

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、環境開発工学専攻とエネルギー工学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、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。答案は、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^{†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 (1.17) 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 こそが, 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} $d'Q = Td♣$ において、 $♣ \equiv S$ 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] 右辺第一項は積分できる. [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から, 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が極

^{†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

それを全微分の一種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置いて, 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).