ は、温度 T_3 の熱浴から出入りする総吸熱量である。

- この等式 / 不等式は、熱サイクルにおける各熱浴との吸熱量と温度の比の和に関する一般的な制約であり、後に導く Clausius の等式/ 不等式の具体例に相当する。

3.4. 熱力学第２法則の別表現：Clausius 等式/不等式 (4)

♣ Clausius 等式/不等式の一般化

- 次に、より一般的な熱サイクルを考える。
- 図 **7** のように、一般的なサイクルを無数の断熱線で分割し、その縁を近似する微小な Carnot サイクルの重ね合わせを考える。



3.4. 熱力学第 2 法則の別表現：Clausius 等式/不等式 (5)

図 7: 一般的な熱サイクルを微小な Carnot サイクルの重ね合わせで近似。

- 微小な Carnot サイクルの重ね合わせでは、内部の共有部分は相殺され、縁の部分のみが残る。
- 仮に熱源が N 個存在するとすると、各微小サイクルについて以下の不等式が成り立つ：

$$
\begin{aligned}
\frac{\Delta q_1}{T_1} + \frac{\Delta q_N}{T_N} &\leq 0 \\
\frac{\Delta q_2}{T_2} + \frac{\Delta q_{N-1}}{T_{N-1}} &\leq 0 \\
\frac{\Delta q_3}{T_3} + \frac{\Delta q_{N-2}}{T_{N-2}} &\leq 0 \\
&\cdots
\end{aligned}
\tag{10}
$$

3.4. 熱力学第 2 法則の別表現：Clausius 等式/不等式 (6)

- これらを全て合計すれば、

$$\boxed{\sum_{j=1}^{N} \frac{\Delta q_j}{T_j} \leq 0} \tag{11}$$

が得られる。

- 特に連続極限において、サイクル C に沿って吸熱量をそこでの温度で割ったものを積分すれば、

$$\boxed{\oint_C \frac{\mathrm{d}q}{T} \leq 0} \tag{12}$$

と書ける。これが Clausius 等式/不等式（Clausius, 1854）であり、熱力学第 2 法則の別表現である。

3.5. 熱力学第２法則の別表現：エントロピー増大則

♣ エントロピーの導入 （Clausius, 1862）

- Clausius の不等式から、準静的・可逆な過程において重要な状態量が定義できる。
- 可逆過程では、式 (11) は等号を満たし、

$$\oint_C \frac{\mathrm{d}q}{T} = 0 \tag{13}$$

  となる。
- ここで、閉路積分経路上の２点（2 状態）を A, B とおく。
- A から B への任意の可逆経路を $C_1(A \to B)$、B から A への可逆経路を $C_2(B \to A)$ とする。
- すると、式 (13) は以下のように分割できる：

$$\oint_C \frac{\mathrm{d}q}{T} = \int_{C_1(A\to B)} \frac{\mathrm{d}q}{T} + \int_{C_2(B\to A)} \frac{\mathrm{d}q}{T} = 0 \tag{14}$$

3.5. 熱力学第 2 法則の別表現：エントロピー増大則 (2)

- 第 2 項を移項し、C_2 の逆向き経路 $C_2(A \to B)$ を考えると、

$$\int_{C_1(A\to B)} \frac{\mathrm{d}q}{T} = -\int_{C_2(B\to A)} \frac{\mathrm{d}q}{T} = \int_{C_2(A\to B)} \frac{\mathrm{d}q}{T} \tag{15}$$

となり、この積分は経路に依存しないことがわかる。

- よって、状態 A から B への積分は状態量の差で表され、

$$\int_{C_1(A\to B)} \frac{\mathrm{d}q}{T} = \int_{q(A)}^{q(B)} \frac{\mathrm{d}q}{T} \tag{16}$$

と書ける。

- このことから、新たな状態量 S を以下のように定義する：

$$\boxed{\mathrm{d}S = \frac{\mathrm{d}q}{T}} \tag{17}$$

3.5. 熱力学第２法則の別表現：エントロピー増大則 (3)

■ このとき、積分は

$$\int_{q(A)}^{q(B)} \frac{\mathrm{d}q}{T} = \int_{S(A)}^{S(B)} \mathrm{d}S = S(B) - S(A) \tag{18}$$

となる。ここで得られる $S(A)$，$S(B)$ は、それぞれ状態 A, B におけるエントロピーである。

3.5. 熱力学第２法則の別表現：エントロピー増大則 (4)

♣ エントロピー増大則

- 一般に、非平衡な系は時間とともに平衡状態へと緩和する。
- Clausius は、断熱的な孤立系において、エントロピーが平衡状態に至るまで単調に増加し、平衡状態で変化が収束することを以下の論理から導いた。
- 状態 A から B への経路 C_1 は $\boxed{\text{断熱・不可逆}}$、B から A への経路 C_2 は $\boxed{\text{可逆}}$ とする。
- このとき、$C = C_1 + C_2$ は $\boxed{\text{全体として不可逆}}$ な閉路経路であるため、

$$\oint_C \frac{\mathrm{d}q}{T} = \int_{C_1(A\to B)} \frac{\mathrm{d}q}{T} + \int_{C_2(B\to A)} \frac{\mathrm{d}q}{T} < 0 \qquad (19)$$

