

熱力学 I (前半) 講義資料

担当教員: 金川哲也
3F305 教員室, 内線 5254
kanagawa♣kz.tsukuba.ac.jp

講義の概要と注意点を列挙する^{†1}.

1. 前半 (4月19日初回から 5月24日中間試験までの計6回) を金川が, 後半 (中間試験後から期末試験まで) を金子暁子先生が, それぞれ分担担当する. 大雑把にいうと, 前半は「熱力学第一法則」を, 後半は「熱力学第二法則」をそれぞれ講述する^{†2}.
2. 前半と後半を, それぞれ 100 点満点で評価する. 計 200 点満点のうち 120 点 (6割) 以上の者が単位取得可能 (シラバス記載) である. 以下では, 前半の講義の評価方針と講義内容を述べる. 成績評価は次のとおりである^{†3}:

前半の成績評価 (100 点満点)

- A. アンケート: 3 点 [manaba 上で要回答, 4/28 (木) 締切]
- B. 小テスト: 9 点 × 3 回 = 27 点
- C. 中間試験 [5月24日 (火) 8:40–11:25]: 70 点

3. 小テストと中間試験の実施方針と実施要領:

3-1) 小テスト実施日^{†4}: 5/2 (月)^{†5}, 5/10 (火), 5/17 (火)

3-2) 講義冒頭に実施 (8:40 に問題配布) ⇒ 遅刻厳禁^{†6}

^{†1} 本資料では, 脚注を利用して, 本科目の習得に関することはもとより, 熱力学に関連するさまざまなことを述べてゆく. 情報量が多いが, 取捨選択して利用してほしい.

^{†2} こう書くと, 後半の講義では熱力学第二法則が主役になると勘違いされがちであるが, 期末試験まで, さらには熱力学 II の最後まで, 熱力学の全てが熱力学第一法則に支配されることを強調しておく. さらにいえば, 熱力学第二法則は, よく熱力学第一法則と並記されることから, 似た位置付けにある法則と勘違いしされがちであるが, これも誤りである. 熱力学第一法則は必ず使うが, 熱力学第二法則はいつでも使うとは限らない (後に理解できるだろう).

^{†3} シラバス記載の演習点 (3割) が A と B の総和に, 定期試験 (7割) が C に相当する.

^{†4} 進捗の都合上, 第2回 (4月26日) には実施しない.

^{†5} 5月2日 (月) は火曜講義日である (GW 前日ではあるが, 欠席不可).

^{†6} [注意] 小テストおよび中間試験に対する追試験は原則行わないが, 公欠による正式な欠席届が各試験日の 8:40 以前に提出された場合に限り, 実施を検討する (同じ問題は出題しない).

3-3) 持ち込み不可, 相談等不可

3-4) 小テストの解答時間は20分程度を想定しているが, 解答状況を見て, 適宜延長するので, 素早く解けるように準備する必要はない^{†7†8}.

3-5) 小テストの答えは, 隅々まで添削・採点の上で返却するので, 曖昧なことを書いてはならない^{†9}.

3-6) 試験(小テスト^{†10} および中間試験)の得点だけで成績評価する^{†11}.

3-7) 中間試験受験要件に^{†12}, 講義への2/3以上の出席を課す.

3-8) 昨年度(2015年度)に実施した小テストと中間試験の問題を本日配布するので, これを参考に学習することも望ましい^{†13}.

4. 学習の指針(平常的な学習および試験対策):

4-1) 復習を重視: 当該講義時間中に理解できたか否かは評価の対象とせず^{†14}, 「講義後にいかにきちんと復習を行い理解したか」だけで評価する. したがって, 講義後の復習が全てであり, それを点数化する意味で, 講義の冒頭で小テストを行う. 理解の速さは人それぞれであるから, 講義時間

^{†7} とはいえ, 学習量に応じて, 自然と, 素早く解けて速やかに書き下せる状態に至るのがふつうである(これは丸暗記して書き下す作業を意味しない).

^{†8} 勉強して来なかった者が, 延長された時間の中でいくら考えても正答できない.

^{†9} [重要] 正しく解けていることはもちろんのこと, 厳密かつ精密に解答できているか, 論理展開に矛盾はないかなども採点する.

^{†10} 小テストの実施の狙いは, 基礎力の定着と復習の習慣化を図ることにある. 平常演習点の意味合いも兼ねて実施する. この得点が約1/3の配点である意味を理解して, 平常的な学習を怠ってはならない(とくに再履修生). [注意] 小テストと中間試験の得点の不足をレポートなどで補うことはできない.

^{†11} Aのアンケート点は演習点に属する. 成績評価に主観が入ってはならないと考える意味で, 最も客観的な評価が可能である試験の形式をとる.

^{†12} もちろん期末試験受験要件でもある.

^{†13} [重要] 過去の試験問題を配布する理由は, 担当教員が履修者に求める到達度をシラバスとともに示すためである. もっといえば, 科目の目的, レベル, 単位取得要件を具体的に提示するものと理解してほしい. この意味で, とくに中間試験問題を常時手元におき, 熱力学Iの前半の講義において, 受講生に何が期待されているのか, 本科目のゴールがどこにあるのかなどを考えながら学習に取り組むことが望ましい. 以上の意図からわかるように, 本年度の中間試験において, 過去問と全く同じ問題は出題されない(類題は出題する可能性がある). しかしながら, もし過去問で満点が取れるのならば, 本年度の中間試験においても, 高確率で, 満点を取得できるであろう.

^{†14} [重要] 講義内で随時演習も実施予定だが, 演習の出来不出来は成績評価には関与しない. ただし, 隅々まで添削して返却するし, 出席確認の役割も兼ねるので, きちんと解答のこと.

中に理解できなくとも何ら恥じる必要はない^{†15†16}. 講義中に理解できることも重要であるが、むしろ、講義後にきちんと復習して^{†17}, 自身の理解が本当に正しいのか、曖昧な箇所はどこか、それを解決するために何をすべきか、などを自問自答しながら学習に臨む姿勢が望まれる^{†18}.

4-2) 試験対策: 小テストと中間試験の出題内容は、本講義資料から逸脱しないし、大まかな出題範囲も予め提示する^{†19}. 諸君の知識量ではなく、理解の到達度を採点する. 具体的には、つぎの2点をすべきである:

i) 「自身のノート等に、講義資料と板書の全事項を、自分の手だけで再現できるまで訓練を積む」ことが大前提^{†20}.

^{†15} むしろ、当該講義時間中に、何となくわかった気になって、何となくの理解のまま済ます者の方が、長い目で見れば致命傷に至る. もちろん、何となくの理解を、一般論として全く価値がないと主張するつもりはないし、50%の理解でも一定の価値がある場面も多いであろう. しかしながら、このような姿勢が理工系の基礎科目(物理学や数学)の習得において役立つことはまずないし、少なくとも本講義の単位取得には全く役立たない.

^{†16} 講義中に綺麗なノートを作ることばかりに力を注いで、なんとなく学習した気になっている者の方が、実は全く理解しておらず、実際に試験でも得点できていない例は多い.

^{†17} [重要・復習] 自身のノートに、一切を参照することなく、講義内容を独力で再現できるまで、当たり前と思うことでも紙に書き出す作業が重要である. 具体的には以下の流れが望ましい: (i) 定義や法則を理解した上で記憶する. (ii) 定義は、丸暗記ではなく、そのように定義するメリットをも理解する(このような姿勢で臨めば、定義を忘れたときに再現できるのみならず、新しい変数や概念を自身で適切に定義する力も身につくだろう). (iii) 定義・法則から出発して、定理を証明、公式を導出できる. (iv) 示した定理や公式を利用して具体的な問題が解ける. (v) 簡単な例題およびその解答を自身で設定できる. (vi) 身近な技術や工学と結び付けられる(重要な観点であるが、基礎科目に属する本科目では要求しない). こう書き出すと厳しいと思うかもしれないが、以上の全ては、理工系の科目を習得する上での当たり前かつ基本的な姿勢である.

^{†18} 本講義資料に書き込んだだけで満足する者も単位を取得できないだろう. 自問自答しながら、一行一行を自身の手で紙に書き出す作業を怠る者には、理工系の基礎科目の修得は困難である.

^{†19} [中間試験の実施目的(詳細は追って連絡)] (i) 到達度と達成度の評価, (ii) 総合的理解と(少しの)応用力の評価, この2点である. (i)の採点の意味で、試験問題の2/3は小テスト範囲(3回分)からの類題を予定している. (ii)の採点の意味で、試験問題の1/3は「講義内容が体系的に理解できており、それを論理的かつ正確に表現できるか」を評価可能な問題を出題予定である. 個々の基礎事項の組み合わせだけで必ず攻略可能な問題を出題するが、「流れ」を重視するので、丸暗記や資料を読み流すような学習をしている者には得点は望めないだろう. しかしながら、試験問題は講義内容からは一切逸脱しないし、発想力も問わない. 解が複数個となる問題や、公式に数値を代入しただけで終わる問題も出題しない. このような出題が重要でない、価値がないという意味ではなく、単に、定期試験で問うには適切ではないという考えである. 大学の定期試験の目的は、講義内容に対する到達度と達成度を客観的に評価することであり、それ以上でもそれ以下でもないと考えるからである(昨年度の中間試験の出題意図も同様).

^{†20} 式変形の一行一行を、自分のペースで独力で書き下すことなしに理解はありえないと肝に銘じてほしい. 「これこれの公式を使うと、こう変形できるらしい(できそうだ)」のような態度や、友人が行った式変形を確認せずに信用することは好ましくない. 一行一行に確信を持って学習に取り組まねばならない.

ii) i) をベースに演習問題を解いて、完全な解答を作成する^{†21}。

- 4-3) 未知と既知の区別: 試験では「…から出発して…を導け」や「…の公式を既知として使ってよい」などのように、使ってよいもの(既知)と示すべきもの(未知)を明確に分類する(過去の試験問題を参照)^{†22}。未知と既知の区別は、科学や技術に限らず、最も基本的な態度だからである^{†23†24}。実際に、中間試験前に、暗記すべき事項と暗記しなくとも問題ない事項を提示予定である。必要な公式等は問題文中に全て与えるので、諸君はむやみに知識を増やす必要はない^{†25}。
- 4-4) [重要] 計算問題は出題しない: 熱力学の特徴に、序盤で全ての物理量が一挙に登場する点があり^{†26}、これが初学者の混乱を招く一因でもある^{†27}。つまりは、整理こそが重要であって、整理すらおぼつかない状態で計算問題に取り組むことは得策ではないからである^{†28}。その意味で、

^{†21} 土台がないまま演習問題をいきなり解いても、何ら身に付かない。大学と高校の物理学の大きな違いに、演習問題以前の基礎理論および論述力・思考力への重視が挙げられる。したがって、まずは講義内容をていねいに復習すべきである。これを逆に言い換えることも可能である: すなわち、まず演習問題等を眺めて、問われているのは何か、出題意図と要点はどこにあるのかを考察して、まず何を復習すべきなのか、自身が学ぶべき箇所はどこかなどを見出すのである。このような復習法は、正攻法ではないし、一朝一夕にできるものでもないが、演習問題を活用しての逆算的な復習ができる力の習得にも期待している。

^{†22} 公式暗記による弊害を避けることも理由であるが、それよりもむしろ、未知 (unknown) と既知 (known) の区別の重要性を習得してもらいたいとの考えである。

^{†23} 他社の既存製品と同一の、何の新規性もない製品(既知)を、新製品(未知)として売り出そうと望む、既知と未知を区別できないエンジニアがどこにいるのだろうか。

^{†24} 未知と既知を区別せねば、いくら勉強しても、答案にいくら書き下しても無駄である。大学受験においても感じたと想像するが、残念ながら、物理学とは、努力量に比例して得点が上昇する学問ではない。可能な限り諸君の努力を評価するつもりであるが、非論理的な答案や未知と既知をないがしろにした答案は、物理学の放棄に他ならないので、得点の可能性はありえない。「勉強の仕方がわからない」といった質問にも常時対応するので、積極的に教員を利用してほしい。

^{†25} むろん、知識はないよりもあった方がよいが、それは本科目の成績評価とは無関係である。

^{†26} 事実、後述科目「熱力学 II」新しく登場する物理量は、たった 2 つほどに過ぎず、あとは「熱力学 I」の序盤で既出である。つまりは、学び始めの段階における整理が重要なのである。

^{†27} [重要] ページをめくるに比例して新しい概念が登場するのがふつうの物理学だが、熱力学はそうではない。これは、「熱力学」を「力学」や「電磁気学」と比較した際の特異性といえる(1 年次の力学や電磁気学を思い返そう)。

^{†28} [重要] 熱力学の計算問題(公式に数値を代入する問題)を解くことは、他の力学に比べて難しい。理論をいくら理解しても、計算問題をすんなりと解けるまでには、一定の訓練を要する。事実、現れる変数(物理量)や道具(法則や公式)の多さから、何を使えば良いかわからないという声は多い。実は、熱力学第一法則を立てて、そこからの派生事項を持ち込む程度の計算でよいのだが、第一法則を適切に立てることが難しいことに落とし穴がある。

前半の講義(小テストと中間試験)においては計算問題を出題しない^{†29}.

5. 進め方: 教科書は使用しない^{†30}. 本資料に沿って板書を行う^{†31}.

- 板書の目的: 数式の変形などを細部まで一行一行解説し, 本資料では省略した図表を示す^{†32}. ノートには, 板書事項のみならず, 教員の話において自身が重要と感じたことをメモすることが重要である^{†33†34†35}. これを助ける意味で, 板書の写真を manaba で公開する^{†36}.
- 資料の目的: 考え方のエッセンスを隅々まで示すこと, また, 板書では膨大になりがちな事項を詳述することにある^{†37}.

6. manaba を運用^{†38}: 講義資料や演習問題解答の PDF 配布^{†39}, 演習問題のヒントの提示, 板書の写真の掲載, 試験の得点の個別開示などを行う.

7. 前提知識: 高校物理の熱力学は前提としない^{†40}. 履修済の数学も基本的に前

^{†29} 講義内で行う演習では, 計算問題も解く予定である. 関数電卓を毎回持参のこと.

^{†30} これにはさまざまな理由がある(後述). 参考書は随時紹介する(シラバスにも記載).

^{†31} 講義と板書は, 本講義資料よりも噛み砕くことを目的とする.

^{†32} 図表とは, そもそも, 諸君が自身で頭を使いながら自身の手で描くべきものである.

^{†33} [ノートを取ることは難しい] 板書を一字一句ノートに丸写しするに留まっている学生を多く見かけるが, 板書の書写とは最低限に過ぎない. 丸写しだけならば, 極論, 講義に出席する意味はないといってよい(友人から借りれば, あるいは, 教員が配布すればよいからである). 教員が大学生に期待するノート(メモ)の取り方とは, 教員の話の中で重要と判断した点, 疑問点, 自身が理解不十分と感じた点などをノートにメモすることである. 丸写しが普通であった高校時代の習慣に慣れた者が, このようなメモが取れるまでには一定量の努力を要するが, 大学とは, このような力を身に付けることができる場なのである.

^{†34} [重要] 大学の講義とは, その時間中に全てを理解する場所ではない. 「ここまでは完全に理解できた. ここには 3 割ほど曖昧な箇所がある. ここに至ると全くわからない」のように, 理解した箇所とそうでない箇所をきちんと区別する場所なのである. この線引きには曖昧さがあってはならないことを強調しておく. 講義の聴講と講義ノートの作成とは, このような作業を意味する.

^{†35} 事実, 就職後には, 板書などなく, 相手の話の中で要点をいかに素早く的確に漏れなくメモできるかがだけが価値となる.

^{†36} 決して「だから写さなくてもよい」という意味ではなく, 話に集中したい学生への配慮である.

^{†37} 概念の意味, 定義の背景, 式変形の方針や仮定, 物理的意味や工学応用例などを述べる.

^{†38} 昨日 4 月 18 日時点での履修申請者は, 既に manaba の当該コースに登録しましたが, 未申請者は各自でご登録ください.

^{†39} PDF をタブレットなどに入れて読むとよい.

^{†40} 実は, むしろ高校物理の熱力学(熱分野)は忘れてしまう方が良い(勿体ないと思うかもしれないが, 理由は後述).

提としない^{†41}. 本科目は積み重ね型の必修基礎科目であるので、熱力学 I でつまづくとならば熱力学 II (必修) まで引きずることに注意を要する.

8. 質問: メールでも来室でも常時歓迎する^{†42}. 大学の講義とくに物理学は、教員によって、教え方はもちろんのこと、解釈すら異なるといっても過言ではない. その意味で、担当教員にその都度質問することが重要である^{†43}.
9. 講義内容の概観:

9-1) 講義内容を一言で述べる:^{†44†45}

熱力学第一法則という道具を使って、理想気体という対象を調べる.

こう聞くと、諸君は「高校の熱力学^{†46}と同じではないのか」と穿った

^{†41} [数学] 熱力学 I の範囲では、数学 (線形代数・解析学) は多用しないし、必要な数学は講義内で適宜補完する. ただし、熱力学 II においては、相当数の偏微分記号が現れ、解析学 II および解析学 III の知識を多用することとなる.

^{†42} 不在のことも多いので、予めメールでアポイントメントをいただくと確実です. 熱力学は、多くの式変形を扱うので、メールよりもご来室いただく方が、納得ゆくまで議論が可能で、お互いにとってスムーズな解決が期待できますが、皆さんのやりやすいように尋ねてください.

^{†43} [教員を使う] 講義内容に最も詳しいのは講義担当教員であることが、高校との差異であり、2 年次の諸君に対して強調しておきたい点である. 教員によって、もっといえば書物によって、記述 (定義、論法、などの全て) が異なることを、昨年 1 年間の間に実感し苦戦することも多かったと想像するが、これに慣れるためには、1 年間という期間は短すぎである. この“異なる”とは、「微分方程式を解け」という問いに対して、教員 A と教員 B で解が異なるという意味ではなく、“教員 A と教員 B では求め方が異なる”という意味である. したがって、友人と相談して互いの理解を深めたとしても、最終的には講義担当教員と議論・確認することを強くすすめる. 諸君は、授業料を納めている立場なのだから、教員を有効に活用してほしい (もっといえば、質問に来ないならば、聴講料と教材料を納めているだけになってしまう).

^{†44} 本資料では、コロンの記号「:」は、「以下に ♣♥♠ を述べる …」という意味で用いている.

^{†45} 前半の講義の途中 (§2) までは理想気体に限定されないが、後半の講義も含めて総合視すれば、7 割以上は理想気体に関する内容といえる. [発展] 後続科目「熱力学 II」では理想気体の仮定を取り扱う. しかしながら、そこで用いる考え方および道具は、熱力学第一法則から変わらない. 熱力学の全てが第一法則に支配されるので、第一法則への理解を疎かにしてはならない.

^{†46} [高校物理は忘れよ] 1 年次に力学を学んで、調べ方 (手法) が異なるものの、調べるもの (対象) は高校と同じであることに気づいたはずである. すなわち、微分方程式としての運動方程式という新しい道具に立脚して、高校物理で既習の単振動や振り子や剛体の問題を「解き直した」はずである. この意味で、極論、高校物理を忘れることをすすめる (忘れよといわれると、勿体ないと感じるだろうが、脳内で全く別の引き出しにしまい直すのである). 高校物理の知識がなくとも大学の物理を理解できる、あるいは、時として高校物理の先入観が邪魔することをも感じているかもしれない. [補足] 本脚注は、高校物理を否定することを決して意味しない. 物理学という、古くより今もなお未解明な研究対象から、解が一つに定まり、かつ、受験生の学力の指標をも客観的に抽出可能な「高校物理」という体系にまとめ上げた作業は、物理学の本質の抽出に他ならず、偉業であると (金川は) 考えている.

り、「エントロピーなどの新しい概念の学習に力を注ぐのではないのか」と意欲を削がれるかもしれない。後者について、それらは、実は枝葉に過ぎないと回答する^{†47}。前者について、熱力学第一法則とは、熱力学の中でそれほどまでの中心的役割を担うどころか、熱力学の全ては第一法則に支配されると回答する^{†48}。第一法則を土台に据えた構造型の知識を頭の中に「体系づける」理解型作業こそが、大学の熱力学であり、この観点から試験を出題する。

9-2) 熱力学の奇妙な位置付けと「わかりにくさ」：熱力学は、他の力学と比較しても、その解釈の自由度が極めて大きい^{†49}。これは、熱力学の論理体系がいい加減であるとか、完成されていない学問を学ぶことを意味しない^{†50}。実際に、熱力学を学び始めると、「力学や電磁気学よりも“難しい”」というよりも、「“わかりにくい”や“すっきりしない”」という感想を抱くはずである^{†51}。この「わかりにくさ」を放置しておく、高校物理の延長に過ぎないと楽観視していたはずが、やがて多数の無機質な変数に目を奪われて、さらに偏微分記号の山に埋もれることとなる。熱力学の「わかりにくさ」の理由をその都度強調することで、諸君がこれを回避できるような講義に努める^{†52}。「熱力学の解釈の自由度を悲

^{†47} エントロピー (entropy) それ自体を知ることが重要であるし、熱力学を象徴する存在である。このほかにも、数多くの概念が現れるのだが、これらを網羅的に理解することよりも、第一法則を中心に据えた体系を頭の中に作ることが、遥かに重要である。

^{†48} [注意] 熱力学の第一法則と第二法則は、教科書の目次などで並列に扱われることが多い。しかしながら、同じ「法則」でも、熱力学の中での意味合いおよび位置付けは完全に異なる。この点を誤解した結果、熱力学の単位不認定に陥る者が例年見受けられるので、注意しておきたい。

^{†49} [発展] 21世紀に入っても、なお、新しい解釈を与える高著が出版されていることがそれを証明している：田崎晴明，“熱力学-現代的な観点から”(培風館，2000)，清水明“熱力学の基礎”(東京大学出版会，2007)，など。[注意] これらの書物は難しくはないが、初学者が読むべきではない。熱力学IIの最後までを理解し終えた後に読むとよい。参考書が欲しい者は、シラバスに記載の10冊の中から選ぶことをすすめる。

^{†50} 完成されていないどころか、むしろ、古典熱力学は完成している (といてよい、と金川は考えているが、むろん断言はできない)。†49の田崎(2000)や清水(2007)は現代熱力学というべきかもしれない。

^{†51} [重要] わかりにくさの理由は、諸君が大学入試で感じたであろう「熱力学は符号に気を付けねばならない」とは異なる点にある(後に詳述)。たとえば、熱力学は、力学と同じく微分方程式を扱うのだが、力学とは異なり、微分方程式を解くことには余り興味をよせない(解を求めることは少ない)。

^{†52} [方針] 初学者にとって初めての「熱力学」として、最も古典的かつ常套的な解釈に従いながら講述する。その意味で相当数の脚注を用意している。見過ごしがちな注意や見落としがちな仮定などを、くどいほど、繰り返し強調するように努めた。取捨選択して利用してほしい。余力がなければ、まずは本文だけを読むに留めることも得策かもしれない。脚注は、教員の私見や厳密性を追及したい者への注意喚起なども含め、さまざまな観点から述べてゆく。

観的にとらえるのではなく、むしろ有効に利用して」^{†53}、最小限の知識だけを頼りに、熱力学を構築してゆく。

9-3) 基礎を重視 (理解型学習): 本講義では、理論的背景すなわち計算問題以前の「基礎的理論や概念の理解」を最重視する^{†54}。定理や公式を使うのならば、まず、それが正しいか否かを自身で確かめる作業 (証明・導出) が重要である。既に述べたように、公式に数値を代入するだけの計算問題は出題しないので^{†55}、法則の意味や公式の導出過程などを軽視する者には単位取得は容易ではない^{†56}。

9-4) 熱力学と物理学と工学: 「熱力学」は、工学システム学類の「力学」と「電磁気学」と並ぶ必修基礎物理学の1つである。したがって、物理学としての熱力学の講述を基本方針とするが、われわれにとっての究極の目的は工学応用にある意味で^{†57}、数割は工業熱力学の視点を織り交ぜる^{†58†59}。

^{†53} 熱力学は、さまざまな解釈を許容してくれる自由な物理学 (力学) であると肯定視しよう。

^{†54} 無機質な知識の詰め込みは対象としないし、評価対象でもない。

^{†55} 計算問題も重要であるが、これだけが出来ても無駄である。計算問題で問われている系に即して「熱力学第一法則を適切に運用できる力」が重要なのである。暗記した公式に数値をあてはめて、理解不十分なまま電卓がはじき出した無機質な数値は評価に値しない。これは、理解の伴った公式に数値を代入する操作や、計算問題の全てを否定するものでは決してない。

^{†56} [注意] 試験前に、公式を丸暗記して数字をあてはめる練習や、例題を暗記するだけ (暗記型学習) というのは論外である。このような者は、いくら勉強しても得点の可能性はありえない。なぜならば、必要な公式は問題文に与える上に、公式を知っているかではなく、公式の成り立ちや意味を問うからである。

^{†57} [熱力学の工学らしさ] 「熱機関 (heat “engine”)」や「熱効率」というキーワードからわかるように、そもそも、熱力学はストレートな工学らしさを内包する基礎物理学であって、本質的に工学応用をも見据えているのである。純粋物理学に留まらず、熱力学の泥臭さも学んでゆこう。

^{†58} [余談] 工業熱力学 (engineering thermodynamics) とは、機械工学 (mechanical engineering) の用語であり、機械工学の「四力学」の一つである [他に、材料力学 (strength of materials), 工業力学 (engineering mechanics), 流体力学 (fluid mechanics) がある]。ただし、本科目が環境開発工学およびエネルギー工学の両主専攻の全学生の共通必修科目であることを考慮し、工業熱力学への偏重は避ける。

^{†59} [余談] たとえ熱力学用語でなくとも、代表的かつ重要な学術用語には積極的に英訳を付記してゆく。最低限の科学技術英語 (technical english) を知らねば何もできないので、2年生のこの時点から日常的に記憶することを強くすすめる。むろん、英単語を記憶することは主目的にはないが、現在の技術および科学に関する情報のほぼ全てが、英語を言語として流通していることを強調しておきたい。本科目に限らず、出会った用語の英訳を含め覚えてゆけば、「論文が読む速度が上がった」などの狭い視野ではなく、科学・技術・工学畑である限り、財産になる (私見)。

§ 0 力学と熱力学——保存法則の観点から——

熱力学は、広義の力学の一分野に他ならない。それゆえ、諸君が昨年度慣れ親しんだ「力学」との類似点が多く、それは、とくに「保存法則」という観点において顕著である。そこで、既習の Newton の運動の第二法則 (Newton's second law of motion) の観点から、未習の熱力学第一法則 (the first law of thermodynamics) を位置付けて^{†60}、熱力学を学ぶスタートアップとする。

§ 0.1 力学と運動方程式

1年次の「力学」(mechanics)において、高校との差異として何を感じただろうか。手法(微分方程式)が異なるけれども、対象(振り子や単振動)は高校と同じ^{†61}であることに気づいたはずである。

「力学」で最も力を注いだのは、対象に対して、運動方程式 (equation of motion) を立ててそれを解くことであろう^{†62}。つまり、既習の対象を、微分方程式という道具を使って「体系化した(あるいは解き直した)」といえる。ほぼ全ての問題や理論展開において運動方程式が用いられた。難しい微分(運動)方程式が解けなかったり、運動方程式に対する初期条件を与え間違えたりといった失敗例はあるかもしれない。しかしながら、初めの一手が思い浮かばない、何をしてよいのかすらわからない、という感想は稀であったのではないだろうか。

言いたいことを先に述べておこう: 「熱力学における“熱力学第一法則”とは、力学における運動方程式と同じ位置づけにある。」

§ 0.2 運動方程式の物理的意味——運動量保存則——

以下の疑問が浮かぶ^{†63}:

^{†60} 未習事項を引き合いに出すことに拒否反応を感じる者もいるだろうが、なんとなくでも全体像を掴んでから、細部の詳細を攻める方法は、有効な場合が多い。突拍子な比較と思うかもしれないが、大学の学習においては、諸科目との関連を意識することで、思わぬヒントが得られることも多い。その意味で、力学と数学に代表される基礎科目の習得をおろそかにすべきではない。

^{†61} 正確には「ほぼ同じ」であろう。たしかに、質点や質点系という用語は初出であるが、「質量を有するが体積をもたない(質点の定義)」とは、高校生でも理解に困難はない。質量も、体積も、既習の概念だからである。

^{†62} バネマス系のような物理モデルに対して、微分方程式という数学モデルを立てて解くことを意味する。

^{†63} 実は、これらの問いは、力学と熱力学の対応と類似性を考える上で本質となる疑問群である。

(Q1) 運動方程式とは何か.

(Q2) なぜ, 使うのか, 使わねばならないのか.

(Q3) そもそも, 使ってよいのか.

これらに対して, 予め一つの解答を述べておく:

(A1) Newton の運動の第 2 法則 (運動量の保存法則)

(A2) 非物理的な何かを防ぐため.

(A3) わからない.

(Q1) から考えてゆく. 「運動方程式の物理的意味を答えよ」と問われたならば, もちろん諸君の解答は千差万別だろうが, 金川が想定するのは「運動量保存の法則」(conservation law of momentum) であって, これが (A1) である. さらに, 法則とは証明できないがゆえに, (A3) には「わからない」と答えるよりないのである^{†64}.

(A2) に深く迫ることが本章の主題である. 「運動量が保存される」とは何を意味するだろうか. そもそも「保存」とは何か. 決して「一定」という意味ではない. 高校物理から慣れ親しんでいる言い回しではあるが, 自身の認識にあいまいさはないか^{†65}.

「力学」を振り返ると, Newton の運動の第二法則, すなわち運動方程式は,

$$\underbrace{m \frac{d^2 x}{dt^2}}_{\text{質量} \times \text{加速度}} = \underbrace{F(t)}_{\text{力}} \quad (0.1)$$

とかけた^{†66†67}. あるいは, 速度 v を使って,

$$m \frac{dv}{dt} = F(t), \quad \text{ここに, } v \equiv \frac{dx}{dt} \equiv \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{x(t + \Delta t) - x(t)}{\Delta t} \quad (0.2)$$

^{†64} [法則] 法則 (law) とは, われわれの経験からの帰結であって, 正しいかどうかはわからないし, 事実としてそれを認めるしかないものである. したがって, 「運動方程式 (運動量保存法則) を使ってよいのか」という問いに対して, 残念ながら「(厳密な意味では) わからない」と答えざるをえない. 認めた法則を出発点として物理が展開される. その意味では, 数学における定義 (definition) と似ている側面があるが, 物理学では定義と法則は明確に区別される.

^{†65} 「保存」に限らず, 高級感を漂わせる物理用語に頼ってばかりいると, 字面に捉われて, その自身の理解を疎かにしがちである. ここでは, 踏み込んだ理解を目指そう.

^{†66} [注意] 議論を簡潔にすべく, 1 次元問題 (one-dimensional problem) を仮定した.

^{†67} [発展] 運動方程式の右辺は, 一般的には $F(x, \dot{x}, t)$ とかける (力学や振動学や力学系).

ともかける^{†68}. ここに, $x(t)$ が位置 (position)^{†69}, t は時間 (time), m は質量 (mass), 右辺の $F(t)$ は外力 (external force) であって一般には時間 t の関数である^{†70}.

複数の記号が現れた際には, 記号の役割に応じて分類すべきである: (i) 質量 m はふつう定数とみなされる^{†71}; (ii) 変位 $x(t)$ は変数であって, 未知の変数 (従属変数) である (既知の変数ではない); (iii) 外力 $F(t)$ は t に依存する既知の変数であるが, 定数とみなす例も多い.

質量 m は, もちろん一般に定数とは限らないが, これが一定である場合,

$$\frac{d(mv)}{dt} = F(t) \quad (0.3)$$

とかける^{†72}. 両辺に dt を掛けて区間 $[t_0, t]$ ^{†73} で定積分すると^{†74},

$$\Delta(mv) = \int_{t_0}^t F(t)dt \quad (0.4)$$

となる (確かめよ)^{†75}. なお, デルタ Δ は差をあらわす記号であり^{†76},

$$\Delta(mv) = mv(t) - mv(t_0) \quad (0.5)$$

^{†68} 記号 \equiv は定義を意味する. 分野によって異なる [$:=$ や $=$: (数学の分野), $\stackrel{\text{def}}{=}$ など].

^{†69} [発展] 多次元問題の場合は, 位置ベクトル (position vector) となるし, 変位といってもよい.

^{†70} [解析学] x を未知変数 (unknown variable) あるいは従属変数 (dependent variable), t を独立変数 (independent variable) という. また, F を非同次項あるいは非斉次項 (inhomogeneous term) とよぶ. $F = 0$ のとき, 斉次方程式 (homogeneous equation)[あるいは同次方程式 (決して, “同次 (斉次) 方程式”と “同次形の微分方程式”を混同してはならない)] に帰着する.

^{†71} [流体力学と密度] 質点力学や剛体力学では定数とみなすが, 流体力学では (質量のかわりに密度を使うが) 変数とみなすことが多い.

