

熱力学 II 講義資料

担当教員: 金川哲也

3F305 教員室, 内線 5254

<https://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp>

1. 日程と成績評価: 次の 100 点満点中 **60 点以上**の場合に単位取得可能である^{†1}.

第 1 回: 10 月 7 日 (金) アンケート演習 [10 月 17 日 (月) 正午締切]: 3 点^{†2†3}

第 2 回: 10 月 14 日 (金) 小テスト [1]: 3 点^{†4}

第 3 回: 10 月 21 日 (金) 小テスト [2]: 4 点

第 4 回: 10 月 28 日 (金) 小テスト [3]: 4 点

第 5 回: 11 月 2 日 (水)^{†5} 小テスト [4]: 4 点

第 6 回: 11 月 11 日 (金) 小テスト [5]: 4 点

第 7 回: 11 月 18 日 (金) 小テスト [6]: 4 点

第 8 回: 11 月 25 日 (金) 小テスト [7]: 4 点

第 9 回: 12 月 2 日 (金): 中テスト: 15 点^{†6}

第 10 回: 12 月 9 日 (金)^{†7}

第 11 回: 12 月 16 日 (金): 期末定期試験: 55 点^{†8}

小テスト, 中テスト, 期末定期試験のいずれも, 毎回の講義開始と同時に実施 (10:10 配布) するので遅刻は厳禁である^{†9}. 持ち込み不可, 相談等不可であ

^{†1} 小数点込みで細かく部分点を与えるが, 小数点以下は切り捨てる. 59.999... 点は不合格となる.

^{†2} 本日 10 月 7 日 (金) の 11:30 に, manaba から履修申請者宛のメールが送付されます. リンク先の指示に従って, manaba から提出してください.

^{†3} アンケートの設問 (manaba 参照) は熱力学 I の反省を主眼におく. この意味で演習点に属する.

^{†4} 初回講義では, 新しい内容にさほど踏み込まない理由から, 小テスト [1] だけ配点が 1 点低い.

^{†5} 11 月 2 日 (水) は金曜講義日である.

^{†6} 予想所要時間 45 分程度の試験を行う. 範囲や詳細は追って連絡する.

^{†7} 小テストは行わないが, (i) 中テストを解説および講評し, (ii) 新しい内容を講義し, (iii) 期末試験に向けた総括を行う予定である.

^{†8} 開講時限を 2 限目から変更する可能性があります. その場合, 詳細は速やかに周知いたします.

^{†9} [注意] 追試験は原則行わないが, 公欠による正規の欠席届が各試験の開始時刻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).

る。一昨年度および昨年度の熱力学Ⅱ(の金川担当分)^{†10} で実施した小テストと中間試験の過去の問題を参考に学習することも望ましい^{†11†12†13}。

2. 本科目は、平成 28 年度工学システム学類開講「熱力学Ⅰ」の後続講義である。したがって、熱力学Ⅰの単位を取得済みで、かつ、その講義内容を習得済みという前提のもとで講義をすすめる^{†14}。履修者の理解度を観察しつつ、熱力学Ⅰの復習を適宜取り入れてはゆくものの、自助努力を期待している。
3. 進め方——本講義資料に沿って板書を行う。ほぼ全ての事項を資料に記載済みなので、板書では、文章はあまり書かず、数式の展開と図表に焦点をあてる。熱力学Ⅰよりも多数の数式を、厳密かつ精密に扱うため、板書量は必然的に多くなる^{†15}。復習^{†16}を怠ると、あつという間についてゆけなくなる^{†17†18}。聴

^{†10} 昨年度までは、熱力学Ⅱの前半部分は金川が担当し、後半部分は金子暁子先生がご担当されていたが、本年度は金川が全て担当する。したがって、後半部分の講義内容のみならず、熱力学Ⅱ全体としての講義の流れ、各項目の順序、講義方針、評価方針などが大きく変更される(とはいえ、再履修者以外は、注意の必要性はないだろう)。たとえば、昨年度まで実施していた中間試験を廃止したが(毎回の小テストがそれに該当する)、過去の中間試験の出題例(配布済)は、問題集として活用するとよいだろう。

^{†11} 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、到達レベル、単位取得要件を具体的に提示する措置であると受け取ってほしい。この意味で、とくに(中間)試験問題を常時手元におき、受講生に何が期待されているか、本科目のゴールがどこにある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、本年度の小テストや期末試験において、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、過去問で満点が取れるのならば(これは解答の暗記を意味しない)、本年度の試験においても高確率で満点を取得できるであろう。

^{†12} 金川は、過去の試験問題を振り返ることなく、ゼロの状態から試験問題を作成している(各年度の試験問題のデザインなどが異なることから勘づくかもしれない)。そのため、結果的に、過去の問題と似た問題になることはありえるが、文面まで全く同一の問題になることはありえない。

^{†13} [余談] どうでもよいことではあるが、金川の数少ない趣味の一つに、なぜか、熱力学の試験問題作成が入りつつあるので、試験問題の傾向は、今後、目まぐるしく変わってゆくことが予想される(むろん、難易度および平均点は一定に保たれるが)。

^{†14} 平成 28 年度工学システム学類開講の熱力学Ⅰを受講していない方(他学群、他学類、環境開発工学主専攻とエネルギー工学主専攻以外の学生の履修・受講を歓迎します)は、当該科目の講義資料を配布しますので、遠慮なく申し出てください。[補足] 金川が担当する講義の全ての資料は、金川研究室の HP からダウンロード可能です: <https://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp>

^{†15} 熱力学Ⅰでも、一定量の学習を積み上げ、暗記すべき公式は極めて少ないことに気づけたはずであるが、熱力学Ⅱではさらに少なくなる。それは、議論が深く濃くなることを意味する。

^{†16} [単位の定義] 75 分の講義の単位取得のためには、75 分の予習および 150 分の復習が前提となるが(熱力学Ⅰで話した)、本科目の場合、予習は不要であって、225 分の復習を期待する。

^{†17} これを防ぎ、復習の助けの意味で、あえて毎回小テストを実施し学習の習慣化を図る。本科目に限らず、基礎科目とは積み重ね科目であって、復習抜きに講義についてゆけることはありえない。

^{†18} [余談] 復習せずに次回の講義を聴いて、たとえ「わかった」と思ったとしても、それは大抵、「“

講にあたって、単なる丸写しにならないように留意してほしい。書くこと、聴くこと、理解することが同時にできるためには、前回の講義内容の復習が必須であるが、それでもなお、容易に身に付けることはできない。これを助ける意図で、manaba に板書の画像を掲載するので、積極的に活用してほしい^{†19}。

4. 講義内容——理想気体の仮定を取り払い、固体・液体・気体に共通な理論を学ぶ^{†20}。キーワードを列挙しておく：自由エネルギーと自由エンタルピー (§ 0)、熱力学ポテンシャルと熱力学恒等式 (§ 1)、Maxwell の関係式 (§ 2)、一般関係式 (エネルギーの方程式と Joule の法則、Mayer の関係式、Joule-Thomson 効果)(§ 3) 化学ポテンシャルと開いた系 (§ 4)^{†21}、熱力学的平衡条件 (§ 5)、相変化と相平衡条件 (§ 6)。
5. 初回講義内容——自由エネルギーと自由エンタルピーという新しい概念を導入し^{†22}、熱力学第一法則と第二法則 (とくにエントロピー) を復習した上で、残りの時間で次回以降に必要となる数学的準備を行う。

なんとなく”わかった”気になっているだけです。復習していない学生に対して講義をしても、教員と学生のお互いが不幸な結果 (講義時間が意味をなさない) になります。毎回復習を課すことは大変かもしれませんが、小テストの採点は、教員にとっても実はハードワークなのです。答えは、熱力学 I と同様に、隅々まで添削して指導しますので、きちんと準備して受験しましょう。小テストで点数を稼いでおけば、仮に期末試験で失敗しても、合格点を切ることはないでしょう。

^{†19} 板書よりも、むしろ教員の話の要点をノートに書き写すべきである (丸写しだけならば、後で manaba を見るか、友人に借りればよい)。金川が話す予定の事項を (雑談なども含め)、可能な限り脚注に記すようにしたが、思いつきで話してしまうことも多いであろう。話が逸れたが、とにかく、本資料を隅々まで学習することである。

^{†20} [特に土木・建築志向の学生へ] 熱力学は気体の学問という先入観を持つ学生が多いように見受けられるが、これは完全な誤りである。固体の熱力学——体積が変化しないのではなく、体積変化から瞬時に回復する——という観点を、とくに材料・土木・建築志向の学生は持つことをすすめる。理想気体ばかり例示される理由の 1 つには、単に問題が作りやすいからだということが挙げられる。汎用性、実用性が高いからこそ、2 年秋の唯一の必修科目 (実験を除く) であるともいえる。

^{†21} § 5 に入るまでは、“熱力学の一般関係式”という一続きの単元として捉えて差し支えない。これらの項目は、熱力学の応用分野に属するといえる。解析学 II で履修済の偏微分法に関する深い理解を要する。ただし、多数の公式を網羅的に知る必要はなく、むしろ「偏微分と常微分の差異は何か」のような本質だけが重要となる。マニアックな微分方程式を天下りの解く類の困難とは異なる。

^{†22} これらは、熱力学ポテンシャルおよび熱力学恒等式という観点からは、内部エネルギーおよびエンタルピーと関連が深い。その議論において、強力な役割を果たす数学的ツールに、ルジャンドル変換 (Legendre transform) が挙げられる。

§ 0 準備 (Preliminary)

§ 0.1 自由エネルギー F と自由エンタルピー G

熱力学 II で現れる新出の状態変数^{†23} は, 自由エネルギー F

$$F \equiv U - TS \quad (0.1)$$

および, 自由エンタルピー G

$$G \equiv H - TS \quad (0.2)$$

当面はたったこれだけである^{†24†25}. これらの定義の暗記に頼らずとも済む方法を後述するが^{†26}, まずはこの2つを記憶してほしい^{†27}. 内部エネルギー U とエンタルピー H のそれぞれから TS という積を引いて, 自由エネルギー F と自由エンタルピー G が定義されている点に気づけば, 記憶に困難はない^{†28}.

§ 0.1.1 TS のかわりに pV を使うとよい

熱力学 I で学んだ, エンタルピー H の定義式

$$H \equiv U + pV \quad (0.3)$$

^{†23} [用語] 状態変数 (state variable) とは, 状態量 (state quantity) と同義であるが, 前者の方が「変数」であることを強調できる. 熱力学ポテンシャルの議論 (§ 1) の慣例にならって前者を用いる. [復習] “状態量”の定義を述べよ. “過程”や“状態”とどのような関係にあったか.

^{†24} [用語] 自由エネルギー (free energy) のことを, **Helmholtz** (ヘルムホルツ) の自由エネルギーとよぶこともある. また, 自由エンタルピー (free enthalpy) のことを, **Gibbs** (ギブス) の自由エネルギーとよぶこともある. [記号] 自由エンタルピー (Gibbs の自由エネルギー) は, Gibbs の頭文字をとって記号 G を用いるが, 自由エネルギー (Helmholtz の自由エネルギー) は, エンタルピーの記号 H との混同を避けるために記号 F を用いる (書物によって異なる).

^{†25} [正確には] 講義の中盤 (§ 4) で, 化学ポテンシャルという状態変数も導入するが, それでもなお, “たった 3 つ”に過ぎない.

^{†26} 定義 (definition) は定義なのだから, 覚えておくに越したことはない. 公式 (formula) や定理 (theorem) の丸暗記は推奨しないが, 定義は知らねば始まらないという考え方は否定されるものではないからである. 「なぜこのように定義するのか」の答えは, 11 月上旬頃まで我慢してほしい.

^{†27} 第 1 回小テストで「(0.1)(0.2) を書き下せ」を出題する. なぜならば, これらを知らずに次回以降の講義を聴いても無意味であり, 教員と学生の双方にとって不幸になりうるからである.

^{†28} 自由エンタルピー G の覚え方は簡単である. 自由エネルギー F の (0.1) 右辺第 1 項の内部エネルギー U が, エンタルピー H に変わっただけである.

を自由エンタルピー G の定義式 (0.2) に代入すると,

$$G \equiv H - TS = U + pV - TS = \underbrace{U - TS}_{F \text{ の定義}} + pV = F + pV \quad (0.4)$$

すなわち, F と G を結びつけることが可能となった. 表現 (0.4) は, 表現 (0.1)(0.2) よりも便利といえる. なぜならば, エントロピー S を含まないからである. エントロピーはわかりにくいから消した方が良いのである^{†29}.

(0.4) の最右辺 $G = F + pV$ は, どこかしら F, G, H の定義式 (0.1)(0.2)(0.3) と似ていると感じないだろうか. 内部エネルギー U に積 pV を足したり^{†30}, 内部エネルギー U から積 TS を引いたりして, エンタルピー H や自由エネルギー F が定義されている^{†31}.

現時点では, 自由エネルギー F と自由エンタルピー G の物理的意味に迫ることは, 容易とも得策ともいえない. 定義 (0.1)(0.2) の暗記に頼らずとも, これらの定義が実は自然なものであることは, § 1 以降で明らかとなる^{†32}.

問題 1. (0.4) を導け^{†33}.

^{†29} [最重要] 「エントロピーをいかにして消すか, エントロピーからいかに逃げるか」. これが本講義の主題であり, これを 100 回以上連呼するであろう. 果たして「エントロピーはわかりやすい」と答える者がいるだろうか (事実, 金川もこれまで「エントロピーは易しい」と答える研究者に出会ったことがない). だからこそ消す方がよい. こう聞くと「勝手に消してよいのか」などと呆気にとられるかもしれない. 現時点では「表現 $G = H - TS$ の S よりも, 表現 $G = F + pV$ の p と V のほうが身近で扱いやすい」——こう回答しておこう.

^{†30} [誤答] pV と見ると, 準静的仕事の pdV と勘違いしそうになるかもしれない. しかし, この類の誤りは確実に防ぐことが可能である. 曖昧な記憶のもとで,

$$H = U + \underbrace{pdV}_{\text{誤差}} \approx U \quad (0.5)$$

のように, 有限の U に微小な pdV を足す式 (真ん中) を, 誤って書き下してしまったとする. しかし, 少し考えれば, 右辺第 2 項の微小量は誤差でしかなく, 足す意味などないことに独力で気づけるし, 自身で誤りを正せる. 言い換えれば, このような誤記とは, 有限と微小の区別という基本すら全く身につけていない証拠に他ならない. [微小量] たとえば, $dV = 1/\infty$ とイメージするとよい (厳密な定義ではない).

^{†31} このような, 積 TS と積 pV の足し引きの操作が重要となる (§ 1 で詳述). なお, 熱力学 I ではあいまいにした (“航空宇宙の分野で役立つ”と応用上の観点から述べた), エンタルピーの定義の必然性も § 1 以降で明らかとなる.

^{†32} 残念ながら, § 1 を学んでもなお, F と G の物理的意味を完全に理解することは困難だろう. 11 月上旬から中旬に, § 5 「熱平衡条件と変化の方向」を講述する際に, さらに深い意味に迫るので, 1 か月は我慢してほしい. それまでは, 本講義は, F と G の数理的取り扱いに主眼をおく (すっきりしないと思うだろうが, この方が得策なのである).

^{†33} 第 1 回小テストで出題する可能性がある. 意図を考えてみるとよい.

§ 0.1.2 状態変数の復習

(0.1)–(0.3) をよくみると、既習の状態変数の全てが現れているのではないかと^{†34}。定義を振り返っておこう:

- (i) 系の量 (質量) を増減しても変化しない、強度 (示強) 変数は^{†35†36}、圧力 p と温度 T ^{†37} のたった 2 つだけである^{†38}。
- (ii) 系の質量に比例して増減する示量変数としては、容積 V 、内部エネルギー U 、エンタルピー $H (\equiv U + pV)$ ^{†39}、エントロピー S があつた^{†40}。これに、(0.1)(0.2) の自由エネルギー F と自由エンタルピー G の 2 つが追加された^{†41}。なお、

^{†34} [復習] 整理しておこう: (i) 圧力 (pressure) p [Pa] と容積 (volume) V [m³] は、力学 (mechanics) でも既習であつた。 (ii) 熱力学第 0 法則 (the zeroth law of thermodynamics) を基に、絶対温度 (temperature) T [K] が定義された (熱力学 I 前半講義資料 §1)。 (iii) 第 1 法則と同時に、内部エネルギー (internal energy) U [J] が現れた。 (iv) エンタルピー (enthalpy) H [J] は、定圧過程 (isobaric process) において有用なエネルギーであつた (なぜであつたか)。 (v) 第 2 法則の定式化として、エントロピー (entropy) S [J/K] が定義された (§ 0.2 で復習)。

^{†35} [用語] 示量変数 (extensive variable) との差異を強調すべく、以後、示強変数ではなく“強度”変数 (intensive variable) と書く。もちろん、示強変数と強度変数は同義である。

^{†36} [重要例] 教室の圧力 (大気圧) p と温度 (気温) T は、諸君の周りにおいても、教壇付近においても、(限りなく) 等しい。これは、圧力と温度が系の量に依存しないことを示す具体例である。

^{†37} [用語] 絶対温度 (熱力学的温度) を、単に“温度”と略す。[重要 (単位)] 単位がセルシウス度 [°C] ではなく、ケルビン [K] であることを忘れてはならない。[発展 (不等式)] そもそも、熱力学とは等式ではなく不等式に支配される力学といえる (第二法則を思い返そう)。ある不等式の両辺を x で割るときに、 x の正負が不明ならば、不等号の向きが定まらない。そこで、温度を正值にして、理論体系が首尾一貫するように仕組んでおく必要がある。絶対温度の定義はその伏線といえる。実際に、§ 5 以降で、不等式の両辺を温度で割るときに、絶対温度の概念の恩恵に気づくだろう。なお、本節でも温度で割り算を行うが、等式を対象とするため、問題にはならない。

^{†38} [発展] 第 3 の強度変数として、§ 4 で学ぶ化学ポテンシャル (chemical potential) がある。そして、単位質量あたりの示量変数——たとえば比エンタルピー (specific enthalpy) $h = H/m$ [J/kg] などの比状態変数——も強度変数であつた (m は系の質量)。[復習] 比状態変数が強度変数である理由を述べよ (熱力学 I)。

^{†39} [用語] エンタルピーを Gibbs の熱関数ということもある。これに対応して、自由エンタルピーを Gibbs の自由エネルギーとよぶこともある (†24)。

^{†40} [復習] 可逆過程 (reversible process) ならば、エントロピー変化は、

$$\Delta S \equiv \int_1^2 \frac{d'Q}{T}$$

と定義された。エントロピーそのものではなく、エントロピー“変化”であることに注意を要する。エントロピー変化は有限量 (finite value) である。なぜならば、被積分関数の“微小”量 $d'Q/T$ を“有限”の区間で積分しているからである。[例] 微小量 dx を有限の区間 $1 \leq x \leq 3$ で定積分した結果は、2 という有限量となる (確かめよ)。

^{†41} [記号] 強度変数の圧力 p のみを小文字で書き、温度 T と全ての示量変数 (V, U, H, S, F, G) は大文字で書く。書物によっては、圧力に大文字の P を使うものもある。

示量変数は、以上6つの組み合わせによって無数に定義可能である。

基礎 1. 内部エネルギー U , エンタルピー H , 自由エネルギー F , 自由エンタルピー G , これら“4つのエネルギー”は、熱力学ポテンシャルとよばれる場合がある^{†42}. さて、 U はともかく、 H, F, G は本当にエネルギーか. 次元を確かめよ^{†43}. すなわち、 pV および TS の次元はともにエネルギーの次元 [J] であるかを確かめよ^{†44†45}.

