

目次

§ 0 準備 (Preliminary)	4
§ 0.1 自由エネルギー F と自由エンタルピー G	4
§ 0.1.1 TS のかわりに pV を使うとよい	4
§ 0.1.2 状態変数の復習	6
§ 0.2 熱力学第一法則	7
§ 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	12
§ 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	13
§ 0.3 熱力学 II の目標	16
§ 0.4 熱力学の数学—— 解析学の復習と応用——	17
§ 0.4.1 2 変数関数 (two variables function)	17
§ 0.4.2 全微分 (total differential)	18
§ 0.4.3 逆関数と微分	21
§ 0.4.4 熱力学の微分係数	23
§ 0.4.5 熱力学の独立変数は 2 つ	24
§ 0.4.6 偏導関数に関する 4 つの公式	26
§ 0.4.7 全微分の必要十分条件	30
§ 1 熱力学ポテンシャル	33
§ 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	33
§ 1.1 熱力学ポテンシャル (1)—— 内部エネルギー	34
§ 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	36
§ 1.1.2 熱力学ポテンシャルの効用と工学的有用性	37
§ 1.2 熱力学ポテンシャル (2)—— 自由エネルギー	38
§ 1.2.1 Legendre 変換—— 独立変数の変換—— pV と TS	38
§ 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	40
§ 1.2.3 疑問—— 無意味な 3 変数関数と第一法則	42
§ 1.3 熱力学ポテンシャル (3)—— エンタルピー	43
§ 1.4 熱力学ポテンシャル (4)—— 自由エンタルピー	45
§ 1.5 結果のまとめ	47
§ 1.5.1 方針のまとめ	51
§ 1.5.2 独立変数の選び方への注意	51

§ 1.5.3 熱力学ポテンシャルは特殊例に過ぎない	52
§ 1.5.4 状態方程式と熱力学ポテンシャルの注意	53
§ 2 Maxwell の関係式	56
§ 2.1 復習 (§ 0.4.7)——変数分離形と完全形の微分方程式	56
§ 2.2 Maxwell の関係式の導出	58
§ 2.2.1 準備——熱力学恒等式の独立変数の決定	58
§ 2.2.2 [導出法 A] 全微分の必要十分条件に頼る	59
§ 2.2.3 [導出法 B] 偏微分の順序交換に頼る方法	61
§ 2.3 Maxwell の関係式の構造と意味	62
§ 2.3.1 式の構造	62
§ 2.3.2 物理的意味と用法	63
§ 3 熱力学の一般関係式	67
§ 3.0.1 理想気体——状態方程式と独立な 2 変数 [配布忘れ]	68
§ 3.1 エネルギーの方程式と Joule の法則	70
§ 3.1.1 [導出法 A] 熱力学ポテンシャルの利用	70
§ 3.1.2 理想気体の Joule の法則	72
§ 3.1.3 エネルギーの方程式とは	74
§ 3.1.4 [導出法 B] 第一法則に忠実にしたがう [p.73 を差し替え (18/10/26)]	75
§ 3.1.5 [導出法 C (難)] 全微分の駆使による系統的方法	77
§ 3.2 熱容量と Mayer の関係式	81
§ 3.2.1 状態 “変数” としての熱容量	81
§ 3.2.2 定容熱容量と定圧熱容量の独立変数	82
§ 3.2.3 Mayer の関係式の導出	90
§ 3.3 Joule–Thomson 効果 [やや発展]	100
§ 3.3.1 Joule–Thomson 係数の導出	100
§ 3.3.2 [発展] JT 係数の別導出法	102
§ 3.3.3 Joule–Thomson 実験——冷却と逆転温度	102
§ 4 化学ポテンシャルと開いた系	106
§ 4.1 基礎知識——分子と成分と相	106
§ 4.1.1 物質 (material) と分子 (molecule)	106
§ 4.1.2 成分 (component)	107
§ 4.1.3 相 (phase)	107
§ 4.1.4 固相, 液相, 気相	108