^{†72} 簡単な計算でも, 当たり前と思わずに, 丁寧に確かめることを習慣付けるべきである.

^{†73} [記号] 定義域 (domain) や値域 (range) を, $a \leq t \leq b$ と表すとき, 変数 t を (自明ゆえに) 省略して, 等号を含む場合を $[a, b]$ と, 等号を含まない場合を (a, b) と書くことがある.

^{†74} [基礎] 両辺に dt を掛けて単にはらったという理解で済ますべきではない. 置換積分法 (integration by substitution) にしたがった (厳密に理解しておくとうい).

^{†75} [発展・記号] (0.4) の右辺では, 積分範囲と積分変数の双方に, 別の意味合いにもかかわらず, 同じ記号 t を用いたが, あまり好ましい表記とはいえない. たとえば, $\int_{t_0}^t F(\xi)d\xi$ のような表記の方が好ましいだろう.

^{†76} [重要] $\Delta f = f_2 - f_1$ のような差分 (difference) を意味する. これは, 微小量でもないし微分でもない. 本講義のいたるところで用いる. [補足] ギリシャ文字のデルタ (delta) の小文字が δ , 大文字が Δ である.

のように、差を意味する (t_0 が初期時刻, t が任意の時刻).

式 (0.4) を訳せば「運動量 (momentum) の変化は力積 (impulse) に等しい」であるが、これならば高校物理からの進歩がない。式の意味により迫ろう。見方を少し変えるだけで、基本的でありながら重要な点を数多く教えてくれている:

(A) 力積と運動量は、互いに形態を変化することが許される。力積と運動量は、その総和が一定という意味で、等価といえる。したがって、力積も運動量に含めてしまうならば、“運動量”は不変といえる^{†77†78}。

(B) 力積の寄与がないならば、運動量が増加することはありえない^{†79}。

運動量「保存則」とは、このようなことを意味するのである。実は、熱力学においては、(A) は熱と仕事がエネルギーとして等価であることと対応づけられる。(B) は孤立系のエネルギーは不変であることと対応づけられる (§ 2)。

基礎 1. 運動方程式の第一積分^{†80}によって力学的エネルギー^{†81}の保存則が導かれる。簡単のため、単振動^{†82}を例にして、これを確かめよ^{†83}。

^{†77} [重要] つまり、「運動量が保存される」とは「運動量“と力積の総和”は一定 (定数あるいは不変)」といいかえられる。決して、「保存」と「一定 (定数, 不変)」を同一視してはならない。

^{†78} [例] 100 の運動量が、変化の結果、次のように分配されるとしよう: (i) 運動量が 100 のままならば、運動量は保存される。(ii) 運動量が 90 に、力積が 10 になったならば、総和が 100 ゆえに運動量は保存される。(iii) 運動量が 90 に、力積が 60 になったならば、総和が 150 ゆえに運動量は保存されない。(iv) 運動量が 130 に増加したならば、運動量は保存されない。

^{†79} (0.4) から確認できる [右辺をゼロとおき、左辺を議論するのである。すなわち、 $\Delta(mv) = 0$ だが、実際に確かめよ]。

^{†80} 運動方程式の両辺に速度を掛けて積分する操作を第一積分という (置換積分を利用)。

^{†81} 力学的エネルギー (mechanical energy) とは、運動エネルギー (kinetic energy) とポテンシャルエネルギー (potential energy) の総和とする。

^{†82} 剛体壁と質量 m の質点の間を、バネ定数 k の線形バネ (Hooke の法則に従うバネ) で結ぶ振動系を意味する。静止状態を $x = 0$ とする。第一積分の結果、力学的エネルギーの保存則として、運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの総和が一定であることを意味する、変位 $x(t)$ に対する 1 階の非線形常微分方程式 (2 次の非線形方程式) が導かれる:

$$\frac{1}{2}m \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 + \frac{1}{2}kx^2 = \text{const.}$$

^{†83} 「練習」とは、読者が本文を読み進める上で、自然と湧き上がるであろう疑問点や復習すべき点を、小問題の形に単に書き下しただけにすぎない [括弧書きの“(確かめよ)”も同様]。「演習問題」は別途提示する。

§ 0.3 保存量

運動量のように、形を変えてもなお、その総量が一定である量を保存量といい、「運動量は保存される」ともいう。運動量とは保存量の一例に過ぎない。ならば、膨大な保存量を知らねばならないのかと悲観視しそうになるが、そうではない。実は保存量は多くはない。学類レベルの力学においては、質量 (mass)、運動量 (momentum)、エネルギー (energy) のたった 3 つとってよく^{†84}、これだけで力学^{†85} が議論されるといっても過言ではない。それゆえ、保存量を常に意識して、その保存性を確認すべきである。

ここでの保存量としての「エネルギー」とは、日常用語の「エネルギー」と同じであって、その分類は、力学的エネルギーや電気エネルギーなど枚挙に暇がない。しかし、熱力学では、内部エネルギー (internal energy)^{†86} というエネルギー “だけ” を考える^{†87}。そして、内部エネルギーの保存則が熱力学第一法則である^{†88}。

§ 0.4 保存則の必要性 [(A2) に迫る]

力学において、運動方程式を立てることは「当たり前」の感覚だろう^{†89}。しかし、なぜ当たり前なのか。立てる意味はどこにあるのか。単に、速度や加速度などを求めるだけのためだろうか。背後に潜むのは、もっと大きな物理なのである。

つぎの順序で考える: (i) 運動方程式を使わないとすると、(ii) 運動量は保存されず、(iii) 物体に力積が寄与しているのにもかかわらず、増加すべき運動量が減少

^{†84} [発展] 厳密には角運動量も含まれるが、運動量からの枝葉という意味で、明示されないことも多い。他にも、保存量は無数にあるとあってよいが、現時点で知る必要性は低い。

^{†85} 正確には、ここでは、古典力学に限定している。古典力学 (classical mechanics) とは、1 年次の「力学」や、熱力学、流体力学、材料力学 (古典力学という観点からは、正確には弾性力学と述べるべきであろう) など、本学類で開講される (すなわち工学の基盤となる) 力学関係科目のほぼ全てとあってよい。量子力学 (quantum mechanics) の対極と考えても間違いではない。

^{†86} 次回に定義する。内部エネルギーというと、諸君は、高校物理の気体分子運動論、すなわち、気体を思い浮かべるかもしれないが、内部エネルギーという概念は、気体や、熱力学に限定されない。[発展] 弾性体 (elastic body) や塑性体 (plastic body) などの固体の力学でも、内部エネルギーは扱われるし、その保存は議論される (固体の熱力学)。初学者は、固体や材料は熱力学との関連が浅そうだという先入観を抱きがちであるが、それは全くの誤りである (熱力学 II で詳述)。

^{†87} [発展] 2 点注意しておく: (i) 熱力学では、ふつう、電気エネルギーや化学エネルギーなどを対象としませんが、これらも考慮できるように拡張も可能である。(ii) 厳密には、力学的エネルギーは無視してはいない。内部エネルギーとは、分子の力学的エネルギーだからである。

^{†88} 詳細は後述する。今はなんとなくでよいので、体系と位置づけを理解してほしい。その次に、内部エネルギーとは何か、第一法則とは何かを学べばよい。

^{†89} 高校物理でも当たり前であったかもしれないが、大学の力学においてより系統的な当たり前さに昇華したはずである (高校の段階で「力学 \iff 運動方程式」とは言い過ぎだろう)。

する矛盾を許すし、(iv) 力積の寄与がないのに、どこからともなく運動量がわき出たり吸い込まれたりして、運動量の生成や消滅が起こりうる^{†90}。

(iii) や (iv) のような非物理的かつ非現実的な運動量の変化を防ぐべく、われわれは、運動方程式を立てている。ここに、Newton の運動の第二法則 (運動量保存則) の本質がある^{†91}。

保存量とは、形を変えながら^{†92}、それでもなお総量が不変であることに注意を要する。力学でいうところの運動エネルギーは、仕事によってその形を変える。熱力学でいうところの内部エネルギーは、仕事と熱によってその形を変える (§ 2)。

熱力学では、理論を展開する上でも例題を解くにあたって、熱力学第一法則 (エネルギー “保存則”) を必ず立てる必要がある。運動量の例と対応づけければ理由は明白であろう。エネルギー保存則を使わない、すなわち、保存則を放棄するならば、それはエネルギーのどこからともない生成あるいは消滅の容認を意味するからである。もっと言うと、保存則さえ破られなければ奇妙なことは起こりえない。逆にいえば、他の諸法則や公式は必ずしも使う必要はない。たとえば、熱力学 “第二” 法則は、よく熱力学第一法則と並記されるが、実は、第二法則を「使う」ことは多くはないのである^{†93†94}。

^{†90} [例] 自動車が歩行者に衝突したにもかかわらず、自動車が負傷し、歩行者が回復するといった、非現実的かつ非物理的な矛盾を許容してしまう。

^{†91} [重要・例] お金も保存量であって、お金の保存則が成立する。すなわち、お金は書籍や通信料やパンに形を変えるが、(形態の変化も含めれば) 総量は一定である。もし、お金が保存されないならばどうなるのか。「1 万円を失ったにもかかわらず 10 万円の時計が届く」や「何もしていないのに財布の中に 100 万円が湧き出る」といった非現実的な変化を認めてしまうことを意味する。これは防がねばならない。だからこそ、保存則を立てるのである。[注] お金の例えは身近かつわかりやすいため、以後も例示するので、馬鹿にすべきでない。

^{†92} [発展] 質量は保存量であるが、質量以外の形態に変わらない。

^{†93} 熱力学第二法則が重要でないという意味ではない。“道具”である第一法則からみると、第二法則は位置づけが異なるのである (熱力学 I の後半および熱力学 II で詳述)。第一法則と第二法則はよく並記されるが、同じカテゴリーの法則と認識すると致命傷に陥る。

^{†94} [重要・注意] 熱力学の教科書の目次を眺めると「第 1 章: (熱力学の) 第一法則」「第 2 章: 第二法則」といった規則正しい章立てに気づくだろう。実は、ここに熱力学の初学者を混乱させる原因の一つがある。全く位置づけが異なる法則にも拘らず、このように並列な章立てなのである。[その反面] 力学の教科書では、決して「第 1 章: (Newton の) 第一法則」「第 2 章: 第二法則」「第 3 章: 第三法則」なる章立てではない。目次では、主役である Newton の第二法則が適切に強調されて、第一法則と第三法則は、第二法則を支える裏方的な存在に位置づけられているだろう。それゆえ混乱を招く恐れもない。[だからこそ] 本講義が教科書を用いない理由の 1 つも、この噛み合わなさにある。

§ 1 準備——系, 熱平衡と第0法則, 状態量——

まずは, 熱力学を論ずるための準備を行う. 本論に入る前のお膳立てであって, 退屈な作業も含むが, (大学の) 物理学を支えるのは「体系」に他ならない. 諸定義や諸定理を適切な順序で導入および理解することが重要である^{†95}.

§ 1.0.1 注意——熱に関連する話し言葉がもたらす落とし穴——

「体温 (温度) が高いから熱がある」という会話表現に現れる, 「温度」と「熱」は話し言葉であって, 決して熱力学の用語ではない. 熱と温度を同一視したり混同してはならない. 熱力学の用語は話し言葉の延長線上にあるものが多いがゆえに, 誤った理解に陥ることが多い^{†96}. 以下では, 日常の感覚を忘れて, 新しい気持ちで定義を積み重ねてゆこう.

§ 1.1 系と外界と境界

系や外界という, 極めて抽象的な概念に聞こえるが, これらは, 熱やエネルギーの授受の扱いを明確にするための重要な道具である^{†97}.

§ 1.1.1 系 (system)

系とは^{†98}, 一言でいえば, 熱力学の対象の物質 (matter) である. たとえば, 水を冷蔵庫で冷却することを考えるならば, 水を系とよぶ. あるいは, 水と冷蔵庫をひとまとめにして系として定義する者もいるだろう. このような意味で, 系の定義には自由度 (degree of freedom) が高いので, いくつかの例を学ぶ中で改めて理解することが望ましい.

^{†95} [重要] 熱力学の特徴は, 数式で表現しづらい概念が多い点にあり, これが「なんとなくはわかるが, 100% は理解できない」なる感想を導く. 概念の定義の1つ1つを, 正確かつ丁寧に理解せねばならない.

^{†96} [用語] たとえば, 新聞などで見かける“熱エネルギー”という言い回しも同様に話し言葉であって, 熱力学では現れない. 熱力学では, “熱”と“エネルギー”に違う意味を与えて議論を進める.

^{†97} この種の抽象的概念は, 現時点で完璧に理解しようとするよりも, むしろ, 以後現れる具体例をとおして理解することが望ましい. その反面, 定義・定理・例題と進むのが物理学の順序であるから, 順序も軽視すべきではない. 具体的な例題を解く直前に定義すればよいではないか, と思うかもしれないが, 定義の順序が論理的でないならば, 熱力学の論理構成に矛盾が生ずる. 論理性を軽視すると, それは, 物理学を基盤とする工学の厳密性と精密性の放棄を意味する. このような態度は工学の信頼性をも損なう.

^{†98} [用語] 厳密な書物では, 熱力学的系 (thermodynamic system) とよぶこともある.

熱力学 I の多くの单元では、系として「理想気体」というものを扱う^{†99}。

§ 1.1.2 外界 (surroundings)

系の周りを外界という^{†100}。無限 (infinite) の大きさを持つことが外界の特徴である。すなわち、どれだけでも熱を供給できて、系が変化し続けているにもかかわらず、外界は何の影響も受けない。理想的な熱源 (heat source) といえる^{†101}。

§ 1.1.3 境界 (boundary)

系と外界のあいだを、その名のとおり境界とよぶ。

§ 1.1.4 壁 (wall)

系として、箱 (box) に詰められた気体を考える。気体は容易に膨張・収縮することからわかるように、壁は、熱をとるか否か、動くか否かで分類される^{†102}。

- 可動壁: 動く壁である。
- 不動壁: 動かない壁、すなわち、理想的な壁といえる^{†103}。
- 透熱壁: ふつうは熱をとるか。
- 断熱壁: § 5 の断熱過程の議論で用いる。あくまで理想的な壁である。

§ 1.1.5 閉じた系 (closed system)

外界との間で物質 (気体など) の流入・流出がない系を、閉じた系とよぶ^{†104†105}。閉じた系は、境界をとおして、外界と熱の授受や仕事のやりとりをなす。

^{†99} [注意] 一般の熱力学や、熱力学 II では、系を理想気体に限定せず、実存気体や固体・液体も扱う。

^{†100} [用語] 外界を、環境 (environment) あるいは周囲とよぶこともある。

^{†101} [用語] 熱浴 (heat bath) とよばれることもある。

^{†102} これらは熱力学 II で利用する。熱力学 I の範囲では基本的には現れない。

^{†103} 「剛体壁」と「剛体」は意味が異なる。[基礎] 剛体とは何か。質点との差異、弾性体との差異を述べよ。

^{†104} [発展] 熱力学 I では閉じた系のみを扱うが、熱力学 II まで進むと「開いた系」も扱う。開いた系 (open system)、すなわち、外界と系の間で物質の流入出を考慮に入れる場合には注意を要する。

^{†105} [例] 閉じた系の例として、ペットボトルに密閉された飲料や、ピストンエンジンを挙げる。開いた系の例として、空気にさらされたお茶や、タービン (turbine) や圧縮機 (compressor) や絞り弁

§ 1.1.6 孤立系 (isolated system)

系と外界の間で物質の流入出がないのはもちろんのこと、熱と仕事の授受も不可能な系を孤立系とよぶ^{†106}。外界から隔離された系とみなせる。

§ 1.1.7 例—風船の膨張—

風船を例に挙げる。外界は風船の周りの空気、境界は風船の表面、系は風船の内部のガスである。

熱力学的な例として、風船の膨張 (expansion) を考える。このとき、境界 (の表面積) も、系 (の体積) も、大きくなる。しかしながら、無限大の大きさを持つ外界の大きさは変化しないし、無限大の大きさゆえに系から一切の影響を受けない。この例からわかるように、系と境界は大きさが変化することを注意しておく。

§ 1.1.5 の定義にしたがうと、風船は、閉じた系に分類される (確かめよ)^{†107}。

§ 1.2 熱平衡と熱力学第 0 法則, そして温度

熱平衡^{†108} とは何であろうか。いかにもわかりにくそうな概念は、抽象的な定義への理解に真っ向勝負するのではなく、具体例から攻めることも有効である^{†109}。

§ 1.2.1 熱平衡 (thermal equilibrium)

20°C の冷水 (系 A) の中に 100°C に熱された鉄球 (系 B) を投入する。この水と鉄の接触によって、経験的に知っているように、鉄は熱を奪われ、水は熱を受け取り、(たとえば) 1 時間程度経つと、やがて「水と鉄」(系 C) の温度は 30°C に等しく

(throttling valve) が挙げられる。いうまでもなく、開いた系の議論の方が難しく、実用的であるのだが、閉じた系に対する確固たる理解なしに開いた系を議論することに何の意味もないので、当面は閉じた系の理解に力を注ぐ。

^{†106} もちろん、現実には存在しない仮想的な系であるが、熱平衡条件の議論などで用いる (熱力学 II)。現時点では定義を知るだけに留めて差し支えない。

^{†107} ほかに、ピストン-シリンダ系も同様に例示される。

^{†108} [用語] 書物によっては、熱力学的平衡という概念との差異を主張したり、熱平衡と熱力学的平衡を同一視することもあるが、本講義は「熱平衡」という概念のみを扱う。

^{†109} 単に、抽象論が続いているので、具体例に切り替えたという意図もある。いうまでもなく、抽象的議論と具体例はともに重要である。しかしながら、抽象的議論がもたらす普遍性という恩恵に授かるために、本講義では、具体例は、あくまで、難解な抽象論を噛み砕くために用いることとする (物理学に関するほぼ全ての成書と同様)。

なり、それ以上変化しなくなる。この状態を熱平衡とよび、「熱力学はここから出発」する。

温度が時間的にまた空間的にどのように変化するのも気になることである。しかし、これは熱力学の対象ではない。熱力学とは、ある熱平衡(状態)^{†110}から別の熱平衡(状態)に至るときの「差」だけを扱うものであって、時間や空間という概念がない^{†111}。水の温度が、時間経過とともにどのように上昇してゆくかといった詳細に踏み込むのは、伝熱学や流体力学の守備範囲である^{†112†113}。

2つの異なる系を接触させると、2つの系の状態^{†114}は変化する。これら2つの系^{†115}が外界から隔離されていれば^{†116}、「十分に時間が経った」後に^{†117}、この変化は止まる。これは経験的事実である。このとき「2つの系は熱平衡になった」と

^{†110} 厳密には、まだ「状態」という用語を定義していない (§ 1.2.3)。

^{†111} [重要] 始点と終点だけに着目するとしても、有益な情報を得ることができるのである。

^{†112} [発展] 熱力学では、温度 T を、 $T(p, V)$ のように圧力 p と容積 V の関数とみなす(後述)。その一方で、熱力学以外の(ほぼ)全ての力学(物理学や工学)では、温度を $T(x, t)$ のように空間座標 x と時間 t の関数とみなすのである。熱力学では、温度の空間依存性も時間依存性も考えない。ここが、熱力学と他の力学との最重要な差異であり、熱力学の難しさでもある(熱力学 II の最後まで、最難関箇所の1つである)。

^{†113} [†112の発展] 伝熱工学(heat transfer: 3年春 AB)においては、実際に、温度の時空間変化を解くことになる。そこでは、「応用数学」で学ぶ、次の“拡散(熱伝導)方程式”を解く:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \kappa \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$$

ここに、 κ は拡散係数で、1次元問題を考えている。“熱の拡散”を解くために用いられることが多いがゆえに、方程式の名称に“熱”と付いているが、熱とは一例にすぎない。拡散方程式とよばれることも多く、たとえば、Twitterのような情報の拡散(diffusion)など、拡散現象のほぼ全て(厳密には“線形”拡散)はこれに支配される(その意味で、工学系の学生ならば解けねばならない)。熱力学では、 $T(x, t)$ ではなく、 $T(p, V)$ のようにみなす(p は圧力、 V は容積)。伝熱学に限らず、連続体力学(大雑把にいうと、弾性力学と流体力学の総称であり、現在学んでいる材料力学は弾性力学の一部に属する)でも拡散方程式を解く。繰り返すが、一見関係の薄そうな科目でも、実は密接に関わっている。基礎科目を学ぶときは、つねに、やや離れた科目との関連性に注意するとよい(シラバス記載の関連科目を参照)。

^{†114} [用語] 熱力学において「状態」なる用語は重要である (§ 1.3 で定義)。日常生活の延長線上で用いてしまいがちな用語ばかりが登場するので、定義に注視してほしい。

^{†115} [注意] 系は、作動流体(working fluid)でも、固体でも、熱力学の系であれば、何でもよい。

^{†116} 隔離させた理由は、単に、議論を簡潔にするためである。いま着目している、2つの系の接触という問題に、2つの系の間のやり取り以外、すなわち、外界から2つの系への寄与が存在するならば、議論も結果も複雑になる。そこから本質を見出すまでに要する多大な労力を避けたいからである。

^{†117} 熱力学ではふつう時間を扱わないと述べたが、熱力学とはそもそも熱平衡を前提とするので、熱平衡に至るまでに十分な時間が経過したところから議論を始める(すなわち、ここから熱力学を使い始める)。すなわち、「時間が十分に経った」という表現は、熱力学を使うための前置きと捉えよ。

いう^{†118}. 熱平衡を客観的にあらわす指標が温度である (§ 1.2.3 で後述).

§ 1.2.2 熱力学第 0 法則

ようやく一つ目の法則 (law) を導入するに至った. 法則とは経験的な事実であって, 証明されてはいないし, 証明すべきものでもなく, 認めてしまうものなのである. 熱平衡に関連して次の法則が成立する:

—— 熱力学第 0 法則 (the zeroth law of thermodynamics) ——

系 A と系 B が熱平衡にあるとする. さらに, 系 B と系 C も熱平衡にあるとする. すると, 系 A と系 C は熱平衡にある.

あまりに抽象的すぎるし, 何に役立つのかも不明だろう. そこで, § 1.2.3 と § 1.2.4 の例をとおして理解してほしい^{†119}.

§ 1.2.3 温度計—熱平衡の尺度としての温度—

アルコールを封入した棒状のガラス温度計を用いて, 室内の温度を測るとする. 諸君も知っているように, この原理を以下に述べる:

- (i) 空気 A とガラス B の温度が等しくなる.
- (ii) ガラス B とアルコール C の温度が等しくなる.
- (iii) アルコール C の温度は室温 (空気 A) に対応し, アルコールの膨張分の容積が数値として読み取られ, これをもって室温が計測される.

^{†118} [逆にいうと] もし, 2つの系が接触しても何の変化も起こらず, そのままであったとする. これは何を意味するか. 2つの系がすでに熱平衡にあったのである. これを本文ではなくて脚注に書いたのは, 諸君がこれを自力で補うことを期待する意図である.

^{†119} [例 (Twitter)] ユーザ A からブロックされているユーザ C が, ユーザ B (A と C の双方をフォロー中) の助けを借りて, ユーザ A のツイート情報を間接的に知れるのである. 人間関係に例えると, 第 0 法則がいかに強力かを実感できるだろう.

(i)(ii)(iii) のそれぞれにおいて、空気とガラス、ガラスとアルコール、アルコールと空気は、それぞれ、熱平衡状態にある“はず”である^{†120†121†122}。なぜならば、空気とガラスが接触して接触から十分に時間が経過したならば、すでに変化が止まっている(熱平衡)からである。

順序(i)–(iii)は、“温度”を“熱平衡”に置き換えるならば、熱力学第0法則そのものである。これは注目に値する。なぜならば、「熱平衡の度合を測る道具として、われわれに身近な温度が適切ではないのか」という発想が経験的に浮かぶからである。そこで、熱平衡の一つに対して、温度を一つに定める。温度の定義は第0法則の恩恵に他ならない。温度を用いることで、系Aと系Bの共通性や、系Cと系Dの差異などを、定量的に表現することが可能となったのである^{†123}。

温度計(thermometer)の原理を眺めながら、熱力学第0法則を振り返った。その結果、熱平衡の尺度として、温度(temperature)が役立つことが経験的に理解で

^{†120} [発展 1/2] なぜ、あえて、“はず”と書いて一步後退したのか。ここは、深く考えれば考えるほどに理解が困難になりうるからである。つぎのとおりである(残念ながら、金川も確証を得ていないので、発展と述べた。出題範囲外であり、極めて意欲のある者が読めばよい): 温度Aの空気(熱平衡A)と温度Bのガラス(熱平衡B)が接触して、十分な時間経過後に、空気とガラスが、ともに温度ABの熱平衡ABに至ったならば(温度ABは温度AとBの間の温度)、熱力学の出発点に立てる。すると、手順(i)から手順(ii)へ、また、手順(ii)から手順(iii)へと順次進める。しかしながら、この手順ならば、伝わる温度の情報は、温度Aではなくて温度ABである。さらに、温度ABのガラスと温度Cのアルコールが接触して熱平衡状態に至ったならば、ガラスとアルコールは、ともに温度ABCとなる(温度ABCは温度ABと温度Cの間の温度)。これは、第0法則でもないし、Aの情報をCへと伝えるものでもない。それゆえ、役立たない。

^{†121} [発展 2/2] ^{†120}の疑問点を解消する一案を述べよう:(a) 空気Aは、ガラスBから眺めたならば、熱浴(無限大の熱を有し、一切の影響を受けない)とみなされると仮定する。(b) ガラスBも、アルコールCからみるならば、熱浴とみなされるとする。仮定(a)より、AとBの接触の後に至る熱平衡状態の温度は、ABではなくてAである。すなわち、空気Aの情報がガラスBへとそのまま伝わり、温度Bは温度Aに更新されたのである。その意味で、以下では、ガラスBのことを、ガラスAとよぶ。つぎに、ガラスAとアルコールCを接触させる。仮定(b)より、ガラスAをアルコールCから眺めると熱浴となるがゆえに、熱平衡状態に至ったとき、温度Cは温度Aに更新される(ガラスもアルコールもともに温度A)。したがって、温度Cのアルコールに、ガラスの温度Aが無事に伝わり、アルコールの温度はAに更新された。さて、熱浴とみなす仮定の妥当性の検証が残されているが、経験的に考えてみる。ガラスから眺めれば、広い空気の温度変化は“ごくわずかだろう”し、アルコールから眺めれば、ガラスの温度変化はごくわずか“だろう”。仮定の妥当性を実験抜きに検証することはできないので(真の意味で)、これ以上は差し控える。少なくとも、上述の論理展開自体には誤りはない(と予想するが、もちろん、確証などない)。

^{†122} ^{†120†121}のように、(a) まず、自身の理解を批判的に検討して、(b) そこに含まれる曖昧さや理解不十分な箇所に(自力で)気づくことができ、(c) その上で、解決すべき点として整理された問題点の一つ一つを実際に排除できることが重要である。(a)–(c)のような戦略は、論理的に厳密な議論を進めることと同等に重要である。とはいえ、熱平衡の周辺概念は、深く考えれば考えるほど泥沼に陥るのも、また事実である。このレベルのことは問わないが(解が一通りに定まる出題を方針とする試験に不適切という意味であって、決して重要でないという意味ではない)、納得がゆかない者は、金川まで尋ねてほしい。

^{†123} [重要] 熱平衡よりも温度の方がわかりやすいことに意義がある。熱平衡は熱力学を学んだ者しか知らないが、温度は誰でも生まれつき実感している。

きた。この意味で、熱力学第 0 法則の強力性も実感できる。

§ 1.2.4 まとめ—熱平衡, 第 0 法則, 温度—

熱力学第 0 法則の効用とは、系 A が、系 B を介することで、系 C の情報を、系 C に接触することなく第三者的に知れる点にある^{†124†125}。なお、熱平衡の定義に、温度が等しいことを課す書物や、温度を定義してから熱平衡を定義する書物もある^{†126}。

§ 0 で第 1 法則は道具と述べたが、第 0 法則は熱力学の大前提といえる^{†127†128}。

§ 1.3 状態量

状態量とは、一言でいえば、熱力学の変数を指す^{†129}。状態量への理解とその取扱いは、熱力学の中でも最重要事項の一つである^{†130†131}。

^{†124} A 君から嫌われている C 君が、B 君 (A 君と C 君の双方の友人) の助けを借りて、A 君の情報を間接的に知れるのである。人間関係に例えると、第 0 法則がいかに強力か、実感できるだろう。

^{†125} 溶鉱炉内の液体金属の温度を、直接測りたいだろうか。測れるだろうか。非接触とは、熱力学のみならず、工学応用上、重要な手法である。このような極端な例に頼らずとも、何かを介して、間接的に第三者の情報を知ることが、物理学どころか、社会においても重要な考え方、テクニックともいえる。

^{†126} [注意] このように、大学の物理学は、書物によって論理が異なる。2 年生の時点では、これに面食らうのが普通であるが、その書物内で論理性が首尾一貫しているかだけが重要であって、「この本では……と書いてあるが、あの本では……で」だとか、書物 A と書物 B でどちらが正しいとかいう比較は、ほぼ無意味といってよい (解が一通りに定まる計算問題ならば、比較すべきであるが)。本講義では、熱平衡の定義のもとで、熱力学第 0 法則の助けを借りて、熱平衡を特徴づける尺度としての温度を定義したが、この論理を受け入れ難い者や、違う論理展開を望む者は、これに従う必要はない (そのような姿勢には、むしろ、期待しているし評価する)。

^{†127} [重要] そして、第 2 法則 (後半の講義) は、大前提でも道具でもない奇妙な位置付けにある。このように、第 0、第 1、第 2 の順序で現れる「法則」なのに、極めてわかりづらいので注意を要する。

^{†128} 第 0 法則は、大前提であるがゆえに、以後、基本的には表に出てこない。熱力学 II の中盤での活躍を待っていただくこととなる。

^{†129} ここは、図示 (板書) が理解に有効である。このように、とくに学問を始めるときには、定義、定義、定理と積み重ねてゆくことが当たり前であって、退屈を感じる者も多いだろう。講義 (板書) では、適宜、順序を入れ替えたり、先取りを行う予定である。

^{†130} [後述] 熱力学では時間と空間を扱わないと述べたが、その代わりに強力な道具が「状態」なのである。

^{†131} [重要] 熱平衡、(熱平衡) 状態、状態量と進むにつれてわかりやすく (具体的に) なってゆく。

§ 1.3.1 状態 (state)

熱平衡状態 (あるいは単に状態)^{†132} なる概念を定義すると、熱力学を幾何学的に考えることができる^{†133}。熱平衡状態とは、いわば平面内の 1 点である^{†134†135}。点は“動かない”がゆえに、熱平衡という“動かない”概念の表現に適合している。

そもそも「系が熱平衡にある」と述べるだけでは、系は、具体的にいかなる熱平衡にあるのかが不明である。この動機からすでに温度を導入したが、温度 1 つだけでは明らかに不十分で^{†136}、熱平衡を表現するためのもっと大きな尺度が必要である。それゆえ、「熱平衡」から一歩進んで「熱平衡状態」を導入したが、次節で「状態量」をも定義すると、熱平衡状態という概念の強力性を実感できる。

§ 1.3.2 状態量 (quantity of state)

状態量とは、系の熱平衡状態を表現するために必要ないくつかの物理変数であって、たとえば、温度、圧力、容積が代表例である (§ 1.3.3)。点 (状態) ではなく、グラフの軸 (点の座標) と捉えるとよい^{†137}。

もちろん、状態量は、系が熱平衡状態にあることを前提にして定義される^{†138}。熱平衡状態にある系の性質を表す物理量は、熱平衡状態ごとに決まった値をとる。熱平衡状態が異なるならば、状態量の値が異なるのだから、状態量の違いによって状態を区別することが可能であって、これが状態量の意義である。状態量は、 p - V

^{†132} [用語] 表記を簡潔にすべく、以後、単に“状態”と略することの方が多いが、慣れるまでは「(熱平衡) 状態」と補完することをすすめる。

^{†133} [p - V 線図 (後述)] 横軸に容積 V を、縦軸に p をとって、始点 (starting point) と終点 (terminal point) を結ぶ図を描くと理解しやすい。熱力学第一法則 (§ 2) においても詳述する。

^{†134} p - V 線図 (§ 2.5) や T - S 線図 (後半の講義) 中の 1 点と想像するとよい。例えるならば、時間 $t = 3$ や空間座標 $x = (0, 2, -1)$ のような 1 点である (繰り返すが、熱力学は時間や空間を扱わないので、横軸に時間や空間座標をとったグラフを描くことはありえない)。

^{†135} [発展] 厳密には、2次元を意味する平面 (plane) ではなく、3次元を意味する空間 (space) を例示すべきである。熱力学の変数 (状態量) は、(基本的には) 2つが独立だからである (熱力学 II)。それゆえ、3次元空間において、3つ目の変数 (従属変数) を $[z$ 軸]、2つの独立変数 $[x$ 軸と y 軸] を用いて表示する。しかしながら、熱力学 I においては p - V 線図のような平面が強調されるため (また、議論を簡潔にするため)、平面を積極的に例示する。

^{†136} [例] 同じ 25°C でも、宇宙空間と地上が同じ熱平衡状態といえるだろうか。どう考えても、温度だけでは十分ではなさそうである。

^{†137} [用語] 熱力学において最も重要な概念の一つである。状態変数 (state variable) とよぶこともある (とくに熱力学 II)。

^{†138} [重要] そもそも、熱平衡でなければ熱力学は使えない。したがって、熱力学を論ずる以上、熱平衡状態も状態量も定義できることは当たり前である (自身で理解してからでなければ、当たり前と述べる資格はない)。

線図のようなグラフの軸といえるが、軸には無数の点に対応するので、細かくみれば、各点の座標の値が状態量でもある。そもそも、点は平面内に固定されているので、状態量もまた“動かない”とイメージできる^{†139†140}。

§ 1.3.3 代表的な状態量—温度と圧力と容積—

ここで、状態量の身近な具体例を学び、理解を深めよう。

- (i) 絶対温度: § 1.2 で述べた温度は、温度計で計測される日常的に使われる温度、すなわち、セルシウス度 (セ氏度, 摂氏度) t [$^{\circ}\text{C}$] であって、絶対温度 (absolute temperature) T [K] (ケルビン) と関係づけられる^{†141}:

$$T [\text{K}] = t [^{\circ}\text{C}] + 273.15 \quad (1.1)$$

この定義ゆえに、 0 K を理論上の最低温度にできる^{†142}。熱力学では、ふつう、セ氏度を絶対温度に変換して議論を進める^{†143†144}。

- (ii) 圧力 (pressure): 単位面積あたりに垂直方向に働く力であり、記号 p で表す^{†145}。Pascal (パスカル) にちなんで、Pa を単位に使う^{†146†147}。

^{†139} [重要] 状態量は、軸としてみれば変数なのだが、軸上の各点では定数である (混乱してはならない)。

^{†140} [後述] 状態量は「過程の経路によらない」、すなわち、「過去にどのような経緯をたどったかによらない」という重要な性質を述べておく (後に詳述) [注意] 重要なポイントだが、まだ「過程」という概念を導入していないので、これの説明は先走りでもある。しかしながら、熱力学 II の最後まで重要な箇所なので、予め述べておく。ついでながら、「仕事と熱の2つは状態量ではない (非状態量)」も重要である (§ 2 で詳述)。

^{†141} [用語] 絶対温度に類似する概念に、熱力学温度や熱力学的温度 (thermodynamic temperature) がある。絶対温度と熱力学温度を区別せずに使うことが多いが、熱力学温度を導入する中で両者の関連を述べる予定である (後半の講義。現時点では絶対温度という概念を知っているだけでよい)。

^{†142} [由来] 水の三重点 (triple point) すなわち氷 (固体)・水 (液体)・水蒸気 (気体) としての水が共存する状態の温度を 0.01°C とし、到達できる最低温度を 0 とした場合のその値を 273.16 としたことに背景がある。

^{†143} [重要] 計算問題、とくに分数 (rational number) が現れる問題において、セルシウス度を絶対温度に換算することを忘れてはならない。例題の解説時に改めて注意する (理由を考えてみよう)。

^{†144} 本資料では、以後、「絶対温度」を単に「温度」と略することが多い。

^{†145} [記号] 小文字の p は、pressure の頭文字に由来する。大文字 P を使う書物も少なくはない。

^{†146} [復習] $\text{Pa} = \text{N}/\text{m}^2 = \text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ のように、基本単位系 (後述) へと分解することを習慣づけるべきである。

^{†147} 1 気圧を 1 atm とかく。 $1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$ である (一般常識といえるが、記憶しなくともよい)。

熱力学的な量としての温度, 力学的な量としての圧力, 幾何学的な量としての容積 (体積)(volume)^{†148}, これら 3 つが代表的な状態量に属する^{†149}.