§ 0.2 熱力学第一法則

熱力学第一法則の意味するところとは、

$$(\text{系の内部エネルギー変化}) = (\text{外界から系への入熱}) - (\text{系が外界にする仕事}) \quad (0.6)$$

であった^{†46}. この微分形^{†47}を書き下そう:

$$dU = d'Q - d'W \quad (0.7)$$

^{†42} [§ 1 で詳述] 熱力学ポテンシャルではなく、熱力学関数とよぶことも多い。しかし、本資料では「ポテンシャル」という表現を積極的に採用する。これら4つのエネルギーが、圧力や温度などといった、実用上(工学応用上)重要な状態変数を計算するための“道具(ポテンシャル)になってくれる”という意味を強調したいからである。

^{†43} 等式 $A = B$ において、(i) 左辺 A と右辺 B の次元は等しい。(ii) A が微小量ならば B も微小量である (A だけが微小量で B が有限量であることはありえない)。なぜならば、等号で結ばれているからである。これは熱力学に特有の注意であるが、このようなことを当たり前と思わずに確かめる習慣が重要である。[補足] A や B が単項式ではなく多項式であっても同様である。

^{†44} エントロピーについては、可逆過程のエントロピーの定義 $dS = d'Q/T$ に立ち戻ればよい。しかし、エントロピーの定義式を記憶せずとも済む方法を § 0.2.1 と § 0.2.2 で紹介する。

^{†45} [§ 1 で深く迫るが] 式 (0.1)–(0.4) に現れている、 TS と pV という“強度変数 (T と p) と示量変数 (S と V) の積 (すなわち、 TS と pV)”に注目しておこう。なお、有限量 TS と、可逆過程の微小な入熱量 (heat quantity) $TdS = d'Q$ を混同してはならない。

^{†46} [復習] 熱力学で対象とする物質のことを系 (system) という。系の周りを外界 (surroundings) あるいは周囲や環境とよび、系と外界の間を境界 (boundary) という。

^{†47} [用語] 「微分形式」もしくは「微小量に対する第一法則」などということもある。本講義 (のほぼ全て) では、微分形 [微小 (無限小: infinitesimal) 変化, 微小量] に対する表式のみを用いる。基本的に有限量では表現しない。理由は後に分かるだろう。

ここで、左辺は内部エネルギー U の微小変化であり、右辺第一項 (入熱) $d'Q$ および右辺第二項 (する仕事) $d'W$ はともに微小量である^{†48†49}。内部エネルギーは、状態変数であるがゆえに、完全微分 dU で表現されている。これに対して、不完全微分 d' で表されている非状態変数の熱量 $d'Q$ および仕事 $d'W$ を、微分記号 d を用いて表現してあげねばならない^{†50}。多くの場合は、つぎの2つの仮定をおく:

- (i) 準静的過程においては^{†51}、仕事の力学的定義^{†52}にしたがうと、容積 V の微小変化 (微分) dV と圧力 p を用いて、

$$d'W = pdV \quad (0.8)$$

なる表式が導かれた。これは、定義ではなく結果である^{†53}。

^{†48} [復習] 熱あるいは熱量 (heat quantity) と仕事 (work) は、微小“量”であって、微小“変化”ではない。これらの非状態変数は、過程 (曲線) 依存量であって、状態 (点) 依存量ではない。

^{†49} 正負の定義および負号に注意せよ。

^{†50} [重要] 厳密な意味で積分できないからである。積分できないと困るのである。熱力学 I で述べたように、「まず微小量で表して、微積分という恩恵に授かり、最後に積分して、工学応用上有用な有限値を求めることが基本戦略」である。

^{†51} [準静的過程] 外界が系に課す力の大きさと系が外界に課す力の大きさが釣り合う過程を指す。準静的過程は無限にゆっくりと進行し、過程のあいだは熱平衡状態が常に保たれる。

^{†52} [既習] 系の変位 (displacement) と、系に作用する力 (force) の積を意味する。

^{†53} 熱力学 I 小テスト (第 2 回, 第 3 回) と中間試験では“(0.8) を既知として導出せずに用いてよい”と述べたために勘違いしているかもしれない。(0.8) は“結果”であって示すべき事項である。

(ii) 可逆過程^{†54}におけるエントロピー S の定義式^{†55†56†57}

$$dS \equiv \frac{d'Q}{T} \quad (0.13)$$

を変形すると, 外界から系へ入る熱量 $d'Q$ は,

$$d'Q = TdS \quad (0.14)$$

^{†54} [復習] 可逆過程とは, 一言でいえば, 逆行可能な (元通りに戻ることができる) 過程である. また, 不可逆過程を説明する言い回し (熱力学第二法則) には多数があるが, その一例を挙げておこう: 「低温の系から高温の系に熱を移動させるときに, 系および外界に何の影響も起こさない過程は実現不可能である」.

^{†55} [復習] 不可逆過程 (irreversible process) も含めるならば, エントロピー S は,

$$dS \geq \frac{d'Q}{T} \quad (0.9)$$

とかける (Q は入熱). 等号が可逆過程に, 不等号が不可逆過程に対応する. なお, 不可逆過程のエントロピーは, 熱力学的平衡条件 (§ 5) と交えて復習するので, 現時点では忘れてもよい.

^{†56} [注意] 以下のような誤記が見受けられる:

$$dS = \frac{d'Q}{dT}$$

なぜ誤りか. 左辺は微小量 (微分) で, 右辺は有限量 (微分 “係数”) である. 微小量と有限量は等号で結ばれることはありえない. [ついでながら] 右辺は (厳密な意味での) 微分係数ですらない.

^{†57} [†50 の戦略的復習] 微小変化 dS から有限変化 ΔS に書き改めておこう. 熱平衡状態 (thermal equilibrium state) 1 から熱平衡状態 2 まで定積分 (definite integral) すると, 次式をうる:

$$S_2 - S_1 \equiv \Delta S = \int_1^2 \frac{d'Q}{T} \quad (0.10)$$

[特殊な 2 例] 以下をおさえておいてほしい: (i) 温度が定数 ($T = T_0$) の可逆等温過程ならば,

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{d'Q}{T_0} = \frac{1}{T_0} \int_1^2 d'Q = \frac{Q_{12}}{T_0} \quad (0.11)$$

となる. 2 つ目の等号では被積分関数 (integrand) に等温 (isothermal) の条件を適用し, 3 つ目の等号は微小仕事の積分の定義 $Q_{12} \equiv \int_1^2 d'Q$ に従った. ここに, Q_{12} は熱平衡状態 1 から 2 を結ぶ過程 12 における入熱である. (ii) 可逆断熱過程ならば, $d'Q \equiv 0$ ゆえに, 次式をうる:

$$dS = 0, \quad \Delta S = 0, \quad S_1 = S_2 \quad (0.12)$$

[記号] 熱力学 I では述べなかったが, 数字 “12” との混同を防ぐべく, 過程 12 を 過程 $1 \rightarrow 2$ と書いたり, Q_{12} を $Q_{1 \rightarrow 2}$ と書くこともある. [問] 可逆エントロピーの定義から出発して, 以上の数式の成立を確かめよ.

と表現できる。定義式 (0.13) を丸暗記してもよいが、背景を理解していなければ大抵忘れる^{†58†59}。そこで、§ 0.2.1 と § 0.2.2 において、「エントロピーがなぜこう定義されるのか」に対する簡便な理解法を提示しよう。

(i)(ii) より、熱力学第一法則 (0.7) は^{†60†61}、準静的“かつ”可逆的^{†62†63}なる仮定のもとで、次のように書き換えられる：

$$dU = TdS - pdV \quad (0.15)$$

本講義の全事項の出発点は式 (0.15) である^{†64}。以降の部分では、状態変数だけで議論をすすめるので、非状態変数の熱と仕事は表に現れない。不完全微分記号 d' が消えて、完全微分記号 d だけで表現されていることは注目すべき点である。

基礎 2. 準静的過程において、系が外界にする仕事を与える式 (0.8) を導け。

^{†58} [復習] 可逆過程のエントロピーの定義の背景となった、可逆サイクルに対する Clausius 積分の被積分関数の形——すなわち $d'Q/T$ なる状態変数の存在——の関連事項を忘れていたならば、一度は復習すべきである。しかしながら、エントロピーの定義を書くためだけに、常にここまで振り返るのは得策ではない。本資料では、簡便な振り返り方を、§ 0.2.1 と § 0.2.2 で述べる。

^{†59} どちらかといえば、変形版の (0.14) を覚える方がよいだろう (理由は § 0.2.1)。

^{†60} [用語] 熱力学第一法則という用語は、多くの場合は、式 (0.7) すなわち“熱まで含めた”エネルギー保存則 (conservation law of energy) を指す。そして、(0.15) のように、エントロピー S などを取り込んで変形した結果は、第一法則とはよばない書物も多い。しかしながら、(0.15) でもなお、その物理的意味は“(内部) エネルギーの保存法則”から変化しない。これを強調する意味で、本講義ではあえて、用語「第一法則」を前面に出して用いる。実は、(0.15) を変形すると、あと 3 本のエネルギー保存則が導かれるのだが (§ 1.2–§ 1.4)、それらについても“第一法則”という言い回しを積極的に採用する。

^{†61} [†60 の続き] $TdS = d'Q$ とは熱力学第二法則の一部であるから、「式 (0.15) は厳密には第一法則と第二法則の組み合わせとよぶべきではないか」という反論もあるだろう。この反論は正しい。しかしながら、本講義 (金川) は、(i) 第二法則の主たる言及は不可逆過程を指すと考えること、および、(ii) 式 (0.15) が第一法則の第一義の意味たるエネルギー保存則を表現していること、これらの観点から、少々大胆かもしれないが、(0.15) をあえて第一法則とよび、保存則という側面を強調する。[もちろん] 諸君は、(0.15) を第一法則と第二法則の組み合わせとよんでもよい。

^{†62} [重要・勘違い者多数] 準静的と可逆的は同値ではない。準静的ではあるが可逆的ではない (不可逆的) 例も、可逆的ではあるが準静的ではない例も存在する。[そもそも] 準静的と可逆的が同値であるか否かの議論は、極めて難しいだけでなく、書物によってその定義が異なる側面がある。[それゆえ] 本講義では、これに深入りすることは避ける。初学者にとってまず重要なことは、仮定の 1 つ 1 つを網羅的に把握することであって、軽微な反例に意識を払うのはその次でよい。[反例 (counterexample)] 2 種類の気体を無限にゆっくりと混合させる過程は、準静的でありながら、不可逆である (混合気体を元に戻せるはずがない)。

^{†63} [方針] 本資料では、おいている仮定の全てをその都度明示する。たとえば、§ 4 までは、過程は可逆的 (reversible) かつ準静的 (quasi-static) に起こると常に記す (少々しつこくとも記す)。

^{†64} 諸君が、今後の小テストの答案などで、まず初めに書き下すのはこの式であろう。以上の意味で、(0.15) の関連事項さえ理解できておれば、熱力学 I の復習としては十分といえる (§ 4 以降を学ぶためには、これだけでは不十分であるが)。

問題 2. 準静的な可逆過程に対して成立する式 (0.15) を導け^{†65}.

問題 3. 準静的な可逆過程に対して成立する次式を導け.

$$d\left(\frac{F}{T}\right) = -\frac{U}{T^2}dT - \frac{p}{T}dV \quad (0.16)$$

$$d\left(\frac{G}{T}\right) = -\frac{H}{T^2}dT + \frac{V}{T}dp \quad (0.17)$$

[解] 定義 (0.1)(0.2) を左辺に代入して, 積の微分公式 (0.18)^{†66} を援用し, 第一法則 (0.15) を代入する. (0.16) の解答のみ示す^{†67†68}:

$$\begin{aligned} (\text{左辺}) &= d\left(\frac{F}{T}\right) = d\left(\frac{U}{T} - S\right) \\ &= UdT^{-1} + \frac{1}{T}dU - dS \\ &= \underbrace{-\frac{U}{T^2}dT}_{\dagger68} + \underbrace{\frac{TdS - pdV}{T}}_{\text{第一法則}} - dS = (\text{右辺}) \end{aligned} \quad (0.21)$$

^{†65} 第 1 回小テストで出題する可能性がある. ただし, (0.8) の導出は問わない (時間の制約上であって, 重要でないという意味ではない. いま紙に書き下せないならば復習すべきである).

^{†66} 後に全微分を用いて示すように (問題 4), 次式を用いる:

$$d(fg) = f dg + g df \quad (0.18)$$

関数の積の導関数 (微分係数 (derivative) あるいは微分商 (differential quotient)) の公式と, 関数の積の微分 (differential) の公式は異なるものであるが, 類似性を意識すべきである.

^{†67} (0.17) の導出方針は (0.16) の場合と同一であるため解答を省略するが, この場合は, 準静的かつ可逆的な過程において成立するエンタルピー型の熱力学第一法則 (§ 1.3)

$$dH = TdS + Vdp \quad (0.19)$$

を適用する点が重要である. 実は, 上式は, 後述する熱力学恒等式 (1.22) の 1 つであるが, § 1 を待たずとも, 現有の知識だけでこれを導出可能である [平成 26 年度熱力学 II 中間試験 (配布済) および平成 27 年度熱力学 I 再試験 [問題 A] で出題済 (再試験の問題は配布しないが, 金川研究室の HP に掲載済: <https://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp>)].

^{†68} 4 つ目の等号 (右辺第 1 項) が成立する根拠は, つぎの導関数の計算にある:

$$\frac{dT^{-1}}{dT} = -T^{-2} \implies dT^{-1} = -\frac{1}{T^2}dT \quad (0.20)$$

(とくに受験数学が得意であった学生は) これを当たり前のことと思って暗算で済ますことが多いが, 常に導関数 (微分係数) の計算の原理に立ち戻って書き下すことも非常に重要である. なぜならば, 諸君はまだ df という “微分それ自体” の定義すら学んでいないからである (導関数は高校でも既習だが). 微分係数の定義を, 無理やり, 微分に拡張していることが重要である.

§ 0.2.1 エントロピーの背景 (1) 直感的説明—— 強さの p と T , 量の V と S

ここまで復習すれば, 覚えておくべきはエントロピー S の定義だけ [式 (0.13) あるいは (0.14)] であることに気づく^{†69}. 万一記憶喪失に陥り, エントロピーの定義を忘れたとしても, 強度変数と示量変数の違いさえ理解しておれば, 実は (0.14) を容易に再現できる. そのためには, p, V, T, S の 4 変数を整理しておけばよい:

- (i) 仕事の強さは何で与えられるか. 圧力 p である. 仕事の量を表すべきは何か. 容積 V の変化である^{†70}.
- (ii) 熱はそもそも難しいが, 熱の強さは温度 T が適切な指標といえる^{†71†72†73}. すると, 残った変数はエントロピー S だけである^{†74}. この変化 dS が, 熱の量を表すに適切な変数ではないのか. そして, 量を表すという意味で, dS は dV と似た位置付けにあるといえる.

^{†69} 第一法則 (0.7) は認めるべき (経験的に考えても破られるはずのない) 物理法則であるし, 準静的仕事 (0.8) は結果だからである.

^{†70} [重要なイメージ] 軟弱者と力士を比較する. 軟弱者よりも力士の方が, 速やかに, 気体を圧縮できそうである. それは, 力士の方が力持ちだからである. 熱力学的に言えば, (外界にいる) 力士がピストンを押す力 (圧力) が大きいからである. しかしながら, 軟弱者であっても, 時間を掛ければ, 力士と同量の仕事 (ピストンの圧縮) が可能となる. それゆえ, 力だけで仕事を議論すべきではない. 以上をまとめる: (i) 圧力の大小によって仕事の“強さ”(瞬時の仕事) は比較できるが, (ii) 圧力の大小だけでは仕事の“量”(仕事の積分値) は比較できず, (iii) 仕事の量を表すには, 圧縮された“結果”としての体積が適切といえる. そして, 量 (体積) か強さ (圧力) の片方だけで評価するのはナンセンスで, 両方が必要なことがわかるだろう. [注] ここでは, 直観を重視した説明を取り上げている.

^{†71} 冷凍庫とストーブ, それぞれの温度を比較してみれば一目瞭然である. なお, 前者は“系 (食品) から”の放熱を, 後者が“系 (空気) へ”の放熱を目的とする [本資料では, 原則, 系への入熱 (heat input) を正とおくが, わかりやすさに応じて, 適宜, 放熱 (heat output) でも表現する].

^{†72} [例] スーパーの巨大な冷凍庫と家庭用の小型冷凍庫では, 大きさが全く異なるが, 温度は同じく -20°C でアイスクリームを冷やしている ($-20 \sim -25^{\circ}\text{C}$ が保存適性温度). これは次の 3 点を意味する: (i) 温度は熱の強さを表現するためには適切であるが, (ii) 温度だけでは熱の量までは表現できず, (iii) 熱の量を表現するために, 温度以外の何かの状態変数を用意すべきである.

^{†73} コンビニのアイスクリームコーナーにゆくと, ハーゲンダッツだけが, 扉付きの冷凍庫で保存されていることを目にする. 普通のアイスクリームよりも良い素材を使っているため, 保存温度が低く設定されているようである. セブンイレブンのように, 剥き出しの冷凍庫で, 普通のアイスクリームとハーゲンダッツをごちゃ混ぜに販売している店舗で購入すると, ハーゲンダッツのパッケージに霜がついていることに気づく. これは, ハーゲンダッツの周りの温度変化が激しいからである. 系をアイスクリーム, 境界をパッケージ, 外界を周りの空気とみなすと, 扉付き冷凍庫は外界として適切といえるが, 剥き出しの冷凍庫は外界として不適切である. なぜならば, 外界とは, 系と熱や仕事のやりとりをしても何の影響も受けず, 温度も一定に保たれる理想的な熱源だからである. 境界に霜が付着するのは, 外界が不適切であることを意味する. さらに劣悪な冷凍庫ならば, 外界の温度変化の影響は, 境界 (パッケージ) をとおして系 (アイスクリーム) にも及ぶ. 霜つきのハーゲンダッツの中央部と縁側を食べ比べてみれば, これが実感できる.

^{†74} 消去法と捉えてもよい. エントロピーという高尚すぎる概念に対して, 失礼かもしれないが.