が成り立つ。

3.5. 熱力学第２法則の別表現：エントロピー増大則 (5)

- ここで、C_1 は $\boxed{\text{断熱過程であるため } \mathrm{d}q = 0}$、また C_2 は $\boxed{\text{可逆過程なのでエントロピー差で表せる}}$ので

$$\oint_C \frac{\mathrm{d}q}{T} = 0 + S(A) - S(B) < 0 \tag{20}$$

- したがって、

$$S(A) < S(B) \tag{21}$$

が得られ、エントロピーが増加すること、すなわち「エントロピー増大則」が示される。

3.6. 等温・定積部分系における Helmholtz の自由エネルギー減少則

♣ 等温・定積部分系の自由エネルギー

- 前節では、断熱系においてエントロピーが時間とともに増加し、平衡状態でその変化が停止することを議論した。
- 断熱系とは、外部とのエネルギーや物質のやり取りが一切ない孤立系 を意味する。
- ここでは、それとは異なり、巨大な孤立系に囲まれた体積一定（V）の比較的小さな「部分系」の挙動を考察する。
- この部分系も非平衡状態から平衡状態へと緩和するが、断熱ではないため、エントロピー増大則は直接的には適用できない。
- このような系では、非平衡状態から平衡状態への緩和の進行を記述する量として、自由エネルギーが有効であることを以下で示す。
- 仮定として、部分系の内部エネルギー U は変化可能であるが、体積や粒子数といった他の示量変数は一定とする。

3.6. 等温・定積部分系における Helmholtz の自由エネルギー減少則 (2)

- 部分系を除いた残りの孤立系は熱浴とみなせ、その温度を T_{res} とする。このとき部分系の温度も T_{res} に制御される。
- 部分系のエントロピーを S、熱浴のエントロピーを S_{res} とおく。
- 全体は孤立系であるため，部分系と熱浴の合計エントロピーは増加する：

$$\Delta S + \Delta S_{\mathrm{res}} \geq 0 \tag{22}$$

- いま、熱浴から熱量 q が放出され、部分系がこれを吸収する場合を考える。
- 熱浴は常に平衡にあり、準静的に熱を放出するため、そのエントロピー変化は

$$\Delta S_{\mathrm{res}} = \frac{-q}{T_{\mathrm{res}}} \tag{23}$$

と表される。

3.6. 等温・定積部分系における Helmholtz の自由エネルギー減少則 (3)

- これを式 (22) に代入すると、

$$\Delta S - \frac{q}{T_{\mathrm{res}}} \geq 0 \tag{24}$$

すなわち、

$$q \leq T_{\mathrm{res}} \Delta S \tag{25}$$

- この不等式は、部分系が吸収できる熱量 q の上限が $T_{\mathrm{res}}\Delta S$ であることを示す。等号成立は平衡状態（可逆限界）において達成可能な最大吸熱量を意味する。

3.6. 等温・定積部分系における Helmholtz の自由エネルギー減少則 (4)

- 次に、部分系の熱力学第一法則を用いる。体積一定のため仕事は発生せず、内部エネルギーの変化 ΔU は熱量 q に等しい。また，式 (25) により吸熱には上限があるため，

$$\boxed{\Delta U = q} \leq T_{\mathrm{res}} \Delta S \tag{26}$$

  が成立する。
- これを変形すると，

$$0 \leq -\Delta U + T_{\mathrm{res}} \Delta S = -\Delta (U - T_{\mathrm{res}} S) \tag{27}$$

  となる。

3.6. 等温・定積部分系における Helmholtz の自由エネルギー減少則 (5)

- ここで Helmholtz の自由エネルギー $F = U - T_{\mathrm{res}}S$ を導入すれば、定温・定積条件において

$$\boxed{\Delta F \leq 0} \tag{28}$$

が得られ、自由エネルギーは非平衡状態から平衡状態に向かって単調に減少することがわかる。

- なお，ここでの温度 T_{res} は部分系の内部状態を特徴づけるものではなく，熱浴によって与えられた外的条件であり，吸熱に制約を与える「外部の制御温度」である。
- 次に，平衡状態において成立する関係式

$$\Delta U = T_{\mathrm{res}}\Delta S + \Delta F \tag{29}$$

を考える。

3.6. 等温・定積部分系における Helmholtz の自由エネルギー減少則 (6)