§ 1.3.4 強度変数 (intensive variable) と示量変数 (extensive variable)

圧力と温度の 2 つは, 系の量 (質量や物質量) の大小によらない. 系の量ではなく, 系の強さに依存するという意味において, 強度変数^{†150} とよぶ^{†151}.

圧力と温度以外の状態量は, 量に応じて値を変えろという意味で, 示量変数とよぶ. 具体例として, 容積, 内部エネルギー (§ 2.2), エンタルピー (§ 2.7), エントロピー (後半の講義) などが挙げられる.

教室を例にとり, 諸君の周囲数センチという小さなスケールと, 教室全体という大きなスケールを比較しよう. 諸君周りど教室の温度は等しいし (気温), 圧力も等しい (大気圧; atmospheric pressure). 一方で, 諸君周囲の容積と教室の容積は大きく異なるし, 内部エネルギーも教室の容積 (あるいは質量) に応じて変化する^{†152}.

§ 1.3.5 強度変数として強力な比状態量 (specific state quantity)

代表的な強度変数は圧力と温度であると述べたばかりであるが, 実は, 単位質量あたりの状態量 (比状態量)^{†153} を考えると, 無数に強度変数を定義できる.

教室 (閉じた系) の圧力と温度を知ろことは極めて容易であるし (大気圧と室温), 容積を測ることも困難ではない. しかしながら, 蛇口から流れ続けている水道水のような流れ続けている系 (開いた系) を考えるときに, 水の容積を知ろことは

それよりも, むしろ, その都度調べることを習慣づけるべきである).

^{†148} [用語] 本講義では, 容積と体積は同義とするが, 以後は「容積」を積極的に採用する.

^{†149} [状態量] ほかに, 表面積 (幾何学的状態量), 位置エネルギー (力学的状態量), 速度 (運動学的状態量), 質量や物質量なども, 状態量に挙げられる (これらは, 本当に「動かない」か. 考えてみよ). [発展] 運動学 (kinematics) とは, 速度 (velocity) だけから得られる情報 [変位 (displacement) や加速度 (acceleration) や運動エネルギー] を論ずるものであって, 力学の一部である. 力学は運動学と熱力学に大別される.

^{†150} [用語] 示強変数とよぶこともあるが, 示量変数との見間違いを避けるべく, 本資料では「強度変数」を積極的に採用する. もちろん, 英訳も意味も同一である.

^{†151} [発展] 第 3 の強度変数として, 熱力学 II で学ぶ「化学ポテンシャル」が挙げられる.

^{†152} [重要] “系の量に応じて”という観点からの考え方は, 極めて重要である. これに類する表現は以後多用される.

^{†153} [発展] 単位体積あたりの状態量を考えることもある. 体積と質量のどちらが扱いやすいかによって, 基準を変えればよいだけのことである. なお, 連続体力学 (とくに流体力学) においては, 単位質量あたりと単位体積あたりの双方が用いられる.

容易だろうか. そもそも, 容積を測れないではないか^{†154}. ならば, 別の方法を探らねばならない.

このような場合には, 「全」容積ではなく, 容積の「一部」, たとえば単位質量あたりの容積を考える方が扱いやすい. 単位質量あたりの容積を比容積 (specific volume) v [m^3/kg] とよび^{†155}

$$v \equiv \frac{V}{m} \quad (1.2)$$

と定義する. ここに, V [m^3] は容積, m [kg] は系の質量である. 容積を単位質量でわると, もはや, 系の量によらない強度変数となる. 示量変数を強度変数に変換したことが本質である^{†156}.

比容積 v に関連深い強度変数として, つぎの密度 ρ が重要となる^{†157}:

$$\rho \equiv \frac{m}{V} = v^{-1} \quad (1.3)$$

比容積 v [m^3/kg] のように単位質量あたりで, あるいは, 密度 ρ [kg/m^3] のように単位体積あたりで考えることで, 系の量によらない変数を作ることができる. 熱力学 I では, 多くの場合, 単位質量あたりの状態量 (比状態量) を用いる^{†158}. 比状態量は強度変数である. 容積以外の示量変数も, 質量でわることによって強度変数に変換できるが, その詳細は, 新しい示量変数に出会ったときに, その都度述べることにしよう.

基礎 2. 容積 V , 比容積 v , 密度 ρ , 質量 m の 4 変数の間の関係をまとめよ.

^{†154} 水道水の全てを (永久に) 受け止めることが可能なバケツが用意できるはずもない.

^{†155} [用語] 「比容積」という用語は, 単に, 表記の簡潔さのために導入される. その都度「単位質量あたりの容積」と書いてもよい. 繰り返すが, 注意を払うべきは, 用語ではなくて物理的意味にある. [余談] 連続体力学 (とくに流体力学) では, 比容積といった用語は用いず, その都度, 「単位質量あたりの ♠♥♣」と述べることが多い (分野による慣習の差異の一例).

^{†156} 「なんとなく」や「便利らしいから」の姿勢で, 単位質量あたりで割っていると, このような本質を自力で見出す力などつくはずもない. もっというならば, 強度変数と示量変数それぞれの利点と欠点は何か, なぜ示量変数よりも強度変数の方が扱いやすいのか, それは具体的にどのような場合においてなのか, などにも踏み込んで, 自身の理解が本当に正しいのかを精査することが習慣づいたならば, さらなる高みに自ずと到達できるだろう.

^{†157} [用語] 密度 (density) を質量密度とよぶこともある.

^{†158} いうまでもなく, 強度変数には, 比状態量は定義されない. そもそも定義する意味がない. 強度変数を質量で割って, それを新しい状態量として定義しても, 恩恵は得られない.

§ 1.3.6 状態方程式 (equation of state)

現時点では、本節の理解は困難であって、§ 3 の理想気体の具体例で理解を深めた後に読み返すと理解が深まるだろう^{†159}。

複数の状態量を関係付ける関数関係を状態方程式という。たとえば、圧力 p 、温度 T 、体積 V という 3 つの状態量の間には、

$$f(p, T, V) = 0 \quad (1.4)$$

なる状態方程式が成立する。これは、たとえば p について解くことができ、

$$p = g(V, T) \quad (1.5)$$

とかける^{†160}。関数 f や g は系の種類に依存する。いまは、まだ系の種類に何ら制約を課していないので、 f や g の関数形はわからない^{†161}。

式 (1.5) が語るように、2 つの状態量が独立である。式 (1.4) は「3 つの状態量の間に関数関係はない」を意味するが、これもまた、2 つの状態量が独立である主張に他ならない。これは仮定であって、これを認めて熱力学は発展してきた^{†162}。

§ 1.4 過程

系が、ある熱平衡状態 1 から別の熱平衡状態 2 へと至るとする^{†163}。このような変化を過程とよぶ^{†164}。単に「過程」と書くよりも、「過程 1→2」や「過程 12」と書くと、より具体的である^{†165}。

^{†159} 本章 § 1 は、難易度を考慮せず、熱力学の準備の全てを行うことにある。現時点では理解できない箇所だらけでも問題はない。

^{†160} [数学] (1.5) は陽関数 (explicit function) 表記、(1.4) は陰関数 (implicit function) 表記である。

^{†161} [数学] 関数 f や g の関数形 (たとえば、1 次関数、三角関数) がわからない限り、役立たないといっても言い過ぎではない。

^{†162} [重要] 実現象という意味では、もちろん、独立な状態量がたった 2 つであるはずがない。“2 つが独立とみなす近似が相当に有効かつ強力”と捉えるべきだろう。

^{†163} そもそも、熱力学は、熱平衡状態にある系を対象にする。くどいが何度も思い返そう。

^{†164} [用語] 本資料では、変化 (change) と過程 (process) に別の意味合いを持たせるが (実際、§ 1.2.1 では「変化」という言い回しを用いた)、区別しなくてもよい (無意味なこと、非本質的なことは、試験でも問わない)。書物によっては同義とみなすこともあるからである (用語の軽微な差異よりも、過程とは何かを理解しており、それを他者に説明できることの方が 100 倍重要である)。

^{†165} $(p_1, V_1, T_1) \rightarrow (p_2, V_2, T_2)$ と数式表現できる。1 から 2 へと至る矢印 \rightarrow は、過程の“途中”を意味し、ここは熱平衡でなくてもよい。この矢印を、系がたどる状態変化の経路 (path) とよぶ。

熱力学では途中を見ない (§ 1.2) といったので、過程の途中 (曲線の始点と終点以外) は熱平衡でなくともよいことに注意を要する。

§ 1.4.1 状態と点, 状態量と座標, 過程と曲線

熱平衡状態を平面内の1点^{†166†167}, その点の座標を状態量と捉えて, 1点から出発する曲線を考えるならば, 状態や過程を幾何学的に理解できる。 p - V 線図 (§ 2.5) はそのような平面の代表例である。平面内に, 状態1を点1, 状態2を点2として図示し^{†168}, 点1と点2を矢印で結ぶ。結ばれた曲線 $1 \rightarrow 2$ こそが過程である。

§ 1.4.2 状態量は経路に依存しない

図を描くと, 点1と点2の図示は一通りだが, 過程 $1 \rightarrow 2$ の経路の描き方は無数にありうることがわかる^{†169}。逆にいうと, 無限通りの経路が考えられるにもかかわらず^{†170}, 始点と終点は同一である。したがって, 状態量は, 熱平衡状態 (点) 依存量であって経路 (曲線) には依存しない^{†171†172†173}。

§ 1.4.3 例——爆発現象と非平衡——

極端な例として, 爆発 (explosion) 現象を例示しよう。想像するまでもなく, 爆発それ自体は熱平衡にはありえないし^{†174}, それゆえ熱力学の守備範囲外と決めつ

^{†166} [注意] 先述のとおり, 熱力学は時間も空間も扱わないが, p - V 線図のようなグラフ (平面) は用いられる。平面という響きから「空間を扱うのか」と誤解してはならない。平面に例えることで, 状態や過程といった雲をつかむような概念を, 驚くほど簡単に理解できる。

^{†167} [発展] 過程の詳細, すなわち時間や空間を扱うのは, 伝熱学や流体力学など (逆にいえば, 熱力学“以外”の全ての力学) である。

^{†168} 同時に, 状態に付随する状態量 (点の座標) も図示しておくとう理解が進む。

^{†169} 遠回りの曲線 (curve) ではなく近道の直線 (straight line) で結んでもよい。

^{†170} p - V 線図を無数の過程で埋め尽くすことができる (微分方程式の一般解と類似)。

^{†171} 最も単純かつ直観的にいうと「状態とは点すなわち動かないのだから, 経路とは無関係である」。

^{†172} [例] 状態量としての所持金が, 熱平衡状態1で20円, 熱平衡状態2で50円とする。過程 $1 \rightarrow 2$ の経路として次の2通りを考える: (素直な経路A) 30円の収入, (回り道な経路B) 70円の収入および40円の支出。状態1と状態2のそれぞれにおける所持金は, 経路Aにも経路Bにも依存しないし, これ以外の経路にも依存しないことが理解できる。当たり前と思うかもしれないが, 「状態量」と「過程」を混同する恐れがあるので注意を要する。

^{†173} [用語] 「過程」に続いて「経路」が登場して混乱しているかもしれない。この両用語は, 似た意味合いを持つ側面もある。現時点では, 過程と経路を明確に区別できなくとも問題はない。

^{†174} 熱平衡ではないことを非平衡 (non-equilibrium) という (別の定義もある)。

けたくなるが、実は誤りである。爆発前と爆発後^{†175}の二つの状態ならば、ともに熱平衡状態とみなせる。すると「始まりと終わりに限って、熱力学を適用できるのではないか」と発想できる。したがって、過程の間は度外視しても、熱力学が適用できる^{†176}。繰り返すが、過程の途中は熱平衡状態になくともよいのである。

§ 1.5 単位

SIとよばれる国際単位系 (The International System of Units) を用いる。SI基本単位とSI組立単位^{†177}にSI接頭語を用いる。

§ 1.5.1 SI単位

熱力学では、基本単位としてつぎの5つを使う^{†178}。

- 長さ (length): m (メートル, meter)
- 時間 (time): s (秒, second)^{†179}
- 質量 (mass): kg (キログラム, kilogram)^{†180}
- 物質量 (モル数; mole number): mol (モル, mole)
- 温度 (temperature): K (ケルビン)^{†181}

SI組立単位は19個あるが、本講義で用いるのは、せいぜい以下の4つである:

- 圧力 (pressure): Pa = N/m²
- 力 (force): N = kg · m/s²
- 仕事 (work): J = N · m

^{†175} 正確には、爆発後ではなく、爆発後に十分に時間が経過して熱平衡に至った状態である。

^{†176} ただし、後述する準静的過程 (§ 2.4) の熱力学は適用できない。

^{†177} 平面角をあらわすSI補助単位というものもある。

^{†178} 基本単位はふつう7つであり、光度 cd と電流 A もあるが熱力学では用いない。

^{†179} 動力すなわち単位“時間”当たりの仕事 [J/s] という意味で、熱力学でも、時間を間接的に扱うことは稀にある。

^{†180} g (グラム) ではないことに注意を要する。

^{†181} Kelvin は、人名ゆえに大文字を使う。

- 動力・仕事率 (power): $W = J/s$

基礎 3. 上記4つの組立単位を, SI 基本単位だけで表せ.

基礎 4. $\text{Pa} \cdot \text{m}^3$ と J を SI 基本単位で表現すると, ともに $\text{kg} \cdot \text{m}^2/\text{s}^2$ となる. これを示せ.

§ 1.5.2 基本単位の強力さ: kg , m , s への変換の推奨

1 N とはどの程度の大きさだろうか. 想像がつくだろうか. あまりイメージせずに使ってきたのではないだろうか.

N や J や W といった組立単位系は, 具体的な数値を扱う際やイメージを膨らませる際には, 必ずしも有効とはいえない. では, どうすべきか. 基本単位系に変換すればよいのである. すなわち, Newton の運動の第二法則 (運動方程式) より

$$\frac{1 \text{ N}}{9.8 \text{ m/s}^2} \approx 100 \text{ g} \quad (1.6)$$

と, われわれに身近かつイメージしやすい単位, たとえば, kg , m , s に直すのである. すると, 自身が求めた数値が適切なオーダーかを判定できる^{†182}.

重要なことは, (i) 最低限の組立単位系の定義を知っていること, (ii) それらを基本単位系で表現し直せること, (iii) 表現し直した量がどの程度か日常生活と関連付けられること, の3点に集約される^{†183}.

純粋物理学の道に進みたいのならば, N (ニュートン) の単位の世界に満足しておればよい. しかしながら, 諸君のほぼ全ては, そうではなくて工学の道に進むであろう. ならば, 上述の換算など一例に過ぎない. 常識的かつ身近なスケールや単位にその都度換算して^{†184}, それを, 日常生活と対応づけた上で精査し結論とすることを習慣づけられたならば, 計算ミスのみならず誤答の多くから, 自ずと解放されるだろう.

^{†182} このように, 計算ミスとは自身で防げるものである. 電卓の叩き間違いを, たかがイーザーミスと安易に肯定してはならない. 身近なスケールに例えたり, 単位系を見直すことで, 確実に防げるからである.

^{†183} どのような些細なことであっても, このように, 得られた結論を簡潔な日本語で要約し控えておくことが, 理解と整理に役立つ. そのような際には箇条書きを推奨する. 論理体系や思考の順序がわかりやすくなるからである.

^{†184} 温度をセ氏度から K (ケルビン) に換算するのみならず, K として求めた数値を逆にセ氏度に換算することは, 当たり前の習慣にすべきである.

§ 2 熱力学第一法則

熱力学の全てを支配し、全ての基礎となる最重要法則である。

§ 2.1 第一法則——内部エネルギーの保存法則——

§ 0で紹介したように、熱力学第一法則とは、内部エネルギー (§ 2.2 で定義) の保存則である。最も簡潔な表現から出発しよう。

—— 表現 1 ——

内部エネルギーは保存される (内部エネルギーは保存量)。

保存と保存量とは、形を変えてもなおその総量が一定^{†185}であることを意味した^{†186}。これを表現に含める：

—— 表現 2 ——

内部エネルギーは形を変えるが、それでもなお、その総量が一定。

これでもまだ、“何に形を変えるのか”が曖昧であるので、そこを加筆する：

—— 表現 3 ——

内部エネルギーは、仕事と熱に形を変えるが、それも含めて総量が一定。

以上で情報は整った。最後に、熱力学の用語を用いて表現しておこう：

—— 熱力学第一法則 (the first law of thermodynamics) ——

内部エネルギー “の変化” は、外界から境界をとおして系に入る熱 (熱量) から、系が境界をとおして外界へとする仕事の差に等しい。

熱力学第一法則を用いないならば、内部エネルギーは保存されない^{†187†188}。

^{†185} [復習] 一定とは、定数あるいは不変と同義であるが、一定と保存は全く違う (§ 0)。

^{†186} [例] パン (燃料) を食べると、体内でエネルギー (会話や徒歩) に変換される。われわれは “経験的に”，エネルギーとは、その形を変えることを知っているし、総量が一定であることも知っている。

^{†187} [重要] これは、食事を採った (燃料の吸収) にもかかわらず、活力を失い死に至るといふ、われわれの経験にも物理法則にも反する変化の容認を意味する (§ 0)。

^{†188} [例] 食事で 100 の熱をもらい、ランニングによって 80 の仕事をしたとする。前者から後者を引いた値が、人間の内部エネルギーの変化であるから、この例での内部エネルギー “の変化” は 20 である。これが熱力学第一法則が保障する「保存」である。もしも、100 の熱しかもらっていないのに、120 の仕事をランニング費やしたならば、死に至る。しかしながら、経験的に知っているように、そのような仕事は実現不可能である。

§ 2.1.1 仕事, 熱, 内部エネルギー

天下りの的に, 仕事, 熱, 内部エネルギーと述べたので, 簡単に触れておこう:

- 1) 仕事は簡単といってよい. 力学で履修済(定義済)でイメージも容易である^{†189}.
- 2) 熱は難しい. 諸君の感想どおり, 目に見えないし, よくわからない^{†190}.
- 3) 内部エネルギーは中間的ではなかろうか. 仕事ほど易しくはないが, 熱ほど難しくはない.

これを踏まえて, 第一法則を形式的に数式表現しておく:

$$\underbrace{(\text{内部エネルギーの変化})}_{\text{中間 (与える)}} = \underbrace{(\text{系への入熱})}_{\text{難しい (求める!!)}} - \underbrace{(\text{系がする仕事})}_{\text{易しい (与える)}}$$

つまり, 仕事と内部エネルギーから間接的に熱を求めることが多い^{†191}. 熱力学と言っておきながら, 実は, 熱に真っ向勝負するのではなく^{†192}, 仕事と内部エネルギー側からわかりにくい熱に挑むのである.

§ 2.1.2 符号の注意

系に外界から入る熱(入熱)を正にした. 系が外界へとする仕事を正にした. しかし, 系から外界への放熱を正としてもよいし, 系が外界からされる仕事を正にしてもよい. 自身の記述の中での首尾一貫が重要であって, 定義は人それぞれで問題ない. 人間の生活に例えると, 心づう, 熱はもらうもの, 仕事はするものである^{†193}. 大学受験の熱力学の符号で苦しんだ者がいるだろうが^{†194}, 実は困難はない.

^{†189} [例] 力と距離の積を連想させるものならば, 仕事のイメージは徒歩でも相撲でも何でもよい.

^{†190} [発展] このように, わからなくてよい(わかりにくい)ものは「わからない」とはっきり明言する. 熱の詳細は後半の講義で主に学ぶ. 実は, この“よくわからなさ”を, エントロピーという概念に吸収させる. エントロピーは統計力学や情報理論でも用いられるし, 諸君も雑学として聞いたことがあるかもしれない.

^{†191} もちろん, 頻度に過ぎない.

^{†192} 熱に真面目に挑んでも勝てないだろう.

^{†193} [例] 食事や入浴は, 外界からの入熱を意味する. ランニングや会話は, 外界へする仕事を意味する. 人間に例えれば, もらう熱, する仕事を, とともに正と定めるのが常識的かつ便利であると気づく(風邪時の除熱や, 相撲による跳ね飛ばしは, 日常生活で対峙しえない例外とみなす).

^{†194} [高校物理] 実際にアンケートの回答にもこのような声は多かった. そもそも, 大学入試問題は不合格者を選別するための試験といえる. だからこそ, 高校物理の熱力学では, あえて, 符号という軽微な落とし穴を設けているのではないかと金川は考えている. 大学の定期試験は, 学習の到達度を客観的に測る以上の意味を持たないので, そのようなことは問わないだろう.

§ 2.1.3 仕事と熱の等価性 [補足]

「熱と仕事は同じエネルギーの一形態であり、熱から仕事へ、また、仕事から熱へと互いに変換できる。」

これは、Joule の実験^{†195}からの主張である。熱と仕事は同じ単位で表され、熱の実用単位のカロリー (cal) に対応する仕事の量を与えておく^{†196}:

$$1 \text{ cal} = 4.186 \text{ J} \quad (2.1)$$

§ 2.2 内部エネルギー

§ 2.2.1 熱力学の立場

例えるならば、1000 人の平社員を抱える社長こそが熱力学である。社長には、平社員の作業の細部など把握できず、遠目に大雑把に眺めるよりない^{†197}。

熱力学の系 (物質) は、もちろん無数の分子 (大勢の平社員) から構成されるが、熱力学は分子を見ない^{†198}。したがって、以後、分子のような細部は忘れてよい。

§ 2.2.2 内部エネルギーの定義を既知とする

内部エネルギー (internal energy) とは、天下りにいえば、物質を構成する分子の力学的エネルギーである^{†199†200}。熱力学の系も、もちろん、分子から構成されるので、内部エネルギーが蓄えられている。しかしながら、熱力学では分子を見ない

^{†195} [発展 (熱力学 II で詳述)] 水を入れた容器内で羽根車を回転させて、攪拌 (mixing) によって発生した熱量と与えた仕事のあいだの数量関係を明らかにした。なお、この容器は断熱されている [断熱とは、外界と系のあいだの熱のやりとりがないことを意味する (§ 5)]。

^{†196} [補足] 熱の仕事当量 (mechanical equivalent of heat) という。数値を暗記しなくともよい。

^{†197} このような眺め方を、巨視的な立場、マクロな立場という。「熱力学はマクロな力学」と表現されることは多い。

^{†198} 分子 (molecule) よりもミクロに見れば、原子 (atom)、量子 (quantum) から構成されるが、やはり、これらは熱力学の対象ではない。

^{†199} [復習] 力学的エネルギーとは、運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの総和である。

^{†200} [指針] 熱力学の理解には、「力学」の理解を前提とするがゆえに § 0 を用意した (適宜, § 0 あるいは力学の成書を読み返すとよい)。他科目との関連を常に意識することが大学の学習においては最重要である。アナロジー (analogy), すなわち、全く関連のなさそうな科目が、実は表裏一体であることは多い (本科目に限らず)。

といったばかりである。それゆえ、経験的 (現象論的) に内部エネルギーの存在を要請する他ない^{†201†202†203}。

内部エネルギーとは、“系自身の”力学的エネルギーではなくて、“系を構成する中身の”力学的エネルギーであることに注意を要する^{†204}。系が外界から熱や仕事を受け取るならば、系の内部エネルギーは増加する^{†205}。内部エネルギーは状態量の一つであることが判明済である^{†206}。

§ 2.3 第一法則の数式表現

熱平衡状態 1 (点 1)^{†207} から状態 2 に至る過程 (曲線) 12 (1→2) を考える。状態 1 と 2 のそれぞれの内部エネルギーを U_1 と U_2 とする。過程 12 において、外界か

^{†201} [発展] 内部エネルギーは、熱力学ではなくて、統計力学 (statistical mechanics) (統計学ではない!!) の守備範囲なのである。高校物理で学んだ気体分子運動論 (kinetic theory of gases) が記憶に新しい者もいるだろうが、これも統計力学の領域である。したがって、残念ながら、熱力学の立場では「内部エネルギーの詳細はわからない」と答えるよりない。もちろん、内部エネルギーの微視的 (統計力学的) な理解は重要であり、「熱工学 (2 年秋)」などで学ぶ。

^{†202} [方針] 内部エネルギーを、数式を用いて厳密に定義するためには、気体分子運動論 (統計力学) が必要である。「熱力学」の教科書には、むしろこれを含めることの方が多いのだが、本講義が、それでもなお気体分子運動論を避ける理由は、以下の 3 点にある: (i) 熱力学は社長の立場で巨視的に眺めるといったばかりなのに、手のひらを返して、分子のような細部を眺めると言えば、初学者は確実に混乱する。(ii) 気体分子運動論には時間と空間の概念が存在するがゆえに、熱力学とは相容れない。(iii) 気体分子運動論を学んでも、残念ながら、高校物理の復習程度であって、たいして勉強にならない (これは、もちろん物理学としての言い訳ではなく、教員としての言い訳である。高校と全く同内容でも論理的に積み重ねるべきである)。

^{†203} [復習] 熱力学とは巨視的な現象論 (経験則) であることを改めて強調する。そして、熱力学が立つ巨視的な眺め方から軸足をずらすことは得策でもないし、諸君の混乱と混同を招きかねない。

^{†204} [発展] 分子や原子のみならず荷電粒子まで眺めると、力学的エネルギーのみならず電磁エネルギーも含まれるが、やはり、本講義の対象ではない。

^{†205} [発展] 理由は次のとおりである: 系を構成する分子や原子などの温度が上昇したり、相変化が生じたりする。そのとき、個々の分子の運動エネルギー (kinetic energy) [分子の回転 (rotation) ・並進 (translation) ・振動 (vibration) エネルギーなど] や、分子間の相互作用のポテンシャルエネルギー (potential energy) が増加する。

^{†206} [発展] Joule の実験 (熱力学 II) によって、内部エネルギーが、(i) 巨視的に測定および操作可能で、(ii) 状態量であることが明らかとなった。内部エネルギーは、どのように仕事を加えたかには依存せず、加えた仕事の量のみ依存することが判明した。すなわち、過程に依存しない。

^{†207} [重要] 熱力学では時間と空間を扱わない。これは不便極まりない。軸や曲線は、物理を語る上であまりにも強力な数学的道具だからである。だからこそ、かわりに、「状態量」や「過程」なる概念を導入するのである。つまりは、用語が違うだけであって、 x 軸を p 軸のように置き換えるだけである。

ら系への入熱を Q_{12} , 系が外界へとする仕事を W_{12} とする^{†208†209}.

すると, 熱力学第一法則は,

$$U_2 - U_1 = Q_{12} - W_{12} \quad (2.2)$$

と数式で書き下される. あるいは, つぎの表現でもよい^{†210}:

$$U_2 = U_1 + (Q_{12} - W_{12}) \quad (2.3)$$

(2.3) を日本語で述べておくと, よりいっそうわかりやすい:

$$\text{状態 2 (変化後)} = \text{状態 1 (変化前)} + (\text{過程 12}) \quad (2.4)$$

すなわち「状態 2 とは, 状態 1 に, 1 から 2 に至る過程に付随する仕事と熱を考慮したもの」である.

(2.2) の左辺に差分記号 Δ を用いて, $\Delta U \equiv U_2 - U_1$ とおいて^{†211}

$$\Delta U = Q_{12} - W_{12} \quad (2.5)$$

とかいてもよい^{†212}. 実は, この表現には, 次に述べる微分形の第一法則との関連

^{†208} [記号] 1“から”2 への過程を明示するために, $W_{1 \rightarrow 2}$ のように書くとより一層わかりやすく, “12” という 1 つの数字との混同も防げる. また, 過程 12 を, 過程 $1 \rightarrow 2$ と書いてもよい. しかし, 本資料では, 表記の簡潔さを優先する意味で, 矢印 \rightarrow は省略する (基本的には, 2 桁の数字は表れないので, 混同の恐れはない).

^{†209} [注意] 下添え字は状態 1 と状態 2 を意味する. 状態量 U は状態 (点) 依存量だから添え字が 1 つであるが, 後述するように, W と Q は状態量ではなく, 過程 (曲線) に依存する量であるがゆえに, 添え字が 2 つとなる.

^{†210} [注意] ここまでは, 高校物理の熱力学の表現と同一である.

^{†211} [注意] こう書くと, 添え字 1 と 2 (すなわち状態 1 と 2) が一見消えたように思えるが, 添え字 1 と 2 が差分の Δ 記号の中に隠れていることが重要である.

^{†212} [重要注意 (例年の相当数の減点要因)] 左辺に, 差分記号 Δ の抜け落ちの答案が多い. すなわち

$$U = Q - W$$

といった誤りである. 以下に述べる理由から, この種の誤記からは大幅に減点するので注意のこと. 仕事と熱が寄与する (右辺) のならば, 内部エネルギー (左辺) は, 必ず“変化”する (変化量がゼロである場合をも含む). 逆にいうと, 左辺に, 特定の状態における内部エネルギー (1 点) しかないのならば, そこには, 仕事や熱 (曲線) が介入する余地は残されていない. この意味で, 記号 Δ の抜け落ちとは, 記号の軽微な抜け落ちなどではなく, 以下に述べる熱力学の本質に対する不理解の証拠に他ならない: (i) 内部エネルギーが状態量であること, (ii) 仕事と熱の流入出は状態の変化を導くこと, (iii) (ii) の 1 つとして内部エネルギー (状態量) が変化すること.