まとめると、重要なことは、つぎの2式を対称的に眺める点にある^{†75}:

$$d'W = pdV \quad (0.8)$$

$$d'Q = TdS \quad (0.14)$$

仕事は、圧力(強度) p と体積(示量) 微小変化 dV の積である。熱は、温度(強度) T とエントロピー(示量) 微小変化 dS の積である^{†76}。結局、エントロピーさえ穴埋めができればよいのである^{†77†78}。

強度変数は“能力”で、示量変数は“努力”と例えておこう^{†79}。

§ 0.2.2 エントロピーの背景(2) 数理的説明——第一法則を温度でわる

前節では直感を重視しながらエントロピーに辿り着いたが、本節では数式に即してエントロピーを目指す。

不完全微分 d' とは、厳密な意味で微分できないこと、それゆえ積分できない

^{†75} [重要・戦略] 目に見えない「熱」をわかりやすいと感じる人がいるだろうか。おそらく99%の者が(金川も含め)、熱よりも仕事の方が取っ付きやすい、イメージしやすいと答えるに違いない。この現実を直視し、悔しいところではあるが、“熱に真っ向勝負する”ことは避けて、“仕事と対応づけながら熱の位置づけを探るべきだ”と判断するに至り、それを実行しているのである。

^{†76} (0.14)を見ると、わずかながら、わかりやすくなった気がする。つまり、熱(左辺) $d'Q$ は不完全微分ゆえに扱いにくい、そのわかりにくさを、エントロピー(右辺) TdS のわかりにくさに吸収できた(預けた)からである。 d' が d に変わったことで、微積分が可能になり、数学的には扱いやすくなった (§ 0.2.2 で詳述)。[方針] 熱の $d'Q$ もエントロピー dS も、ともにわかりにくくイメージも困難であるが、上記の理由で、数学的には扱いやすい S に頼ることを方針とする。

^{†77} $d'Q = Td\clubsuit$ において、 $\clubsuit \equiv S$ とあてはめる感覚である。 S の次元は [J/K] だから、温度 1K の上昇あるいは低下のために要する熱の量といえる。[ついでながら] p - V 線図と T - S 線図の対称関係、すなわち、縦軸に強度変数 (p と T)、横軸に示量変数 (V と S) が位置することも思い返そう。

^{†78} 仕事の量を表す V をヒントに、熱の量にエントロピー S をあてはめた。この論法はイメージを優先しており、厳密な説明とはいえない。 $d'W = pdV$ を導いたときのように、数式変形によって p と V が自然と現れるのではなく「 $d'Q$ と T から無理やり dS を引っ張り出す」とイメージしてほしい。

^{†79} [例] 試験の得点には、能力としての頭の良し悪し(強度変数)と、努力としての学習時間(示量変数)がともに寄与する。どちらか片方で測ることはできない。[†70†71†72を振り返ると] 人間がピストンに課す圧力も、冷蔵庫の温度も、(大幅に)変えることはできない。これらは、持って生まれた能力(設計指針としての性能)を表す強度変数だからである。しかしながら、どれだけの体積を変化させるか、どれだけの熱を奪うかは、努力次第(稼働時間次第)で変えることができる。やはり、仕事や熱を強度変数と示量変数の積で表すことが理に適っていると気づく。

ことを意味する^{†80}. 第一法則 (0.7) を少々移項しておく:

$$d'Q = dU + d'W \quad (0.22)$$

“理想気体”の“準静的”過程を考えよう^{†81†82}. このとき, 右辺の2項はそれぞれ

$$dU = C_V dT, \quad d'W = \underbrace{pdV}_{\text{準静的}} = \underbrace{\frac{mRT}{V} dV}_{\text{理想気体}} \quad (0.23)$$

とかけた^{†83}. これを用いて, 第一法則 (0.22) を書き換えてみる:

$$d'Q = C_V dT + \frac{mRT}{V} dV \quad (0.24)$$

右辺が積分できないことに気づいただろうか. 「いやいや, 右辺第1項は

$$\int C_V dT = C_V T + \text{const.} \quad (0.25)$$

のように (不定) 積分できるではないか」と反論するだろうが^{†84}, 右辺第2項は

$$\int \frac{mRT}{V} dV = mR \int \frac{T}{V} dV \quad (0.26)$$

でストップせざるをえない. なぜなのか. V で積分したいのに, T という別の変数が邪魔をするからである. T がどのように V に依存するのかがわからないからで

^{†80} [解析学 I] 積分は微分の逆演算として定義されるものではない. 微分と積分は, それぞれ全く独立な演算として定義される. 微分と積分が互いに逆の演算であることは結果である. これを微分積分学の基本定理 (fundamental theorem of calculus) という.

^{†81} この仮定は, 話と式変形が抽象的になることを避けるための例示に過ぎない.

^{†82} [疑問] 「可逆的な過程を考えなくてよいのか」や「 $d'Q$ はこのままの形でよいのか」などと思うかもしれない. エントロピーをゴールに目指しているのだから, この段階で熱に対して何かを仮定しては, 目標に辿り着けるはずもないではないか.

^{†83} [復習] C_V は定容熱容量 [J/K], m は系の質量 [kg], R は質量ベースの気体定数 [J/(kg·K)] であった. ついでながら, 定容比熱 c_V [J/(kg·K)] を用いると, $C_V = mc_V$ でもあった. 良い機会であるので, 熱力学 I を思い出してほしい.

^{†84} [もちろん] 右辺第1項は積分できる. [復習] 理想気体の定容熱容量 C_V , 定容比熱 c_V , 気体定数 R は定数であった. また, 熱力学 I の範囲では系の質量 m も定数とした. [注意] §4 以降では, 系の質量が変化する場合を取り扱う.

ある^{†85}. ゆえに「右辺は積分できない」が結論である^{†86}.

そして、右辺と左辺は等号で結ばれてしまっているのだから、「左辺も積分できない」と言わざるをえない. それは,

$$\int d'Q = ??? \quad (0.27)$$

を意味する. ここで種明かしをしておこう. 熱力学 I における熱の定積分の定義

$$\int_1^2 d'Q \equiv Q_{12} \quad (0.28)$$

とは、単なる記号の置き換えに過ぎなかったのである^{†87}.

しかしながら、実は「積分可能な形」に変形することはたやすい. (0.26) の右辺の形を注意深く見れば「両辺を T で割れば積分できそうではないか」ということに気づく. 実際に、第一法則 (0.24) の両辺を T でわると、次式をうる:

$$\frac{d'Q}{T} = C_V \frac{dT}{T} + mR \frac{dV}{V} \quad (0.29)$$

右辺は明らかに (不定) 積分可能である^{†88†89}:

$$\int C_V \frac{dT}{T} + \int mR \frac{dV}{V} = C_V \ln T + mR \ln V + \text{const.} \quad (0.30)$$

右辺が積分できるので、これと等号で結ばれている「左辺も積分可能」と判断する. すなわち、熱そのままの形 $d'Q$ では積分できないけれども、

$$\frac{d'Q}{T} \quad (0.31)$$

とは、不完全微分記号 d' を含んでいながら積分できる——こう結論づけられる.

^{†85} 理想気体の状態方程式より、 $T = pV/(mR) = T(p, V)$ である. すなわち、 T は、 p と V に依存する 2 変数関数であるので、題意の積分は $\int T(p, V)/V dV$ となる. 積分できるはずがない.

^{†86} このような積分計算を実行できるはずもない. これ以上考えたとしても、明らかに積分不可能な形なのだから、残念ながら、考えるのを放棄して諦める方が得策である.

^{†87} 単に、積分記号込みで、 Q_{12} という記号を定義しただけなのである. 厳密な意味での定積分を実行していたわけではない. [復習] Q_{12} は熱平衡状態 1 から 2 に至る過程における入熱であった.

^{†88} [解析学 III] 変数分離形 (variables separable) の微分方程式を思い浮かべよ.

^{†89} [記号] 本資料では、自然対数関数記号 \ln は、底 (base) を Napier (ネイピア) 数 $e = 2.718\dots$ とする. 熱力学では、10 を底とする常用対数関数記号 \log は多くの場合現れないので、混同の心配はない. 書物によって慣習が違うので注意を要するが、底が何であるかだけが本質であるので、大きな問題ではない.

$d'Q/T$ とは、積分可能な“微小量”なのだから、完全微分記号 d を用いて表すことができる。それは、何らかの状態変数 (状態量) に他ならない。すでに諸君は気づいているように、これこそが、

$$\frac{d'Q}{T} \equiv dS \quad (0.32)$$

すなわち、エントロピー dS なる状態変数の定義に他ならない^{†90}。まとめよう：

- (i) 不完全微分 d' とは、積分できないことを意味する。
- (ii) 第一法則は d' を含むので、そのままでは積分できない。
- (iii) 第一法則を温度 T で割る——この魔法のような操作から、第一法則が積分可能となり、同時にエントロピーが自然と定義される。
- (iv) 微積分できない熱そのままよりも、微積分可能なエントロピーに変換した方が、少なくとも数学的に扱いやすい^{†91}。

§ 0.3 本講義の目標

理想気体の仮定を取り払い、気体・液体・固体に共通な方程式を導く (§ 3)^{†92}。その後、水の蒸発のような、液体から気体への相変化を扱う (§ 4-§ 6)。その準備として、熱力学ポテンシャルと熱力学恒等式概念 (§ 1)、および、Maxwell の関係式 (§ 2) が必須となる^{†93}。理想気体を対象としていた熱力学 I に比べ、議論が抽象的になり、それゆえ、用いる数学が必然的に高度になる^{†94}。

^{†90} エントロピーの定義とは、第二法則の主張の一部でもある。第二法則を強調しないと云ったばかりであるので、ここでは深入りしない。[しかし、一言でいうと] 第一法則はエネルギーの“量”を、第二法則はエネルギーの“質”を言及するものといえる。

^{†91} [問] あくまで“数学的には”である。物理学としては、工学としてはどうだろうか。工業現場ともなれば、熱の方がわかってもらえやすいのではなかろうか。日常会話「熱がある」のように、“熱”は幼稚園児でも知っているが、一般市民は“エントロピー”の存在など知るはずもないからである。このような答えのない問を考えることは非常に重要である。

^{†92} これは、Boyle-Charles の法則のような状態方程式を用いないことを意味する。

^{†93} ここで躓いてしまうと、単位取得は望むべくもない。それを避けるための復習の機会として、毎回の小テストを有効に活用してほしい。

^{†94} d という微分記号だけが現れた熱力学 I とは対照的に、偏微分記号まみれになる (過去の試験問題を参照)。

§ 0.4 熱力学の数学——解析学の復習と応用——

解析学 I, II, III および応用数学の講義内容の全てに習熟済みという前提のもとで講義をすすめるが、実は、用いる箇所は多くはない。むしろ、わずかに少数のポイントを確実に理解できているか否かが、熱力学で援用する際のカギとなる。その意味で、要点を絞って以下に列挙する^{†95}。

§ 0.4.1 2変数関数 (two variables function)

変数 f が変数 x と変数 y の関数であるとき、 x と y を独立変数、 $f(x, y)$ を従属変数という^{†96}。これは、 x と y を指定して、はじめて f が決まるという意味である^{†97}。 f を x と y の 2 変数関数という^{†98†99}。

熱力学 II の § 3 までは 2 変数関数を扱うので^{†100†101}、その数学的取り扱いは極

^{†95} [方針] 一気に列挙するので、現時点で全てを理解しようとは思わない方がよい。以後の講義で、実際に熱力学に援用する中で、本節に立ち戻りながら徐々に慣れてゆけばよい。[その反面] あくまでも要点の抜粋であるので、適宜、解析学の教科書などを参照しながら、根本から体系的に理解すべきでもある。[参考書] 熱力学で用いる微分法 (differentiation) については、つぎの参考書をすすめる：小野寺，物理のための応用数学 (裳華房)，pp. 1–6, 11–16。

^{†96} [イメージ] われわれが指定する (制御可能な) ものが独立変数 (independent variable)、自然に委ねる (制御困難な) ものが従属変数 (dependent variable) [あるいは未知変数 (unknown variable) や未知関数 (unknown function)] とイメージしておくとうい。

^{†97} 逆にいうならば、 f を決めるならば、 x と y は対応するか。対応するならば、どのように対応するか。点 (point) か。曲線 (curve) か。いくつかの具体例を挙げながら考えてみよう。

^{†98} [記号] これを $z = f(x, y)$ と書くこともある。ここで、 f は独立変数 (x, y) と従属変数 z を対応づける “関数 (写像)” の役割であって、一方で z が従属 “変数” という意味合いである。関数と変数に区別を求めたい立場の者が好む表記だが、わかりにくければ深入りしなくともよい。

^{†99} [解析学 I, II] 1 変数関数 $y = f(x)$ の場合も、 x を独立変数、 y を従属変数とよぶが、1 変数関数の独立変数と従属変数の区別は、2 変数関数の場合に比べると、重要度は低いといえる。なぜならば、1 変数関数の逆関数 (inverse function) は、 f を用いて、 $x = f^{-1}(y)$ と与えられるがゆえに、 x が決まることは、それだけで y の決定を意味するからである (x と y のどちら側から決まってもよいのである)。しかしながら、2 変数関数の場合は、このようなことは全く意味せず、独立変数と従属変数の区別こそが本質となる。それゆえ、多変数関数の逆関数には注意を要する (§ 0.4.6)。

^{†100} [例外] 熱力学には 1 変数関数も現れる。たとえば、理想気体の等温過程に対する Boyle の法則、定圧過程に対する Charles の法則、断熱過程に対する Poisson の式などを書き下せ。独立変数の個数が 2 つから 1 つに減少したのは、等温、定圧、断熱などの条件を課したからであって、ごく自然な帰結である。[問] さらに条件を課せば、独立変数の数がゼロ個、すなわち定数関数を扱う場合がある。そのような例を考えよ。

^{†101} [学習指針] § 3 までは 2 変数関数で話が閉じるが、§ 4 以降では 3 変数関数 (や n 変数関数) も取り扱う。とはいえ、解析学 II で学んだように、1 変数関数から 2 変数関数への拡張には一定の困難を有するが、そこさえ完全に理解しておれば、2 変数関数から 3 変数関数さらに n 変数関数への拡張はたやすい。したがって、2 変数関数の微分法 (偏微分) に、1 変数関数の微分法 (常微分) と関連づけて習熟しておくことが重要極まりない。

めて重要である。身近な一例として、理想気体の状態方程式を思い返そう^{†102}：

$$p = \frac{mRT}{V} = p(V, T), \quad V = \frac{mRT}{p} = V(p, T), \quad T = \frac{pV}{mR} = T(p, V) \quad (0.33)$$

圧力 p 、体積 V 、温度 T などの状態変数が 2 変数関数であることが一目瞭然である^{†103}。なお、力学とは異なり^{†104}、熱力学では、独立変数と従属変数の“双方”が状態変数であることに注意を要する^{†105}。

§ 0.4.2 全微分 (total differential)

独立変数 x と y が“ともに (同時に)”わずかに変化するとき^{†106}、従属変数 $f(x, y)$ はどのように変化するだろうか^{†107}。このとき、全微分 $df(x, y)$ とは、

$$\begin{aligned} df(x, y) &= \underbrace{[df](x \text{ だけ変化}, y \text{ 固定})}_{x \text{ の偏微分}} + \underbrace{[df](y \text{ だけ変化}, x \text{ 固定})}_{y \text{ の偏微分}} \\ &= \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy \end{aligned} \quad (0.34)$$

^{†102} [復習] m [kg] は系の質量 (mass), R [J/(kg · K)] は質量ベース気体定数 (gas constant) であった。

^{†103} [理想気体を例示した理由] 単にその身近さゆえにであって、理想気体でなくても状態変数は 2 変数関数である (§ 4 までは)。なお、圧力 p の独立変数は V と T に限らない (後に詳述)。

^{†104} [力学] 質点や剛体の力学では、独立変数は時間 t で、従属変数は速度 $v(t)$ などであった。材料力学では、独立変数が空間座標 x で、従属変数がはりのたわみ $\delta(x)$ などであった (と思われる)。流体力学では、独立変数が (t, \mathbf{x}) で、従属変数が速度 $\mathbf{u}(t, \mathbf{x})$ や圧力 $p(t, \mathbf{x})$ などであった [$\mathbf{x} = (x, y, z)$ は空間座標ベクトル]。いずれも、独立変数はわれわれが指定するもの、従属変数は求めるべきものであったがゆえに、独立変数と従属変数の差異に注意を払わなくともよかった場面が多かったのではなかろうか。しかしながら、熱力学では、独立と従属の両変数が、求めるべき状態変数であるという意味で異端児といえる。ここに注意を要する。

^{†105} [指針] たとえば圧力という状態変数を扱っているときに、それは、操作可能な独立変数か、求めるべき従属変数のどちらなのかに注意を払う必要がある。また、(i) 圧力が独立変数の 1 つならば、もう 1 つの独立変数は何なのか。(ii) 圧力が従属変数ならば、圧力を定める 2 つの独立変数は何なのか。これらを常に探る習慣も重要である。

^{†106} [偏微分と全微分] 偏微分は、 x “だけ”あるいは y “だけ”が変化する場合を考える。これが全微分と偏微分の決定的な差異である。

^{†107} [重要・イメージ] 「 $f(x, y)$ が変化する」といわれたならば、その原因は次の 3 通りに場合分けできる: (i) x と y がともに変化, (ii) x だけが変化, (iii) y だけが変化。これらを用いると、全微分の意味するところを、

$$(i) = (ii) + (iii)$$

とかける。この左辺と右辺が、それぞれ (0.34) の左辺と右辺に他ならない。和なのである。

と与えられた^{†108†109†110}. 記号の1つ1つを丁寧に眺めてゆこう.

(i) 右辺に含む $\partial f/\partial x$ とは, 独立変数 y を固定した導関数であって^{†111},

$$\frac{\partial f}{\partial x} \equiv \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \underbrace{\frac{f(x + \Delta x, y) - f(x, y)}{\Delta x}}_{y \text{ は動いていない}} \left(= \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta f}{\Delta x} \right) \quad (0.35)$$

と定義された^{†112†113}. ここで, $\partial f/\partial x$ は偏導関数とよばれ^{†114}, x の微小変化に対する f の微小変化の“比率(割合)”を意味する. $\partial f/\partial x$ に x の微小変化 dx を掛けた, $(\partial f/\partial x)dx$ は, x の微小変化による f の微小変化“そのもの”であって, これこそが偏微分である^{†115}. 偏導関数 $\partial f/\partial x$ も, 偏微分 $(\partial f/\partial x)dx$ も, とともに y を固定している [全微分 (0.34) 右辺第1項]^{†116}.

(ii) 偏微分“全ての和”をとると“全”微分になる点が本質である. x の微小変化 dx による f の微小変化 $(\partial f/\partial x)dx$ と, y の微小変化 dy による f の微小変化

^{†108} 本講義は, 当面, 全微分の表式 (0.34) の2行目に支配される. この表式を100回は書いてもらう.

^{†109} [試験を行うと] 右辺の dx と dy の書き忘れが多いので注意のこと.

^{†110} [厳密には] (0.34) の2行目は, 全微分の定義ではない. 本来ならば, 全微分可能性 (differentiability) を論じてから全微分の表式を議論すべきだが, 本資料では割愛する. なお「全微分可能ならば偏微分可能」なる命題 (proposition) は正しいが, この逆は正しいとは限らない (解析学 II). [用語] 全微分を“完全微分”ということもある.

^{†111} [少し噛み砕く] “ x だけが”わずかに変化したときの f のわずかな変化の“比率”を意味する.

^{†112} [記号] ゼロに近づける記号は, Δx でなくとも, たとえば定数 a でも何でもよい. なお, Δx と書くと, 安直に“微小量”だとか“小さな変化”だとか勘違いする者が多いが, 必ずしもこれが微小量である必要などない. そもそも, ゼロに近づけてしまうのだから, その大きさは問題になるはずがないではないか. [ついでながら] Taylor 級数展開の高次の項 (higher-order terms) を議論する際などにおいても, 同種の勘違いをする者が極めて多い (確かめよ).

^{†113} 最右辺 (括弧内) では, 分子を $\Delta f \equiv f(x + \Delta x, y) - f(x, y)$ とおいた.

^{†114} [用語] 偏微分係数や偏微分商ということもある. 本資料では, (偏) 導関数, (偏) 微分係数, (偏) 微分商を区別せずに, 同義として用いる. [高校までは] 微分係数とは, 導関数に特定の値を代入したものを指すことが多かったのではないかと思われるが, 本講義では区別しない.

^{†115} [用語] $\partial f/\partial x$ を偏微分と勘違いする者が極めて多いが, 誤りである. 用語“偏微分”とは, (i) $f(x, y)$ を x で「偏微分“する”」という動詞的 (verb) 用法や, むしろ, (ii) 「偏微分って楽しいよね」のような話し言葉に属することの方が多い.

^{†116} [理解必須] (0.34) の2行目右辺第1項において, y が固定されている意味を理解できるだろうか. x と y は互いに独立なのだから, (i) 微分 dx には y の変化が介入する余地などなくて, x だけがわずかに変化している. さらに, (ii) 偏導関数 $\partial f/\partial x$ でも y は固定されていることは定義 (0.35) から一目瞭然である. [なお] (0.34) の2行目だけを眺めても, 全微分の意味するところはわかりやすくはないだろう. 1行目の意味付けでざっくりと理解しておくことも重要である.