- この関係式は，内部エネルギーの変化が吸熱と外部への仕事に分解されるという点で，熱力学第一法則と整合している。
- 特に，この ΔU を吸熱 q と外部への仕事 W_{out} の和とみなすと，

$$\Delta U = q - W_{\mathrm{out}} \tag{30}$$

である。これと式 (25) の吸熱制限 $q \leq T_{\mathrm{res}}\Delta S$ を合わせると，

$$W_{\mathrm{out}} \leq -\Delta F \tag{31}$$

が直ちに得られる。

- よって，平衡状態において部分系が行いうる最大仕事は

$$W_{\mathrm{out}}^{\mathrm{max}} = -\Delta F$$

であり，ΔF は最大仕事を意味する物理量として解釈される。

3.7. 等温・定圧部分系における Gibbs の自由エネルギー減少則

♣ 等温・定圧部分系における自由エネルギー：Gibbs の自由エネルギー

- 前節と同様に、熱浴に囲まれた部分系が時間とともに平衡へと緩和する様子を考える。ただしここでは、温度に加えて 圧力 も一定に保たれている状況を扱う。
- 圧力一定条件を実現するため、部分系はピストンなどを介して外力を受けられるような構造を仮定する。
- 議論の基本構造は前節と同様だが、異なる点は、熱力学第一法則に 体積変化による外部への仕事 が明示的に加わる点である。

3.7. 等温・定圧部分系における Gibbs の自由エネルギー減少則 (2)

- 熱浴の圧力を p_{res}、部分系の体積変化を ΔV とすれば、吸熱 q に関するクラウジウスの不等式と合わせて、熱力学第一法則は次のように表される：

$$\boxed{\Delta U = q - W_{\mathrm{out}} \leq T_{\mathrm{res}}\Delta S - p_{\mathrm{res}}\Delta V} \tag{32}$$

  ここで、W_{out} の最大値が $p_{\mathrm{res}}\Delta V$ であると考えると、この右辺は最大吸熱と最大仕事の和として解釈できる。

- 上式を整理し、左辺を 0 に移項すると、

$$0 \leq -\Delta U + T_{\mathrm{res}}\Delta S - p_{\mathrm{res}}\Delta V = -\Delta(F + p_{\mathrm{res}}V) \tag{33}$$

  となる。

3.7. 等温・定圧部分系における Gibbs の自由エネルギー減少則 (3)

- ここで、Gibbs の自由エネルギー $G = F + p_{\mathrm{res}} V$ を導入すれば、

$$\boxed{\Delta G \leq 0} \tag{34}$$

  が得られ、自由エネルギーの減少則が定圧条件下でも成り立つことがわかる。
- よって、等温・定圧条件にある部分系では、Gibbs の自由エネルギーは時間とともに単調に減少し、平衡状態において極小値をとる。
- このため、G は等温・定圧条件における自然過程の進行方向（自発的変化の判定基準）を定める熱力学ポテンシャルとしての役割を果たす。

3.8. 等温・等化学ポテンシャル部分系のグランドポテンシャル減少則

♣ 等温・等化学ポテンシャル系における自由エネルギー：グランドポテンシャル

- 引き続き、熱浴に囲まれた部分系が時間とともに平衡へと緩和する過程を考える。ここでは、体積一定の容器に小さな穴が空いており、粒子の出入りによって粒子数 N が変動する状況を扱う。
- 粒子が部分系に出入りする際のエネルギー変化は、熱浴により制御されている 化学ポテンシャル μ_{res} によって記述される。
- このときの熱力学第一法則は、粒子数変動に伴う「外部への粒子移動による仕事」W'_{out} を含めて次のように表される：

$$\boxed{\Delta U = q + W'_{\mathrm{out}} \leq T_{\mathrm{res}}\Delta S + \mu_{\mathrm{res}}\Delta N} \tag{35}$$

ここで、$W'_{\mathrm{out}} \leq \mu_{\mathrm{res}}\Delta N$ は、化学ポテンシャルにより最大限与えられる仕事である。

3.8. 等温・等化学ポテンシャル部分系のグランドポテンシャル減少則 (2)

- この不等式は、温度 T_{res} および化学ポテンシャル μ_{res} によって部分系が受ける制限を反映している。
- 左辺を移項して整理すると、次のようになる：

$$0 \leq -\Delta U + T_{\mathrm{res}}\Delta S + \mu_{\mathrm{res}}\Delta N = -\Delta(F - \mu_{\mathrm{res}}N) \tag{36}$$

- ここで、グランドポテンシャル Ω を次のように定義する：

$$\Omega = F - \mu_{\mathrm{res}}N$$

すると、式 (36) より、

$$\boxed{\Delta\Omega \leq 0} \tag{37}$$

が導かれる。

- よって、等温・等化学ポテンシャル条件下にある部分系では、グランドポテンシャル Ω は時間とともに単調に減少する。
- 平衡状態では、Ω は極小値をとるため、Ω はこの条件下における自然過程の指標となる熱力学ポテンシャルである。

第１回講義資料目次

4. まとめ

- 熱力学の復習を行った。
- 特に，熱力学第 2 法則における断熱系のエントロピーの増大則や部分系における自由エネルギー減少則を Kelvin の原理から出発し演繹的に示した。

次回：統計力学の復習（Gibbs 統計，平均とゆらぎ，Kirkwood の関係式）