をつかみやすいという利点がある. 支出や収入そして財布の残金で例示する^{†213}.

基礎 5. 系から外界への放熱を正, 系が外界からされる仕事を正にして, 第一法則 (2.2) を書きかえよ.

§ 2.3.1 仕事と熱は非状態量 (経路依存量)

熱力学に現れる量の多くは状態量に属するが, 2つの注意すべき例外がある. それの仕事 W と熱 Q である. これらは, 状態 (点) ではなく, 経路 (曲線すなわち過程) に依存する^{†214}:

$$W (\underbrace{\text{状態 1} \rightarrow \text{状態 2}}_{\text{経路} \rightarrow \text{に依存}}), \quad Q (\underbrace{\text{状態 1} \rightarrow \text{状態 2}}_{\text{経路} \rightarrow \text{に依存}}) \quad (2.6)$$

括弧の中の矢印 (経路) に依存するという意味である^{†215}. 状態 [動いていない (点)] ならば状態量, 経路 [動いている (曲線)] ならば非状態量と理解するとわかりやすいであろう. やはり, 財布に例えておこう^{†216}.

やや発展的事項を述べる: 状態 1 から 2 に至る過程 12 として, 直線で結ぶ経路を A, 回り道の経路を B としよう. たとえば仕事は経路依存量であるがゆえに, 経路 A に沿った仕事と経路 B に沿った仕事は異なる^{†217†218}. それでいて, 状態 2

^{†213} [例] 財布の残金 (内部エネルギー 1) が 50 円であるとする. 収入 (入熱) が 30 円, 支出 (する仕事) が 20 円ならば, 残金 (内部エネルギー 2) は, 式 (2.3) より,

$$U_2 = U_1 + Q_{12} - W_{12} = 50 + 30 - 20 = 60$$

となる (このような単純な例を馬鹿にすべきではない).

^{†214} 用語「過程」と「経路」の明確な使い分けができず, 困惑しているかもしれない. ここに深く迫らなくとも, 理解に大きな支障はでない. また, 書物によって定義が異なる.

^{†215} [数学] 表式 (2.6) はいささか難解にみえるので, この式を理解できなくとも, 熱と仕事为非状態量であることを (理由も含めて) 理解しておれば問題はない.

^{†216} [重要例] 財布の残金 (内部エネルギー) は状態量である. なぜならば, 財布を開けば, 収入 (入熱) や支出 (する仕事) によらず, 残金は 1 通りに対応するからである. 過去に借金を背負っても, 莫大な富を築いても, 現時点での保有金額が全てである. 残金は動かない. しかしながら, 収入 (熱) や支出 (仕事) は, 金額の “変化” を招くもの (動くもの) である. 内部エネルギー (残金) は状態量で, 熱 (収入) と仕事 (支出) は非状態量である.

^{†217} [数式で表現] 「過程 12」であっても, 経路は A, B, C などと無数に考えられる. 同じ過程であっても, おのおのの経路に沿った仕事と熱は異なる:

$$W_{12A} \neq W_{12B} \neq W_{12C} \neq \dots, \quad Q_{12A} \neq Q_{12B} \neq Q_{12C} \neq \dots \quad (2.7)$$

^{†218} [例] ダッシュを経路 A, 徒歩を経路 B と例示する. 仕事は経路に依存することは明白である. し

における状態量の一つである内部エネルギー U_2 は経路には依存しない。第一法則 (2.2) の観点から、疑問を感じないだろうか。

仕事と熱は、単独ではそれぞれ非状態量だけれども、仕事と熱の総和は状態量であることが理解できれば、この疑問は解消される。そもそも、(2.2) 左辺の $\Delta U = U_2 - U_1$ は状態量 (の差) であるのだから、右辺 $Q_{12} - W_{12}$ はひとまとめで考えると状態量である (さもなくば、等号不成立で矛盾する)。すなわち、 Q_{12} と W_{12} で連動して ΔU に反映されるのである。簡単な計算で理解しておこう^{†219†220}。

§ 2.3.2 微小量と有限量の表現と相互関係

「力学と同様に熱力学にも微分を導入する」と天下りに書くだけでは微分の恩恵など理解できないだろう。

何も変化が起こらない状態として、熱平衡状態を定義した。それにもかかわらず、変化するものとしての過程 (曲線) を定義したことに違和感を感じないだろうか。実は、微小な過程の積み重ねとして^{†221}、有限の過程を表現し、これによって曲線のあらゆる点で熱平衡が保たれているのである^{†222}。有限の変化ではなく微小な変化を導入するために、われわれは、微分の概念に頼ることとなる。

U_2 を限りなく U_1 に近づけるとする (すなわち $\Delta U \rightarrow 0$)^{†223}。このとき、状態

かしながら、新しい疑問点が生ずる: 仕事 W_{12} が違うのならば、式 (2.2) において、なぜ U_2 が同じなのか。[解答] その差を熱 Q_{12} が受け止めてくれるからである (眼に見えない熱が役立つ)。†219 を参照。

†219 [重要例] 第一法則 (2.2) において、状態量 $\Delta U = 40$ を保ちたければ、右辺も 40 となるように、

$$\Delta U = Q_{12} - W_{12} = \underbrace{60 - 20}_{\text{経路 A}} = \underbrace{150 - 110}_{\text{経路 B}} = \underbrace{40}_{\text{結果は同じ}}$$

入熱 Q_{12} とする仕事 W_{12} をさまざまに配分可能である。経路が変わり、仕事が増えたならば、その増加分は熱に反映可能なのである。熱と仕事はひとかたまりで状態量といえる。

†220 [お金] †219 において、状態量としての内部エネルギー変化 (財布の残金) とは、経路に依存しないことも定量的に理解できる。 $\Delta U = 40$ となるようなお金の使い道 (経路) は無数に存在するからである。

†221 [数学] 微小 (infinitesimal) と無限小は同義である。

†222 [補足] 熱平衡状態 (点) しか眺めないのならば、熱力学は無力極まりないだろう。なぜならば、点を打つことはできても、点と点の関係がわからないからである。すると、物理学としても工学応用上も、学ぶ意義などないといえる。

†223 [注意] この極限操作のために、差分記号 Δ を用意したといってよい。本講義は、微小の概念に数学的厳密性を求めない立場をとるのだから、この極限も、厳密な操作ではなく、形式的な極限と捉えてよい。

2 は限りなく状態 1 に近づき^{†224}, 微小量 (微分形) の熱力学第一法則は,

$$dU = d'Q - d'W \quad (2.8)$$

とかける. 左辺は内部エネルギーの微小変化^{†225}である. 右辺第 1 項は微小変化の間の微小な入熱, 右辺第 2 項は微小変化の間に行う微小な仕事^{†226}. 全ての項の大きさは微小である. 右辺の記号 d' は不完全微分とよぶことがある^{†227}. 実は, 熱力学 I は, 数学的には曖昧と “いうべき” ところ——微分係数ではなく, 微小量 (微分) を扱う点——がある^{†228†229†230}.

有限量 (2.2)(2.3) と微小量 (2.8) はどのような関係にあるのだろうか. 直観的には, 微分形 (2.8) を積分すれば (2.3) に帰着しそうであるが, 「しそう」で済ませず,

^{†224} [数学] $\Delta U \rightarrow 0$ なる極限すなわち微小変化を考える際に, 点 2 の座標 U_2 は, U_1 を座標にもつ点 1 (状態 1) に限りなく近づく. 一方で, W_{12} はこの極限に連動して $d'W$ という微小量に近づく (熱も同様).

^{†225} [数学] 微小変化とは, 一言でいえば, 限りなくゼロに近い変化である. もちろんゼロではない. ゼロならば変化は起こりえない (注意せよ. ゼロに収束する極限においてどうなるか考えてみよ).

^{†226} [重要補足] dU は微小 “変化” あるいは微小な “差” である. いっぽう, 熱 $d'Q$ と仕事 $d'W$ は, “微小量” や “微小熱 (微小仕事)” である (“微小変化” でも “微小差” でもない). 熱と仕事は非状態量なのだから, その大きさ如何によらず “変化しない”. 内部エネルギーが “わずかに変化した” 間に, 系に入る熱と, 系がする仕事, これらの大きさ (量) が微小という点が重要である.

^{†227} [補足] 熱と仕事という非状態量の微小量を表現するための単なる記号である. 状態量の微小変化に付ける d と区別する以上の意味はない. 現時点で深入りする必要性は低い. 記号云々よりも, 仕事と熱が非状態量であることを理解していることの方が 100 倍重要である. 実際, 書物によっては, d を使うものも Δ を使うものもある. 不完全微分という用語や, d' という記号を知らなくとも問題はない.

^{†228} [数学 1/3 (微分と微分係数)] 解析学 I で定義したのは, “微分” ではない. 以下の微分係数 (導関数あるいは微分商) である:

$$\frac{dy}{dx} \equiv \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{y(x + \Delta x) - y(x)}{\Delta x}$$

すなわち, 微小変化ではなく, 微小変化 “率 (割合)” である. これは有限量である (確かめよ). 力学も電磁気学も微分係数に支配された. これに対して, 熱力学で用いるのは, df という “微小量そのもの” であって, これを微分とよぶ (「 y を x で微分する」という表現は, むしろ話し言葉寄りである). 熱力学では微分係数は減多に扱わず, 微分 (微小量) とは熱力学でしか現れない数学概念といえる.

^{†229} [数学 2/3 (微分の定義)] 諸君は, まだ, 微分 df の定義を知らない点が重要といえる. 「形式的に df で割るではないか」と反論するかもしれないし, 「置換積分や変数分離形微分方程式で使ったではないか」と学んだように錯覚しているかもしれない. しかしながら, 実は, その定義はどこにも与えられていない (少なくとも, 解析学の履修範囲においては). これは, 学類 2 年生の範囲を超えているので (微分幾何, 微分形式, 多様体論), 数学的厳密性を求めることは得策ではない (興味があれば金川まで尋ねる). 本テキストでは, df のことを「 f の微小変化量」すなわち「限りなくゼロに近い f の変化量」と大雑把に意味づける.

^{†230} [数学 3/3 (全微分)] 現時点では, 微分 df のことを, 解析学 II で履修済の全微分 (total differential)

確かめねばならない。(2.8)の積分を実行する: 左辺は, 定積分 (definite integral) にしたがって, つぎのように計算できる^{†231}:

$$\int_1^2 dU = [U]_1^2 = U_2 - U_1 \quad (2.9)$$

さて, 右辺はどうすればよいのだろうか. 微小仕事 $d'W$ の積分など, われわれには不可能である^{†232}. そこで, ある状態量 (内部エネルギーなど) を状態 1 から状態 2 まで積分したとき, それに連動して, 非状態量も W_{12} に戻ると定義して (決めて) しまおう. これこそが, 不完全微分の定義といえる^{†233}:

$$\int_1^2 d'Q \equiv Q_{12}, \quad \int_1^2 d'W \equiv W_{12} \quad (2.10)$$

(2.8) に (2.9)(2.10) を適用すると, (2.2) へと帰着する (確かめよ)^{†234}.

問題 1. 微小変化の表現 (2.8) から出発して, 有限変化の表現 (2.2) と (2.5) を導け.

§ 2.3.3 有限と微小の意義と応用

微小変化の表現から有限変化の表現を導くことは, 定義 (2.10) を受け入れるならば可能である (問題 1). その一方で, 有限から微小を導くことは不可能である^{†235}.

$df(X, Y)$ と捉えることが得策であろう (f, X, Y は任意の状態量):

$$df(X, Y) = \frac{\partial f}{\partial X} dX + \frac{\partial f}{\partial Y} dY$$

全微分とは微分の一部であって, 厳密には同義ではない (熱力学 II で詳述). しかしながら, 熱力学 I の段階では, 微分と全微分を同一視したとしても, それによって理論展開が大幅に妨げられることはない. また, 完全微分方程式 (解析学 III) を引き合いに出すことも理解の促進に役立つだろう.

^{†231} 厳密には, 積分範囲を $\int_{U_1}^{U_2} dU = [U]_{U_1}^{U_2}$ と書くべきであるが, 熱力学の慣例にしたがって, 単に状態の番号 (1 や 2) で明示する.

^{†232} [数学] 解析学でも習っておらず, 定義もあいまい. この状況下で, 積分など望むべくもない.

^{†233} [数学] すっきりしないが, 記号 d' 自体あいまいなのだから, 定義するより仕方がない.

^{†234} [重要注意] $\int_1^2 d'W = W_2 - W_1$ は典型的な誤記である. われわれの知っている定積分ではなく, このような積分は不可能なのである. そもそも, W_1 と書かれたならば, それは点 1 (状態 1) で定義される状態量に他ならないが, 仕事は状態量ではないので矛盾する. [まとめ] 1 や 2 とは, 点 (特定の熱平衡状態) であって, 仕事は決して対応しない. 仕事は, 状態 (点) には依存せず, 経路 (曲線) に依存する.

^{†235} [復習] 有限変化の表式において, 曖昧であることに目をつぶりながら, 極限を適用して微分を導入したことを思い返そう. ここが曖昧だからこそ, (厳密な意味では) 不可能なのである. 感覚的

工学応用上、有限量の仕事や熱を求めることが重要であるが^{†236}、議論を進める上では、諸君も「力学」で実感したように、微積分という道具が強力な役割を果たす。この目的達成のために、微小変化を積分して有限変化を求めるという数学的基礎を作り上げた。この手順にしたがって、微小変化で議論を行い、最後に積分して、有限の(応用上有用な形として)熱や仕事を計算することが基本戦略である。

§ 2.3.4 微小変化は非状態量 [やや発展]

容積 V が状態量であるからといって、微小容積 dV も状態量であるといえるだろうか。実際、 dV を眺めると、これは微小変化(微小な長さの曲線)を与える意味において、非状態量^{†237}である。微小だとか有限だとかではなく、とにかく、点でないならば非状態量である。

微分形の第一法則(2.8)を“なんとなく”眺めていると、左辺は内部エネルギーだから状態量、右辺は非状態量(の差)に見えてしまう。すると、「状態量と非状態量が等号で結ばれてもよいのか」なる疑問が生ずる。これは、基本的だけれども重要な疑問であって^{†238}、左辺の U は状態量だけれども dU は非状態量であることさえ理解できれば、容易に解消する。実は、(2.8)の左辺もよく見れば非状態量であるがゆえに、等号で結ばれているのである。

では、有限変化の第一法則(2.2)において、 ΔU はどうか。これは状態量(の差)と述べた。曲線ではなくて、状態1の値と状態2の値の差だからである。ここから、微小変化(微小な長さの線としての“非”状態量) dU と有限変化(2点間の差としての状態量) ΔU の差異に十分に注意せねばならないことに気づく^{†239}。左辺 ΔU が状態量なのだから、それと等号で結ばれる右辺($Q_{12} - W_{12}$)も状態量でなければならない。 Q_{12} と W_{12} それぞれが非状態量であっても、ひとまとめ($Q_{12} - W_{12}$)と考えると状態量である。難しくはないが易しくもないことに気づくだろう。

問題 2. 孤立系 (§ 1.1.6) の保有する内部エネルギーは不変^{†240}である。これを、熱

な極限に頼るよりない。

^{†236} [応用] 微小な値など、そもそも、計算機で算出できない。役立たない。机上の空論にすぎない。

^{†237} [復習] 状態量は状態(点)依存量であって、経路(過程・曲線)には依存しない。一方、非状態量は経路(曲線)依存量である。

^{†238} [指針] 熱力学では、その数学的表現が比較的簡潔であるにもかかわらず、これに類する理解困難な箇所が多数あらわれるだろう。このような小さな疑問を常日頃から書き留めて、教員に尋ねてほしい。

^{†239} [注意] 特に初学者は、 dU と ΔU を同一視しがちである。この場合、確実に単位を落とす。

^{†240} [復習] 不変とは、一定あるいは定数という意味であって、決して、保存と等価ではない。相当数

力学第一法則に基づいて証明せよ。[証明] 孤立系ならば、系と外界の間で熱と仕事の授受がない。したがって、第一法則は、

$$dU = 0 \quad (2.11)$$

とかける。これを積分すると、次式をうる^{†241}：

$$U_1 = U_2 \quad (2.12)$$

したがって、孤立系の保有する内部エネルギーは一定である^{†242†243†244}。

§ 2.4 準静的過程 (quasi-static process)

過程の“途中”は、熱平衡状態にあるとは限らなかった (§ 1.4)。一歩進んで、理想的な過程として、つぎの性質を満たす準静的過程を導入する：

- (i) 過程の途中でも、つねに熱平衡が保たれる。
- (ii) 過程は無限に“ゆっくり”と進む^{†245}。

の学生が保存と一定を同一視している。「一定ならば保存」は正しいが、「保存ならば一定」であるとは限らない。

^{†241} [指針] 当たり前と思わずに、積分計算を自身で補完せよ。

^{†242} [補足] これも熱力学第一法則の 1 表現である。この結果を後に使うこととなる。

^{†243} [基礎] “孤立系ならば内部エネルギーが一定である”ことは正しい。しかしながら、内部エネルギーが一定であるからといって、孤立系であるとは限らない。命題「孤立系ならば熱と仕事の授受がゼロ」は正しいが、命題「熱と仕事の授受がゼロならば系は孤立」は誤りである。

^{†244} [指針] ^{†243} のように、細かな命題 (proposition) を設けて一つ一つを精密に丁寧に検証してゆくことが重要である。本講義では、高度な数学的概念は使わないし (熱力学 I の段階では、1 年次履修の解析学や線形代数すらほぼ使わない)、無機質な知識や公式の暗記も課さないが、このような厳密かつ精密な議論を基礎におく論理的思考力を涵養することは重要な目的であり、試験問題においても評価対象とする。

^{†245} [補足] 逆にいえば、無限大の時間を要するとイメージできる。しかし、“ゆっくり”とは、時間的あるいは空間的にゆっくりではなくて、状態や状態量がほんのわずかずつ (ゆっくり) 変化するという意味である。

§ 2.4.1 準静的仕事 $p dV$ の導出

系として気体を考え^{†246}, これがピストンの中に密封されているとする. ピストンを押したり引いたりすると, 気体は膨張したり圧縮される. いま, 系が外界へとする仕事を考えたいのだから, 気体の膨張に例示しよう.

「力学」で学んだように, 力が作用して変位が生ずるとき^{†247}, 力と変位の積として仕事が定義される. 系が状態 1 から状態 2 に至る過程 12 において, 系が外界にする (気体がピストンにする) 仕事 W_{12} を,

$$W_{12} \equiv F_{\text{in}} \Delta x \quad (2.13)$$

と定義する^{†248}. ここに, 位置 x の差分の Δx が変位を意味する. さらに, F_{in} は系が外界へと課す力であり, 逆に, 記号 F_{out} を外界から系に働く力とする (後出)^{†249}.

微小な過程の積み重ねによって有限の仕事を表現することが, 準静的過程を眺めることに他ならない (§ 2.3.2 で導入した微分と同様). そこで, 変位をゼロに収束させる極限 $\Delta x \rightarrow 0$ を考える. すると, (2.13) において, Δx は dx へ, W_{12} は $d'W$ へとそれぞれ漸近する (近づく)^{†250}. したがって, 微小仕事を

$$d'W = F_{\text{in}} dx \quad (2.14)$$

と書くことができる^{†251}.

準静的過程ではつねに熱平衡状態が保たれていることを要請する. これは,

$$F_{\text{out}} = F_{\text{in}} \quad (2.15)$$

^{†246} [補足] 必ずしも系が気体である必要はないし, 液体や固体であっても, 本項の議論は適用できる. 「系」という言い回しで議論を進めると, あまりにも抽象的なイメージを与えてしまうので, あえて具体的な「気体」を用いただけである. 応用としては, 自動車のエンジン (engine) のシリンダ (cylinder) などを思い浮かべるとよいだろう.

^{†247} [補足] 変形 (deformation) と変位 (displacement) を混同してはならない. とくに連続体力学 (continuum mechanics) [材料力学 (strength of materials) や流体力学 (fluid mechanics)] で重要となる.

^{†248} 厳密には, 力も変位もベクトルであるから (仕事はスカラー), 仕事は, 内積 $\mathbf{F}_{\text{in}} \cdot \Delta \mathbf{x}$ が正しい. 本資料では議論を簡潔にするため, 現象は 1 次元的であると仮定する.

^{†249} [補足] F の添え字の in は内部の気体の意味で, out は外界の意味でつけた.

^{†250} [数学] 前者も後者も (数学的には) 形式的な極限である. とくに, 後者の d' にはその微分記号自体に厳密な定義を与えていないがゆえに, よりいっそう形式的な極限操作といえるが, 致し方ない.

^{†251} [重要] 有限仕事 (2.13) を介さずに, いきなり (2.14) から出発しても問題はない (はじめは慣れないだろうが).

の成立を意味する^{†252}. 力のつり合い (2.15) が成立していても, 静止していれば, それは静的といえる. また, $F_{\text{in}} \gg F_{\text{out}}$ のように, 力のつり合いが成立しない過程は, 動的といえる^{†253}. 準静的とは, 静的を保ちながら, 動的の特性を併せ持つ過程を意味する.

ピストン内の気体に注目すると, 気体の圧力 p の定義にしたがって, 力 F_{in} を

$$F_{\text{in}} = pA \quad (2.16)$$

とかける (確認せよ). ここに, A はピストンの断面積 (cross-sectional area) である. 上式 (2.16) を仕事の定義 (2.13) に代入すると,

$$d'W = pAdx = p dV \quad (2.17)$$

をうる. ここに, V は容積であり, すでに上式 (2.17) において

$$dV \equiv Adx \quad (2.18)$$

と定義した. dV は容積の微小増分 (微小容積) である^{†254†255}.

§ 2.4.2 導出の方針と方法のまとめ

重要な注意を列挙する:

- (i) 例年, 「準静的過程では力 F や圧力 p が一定」という誤記が相当数挙げられる. 準静的過程とは, 系の力と外界の力が釣り合っていれば, 一定ではなくともよい. すなわち, 気体の圧力 (系が外界へと課す力) が 100 からじわじわと 120 まで上昇してゆくにつれて, 外界が系へと課す力も 100 から 120 ま

^{†252} [補足] (2.15) の成立を “力学的” 平衡というが, “熱” 平衡とは異なる (熱平衡と混同しては, 元も子もないので, 用語は知らなくてもよい). むしろ, Newton の運動の第三法則 (作用・反作用の法則) をイメージするほうがよいかもしれない (断言しなかったのは, 金川も, 残念ながら, この例示が適切か否かの確信を得ていないからである).

^{†253} [応用] 現実の過程は, 全て, 動的であるといってよい. 爆発を想像しよう. 力のつりあいが成立するはずもない. $F_{\text{in}} \gg F_{\text{out}}$ でピストンを吹き飛ばすに違いない. このような複雑怪奇な非平衡現象を机上で扱えるはずがないのだが, それでもなお, 「爆発前後の熱平衡状態だけに着目」するならば, 過程が準静的ではないにもかかわらず, 熱力学自体は適用できるのである.

^{†254} [基礎] 簡単な図を描き, $dV = Adx$ の成立を理解せよ.

^{†255} (2.18) の両辺が微小であること, すなわち, 右辺が, $Adx = (\text{有限量}) \times (\text{微小量}) = (\text{微小量})$ であるがゆえに, 左辺と右辺はともに微小量となり, それゆえに等号で結ばれており, 矛盾はないことに注意せよ.

で連動してじわじわ上昇すればよいのである^{†256}. 力が一定なのではなく、力がつりあうことこそが準静的過程の本質である^{†257†258}.

- (ii) 「仕事 $d'W$ が非状態量なのに、右辺の圧力 p と容積 V が状態量なのは矛盾しないか」とは、基本的だけれども重要な疑問である。これを以下で解消する: 左辺の $d'W$ は非状態量, 右辺の状態量 p と V はともに状態量だが, dV は点ではないから (微小な曲線) 非状態量である。したがって, 積 $p dV$ は非状態量である。無数にある記号のうち, 「♠♠ は状態量で♡♡ は非状態量」と網羅的に整理しておくことが重要なのではない。1つ1つの記号が状態量か否かを“その場で判断”する作業をとおして, 左辺と右辺が等しくないのにもかかわらず, 等号で結ばれている誤った数式を自身で訂正することが可能である。このような見直しを可能にしてくれるのは, 熱力学の理論体系が首尾一貫しているからに他ならず, これこそが重要なのである^{†259}.
- (iii) 準静的過程にここまでこだわる理由はどこにあるのか。風船を膨らませたり, お湯を沸かしたり, ふつう過程は急激に行われる (準静的ではなく非平衡な過程)。すると, 過程の瞬時瞬時において熱平衡状態に戻ろうとすることがわかっている (熱力学 II)。この戻ろうとする過程は, 複雑怪奇であるがゆえに, 数式で扱うのは難しい。これを避けるべく, 過程の瞬時瞬時を状態量で表現できるように, 熱平衡の成立を仮定するのである。状態量とは, 巨視的に (熱力学的に) 制御しやすい強力な道具だからである。
- (iv) 力のつりあいの式 (2.15) は, 系が外界にする仕事を導くためならば不要であったが, 外界が系にする仕事を導くためには極めて重要な道具となる (問題 4)。

本講義の以降の部分で扱うのは, 全て, 準静的な熱力学である^{†260}。

基礎 6. 準静的過程とは何を仮定しているのか。理解したことを自身の言葉で説明

^{†256} [重要] 「じわじわと」でなければ, それは準静的ではありえない。理由を考えよ。

^{†257} [基礎] この意味で, そもそも, 熱力学の守備範囲ですらない。既習の「力学」の知識で十分に理解できる (圧力を引き合いに出す必要すらないのである)。

^{†258} [応用] そもそも, 圧力が一定な過程しか扱えないのならば, 熱力学など無力極まりない。自動車のエンジンの熱効率や仕事など扱えるはずもなく, 物理学としてはもちろん, 工学を目指すわれわれが学ぶ意義すらなく, 道具になどなりえない。

^{†259} [注意] 同じ意味で, 左辺と右辺の次元 (単位) が異なるにもかかわらず, 等号で結ばれているといった, ありえない答案も例年見受けられる。人間には計算ミスはつきものである。1つ1つの場で地道な確かめを行うより近道はない。

^{†260} [注意] 当面は, いちいち「準静的ならば…」のようにくどく注意を与える。

せよ。つぎに、上式の誘導過程の細部までを丁寧に理解し、それを、一切を参照することなく、自身のノート等に再現せよ^{†261}。

問題 3. 仕事の定義から出発して、(2.17) を導け。

問題 4. 準静的過程において、外界が系にする仕事 $d'W = -p dV$ を導け。ただし、(2.17) に負号をつけるのではなく、(2.14)[あるいは(2.13)] に対応する式から出発せよ^{†262}。[ヒント] (2.15) を利用して、圧力 p を組み入れよ。

§ 2.5 p - V 線図と仕事

仕事という、強力かつ有用な情報を与えてくれる p - V 線図を導入する。

§ 2.5.1 仕事の積分

熱平衡状態 1 から 2 に至る準静的な過程に対して、準静的な微小仕事 (2.17) の両辺を定積分する^{†263}。有限の仕事 W_{12} の定義式 (2.10) に (2.17) を代入すると、

$$W_{12} = \int_1^2 p dV \quad (2.19)$$

となる^{†264†265}。しかしながら、現時点では、右辺の積分を計算することはできない。 p が V にどのように依存するか、すなわち、 p がどのような関数かがわからないから、定積分を実行できない。このままでは、応用上重要な量である仕事 (左辺) を知ることができないという意味で、式 (2.19) を役立たないと批判してもよい。

準静的仕事の積分計算を具体的に実行するためには、 p の関数形を与える必要がある。今の段階では、系に何の仮定も課していないのだから、抽象的表現しか得

^{†261} [指針] $d'W = p dV$ の由来に関して、このような細部まで説明を与えている書物はほとんどないが、それは何を意味するのか。決して、著者の記述が不十分であるとかいい加減なのではなく、このような説明を、読者が自力で補完することを期待されていると受け取るべきなのである。大学の書物とは、そもそも教科書ですらない。たとえ、まえがきに対象読者が述べられていても、対象を大学生に限定しない専門書であることを注意しておきたい。そのような姿勢で、一行一行を丹念に読み解き、補完すべきものである。その意味で、本講義資料の脚注や演習問題の解答などは、本来は、読者が自身で調べ、考えて、自分でつくるべきものといえる。

^{†262} 昨年度の中間試験で出題したが、最も不出来な問題であった。

^{†263} [用語] 本資料では、式 (2.17) すなわち準静的過程における仕事を「準静的仕事」とよぶ。

^{†264} 定積分の範囲は、やはり、 $[V_1, V_2]$ とは書かずに、 V を省略して $[1, 2]$ と書く。これを、[状態 1, 状態 2]、すなわち、体積 V に限らず、ある状態に対応する全ての状態量と捉えてよい。

^{†265} 当たり前と思うかもしれないが、積分して丁寧に確かめよ。

られないのは当然の帰結ともいえる^{†266}。とくに § 5 において、準静的仕事を具体的に計算することとなる (理想気体を例示する)。

§ 2.5.2 p - V 線図という幾何学的な仕事算出法

式 (2.19) の左辺の仕事 W とは, p - V 平面内において, 曲線 $p = f(V)$ と V 軸で囲まれた面積を与える^{†267}:

$$W = \int_1^2 p(V) dV \quad (2.20)$$

縦軸に p を, 横軸に V をとった平面を, p - V 線図^{†268} とよぶ。たとえ積分計算ができなくとも (あるいは積分計算の検算の意味で), 幾何学的手法に頼って, 仕事を計算可能とする強力な道具である。

問題 5. 圧力 p が容積 V に依存しない場合, すなわち圧力が定数 p_0 である場合を考える (定圧過程)^{†269}。容積が V_1 から V_2 まで膨張するとき, 系が外界にする仕事は, p - V 線図において長方形で表されて幾何学的に計算できる。(i) 仕事が $p_0(V_2 - V_1)$ となることを計算によって示せ。(ii) 幾何学的に (i) を示せ。(iii) 図中に仕事を表す面積を描きこめ。

[(i) の解答と補足^{†270}] 式 (2.19) はこのままでは役立たないと述べたが, それでも, もし p が一定値 (定数) p_0 という特殊な状況があるならば^{†271}, 準静的仕事 (2.19)

^{†266} [指針] 逆に, 多数の具体的な仮定を持ち込んでいるのに, あまりにも抽象的な結果が得られたり, あるいはその逆に対峙したときには, 自身の思考や計算過程を批判的に眺めることで, 自身の誤りを自身で正すことができるはずである。

^{†267} [比較] つぎの定積分と見比べよう (板書の図も参照): 解析学で学んだように,

$$S = \int_{x_1}^{x_2} y(x) dx$$

は, x - y 平面内の定義域 $x_1 \leq x \leq x_2$ において, 曲線 $y = f(x)$ と x 軸で囲まれた面積 (area) を与える。[補足] この定義域を $[x_1, x_2]$ と書いてもよい。なお, この定義域に対応する値域は, $[y_1, y_2]$ あるいは $[y_2, y_1]$ である (あるいは, と書いたのは, y_1 と y_2 の大小関係が不明だからである)。

^{†268} [用語] 圧力 p を “示してくれる” 意味で, 示圧線図 (indicator diagram) とよばれることもある。

^{†269} [用語] 圧力が一定の過程を, 定圧過程あるいは等圧過程 (isobaric process) という。「定圧」と「等圧」に異なる定義を与える書物も稀にあるが, 本資料では定圧と等圧は同義とする。

^{†270} [指針] 問題の解答は, 淡々と述べるのではなく, 意義や考え方の道筋をも含めて述べるので, 適宜, 取捨選択して利用されたい。

^{†271} [数学] 一定値という意味合いのとき, 慣例にならって, 一定をにおわせる下添え字ゼロをつける。

はつぎのように計算できる^{†272}:

$$W_{12} = p_0 \int_1^2 dV = p_0(V_2 - V_1) \quad (2.21)$$

§ 2.6 熱機関とサイクル

熱機関 (heat engine) あるいはサイクル (cycle) とは^{†273}, 系の状態が変化し, 再び元の状態に戻る過程を指す. すなわち, 状態 1 (始点) と状態 2 (終点) が同じ過程を意味する. p - V 線図において, サイクルは閉曲線 (closed curve) を描く.

§ 2.6.1 サイクルにおける状態量

1 周すれば元に戻るのだから, 始点と終点の間で, 状態量の変化はゼロである. いいかえれば, サイクルならば始点の状態量と終点の状態量は等しい^{†274}.