$(\partial f/\partial y)dy$ の“和”が、 f の“全”微小変化 (“全”微分) $df(x, y)$ を与える:

$$\underbrace{\frac{\partial f}{\partial x}dx}_{x \text{ による } f \text{ の変化}} + \underbrace{\frac{\partial f}{\partial y}dy}_{y \text{ による } f \text{ の変化}} \equiv \underbrace{df(x, y)}_{f \text{ の“全”変化}} \quad (0.36)$$

(iii) df, dx, dy の3つは全て微小量である^{†117†118}. 全微分 (および微分, 偏微分)^{†119} は微小量であるが, 偏導関数は有限量である (確かめよ)^{†120†121}.

(iv) 以降の議論では, 全微分 (0.34) を出発点とすることが大原則である. たとえば, y が変化しない場合^{†122} を考えたいならば, $dy = 0$ とおいて, $df(x, y)$ を,

$$df(x, y)|_{y=\text{const.}} = \frac{\partial f}{\partial x}dx \quad (0.37)$$

とかく^{†123†124}. ゆえに, x だけあるいは y だけが変化する場合であっても,

^{†117} [記号] d が付くならば, 微小量 (infinitesimal) とみなしてよい. ただし, 1 変数関数の導関数 dy/dx は, 微小量ではなくてももちろん有限量 (finite value) である. 分数 (fractional number) か否には注意せねばならない (記号 d を安直に眺めるべきではない).

^{†118} [イメージ] 微小量とは, たとえば 10^{-30} のように, うんと小さな値を意味しない. 10^{-30} は有限量である. 大雑把にいうならば, 無限大記号を用いて, 微小量を $1/\infty$ とイメージしてよい. つまりは, 値が対応しないほどに小さく, 記号でのみ意味をもつ仮想的な量である.

^{†119} [厳密には] 微分と全微分は異なるが, 現時点では同一視しても大きな問題はない (§ 1 で詳述).

^{†120} [性質 (証明略)] 微小量と有限量の積 (product) は微小量, 微小量と微小量の和 (sum) は微小量, 微小量と有限量の和は有限量である. これらを使うと, (0.34) の 2 行目において

$$(\text{最右辺}) = \text{有限量} \times \text{微小量} + \text{有限量} \times \text{微小量} = \text{微小量} + \text{微小量} = \text{微小量} = (\text{左辺})$$

となる (確かめよ). よって, 矛盾はない.

^{†121} 微小量 (微分, 微小変化, 無限小量) は, 微小変化 “率” ではない. 逆に, 偏微分係数は, 微小量ではなくて微小変化 “率 (割合)” である. [強調] 用語の軽微な差異よりも, 偏微分 “商” なる言い回しからもわかるように, むしろ $\partial f/\partial x$ が微小量ではなくて有限量である点に注意すべきである.

^{†122} これは「 y を固定する場合」や「 x だけが変化する場合」といいかえられる.

^{†123} [表記] この左辺を, 次のように省略して書いてもよい:

$$df|_{y=\text{const.}} = \frac{\partial f}{\partial x}dx, \quad df|_y = \frac{\partial f}{\partial x}dx \quad (0.38)$$

^{†124} [注意!!!] 式 (0.37) の右辺の偏導関数を, ∂ ではなく d を用いて,

$$df(x, y)|_y = \frac{df}{dx}dx \leftarrow \text{誤り} \quad (0.39)$$

のように決して書いてはならない. さらにいえば, 上式のように書いて, dx で約分し, 両辺を df とみなすなど問題外である. なぜならば, f は 2 変数関数 $f(x, y)$ だからである. たとえ

それを全微分の一つに含めることができる。(0.37)は至る所で現れる (§ 3).

問題 4. 全微分を用いて, 次式を証明せよ ^{†125}.

$$d(fg) = f dg + g df \quad (0.18)$$

[方針] $fg \equiv h$ とおくと ^{†126}, 従属変数 h の独立変数依存性を, $h(f, g)$ とみなすことができる. これに, 2変数関数に対する全微分 (0.34) を適用する.

基礎 3. 極限記号を用いて, 2変数関数 $z = f(x, y)$ の y に関する偏導関数 $\partial f / \partial y$ の定義式をかけ. さらに, 1変数関数 $y = f(x)$ の導関数の定義式もかけ.

基礎 4. 3変数関数 $f(x, y, z)$ の全微分 $df(x, y, z)$ を, 偏微分を用いて書き下せ.

§ 0.4.3 逆関数と微分

1変数関数 $y(x)$ の導関数 dy/dx と, $y(x)$ の逆関数 $x(y)$ ^{†127} の導関数 dx/dy の間に成立する公式には馴染み深いだろう. すなわち, 次式が成立する:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{1}{dx/dy} \quad (0.40)$$

これをみると, “形式的な”約分の形をしていることは,

$$\frac{dx}{dy} \frac{dy}{dx} = 1 \quad (0.41)$$

と書き換えてもわかるだろう ^{†128}. ここから, 1変数関数の導関数 dy/dx を見たならば, dx や dy を形式的にひとかたまりにみなしてよいことがわかる ^{†129}.

を一定とみなす状況下でも, 右辺の偏導関数においては y 依存性は消えないのである.

^{†125} 全微分を導入したことで, 熱力学 I では天下一に述べた公式を, 厳密な意味で証明可能となった.

^{†126} おくまでもないかもしれないが.

^{†127} [記号] 関数 (写像: mapping) f を用いるならば, $y = f(x) \iff x = f^{-1}(y)$ である. 導関数を書く際にも, 関数 f を用いる方が馴染みやすい者もいるだろう.

^{†128} [解析学 I] (0.41) は合成関数 (composite function) の微分公式に似ている気がしないだろうか.

^{†129} [注意] これは数学的に 100% 厳密なみなし方とは断言できない (少なくとも, 数学者でない金川には残念ながら自信がない). しかしながら, 物理学においては, 十分に市民権を得ている操作といえる. 本講義では, これを疑うのではなく, 道具として利用する立場をとる.

ところが、熱力学で重要となる2変数関数 $f(x, y)$ ならばどうか. 解析学 II で学んだように,

$$\frac{\partial f}{\partial x} \neq \frac{1}{\partial x / \partial f} \quad (0.42)$$

である^{†130}. ここで言いたいことは、2変数関数の逆関数の取り扱いというよりも^{†131},むしろ、偏微分係数の場合は ∂x や ∂y などをひとかたまりとみなすことは許されないこと、これに尽きる.

ならば、何をひとかたまりとみなせばよいのか. 微分演算子である. 1変数関数, 2変数関数, 3変数関数のいずれであっても,

$$\frac{d}{dx}f(x), \quad \frac{\partial}{\partial x}f(x, y), \quad \frac{\partial}{\partial x}f(x, y, z) \quad (0.43)$$

のように、分数で書いた微分演算子をひとかたまりとみなして、演算子が作用する関数 f とは切り離して眺めるのである^{†132}.

基礎 5. 工学で多用される逆関数の一つに、逆三角関数 $\arcsin x$, $\arccos x$, $\arctan x$ が挙げられる^{†133}. 公式(0.40)を駆使して、これらの導関数を計算せよ^{†134}.

^{†130} 理由を考えよ. y 変化率が入り込むからである. 関連して、連鎖律の公式(chain rule)を復習せよ. [例] 極座標変換 $x = r \cos \theta = x(r, \theta)$ と $y = r \sin \theta = y(r, \theta)$ を例示して、2変数関数の逆関数公式と合成関数公式がどうなるかを書き下してみよ.

^{†131} 実際、本講義では、2変数関数は多用するが、2変数関数の逆関数は(基本的に)利用しない.

^{†132} 高階導関数であっても同様に、 $\frac{\partial^2}{\partial x^2}f(x, y)$ のように眺めればよい. [基礎] 分母の ∂x^2 の指数(exponent)の2とは、 x^2 ではなくて、 $(\partial x)^2$ を意味する. このように括弧を省略する規約に注意せよ(1変数関数の場合でも同様). 以下のように眺めるとよい:

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} = \frac{\partial^2}{\partial x^2} f = \frac{\partial^2}{(\partial x)^2} f = \left(\frac{\partial}{\partial x} \right)^2 f \quad (0.44)$$

^{†133} 逆双曲線関数なども工学において多用される.

^{†134} 結果のみ示す. 順に、逆正弦(sine)関数, 逆余弦(cosine)関数, 逆正接(tangent)関数である:

$$\frac{d}{dx} \arcsin x = \frac{1}{\sqrt{1-x^2}}, \quad \frac{d}{dx} \arccos x = -\frac{1}{\sqrt{1-x^2}}, \quad \frac{d}{dx} \arctan x = \frac{1}{1+x^2}$$

[記号] 逆三角関数(inverse trigonometric function)を、 $\sin^{-1} x$ と書くこともある. これを、 $1/\sin x = (\sin x)^{-1}$ と混同してはならない.

§ 0.4.4 熱力学の微分係数

熱力学 I においては, 理想気体の定容熱容量 C_P に関連して, 次式が成立した:

$$dH = C_P dT, \quad \text{あるいは} \quad C_P = \frac{dH}{dT} \quad (0.45)$$

理想気体のエンタルピー H は温度 T の 1 変数関数であるがゆえに^{†135}, 分子の dH に, 準静的な可逆過程におけるエンタルピー型の第一法則 (0.19) を代入して,

$$C_P = \frac{dH}{dT} = \frac{TdS + Vdp}{dT} \quad (0.46)$$

と形式的に計算しても問題はない. この先の式変形は § 3 で後述する.

熱力学 I では, 理想気体の熱容量 (や比熱) は比例定数であると述べたが, 実は, 理想気体に限らない熱容量は 2 変数関数であって, 状態変数の 1 つである (§ 3.2 で詳述). たとえば, 定圧熱容量の場合,

$$C_P = \frac{\partial H(T, p)}{\partial T} \quad (0.47)$$

と書ける. さて, この分子に第一法則を代入する操作は許されないことはわかるだろうか^{†136}. ならばどうするか. 有限量 H の定義式 (0.3) を代入するより外に道はない. いずれにしても, (i) dH と ∂H を同一視してはならないこと^{†137}, (ii) 偏微分の演算において $\partial/\partial x$ をひとかたまりとみなすこと, これらが重要である.

^{†135} 一般には, エンタルピー H も含め全ての状態変数は 2 変数関数である (§ 4 以降では 3 変数関数となる). それゆえ, 理想気体の H が 1 変数関数であることは, むしろ例外に属する. [Joule の法則 (§ 3.2 の先取り)] 理想気体の内部エネルギーは温度の 1 変数関数であること [$U = f(T)$] を用いると, $H \equiv U + pV = U(T) + mRT = H(T)$ が導かれる (理想気体の状態方程式も用いた). この変形を頭に留めておくとよい.

^{†136} dH とは異なり, ∂H をひとかたまりとみなすことが許されないのである.

^{†137} [講義が進む中で改めて注意する] 以下の式変形は全て誤りである (理由を考えよ):

$$C_P = \frac{\partial H(T, p)}{\partial T} \neq \frac{T\partial S + V\partial p}{\partial T} \neq \frac{TdS + Vdp}{\partial T} \neq \frac{TdS + Vdp}{dT}$$

しかしながら, 以下は正しい:

$$C_P = \frac{\partial H(T, p)}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T}(U + pV) = \frac{\partial U}{\partial T} + \frac{\partial pV}{\partial T}$$

§ 0.4.5 熱力学の独立変数は2つ

「状態変数は2変数関数(2変数が独立)」が熱力学の大原則である^{†138}. 無数にある状態変数($p, T, V, U, H, S, F, G, \dots$)の中から2つを抽出して独立変数に選ぶのである. そして, 独立変数がめまぐるしく入れ替わることが最たる困難であることに, 諸君は今後気づくだろう.

独立変数が2つであることは仮定であるが, 決して大胆な仮定ではなく, 経験的事実であって^{†139}, これを認めて熱力学は発展してきた^{†140}.

身近な例示として, 理想気体の状態方程式(Boyle–Charlesの法則)は

$$pV = mRT = (\kappa - 1)U \quad (0.48)$$

と書き下される^{†141}. ここで, 1つ目の等号は $p = mRT/V$ ゆえに, 2変数関数

$$p = f(V, T) \quad (0.49)$$

を意味し, 2つ目の等号は $p = (\kappa - 1)U/V$ ゆえに, “別の”2変数関数

$$p = g(V, U) \quad (0.50)$$

を意味する^{†142}. これが「状態変数が無数にあるがゆえに, 独立変数がめまぐるしく移り変わる」一例であって, (0.49)における T が(0.50)における U に移り変わった. なお, 2つの独立変数の選び方は任意であるので, (0.49)(0.50)以外の表現もありうる^{†143}.

(0.49)(0.50)において, $f \neq g$ であることに注意せねばならない. すなわち, 圧力という“物理的意味が同じ状態変数”でも, それを与える関数形が異なることは

^{†138} 正確には「§3の範囲までは」である. §4以降は, 3変数関数へと拡張される.

^{†139} [代表例] Boyle(ボイル)と Charles(シャルル)は, 実際に, 圧力が体積と温度の2変数関数であること(理想気体の状態方程式)を, その関数形も含めて実験的に示した.

^{†140} 独立変数が2つである仮定が, 実現象として(精密な(定量的な)意味で)正しいはずなどない. “独立変数の個数はもっと多い方がよい(可能ならば無限個)”という考えがごく自然である. しかしながら, 多くの実験結果はこの仮定の妥当性を支持している.

^{†141} 最右辺の $pV = (\kappa - 1)U$ は見たことがないはずである. 熱力学第一法則に基礎をおいて, Boyle–Charlesの法則を書き換えただけである (§3.2で導くが, 現有の知識でも導出可能). [復習] $\kappa \equiv c_P/c_V$ は比熱比, c_P と c_V はそれぞれ定圧比熱と定容比熱.

^{†142} ここでは圧力について解いたが, 容積について解いても同様である(確かめよ).

^{†143} 圧力の関数形は, f や g に限らず無数にありうる. 状態方程式の数だけある.

重要である。圧力 p の容積 V に関する偏導関数を考えてみよう。 $f \neq g$ ゆえに、

$$\underbrace{\frac{\partial p(V, T)}{\partial V}}_{T \text{ 固定}} \neq \underbrace{\frac{\partial p(V, U)}{\partial V}}_{U \text{ 固定}} \quad (0.51)$$

である。なぜならば、左辺は等温過程 ($dT = 0$) における圧力の偏導関数 $\partial p/\partial V$ であって、右辺は内部エネルギーを一定に保ちながらの ($dU = 0$) $\partial p/\partial V$ だから、眺めている現象 (過程) がそもそも異なるのである^{†144}。これは1例にすぎず、 p の関数形には無限個があつて、独立変数は目まぐるしく移り変わると述べた。したがつて、(0.51) の分子の引数 (括弧内) のように、もう1つの独立変数が何であるのかを明示することが本質となる。

ところが、偏導関数の分子に独立変数を明示すると煩雑となる。この煩雑さを防ぐべく、熱力学特有の慣例であるが、分子の独立変数を省くかわりに

$$\frac{\partial p(V, T)}{\partial V} \equiv \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \quad (0.52)$$

のように、下添え字にもう1つの独立変数を明示する^{†145}。すなわち、右辺の添え字の T とは、 T を固定して (一定とみなして) 偏微分を行うという意味である^{†146†147}。

^{†144} 理解できなければ、偏微分と偏導関数の定義を思い返すこと。

^{†145} [表記] 独立変数が自明ではない熱力学特有の表記であつて、力学 (質点・剛体・連続体の力学) や解析学 (数学) の教科書には、ふつう現れないし、簡潔さを狙う以上の意図もない。事実、(i) 数学においては、はじめに $z = f(x, y)$ と明言しておけば、その後の議論においても独立変数は自明であつて、独立変数が移り変わることは (ふつうは) ない。(ii) 力学でも、たとえば $p(x, t)$ のように、圧力 p が時間 t と空間座標 x に依存するといえればそれだけでよい。これら (i)(ii) では、何を固定しているかは自明であつて、下添え字で強調する理由はない。熱力学の独立変数が目まぐるしく移り変わるがゆえの、熱力学に固有の表記なのである。

^{†146} 独立変数としてどの2つを選んでいるかを常に把握しながら計算を進める必要がある。それゆえ、偏微分を行う独立変数 (独立変数 A) だけでなく、固定する独立変数 (独立変数 B) も必ず明示せねばならない。これを省略しては第三者 (たとえば採点者) に伝わらない。

^{†147} もちろん、添え字表記と括弧内の独立変数明示を併用して、つぎのように書いてもよい:

$$\frac{\partial p(V, T)}{\partial V} \equiv \left(\frac{\partial p(V, T)}{\partial V} \right)_T$$

これでは、分子の煩雑さを避けるという当初の動機に反し、また、もう1つの独立変数を二重に明示することとなるが、何ら問題はない。むしろわかりやすい者もいるだろう (好みの問題である)。本資料でも稀にこの表記を用いる (§ 1)。“独立変数が何か”さえ伝われば問題はない。

§ 0.4.6 偏導関数に関する4つの公式

偏導関数に関するつぎの公式群を, § 3以降で多用する^{†148}:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = 1 \quad (0.53)$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1 \quad (0.54)$$

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_t + \left(\frac{\partial y}{\partial t}\right)_x \left(\frac{\partial t}{\partial x}\right)_z \quad (0.55)$$

$$\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = \left(\frac{\partial y}{\partial t}\right)_x \left(\frac{\partial t}{\partial z}\right)_x \quad (0.56)$$

変数 (x, y, z, t) は, たとえば (p, V, T, S) のように熱力学の状態変数に相当する.

(0.53) は相反の公式とよばれる. 左辺の2つの偏導関数がともに z を固定していることからわかるように, 1変数関数の逆関数の導関数公式(0.41)を2変数関数に拡張したもので, 理解(眺め方)は比較的容易といえる.

(0.54) は循環の公式とよばれる. 式の眺め方を述べる——3つの変数 (x, y, z) のうち2つを選んで偏導関数を作り, 残り1つを添え字につける. すると, 3種類の偏導関数を作ることが可能である. これらを掛けた結果が(すなわち (x, y, z) で“循環”させた結果が)右辺の -1 である^{†149†150}. (0.53)とは異なり, (0.54)の右辺 -1 の負号に注意せよ.

両公式(0.53)(0.54)において最重要なのは, (x, y, z) それぞれの変数の変化が互いに影響しあう点である. x が変化するならば, y と z の双方が変化する. つまり, ある変数の変化は2つの変数の変化を招く. したがって, 関数関係があるのは2変数“まで”であって, 3変数の間には関数関係はない. これは次式で表現される:

$$f(x, y, z) = 0 \quad (0.57)$$

右辺のゼロが関数関係がないことを教えてくれている. (0.57)は, 熱力学の状態方程式そのものであって, (x, y, z) は熱力学の状態変数と同一視してよく, それゆえ

^{†148} [参考書] 三宅哲, 熱力学 (裳華房), pp. 185–187 (付録).

^{†149} 分母 (denominator), 分子 (numerator), 添え字 (subscript) に, (x, y, z) をそれぞれ1回ずつ含むように循環 (circulation) させて, 配列させるのである. 右辺が 1 ではないことに注意を要する (証明すれば納得できる).

^{†150} 1変数関数の導関数の逆関数公式(0.41)の2変数関数版に相当するとイメージできる.

公式群 (0.53)–(0.56) の熱力学における重要性もわかるだろう ^{†151}.

これらは、実は、熱力学の諸関係式を導く途中で自然に導かれるものでもある。とくに公式 (0.55)(0.56) はその傾向が強いので、§ 3 において証明を与えることとして、現時点ではおおまかに公式の雰囲気を理解するだけでも差し支えない ^{†152†153}.