§ 2.6.2 第一種永久機関

自動車のエンジン (系) が, 燃料 (入熱) なしに永久に動き続ける (仕事^{†275} をする) とすれば, われわれがすべきことなど何もないだろう. このような熱機関を, 第一種永久機関 (perpetual motion machine of the first kind) とよぶ^{†276}.

^{†272} [注意] むろん, このような簡潔かつ簡単な状況は限られており, 机上の空論ともいえるだろう.

^{†273} [応用例] 後半の講義の主題となるが, 定義のみ与えておく. Carnot (カルノー) サイクルが最重要であるが, 工学応用にも簡単に触れておこう: ピストンエンジンとしては, 内燃機関 (ストロークのようなもの. 定義は別にある) は, ガソリンエンジンの Otto サイクル (定容加熱. 火花点火機関), ディーゼルエンジンの Diesel サイクル (定圧加熱. 高温高圧空気中への燃料噴射による自着火), 高速回転ディーゼルエンジンの Sabathé サイクル (定容と定圧の組み合わせ, 2 段階燃焼) が挙げられる. 外燃機関 (お風呂のようなもの. 定義は別にある) は, 最近注目を浴びている, スターリング (Stirling) エンジンが挙げられる. また, ガスタービンの Brayton サイクル (定圧受熱・放熱. 空気を, 圧縮機, 燃焼器, タービンへと順次通過させ, 動力を取り出す). 蒸気原動機の Rankine サイクル, エアコンや冷蔵庫などの冷凍サイクル. ほかに枚挙に暇がない (熱力学 II, 熱工学, エネルギー機器学などにおいて学ぶ).

^{†274} [基礎] サイクルならば, この性質は, いかなる状態量にも (圧力, 容積, 絶対温度, 内部エネルギー以外でも) 適用できることを強調しておく.

^{†275} [応用] ここでは, 応用上の意味で, 仕事というよりも, 仕事率あるいは動力 (power) とよぶ方がよいだろう.

^{†276} [発展] 第二種永久機関とよばれるものもある (後半の講義).

第一種永久機関は、残念ながら理想に過ぎない。これを直観的に理解するのではなく、論理的に証明しよう^{†277}。道具はむろん第一法則 (2.8) 以外にありえない。

問題 6. 第一種永久機関が存在しないことを、第一法則を (数式を) 用いて証明せよ。[証明] (i) 外界からの入熱はゼロである。 (ii) サイクルゆえに、状態量である内部エネルギーの変化はゼロである。 (iii) 熱力学第一法則 (2.8) から、仕事を考察すると、

$$W = 0 \quad \text{あるいは} \quad d'W = 0 \quad (2.22)$$

をうる。ここで (i) と (ii) を使った。[結論] 仕事は一切取り出すことができない^{†278}。外界からの熱の供給なしに、仕事を得ることができて、系は永久に動き続け、われわれが何も不自由しない——それは理想にすぎないことを、式 (2.22) が教えてくれた。

§ 2.7 エンタルピー

まず定義を述べる。内部エネルギー U と容積と圧力の積 pV の和が^{†279}、エンタルピー H である：

$$H \equiv U + pV \quad (2.23)$$

右辺はすべて状態量であるから (復習せよ)、エンタルピーも状態量である。

基礎 7. pV の次元が U と等しいことを確認せよ^{†280}。

^{†277} [指針] たとえ、感覚的な理解であっても、それは、自身の理解とくにイメージを促進するだろう。しかしながら、他者に対しては何の説得力もない。数学という世界共通言語を使って証明されてはじめて、客観的情報を提示して、「永久機関は存在する」と豪語する者を論理的に正すことができる。

^{†278} [指針] 本設問の場合、第一法則のうち、微小変化 (2.8) と有限変化 (2.2) のいずれを用いても証明できる。簡単と軽視せずに、論理的に理解しておくべきである。

^{†279} [重要注意] $p dV$ ではなくて pV であることに注意せよ (そもそも、有限量 U に微小量 $p dV$ を足しても、ほんのわずかの誤差に過ぎないので、 $U + p dV$ なる状態量を定義する意味すらない)。 pV と $p dV$ を決して混同してはならない (微小か有限かの区別が習慣付いていれば、間違ふことはありえない)。

^{†280} [注意] 熱力学に限らず、次元が違うものを足し引きしてはならない。また、等号で結ぶときに、左辺と右辺の次元が等しいのかには常に気を配らねばならない (言えば簡単だが、いざ試験を行うと相当数の誤答がある)。

§ 2.7.1 エンタルピーの意味

本項の記述は直観的なものを含むので、現時点で理解できなくとも問題ない^{†281}.

エンタルピー (enthalpy) とは、熱関数ともよばれ、エネルギーの一種である (練習 7)^{†282}. 物質の流入や流出を伴う系において^{†283}, 気体が流れているとする. ある状態 (点) を指定すれば, 状態量として内部エネルギー U が対応する. しかしながら, その点のエネルギーは実は U だけではなく, 流れてくる気体が持ち込むエネルギーがあり, これが pV で与えられる^{†284}. pV は動くエネルギーと捉えてよい^{†285}. 一方で, U は動かないエネルギーといえる. これらをひとまとめに考えたものがエンタルピー H である^{†286}:

$$H(\text{エンタルピー}) = U(\text{動かないエネルギー}) + pV(\text{動くエネルギー})$$

エンタルピーは, 熱力学に限らず, 水や空気における流れや熱の移動を扱う上で至

^{†281} [方針] 定義したばかりのエンタルピー (2.23) に物理的意味を見出したがるのが人情だが, 必ずしも, これに興味をよせない学習法があってもよい. なぜならば, この後の議論や式展開は, たとえエンタルピーの意味を知らなくとも理解できるからである. むろん, 物理的意味を知る方が, 理解を促進する上に興味も湧くだろう. エンタルピーの記述は, 書物によって大幅に書き方が違うことも, このような脚注を設けた理由であり, 熱力学 I の時点でどのように意味づけるかは, 実は金川も悩んでいる. 熱力学 II において, エンタルピーに確固たる物理的意味のみならず数学的役割をも見出すので, 我慢のできる者は, エンタルピーの意味を求めることを後回しにしてもよいだろう.

^{†282} [用語] ギリシャ語で“暖める”を意味する. 語感が似ているが, エントロピー (entropy) とは全く異なる. エントロピーはエネルギーではない (後半の講義).

^{†283} [補足と例] 開いた系 (open system) とよばれ, ジェットエンジン (jet engine), 絞り弁 (throttling valve), タービン (turbine), 圧縮機 (compressor), 管路 (pipe) やダクト (duct), 熱交換機 (heat exchanger) などが例示される (熱工学やエネルギー機器学などで学ぶ). 閉じた系の逆である.

^{†284} [詳細] 準静的仕事 $p dV$ と pV は何が違うのだろうか. 容積の微小変化 (非状態量) dV ではなく, 容積そのもの (状態量) V の流入 (圧力 p による押し込み仕事) を考えるのである. 状態量としてのエンタルピーを作るのだから, 状態量で考える, こう捉えてもよい. 流れているのだから, 容積の変化は微小ではありえず, 大変形であるがゆえに, V であると捉えてもよい (本脚注は厳密性よりもイメージを重視している). 外界と系の力のつりあいを保ちながら (すなわち準静的に), 圧力 p で有限容積 V を流入させるのである. ゆえに,

$$Fx = pAx = pV \quad (2.24)$$

と結論づけられる [Fx の時点では仕事だが, pV の段階ではエネルギー (状態量) とイメージしてみよ].

^{†285} [注意] とくに工業熱力学 (機械工学の熱力学) では, これを, 流動仕事 (flow work) や排除仕事 (eliminate work) とよぶこともあるが, 金川個人はこれらの用語を好まない. なぜならば, pV は状態量であるのに, 仕事とついているがゆえに, pV を非状態量と安直に勘違いする学生が現れかねないからである.

^{†286} [例] U を貯金 (動かない), pV をボーナス (動く) と捉えるとよい. ついでながら, 微小なお金 $p dV$ は時給とでもいうべきだろう.

るところに現れる状態量であり、その理解はとくに工学応用上重要である^{†287}.

§ 2.7.2 状態量の積の微分演算

熱力学では、以下で導入する微分演算を多用する。熱力学 I では、状態量の微分 df に厳密な数学的定義は与えないと述べた^{†288}。そこで、状態量 f と g の積 fg の微分に対して、次式の成立を要請 (定義) する:

$$d(fg) \equiv f dg + g df \quad (2.25)$$

すなわち、形式的に積の微分の公式を適用してよいと定める^{†289†290}。さっそく、(2.25) を用いて、エンタルピー H [式 (2.23)] を微分しておく (導いてみよ):

$$dH = dU + d(pV) = dU + p dV + V dp \quad (2.26)$$

これは、単に H の微小変化を考えているだけであって、この段階では「第一法則とは何の関連もない」無機質な数式といえる。

§ 2.7.3 第一法則のエンタルピーによる表現

準静的過程に対する第一法則

$$dU = d'Q - p dV \quad (2.27)$$

^{†287} [補足] 純粋物理学としての熱力学においては、エンタルピーをさほど強調しないようにも見受けられるが、工学においては重要である。航空機やロケットエンジンなど、とくに高速流れ (超音速流れ: supersonic flow) の力学 (圧縮性流体力学) において、エンタルピー抜きに議論は不可能である (3 年次の気体力学や燃焼工学などで多用する)。

^{†288} [復習] 力学のように “微分係数” (あるいは、微分商、導関数) ではなく、微小量としての “微分そのもの” を扱うことが熱力学の特徴であると述べた。

^{†289} [数学] これは、積 (product) の導関数の公式ではないが、熱力学 I の範囲では同一視してよい (正しいことは判明済であるのだが、既習の数学の範囲を超えている)。事実、^{†290} をみると、この同一視の正当性を理解できる。

^{†290} [数学] 関数 pV とは、 p と V に依存することは当たり前といってよい。したがって、 $pV(p, V)$ とみなせる [見づらいならば、 $pV \equiv f = f(p, V)$ と書く]。そこで、解析学 II で学んだ全微分 (total differential) を使う:

$$d(pV) = \left(\frac{\partial pV}{\partial p} \right)_{V=\text{const.}} dp + \left(\frac{\partial pV}{\partial V} \right)_{p=\text{const.}} dV = V dp + p dV$$

なお、独立変数が 2 つであることは熱力学の前提である (証明不可能。熱力学 II で詳述)。

を出発点とする。式変形の方針は (2.27) から dU を消去することにある^{†291}。第一法則 (2.27) に含まれる微小変化 dU は, (2.26) を少し変形して,

$$dU = dH - p dV - V dp \quad (2.28)$$

とかける^{†292}。これを, 第一法則 (2.27) に代入して, 両辺から $-p dV$ を消去すると,

$$dH = d'Q + \underbrace{V dp}_{\text{注意}} \quad (2.29)$$

をうる (導いてみよ)。本資料では, これを「エンタルピー型の熱力学第一法則」と名付ける^{†293†294}。

これに対して (2.27) すなわち

$$dU = d'Q - \underbrace{p dV}_{\text{注意}} \quad (2.27)$$

を「内部エネルギー型の熱力学第一法則」とよぶ^{†295}。右辺第二項の差異に注意せよ。

問題 7. 準静的過程における第一法則の「内部エネルギーによる表現」(2.27) を, 「エンタルピーによる表現」(2.29) に書き換えよ。

^{†291} [意図] 式変形の動機は, 内部エネルギー U がわかりにくい (求めづらいあるいは測りづらい) ときに備えて, U に頼ることを避けて, H という同種のエネルギーにすがるように整備することにある。すなわち, H を得てから, U を計算するのである:

$$\underbrace{U}_{\text{未知}} = \underbrace{H - pV}_{\text{既知}}$$

これは動機の 1 つにすぎず, 物理的というよりも数理的な動機といえるだろう。

^{†292} [重要] この式に物理的な意味はないといってよい。単に, エンタルピーの定義を微小量で考えただけだからである。それでもなお, 式に何らかの意味づけを望むのならば, エンタルピーの定義の意味に立ち戻れば, 何かを見出せるだろう。

^{†293} 名称にはこだわりすぎなくともよい。いちいち「熱力学第一法則を内部エネルギーの代わりにエンタルピーで表現した数式」のような, くだくて冗長な言い回しを避けるためでしかない。

^{†294} [重要] 式 (2.28)(2.29) の決定的な違いは, 第一法則を取り込んでいるか否かである。前者は無機質な数式 (数学) にすぎないが, 後者はエネルギーの保存 (物理) という物理的意味を有する。保存則を取り込んでいるか否かは極めて重要である (§ 0)

^{†295} [指針] 名称を覚える必要はない。そうではなく, 式を導き, 理解し, “自然に” 覚えよ。

問題 8. 準静的過程に限らない任意の過程に対して成立する次式を導け:

$$\Delta U = \Delta H - \int_1^2 p dV - \int_1^2 V dp \quad (2.30)$$

[方針] 式 (2.28) を, 熱平衡状態 1 から熱平衡状態 2 まで定積分すればよい. (i) 準静的の仮定は置いていないし, (ii) 熱力学第一法則すら用いていないことが重要である^{†296}. 差分記号 Δ は, 状態 2 における状態量から状態 1 における状態量を引く演算を意味する^{†297}

§ 2.8 定圧過程と定容過程

導いたばかりの, 準静的過程に対する熱力学第一法則

$$d'Q = \underbrace{dU + p dV}_{\text{ひとまとめに書いた}} = dH - V dp \quad (2.31)$$

を眺めながら, 2つの特殊な場合を考えよう:

- (i) [定圧過程] 大気圧下での空調のような, 圧力が一定に保たれる過程ならば, $dp = 0$ だから,

$$d'Q|_p = dH \quad (2.32)$$

をうる^{†298}. 有限量で書き改めるべく, 状態 1 から 2 まで定積分する:^{†299}

$$Q_{12} = \Delta H (= H_2 - H_1) \quad (2.33)$$

^{†296} 「第一法則を使わねばならないのではなかったのか」と思うかもしれない. (2.28) の各記号に物理的意味を与えないならば, 単なる無機質な数式でしかない. この意味で, 本問題は, 熱力学ではなくて数学の問題と捉えてもよい.

^{†297} [補足] 以後, 特段に注意は与えない.

^{†298} 添え字 p は $p = \text{const.}$ の意味である. 後述する.

^{†299} [指針] 工学応用上, 微小な熱量など役立たないし, そもそも数値が計算できるはずもない. 決して, なんとなく積分しているのではなく, 役立するために積分しているのである.

(ii) [定容過程]^{†300} 酸素ポンベのように、容積が一定の場合は、 $dV = 0$ だから、

$$d'Q|_V = dU \quad (2.34)$$

をうる。状態1から状態2まで積分すると、次式をうる：

$$Q_{12} = \Delta U (= U_2 - U_1) \quad (2.35)$$

意味するところを日本語でまとめておこう。準静的な過程において、

(i) 定圧過程ならば、系への入熱はエンタルピーの増加量に等しい。

(ii) 定容過程ならば、系への入熱は内部エネルギーの増加量に等しい。

こう書くと、定圧と定容、 H と U の対称性に気づくだろう。定圧過程におけるエネルギー（すなわち内部エネルギーの代替）、これこそが、§ 2.7であやふやにしたエンタルピーの物理的意味と工学的役割（の1つ）である。

われわれが究極的に知るべきは何であろうか。内部エネルギーやエンタルピーのような、いかにも“わかりにくそうな”状態量ではない。一般市民でも知っている熱量や仕事こそが役立つといってよい。(2.33)(2.35)は、きちんとこの欲求を満たしている^{†301}。

(2.32)(2.34)のように熱力学は添え字に支配されるので、注意しておこう^{†302†303†304}。

^{†300} [用語] 定積, 等積, 定容, 等容などの諸表現があるが, 本資料では全て同義とする (書物によっては使い分けるものもある)。

^{†301} [発展] さらにいえば, (2.33)(2.35) 右辺の内部エネルギーやエンタルピーを, 圧力や温度などで表現できれば, なおのこと便利であろう (後述)。

^{†302} [添え字と変数固定] 添え字の変数 x は, その変数を固定することを意味する:

$$f_{x=\text{const.}} \equiv f_x \quad (2.36)$$

熱力学特有の記号であり, 単に, 添え字の表現を簡潔にする以上の意味はない。むしろ, “= const.” を省略したくなければ, その都度書けばよい。

^{†303} [添え字と導関数 (主に熱力学 II で多用する熱力学特有の表記)] 独立変数 y を固定した偏導関数 $\frac{\partial f(x, y)}{\partial x}$ の分子 $f(x, y)$ の表現を簡潔にする意味で, 引数 (x, y) を明示するのではなく $\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y$ のように, 右括弧の外の下添え字に, 独立変数が何かを明示する。いずれの表記においても, 独立変数 y は固定されている (確認せよ)。わからなければ, 解析学 II で履修済みの偏微分の定義を復習せよ。むしろ, 表記の簡潔さ以上の意味はなく, 両表記は数学的には等価である。“独立変数が何かを伝える”という本質を見失わなければ, これに従わなくともよい。熱力学 II で詳述するが, 先取り学習者を想定しての脚注である。

^{†304} [注意] ^{†302} や ^{†303} は, 物理学や工学における一般的な表記ではないが, 熱力学のほぼすべての書物はこの表記にしたがう。単に, 表記を簡潔にする以上の意味はないので, いま全てを覚えよ

問題 9. 準静的過程に対する熱力学第一法則から出発して^{†305}, (2.33)(2.35) を導け.

§ 2.9 計算問題とその解法

現時点では, まだ, 計算問題を解くための道具はほとんど揃っていないが, 導出した公式に数字を代入しながら, 具体的な数値を求め, それをイメージすることで深い理解を目指そう^{†306}.

—— 計算問題を解く際の注意すべき点 ——

- 大原則は, 必ず, 熱力学第一法則を出発点とすることにある.
- 等号で結ぶ際には, 左辺と右辺の次元が等しいかにつねに気を配る (証明問題ならば, 左辺と右辺がともに状態量か否か, とともに微小量か否かの検討も重要).
- 式変形の最中に数値を代入すると, つまらない計算ミスによって水の泡となるので, 厳禁である. 数値を代入するのは一番最後である. 式変形を終えて, 各記号に数値を代入し, 単位をも確認するのである.
- J や K などのイメージしづらい単位は, kg や C° などに換算して日常生活と対応づけよう. これによって, 計算ミスは大幅に防ぐことができる.
- 必要な公式は, すべて導いてから用いよ. むしろ公式を導きながら, あるいは導出過程を振り返りながら, 数値を代入することが望ましい.

問題 10. 温度が一定の過程^{†307}において, 圧力 p と容積 V のあいだに,

$$pV = \text{const.} \quad (2.37)$$

うとせずとも, その都度確認すればよい.

^{†305} [復習] 強調し続けているが, このように, 必ず第一法則を用いることを忘れてはならない. 第一法則を使わないとは, § 0 で述べたように, エネルギーの不自然な変化を許すことを意味する (系に仕事を加えたのに, 内部エネルギーが減少する, など).

^{†306} 圧力も容積も温度もわれわれに身近な存在であるので, 日常生活の感覚と物理を対応づける意味で, 計算問題にも価値はある. しかしながら, イメージしにくい内部エネルギーは例外といえる. このように, 熱力学の計算問題は, 理解が深まる場合と, 単なる電卓の叩き方の練習に終止する場合に二極化されるので, 注意を要する (闇雲に多数の演習に取り組むことはすすめない).

^{†307} [用語] 等温過程 (isothermal process) とよぶ (§ 5).

が成立し、かつ、内部エネルギー U に対して、

$$U = \text{const.} \quad (2.38)$$

も成立する気体を考える^{†308}。熱平衡状態 1 において、圧力が p_1 、容積が V_1 であった気体を、圧力が p_2 になるまで準静的に圧縮し、気体は熱平衡状態 2 に至った。

- 1) 状態 2 における気体の容積を求めよ。問題文中の記号だけで表現せよ。
- 2) p_1 と p_2 の大小関係を不等式で表現せよ。理由も記せ。
- 3) 式 (2.37) 右辺の定数を、 p_1 と V_1 を用いて決定せよ。
- 4) 過程 12 において、外界から気体に「された」仕事を求めよ。
- 5) 圧縮に伴い、外界と気体のあいだで熱の交換がなされた。熱は、外界から気体、気体から外界、どちらへ移ったか。その量も含めて答えよ。
- 6) $p_1 = 1 \text{ atm}$ ^{†309}, $V_1 = 1 \text{ l}$ ^{†310}, $p_2 = 3 \text{ atm}$ のとき、4) と 5) の数値を計算せよ。単位は J で答えよ。なお、 $1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$, $1 \text{ l} = 10^{-3} \text{ m}^3$, $\ln 3 = 1.1$ とする^{†311}。

問題 11. 大気圧下^{†312} p_0 [Pa] において、質量 m [kg]^{†313}、比容積 v_1 [m^3/kg] の水に、 Q_{12} [J] の熱を加えて準静的に膨張させた。すると、水の全てが水蒸気^{†314} に変わった^{†315}。変化前 (水) を熱平衡状態 1、変化後 (水蒸気) を熱平衡状態 2 とする^{†316}。

^{†308} [補足] このような気体を理想気体といい、(2.37) を Boyle の法則 (§ 3 で詳述)、(2.38) を Joule の法則とよぶ (熱力学 II で詳述)。いま覚えなくともよい。

^{†309} [補足] 1 気圧のことを 1 atm といい、101325 Pa に等しい (覚えなくてよい。それよりも、この数値を知らずとも解答できることを確かめよ)。

^{†310} [基礎] $1 \text{ l} = 1000 \text{ cm}^3$ は一般常識といえるが、覚えなくても試験では困らない。将来的に恥をかく恐れはあるが。

^{†311} [重要] 本資料では、記号 \ln は Napier 数 e を底とする自然対数、記号 \log は 10 を底とする常用対数とする。数学とは異なり、物理学においては、記号 \ln と \log の定義と使い分けが、書物や科目によって異なることが多い。しかし、単に、底が何かをその都度確かめればよいだけである。

^{†312} [重要] これを“定圧過程”と訳することが最重要である。難しいのは、このような解釈だけであるといってよい (試験においては注釈を与える)。事実、大気圧にさらされているならば、それは定圧に他ならない。

^{†313} [重要] SI 単位系では、g ではなく kg を当たり前のように使うことに注意を要する。念のため、本問では単位を付すが、以後、省略するので自身で補完されたい。

^{†314} [補足] この水を飽和水、蒸気を飽和蒸気とよぶことがある (熱力学 II)。

^{†315} [発展] むろん、理想気体 (§ 3) とは限らないことに注意せよ。

^{†316} [指針] 慣れるうちに、諸君が、状態に番号を付ける作業を補完してほしい (今回は出題者側が与えた)。それによって、解答の方針を格段に定めやすくなる。

- 1) 水の容積を, 比容積と質量を用いて表現せよ.
- 2) 本問に限らず, 一般に, 内部エネルギー U の微小変化が,

$$dU = d'Q - mp dv \quad (2.39)$$

で与えられることを示せ (m は定数とする). 第一法則に忠実に考えればよい.

- 3) 本問では, 内部エネルギーの増加量 ΔU が, 次式で与えられることを示せ.

$$\Delta U = Q_{12} - mp\Delta v \quad (2.40)$$

- 4) ΔU がわかれば, エンタルピーの増加量 ΔH を知ることもできる. 実際に, ΔH を与える次式を導け^{†317†318}:

$$\Delta H = \Delta U + mp\Delta v \quad (2.41)$$

- 5) $Q_{12} = 2257 \text{ kJ}$, $m = 1 \text{ kg}$, $p_0 = 0.1013 \text{ MPa}$, $v_1 = 0.001 \text{ m}^3/\text{kg}$, $v_2 = 1.673 \text{ m}^3/\text{kg}$ であるとき, ΔU および ΔH を計算せよ^{†319}.
- 6) 状態1のエンタルピー H_1 の値を計算せよ. エンタルピーの“増加量”ではなく, エンタルピー“自体”である点に注意せよ^{†320}. ただし, $U_1 = 30 \text{ kJ}$ として^{†321}, 他の量は5)の数値を利用せよ.
- 7) 状態2における内部エネルギー U_2 およびエンタルピー H_2 の値を計算せよ^{†322}.
基礎 8. 式(2.40)や(2.41)の右辺第2項には質量を含むのに, 右辺第1項に質量を含まない^{†323}. この表記にどのような利点があるか. どのような動機か^{†324}.

^{†317} [重要] 本問題においては成立するが, いつでも成立する式ではない(確かめよ).

^{†318} (2.39)(2.40)とエンタルピーの定義式(2.30)の助けを借りよ. 定圧過程であることに注意せよ.

^{†319} [意図] 内部エネルギーとエンタルピーが, たしかに増加していることを確かめる意図の出題である. 単位換算の練習のため, あえて接頭辞をつけているので, 注意せよ.

^{†320} [重要] “変化量”についての理解が疎かであったり, Δ がついているか程度の軽微な点と軽視していると致命傷に陥る. 熱力学は細部への理解が極めて重要である. なお, エンタルピーの定義 $H = U + pV$ を用いる.

^{†321} これは, 計算問題のための仮想的な数値である.

^{†322} [ヒント] 内部エネルギーの“増加量”を利用する.

^{†323} [応用] いうまでもなく, 第1項と第2項の次元は正しい(確かめよ).

^{†324} 工学的観点から考えてみよ(出題範囲外).

§ 3 理想気体の状態方程式

§ 1.3.6 で状態方程式の一般論を述べた。その具体例のひとつとして、工学応用上も重要かつ強力な理想気体を例示する^{†325}。

§ 3.1 理想気体 (ideal gas)

熱力学 I の以降の“ほぼ”全てでは、理想気体を扱う^{†326†327}。高校の物理や化学でも履修済みのはずだが、その定義を忘れて^{†328}、ここで改めて定義する。本テキストでは、つぎの 2 性質を満たす気体を理想気体とよぶ^{†329}：

(i) Boyle–Charles の法則にしたがうこと

(ii) 比熱が比例定数であること^{†330}

§ 3.2 Boyle–Charles の法則

以後の議論では、系の質量が一定であることを仮定する。

^{†325} [応用] ここで勘違いしてほしくないことは、熱力学は気体に限定されないことである。熱力学は、液体でも固体でも使える。高校物理の「熱力学 = 気体 = 目に見えない」のイメージを忘れてほしい。とくに、建築や材料志向の学生は、固体の熱力学という観点を強く認識しておくことをすすめる。

^{†326} [補足] 完全気体 (perfect gas) とよぶこともある。[注] 流体力学や流体力学 (fluid mechanics/dynamics/engineering) において、“理想”流体や“完全”流体という用語が用いられるが、全く違う概念であるので、決して同一視してはならない。流体とは、気体 (gas) と液体 (liquid) の総称である (その定義は、本当はもっと厳密なのだが、ここでは踏み込まない)。

^{†327} [雑学] engineer (エンジニア) の起源は、engine (エンジン) といわれている。

^{†328} [学び方] 不思議に思うかもしれない。高校までとは異なり、大学における物理 (physics) や工学 (engineering) は、本や著者や講義担当者によって、定義 (definition) が異なることが多いのである。たとえば、数学の問題で「これを a と定める」と能動的に決める感覚である。これを「面倒だ」と受身に感じるのではなく、自身で定義することが許される自由度の高さを魅力に感じてほしい。

^{†329} [発展] 理想気体は仮定にすぎない。そもそも、固体や液体では破綻する。实在気体や、液体・固体の状態方程式を学ぶことも重要であるが、熱力学 I の段階では理想気体に習熟しておれば十分である。現実の気体の状態方程式の理想気体からのずれを表す展開をビリアル展開 (virial expansion) という。実存気体 (real gas) の状態方程式としては、理想気体では無視された分子間の相互作用 (interaction) を取り込んだ、van der Waals (ファンデルワールス) の状態方程式が良く使われる。詳細は熱工学や熱力学 II で学ぶ (興味があれば調べてみよ)。

^{†330} 比熱と比熱容量 (§ 4 で詳述) は状態量であり、一般には変数である。比熱容量とは、熱容量の単位質量あたりの量であり、比熱と略されることが多い。

§ 3.2.1 Boyle (ボイル) の法則

理想気体で、温度が一定の等温過程においては、Boyle の法則の成立が知られている:

$$pV = \text{const.} \quad (3.1)$$

基礎 9. (2.37) はどのような関数関係か. p - V 線図でどのような曲線を描くか^{†331†332}.

§ 3.2.2 Charles (シャルル) の法則

理想気体で、圧力が一定の定圧過程においては、Charles の法則が成立する:

$$\frac{V}{T} = \text{const.} \quad (3.2)$$

ここに、 T [K] は絶対温度である.

基礎 10. (3.2) はどのような関数関係か. p - V 線図でどのような曲線を描くか.

§ 3.2.3 Boyle–Charles の法則

一般には、圧力が一定であるとも、温度が一定であるとも限らない. そこで、Boyle の法則 (3.1) と Charles の法則 (3.2) を組み合わせておく^{†333}:

$$\frac{pV}{T} = \text{const.} \quad (3.3)$$

^{†331} [数学基礎] こう問われたならば、線図内にたくさん曲線を描くことが重要である. なぜならば、(3.1) 右辺の定数とは任意だからである. 無限個ある. これが理解できなければ、微分方程式 (differential equation) の一般解 (general solution) に含まれる任意定数 (arbitrary constant) の議論を復習せよ (解析学 III で履修済). もし、1 つの曲線しか描けなかったならば、それは、解析学 III のスタートラインにすら立てていないと言っても過言ではない.

^{†332} [数学] ^{†331} のように、1 年次の数学 (解析学や線形代数) は、至る所で 2 年次以降の全科目と密接につながっている. 数学への不理解を感じているならば、2 年次の早期に総復習することで、以降の致命傷を防ぐことができる. 熱力学は、熱力学 I の段階では、(他科目に比較するならば) 数学は多用しないといっても間違いではないのだが、それにもかかわらず、このような主張が可能なのである.

^{†333} [考え方] 単に組み合わせただけと解釈してもよいが、Boyle–Charles の法則をまず認めて (出発点として)、そこから、特殊例としての Boyle の法則や Charles の法則を位置づける. このような捉え方もあるだろう.

これは, Boyle–Charles の法則とよばれる^{†334}. 状態 1 から状態 2 へと至る過程 12, つぎの過程 23, さらには, 任意の状態 i に向かう過程 $(i-1, i)$ において,

$$\underbrace{\frac{p_1 V_1}{T_1}}_{\text{状態 1}} \underbrace{=}_{\text{過程 12}} \underbrace{\frac{p_2 V_2}{T_2}}_{\text{状態 2}} \underbrace{=}_{\text{過程 23}} \dots \underbrace{=}_{\text{過程 } (i-1, i)} \underbrace{\frac{p_i V_i}{T_i}}_{\text{状態 } i} \quad (3.4)$$

なる一般的な表現が可能である. われわれは, 添え字 1 を見たならば「この項は熱平衡状態 1 を表している」と捉えるべきであるし, 1 と 2 を結ぶ等号は「過程 12 を眺めている」と訳すべきである.

(3.3) の物理的意味は何か. 圧力と容積の積が温度に“比例”すること:

$$pV \propto T \quad (3.5)$$

に他ならない. それ以上でもそれ以下でもない.

なぜ比例するのか. わからない. 実験事実と受け入れるのである^{†335}. 証明できるか. できない^{†336}. 法則だからである.

問題 12. (3.4) において, p_2 を熱平衡状態 2 の容積と温度, および, 熱平衡状態 1 の諸量を用いて表現せよ.

§ 3.3 理想気体の状態方程式

表現 (3.3) は欠点を抱えている. すなわち, このままでは, 右辺の定数の正体がわからないのである. だからこそ,

$$\frac{pV}{T} = \underbrace{\text{const.} \equiv mR}_{\text{定数だから好きに定義}} \quad (3.6)$$

と, 最右辺で定数を具体的に定義する. pV/T は定数なのだから, これを好きな定数と好きな定数の積で表すことはわれわれの自由である.

^{†334} [計算法] Charles の法則でも, Boyle–Charles の法則でも, 分数を扱う際には, 分子 (numerator) や分母 (denominator) に, 温度 T の数値を代入するときに, K に変換することが必須である. これを怠ると致命傷に至る (理由を考えよ).

^{†335} [補足] もちろん, 実験誤差 (experimental error) が含まれるので, (定量的に, 数値として) 厳密な意味で比例するはずはない.

^{†336} [発展] 実は, 統計力学を使えば証明できるが, 熱力学の守備範囲外である. 本資料の「証明できない」という注意書きは, あくまでも熱力学の講義としての言い訳にすぎない.

しかしながら、疑問が浮かぶ: (Q1) なぜ式 (3.6) の形に書き替えてよいのか. (A1) 定数だからである. (Q2) なぜ、わざわざ系の質量 m を前に出して、新しい定数 R との積を作るような奇妙な変形を行うのか. 次項 § 3.3.1 で (A2) を述べる.

さて、われわれが、以後良く見かけ頻用するのは、つぎの表現である:

$$pV = mRT \quad (3.7)$$

これは、実は、§ 1.3.6 で述べた、(理想気体に限らない) 一般的な状態方程式 (1.4)(1.5) の関数形 f と g を定めたことを意味する:

$$p = \frac{mRT}{V} = g(V, T) \iff f(p, V, T) = 0 \quad (3.8)$$

2 つ目の式は、「 p, V, T の間に関数関係はない」すなわち「**3 つの状態量は独立ではない**」、より噛み砕くと「**独立な状態量はたった 2 つ (1 つ目の式)**」であることを教えてくれている。

基礎 11. 理想気体に対して、(3.8) とその説明を理解し、自身の言葉でまとめよ。

§ 3.3.1 質量ベース気体定数

(3.6)(3.7) において、 mR の正体はまだ不明である。質量 m は定数であるから^{†337}、質量依存性を除いた定数を抽出すべく (次元があうように)、定数 R を見出したのである^{†338†339}。

定数 R [J/(kg · K)] は、質量ベース気体定数とよばれ^{†340}、おのこの理想気体に固有の定数値である。その計測値は物性値として整備されている^{†341}。

^{†337} [注意] 本講義では (熱力学においては、ふつう) 質量を定数とみなす。

^{†338} [重要・考え方] 大学キャンパス内の総エネルギーを計算あるいは実測できるか。無謀である。どうするか。単位面積あたりあるいは単位学生あたりならば、極めて容易となるだろう。

^{†339} [そこで] 熱力学の最重要な考え方の一つに、単位 ♣♣ あたりの量を抽出することが挙げられる。われわれは、工学応用をゴールに見据えるのだから、「♣♣ = 質量 m 」が有用といえるだろう。事実、質量は、健康診断の体重測定を思い起こすまでもなく日常生活に浸透している概念である。つまりは、[♡/kg] なる次元の量を作ることが本質である。こう考えれば、質量 m を敢えて R の外に出す回りくどい式変形に、何の疑いもないであろう。

^{†340} [注意] 単に「気体定数」とよぶこともあるが、高校の「気体定数」とは異なるので、混同してはならない。

^{†341} [補足] 便覧あるいは高校化学の教科書などを見るとよい。

§ 3.3.2 気体定数の次元

質量ベース気体定数 R の次元 $[J/(kg \cdot K)]$ を記憶することはおすすめしない^{†342}. なぜならば, 圧力, 容積, 温度, 質量の次元を知っておれば^{†343}, 理想気体の状態方程式 (3.7) を

$$R = \frac{pV}{mT} \quad (3.9)$$

と変形して, 次のように, すみやかに逆算できるからである:

$$\frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^3}{\text{kg} \cdot \text{K}} = \frac{\text{N}/\text{m}^2 \cdot \text{m}^3}{\text{kg} \cdot \text{K}} = \text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K}) \quad (3.10)$$

上式を見ると, 知っておくべきは圧力と仕事の次元だけであると気づく^{†344†345}.

問題 13. 手順 (3.10) の手順にならって, 圧力・容積・温度・質量という, われわれに馴染み深い物理量の単位だけを手掛かりに, R の単位 (次元) を再現せよ.

§ 3.3.3 強度変数による表現

理想気体の状態方程式 (3.7) を批判しよう. なぜか. 容積 V という系の大きさに依存する示量変数を含む点において扱いにくいからである^{†346}. そこで,

$$pV = mRT \quad (3.7)$$

^{†342} [失敗例] これを暗記しようとして, 計算問題の誤答に陥る者は, 例年相当数見受けられる.

^{†343} [学び方] これら 4 つの次元を忘れることはありえないだろう. このように, 無数にありえる知識の中で, これこれを記憶しておく, それぞれはその場で再構成する, という戦略を立てて, 知識の要不要を自身で適切に分類することが重要である.

^{†344} [学び方] 繰り返すが, 等号で結ぶ際には, 左辺と右辺の次元が等しいかに常に気を配ることを怠ってはならない. 熱力学の場合は, これに加えて, 両辺が微小か有限か, 状態量か非状態量かななどにも気を配り, 神経をすり減らす必要がある.

^{†345} 圧力と仕事の次元を知らない理工系大学生はいないだろう. このように, 一般市民でもわかるほどに単純化することが (とくに熱力学においては) 重要なのである.

^{†346} [§ 1.3.4 で詳述済] 既出の状態量のうち, 圧力と温度を強度変数といい, 容積と内部エネルギーを示量変数という. たとえば, 温度のように教室内で一様な (教壇付近も学生付近も天上も) 系の量に依存しないものを強度変数といい, 逆に, エネルギーや容積のように量に依存するもの (諸君の容積と教室全体の容積を比較してみよ) を示量変数という. しかし, 示量変数を質量でわれば, 強度変数を作ることができる (§ 1.3.5).

の両辺を質量 m でわり, 比容積の定義 $v = V/m$ を思い返すと [§ 1.3.5 の (1.2)],

$$pv = RT \quad (3.11)$$

とかける. さらに, 密度の定義 $\rho = v^{-1} = m/V$ をも思い返せば,

$$p = R\rho T \quad (3.12)$$

とかける^{†347}. 両式 (3.11)(3.12) とともに, 全てが強度変数のみ (p, T, v, ρ) で表現されている点は特筆すべきである.

(3.7)(3.11)(3.12) に現れる全ての量は状態量である (確かめよ). 質量と気体定数は定数である一方で^{†348}, 圧力や容積や温度や内部エネルギーやエンタルピーが変数であることに注意を要する^{†349}.

問題 14. 理想気体の状態方程式の 3 通りの表現 (3.7)(3.11)(3.12) の相互関係を確認せよ. すなわち, (3.7) から出発して (3.11)(3.12) を導いたり, 異なる出発点から出発して, 残り 2 つを導け^{†350}.

§ 3.4 モルベースと質量ベースの気体定数

ここまで述べれば, 諸君は「高校の物理や化学では, モル数 (物質量) を使ったのではないか. 質量など現れなかったではないか」などの疑問あるいは苦言を呈し始めていることだろう^{†351}.

^{†347} [補足] むしろ, $p = \rho RT$ と書くことの方が多いが, この右辺は, 変数 \times 定数 \times 変数なる順序であり, 金川には受け入れがたい. そこで, R が定数であることを主張する意味で, 順序を入れ替えた (単なる好みであることはいうまでもない).

^{†348} [基礎] 定数は “動く” はずがないのだから, 状態量であることは確かめるまでもない.

^{†349} [補足] この意味で, これらの状態量は, 状態 “変数” とよばれることもある (熱力学 II).

^{†350} [誤答多数] 容積, 比容積, 密度, 質量という 4 つの基礎的な状態量の間関係に立ち戻るだけであるが, 単位 (次元) に十分な注意を払わない者があまりにも単純な誤答に陥る例が多い.

^{†351} [重要・注意] 高校物理や化学の状態方程式は, 大抵 $pV = nRT$ と書かれており, この R を気体定数とよんだはずである. この R こそが, 本テキストでいう R_0 , すなわち, 一般気体定数 (モルベースの気体定数) である. 煩雑に思うかもしれないが, 重要なことは, 高校の定義を一旦忘れて大学の定義 (用語) に更新することだけである (他科目でも同様). 本質は何ら変わらないが, しかし, 軽微な誤解が命取りになる箇所であるがゆえに注意を要する.

§ 3.4.1 モル数とモルベース気体定数

上記の疑問に回答しよう。すなわち、Boyle–Charles の法則 (3.3) に立ち戻って、質量 m の場合と同様に

$$\frac{pV}{T} = \text{const.} \equiv nR_0 \quad (3.13)$$

と定数を具体化してモル数 n を抽出するのである。上式は、

$$pV = nR_0T \quad (3.14)$$

とも書き直せる。ここに、 n [mol] はモル数で、モルベース気体定数 R_0 [J/(mol·K)] は一般気体定数とよばれることが多い^{†352†353}。

質量ベース気体定数 R は気体の種類によって値を変えるが、モルベース気体定数 R_0 は気体の種類によらない定数で、以下の数値が知られている^{†354†355}：

$$R_0 = 8.314 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)} \quad (3.15)$$

なぜ、(3.3) 右辺の定数から R や R_0 を抽出したのだろうか。その意図は、単位質量あたり、あるいは、単位モル数あたりの気体に固有の定数を抜き取ることに尽きる。より一般的にいうと、“単位 ♣♣ あたり”の物性値の抽出が本質である。その結果の一例が、質量ベース気体定数やモルベース気体定数なのである。

ここまでの注意点と要点を列挙する：

- Boyle–Charles の法則 (3.3) の物理的意味は、圧力と容積の積が温度に比例することにある。それ以上ではないのだから、その比例定数に何を選ぶかは本質ではない。モル数 (物質質量) でも質量でも、諸君の好きなものを使えばよい。
- しかし、本講義では、原則モル数は現れない^{†356}。理由を一言で述べる：工

^{†352} [用語] 「一般気体定数」(universal gas constant) を「普遍気体定数」や「普遍ガス定数」などとよぶ書物もあるが、“モルベースの”気体定数であることさえ理解しておれば、用語に戸惑う必要などない。

^{†353} [注意] 理学系の熱力学の教科書では、 R_0 を単に「気体定数」とよぶことが多いので注意を要するが、用語が問題なのではなく、次元に注視すればよいだけである。

^{†354} [補足] その意味で、あえて、定数をにおわせるような下添え字 (subscript) のゼロを R_0 に付けたのである。

^{†355} [注意] 慣れるまでは、 R と R_0 に、その都度、“質量ベース”と“モルベース”をつけることとする。次元さえ眺めれば混同など容易に防げることはいうまでもない。

^{†356} [補足] それならば、本節の意味はどこにあるのかと疑問視するだろう。次項 § 3.4.2 で回答する。

学応用をゴールに見据えるわれわれにとっては、質量の方が便利だからである^{†357}。モル数とは原子や分子を眺めるに適した道具であるが、熱力学とは「社長の立場であって分子などの細部(平社員)に興味を寄せない」と強調したばかりである。だからこそ、単位モル数あたりよりも、単位質量あたりの方が便利かつ扱いやすいのである^{†358†359†360}。

- 工学の場では、流入や流出を伴う系に対峙することが多い^{†361}。力学を基盤におく工学分野においては、物質の量を表すのには、モル数よりも質量が適していることは、すでに体感済みであろう。
- 理想気体の状態方程式には、他にもさまざまな表現があるが^{†362}、それらを網羅的に記憶することは本質ではない。圧力と容積の積が温度に比例することが本質であって、係数はおまけにすぎない。必要に応じて、自らが注目している過程を扱いやすい形へと、自由自在に変形できる力がついたならば、それは、まさに真の学力といえるだろう。

基礎 12. 理想気体の状態方程式 (3.14) の意味するところは、Boyle–Charles の法則に他ならない。これを数式を用いて説明せよ。

^{†357} [例] 蛇口から流れる水、ジェットエンジンに流入する空気、鉄の塊の加熱などを考えよう。モル数はわかるだろうか。わからない。われわれ(工学システム学類)にとっては、質量の方が圧倒的に便利である。

^{†358} [補足] 物理学類で学ぶ(純粋物理学としての)熱力学では、モル数を好んで用いる。物理学類が対象にするのは、量子力学——ミクロな世界——であって、われわれ(工学)とは対極である。そもそも、諸君は1年次でモル数に出会っただろうか。出会っていない。

^{†359} [注意] 諸君が高校で学んだのは、理想気体の状態方程式としては式 (3.14) の形、および、モルベース気体定数 (3.15) であるが、本講義ではこれらを使わない。

^{†360} [学び方] 高校の教科書や、理学系の熱力学の書物では、 R_0 を単に「気体定数」と書くことが多く、また、質量ベース気体定数 R に相当するものが現れないので注意を要する。単なる慣習の差異にすぎず、次元さえ確認すれば混同はありえない。このように、大学の講義あるいは学問においては、用語の定義がバラバラであることが多いことに注意する労力を要するが、逆に言えば、自分で定義できる自由度があり、それを魅力に変えることも可能である。

^{†361} [応用] ジェットエンジンに流入する気体など、航空宇宙、燃焼、推進、高速気流などの分野に属する。なお、熱力学 I は基礎物理学ではあるが、このような工学応用先を考えることも重要であって、目指す応用側から、(3.7) を積極的に使う意図も理解できるだろう。

^{†362} [補足] たとえば、分子や原子の詳細に踏み込む立場の者が好む表現として、 $pV = NkT$ という表現もある(記憶不要)。ここに、 k は Boltzmann 定数、 N は分子の個数である。しかし、こう天下りに書かれたとしても、やはり、これまで通り $pV \propto T$ 以上の物理を言及しないことを確かめよ。

§ 3.4.2 気体定数の求め方

最後に「いかに気体定数の値を計算するのか」を学ぶ^{†363}.

質量 m [kg], モル数 n [mol], 分子量 M [g/mol] の間には^{†364†365}

$$m = nM \quad (3.16)$$

が成立する. なお, 上式 (3.16) では接頭辞 k の有無 (kg か g か) は気にしなかった.

(3.16) を使うと, 理想気体の状態方程式 (3.7) を

$$pV = mRT = \underbrace{nMRT}_{\text{これを利用}} \equiv nR_0T \quad (3.17)$$

まで変形できる. 最右辺から, R_0 と R の間に次式の成立がわかる:

$$R = \frac{R_0}{M} \quad (3.18)$$

この式は, 質量ベース気体定数 R [J/(kg·K)] を, 分子量 M [g/mol] とモルベース (一般) 気体定数 R_0 [J/(mol·K)] から与えてくれる意味で, 極めて強力である. なぜならば, (i) R_0 は気体の種類によらない一定の定数 (不変) であり, (ii) 分子量 M の値は既に整備済だからである^{†366}. したがって, 自身が知りたい理想気体の質量ベース気体定数を自由自在に計算することができる. 式 (3.18) を使いこなすことは極めて重要である^{†367†368}.

^{†363} [注意] 理屈は単純であるけれども, 記号の多さゆえに, 丸暗記で学習する者が不得意になりがちな項目である.

^{†364} [注意] 高校化学において, 分子量 (molecular weight) は無次元数 (nondimensional number) であるとか, 分子量とモル質量を区別したかもしれないし, 同一視したかもしれない. しかしながら, 本講義では (また熱力学の成書の多数では), 分子量は **g/mol** の次元を有すると定義を改め, モル質量は用いない. 慣例上, 質量の接頭辞キロ k が付かないことに注意されたい.

^{†365} [誤答例] 単位として通常用いられるのは, 質量が kg である一方で, 分子量が g/mol だから, 具体的な数値を代入する際には注意せねばならない.

^{†366} [補足] 高校の物理や化学で再三強調されたと想像する. 高校の教科書を参照し, たとえば, 空気 (air), 酸素 (oxygen), 窒素 (nitrogen) などの分子量が整備済みであることを確認するとよい.

^{†367} [学び方] 本講義資料では, 暗記型学習を批判しているが, 自己矛盾であるとしても, 式 (3.18) は暗記する価値があると強調する. それほどまでに頻用される強力な式だからであり, 次元計算を行えば自ずと脳裏に刻まれるほどに簡潔な式だからでもある.

^{†368} [注意] 熱力学を学ぶ上で, 唯一モル数との関わりを要求されるのが式 (3.18) といえる. 物性値 (physical property) は, 分子レベルのミクロな観点から計測・整備されていることが普通であるので, たとえ分子のような細部に踏み込まない熱力学の立場であっても, ここばかりは, モル数の助けを借りるよりない.

問題 15. (3.16) の成立を確かめ, それを利用して (3.17)(3.18) の成立を示せ. なお, 質量の接頭辞の有無 (kg と g) は気にしなくてよい^{†369}.

§ 3.5 練習問題

ある程度の道具がそろったので, いくつかの練習問題を与えておく^{†370}. 一部の問題は記号の定義を与えたが, 以後は, 諸君が自身で, 記号のみならず状態や過程をも定義することが重要である^{†371}.

問題 16. 空気を理想気体とみなせるとして, 気体定数と質量を求めよう^{†372}.

- 1) 空気の質量ベース気体定数 R [J/(kg · K)] の値を求めよ. 空気の分子量 $M = 29$ g/mol とし, モルベースの気体定数 (一般気体定数) の値は (3.15)^{†373} を用いよ.
- 2) 圧力 $p = 0.1013$ MPa, 温度 $T = 25$ °C において, 容積 $V = 250$ m³ を占める空気の質量 m を求めよ^{†374}.

問題 17. 内容量 $V_1 = 47$ l の高圧酸素容器内において^{†375}, 圧力 $p_1 = 14.7$ MPa, 温度 $T_1 = 20$ °C に保たれており, これを熱平衡状態 1 とする. 酸素は理想気体であり, 酸素の分子量を $M = 32$ g/mol とし, モルベース気体定数の値は (3.15) を用いよ.

- 1) 酸素の質量ベース気体定数 R の値を求めよ.
- 2) 酸素の質量 m を求めよ.

^{†369} [注意] 実際に具体的な数値を代入するときには注意せよ.

^{†370} 講義内でも, 適宜, 演習の時間を設ける予定だが, 是非, 自主的に進めてほしい. 全て中間試験などの範囲となる.

^{†371} 試験でもそのような力を測る (過去の試験の問題文を参照).

^{†372} [重要注意] いきなり数値を代入すると, 計算ミスによって水の泡となりかねないので, まずは式変形を行い, 最後に数値を代入せよ. そうすれば計算ミスは確実に防げる. 電卓を叩くことが重要なのではなく, 電卓を叩く前段階まで数式を変形することが重要なのである.

^{†373} [注意] 小テストや試験では, 一般気体定数の数値を与えるので, 記憶の必要はない.

^{†374} [補足] これらの数値は, 常温 (5 月の気温) · 常圧 (大気圧) 下における教室 (3A304) を占める空気の質量を想定している. 計算後に, 値が現実的なものか, 常識外れな値になっていないかなどを, 日常感覚と照らし合わせて検討すれば, 誤答の多くは自ずと回避できる.

^{†375} [補足] 工業熱力学 (機械工学の熱力学) では, 内容量のような工業的な言い回しが使われる. 内容量とは, 単に, 容積を意味する. 試験問題では, 定義を与えていない用語にはすべて定義を与えるが, 興味のある者は, このような工学用語の知識を深めることも望ましい.

- 3) 過程 12 を経て, 圧力が $p_2 = 101.3 \text{ kPa}$, 温度が $T_2 = 35^\circ\text{C}$ まで変化し, これを熱平衡状態 2 とする. いま酸素の占める容積 V_2 はいくらか. 理想気体の状態方程式を用いて計算せよ.
- 4) 3) の計算を, 酸素の気体定数の値に頼ることなく, Boyle–Charles の法則だけを用いて実行せよ.

問題 18. なめらかに作動^{†376}するピストン・シリンダ系に封入された気体に, 外界から 100 J の熱を加えると同時に, 外界から 70 J の仕事を与えた. 気体の内部エネルギーの変化量を計算せよ^{†377†378}. 符号あるいは正負 (増加か減少か) がわかるように回答せよ. [注意] 系が理想気体であるとも, 過程が準静的であるとも限らない^{†379}.

問題 19. 外界から系に熱 Q を準静的に加えたい. いま,

(過程 A) 系の容積が一定に保たれるように変化を行う.

(過程 B) 一定圧力 p_0 を保ちつつ, 系の容積を ΔV まで増加させる.

という 2 通りの独立な過程を考え, 両過程を比較する^{†380}.

- 1) 過程 A と過程 B で, 系の内部エネルギーの変化はそれぞれいくらか^{†381}.
- 2) 過程 A と過程 B それぞれの概形を, p - V 線図に図示せよ.

^{†376} 摩擦がないことを意味する.

^{†377} 本問題では, あえて, 工業熱力学的な言い回しを用いたが, 試験においては, 未習の概念や言い回しには補足を与えるので, 事細かに暗記する必要はない.

^{†378} [解] 170 J .

^{†379} 問題文に書かれていない仮定を持ち込んではいならない.

^{†380} 過程 A の後に過程 B を行うという意味ではない.

^{†381} [解] (過程 A) Q . (過程 B) $Q - p_0\Delta V$.

§ 4 熱容量

温度を 1 K 上昇させるために必要な熱量を熱容量 (heat capacity) とよぶ. 単位質量あたりの熱容量を, その名のとおり比熱容量とよぶが, 簡単のため比熱 (specific heat) と略される. 熱容量と比熱は状態量である. 本節の目的は, 理想気体を例示して, 熱容量に関する基本的な数式を導き, 熱力学第一法則との関連への理解を深めることにある^{†382}.

本節で熱力学 I (前半) の道具の全てが出揃う^{†383†384}. あとは, いかに活用および整理するかであって, 知識が重要視されず, 理解だけが重要となる^{†385}.

§ 4.0.1 [復習] 熱力学第一法則の内部エネルギーとエンタルピーによる表現

熱力学第一法則は, 内部エネルギー U あるいはエンタルピー H を用いて, 以下のように書き下された (§ 2.7):

$$d'Q = \underbrace{dU + p dV}_{\text{内部エネルギー表現}} = \underbrace{dH - V dp}_{\text{エンタルピー表現}} \quad (2.31)$$

内部エネルギー, エンタルピー, どちらで表現するかは, ある意味で個人の好みともいえる^{†386†387}. いずれにせよ, エネルギーの保存法則という物理的意味に変化はないことを強調しておく.

定圧過程ならば,

$$d'Q|_{p=\text{const.}} = dH \quad (2.32)$$

^{†382} [発展] 固体や液体も包含した, 理想気体に限らない熱容量の一般論は, 熱力学 II で学ぶ.

^{†383} ページをめくるたびに新しい概念が現れる物理学 (や単語帳や一般書籍) とは全く異なる.

^{†384} 熱力学 II の最後まで含めても, この短期間の間に, 道具の 9 割が出揃ったと言っても過言ではない. 未出の状態量は, エントロピー (後半), 自由エネルギー (熱力学 II), 化学ポテンシャル (熱力学 II) 程度しかない. そして, これらの状態量は全く新しい状態量ではなくて, 既出の記号を用いて定義される.

^{†385} そのために配布した「重要数式のまとめ」を手元に置いて学習することが望ましい.

^{†386} ここにも, 熱力学の「自由度の高さ」が象徴されている.

^{†387} [復習] エンタルピーの次元 [J] が, 内部エネルギーの次元と等しいことを確認せよ.

をうるし、定容過程ならば、次式をうる^{†388}:

$$d'Q|_{V=\text{const.}} = dU \quad (2.34)$$

この段階までは、理想気体には限らないことが重要である^{†389}.

以下では、系の質量 m は一定であるとする^{†390}.

§ 4.1 理想気体の熱容量

一般には、熱容量と比熱は変数であるが、理想気体ならば熱容量と比熱は定数であることが経験的にわかっている^{†391†392}. とくに比熱の場合、種々の理想気体に対する数値が物性値として整備されている^{†393}.

われわれは、経験的に、系に入る熱量 $d'Q$ が大きいほど、系の温度変化 dT も大きくなることを知っている^{†394†395}. 系が理想気体ならば、この関係が「比例」関係であることが判明済みであって^{†396}

$$d'Q \propto dT \quad (4.1)$$

と数式で表現できる^{†397}. では、比例の度合いはどれほどか. 2倍か. 10倍か. 表現(4.1)だけではわからないではないか. だからこそ、比例定数 C を用意して「比例

^{†388} [記号] 以後、添え字の $V = \text{const.}$ を単に V とかく.

^{†389} この後で、理想気体という仮定を新しく導入するので、仮定を整理しておかねば、公式の適用範囲を逸脱して用いてしまうことが危惧されるからである.

^{†390} もっといえば、熱力学 I の前半の全てでは、質量は定数と仮定する.

^{†391} 厳密にいうと、熱容量は系の量に依存するという意味においては定数ではないが、いま、系の質量は一定であるがゆえに、定数とよぶことが許される.

^{†392} [補足] 理想気体の定義 (§ 3.1) に、熱容量や比熱が定数であることを課さない書物もあるので注意を要する. 熱容量の定義にも、書物ごとに軽微な差異が見受けられるが、それらを網羅的に把握することは本質ではない.

^{†393} [注意] 熱容量よりも比熱のことを物性値 (physical property) とよぶことの方が多い. 単位質量あたり (比率) の方が整備しやすいことは想像に容易いだろう. [実際に] 酸素や水素の比熱の値を google で検索してみるとよい.

^{†394} [日常経験] 入浴による体温上昇 (入熱) や、冷蔵庫による牛乳の温度低下 (放熱) を想像されたい.

^{†395} [数理] 微積分の恩恵に授かるために、やはり、微分形で議論を進めて、最後に積分するという戦略をとる.

^{†396} [経験] 熱量と温度変化が「比例」するとは、経験的な法則にすぎない. 厳密な意味で、正当性が検証されているわけではないし、法則なので証明などできない.

^{†397} [記号] $A \propto B$ とは、 A が B に比例することを意味する.

の度合」を定義すべきという発想に至る:

$$d'Q \underbrace{\equiv}_{C \text{ 定義}} C dT \quad (4.2)$$

この“比例定数” C [J/K] が熱容量の定義である^{†398†399}. この定義 (4.2) は理想気体に限定される^{†400}.

熱容量 C は、微小量同士をつなぐ比例定数として定義される^{†401}.

§ 4.1.1 定圧過程と定圧熱容量 C_P

理想気体の熱容量の定義 (4.2) にエンタルピー型第一法則 (2.32) を適用する:

$$d'Q|_P \underbrace{=}_{(2.32)} dH \underbrace{\equiv}_{C_P \text{ の定義}} C_P dT \quad (4.3)$$

1つ目の等号は第一法則 (2.32) そのものである^{†402}. 2つ目の定義記号は、定圧過程における熱容量 C に、圧力が一定であることをにおわせる添え字 P を付けて、 C_P という記号に単に書き改めただけである. C_P を定圧熱容量という. 1つ目の等号は理想気体に限らないが、2つ目の等号は理想気体に限定される (確かめよ)^{†403}.

工学応用に目を向けると、有限量でなければ意味がないと述べた. だからこそ、

^{†398} [発展] (4.2) を $C \equiv d'Q/dT$ と書いてもよいし、むしろその方が「 C の」定義らしいだろう. しかし、(金川個人は) この表記を好ましくは感じない. なぜならば、熱が非状態量であることからわかるように、これは、極限として定義される、厳密な意味での微分係数 (導関数・微分商) ではないからである. さらに、この分子 $d'Q$ や 分母 dT をひとかたまりとみなして、形式的に第一法則などを代入することも、誤りではないが好ましくは感じない.

^{†399} [例] バネマス系の復元力 (restoring force) と変位の比例を言及する Hooke の法則 [力学で履修済]

$$F = kx \iff k \equiv F/x$$

における比例定数 (ばね定数) k の定義と同様である. あるいは、弾性体 (elastic body) のひずみ (strain) と応力 (stress) が比例に言及する Hooke の法則 [材料力学] とも類似の位置にある.

^{†400} [補足] 天下りに感じるだろうが、現時点では、理想気体の具体例として受け入れてほしい. いま、諸君がじっくりこなさを感じているとしても、熱容量の一般論 (熱力学 II) の中で解消されるからである. 一般論も具体例もともに重要なのである.

^{†401} 高校までは、有限量同士をつないでいたはずだが、本講義で定義を更新する.

^{†402} [重要] 定圧かつ準静的過程における熱力学第一法則に他ならない. 新しい概念や記号が出てきても、とにかく、第一法則から軸足を移してはならない.

^{†403} [補足] もちろん、(4.3) のようにひとまとめにしなくとも、 $d'Q|_P = dH$ および $dH \equiv C_P dT$ とわけて書いてもよい. 前者は理想気体に限らないが、後者は理想気体に限定される (確かめよ).

(4.3) を、熱平衡状態 1 から状態 2 に至る過程 12 に対して定積分しよう^{†404}。すると

$$\underbrace{Q_{12} = \Delta H = C_P \Delta T}_{\text{わかりにくい} \leftarrow \text{わかりやすい}} \quad (4.4)$$

と計算できる。ここに、 $\Delta H = H_2 - H_1$ 、 $\Delta T = T_2 - T_1$ である^{†405}。この積分が許されるのは、理想気体の C_P が定数だからであることを強調しておく^{†406}。

「多数の記号が現れてきた」と感じ始めているかもしれない。そのようなとき、「どの量がわかりやすいか (扱いやすいか、測定しやすいか)」、逆に、わかりにくいかを考えることが重要である^{†407}。「わかりやすさ」の判断には主観を含めざるをえないが、温度変化 ΔT 、エンタルピー変化 ΔH 、入熱量 Q_{12} の順に測りやすいと判断する。なぜなら、まず、熱容量 C_P は物性値であるからすぐさまわかるし^{†408}、温度差 ΔT を測ることも比較的容易と考えられるからである。したがって、(4.4) は、最右辺側から左辺に向かって、系への入熱やエンタルピーの変化量を教えてくれる式であると解釈できる。

漫然と式変形を行ったり、機械的に数値を代入するのではなく、このように頭を使って「何がわかりやすいか」の観点に立つことが重要である。このような考え方を許してくれる自由度の高さこそが、熱力学の最大の特長だからである^{†409}。

^{†404} 重要なのは、むしろ微積分を用いる動機付けである。「教科書に指示されたから」や「便利そうだから」などといった安直な姿勢で微積分しては、工学応用など望むべくもないだろう。

^{†405} [誤答例] $\Delta H = H_1 - H_2$ は誤りである。これは、状態 2 から状態 1 への定積分 \int_2^1 に対応する (初学者はまだ慣れていないので、案外、馬鹿に出来ない)。

^{†406} [発展] 一般には熱容量は変数である (熱力学 II)。したがって、理想気体でなければ、また液体や固体ならば、これらの数式群は使えない。

^{†407} [重要] 熱力学 II の最後まで重要なポイントとなる。多数の記号をいかにわかりやすく論理立てて整理するかが熱力学であるともいえるからである。「わかりやすさ」の観点から整理することで、体系的理解につながり、実は、覚えるべき記号がほぼないことに気づくことができる。さもなければ、熱力学の学習は、無機質な記号を詰め込むだけの無意味な丸暗記に終始する。このような観点に立って整理することで、多数の変数の定義という知識を構造化かつ体系化できて、知識に理解を吹き込ませることができる。

^{†408} [基礎] 物性値とは、物質固有の値であって、表や google に尋ねれば判明する。

^{†409} 式変形で満足してはならない。どのように役立つのか、どのような場面で有用か、どの表現を選ぶべきかなどを、目指す応用 (技術や科学) に対して十分に考えなければ、たとえ熱力学を習得できても、工学の場においては有効に利用できないだろう。

§ 4.1.2 定容過程と定容熱容量 C_V

方法論は前節と同様であって、エンタルピー H が内部エネルギー U に変わるだけである。理想気体の熱容量の定義 (4.2) に、内部エネルギー型の第一法則 (2.34) を適用すると、

$$d'Q|_V = dU \equiv C_V dT \quad (4.5)$$

1 つ目の等号は第一法則 (2.34) そのものであり、2 つ目の等号で定義した C_V を定容熱容量 (理想気体ならば比例定数) という。やはり、状態 1 から状態 2 まで定積分すると、

$$Q_{12} = \Delta U = C_V \Delta T \quad (4.6)$$

数式表現が第一法則の形から変わり始めたので、全く異なる話に移ったと勘違いされがちである。決して第一法則以上ではないことを再三強調しておきたい^{†410}。

問題 20. 系が理想気体であるとする。準静的過程の熱力学第一法則から出発して、(4.3)–(4.6) を全て導け。理想気体の仮定抜きに、どこまでが議論できるか、できないかも、あわせて注意深く整理せよ^{†411}。

§ 4.2 理想気体の比熱

熱容量を物性値であると述べたが、実は、物性値としては、比熱 (比熱容量: 単位質量あたりの熱容量) を積極的に用いることが多い^{†412}。単位質量あたりならば、“系の量に依存しない”強度変数の形にできることが本質だからである (§ 1.3.5)。

理想気体ならば、比熱 c [J/(kg·K)] も比例定数であって、その定義は、

$$d'q \equiv c dT \quad (4.7)$$

である。ここに、 q [J/kg] は単位質量あたりの入熱であって、入熱 Q [J]、熱容量 C

^{†410} [重要] 第一法則と無関係とっていたり、闇雲に多数の数式や概念を導入していると思っていると、致命傷に至る。熱力学の習得のために重要なのは、知識ではなく流れだからである。

^{†411} [補足] このような考察の問いも付記しているが、試験では解答が一通りに定まる問題しか出題しない。

^{†412} [基礎] どんどん記号が増えてきたと感ずるかもしれないが、熱容量でも比熱でも、議論の筋道は全く変わらない。

[J/K], 質量 m [kg] の間につきの関係がある^{†413}:

$$q = \frac{Q}{m}, \quad c = \frac{C}{m} \quad (4.8)$$

何となく割ったのではなく, “系の量に依存しない”形の方が便利だからこそその除算なのである.