問題 5. 相反の公式 (0.53) および循環の公式 (0.54) を証明せよ ^{†154†155†156}. 両式をみればわかるように、2 変数関数を扱うのだから熱力学の状態変数そのものであることが重要である ^{†157}.

(解法 1) 系統的な方法—— 式 (0.53) をみると、 $x = x(y, z)$ かつ $y = y(z, x)$ であることがわかる ^{†158}. 偏微分係数を抽出したいのだから、全微分を考える。 $dx(y, z)$ および $dy(z, x)$ は、

$$dx(y, z) = \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y dz \quad (0.58)$$

$$dy(z, x) = \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x dz + \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z dx \quad (0.59)$$

^{†151} この意味で、2 変数関数の偏微分法には注意せねばならない [4 つの公式 (0.53)–(0.56) を理解し、知り、使いこなせるようにしておく].

^{†152} (0.56) は 1 変数関数の合成関数の微分法を与える公式に類似していることがわかるだろう.

^{†153} (0.55)(0.56) には 4 つの独立変数 (x, y, z, t) が現れているが、決して、4 変数関数や 3 変数関数を扱ってはいない. (0.53)(0.54) と同様に、やはり 2 変数関数であることを、各項の偏導関数を注意深く観察して確かめよ. [答] 偏微分する変数で 1 つ、固定する変数で 1 つ、計 2 つで確かに 2 変数関数である.

^{†154} 現時点では、無機質な数学公式のように見えるだろう. しかしながら、実はこれらの全てが熱力学の議論を行う中で自然と現れる (後述). その意味で、極めて物理学的な公式といえるので、証明を疎かにすべきではない. 意欲がある者は、公式 (0.55)(0.56) の証明にも取り組むとよい.

^{†155} (0.54) は、解析学 II で履修済のヤコビアン (Jacobian あるいは Jacobi 行列式) を用いて示すことも可能である. ^{†95} の小野寺の著書に詳しい.

^{†156} 証明を終えて、公式の成立過程とその意味を理解したならば、次に諸君が目指すべきことは、それを自由自在に使いこなすことにある.

^{†157} 繰り返すが、独立なのは 2 変数 “まで” であって 3 変数は独立ではない: $f(x, y, z) = 0$. これも熱力学の状態変数と同様である. そして、以下の証明においても同様である. とにかく 2 変数関数に注視せよ.

^{†158} [注意点] (i) これは、 x を従属変数としてみるならば、その独立変数は (y, z) という意味である. (ii) x は、1 式目では従属変数だが、2 式目では独立変数であることに注意を要する. (iii) 式 (0.54) もあわせてみると、 $z = z(x, y)$ であることもわかるが、これは用いない.

である. (0.58) の右辺第 1 項の dy に (0.59) 右辺を代入し, 整理する ^{†159}:

$$1 \times dx + 0 \times dz = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx + \left[\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \right] dz \quad (0.60)$$

これが任意の dx および dz に対して成立するためには ^{†160}, まず, 両辺の dx の係数が等しくなければならないことから, 相反公式 (0.53) をうる:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = 1 \quad (0.53)$$

つぎに, 両辺の dz の係数が等しい要請より, 次式をうる:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = 0 \quad (0.61)$$

この左辺第 1 項の積を眺めると, 循環公式 (0.54) に極めて近い形であることに気づく. そこで, (0.61) の両辺に $(\partial z/\partial x)_y$ を掛けることを思いつく:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y + \underbrace{\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y}_{(0.53) \text{ より } 1} = 0 \quad (0.62)$$

ここで, 左辺第二項に, 導いたばかりの相反公式 (0.53)

$$\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = 1 \quad (0.53)$$

を適用して, 左辺第二項を右辺に移項すると, 循環公式 (0.54) をうる:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1 \quad (0.54)$$

^{†159} 逆に, (0.59) に (0.58) を代入してもよい. 両式 (0.58)(0.59) を組み合わせることが本質である.

^{†160} dx および dz に対する恒等式 (identity) という意味である:

$$Adx + Bdz = Cdx + Ddz \iff A = C \text{ かつ } B = D$$

(解法 2) 直観的な方法^{†161†162}—— 相反公式 (0.53) を見ると, 2つの偏導関数がともに z を固定していること (一定) がわかる. これを参考に, 全微分 (0.58) において, $dz = 0$ とおくと^{†163}

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z dy \quad (0.63)$$

をうるが, この両辺を $dx (\neq 0)$ でわると^{†164}, 次のように変形できる:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \frac{dy}{dx} = \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_y \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z = 1 \quad (0.64)$$

1つ目の等号で, 常微分記号 d が偏微分記号 ∂ に変わった理由がわかるだろうか^{†165}. 全微分 (0.59) をみればわかるように, 従属変数 y はそもそも (z, x) を独立変数とする 2変数関数である. したがって, 独立変数 (z, x) の片方 (すなわち z) を固定せねば^{†166}, 微分 (偏微分) 操作は不可能である. つぎに, 循環公式 (0.54) を示す. 全微分 (0.58) において, 左辺を $dx = 0$ とおきながら^{†167}, 両辺を dz でわると次式をうる^{†168}:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \frac{dy}{dz} + \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y = \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x + \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y = 0 \quad (0.65)$$

注意を要するのは, やはり 1つ目の等号にある^{†169}. あとは相反公式 (0.53)

^{†161} (解法 1) は厳密といえるが, 計算量が多い. それゆえ, やや直観的な方法でも証明を与えておく.

^{†162} よりいっそう直観的な見方を挙げておこう: 相反公式 (0.53) をみると, $x = x(y, z)$ かつ $y = y(x, z)$ であるが, いま, z を固定しているのだから, 形式的に 1変数関数とみなすことができ, 左辺は $\frac{dx}{dy} \frac{dy}{dx}$ とみなせるが, 1変数関数の逆関数の導関数公式 (0.40) より, これは 1 に等しい.

^{†163} こうおいたならば, 以降の式変形では常に z が固定される.

^{†164} $dx = 0$ である心配はない. $dx = 0$ ならば (すなわち x が定数ならば), x の導関数も, x に対する変化率も, さらに公式 (0.53) も意味をなさない (それぞれを確かめよ).

^{†165} いきなり偏微分記号が現れる点を, すんなりと理解しがたいかもしれない. 実は金川も, この論法をあまり好まないのだから, 2通りを紹介したのである. (解法 1) と (解法 2) の理解しやすい方法に頼ればよい.

^{†166} はじめに z を固定したことからわかるように, 固定する独立変数の選択肢は z 以外にない.

^{†167} x 固定を考えたいからである. 全微分 (0.58) を見ると, z 固定および y 固定は現れているが, x 固定はまだ未検討だからこそうおいたのである.

^{†168} [重要] 両辺を $d\clubsuit$ で割るときには, “ \heartsuit を固定しながら …” と, 何を固定しているかを述べるのが重要である. さもなくば偏微分記号は現れない.

^{†169} もはや, この理由の説明は不要だろうが, それでも簡潔に書く—— y は (x, z) に依存する 2変

を適用し, (解法 1) の筋道と同様である.

§ 0.4.7 全微分の必要十分条件

2 変数関数 $P(x, y)$ と $Q(x, y)$ から作られるつぎの 2 変数関数を考える^{†170}:

$$P(x, y)dx + Q(x, y)dy \quad (0.66)$$

これが, ある関数の全微分で表される場合を考える. その関数を $z(x, y)$ とおけば

$$dz(x, y) = P(x, y)dx + Q(x, y)dy \quad (0.67)$$

あるいは

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy = P(x, y)dx + Q(x, y)dy \quad (0.68)$$

と書ける. すなわち, dx と dy の恒等式とみなすと, 次式が成立する:

$$P(x, y) = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y, \quad Q(x, y) = \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \quad (0.69)$$

§ 2 では, (0.69) が成立するための必要十分条件を多用する^{†171†172}. それは, 解析 III で学んだように, 次式で与えられた^{†173}:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial Q}{\partial x}\right)_y \quad (0.70)$$

基礎 6. 必要十分条件 (0.70) を証明せよ.

数関数であって, その変化率も偏導関数として表現されるが, いま $dx = 0$ すなわち x が固定されているので, x の変化は問題にならない. 本来, y は 2 変数に依存して縦横無尽に変化するが, 1 つの変数を固定することで, その変化がやや抑制されるとイメージできる (直観的説明).

^{†170} [重要] 微小な 2 変数関数である (よく観察せよ).

^{†171} 「(0.67) が完全 (完全形の) 微分方程式であるための必要十分条件」や「(0.66) が全微分で表されるための必要十分条件」などと言い換えることも可能である.

^{†172} [用語] 必要条件 (necessary condition), 十分条件 (sufficient condition), 必要十分条件 (necessary and sufficient condition) の意味を再確認せよ. 数学や物理学にとどまらず, 論理関係を伝える上で避けて通れない日本語といえる.

^{†173} [注意] 式 (0.69) と (0.70) を混同する学生が極めて多い. 注意を要する.

基礎 7. (0.67) あるいは (0.68) をゼロとおいた微分方程式^{†174}, すなわち,

$$dz(x, y) = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy = P(x, y)dx + Q(x, y)dy = 0 \quad (0.71)$$

の一般解は

$$z(x, y) = C \quad (0.72)$$

^{†174} 完全微分方程式 (完全微分形, あるいは, 完全形の微分方程式) という.

で与えられる (C は任意定数)^{†175†176†177†178†179}. これを示せ.

^{†175} [基礎だが理解不十分な学生相当数] なぜ任意定数が 1 個なのか. それは, 1 階微分方程式だからである. なぜ 1 階ならば 1 個の任意性を含むのか. それは, 1 回積分するからである.

^{†176} [†175 の続き] 「 n 階微分方程式は n 個の任意性 (任意定数あるいは任意変数) を含む」. この大原則は, 微分方程式の種類や解法によらず成立する. 一見積分していないかのように見える解法 (求積法が通用しないような微分方程式) であっても, 本質的にはその階数分の積分を行っているのである. また, “常”微分方程式が階数分の個数の任意 “定数” を含むのに対して, “偏”微分方程式は階数分の個数の任意 “変数 (関数)” を含む (応用数学で履修済. § 3 で利用).

^{†177} [説明] †176 のように抽象的な問 (命題) を投げかけられて困ったときには, 最も単純な微分方程式に立ち戻って具体的に考えればよい. (i) 最も簡単な常微分方程式とは, 同次形 (斉次形) の 1 階定数係数線形常微分方程式

$$\frac{df}{dx} = 0 \quad (0.73)$$

であろう (主観を含むが). できる限りシンプルにしたいのだから, 非斉次項の右辺はゼロとおき, 定数係数も 1 とおけばよい. さて, 積分計算だけならば高校生でも可能ではあるが, あくまで, 微分方程式の用語を用いて解説しよう. (0.73) の一般解は, 両辺を x で不定積分すれば, ただちに求まる (C は任意定数):

$$f(x) = C \quad (0.74)$$

(ii) 最も簡単な偏微分方程式とは, 2 変数関数に対する同次形 (斉次形) の 1 階定数係数線形偏微分方程式

$$\frac{\partial f(x, y)}{\partial x} = 0 \quad (0.75)$$

といえよう. しかし, 偏微分方程式の一般解には注意を要する. 両辺を x (だけ) で積分するのだから, 任意性の C には y に依存する可能性が残される (この時点で理解できなくともよい). すなわち, (0.75) の一般解は

$$f(x, y) = C(y) \quad (0.76)$$

である. つまり, 偏微分方程式の一般解は, 微分方程式の階数分の任意 “変数” (任意 “関数”) を含むのである. ここに, C は y だけに依存する任意変数であって, 定数ではない.

^{†178} [難しく考えてはならない] 試験を行うと, (0.75) の一般解を $C(y)$ ではなく $C(x)$ や C と書く者が相当数いる. 脳内での安直な暗算で済ませて, 確かめを行わないからである. まず (ヤマカンでもよいので) 一般解を書き下して, その両辺を実際に x で偏微分して, きちんと (0.75) に戻るのか (すなわち右辺はゼロになるのか)——これを愚直に確かめればよいだけである. この種の問題は, 決して頭で解くものではないことを強調しておきたい. だからこそ, †177 では「理解できなくともよい」と書いたのである.

^{†179} [誤答] 「 $f(x, y) = C$ (ただし C は任意定数) でも正解ではないのか」と答えるかもしれない. 誤りである. たしかに, これは (0.75) の解であることには違いないが, 特殊解 (特解) であって, 決して (0.75) の一般解ではない. [基礎] そもそも, 一般解の “一般” とは何を意味するのか. 一般解, 特殊解, 特異解の定義とそれらの差異を述べよ (解析学 III).

§ 1 熱力学ポテンシャル

内部エネルギー U , エンタルピー H , 自由エネルギー F , 自由エンタルピー G , これら 4 種類のエネルギーは熱力学ポテンシャルという強力な道具になる場合がある^{†180}. (0.1)(0.2)(0.3) のように, F, G, H は天下一りに定義が与えられることも多いが, 本講義では, Legendre 変換という道具に頼ることで, 最小限の知識を用いて自然な形で定義を与える. すると, 熱力学ポテンシャルの役割を明快に理解できる. 以後, 過程は準静的かつ可逆的に起こることを常に仮定する^{†181}.

§ 1.0.1 方針——示量変数より強度変数 (圧力・温度) の方が扱いやすい

この教室の体積を知ることはさほど難しくはない^{†182†183}. しかしながら, 大学キャンパス^{†184}, 宇宙空間, 洪水, あるいはマイクロデバイス^{†185} の溝の体積を測定あるいは計算することはたやすいだろうか. 意外かもしれないが, 幼少期から慣れ親しんでおり, 示量変数の中でも一見扱いやすそうに思える体積は必ずしも測りやすい状態変数ではない. 他の示量変数として, エントロピーや自由エネルギーが, そのイメージ困難な抽象性ゆえに体積以上に扱いにくそうなことはいうまでもない. 示量変数は, 熱力学系の量に依存して変化するから測りにくく難しいのである.

わかりにくく扱いにくい状態変数を求める困難に対峙しているのならば, それを敢えて避けることも得策といえる. なぜならば, 2つの独立変数さえわかれば^{†186}, 残りの全ての従属変数が計算できることが熱力学の大原則だからである^{†187†188}.

^{†180} [§ 0] これら 4 つの状態変数は, “示量”変数としての “エネルギー”であることを忘れてはならない.

^{†181} § 4 までは, 準静的な可逆過程のみを考える. 折に触れてこの種の注意を再掲するが, 自身でも何を仮定しているのかに常に注意を払うべきである.

^{†182} 本節の記述は, 厳密性よりも直観的理解を優先する.

^{†183} 支援室で尋ねればよいだけだからである. たとえ支援室が無人であっても, 巻き尺を用意し, 3 辺の長さを測ればよい. ゆえに, 大きな困難ではない.

^{†184} 面積はわかるだろうが, 体積ならば困難極まりない. 高さを測ることができない.

^{†185} 目に見えないナノ (10^{-9}), マイクロ (10^{-6}) オーダならばお手上げである.

^{†186} [例外] 2 つ選ぶといっても, もちろん, 密度 $\rho = m/V$ と容積 V の組み合わせや, 比容積 $v = 1/\rho = V/m$ と容積 V の組み合わせでは意味をなさない (m は系の質量). なぜ無意味か考えよ.

^{†187} [重要] このルールに則ってさえいれば, 自身の都合の良いように「好き勝手に」ことを運んでよい. これこそが, 熱力学の利点であると同時に難しさでもある.

^{†188} [復習] 熱力学では, 独立変数と従属変数の双方が状態変数であった.

その2つの独立変数を強度変数——とくに圧力と温度に託すべきであることが、以上の議論より自然と思い浮かぶ^{†189}。教室の圧力と諸君の周りの圧力は等しい(大気圧)。温度も教室の至る所で一様である(気温 20°C)。天気予報を思い返さずとも、圧力と温度は、われわれが物心ついたときから毎日認識しているほどに身近な熱力学的状態変数であって、その扱いやすさは実体験済みである^{†190†191}。だからこそ、強度変数の利点に頼るのである。

したがって、以後、圧力と温度だけで全ての状態変数を表す体系(計算方法)を創ることに専念する^{†192†193}。そのための戦略を以下で述べる。

§ 1.1 熱力学ポテンシャル(1)——内部エネルギー

準静的な可逆過程に対して、つぎの熱力学第一法則(0.15)が成立した^{†194}。

$$dU = T \underbrace{dS}_{\text{観察}} - p \underbrace{dV}_{\text{観察}} \quad (1.1)$$

熱力学の状態変数は2つが独立であったことを思い返す^{†195}。(1.1)の右边を観察し、微分(微小量) dS と dV の存在に気づくことが重要である。結論からいう——内部エネルギー U の2つの独立変数を S と V と仮定するとき限り、あ

^{†189} 体積は第3候補に位置づけられるとあってよい。

^{†190} [重要] 自身にとっての「直観的わかりやすさ(扱いやすさ)」を検討することは、とくに熱力学を応用する上で重要極まりない。なぜなら、その直観を、熱力学の自由度の高さと組み合わせることに成功できたならば、「さらなるわかりやすさ」を手に入れることも可能だからである。

^{†191} 「扱いやすさ」とは、本来は、個々の対象や実験に応じて判断すべきである。体積一定の鉄塊の加熱(製鉄)のように体積 V が測りやすい実験も存在する。ここでの目的は、対象に制限されない一般的な数式を導くことにあるが、その抽象性ゆえにイメージが困難になりかねない。それを避けるべく、あえて、やや主観的な「扱いやすい」という表現も用いながら議論を進める。

^{†192} [重要] これが完成すれば、工学応用上も有用な道具となる見通しがつきそうとを感じる。なぜならば、この計算体系を、諸君個々人が目指す“さまざまな”応用に即した道具へと、“自由自在に(好き勝手に)”変換することができそうだからである。

^{†193} [発展] 固体や液体の熱力学においては、状態方程式があまり整備されてない。だからこそ、熱力学ポテンシャルや Maxwell の関係式 (§ 2) などを学ぶ意義を強調しておきたい。なぜならば、比較的計測しやすい圧力と温度の情報が幸いにも得られた(測定できた)ときに、それ以外の変数を測定することなしに、計算によって、全ての状態変数を“簡便に”求めることが可能だからである。[注意] とはいえ、結局は状態方程式の“関数形”が必要となるのだが (§ 1.5.4 と § 3)。

^{†194} [注 1] 以後、非状態変数の熱と仕事は前面には現れない。状態変数の微小変化だけで表現する。
[注 2] 正確には、第二法則 $d'Q = TdS$ も取り込んでいるが、本資料ではこれを強調しないと述べた (§ 0)。

^{†195} [§ 4以降では(今は気にしなくてよい)] 3つの変数が独立になり、3変数関数を扱う。

る恩恵を授かれるのである^{†196}。理由を以下に説明する——まず (1.1) の左辺は、

$$\underbrace{dU(S, V)}_{\text{独立変数決定}} = TdS - pdV \quad (1.2)$$

と書き換えられる。つぎに、§ 0.4.2 で復習した全微分 $dU(S, V)$ を書き下す^{†197†198}：

$$dU(S, V) = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV \quad (1.3)$$

(1.2) と (1.3) の左辺はともに $dU(S, V)$ で等しいから、右辺も等しくなければならず、次式が成立する：

$$TdS - pdV = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV \quad (1.4)$$

等式 (1.4) は、任意の dS と dV に対して成立する (恒等式)。したがって、 dS と dV の係数が等しくなければならず、次式の成立が要請される：

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T(S, V) \quad (1.5)$$

$$p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = p(S, V) \quad (1.6)$$

2つの強度変数 T と p が、示量変数 U の偏微分演算をとおして導かれる式構造に気づくだろう^{†199†200}。先に、内部エネルギー U の独立変数の依存性を $U(S, V)$