§ 4.2.1 定容比熱 c_V と定圧比熱 c_P

準静的過程において, 系の単位質量あたりに対する第一法則は,

$$du = d'q - p dv \quad (4.9)$$

と与えられる. ここに, 比内部エネルギー (単位質量あたりの内部エネルギー) u [J/kg], 比容積 (単位質量あたりの容積) v [m^3/kg], 単位質量あたりの入熱 q [J/kg] は, それぞれ次式で定義される^{†414}:

$$u = \frac{U}{m}, \quad v = \frac{V}{m}, \quad q = \frac{Q}{m} \quad (4.10)$$

質量で割ることで, 比内部エネルギーも, 比容積も, 系の量に依存しない強度変数に変換された.

定容過程を考えると, 第一法則は次式に帰着する (確かめよ):

$$d'q|_V = du \quad (4.11)$$

一方で, 理想気体の定容比熱 (定容過程における比熱: 比例定数) c_V の定義式は次式である:

$$d'q|_V = c_V dT \quad (4.12)$$

^{†413} これらの式を見て, 「むやみに記号を増やしている」と暗記思考に陥ってはならない. “単位質量あたりという系の量によらない強度変数を作っている”ことに気づける洞察力, そして, それを基にして, 単なる知識を理解型知識に昇華させて, 整理できる力こそが本質である.

^{†414} [注意] 分母が全て m であることは, 当たり前と感じているだろうが, 注意すべき点でもある. 全て m でなかったならば, 等号で結ばれえないからである.

両式を組み合わせると、熱平衡状態 1 から熱平衡状態 2 まで積分する^{†415}:

$$\int_1^2 d'q|_V = \int_1^2 du = \int_1^2 c_V dT \implies q_{12} = \Delta u = c_V \Delta T \quad (4.13)$$

せっかくであるので、少々書き換えておこう^{†416}:

$$u_2 = u_1 + q_{12} = u_1 + c_V(T_2 - T_1) \quad (4.14)$$

問題 21. (4.13) をつぎの 2 通りの方法で導け: (i) 熱力学第一法則から出発する (初めから単位質量あたりで議論). (ii) 定容熱容量の結果 (4.6) を利用する.

[(ii) の解答^{†417}] (4.6) を質量 m でわる^{†418}. その後に,

$$q = \frac{Q}{m}, \quad u = \frac{U}{m}, \quad c_V = \frac{C_V}{m} \quad (4.15)$$

を導入すれば^{†419}, 速やかに題意をうる^{†420}.

問題 22. 本節で述べた手順を参考に、理想気体の定圧比熱 c_P を定義せよ. また, c_P を比エンタルピー h と関係づける次式を導け:

$$dh = c_P dT \quad (4.16)$$

さらに、(有限の) 温度変化 ΔT から、理想気体の単位質量あたりの (有限の) 入熱 q_{12} を求めるための次式も導け^{†421}:

$$q_{12} = \Delta h = c_P \Delta T \quad (4.17)$$

^{†415} [復習] このあたりで、熱平衡という大前提を忘れてしまうかもしれない。一定頻度で振り返ることが重要であるので、久々に省略せずに書いた。

^{†416} [重要] こう書けば、 u_1 と T_1 が微分方程式でいうところの任意定数 (既知の初期条件) で、 u_2 が未知変数 (求めるべき変数) のように見えるだろう。そのイメージで問題ない。[もしも] 定積分ではなく不定積分であったならばどうなるか。本質的な差異はないが、考えてみるとよい。

^{†417} (i) の解答は、本項で述べたそのままである。

^{†418} [解き方] 質量の有無に注意を払うこと。このような実直な作業を軽視する者は、多くの場合、左辺と右辺の次元が一致しないのに等号で結ばれているという似非等式を解答する。

^{†419} [誤記例] $c_V \Delta T$ を見て、温度 T を質量 m で割ってひとかたまりとみなしてしまいそうになるかもしれない。しかし、それでは何ら有益な情報など抽出できないことに気づくべきである (数学的には誤りではないが)。質量で割ることが本質となるのは、温度ではなく、熱容量である。

^{†420} [補足] 以後、次式を多用する: $du = c_V dT$ や $dh = c_P dT$

^{†421} 内部エネルギーではなくて、エンタルピーが現れたとしても、道具は第一法則だけであって他の知識は枝葉にすぎない (再三強調)。

§ 4.3 定圧熱容量と定容熱容量の差は気体定数

(4.3)(4.5) の両辺を, 便宜上 $dT (\neq 0)$ で割って ^{†422}, 理想気体の準静的過程において成立する, 定圧および定容熱容量の表式を書き換えておこう:^{†423}

$$C_P = \frac{dH}{dT}, \quad C_V = \frac{dU}{dT} \quad (4.19)$$

(4.19) にしたがって, 理想気体の C_P と C_V の差をとる:

$$\begin{aligned} C_P - C_V &\stackrel{\text{第一法則}}{=} \frac{dH}{dT} - \frac{dU}{dT} = \frac{d}{dT}(H - U) \\ &\stackrel{H \text{ の定義}}{=} \frac{d}{dT}pV \stackrel{\text{状態方程式}}{=} \frac{d}{dT}mRT = mR \end{aligned} \quad (4.20)$$

1つ目の等号の根拠は熱力学第一法則に他ならない^{†424}. 3つ目の等号(2行目)の根拠はエンタルピーの定義(2.23)による^{†425}. 4つ目の等号の根拠は理想気体の状態方程式(3.7)による^{†426}. 5つ目の等号の根拠は, 気体定数 R と質量 m が定数であることによる. (4.20) は以後頻用するので, 熱力学Iにおいては数少ない, 覚える価値がある式に属する^{†427}.

^{†422} [発展] 除算は, 1変数関数だから形式的に許されるのである. 多変数関数すなわち偏微分記号の場合には, 割り算は明らかな誤りである. 熱力学IIで詳述するが, この間違いは極めて多いので予め注意しておきたい.

^{†423} [発展(熱力学II)] 理想気体に限らない, 一般的な定容熱容量と定圧熱容量は, 次式で与えられる:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V=\text{const.}}, \quad C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p=\text{const.}} \quad (4.18)$$

^{†424} [重要・基礎] 強調し続けているように, 全てにおいて第一法則が前提となる. 言い換えれば道具は第一法則だけといえる. 1つ目の等号の前提にあるものは何か. 第一法則らしきものが見えないようにも思えるが, 本当に第一法則を使っているのか. どこでどのように使ったのか. 注意深く振り返ることをすすめる.

^{†425} [重要] 「なぜ pV を mRT に書き替えるのか」が重要である. 一般に, pV を T で微分できるはずがないからである. だからこそ, 理想気体の状態方程式の助けを借りて, mRT と書き改めることで, T にどのように依存するのかをあぶり出したのである.

^{†426} [基礎] 「ここで初めて理想気体の仮定を持ち込んだ」と勘違いしそうになるが, それは誤りである. 1つ目の等号の段階で, すでに理想気体を仮定している(本当か. 確かめよ).

^{†427} 成り立ちを理解することの方が重要であることはいままでもないが, 熱力学IIの最後まで, 極めて強力かつ有用な道具となるからである. 高校物理でも“似たような式”を学んだことが思い起こされることからわかるように, 一般常識にも属する.

問題 23. 理想気体の準静的過程の第一法則から出発して^{†428}, (4.20) を導け^{†429}.

問題 24. (4.20) の結果に頼ることなく^{†430}, 定圧比熱と定容比熱の差をとって,

$$c_P - c_V = R \quad (4.21)$$

を導け. 本資料では, これを「比熱差の式」とよぶ^{†431}. 等号で結ばれているが, c_P , c_V , R は, 本当に同じ次元なのかを常に確認すべきである^{†432}. [意図] 導出過程を振り返れば, これも, 第一法則に他ならないことに気づく(確かめよ)^{†433}.

§ 4.4 比熱比 κ

比熱比 (ratio of specific heats^{†434}) κ とは^{†435}, 定圧比熱 c_P を定容比熱 c_V で割ったものであり, つぎのように定義される (定義ゆえに記憶せよ):

$$\kappa \equiv \frac{c_P}{c_V} \quad (4.22)$$

ついでながら, 熱容量 C [J/K] と比熱 c [J/(kg·K)] の間には, $C = mc$ なる関係があったのだから, $\kappa \equiv C_P/C_V$ と考えてもよい.

ここまでは, 単なる定義ゆえに, 理想気体に限らない.

^{†428} (4.20) だけを“なんとなく”眺めていると, 熱力学第一法則とは無関係に思えるかもしれない. そう感じてしまった者は, もう一度, 出発点に立ち返るべきである (良い機会である). 繰り返すが, 第一法則を出発点として考えれば後は枝葉にすぎない. このように, 頭の中に“構造型”の理解を伴った知識を構築できているかを自己点検することをすすめる.

^{†429} [復習] 現時点で, 準静的過程の微小仕事 $d'W = p dV$ の導出過程を頭の中で再現できない者, 紙に書き下せない者は, この機会にぜひ再導出してみよ. 逆に, これを当たり前のものとして理解できているレベルの者は, 次のステップとして, この表式を使いこなすことに専念すべきである.

^{†430} (4.20) の両辺を質量 m で割っても, 題意が導かれるが, それでは練習問題の体をなさない.

^{†431} [用語] Mayer (マイヤー) の式とよばれることもあるが (熱力学 II), そこまでは頻用されない. おそらくは, 「比熱の差は気体定数」なる意味の簡潔さゆえに, 用語を作るまでもないからではなかろうか. 式を見て意味が説明できれば, それでよい.

^{†432} 質量 m の有無に十分に注意せよ. このような地道な作業を軽視する者は, 左辺と右辺が等号で結ばれているにもかかわらず次元が一致しないというありえない答案を提出する.

^{†433} [重要] 高校物理においては (おそらく) 第一法則とは無関係な公式として暗記していたであろう式に, 第一法則すなわち保存則という物理的意味を持ち込むことに成功したのである.

^{†434} [英語] 比熱が複数個 (定圧比熱と定容比熱) なので, heat “s” である.

^{†435} [余談] 流体力学では, カップパ (κ) ではなくガンマ (γ) の小文字 γ を用いることが多い.

§ 4.4.1 理想気体の比熱比

理想気体の比熱差の式 (4.21) を眺める. R も c_P も c_V も全て正值だから,

$$c_P = c_V + R \implies c_P > c_V \quad (4.23)$$

がわかる. したがって, 理想気体の比熱比は, 気体の種類によらず常に 1 より大きい:

$$\kappa \equiv \frac{c_P}{c_V} = \frac{c_V + R}{c_V} = 1 + \frac{R}{c_V} > 1 \quad (4.24)$$

さて, (4.21) は第一法則に基礎をおくものであった. その意味で, (4.21) を根拠とする式 (4.24) をも, 第一法則の一部と言及することすら可能だろう^{†436}.

問題 25. $\kappa > 1$ の根拠, すなわち (4.24) の不等号の成立の根拠を説明せよ.

§ 4.4.2 理想気体の比熱を計算する式

理想気体の比熱差の式 (4.21) に, 比熱比の定義 $c_P = \kappa c_V$ を代入すると,

$$\kappa c_V - c_V = c_V(\kappa - 1) = R \quad (4.25)$$

をうる. ここから, 速やかに, 理想気体の比熱を与える式が導かれる^{†437†438}:

$$c_V = \frac{R}{\kappa - 1}, \quad c_P = \kappa c_V = \frac{\kappa R}{\kappa - 1} \quad (4.27)$$

比熱比の値は, (理想) 気体の種類に依存する. “気体の物性値表” や Wikipedia をみれば, われわれが日頃接するレベルの理想気体に対する, 比熱比 κ と質量ベース気体定数 R の値が検索可能である^{†439}. それらを (4.27) に代入すれば, 知りたい

^{†436} [重要] 奇妙かつ驚くべき事実だろう. もはや, 内部エネルギーも熱も仕事も跡形すらないのに, 第一法則が引き合いに出されるのである. これほどまでに, 全てが第一法則と密接に関係づけられるのである. これが, しつこいまでに第一法則を連呼してきた理由である.

^{†437} [指針] 計算問題を解く際に多用する. あっという間に導けるので, 覚える必要はない. しかし, あまりにも簡潔な表式ゆえに, 保険の意味で記憶しておいてもよいだろう.

^{†438} (4.27) の両辺に質量 m をかけると, 熱容量を与える式をうる:

$$C_V = \frac{mR}{\kappa - 1}, \quad C_P = \frac{m\kappa R}{\kappa - 1} \quad (4.26)$$

^{†439} [指針] たとえ, 質量ベース気体定数 R の値が不明な状況下におかれても, 分子量 M とモルベース気体定数 R_0 の値が不明であることはありえないので, (3.18) すなわち $R = R_0/M$ を介し

理想気体の定圧比熱 c_P と定容比熱 c_V の値を自由自在に計算することができる。

しかしながら、自身が考えている系の質量 m は、物性値表に載っているはずもなく^{†440}、測ることも容易とはいえない^{†441}。その意味で、単位質量あたりで考えるべく、熱容量よりも比熱（“比”熱容量）の方が [すなわち (4.26) よりも (4.27) の方が] 良く使われる^{†442}。

問題 26. (4.27) を導け。比熱差の式 (4.21) を既知としてよい^{†443†444}。

§ 4.4.3 なぜ理想気体なのか

「問題が作りやすい」ただそれだけの単純な理由といっても過言ではない。むしろ、理想気体の仮定は比較的多くの気体に適合することや、状態方程式の関数形が数学的に扱いやすいことも理由である。

注意しておきたいのは、液体や固体を問う出題にもかかわらず、理想気体でしか通用しない公式を用いた誤答案が散見される点である。さらに、気体であっても、理想気体の仮定を許さない気体——実存気体 (real gas)—— の場合も多い。誤答を防ぐためには、自身がおいている仮定を式変形の一行一行において丁寧に検討する以外に近道はない。

§ 4.5 練習問題

高校で暗記した $c_P - c_V = R$ までもが熱力学第一法則に他ならないことが示された。その意味で、あえて、以下の各問題がどの節に対応するかは示さない^{†445}。

て、容易に計算できる:

$$c_V = \frac{R_0}{M(\kappa - 1)}, \quad c_P = \frac{\kappa R_0}{M(\kappa - 1)} \quad (4.28)$$

^{†440} [重要] 想像すればわかるだろう。たとえば、個々人の体重が google 検索できるはずがない。

^{†441} [補足] この意味で、(4.26) は質量 m を含むがゆえに、役立ちそうな公式とはいえない。

^{†442} [学び方] ここまでの議論から明らかに、熱容量も比熱 (比熱容量) も式展開の処方箋は同一である。比熱とは、単位質量あたりの熱容量であることを知っておくことだけで十分である。

^{†443} [学び方] ここで振り返るべきことは、比熱差の式 (4.21) までもが、熱力学第一法則を出発点にしていることである (確かめよ)。やはり、第一法則が全てなのである。

^{†444} このように、無機質な知識群をむやみに増やすのではなく、知識同士を有機的につなげてほしい。すると、暗記することなど、第一法則以外に何も無いことに自ずと気づけるだろう。

^{†445} 暗記を要求していないのだから、何を使うべきかは、もはや、自身で見抜けるはずである。

熱力学第一法則を使うという大原則さえ忘れなければ、あとの道具は小手先の手段に過ぎず、解法も諸君の頭上に自ずと生成されるだろう。

問題 27. 圧力 p , 絶対温度 T , 定容比熱 c_V , 質量 m の理想気体を考える。容積を一定に保ちながら、 Q の熱量を準静的に加えた。過程が終わった後の温度および圧力をそれぞれ求めよ。過程の前後で、温度と圧力はそれぞれ増加するか減少するかも答えよ。[ヒント]^{†446}

問題 28. 20°C の空気 3 kg (理想気体) を、圧力 0.1013 MPa のもとで定圧加熱すると、容積が 2 倍となった^{†447†448}。空気の定圧比熱を 1007 J/(kg · K), 質量ベース気体定数を 287 J/(kg · K) とする。

- 1) 加熱後の絶対温度を求めよ。
- 2) 空気に加えられた熱量を求めよ。
- 3) 空気の定容比熱を計算せよ。
- 4) 内部エネルギーの変化を求めよ。増加するか、減少するかもあわせて答えよ^{†449}。
- 5) 空気が外界にした仕事を計算せよ。

問題 29. ある系が、状態 A, 状態 B, 状態 C, 状態 D を経由して、状態 A に戻った。閉曲線 ABCDA のことをサイクルとよぶこととする (§ 2.6)。状態 A における圧力、容積、温度を (p_A, V_A, T_A) とかき、他の状態においてもこの添え字表記を用いる。いま、サイクルにおいて、 $p_B = p_A$, $p_C = p_D = p_A/2$, $V_B = V_C = 3V_A$, $V_D = V_A$ にある。すなわち、全ての状態が状態 A の状態量だけで表される状況を考える。状態 A の状態量は全て既知とする^{†450†451}。

^{†446} まずは、微小変化で考えて (なぜだろうか)、最後に積分する。気体定数の情報がないことに注意せよ。

^{†447} [注意・解き方] 計算問題を解く際には、いきなり闇雲に数値を代入してはならない。まずは、自身で記号を定義 (設定) して、記号のまま式変形を行い、一番最後に数値を代入し、電卓を叩くべきである。闇雲に数字ばかりが並んだ答案が多かった。いきなり数字を代入すると、見直しはほぼ不可能となり、自身が計算過程のどこで間違えたのかすら見失うこととなる。このような状態は、「自分でも何がわからないのかすらわからない」という最大の致命傷に陥りかねない。

^{†448} [接頭辞] $k = 10^3$, $M = 10^6$ である。

^{†449} 闇雲に計算するのではなく、まずは、増加するか減少するかを常識に照らし合わせてイメージしてから、具体的な計算を行って確かめることが望ましい。

^{†450} 本問題のように、数値ではなく記号で問う場合は、問題文において次元 (単位) は特段与えないし、解答時に次元をつける必要もない。しかしながら、それでもなお、等号前後の次元の一致を確かめる作業は怠ってはならない。そうすれば、計算ミス of the 全ては限りなくゼロに収束する。

^{†451} [発展] 系として、質量 m , 定容比熱 c_V の理想気体を仮定し、サイクルの 4 つの過程それぞれの

- 1) p - V 線図にサイクルの概形を描け.
- 2) 過程 AB, BC, CD, DA で, 系が外界にした準静的仕事をそれぞれ求めよ.
- 3) このサイクルにおいて, 系が外界にした準静的な仕事を, (i) 計算によって求め, (ii) 幾何学的に求めて (i) との一致を示せ. ヒント ^{†452}.
- 4) このサイクルにおいて, 系と外界の熱のやりとりを求めよ. 放熱か受熱かがわかるように答えよ.

問題 30. [発展] 質量 m , 質量ベース気体定数 R の理想気体が, 状態 1 (圧力 p_1 , 容積 V_1) から, 状態 2 (圧力 p_2 , 容積 V_2) まで, 一定温度 ^{†453} T_0 のまま準静的に膨張する. 過程 12 において, 気体が外界からもらった熱 Q_{12} と, 気体が外界へする仕事 W_{12} は等しく

$$Q_{12} = W_{12} = mRT_0 \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = mRT_0 \ln \left(\frac{p_1}{p_2} \right) \quad (4.29)$$

で与えられる. これを示せ. [ヒント] Boyle の法則 (3.1) を用いる.

問題 31. [発展] 理想気体の準静的過程において成立する次式を導け.

$$d'Q = \frac{p c_P}{R} dV + \frac{V c_V}{R} dp \quad (4.30)$$

ここに, c_P と c_V はそれぞれ定圧比熱と定容比熱, R は質量ベース気体定数, p と V はそれぞれ圧力と容積, Q は系への入熱である.

[ヒント] もちろん第一法則を用いる. 脚注に処方箋を示した ^{†454}.

仕事と熱を求め, サイクル全体の仕事と熱を計算せよ. その結果, 理想気体を仮定しても, 理想気体を仮定しなくとも, 結果が一致することを確認せよ. すなわち, サイクルの仕事と熱は, p_A と V_A だけで与えられることを確認せよ. 計算過程においては, Boyle-Charles の法則, および, 理想気体の内部エネルギーを与える式の助けを借りよ.

^{†452} 状態 (点) を指定すれば, 状態量はただ一通りに定まる. いいかえれば, サイクルでは, 状態量は不変であり, 状態量の変化はゼロである. その一方で, 熱や仕事は, たとえ一周して同じ状態に戻ったとしても, ゼロではありえない.

^{†453} これを, 等温 (定温) 過程 (isothermal process) とよび, 次節で詳述する.

^{†454} 理想気体ならば, $pV = mRT$, $c_P - c_V = R$, $dU = mc_V dT$ が成立する.

§ 5 理想気体の等温過程と断熱過程

§ 4 まででは、定圧過程および定容過程(とくに § 2.8)を学んだが、これらと並んで重要な過程に、等温過程および断熱過程が挙げられる^{†455}。

§ 5.1 等温過程 (isothermal process)

等温過程とは、その名のとおり、温度が一定の過程である。しかし、日常的な直観の延長線上でとらえていると、等温すなわち温度が一定とは熱の授受がないと勘違いしそうになるので、注意を要する^{†456}。

もはや当たり前のように、準静的過程に対する熱力学第一法則を立てよう：

$$dU = d'Q - p dV \quad (2.27)$$

これまでの例から予測すると、どこかの項が消えてくれて、都合よく事が運ぶように感じる。しかしながら、現時点では、(2.27)をいくら眺めても、等温過程、すなわち、

$$dT = 0 \quad \iff \quad T = \text{const.} \quad (5.1)$$

を代入できそうな見通しは立たない。

§ 5.1.1 理想気体の等温過程

理想気体を仮定するならば^{†457}、内部エネルギー U は、定容熱容量 C_V (あるいは定容比熱 c_V) を用いて

$$dU = C_V dT = m c_V dT \quad (5.2)$$

^{†455} [発展] 熱力学に現れる過程の多くは、状態量の1つが一定値を取ると考えてよい。定圧過程では p が、定容過程では V が、等温過程では T が、断熱過程では S が、それぞれ一定である。これらの4種類の過程が重要である。なお、 S はエントロピーとよばれる示量変数である(後半の講義)。強度の p と T 、示量の V と S という意味で、対称性を意識しておくとういだろう。

^{†456} [注意] 繰り返すが、熱力学の用語——熱、エネルギー、温度——は、日常生活のイメージと切り離して認識せねばならない。力学における「仕事」と同様である。

^{†457} [考え方] いきなり仮定するのか、もう少しこの仮定なしで進めてはどうかなどと疑問に思うかもしれないし、一般性を保ちたくなる者もいるかもしれない。しかしながら、実は、理想気体はそこまで大胆な仮定ではない。この段階で仮定することで、理論展開が相当に前進することがわかるだろう。

と書けた [式 (4.5)]. いま, (5.1) の等温過程 ($dT = 0$) を考えるのだから,

$$dU = 0 \quad (U = \text{const.}) \quad (5.3)$$

をうる. したがって, 「“理想気体”の“準静的”な“等温”過程においては, 内部エネルギーは一定値」である^{†458}.

第一法則 (2.27) に, 理想気体の等温過程の内部エネルギー (5.3) を代入すると,

$$d'Q = p dV = d'W \quad (5.4)$$

をうる. やはり, 熱平衡状態 1 から 2 まで定積分し, 有限量に変換しておこう:

$$Q_{12} = \int_1^2 p dV = W_{12} \quad (5.5)$$

したがって, 理想気体の等温過程では, 入熱量と系がする仕事は等しい (重要).

ここで, (5.2) に関連する事項を復習しておこう:

- (i) (5.2) は, 定容熱容量 C_V を含むがゆえに, 定容過程でしか適用できないと勘違いしそうになるが, それは明らかな誤りである. 事実, (5.2) は, 定容熱容量 C_V の定義 ($d'Q|_{V=\text{const.}} \equiv C_V dT$), および, 第一法則 ($d'Q|_{V=\text{const.}} = dU$) を組み合わせて出来上がっただけである. いくら (5.2) を眺めても, もはや, どこにも $d'Q|_{V=\text{const.}}$ など含まないではないか^{†459}.
- (ii) (5.2) あるいはその積分 ($\Delta U = C_V \Delta T$) を見ると, 理想気体の内部エネルギーは温度に依存することがわかる. すなわち,

$$U = f(T) \quad (5.6)$$

のように書ける^{†460†461}. そもそも, 内部エネルギーとは, 分子の力学的 (とくに運動) エネルギーであった. 温度が高くなるにつれて, 分子の運動は活発と

^{†458} [考え方] いまさら “準静的” にまで振り返るのか, などと嫌になるかもしれないが, 仮定を漏らさずにまとめることを習慣づけておけば, 後で見返したときに, どの公式を利用できるのか, 利用できないのかが一目瞭然となる.

^{†459} [基礎] 同様の意味で, $dH = C_P dT$ は定圧過程に限らず適用できる (確かめよ).

^{†460} [発展] (5.6) は Joule の法則とよばれ, 実験的にも確認されている (熱力学 II では理論的に導く).

^{†461} (5.6) は, $C_V = dU/dT$ から明らかである. なぜならば, $dU/dT = dU(T)/dT = C_V(T)$ である. よくみると, $U(T)$ であるし, $C_V(T)$ でもある. この意味で, 厳密には熱容量や比熱は温度依存性を有する (しかし, 熱力学 I の現時点では深入りする必要はない).

なる^{†462}.

(iii) 内部エネルギーと温度のどちらがわかりやすいか. 温度に違いない^{†463}. だからこそ, (5.2) を用いて, 内部エネルギーを避けて温度を持ち込むのである.

問題 32. 理想気体の準静的な等温過程を考える. 第一法則から出発して, (5.2)(5.5) を導け.

§ 5.1.2 仕事と熱の積分計算

仕事 W_{12} を具体的に計算しよう. そもそも, 積分計算の困難の原因は, 圧力 p の具体形 (関数形) が不明であること (p が V にどのように依存するのか) にあった.

しかし, いまは, すでに理想気体に限定しているのだから, 系の状態を定める理想気体の状態方程式 (3.7) を具体的に課すことができる:

$$p = \frac{mRT}{V} = f(V, T) = \underbrace{\tilde{f}(V)}_{\text{等温}} \quad (5.7)$$

一般には 2 変数 (V, T) が独立だけれども, いまは等温過程を考えているのだから, 温度 T 依存性が失われる. 最右辺の表現は, 1 変数 (容積 V) だけが独立であることを教えてくれている.

準静的仕事を与える式 (5.5) に状態方程式 (5.7) を代入し, 積分計算を行うと, 準静的な等温過程において理想気体ができる仕事が一気に求められる:

$$W_{12} = \int_1^2 p dV = \int_1^2 \frac{mRT}{V} dV = \underbrace{mRT}_{\text{定数}} \int_1^2 \frac{dV}{V} = mRT [\ln V]_{V_1}^{V_2} = mRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \quad (5.8)$$

積分計算においては, 質量 m と質量ベース気体定数 R はもちろんのこと, 温度 T も定数であることに注意する^{†464}.

^{†462} 「内部エネルギー U が温度 T に依存」するイメージだけは, 頭の中に用意しておいてほしい [本講義では, 内部エネルギーの気体分子運動論的な解釈を避けたので, 天下一的, あるいは, 現象論的 (phenomenological) になることは致し方ない].

^{†463} [重要] 内部エネルギーはわれわれ (ある意味で理工系のマニア) しか知らないが, 温度は老若男女誰でも知っているからである. これが, 熱力学における「わかりやすくする操作」である.

^{†464} [重要・記号] 対数関数 \ln の底 (base) は, 10 ではなく, Napier (ネイピア) 数 $e = 2.718\dots$ である. ただし, \log を使う書物もあるし, 分野によって慣習が異なるので (残念ながら, 数学, 物理, 工学のそれぞれで異なるだろう), 注意を要する. しかし, 重要なことは, 記号 \log と \ln の区別よりも, むしろ, 底が何かをその都度注視することだけであって, 困難はない.

容積 V で表現することを好まないのならば、圧力 p に書き換えることもたやすい^{†465}。つまりは、圧力でも容積でも、求めやすい (測りやすい) 方を使えばよい:

$$W_{12} = mRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = mRT \ln \left(\frac{p_1}{p_2} \right) \quad (5.9)$$

基礎 13. 系が膨張するならば、系がする仕事は正值である。系が圧縮されるならば、系がする仕事は負値 (系がされる仕事が正值) となる。仕事の表式 (5.8) に基づいて、これらを確認せよ^{†466}。

基礎 14. p - V 線図において、等温過程を与える曲線を等温線とよぶ。理想気体の等温線を描け。[ヒントと補足] つぎの Boyle の法則にしたがう曲線を描けばよい:

$$p = \frac{C}{V} \quad (5.10)$$

等温線は、任意定数 C の数だけ描くことができるので、複数の本数を描くことこそ本質である^{†467}。ただし、状態 1 の状態量が既知である場合^{†468}、任意定数を $C = p_1 V_1$ と定めることができたので^{†469}

$$p = \frac{p_1 V_1}{V} \quad (5.11)$$

と定めることができる^{†470}。このときは、等温線の本数は 1 本に限る。

問題 33. (5.8)(5.9) を導け。

問題 34. 理想気体を、温度一定のもとで準静的に加圧させ、 $p_1 < p_2$ に至った。

1) 状態 1 の容積 V_1 と状態 2 の容積 V_2 はどちらが大きいのか。理由を述べよ^{†471}。

^{†465} Boyle の法則 (3.1) を用いる。しかし、もはや、Boyle の法則は Boyle-Charles の法則に一般化されているので、Boyle-Charles の法則を見て、温度を一定とおく方が知識量は最小限で済む。

^{†466} [ヒント] 対数関数 (logarithmic function) の真数 (antilogarithmic) が、1 より大きくなるか否かに着目する。 V_2/V_1 を観察する。

^{†467} [数学] たくさん描くことの意味を考察せよ。常微分方程式 (ordinary differential equation) の一般解 (general solution) に含む任意定数 (arbitrary constant) と、曲線群 (family of curves) の考え方と関連付けるとよい。

^{†468} 状態 1 すなわち “変化前” は、既知 (定数) とみなす場合が多い。

^{†469} 問題 10 の 3) を復習せよ。

^{†470} [数学] (5.11) は、微分方程式でいうところの特解 (特殊解) に対応し、ただ 1 本の曲線を描く。

^{†471} イメージと数式の両観点から考えることが望ましい。

[解] Boyle の法則より ^{†472}, 圧力と容積は反比例するがゆえに, $p_1 < p_2$ ならば $V_1 > V_2$ である. 圧力が上昇するのだから容積は縮まる (高い圧力は圧縮を招く) というイメージが対応する.

- 2) p - V 線図の中に, 状態 1, 状態 2, 過程 12 をそれぞれ明示せよ (概形でよい). 変化の方向を示す矢印も曲線中 (過程) に示せ ^{†473}.
- 3) 系 (理想気体) は, どれだけの仕事をするか, されるか. どれだけの熱をもらうか, 捨てるか. 第一法則を根拠に計算せよ.
[ヒント] 等温圧縮ゆえに, 系は仕事をされて, された仕事の全てを放熱するイメージである. さもなければ, $\Delta U = 0$ とならない. 熱と仕事が等しいことが理想気体の等温過程の特徴である. される仕事と放熱の量は, (5.8) に負号をつければよい. なお, 負号を対数関数の真数に吸収させてもよい. [解] $mRT \ln(p_2/p_1)$
- 4) 仕事を表す領域 (面積) を, p - V 線図の中に明示せよ (概形でよい).

^{†472} [補足] Boyle-Charles の法則を利用して, 等温変化ゆえに, 温度を消去してもよい. それよりもむしろ, Boyle の法則も, Boyle-Charles の法則も, 理想気体の場合に限定されることに注意せよ.

^{†473} [重要・誤答例] 矢印 “→” を書き忘れて減点される例は多い. なぜ矢印が必須なのか. 状態 1 と状態 2 を単に結んでいるだけでは, 過程 1→2 なのか過程 2→1 なのか全く不明だからである.

§ 5.2 断熱過程 (adiabatic process)

断熱過程とは^{†474}, 外界と系の間で熱の授受がない過程を指す^{†475†476†477}.

断熱過程は, 次式で定義される:

$$d'Q = 0 \quad (\text{積分すると } Q_{12} = 0) \quad (5.12)$$

熱の出入りがないからといって温度が一定 (等温) とイメージしてはならない. 断熱過程では, 温度は当たり前のように変化する^{†478}.

どのような過程に対しても, (準静的過程に対する) 第一法則を立てることに変わりはない^{†479}:

$$dU = d'Q - p dV \quad (2.27)$$

(2.27) に (5.12) を代入すると, 右辺第一項が消えて, 一気に数学的取扱いが簡単になる見通しが立つ:

$$dU = -p dV \quad (5.13)$$

ここまでは理想気体に限らない^{†480}.

一見, (5.13) が変数分離形の微分方程式のように見えるかもしれないが, ここで立ち止まるべきである. たしかに, 例えば $p = 1$ ならば, 変数分離形であるので

^{†474} ここからが, 高校の熱力学では深入りしなかった箇所であろう. 断熱過程を等エントロピー過程 (isentropic process) とよぶこともある (後半).

^{†475} [補足] 系内部の摩擦による熱の発生も無視する.

^{†476} [例] 実現象としては空気中の音の伝播などが, 工学応用としては熱機関における空気の急激な圧縮などが挙げられる.

^{†477} [工学応用] 大型のトラックや船舶に搭載される (あるいは発電用など), 大型かつ低速回転エンジンの Diesel (ディーゼル) サイクルが挙げられる. シリンダ内で, 空気を約 **30 atm** まで断熱圧縮させて, 空気の温度を **400** から **800 °C** まで上昇させる. この高温高圧の空気中に, 重油 (heavy oil) や軽油 (light oil) などの燃料 (fuel) を噴射すると, 自ずと着火 (ignition) に至り, 燃焼 (combustion) を招くことができる. これは, 空気の圧縮が, 極めて短時間で行われるがゆえに, 熱のやりとりが無視できる (断熱) ほどに速やかな過程であるとイメージして差し支えない. [参考] 小暮陽三, なっとくする演習・熱力学 (講談社, 1997); 山本春樹, 江頭竜, 工業熱力学入門 (森北出版, 2013). 詳細は, 熱工学 (2 年秋 ABC) やエネルギー機器学 (3 年秋 AB) にゆずる.

^{†478} [注意] 日常生活の感覚を引きずっていると, やはり, 「断熱ならば温度は一定だろう」と勘違いに陥る. 誤りである. 温度は変わる. 熱と温度に関する日常的感覚を捨てるべきである.

^{†479} [復習] なぜ微分形で立てるのだろうか. 後の式変形を見れば, 微分形の恩恵がわかるだろう.

^{†480} [補足] 本当か. 確かめよ. 何を仮定したか, 仮定しなかったか.

速やかに解けるが、そのような状況は限られている。

基礎 15. 定圧 p_0 ならば、準静的な断熱過程で成立する微分方程式 (5.13) を解くことができる。一般解を求めよ。[解] $U_2 + p_0 V_2 = U_1 + p_0 V_1 = C$ (C は任意定数)^{†481}。あるいは、 $\Delta U + p_0 \Delta V = 0$ (任意定数は差分の中に含む)。

§ 5.2.1 変数分離形の微分方程式への帰着

微分方程式 (5.13) は、このままの形では解くことはできない^{†482}。なぜならば、 p の関数形がわからないから、3つもの変数 (U, p, V) を抱え込んでしまっているからである^{†483†484}。したがって、微分方程式 (5.13) の解に迫るには^{†485}、変数を削減せねばならない。

^{†481} 過程 1 を既知の定数 (初期条件)、過程 2 を求めるべき未知変数とみなす。

^{†482} [数学] 変数分離形の微分方程式、および、完全形の微分方程式 (完全微分方程式) の復習が望ましい。なお、熱力学は完全微分方程式に支配される (熱力学 II)。

^{†483} [重要 (数学基礎)] これは、微分方程式

$$dy = z dx$$

を解けというに等しい。無茶ではないか (考えよ)。 z が何者か、そもそも (x, y) に依存するのかわからないからである。もし、この微分方程式の解に興味があるのならば、少なくとも、

$$dy = z(x, y) dx$$

とみなさねばならない。その上で、 $z(x, y)$ の具体的な関数形を定めねばならない。たとえば、 $z(x, y) = xy$ とおけるとき、

$$dy = xy dx$$

と変形できて、変数分離形 (variable separable) の微分方程式の解を求める問題に帰着する。[復習] この微分方程式の一般解を求めよ。

^{†484} ^{†483} のような思考プロセスを経て、はじめて理解とよぶに値する。微分方程式が解けるといっても、それが、初等的な微積分の計算で完結するだけのものならば、大学受験からの進歩は、無機質な公式群が増えた程度であって、たとえ単位を取得できても、後に残らないだろう。

^{†485} [数学] 微分方程式の解を求めることを、微分方程式を“解く”という。これを当たり前と軽視すべきではない。工業や工学の場でも、コンピュータ (計算機) で“微分方程式を (近似的に) 解く”というからである。[基礎] 微分方程式の解は、一般解 (general solution)、特殊解 (特解; particular solution)、特異解 (singular solution) の 3 通りに分類される。あるいは、初期値問題 (initial value problem) の解や、境界値問題 (boundary value problem) の解、さらに、これらの組み合わせである“初期値境界値問題”の解といった分類は、数値解析の分野 (近似解を求める分野) においてもよく使われる。[ただし] 熱力学では、(基本的には) 微分方程式を解くことにも、微分方程式の解にも、大きな興味は寄せないといってよい。

その一例として、理想気体を仮定するならば^{†486}、左辺の内部エネルギーは、

$$dU = mc_V dT \quad (5.2)$$

と書けた^{†487†488}。繰り返すが、 U のようなわかりにくい量など消してしまい、わかりやすい T に置き換える戦略をとる^{†489}。いっぽう、右辺の圧力 p は、状態方程式より

$$p = \frac{mRT}{V} = p(V, T) \quad (5.15)$$

とかける。これらを、第一法則 (5.13) に代入すると、

$$c_V dT = -\frac{RT}{V} dV \quad (5.16)$$

となった。これは、 V と T という 2 つの変数を分離する、変数分離形の微分方程式であって、その一般解を導くことは容易である^{†490}。

^{†486} [考え方] 理想気体の仮定をおく動機は、第一に簡単化のためである。その一方で、室温の空気などのわれわれに身近な気体の多くが、理想気体の仮定の守備範囲にあることも動機である。

^{†487} [重要] 定容比熱 c_V が含まれているからといって、定容とは限らない。定容でなくとも使える。ただし、 $d'Q|_V$ が含まれていれば、定容に限定される (強調済)。

^{†488} [考え方・重要] これを代入すると、

$$mc_V dT = -p dV \quad (5.14)$$

なる微分方程式をうるが、相変わらず 3 変数 (p, V, T) を含むので、まだ解けない。しかし、理想気体の状態方程式を思い返せば、 p を $p(V, T)$ とみなし、その具体形をも指定することは可能そうに思える。解けそうな気がしてきた。

^{†489} [重要] 内部エネルギーは理工系オタクしか知らないが、温度は一般市民でも知っている。だからこそ、わかりやすい温度におきかえるのである。なお、 $U = f(T)$ のイメージを持っておくべきである。

^{†490} [数学] こう言われて理解できないならば、解析学 III の全てを総復習せねば致命傷に至るだろう。

§ 5.2.2 理想気体の断熱過程の状態方程式

熱平衡状態 1 から状態 2 まで、定積分しよう^{†491†492}:

$$\int_1^2 \frac{dT}{T} = - \int_1^2 \frac{R}{c_V} \frac{dV}{V} \quad (5.17)$$

定容比熱 c_V と気体定数 R は、定数ゆえに積分記号の外に出る。積分の結果は

$$\ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{R}{c_V} \ln \frac{V_2}{V_1} = 0 \quad (5.18)$$

対数関数の諸公式を援用して^{†493}、少し変形すると次式をうる:

$$\ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{R/c_V} = 0 \quad (5.19)$$

ここで、 $R = c_P - c_V$ を思い返して^{†494}、指数 R/c_V を便宜上書き換えておく^{†495}:

$$\frac{R}{c_V} = \frac{c_P - c_V}{c_V} = \kappa - 1 \quad (5.20)$$

その動機は明白である。 R と c_V という 2 つよりも、比熱比 $\kappa (= c_P/c_V)$ というたった 1 つで表現した方が簡便だからである (何となくの式変形ではない)^{†496}。

^{†491} [数学] 定積分 (definite integral) ではなく、不定積分 (indefinite integral) でもよい。事実、変数分離形の微分方程式は、不定積分によって任意定数を持ち込むことが普通であろう。しかしながら、定積分であっても、状態量 2 を変数と、状態量 1 を定数とみなせば同義といえる。繰り返すが、熱力学では、微分方程式に対するアプローチが少し特殊である。状態 1 から状態 2 までの過程 12 に沿った積分というイメージが重要である。

^{†492} [数学] 不定積分ならば積分定数 (任意定数: arbitrary constant) が現れるが、いまは定積分なので任意定数は含まない。しかし、「“1 階”の変数分離形常微分方程式の解ならば、“1 つ”の任意定数を含むのではないのか」と反論するかもしれない。それは正しい。では、任意定数はどこに含まれているのか。 (V_2, T_2) が求めるべき未知変数で、 (V_1, T_1) が既知の任意定数であると捉えればよい。定積分の出発点に含まれていたのである (†491 に関連)。

^{†493} [数学] $\ln A + \ln B = \ln AB$, $\ln A - \ln B = \ln(A/B)$, $a \ln C = \ln C^a$ を用いた。なお、本資料では、 \ln の底は e とする。

^{†494} [重要] $R = c_P - c_V$ の出発点は、準静的第一法則にあった (確かめよ)。このように、全ての出発点が第一法則にあることを、常に遡って理解すべきである。なぜならば、第一法則以外を覚える必要がないことに自分の力で気づけるからである。

^{†495} [補足] もちろん、積分前に書き換えてもよい。

^{†496} [補足] 逆にいえば、それだけの理由しかないので、別に、 κ にまとめなくともよい。指数が極めて煩雑になることは避けられないが。

(5.20) を (5.19) に適用すると、理想気体の断熱過程の状態方程式をうる^{†497}:

$$\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\kappa-1} \left(\frac{T_2}{T_1}\right) = e^0 = 1 \quad (5.21)$$

状態 1 や状態 2 に限らない一般の (任意の) 状態に対しては、次の表現をうる^{†498}:

$$\underbrace{T_1 V_1^{\kappa-1}}_{\text{状態 1}} \underbrace{=}_{\text{過程 12}} \underbrace{T_2 V_2^{\kappa-1}}_{\text{状態 2}} = \dots = TV^{\kappa-1} = \text{const.} \quad (5.22)$$

最左辺 (状態 1) は変化前の状態 (既知定数), 右辺 (状態 2, 3, ...) は変化後の任意の状態 (未知変数) と解釈しよう^{†499}. 最右辺の「定数」は、任意の状態 (V, T) のひとつ手前の状態量を既知とみなした表現である. ここまでの計算で、添え字や対数関数の扱いには細心の注意を払うべきである^{†500}.

さて、理想気体の状態方程式 $pV = mRT [= g(T)]$ ^{†501} を代入すれば、 T と V による表現だけでなく、ほかの表式を作ることができる:

(i) (T, V) 表記: 導いたばかりである.

$$TV^{\kappa-1} = \text{const.} \quad (5.23)$$

(ii) (p, T) 表記: (5.23) に $V = mRT/p$ を代入して、容積 V のかわりに圧力 p を持ち込む:

$$T^\kappa p^{1-\kappa} = \text{const.} \quad (5.24)$$

(iii) (p, V) 表記: 同様に、 $T = pV/(mR)$ を代入して圧力と容積だけで表現す

^{†497} [用語] Poisson (ポアソン) の状態方程式とよばれることもある.

^{†498} 最左辺は、(5.21) 右辺の 1 に状態量 1 を掛けただけである.

^{†499} [重要] 添え字 1 と 2 を見て、 V_1 と V_2 が並列あるいは同種の記号と思っはならない. 1 は既知の状態であり、1 から出発して未知の状態 2 を探るとというのが、熱力学の数式の物理的意味なのである. このように、熱力学の数式には独特の眺め方があって、それは他の力学と比べて特異的であるがゆえに、慣れるまでには時間がかかるのだが、単なる等式と思って眺めていると (あるいは物理を数学と同一視していると)、やがて痛い目を見ることとなる.

^{†500} 言うまでもなく、本資料通りの計算方法をとる必要はない. とくに、対数関数の演算において計算ミスは避けづらいので、自身のやりやすい方法で導くべきである. さらに、定積分ではなく、不定積分でもよい (この方が、微分方程式の一般解——任意定数をわかりやすい形で含む——という観点から受け入れやすいかもしれない).

^{†501} [補足] あるいは、Boyle-Charles の法則 $pV/T = \text{const.}$

る ^{†502†503}.

$$pV^\kappa = \text{const.} \quad (5.27)$$

(5.23)–(5.27) の右辺の “定数” には, 定数 m や R が複雑に含まれているのだが, その具体形は重要ではなく, 定数であることだけに注意を払えばよい. また, “普通の” 理想気体の状態方程式は 3 変数 (3 つの状態量) からなるが, (5.23)(5.24)(5.27) は 2 変数からなる点, すなわち, 断熱という仮定が 1 つの変数の削減を招いた点が最重要である ^{†504}:

$$\text{つまり, } \frac{pV}{T} = \text{const.} \text{ が, } pV^\kappa = \text{const.} \text{ に簡単化された.} \quad (5.28)$$

問題 35. 準静的過程に対する熱力学第一法則に, Boyle–Charles の法則 (理想気体の状態方程式) を組み合わせて, 断熱下における, 理想気体の状態方程式の 3 通りの表式 (5.23)(5.24)(5.27) を導け.

問題 36. (i) 温度が T_1 のときに容積 V_1 を占める理想気体を, 断熱的に, 体積が V_2 となるまで準静的に膨張させると, 温度は低下する. (ii) 圧力が p_1 のときに容積 V_1 を占める理想気体を, 断熱的に, 体積が V_2 となるまで準静的に圧縮させると, 圧力は上昇する. これらを, 数式を用いて証明せよ.

[ヒント] (5.23)(5.27) を使う. $p_1V_1^\kappa = p_2V_2^\kappa$ と書き直すとよい.

^{†502} この形は対称性の観点から興味深い. 等温過程に対する Boyle の法則

$$pV = \text{const.} = p_1V_1 = p_2V_2 = \dots \quad (5.25)$$

に対して, 断熱過程の場合は容積の指数に単に κ が付いただけだからである:

$$pV^\kappa = \text{const.} = p_1V_1^\kappa = p_2V_2^\kappa = \dots \quad (5.26)$$

^{†503} mR を使わずとも (すなわち状態方程式を使わずとも), $T = pV \times \text{定数}$ なる Boyle–Charles の法則を代入してもよい. いま, 右辺は「定数」という曖昧なものだから, あえて具体的な mR よりも曖昧な「定数」を使ってもよいという意味である. なお, (5.24) から出発して導いてもよい.

^{†504} いいかえれば, 普通の状態方程式は 2 変数が独立 (2 変数関数) であるが, (5.23)–(5.27) は独立なのは 1 変数だけ, すなわち, ある変数ともう片方の変数は 1 対 1 である (1 変数関数). これを確かめよ.

§ 5.2.3 断熱仕事の計算

断熱過程の微分方程式を解いたことで、解決したと安心してはならない。まだ、実用上重要な仕事の計算が残っている^{†505}。

ここからの計算はやや煩雑である^{†506}。第一法則 (5.13) を積分して^{†507},

$$W_{12} = -\Delta U = U_1 - U_2 \quad (5.29)$$

をうるが^{†508}、その一方で、 W_{12} は準静的仕事なのだから

$$W_{12} = \int_1^2 p dV \quad (5.31)$$

からも計算できる。どちらから求めるかは人それぞれであるが、本文では前者 (5.29) から計算し、後者からの計算は問題 38 にゆずる。

理想気体の断熱過程においては、内部エネルギー (の負の) 変化 $-\Delta U = U_1 - U_2$ と、系がする仕事 W_{12} は等しかった^{†509†510}。準静的仕事 W_{12} さえ計算できれば、第一法則 (5.29) を介して内部エネルギー変化 ΔU も知れるのだから^{†511}、われわれがすべきことは、仕事の計算のみとなった。

これを実行する。仕事の積分計算に頼るのではなく、内部エネルギーの変化側から代数的に計算する:

$$W_{12} = U_1 - U_2 = mc_V(T_1 - T_2) = \frac{c_V}{R}(p_1V_1 - p_2V_2) = \frac{1}{\kappa - 1}(p_1V_1 - p_2V_2) \quad (5.32)$$

^{†505} 前節で行ったのは、単に、状態量の間関数関係 (状態方程式) の議論でしかない。真に重要なのは、仕事や熱を求めることである。

^{†506} [注意] 一つの山場である。方針を明確にして式変形を行う必要がある。複数回、自身の手で導いておくべきである。

^{†507} [復習] そもそも、なぜ積分するのであったかを振り返る。数学的基礎が確立している微分形で議論しておき、最後に積分することで、応用上有用な有限量を作る戦略であった。

^{†508} [復習 (基礎)] 念のため、右辺の諸表現を補足しておく:

$$-\Delta U = -(U_2 - U_1) = -\int_1^2 dU = \int_2^1 dU \quad (5.30)$$

このように、自由自在に書き換えができるようにしておく。積分記号と微分記号への注意、有限と微小への注意を要する。

^{†509} 負号に注意せよ。する仕事とされる仕事も区別せよ。

^{†510} [復習] 断熱ゆえに熱の出入りはない (慣れるまでは、当たり前と思わず意識すべきである)。

^{†511} 内部エネルギーではなく、内部エネルギー “変化” である (理由を考えよ)。

ここで一休止する. 2つ目の等号は, 理想気体ならでの内部エネルギーの状態方程式 (5.2) に頼った^{†512}. 3つ目の等号は, 理想気体の状態方程式 $T = pV/(mR)$ を状態1と状態2のそれぞれに代入したのだが, なぜだろうか. 質量を求めることは容易ではないから, 消したのである^{†513}. 4つ目の等号では, 係数を比熱比で整えた. 続きを実行すると, 3通りの表式をうる^{†514}:

$$W_{12} = \underbrace{\frac{p_1 V_1}{\kappa - 1} \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right)}_{\text{温度表現}} = \underbrace{\frac{p_1 V_1}{\kappa - 1} \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{(\kappa-1)/\kappa}\right]}_{\text{圧力表現}} = \underbrace{\frac{p_1 V_1}{\kappa - 1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\kappa-1}\right]}_{\text{容積表現}} \quad (5.33)$$

「最後に比率で表したのはなぜか」とは, 重要な疑問である. 応用上は, 体積を2倍, 圧力を1/3のように, 比率だけが判明することが多いから^{†515}, 便利なのである. また, 温度比 T_1/T_2 , 容積比 V_1/V_2 , 圧力比 p_1/p_2 の3通りで網羅的に整理しておけば, 必要に応じて, 対峙している応用に即した形を援用できる^{†516}. (5.33) の3表現は, すぐさま変形できるので^{†517}, 網羅的に記憶する必要はない.

(5.33) の最右辺において, 未知 (変化後)なのは V_2 だけであることを強調する^{†518}. できる限り, 既知の状態1の変数 p_1 と V_1 で表現しようと工夫しているのである.

問題 37. (5.32)(5.33) をそれぞれ導け.

問題 38. (5.33) を, 内部エネルギーの状態方程式 (5.2) に頼ることなく, 断熱過程の

^{†512} [復習] 有限量の表式を思い返しておく: $\Delta U = mc_V \Delta T$.

^{†513} [考え方] 教室の空気の質量を求めることは容易か. 困難だろう. 固体や液体と違って, 気体の質量を知る (測る) ことは容易ではない. だから, 避けるのである. もちろん, 質量や温度の入手 (計測) が容易な場合は, それらの値に頼ればよい.

^{†514} 指数関数の扱いがやや煩雑であるので, この形に拘らなくともよい. たとえば, 最右辺は以下の形でもよい ($\kappa > 1$ を考慮して, 分母が正になるようにしておくで見やすい): $\frac{p_1 V_1}{\kappa - 1} \left[1 - \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{1-\kappa}\right]$

^{†515} [考え方] 熱力学に限らず, 何かの度合を表現するためには, 比率 (ratio), すなわち無次元数 (nondimensional number) が便利である. これまでの演習問題からもわかるだろう. なお, 比熱比 (既習) は無次元数の1つである.

^{†516} [応用] 内燃機関では, よく, 圧力比が用いられる.

^{†517} たとえば, 最右辺を得るためには, $p_1/p_2 = (V_2/V_1)^\kappa$ を代入すればよい.

^{†518} 比熱比 κ は定数 (物性値), p_1 と V_1 は変化前の状態1ゆえに既知, 未知なのは変化後の状態2, すなわち, V_2 だけであると捉える.

理想気体の状態方程式の圧力と容積による表現 (5.27) を代入することで導け^{†519}.
 [誤答!!] 等温過程の場合と同様に, 理想気体の状態方程式を代入して,

$$W_{12} = \int_1^2 p dV = \underbrace{\int_1^2 \frac{mRT}{V} dV = \int_1^2 p(V, T) dV = \dots}_{\text{積分不可能!!}} \quad (5.34)$$

としてはならない. これは決して, 数学的にも物理的にも誤りではないが, これ以上積分を続けることができないがゆえに, 熱力学的に不適切なのである^{†520}.

[方針と解] だからこそ, 導いたばかりの (5.27) が有用なのである. この右辺の定数を状態量 1 を用いて表現する^{†521}:

$$pV^\kappa = p_1 V_1^\kappa \quad (5.35)$$

これで, p は V の 1 変数関数 $p(V)$ となったので, 原理的に積分計算が可能である. これを仕事に代入するだけであって, 次式をうる:

$$\begin{aligned} W_{12} &= \int_1^2 p dV = \int_1^2 p(V) dV = \int_1^2 p_1 V_1^\kappa V^{-\kappa} dV = p_1 V_1^\kappa \int_1^2 V^{-\kappa} dV \\ &= \frac{p_1 V_1^\kappa}{1-\kappa} [V^{1-\kappa}]_{V_1}^{V_2} = \frac{p_1 V_1}{1-\kappa} \left[\left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{1-\kappa} - 1 \right] \end{aligned} \quad (5.36)$$

これは (5.33) 最右辺と等しい (大括弧内がわずかに異なるが, 一致を確かめよ).

[補足] このように, 別の手法へといくつもの逃げ道が用意されているのが熱力学の特長である^{†522}. 時として, 真っ向勝負を避けることが許されるのである. これらは, 式変形よりも重要なことといえる.

問題 39. 理想気体の準静的な断熱過程 12 における内部エネルギー変化 $U_2 - U_1$ を求めよ. 断熱仕事 (5.33) を既知とせよ. [解] 第一法則を用いて, $\Delta U = U_2 - U_1 = -W_{12}$.

^{†519} この方が力づくであり, 用いる公式が少ないが, 計算量はわずかに多い. 熱力学第一法則に, 理想気体の状態方程式 [Boyle–Charles の法則や断熱過程の状態方程式 (5.23)(5.24)(5.27) など] を組み合わせることで, 理想気体の準静的断熱仕事 (5.33) を導くことができるならば, 導出方法はむろん問題ではない.

^{†520} 重積分ならば可能であるが, いまは 1 変数 V による積分である. もっといえば, T がどのように V に依存するかわからないので, これ以上の計算が不可能なのである.

^{†521} 理想気体の状態方程式 (Boyle–Charles の法則) $pV/T = p_1 V_1/T_1$ ではなくて, 理想気体の断熱過程の状態方程式 $pV^\kappa = p_1 V_1^\kappa$ を用いればよい. ここに, p と V はともに変数であるが, p_1 と V_1 はともに定数であることに注意を要する.

^{†522} [考え方] いつ, 何が測定できるかわからないから, その時のために備えておくべきである. その意味で, 多様な表式に変形しているのである.

§ 5.3 等温線と断熱線の比較

p - V 線図において^{†523}, 等温過程を表す曲線を等温線といい, 断熱過程を表す曲線を断熱線という. 等温線の傾きよりも断熱線の傾きの方が急となる.

§ 5.3.1 等温線の傾き

等温過程の理想気体の状態方程式は, Boyle の法則に他ならない:

$$p = \frac{C}{V} \quad (5.37)$$

これが等温線という“曲線”を記述する^{†524}. ここに, C は任意定数であって^{†525}, 任意の状態の状態量を用いて,

$$C = pV = p_1V_1 = p_2V_2 = \dots \quad (5.38)$$

などと書くことが可能である^{†526†527}.

傾きは以下のように計算される:

$$\frac{dp}{dV} = \frac{d}{dV} CV^{-1} = \underbrace{-CV^{-2}}_{C=pV \text{ を代入}} = -\frac{p}{V} \quad (5.39)$$

^{†523} [誤記多数・要注意!!] これまでの答案において, V - p 線図を描いている者が一定数いる. もちろん, グラフの軸に何をとりかは個人の勝手であって, たとえば縦軸に p ではなく V を選んだグラフは, 決して非難されるものではない. しかしながら, V - p 線図を描いてしまうと, 仕事の幾何学的計算という p - V 線図の最大の効用において, 何ら威力を発揮しないこと, うまくゆかないことに気づくはずである. 何らかの意図や利点に即して V - p 線図を描いているのなら理解できるが, もしもそうでないならば(単なるうろ覚えや深い考えがないのなら), 「縦軸に p を, 横軸に V をとる」と覚えてしまう方がダメージは少ない. むろん, なぜ縦軸に p をとるのか, なぜ横軸に V をとるのかの意義と利点を理解した上で覚えるべきである. その意味で, 深い考えもなく, 受動的に縦軸に p を, 横軸に V をとっているだけの者がいるならば, それは V - p 線図を描いている者と同じであって, p - V 線図の意義を見直すべきである.

^{†524} [重要・誤記あり] “直線”ではなく“曲線”である. なぜならば, 関数形が反比例だからである. 実際に描いてみよ.

^{†525} C の任意性ゆえに, p - V 線図を無数の等温線で埋め尽くすことができる(微分方程式の解と曲線群の議論と対応づけられる).

^{†526} Boyle-Charles の法則より, pV/T が一定であるが, T も一定であるがゆえに, 任意定数 C の中に吸収される. これは, Boyle の法則が Boyle-Charles の法則の一部であることと等価である.

^{†527} [考え方] もちろん, これ以外の形を用いてもよい. 理想気体の状態方程式の表式は無数にあるからである(状態量が無数にあるからである). 自身が一番便利と考える形を用いれば, あるいは, 変形すればよいだけのことである. いまの場合, p の V 導関数(変化率)に興味があるのだから(p - V 線図を考えるのだから), 気体定数や温度を含まない形を望むのが自然であろう.

このように、任意定数を消去し、傾きを状態量だけで表現することが重要である^{†528}.

§ 5.3.2 断熱線の傾き

計算の処方箋は何ら変わらない。断熱過程の状態方程式は、

$$p(V) = \frac{D}{V^\kappa} \quad (5.40)$$

であるが、断熱過程の任意定数 D は等温過程の任意定数 C とは異なり^{†529},

$$D = pV^\kappa = p_1V_1^\kappa = p_2V_2^\kappa = \dots \quad (5.41)$$

とかけるがゆえに、断熱線の傾きは次のように導かれる:

$$\frac{dp}{dV} = -D\kappa V^{-\kappa-1} = -\kappa p V^\kappa V^{-\kappa-1} = -\frac{\kappa p}{V} \quad (5.42)$$

等温線と同じく、断熱線も直線ではなくて曲線である(理由を考えよ)。

問題 40. 理想気体の状態方程式(もしくは Boyle–Charles の法則)において、等温過程および断熱過程を仮定して、(5.39)(5.42)を導け。

§ 5.3.3 断熱線の傾きの方が急(断熱はエネルギーを有効に使える)

(5.39)(5.42)の差異は比熱比 κ の有無だけである。その簡潔さゆえに、これだけを根拠に、安直に傾きを比較したくなるのは自然な感情といえるが、もちろんナンセンスである。なぜならば、右辺の p も V も変数であって、縦横無尽にその値を変えるからである^{†530}。

そこで、 p - V 線図内の1点、すなわち定数として、ある状態0の状態量 p_0 と

^{†528} 等温線と断熱線の比較において、任意定数を含めてはならない。理由はすぐ先に分かる。

^{†529} [誤答・昨年度] 違う過程なのだから、同じ任意定数を用いては元も子もない。 C と D を区別せねばならない。当たり前のことであるが、同じ記号を使う者が一定数見受けられた。つまり、初学者が勘違いしやすい点であるので、馬鹿にしてはならない。

^{†530} [注意・誤答] 同様の意味で、 $pV = C$ と $pV^\kappa = C$ のように任意定数に同じ記号を用いて比較する者も例年見受けられる。なぜこれが誤りなのか、もしここで注意喚起されなければこの誤答を自身が回避できていたか、などを検討することをすすめる。これは、「任意定数」の意味をはき違えた者の誤答であるが、この誤答に限らず、諸君は、任意定数について正確に理解できているだろうか。

V_0 を考えてみる. これらを (5.39)(5.42) に代入し, その絶対値をとると ^{†531},

$$\underbrace{\frac{p_0}{V_0}}_{\text{等温}} < \underbrace{\frac{\kappa p_0}{V_0}}_{\text{断熱}} \quad (5.43)$$

なる大小関係がわかる. なぜならば, (4.24) より, 比熱比 $\kappa > 1$ であったからである ^{†532}. したがって, 等温線よりも断熱線の傾きの方が急である ^{†533}.

問題 41. 熱平衡状態 1 (圧力 p_1 , 容積 V_1) にある理想気体を, 熱平衡状態 2 (容積 V_2) まで, 準静的に膨張させる方策として, 等温膨張と断熱膨張の 2 通りを考える. つぎの諸量を, 断熱と等温の 2 通りに対してそれぞれ計算し, 断熱と等温での大きさを比較せよ: (i) 状態 2 の圧力 p_2 , (ii) 気体が行う仕事 W_{12} , (iii) 内部エネルギーの変化 $U_2 - U_1$, (iv) 気体への入熱 Q_{12} .

[ヒントと出題意図] p - V 線図に, 等温線と断熱線を描き, 両過程での仕事と熱の大きさ (正負も含め) を比較する. 第一法則に基づいて, 理想気体の状態方程式 (理想気体の断熱過程の状態方程式も含む) の助けを借りながら, 1 つ 1 つを丁寧に調べる.

[略解] (i) 等温の方が高圧 ^{†534}. (ii) 等温の方が大きい ^{†535}. (iii) 等温はゼロ. 断熱は減少 ($U_1 > U_2$) する ^{†536}. (iv) 断熱はゼロ. 等温は, する仕事と同じだけの熱を外界から受け取る ^{†537†538}.

^{†531} 単に負号をも考慮するのが面倒だからであって, もちろん, 負号付きのまま比較してもよい. なお, 関数形を見れば, 等温線も断熱線も, 傾きが負であることは容易にわかるだろう.

^{†532} [復習] まだ $\kappa > 1$ に対する意識が浅いであろう. しかしながら, 事細かに覚えておかずとも, $c_P = c_V + R$ かつ $\kappa = c_P/c_V$ から, すぐさま再現できる (比熱も気体定数も正だからである).

^{†533} この事実は, 後半の講義の Carnot サイクルや理論最大熱効率を学ぶ上で速やかに利用される.

^{†534} p - V 線図に, 等温線と断熱線を描き, 傾きに注目する. そこで, 比熱比が 1 より大きいこと ($\kappa > 1$) を振り返る (根拠も復習せよ).

^{†535} 仕事を与える領域の大きさを眺める. 膨張ゆえに, 仕事を “する”. [重要] 同じ容積を膨張させたいときに, 等温よりも断熱的に膨張させる方が仕事が少なくて済むことは, エネルギーの損失を減らす (エネルギーを有効に使う) という意味において, 応用上極めて重要な性質である. 実際に, 後半の講義において早速この性質が多用される. [例] 音は空气中を断熱的に伝わる. 大昔, Newton は等温を仮定して理論式を導き, 音速は 300 m/s 程度と予測したが, 実測値との明らかな不一致が彼を悩ませた. Laplace は断熱を仮定し, 温度変化をも考慮することで, これを改善し, 音速の実測値 340 m/s と理論値の一致に成功した. 実に 100 年程度を要した.

^{†536} [等温] 幾度となく現れた, 等温過程の理想気体の状態方程式 $dU = C_V dT$ を思い返す (この式が第一法則に由来することも復習せよ). [断熱] 第一法則を立てる.

^{†537} 第一法則を立てるだけである.

^{†538} 大抵, 何かが消えることに気づいただろう. 理想気体の断熱過程ならば入熱がゼロで, 等温過程ならば内部エネルギー変化がゼロである. すると, 仕事と内部エネルギー変化が (断熱), 仕事と熱が (等温), それぞれ一対一となる.

参考文献

本講義資料の執筆にあたって参考にした, 代表的な文献を示す^{†539}.

- 三宅哲, 熱力学 (裳華房, 2008).
- 小暮陽三, なっとくする演習・熱力学 (講談社, 1997).
- 山本春樹・江頭竜, 工業熱力学入門 (森北出版, 2013).
- 山下博史, 熱力学 (機械工学エッセンス 4) (培風館, 2014).

^{†539} これらは, 推薦書でもある.