^{†196} [注意!!!] 一般には $U(S, V)$ でなくともよい。独立変数の選び方は自由 (任意) であって、これこそが熱力学の難しさなのである。§ 1.1.1 以降で何度も注意する。肝に銘じてほしい。

^{†197} [復習 (§ 0.4.2)] 偏微分の“全て”の和をとると、“全”微分になったことを思い返そう。

^{†198} [表記 (§ 0.4.5 で詳述)] 2変数関数の偏導関数の値は、もう1つの独立変数が何であるかに依存して異なる。その混乱を避けるべく、他の独立変数 (固定する独立変数) を、括弧の下に添え字 (subscript) として明示する。

^{†199} [もっというと] 偏導関数の2つ (真ん中) が、 U, V, S という示量変数だけで構成されていることにも気づく。

^{†200} [学習指針] このようなことに自身の力だけで気付けるためには、数式をよく観察する姿勢を習慣づけねばならない。物理的意味を理解した後で、自分の言葉で、日本語でまとめる練習も積むべきである。正しい数式を正しく導くことは確かに重要である。しかしながら、熱力学を (主に) “利用する”立場にあるわれわれにとっては、導かれた数式の物理的意味を正しく理解することが、もっと重要である。(1.5)(1.6) の導出を理解したり暗記するだけで満足してはならない。おそらく諸君も感じているように、熱力学は、数式表現や式変形自体は、本学類開設の他の基礎科目と比較しても比較的容易な部類に属するといえる (ただし熱力学 I の範囲までに限るが)。しかしながら、物理的意味を理解・イメージすることは容易ではない (金川も第二法則以降にその傾向を感じている)。十分な時間をかけて取り組む以外に、熱力学の習得の近道はありえない。

と定めたが、真ん中の偏導関数を見ても、明らかに $U(S, V)$ である^{†201}。まとめよう——「エントロピー S と体積 V を決めると、内部エネルギー U が決まる」^{†202}。

この意味で、独立変数 (S, V) を、 U の“自然な独立変数”とよぶこととする。(1.1) あるいは (1.2) を熱力学恒等式 (thermodynamical identity) とよび、(1.2) 左辺の内部エネルギー $U(S, V)$ は、熱力学ポテンシャルのひとつである^{†203}。

最も厳密には、(1.2) を以下のように書き下すことができる：

$$dU(S, V) = T(S, V)dS - p(S, V)dV \quad (1.7)$$

§ 1.1.1 U がいつでも熱力学ポテンシャルになるわけではない

結論から述べる—— $U(S, V)$ は熱力学ポテンシャルだが、たとえば $U(p, T)$ は熱力学ポテンシャルではない^{†204}。言い換えれば、熱力学ポテンシャルになるための独立変数の選び方には自由度は残されていないのである。

理由を述べる——(i) 圧力と温度が扱いやすいという直観を基に (§ 1.0.1), 仮に、好き勝手に $U(p, T)$ と定めよう^{†205}。(ii) 全微分 $dU(p, T)$ を書き下してみる。(iii) すると、第一法則 (1.1) と^{†206}, 恒等式として比較することなどできないことに気づく^{†207}。以上が、 $U(p, T)$ ならば熱力学ポテンシャルとして働いてくれない理由である。熱力学ポテンシャル $U(S, V)$ の独立変数 (S, V) の選び方を“自然”といった根拠もここにある^{†208}。

^{†201} [基礎 (当たり前であるが要注意)] 等式の左辺と右辺の独立変数は同じである。だからこそ、最右辺の独立変数も (S, V) である (注意深く確かめよ)。

^{†202} [簡潔のために] 本資料では、“可逆過程におけるエントロピー”を単に“エントロピー”と書くことがある。また、“絶対温度”を単に“温度”と書くことがある。

^{†203} [用語] 熱力学ポテンシャル (thermodynamical potential) は、熱力学関数や熱力学特性関数 (thermodynamical characteristic function) などともよばれる。

^{†204} [注意] $U(S, V)$ と $U(p, T)$ のいずれでも、 U が内部エネルギーであることには変わらない。すなわち、物理的意味は不変である。

^{†205} 熱力学の2つの独立変数の選び方は自由であった。それゆえ、いかなる選び方であっても、何ら責められるべきものではない。

^{†206} [注意] 決して第一法則 (1.2) ではない。(1.1) と (1.2) の左辺の差異に注意せよ。

^{†207} $A dp + B dT = C dS + D dV$ なる恒等式が導かれる。ここから何かを得られるだろうか。役立たない。

^{†208} 本節は、式変形は難しくはないが、考え方は難しい。ややこしい。

§ 1.1.2 熱力学ポテンシャルの効用と工学的有用性

1年次の力学で学んだポテンシャルのように^{†209}, 内部エネルギー U がポテンシャルの役割を担い, 温度 T と圧力 p を導いてくれている [式 (1.5)(1.6)]. 熱力学の状態変数の全てを実直に求める必要などない. 独立なのは僅か2変数なのだから, 2つさえ計算 (あるいは実測) できれば, 3つ目も4つ目も“系統的に”順次計算できる^{†210†211†212}. (1.5)(1.6) は, たとえば, 圧力と温度が計測しづらいが, 内部エネルギーが既知である熱力学系において有用な公式となる^{†213}. この意味で, 熱力学ポテンシャルの工学的有用性も主張できるだろう.

ここで悲観視すべきことは, 圧力と温度 (左辺) がエントロピーと体積から求められる (最右辺) 式構造である. そうではなくて, 測りやすい圧力と温度を利用して, 状態変数を求めたかった (表現したかった) のであった (§ 1.0.1). しかし, 本節の結果は無駄にはならず, これをたたき台にして, さらなる整備へと進もう.

^{†209} [復習] ポテンシャルとはわかりにくい量であって, それ単体では意味をなさない. 微分して初めて意味のある量を与えてくれる間接的な道具である. たとえば, 力 F を与えるポテンシャル Ω , すなわち $F = -\partial\Omega/\partial x$ なる形を思い返すとよい (x は座標). [例] 頭の良さ (測定しにくい量) をポテンシャルとするならば, 試験の得点 (測定しやすく客観的な指標) が微分値に対応する. [流体力学では] 渦なし流れ (ポテンシャル流れ) に対する流れの速度ベクトル \boldsymbol{v} を導く速度ポテンシャル Φ があった ($\boldsymbol{v} = \text{grad}\Phi$). 速度ポテンシャルは, 渦がないという特殊な条件下において, 速度を簡便に求めるための有用な道具である. 速度を知ることが, 流体力学の最も重要な目的の一つだからである. 速度ポテンシャルはそれ単体では役立たずである. 速度という有用な諸量を求めることをとおして, 初めて役立つといえる. [注] もちろん, 速度ポテンシャル自身にも重要な物理的意味があるが, それは二の次であって, 最大の目的は速度の計算にある.

^{†210} [目的意識] われわれの (多くの者の) 目的は, 純粋科学の追及よりも技術創成にあるとって間違ではないだろう. だからこそ「系統的に」と強調したのである. 優れた技術を, 速やかに, しかも効率よく社会に普及させるという観点からは, 状態方程式の整備を待つことなく, 全ての状態変数を要領よく簡便に求める手段を確立しておくことが重要だからである. 熱力学の状態変数は2つが独立という事実は, 全ての状態変数を実直に求める困難を避けて, 要領よく状態変数を求めてゆくべきであると示唆してくれている. そして, われわれ工学系の者が熱力学ポテンシャルなる概念を学ぶ目的と意義もここにあるといえるだろう. ——以上は金川の主観を含み, 反論もあるかもしれない. 諸君は, 違う観点からも学ぶ意味を考えてほしい. 漫然と学習していると, 純粋物理の追及あるいは数式遊びであると勘違いしかねないが, 工学応用上きわめて強力な手法を習得するという明確な目標があるのである.

^{†211} ^{†210} で技術創成を引き合いに出したが, これは決して, 熱力学 (や力学や数学) の基礎理論を学ばなくてもよいことを意味しない. 計算能力や直観力が身につけていけば, それだけでよいということも意味しない. 工学の基盤となる物理学の重要性を否定するものでもない.

^{†212} [余談] 工学系では, 学年が上がり研究室に所属するにつれて, 数学を使わなくなり, 基礎学力や思考力 (頭脳) よりも小手先の技術 (工作, プログラミング, 力づくの計算など) が重視される傾向が少なからずある. もちろん後者は重要である. しかしながら, 大学院生も含め, 残念ながら基礎が疎かなまま (端的にいえば大学1年生以下の学力のまま) 卒業・修了し, それでも一流企業に入社してゆく者を一定数目にしてきた (入社後に活躍できていることを願うが). 断言は控えるが, 工学系においても物理や数学の基礎学力は最重要であるので軽視すべきでない.

^{†213} 内部エネルギーというわかりにくそうな状態変数が既知 (測定可能) な状況は, 実際問題, 想像しがたい. しかしながら, ありえないとはいえないので, 整備しておくに越したことはない.

§ 1.2 熱力学ポテンシャル (2)——自由エネルギー

熱力学第一法則 [内部エネルギーに関する熱力学恒等式 (1.1)] だけを記憶していれば、本節で述べるように、全ての諸関係式 (4本の熱力学恒等式, 自由エネルギーと自由エンタルピーの定義^{†214}) の誘導まで自然とたどり着ける^{†215}.

残り3つの熱力学ポテンシャルを導入し、この目標に迫る^{†216}.

§ 1.2.1 Legendre 変換——独立変数の変換と pV そして TS

Legendre (ルジャンドル) 変換とは^{†217†218}, 一言でいえば、熱力学ポテンシャル (従属変数) の独立変数の変換のための道具である.

圧力 p と温度 T を指定して全ての状態変数を求めたいという目標を思い返そう. すると、第一の熱力学ポテンシャル $U(S, V)$ において、独立変数の (S, V) は目標と相反するではないか. そこで、可能ならば、 S と V の両方を別の状態変数に置き換えたい. しかしながら、欲張らず一歩ずつ進むために、まずは1つの独立変数を置き換えることに専念しよう.

エントロピー S と体積 V を比較するならば「体積の方が扱いやすそうだ」という考えが自然である^{†219}. 内部エネルギー $U(S, V)$ を土台にして、よりわかりやすい状態変数を作ることはできないだろうか. もっと言うと、(1.5) を足掛かりにして、エントロピーの代わりに“温度”を独立変数に選ぶことが叶わないだろうか^{†220}.

そのような変数を、ひとまず $F(T, V)$ と書いて^{†221}, 内部エネルギー (熱力学

^{†214} さらに、後述する Maxwell の関係式 (§ 2), Joule の法則, Mayer の関係式, Joule–Thomson 係数など (§ 3) をも含む.

^{†215} このような状態に至ることができれば、熱力学 II の最大の山場の1つを攻略したといえる.

^{†216} [復習] 最重要ゆえに繰り返すが、2つの状態変数が知ればそれだけでよいのである. 今から述べるように、内部エネルギー以外の3つの熱力学ポテンシャルの導入をとおして、多数の状態変数の算出方法を便利にすることが熱力学 II の主題であり、本単元を学ぶ目的でもある.

^{†217} 本節はつぎの文献を参考にした—— 山下博史, 熱力学 (培風館, 2014).

^{†218} 本講義では、あくまでも道具として使う立場をとり、数学的厳密さに深く迫ることはしない (重要でないという意味ではない). [補足] 解析力学 (analytical mechanics) で用いられる Legendre 変換とは一致しない側面がある.

^{†219} 体積よりもエントロピーの方がわかりやすいと感じる者は、常人ではありえない.

^{†220} なぜ温度 T を選んだのか. § 1.0.1 の目標のとおり、 T と p を独立変数にしたいからである. そして、 p は次節で導入する.

^{†221} 実は、これが先述の自由エネルギー (0.1) に等しい. しかし、種明かしまでは少々待ってほしい.

ポテンシャル $U(S, V)$ から温度 T を導く式 (1.5)^{†222} をつぎのように変形する:

$$T(S, V) = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \equiv \frac{U - \spadesuit}{S - 0} \equiv \underbrace{\frac{U - F}{S - 0}}_{F \text{ を定義}} \quad (1.8)$$

記号 F を偏導関数の分子に埋め込む形で定義した. これを U について解く:

$$U = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V S + F = \underbrace{T}_{\text{傾き}} S + \underbrace{F}_{\text{切片}} \quad (1.9)$$

(1.9) の 2 つ目の等号が, 自由エネルギー F の定義式 (0.1), すなわち,

$$F \equiv U - TS \quad (0.1)$$

を自然と与えている. まだ F の物理的意味は定かではないが^{†223}, $U - TS$ という一塊に何らかの価値そして必然性を感じないだろうか. (1.9) の 1 つ目の等号 [(1.8) 最右辺の定義記号] は, 切片に望む変数 F を持ち込んだことを意味する^{†224†225†226}.

TS が強度変数と示量変数の積であることに注目しよう. このように, TS あるいは pV [圧力 (強度) と体積 (示量) の積] を, “元の” 熱力学ポテンシャル (従属変

^{†222} なぜこれを使うのか. 手持ちの式の中から, T を教えてくれる式を探して, 見つけたのである.

^{†223} (1.8)(1.9) の段階では, まだ F に物理的意味は持ちこんでいない. 無機質な記号と思ってよい.

^{†224} 1 次関数 (linear function) と対応づける. すなわち,

$$y = ax + b = \frac{dy}{dx}x + b \quad (1.10)$$

と (1.9) を対応付ければ簡単である:

$$U = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V S + \spadesuit = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V S + F \quad (1.11)$$

傾き (slope) $a (= dy/dx)$ は, 古い熱力学ポテンシャルから計算される従属変数 (新しい独立変数), すなわち $T = (\partial U / \partial S)_V$ に相当する. 切片 (intercept) b が新しく導入したい熱力学ポテンシャル \spadesuit , すなわち F である.

^{†225} おそらく混乱しているだろうが, 心配無用である. 配置は以下のとおりである:

$$\text{新・熱力学ポテンシャルの独立変数} = \frac{\text{旧・熱力学ポテンシャル} - \text{新・熱力学ポテンシャル}}{\text{旧・熱力学ポテンシャルの独立変数 (変更前)}}$$

左辺は, 旧・熱力学ポテンシャルから導かれる従属変数の 1 つである. たとえば, $T(S, V)$ とは, 確かに旧・熱力学ポテンシャル $U(S, V)$ から導かれる従属変数であった. これが新・熱力学ポテンシャルの独立変数となる. 初見で理解できるはずがないので, 注意深く丁寧に確認せよ.

^{†226} [一イメージ] (i) 偏導関数を差分で近似し (厳密には近似してはいない), (ii) 分子に熱力学ポテンシャル変更前の値 \spadesuit を導入し (U を変更するのだから), (iii) 分母の変更前の値はゼロとおく

数)に足し引きすることをおして, “独立変数の1つを置換”して “新しい”熱力学ポテンシャルが作られる. 本講義では, この操作を Legendre 変換とよぶ.

基礎 8. (0.1)–(0.4)の全てが, Legendre 変換であることを確かめよ^{†227}.

§ 1.2.2 自然と現れた自由エネルギー F は熱力学ポテンシャルなのか

本当に, F は (T, V) を独立変数とする従属変数なのだろうか. 新しい熱力学ポテンシャルの創成に成功したのだろうか. このようなことを確かめたいと思うことは, 自然な感情である. F の定義 (0.1) を微分 (全微分ではない^{†228}) する:

$$dF = d(U - TS) = dU - d(TS) = \underbrace{dU - TdS}_{(1.1) \text{ を代入}} - SdT \quad (1.13)$$

この右辺第1項と第2項に, 準静的な可逆過程の第一法則 (1.1) を代入すると,

$$dF = -SdT - pdV \quad (1.14)$$

と変形できる^{†229}. これが, 第2の熱力学ポテンシャルとしての自由エネルギー $F(T, V)$ に対する熱力学恒等式である. この例では, TdS が消えて SdT が生まれたことが重要である^{†230†231}.

(S は変更しないのだから):

$$\frac{\partial U}{\partial S} \approx \frac{\Delta U}{\Delta S} \equiv \frac{U - \spadesuit}{S - 0} \equiv \frac{U - F}{S - 0} \quad (1.12)$$

^{†227} 全て Legendre 変換である. なぜなら, pV と TS の足し引きから構成されているからである.

^{†228} [注意] 全微分は微分の種類である. 全微分ならば微分であるが, 微分だからといって全微分であるとは限らない. 数学や力学の書物においては, 全微分と微分を同一視することも多い. これは, (たとえば) 力学においては, 独立変数は時間と空間座標であって, それが移り変わることはないからだといえる. つまりは, df と書かれたならば, $df(t, x)$ と補完可能である. しかしながら, 熱力学においては独立変数が目まぐるしく移り変わるがゆえに, dU だけでは意味不明なのである. [そこで] 本講義では, dU を微分, $dU(\clubsuit, \heartsuit)$ を全微分とよび, 両者を区別する.

^{†229} [重要] (1.13) は単なる数式遊びで, (1.14) は物理的意味を有する式といえる. 前者は無機質な定義式を単に微分しただけである. 後者は第一法則 (保存則) という破られてはならない物理法則を取り込んでいる. 決して混同してはならない. 式変形だけを何となく眺めている者は, ここを確実に見落とし, 熱力学を数式遊びと勘違いし, 理解度が試される試験の場において初めて自身が何一つ理解していないことに気づき, その後も, 熱力学を役立てることなどできない傾向にある.

^{†230} [エンタルピーの例では (§ 1.3)] pdV を Vdp と改める.

^{†231} [復習 (§ 0)] 微量と有限量の差異のような基礎事項で間違ってはならない. 工学や熱力学以前の数学の基礎でつまづくと, 後遺症は避けられない (実感済みの者も一定数いるだろう). 基礎

(1.14) は、第一法則 (1.1) を代入したことからわかるように、準静的な可逆過程に対する自由エネルギーの保存法則であって、熱まで含めたエネルギーの保存則を意味する熱力学第一法則の一表現と捉えてよい^{†232}。

(1.14) の右辺を眺めると、 F の (さらに右辺の係数である p と S の) 自然な独立変数として、 (T, V) の組み合わせを選ぶことが有用といえる^{†233}。そこで、独立変数依存性を $F(T, V)$ と定める。すると、 $F(T, V)$ の全微分

$$dF(T, V) = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV \quad (1.15)$$

の右辺と (1.14) の右辺が等号で結ばれる^{†234}。その結果、 U のときと同様に

$$S(T, V) = - \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \quad (1.16)$$

$$p(T, V) = - \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \quad (1.17)$$

をうる。これらは、 $F = F(T, V)$ の場合に限って成立することに注意を要する^{†235}。

へ基礎へと、常にさかのぼって考えることが習慣づいていれば、間違えることはありえないし、その上で応用も保障される。以下が理解できているだろうか:

- i) 微小量と有限量の積は微小量 ($1/\infty$) である。
- ii) 微小量と微小量の和は微小量である。
- iii) 微小量と有限量の和は有限量である。

導いたばかりの熱力学恒等式 (1.14) を使って、これを確かめよう:

- i) S は有限で、 dT は微小であるから、積 SdT は微小
- ii) p は有限で、 dV は微小であるから、積 pdV は微小
- iii) 微小量 SdT と微小量 pdV の和は微小量になる。実際に、左辺の dF は微小量である。矛盾はない。

^{†232} [用語] (1.14) と熱力学第一法則を明確に区別する書物も多いが、本講義では、第一法則の意味の本質が“エネルギー”保存則にあることを強調する意味で、このような言い回しをあえて積極的に用いる。そもそも、(1.14) は、まだ正体不明な無機質な記号 F を第一法則 (1.1) に代入しただけといってよい。数式 (記号) の字面が変わっただけにすぎない。したがって、その物理的意味が変わるはずもないではないか。

^{†233} [重要] (1.14) の段階では、 F の (さらに p と S の) 独立変数が (T, V) である必然性はどこにもない。熱力学のルールでは、独立変数として、状態変数の中から 2 つを任意に選んでよいからである。しかしながら、(1.14) 右辺を眺めると、(i) 独立変数を (T, V) に選んだならば、(ii) 全微分なる道具 ((1.15) 右辺) を利用することができて、(iii) その上で有益な表式 (1.17)(1.16) を作れそうだという想像がつく。この意味で、数学的必然性というよりも物理的必然性といえる。

^{†234} (1.14) の右辺が、 dF ではなく、 $dF(T, V)$ とみなされているからである。

^{†235} 独立変数依存性を $F(T, V)$ と定めたことを根拠に、(1.14) 右辺と (1.15) 右辺を等号で結んだ。その等号とは、任意の dT と dV に対して成立せねばならない。したがって、それらの係数が

自由エネルギー $F(T, V)$ が、熱力学ポテンシャルとして、すなわち圧力とエントロピーを導く道具として働いてくれている^{†236}。ようやく、測りにくいエントロピー S を、熱力学ポテンシャル $F(T, V)$ から導いてくれる数式 (1.16) を得たことは注目すべきである。独立変数は、温度 T と体積 V であって、われわれにとって比較的扱いやすい (制御・計測しやすい)。なぜこのような道具を手に入れることができたのか。導出過程を振り返ると、熱力学恒等式と熱力学ポテンシャルの概念に踏み込んだおかげといえる。

むしろ、定義式 (0.1) から出発して (1.17)(1.16) を導いても間違いではない。あえて回りくどい Legendre 変換に頼ったのは、まずは F の定義に迫った後で、それをポテンシャルという道具に仕上げたいという、自然な物理学的欲求による^{†237}。

§ 1.2.3 疑問——無意味な 3 変数関数と第一法則

(1.13) を (1.14) になぜ変形したのか。 (1.13) はダメなのか。答えは明白である。

- (i) 熱力学の状態変数が、仮に 3 変数関数であるならば^{†238},

$$dF = dU - TdS - SdT \quad (1.13)$$

のままであってもよいだろう。 F の独立変数依存性を $F(U, S, T)$ とみなせば、3 変数関数の全微分 $dF(U, S, T)$ の表式と、係数 dU, dS, dT を対応づけることができるからである。しかしながら、そもそも、熱力学の状態変数は 2 変数関数という大前提があるがゆえに、この操作は無意味なのである^{†239†240}。

- (ii) (1.13) に物理的意味はないといってよい。 $F = U - TS$ という単なる無機質な記号の定義を微分しただけだからである。第一法則 (内部エネルギー保存

一致せねばならない (恒等式)。等号で結ぶ前提にこれがあるといってもよい。

^{†236} [基礎] $F(T, V)$ だからこそ、熱力学ポテンシャルとして働いてくれるのである。たとえば、 $F(T, p)$ や $F(S, V)$ ならば働いてくれない (理由を考えよ。確かめよ)。

^{†237} この意味は絶対的なものではない。Legendre 変換はそれ単体では試験などでは出題しない。習得したい人だけが学べばよい。(0.1)(0.2)(0.3) をきちんと記憶できるならば、覚えればよい。しかしながら、本学類開設の多数の科目 (とくに化学関連科目) において、今後、自由エネルギーと自由エンタルピー (とくに後者) は多用することになるので、本手法の習得を推奨しておく。

^{†238} [§ 4 以降では] 状態変数が 3 変数関数へと拡張される。現時点では気にせず、2 変数関数だけを考えておればよい。

^{†239} この操作は数学的は何ら誤りではないが、状態変数は 2 変数関数という仮定に反するので、物理的には誤りなのである。つまりは、ポテンシャルとしては働いてくれないという意味である。

^{†240} [誤りではあるが、試してみよう] F が 3 変数関数という仮定のもとで、実際に対応づけてみる。

則) と組み合わせて、自由エネルギーの保存則 (1.15) を導くことをとおして、ようやく “物理” を主張できるのである。 F, H, G の定義式の微分と第一法則を融合し、4 種類のエネルギーの保存則に落とし込む操作が重要で、事実、ここから熱力学恒等式を得る。

§ 1.3 熱力学ポテンシャル (3)——エンタルピー

第 3, 第 4 の熱力学ポテンシャルとして、エンタルピーと自由エンタルピーの導入へと進もう^{†241}。論法は、第 2 の熱力学ポテンシャルと何ら差異はない。第 2 の熱力学ポテンシャルの自由エネルギー $F(T, V)$ は、第 1 の熱力学ポテンシャルの内部エネルギー $U(S, V)$ を起源としたが、第 3 の熱力学ポテンシャルも実は $U(S, V)$ から作られる^{†242}。

$F(T, V)$ を定義した動機は、体積 V よりも温度 T が測りやすいからであった。では、温度よりも圧力 p が測りやすい (指定しやすい) 状況において、われわれはどうか対応すべきだろうか。エアコンを思い浮かべるまでもなく、実験はふつう大気圧下で行われる (定圧過程)^{†243}。この事実に基づいて、圧力を独立変数とする熱力学ポテンシャル “も” 作っておかねばならない。ここでは、圧力の導入を優先して、エントロピーが独立変数として残ることには目をつぶる^{†244}。

内部エネルギー (熱力学ポテンシャル 1) $U(S, V)$ から圧力 $p(S, V)$ を導く式

第 1 項の係数からは、

$$1 = \left(\frac{\partial F}{\partial U} \right)_{T,S} \quad (1.18)$$

なる 1 階線形偏微分方程式をうる。 [ついでながら] この一般解は次式である (C は任意変数):

$$F(T, S, U) = U + C(T, S) \quad (1.19)$$

^{†241} [繰り返す] 熱力学の目的とは、2 つの状態変数を知って、それを足掛かりに全ての状態変数を計算することにある。なぜ、さまざまな熱力学ポテンシャル (多数の状態変数) を導入するのか。それは、他の状態変数の計算に有益な道具となりうるからである。式だけを見ていると、熱力学を複雑にしようとしていると思えるが、実は全く複雑ではなく、むしろ整備しようとしているのである。要領よく計算する方法が確立できたならば、それは基盤の整備に他ならないからである。

^{†242} この意味で、§ 1.2 の自由エネルギーと § 1.3 のエンタルピーの順序は、実はどちらでもよい (確かめよ)。先に自由エネルギー F を導入した意図の一つには、単に、目新しい状態変数である自由エネルギー (0.1) の役割を諸君に対して強調したかったことも挙げられる。

^{†243} 化学反応の実験を思い浮かべてみるとよい。

^{†244} 欲張る者は、一度に 2 変数を置き換えたがるだろうが、実はそれが不可能なのである。理由を考えてみよう (数式操作をよく見ればわかる)。

(1.6) を足掛かりにして,

$$p(S, V) = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \equiv - \left(\frac{U - H}{V} \right) \quad (1.20)$$

と記号 H を定義すると (F の場合と同様),

$$H = U + pV \quad (0.3)$$

をうる. (1.20) の段階では記号 H は無機質な切片にすぎない. しかし, (0.3) を見ると, われわれに既に馴染み深いエンタルピー H と同一であることに気づく. ここで満足せず, その定義にさらに迫りたくなる. なぜならば, H の独立変数さえ適切に選べば, 第3の熱力学ポテンシャルの創成が可能そうに思えるからである.

エンタルピー H の定義式 (0.3) を微分して, そのうちの2つの項に熱力学第一法則 (1.1) を代入すると^{†245}, 次式をうる:

$$dH = \underbrace{dU + pdV}_{\text{第一法則 (1.1)}} + Vdp = TdS + Vdp \quad (1.21)$$

最右辺を, 3つの項ではなく, “2つの項に整える”ことができた. すなわち,

$$dH = TdS + Vdp \quad (1.22)$$

が第3の熱力学恒等式である. これは, 熱力学Iで学んだように, 準静的な可逆過程に対するエンタルピー型の熱力学第一法則, あるいは, エンタルピーの保存法則などということも可能である^{†246}.

(1.22) の右辺をみて, H の自然な独立変数に (S, p) を選ぶべきであろうと考えて, 左辺を $dH(S, p)$ とおく. なぜならば, $H(S, p)$ の全微分が

$$dH(S, p) = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S dp \quad (1.23)$$

と与えられるからである. 熱力学恒等式 (1.22) の左辺は $dH = dH(S, p)$ となる.

^{†245} (1.22) 最右辺に至る変形において熱力学第一法則 (1.1) を使うだけである. 重箱の隅をつつくような数式は決して使わない. 最低限の知識と, 常に原理に基づいて物事を考える姿勢さえあれば一切の困難はない. 平成27年度熱力学I再試験 [問題A] 問2で出題 (未配布. 金川 HP 掲載).

^{†246} 言い回しは無数に考えられるが, 重要なのは, それらを網羅的に把握することではない. (1.22) がエネルギーの保存則 (第一法則) を意味することへの理解だけといってよい.

すると、(1.22) の右辺と全微分 (1.23) の右辺が等号で結ばれる^{†247}。ただしに、温度 T と体積 V が、熱力学ポテンシャル $H(S, p)$ をとおして導かれる：

$$T(S, p) = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p \quad (1.24)$$

$$V(S, p) = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S \quad (1.25)$$

以上より、エンタルピー H を、熱力学 I とは違う角度から眺めることにも成功した^{†248†249}。つまり、温度と体積を計算するための道具——熱力学ポテンシャル $H(S, p)$ という道具——として認識できた。この意味で、エンタルピーの定義式 (0.3) にはある種の必然性を感じるが、この裏方的な役割こそがエンタルピーの第 2 の定義ともいえるだろう^{†250}。

§ 1.4 熱力学ポテンシャル (4)——自由エンタルピー

3つの熱力学ポテンシャル $U(S, V)$, $F(T, V)$, $H(S, p)$ がそろったが、未だ不満な点が残る。なぜならば、作ったばかりのエンタルピー $H(S, p)$ の独立変数を眺めると、最も扱いづらい (測りづらい) エントロピー S を含んでいるからである。さらに整備すべきと考えるのが自然な感情である。

そこで、エントロピー S の代わりに独立変数を選ぶ。圧力 p は既に H の独立変数に使われてしまっている。それゆえ、選択肢は温度 T 以外にありえない。ここまでくれば、もはや式変形には何の困難もない。導いたばかりの、エンタルピー

^{†247} そして、これまでの 2 例と同様、 dS と dp に対する恒等式とみなすのである。

^{†248} [復習 (熱力学 I)] エンタルピーは、内部エネルギー (動かないエネルギー) に、流入と流出 (動くエネルギー) を含めたものであると述べた。航空宇宙工学で多用されるとも述べた。このような感覚的定義あるいは応用例には、直観的理解を促進する利点があるものの、厳密性を追求する者には納得がゆかなかっただろう。ここでは道具という観点で述べた。まずは数式を整備しておき、次にその物理的意味に迫ることが、物理学の常套の手順といえるが、順序は人それぞれである。熱力学の場合、さまざまな観点から考えねば、理解は困難である。結局は、バランスの取れたさまざまな見方が重要といえる。

^{†249} [†248 を批判する] 工学の信頼性と安全性を支えるのは、物理学 (とその背後にある数学) の厳密性といえる。また、工学の経済性を支えているのは物理学の精密性である。この意味で、直観的あるいは感覚的な理解 “だけ” ではだめであり、数式という客観的表現は必要不可欠である。

^{†250} 繰り返すが、 $H(S, p)$ 以外の独立変数の選び方ならば、熱力学ポテンシャルではない。しかしながら、独立変数がいかなる選び方であっても、エンタルピー H という物理的意味は変わらない。

(熱力学ポテンシャル 3) $H(S, p)$ から温度 $T(S, p)$ を与える式 (1.24) を使う:

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p \equiv \frac{H - G}{S} \quad (1.26)$$

新しく定義された切片 G は, やはり, 自由エンタルピー (0.2) に他ならない:

$$G = H - TS \quad (0.2)$$

G の独立変数は本当に (T, p) なのか. (0.2) すなわち G の微分をとってみる ^{†251}:

$$dG = \underbrace{dH - TdS}_{(1.22) \text{ を代入}} - SdT = Vdp - SdT \quad (1.27)$$

したがって, 第 4 の熱力学恒等式として, 次式をうる:

$$dG = -SdT + Vdp \quad (1.28)$$

(1.28) が物理的に意味するところは, 自由エンタルピー G の保存則である ^{†252†253}.

これまでと同様に, 恒等式 (1.28) の右辺を眺めて, 自然な独立変数を $G = G(T, p)$ と決定する ^{†254}. あとは, $G(T, p)$ の全微分の表式

$$dG(T, p) = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp \quad (1.29)$$

から, ようやく, 熱力学ポテンシャルを介して求めたいと望んでいた, 体積 V とエントロピー S を与える式をうる:

$$S(T, p) = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \quad (1.30)$$

$$V(T, p) = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T \quad (1.31)$$

^{†251} [式変形の手順] 1 つ目の等号の右辺の第 1 項と第 2 項に対して, 第 3 の (エンタルピーに対する) 熱力学恒等式 (1.22) を代入して, 右辺を 2 項に整えた.

^{†252} (1.28) もまた, エネルギーの保存則であるがゆえに, 熱力学第一法則の一種と認識してよい.

^{†253} [用語] 本講義資料では, 式の役割や意味を明確に主張する意図で, たとえ同じ式でも, その場その場に応じて異なる言い回しを採用している. その多様さに混乱している者もいるかもしれない. 諸君が, 答案用紙などで数式を引用したり明示する際に重要なことは, どの数式を指しているのかを第三者にわかるように伝えることだけである. 名称へのこだわりはその次でよい (むしろ, 全く見当はずれな用語を用いてはならないが).

^{†254} [これまで同様] この瞬間に, (1.28) の左辺も $dG = dG(T, p)$ と書き換えられる.

このようにして、やっと、温度 T と圧力 p を指定すれば求まる状態変数 $G(T, p)$ を作ることができた。その意味で、第 4 の熱力学ポテンシャル $G(T, p)$ の有用性はいうまでもない^{†255}。

基礎 9. Legendre 変換の方法をとおして、自由エネルギー F 、エンタルピー H 、自由エンタルピー G をそれぞれ定義せよ^{†256}。

§ 1.5 結果のまとめ

エネルギー保存の法則 (熱力学第一法則) の“4 通り”の表現としての“4 本”の熱力学恒等式を導き、“4 つ”の熱力学ポテンシャルを導入した。要点をまとめる:

- (i) 内部エネルギー U 、自由エネルギー $F \equiv U - TS$ 、エンタルピー $H \equiv U + pV$ 、自由エンタルピー $G \equiv H - TS$ という 4 つの示量状態変数に対して^{†257}、定義式の微分と第一法則の代入から導かれる 4 本の熱力学恒等式を示す^{†258}:

$$dU = TdS - pdV \quad (1.1)$$

$$dF = -SdT - pdV \quad (1.14)$$

$$dH = TdS + Vdp \quad (1.22)$$

$$dG = -SdT + Vdp \quad (1.28)$$

この段階では、独立変数は何でもよい。独立変数依存性に制約はない^{†259}。

^{†255} 自由エンタルピー G と自由エネルギー F の道具としての側面——すなわち $G(T, p)$ と $F(T, V)$ が熱力学ポテンシャルであることの説明——には触れた。しかしながら、まだ、その物理的意味の全貌は明らかになってはいない (§ 5 で詳述)。

^{†256} [指針] 「定義は覚えるしかない」という考え方は、決して否定されるものではない。本資料で述べた定義の背景も、あくまで解釈の一例にすぎない。理屈抜きに記憶したいならば、それでも問題はない (試験でも問わない)。以下の戦略が最も安全といえるだろう: (i) 理屈抜きに記憶しておくが、しかし、(ii) 失念時に備えて背景や理屈を最低 1 つ理解しておく。

^{†257} [独立変数と熱力学ポテンシャル] これら定義式の段階では、独立変数依存性は何であっても良い。たとえば、 $F(p, S)$ は熱力学ポテンシャルではない。しかしながら、この場合でも、 F は自由エネルギーであり続けるし、その意味も定義も変わらない。言い換えれば、熱力学ポテンシャルとして利用する気がないのならば、独立変数に気を留める必要すらないともいえる。

^{†258} [典型的誤答例 (案外多い。決して馬鹿にできない)] もしも、 VdS や pdT などが現れたら、それは計算ミスであることに“一瞬で”気づける。(i) なぜか。次元が [J] にならないからである。(ii) なぜ一瞬で見抜けるのか。たとえ記号 (文字) だけで議論を進めていても、次元を常に意識することが習慣づいているからである。

^{†259} [用語] 熱力学恒等式という用語に、後述の独立変数依存性 (1.32) をも課す書物もあるが、本講義資料では、熱力学恒等式の段階では、独立変数は何でもよいとする。[繰り返す] 重要なのは、用

- (ii) U, F, H, G は、熱力学ポテンシャル (従属変数)^{†260} という有用な道具になる場合がある。そのとき、(1.1)(1.14)(1.22)(1.28) の右辺に含まれる 2 つの微小量こそが “自然な独立変数” に他ならない。 U, F, H, G が熱力学ポテンシャルになるときの独立変数依存性を以下に示す：

$$U(S, V), \quad F(T, V), \quad H(S, p), \quad G(T, p) \quad (1.32)$$

(1.32) を暗記すべきでは “ない”。暗記すべきは定義式 (0.1)–(0.3) である。(1.1)(1.14)(1.22)(1.28) は、定義 (0.1)–(0.3) から速やかに導かれるし、その右辺を眺めれば、自然な独立変数も速やかに判明するからである^{†261}。

- (iii) 自然な独立変数 (1.32) を選択し、(1.32) の全微分を書き下し、熱力学恒等式 (1.1)(1.14)(1.22)(1.28) と比較すると、(1.5)(1.6)(1.16)(1.17)(1.24)(1.25)(1.30)(1.31) をうる。すると、1 つの独立変数に対して 2 通りの表現 (2 通りの熱力学ポテンシャルの偏導関数) の存在に気づく。その強さを実感すべくまとめる：

$$T = \left(\frac{\partial U(S, V)}{\partial S} \right)_V = \left(\frac{\partial H(S, p)}{\partial S} \right)_p \quad (1.33)$$

$$p = - \left(\frac{\partial U(S, V)}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial F(T, V)}{\partial V} \right)_T \quad (1.34)$$

$$V = \left(\frac{\partial H(S, p)}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial G(T, p)}{\partial p} \right)_T \quad (1.35)$$

$$S = - \left(\frac{\partial F(T, V)}{\partial T} \right)_V = - \left(\frac{\partial G(T, p)}{\partial T} \right)_p \quad (1.36)$$

たとえば、(1.33) 左辺において T の独立変数を明示しなかったのは、1 つ目の表現では $T(S, V)$ である一方で、2 つ目の表現では $T(S, p)$ だからである^{†262}。

- (iv) 独立な状態変数の個数が 2 つであることは経験則であって、この仮定のもとで熱力学は発展してきた。“熱力学ポテンシャルの”独立変数の候補は、(1.33)–

語の軽微な差異ではなくて、厳密な数式展開とそれによって支えられる物理現象の本質である。[試験の答案では] 以上の意図から、この種の軽微な減点は心配無用である。本質的な誤りや勘違いや不理解からは大きく減点するが。

^{†260} [独立変数と従属変数] われわれが制御可能なのが独立変数 (入力: キーボード), 自然に委ねるのが従属変数 (出力: モニター) とイメージするとわかりやすいだろう。熱力学では、独立変数と従属変数の両者が状態変数であることに注意を要する。

^{†261} よほど記憶力に自信がある者でなければ、(1.32) を理屈抜きに暗記しようとは思わないだろう。

^{†262} [重要] 確かめよ。このように、たとえ同じ状態変数でも “その独立変数が目まぐるしく移り変わる” ことに注意を要する。これを十分に認識しておかねば、§ 3 以降で脱落する。

(1.36) 左辺の絶対温度 T , 圧力 p , 体積 V , エントロピー S の 4 変数である^{†263}. 熱力学の仮定にしたがって, この 4 つの中から 2 変数を任意に選んで熱力学ポテンシャルの独立変数を決定するのだが, その選び方は任意ではなくて限定される^{†264†265}. 4 通りの自然な (特殊な) 選び方, すなわち, (S, V) , (T, V) , (S, p) , (T, p) に対して, それぞれに応じた熱力学ポテンシャルが, $U(S, V)$, $F(T, V)$, $H(S, p)$, $G(T, p)$ と唯 1 つに対応するのである^{†266}. したがって, 熱力学ポテンシャルとは, 熱力学の状態変数のきわめて特殊な場合といえる.

(v) たとえば (1.33) において, 偏微分を行う独立変数 (分母) が 2 通りの表現ともに S で同一であることや, 従属変数 (分子) の現れ方の規則性などに気づく^{†267†268}.

(vi) (1.33)–(1.36) をどのように使い分ければよいか, 使い分けるべきなのか. 具体例 (過程) を提示しながら考察しよう. たとえば, 測定困難なエントロピー S を計算によって求めたいが, 定容過程の実現が困難な状況に対峙しているとする. このとき, (1.36) の真ん中 (表現 1) を使うのではなくて, 最右辺 (表現 2) を使う——すなわち定圧過程の実現を目指す——という逃げ道に思い至る^{†269}. この意味で, 1 つの状態変数を計算する上で使い分け可能な 2 通り

^{†263} これら 4 つの状態変数は, 仕事と熱を教えてくれるという意味において, 最も基礎的かつわかりやすい状態変数であって (エントロピーはわかりにくい), これらの決定には価値がある. なぜなら, p - V 線図が仕事を, T - S 線図が熱を, それぞれ教えてくれるからである (§ 0).

^{†264} きわめて重要な点である. 4 変数から 2 変数を任意に選ぶならば, その組合せ (combination) は, ${}_4C_2 = 6$ 通りであるが, このうちの 4 通りは熱力学ポテンシャルを与える (成功). 残り 2 通りは熱力学ポテンシャルを与えない (失敗). 高校数学を復習する気分でこれを確かめよ.

^{†265} これら “4 つの中から任意に” という言い回しにも注意を要する. これら 4 つ以外の状態変数を独立変数として任意に選んだとしても, 熱力学ポテンシャルは対応しない (本当か. 検討せよ).

^{†266} これら以外の選び方では熱力学ポテンシャルは対応しない. (1.32) を見ながら丁寧に確かめよ.

^{†267} (1.33)–(1.36) をよく眺めれば, 他の特徴にも気づくだろう. それを整理しておくといよい. なぜこのような観察が必要なのか. それは, 自身で誤りを正すことができる力につながるからである.

^{†268} [余談] 大学のように細分化された場所で学ぶ膨大な事項は, たとえ 1 日中勉強したとしても, 試験後に 1 か月も経てば, そのほとんど (とくに細部) は忘れてしまうのがふつうである (一夜漬けの者ならば数日後には何も残らない). だからといって, 自己嫌悪に陥る必要などない. 悲しいようではあるが, 個人的には, 人間の記憶力は大学受験を境に衰えてゆくばかりであるように感じている (金川の記憶力に問題があるだけかもしれない). それでも, このように頭を振り絞って考えたことは, 知識の形では残らなくとも, 研究や技術に限らず日常生活などのどこかで確実に活かしていることを実感する場面は少なくない. 本科目は必修科目だが, 諸君約 80 名の全員が一生熱力学の知識を使うということはありません, 多くとも 10 名に満たないだろう. 熱力学の表面的で薄っぺらい知識を学ぶことが目的のではなく, 脳の奥深くの知識こそが重要であり, そのような学力こそ, 大学卒業までに身に付けておくべきものではないだろうか.

^{†269} [エンジンと燃焼 (combustion)] ガソリンエンジン (Otto (オットー) サイクル) の定容燃焼を計

の表式を手に入れた。これは、熱力学の状態変数を知るための極めて有用な道具の創成に他ならない^{†270}。

(vii) 以上の議論は、固体や液体を含めいかなる系にも適用可能である^{†271}。

問題 6. F, H, G の定義式から出発して^{†272}、微分演算を行い、準静的な可逆過程に対して成立する 4 本の熱力学恒等式 (1.1)(1.14)(1.22)(1.28) を導け^{†273†274}。

問題 7. 準静的な可逆過程において、4 つの熱力学ポテンシャル $U(S, V), F(T, V), H(S, p), G(T, p)$ の偏微分操作をとおして独立変数を導いてくれる式 (1.33)–(1.36)^{†275} を証明せよ^{†276}。

§ 1.5.1 方針のまとめ

必ずしも、 U, F, H, G の順序で導入・定義せねばならないわけではない^{†277}。しかしながら、天下りの理解を避けるべく、以下の方針を立ててそれを実行した：
(i) 圧力と温度を独立変数とする熱力学ポテンシャルを創るという目標を設定した。

算するときに (1.36) の表現 1 を、ディーゼルエンジン (Diesel サイクル) の定圧燃焼を計算するときに (1.36) の表現 2 を、それぞれ使い分けることを思いつく。両サイクルともに、冷却は定容過程ゆえに、排気の計算は表現 1 に支配される。このように、実用面から “も” 2 通りの表現の強力が実感できる。詳細は内燃機関工学関連の講義にゆずる (エネルギー工学応用実験 (3 年春), 燃焼工学 (3 年秋), エネルギー機器学 (3 年秋) など)。

^{†270} ここまで述べたあたりで、熱力学恒等式と熱力学ポテンシャルを必修科目 (熱力学 II) として学ぶ目的とその工学的有用性に、独力で気付いてほしいものである。

^{†271} 状態方程式 (理想気体に対する Boyle–Charles の法則など) は何ら使っていないからである。本当か。「資料に書いてあるから」ではなく、自身で丁寧に振り返ってほしい。

^{†272} [問] U, F, H, G の 4 変数の共通点として、以下の 2 点を確かめよ: (i) 示量変数であること, (ii) 次元がエネルギー [J] であること。

^{†273} 内部エネルギー U については、熱力学第一法則をいきなり対応させてよい。

^{†274} [試験で出題する場合] 熱力学 I のときと同様に「… から出発して … までを導け」というように、出発点 (既知) と到達点 (未知) を必ず明示する。未知と既知を区別することは自然科学における最も基本的な態度の一つだからである。[なお] 本問題は、平成 26 年度および平成 27 年度熱力学 II 中間試験 (配布済) でともに出題済 (問題文の表現は異なるが)。

^{†275} 式 (1.5)(1.6)(1.16)(1.17)(1.24)(1.25)(1.30)(1.31) と同一である。

^{†276} 熱力学恒等式を導けと問われたならば (問題 6), 独立変数は何であってもよい。しかしながら、熱力学ポテンシャルと言われたならば、独立変数は $U(S, V), F(T, V), H(S, p), G(T, p)$ 以外にありえない (^{†259} を参照)。

^{†277} いうまでもなく、この順序に従う必要はない。試験でも Legendre 変換は問わない。 F, H, G の必要性和背景を強調したかったがゆえに、こう述べただけである。理解の仕方は人それぞれでよい。

(ii) 独立変数を変換するための道具を揃え (Legendre 変換), (i) に到達するための道筋 (熱力学第一法則と全微分) を整えた. (iii) 漫然と計算したり物理的意味を疎かにするのではなく, “測りやすい” や “計算しやすい” などの直観も含めて考察しながら (ii) を実行した. (iv) (i) の解答として自由エンタルピー $G(T, p)$ を入手した.

熱力学ポテンシャルに関連する式変形は, 成書であっても, 無機質で簡潔な記述に終始することが多い. われわれの目的は, 式変形で満足することではない. 常に工学応用をも見据えねばならない. そのような目的意識のもとで, あえて天下りな方法にしたがうのではなく, 物理学上そしてその先にある工学応用上自然な形で 4 つの熱力学ポテンシャルの導入に成功したといえる.

§ 1.5.2 独立変数の選び方への注意

(1.33)–(1.36) において, 1 つの独立変数を与える式 (熱力学ポテンシャルの偏導関数) が 2 通りあること (等号が 2 つ) に注意すべきである. たとえば, 温度 T を与える式 (1.33) の場合,

$$\underbrace{T(S, V) = \left(\frac{\partial U(S, V)}{\partial S} \right)_V}_{\text{独立変数 } (S, V)}, \quad \underbrace{T(S, p) = \left(\frac{\partial H(S, p)}{\partial S} \right)_p}_{\text{独立変数 } (S, p)} \quad (1.37)$$

のように温度の独立変数が異なる^{†278}. しかしながら, 温度という物理的意味に変化はない. もっというと, 温度の独立変数の選び方は, 上記以外にもたとえば $T(p, V)$ など無数にありえる^{†279}. しかしながら, 温度を熱力学ポテンシャルを介して計算したいのならば, (1.33) 以外に選択肢はない (確かめよ).

「あるときには独立変数であった変数が, いつの間にか従属変数となったり, 独立変数であるにもかかわらず独立変数を有するという極めて厄介な点」を, すぐさま理解できる者は不自然である^{†280}. ついでながら, 熱力学では, 独立変数と従属変数の両者が状態変数であることにも注意を重ねておく (§ 3 で詳述)^{†281}.

^{†278} 引数 (カッコの中の記号) を確認せよ. 2 つ目の独立変数が, V から p にかわっている.

^{†279} 理想気体の状態方程式を例示して, $T = pV/(mR) = T(p, V)$ を思い返してみよ (§ 0.4.1).

^{†280} 容易に理解できる箇所ではない. 十分な時間を掛けて, 自身の頭の中で整理する以外に道はない. 用語よりも物理的意味および数学的表現に注意を払うべきである. 用語に捉われすぎると混乱を招きかねない.

^{†281} [(発展) 力学と熱力学] 力学と熱力学は, 独立変数の扱いにおいて顕著な差異がある. 1 年次の質点や剛体の (古典) 力学では, 独立変数は自明であって, 時間 t から移りかわることはない. それゆえ, あえて強調されることも少ないのである. [連続体力学 (流体力学など) への入り口] 独立変数は時間 t と空間座標ベクトル $\mathbf{x} = (x_1, x_2, x_3)$ の 2 つである (成分で数えるならば 4 つと

§ 1.5.3 熱力学ポテンシャルは特殊例に過ぎない

(1.33)–(1.36) の左辺で、独立変数を明記しなかった (明記不可能であった) 理由を述べる。たとえば、“熱力学ポテンシャルとしての”エンタルピーは、(1.33) の最右辺と (1.35) の真ん中が示すように、 $H(S, p)$ である。しかしながら、これ以外にも、エンタルピーの独立変数には $H(V, T)$ や $H(V, p)$ など無数の選び方がある^{†282}。それであっても“エンタルピー”という物理的意味は変化しない。 S と p という2変数に依存するときに限って、エンタルピー $H(S, p)$ が、熱力学ポテンシャルとして“も”働いてくれる“特殊な場合”があるのである。内部エネルギー U 、自由エネルギー F 、エンタルピー H 、自由エンタルピー G が、つねに熱力学ポテンシャルであると勘違いしてはならない^{†283}。数式表現するならば、

状態変数 ⊃ 熱力学ポテンシャル

とかける。この意味で、以後、 U 、 F 、 H 、 G を見たときには、その「独立変数が何か」に常に注意を払わねばならない^{†284}。

混乱を避けるためには、その都度、何が独立で何が従属かを注意深く観察するしかない。日常生活では、体積を一定に保つ実験もあれば (鉄塊の加熱)、圧力を一定に保つ冷却もある (クーラー)。それにもかかわらず、一般的な表現を目指しているのだから、“独立変数が目まぐるしく移り変わる”のはごく自然な帰結である。

§ 1.5.4 状態方程式と熱力学ポテンシャルの注意

たとえ、(1.32) のように $G(T, p)$ と与えられて、その上で T と p に具体的な値を代入したからといって、残念ながら、まだ G の値や関数形を求めることはできない^{†285}。なぜならば、現時点では、状態方程式の関数形が与えられていない (わかっ

いえる)。連続体力学は、変位・速度・加速度などの運動学 (kinematics) 的情報、および、圧力・密度・温度などの熱力学 (thermodynamics) 的情報を従属変数 (未知変数) とする理論体系である。なお、力学 (mechanics) と運動学 (kinematics) は異なる。運動学は、熱力学的情報を対象とせず、速度場から得られる情報だけを議論するものである。ついでながら、静力学 (statics) と動力学 (dynamics) という分類もある。材料力学は静力学の一部といえる。

^{†282} 熱力学の2つの独立な状態変数の選び方が任意という大前提 (仮定) を思い返せば、当然である。

^{†283} 初学者は勘違いするのが普通である。十分な時間を掛けて一つ一つ整理するしかない。

^{†284} 逆にいえば、独立変数に注意を払うことさえできていれば、この単元で学ぶ事項は、実は極めて少ないことに気づけるだろう。実際に、本節の内容は、数頁で済ませる成書も多いのだが、真に理解するためには相当量の学習が必要である。

^{†285} G 以外の状態変数の場合も同様である。

ていない)からである^{†286}。逆にいえば、状態方程式(系に応じた“モデル”)さえ決めれば、全てが計算できる。

振り返ろう。理想気体を仮定せずとも、状態方程式は、一般に、

$$p = f(V, T) \quad (1.38)$$

と与えられた^{†287}。あるいは、陰関数表記では^{†288},

$$g(p, V, T) = 0 \quad (1.39)$$

とかける。この f や g の関数形がわからない限り、状態変数を計算することはできない。いいかえれば、関数 f や g こそが状態方程式なのである^{†289}。

理想気体に限らず^{†290}、実在気体や任意の固体あるいは液体に対しても f や g の関数形がわかればよいのだが、それは困難といえる^{†291}。本講義では、状態方程式

^{†286} [状態方程式の関数形] 方程式の具体的な形のことである。たとえば、理想気体の Boyle の法則では、 $p = C/V$ 、すなわち反比例関係が関数形である。

^{†287} [熱力学 I 前半講義資料 §1.3.6 (p. 26) を要復習] 何度も繰り返すが、状態方程式 (1.38) において、独立変数が V と T でなければならない必然性はどこにもない。独立変数がたとえば U や S であってもよい。

^{†288} (1.39) を訳す—— 右辺のゼロが、「3つの独立変数の間に関数関係はない(ゼロ)」、「3つの変数は独立ではない」、「独立な変数は2つまで」と教えてくれている。(1.39) のような状態方程式の表現を、陰関数表記 (implicit function representation) という。状態方程式 $g = 0$ を独立変数 p について解いたものが f なのである。もちろん、独立変数 V や T について解くことも可能だが、その場合は、 f ではない別の陽関数 (explicit function) が対応する。 f ではなく g に頼るのならば、3変数関数の偏微分法を駆使する必要がある。[基礎] 関数と変数の差異は何か。

^{†289} これを強調すべく、 $p = p(V, T)$ ではなく、あえて $p = f(V, T)$ と書いたのである (右辺を p ではなく f と書いた)。どちらの表現も数学的に正しいことはいままでもない。しかしながら、本節の議論を考慮すると、後者の方が物理的に明瞭な表現を与えているといえるだろう。

^{†290} [熱力学 I] 理想気体 (ideal gas) を例示するならば、 f は

$$p = f(V, T) \equiv mRT/V \quad (1.40)$$

と与えられた (m は系の質量 [kg], R は質量ベース気体定数 [J/(kg·K)])。すなわち、圧力は、温度に対して比例関係、体積に対して反比例関係にあり、その比例定数が mR と認識すればよい。[例 (発展含)] 定数 mR とは、Hooke 則に基づく線形バネのばね定数あるいは線形弾性体の Young 率や、Newton 流体 (応力とひずみ速度が線形関係) の粘性係数や、Fourier の熱伝導法則の熱伝導係数 (熱伝導率) などに類似していることに気づくだろう。

^{†291} とくに、固体の状態方程式をあてはめること、指定することは、極めて困難といえるだろう。浅学な金川は、固体の状態方程式の存在を知らないし、液体の状態方程式も1つしか知らない。しかし、気体ならば悲観視しなくともよい。実存 (実在) 気体 (real gas) の場合は、著名な van del Waals (ファンデルワールス) の状態方程式などが有効である。

の関数形には踏み込まず、対象を制限しない一般論を引き続き展開するが^{†292}、理想気体を適宜例示して具体的な理解も目指す。その結果、熱力学 I では理想気体に制約されていた諸関係式や諸法則が、理想気体という束縛を離れて、対象を制限することなく拡張される。これまでの結果が理想気体に限定されていた点を否定的に解釈するという動機のもとで、理想気体の仮定を取り払った諸関係式を導いた後に、そこから理想気体への帰結をも確かめる。これが以降の講義の主題といえる。その準備として導いておかねばならない最重要道具が、Maxwell の関係式である。

問題 8. 次の Gibbs–Helmholtz の関係式を導け^{†293}。

$$U = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right) \right]_V [= U(T, V)] \quad (1.42)$$

$$H = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right) \right]_p [= H(T, p)] \quad (1.43)$$

熱力学ポテンシャルとしての $F(T, V)$ あるいは $G(T, p)$ を代入、偏微分して、内部エネルギー $U(T, V)$ あるいはエンタルピー $H(T, p)$ を求めるための式である^{†294†295†296}。

^{†292} すなわち、状態方程式の具体形は代入しない（関数形に興味を寄せない）。

^{†293} 次の数学公式（証明してみよ）を使うとよい：

$$x^2 \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{y}{x} \right)_z = x \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z - y \quad (1.41)$$

^{†294} [注意] 代入（入力）する $F(T, V)$ と $G(T, p)$ は熱力学ポテンシャルであるが、結果（出力）の $U(T, V)$ $H(T, p)$ は熱力学ポテンシャルではないことに気づく。

^{†295} [用法（重要）] 熱力学ポテンシャルのうち、 $U(S, V)$ および $H(S, p)$ の 2 つは、計測不可能なエントロピー S を独立変数（指定すべき変数）に含む。それゆえ、 S を代入して $U(S, V)$ および $H(S, p)$ を求めることは（ほぼ）不可能である。その一方で、 $F(T, V)$ および $G(T, p)$ の独立変数の p, V, T は全て計測可能（容易）であるがゆえに、 $F(T, V)$ と $G(T, p)$ を知ることはたやすい。[戦略] 以上より、知ることが容易な $F(T, V)$ や $G(T, p)$ に頼りながら、 $U(T, V)$ と $H(T, p)$ を求めるのである。この独立変数をみると、“ U と H は熱力学ポテンシャルではないが、その物理的意味に変化はない”なる性質の威力に気づく。これは、熱力学ポテンシャルがいつでも役立つとは限らない例といえる。[しかし] (1.5) を用いれば、 $T(S, V)$ を知ることができる。これを利用すれば、 $U(T, V) = U(T(S, V), V) = U(S, V)$ をうる。熱力学ポテンシャル $U(S, V)$ を求めることは、実は可能なのである。[ここは確実に混乱するだろう。丁寧に検討してほしい]

^{†296} [発展（統計力学では）] まず自由エネルギーを求めてから、内部エネルギーを計算し、定容比熱 c_V を求め、それを実験値と比較する。また、化学平衡の問題では、まず自由エンタルピーをもとに平衡定数を決定し、エンタルピーを議論する (§ 6 以降で後述予定)。これらは「まず F と G を知ることが重要な例」に属する。