§ 4.1.5 相変化 (phase change)	108
§ 4.1.6 Avogadro 数——化学の復習	109
§ 4.2 開いた系——モル数が変化する系	111
§ 4.3 化学ポテンシャル	112
§ 4.4 Gibbs–Duhem の式	112
§ 4.5 開いた系の熱力学恒等式——2 変数関数から 3 変数関数へ	115
§ 4.5.1 G の保存則 (熱力学恒等式)	115
§ 4.5.2 μ を G から求める式	116
§ 4.5.3 H, F, U に対する熱力学恒等式	116
§ 4.5.4 Maxwell の関係式——3 変数関数バージョン	118
§ 4.5.5 μdn の意味——第一法則に潜む化学的工作——	120
§ 4.6 自由エンタルピー G 最強説の根拠	121
§ 4.7 理想気体の化学ポテンシャル	123
§ 5 熱力学的平衡条件と変化の方向	125
§ 5.0.1 熱力学的平衡とは	125
§ 5.1 孤立断熱系とエントロピー最大の原理	126
§ 5.1.1 問題	126
§ 5.1.2 示したいこと	127
§ 5.1.3 そのための道具	128
§ 5.1.4 第一法則と内部エネルギーの変化	128
§ 5.1.5 示量変数の相加性	130
§ 5.1.6 独立変数依存性	130
§ 5.1.7 [一般論] エントロピーの変化方向—— $dS \geq 0$	132
§ 5.1.8 [一般論] 第 5 の熱力学ポテンシャル——エントロピー	134
§ 5.1.9 計算実行	135
§ 5.2 定容等温系と自由エネルギー最小の原理	138
§ 5.2.1 自由エネルギーは減少する—— $dF \leq 0$	138
§ 5.2.2 定容等温系の熱力学的平衡条件	140
§ 5.2.3 “自由”エネルギーの物理的意味	143
§ 5.3 定圧等温系と自由エンタルピー最小の原理	145
§ 5.3.1 自由エンタルピーも減少する—— $dG \leq 0$	145
§ 5.3.2 定圧等温系の熱力学的平衡条件	147
§ 5.4 まとめ	149

§ 6 相変化と相平衡条件	150
§ 6.1 相の共存と相変化	150

2018 年度 熱力学 II 講義資料

担当教員: 金川哲也

3F305 教員室, 内線 5254

email: kanagawa♣kz.tsukuba.ac.jp

1. 日程と成績評価: 次の 104 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 5 日 (金) アンケート演習 [10 月 14 日 (日) 23:59 締切]: 4 点^{†2†3}

第 2 回: 10 月 12 日 (金) 小テスト [1]: 2 点^{†4}

第 3 回: 10 月 19 日 (金) 小テスト [2]: 4 点

第 4 回: 10 月 26 日 (金) 小テスト [3]: 4 点

第 5 回: 10 月 31 日 (水)^{†5} 小テスト [4]: 5 点

第 6 回: 11 月 9 日 (金) 小テスト [5]: 5 点

第 7 回: 11 月 16 日 (金) 小テスト [6]: 5 点

第 8 回: 11 月 20 日 (火) 小テスト [7]: 5 点

第 9 回: 12 月 7 日 (金) 小テスト [8]: 5 点

第 10 回: 12 月 14 日 (金) 小テスト [9]: 5 点^{†6}

第 11 回: 12 月 21 日 (金) 期末定期試験: 60 点^{†7}

小テストと期末試験のいずれも, 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^{†8}. 持ち込み不可, 相談等不可である. 過去 4 年分

^{†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 5 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 (ボーナス点) 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] だけ配点が低い.

^{†5} 金曜講義日. 11 月 20 日 (火) も同様.

^{†6} 小テスト実施後, 講義は行わない可能性がある. 休講にはならない.

^{†7} 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.

^{†8} [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).

の熱力学Ⅱ(の金川担当分) で実施した小テストと各種試験の問題を manaba に掲載するので、これを参考に学習することも望ましい^{†9†10†11}.

2. 本科目は、2018 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^{†12}。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^{†13}。復習^{†14}を怠ると、あっという間についてゆけなくなる^{†15†16}。聴講にあたって、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

^{†9} 過去の試験問題を公開する理由は、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、各種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。

^{†10} 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。

^{†11} [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)。

^{†12} 平成 30 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(現在一部ダウン中): <http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp>

^{†13} 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。

^{†14} [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。

^{†15} 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。

^{†16} [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、「“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。

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^{†17}。

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^{†18}。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)^{†19}。化学ポテンシャルと開いた系 (§ 4), 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^{†20}、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なとなる数学的準備を行う^{†21}。

^{†17} 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。

^{†18} [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。

^{†19} § 5 に入るまでは、“熱力学の一般関係式”という一続きの単位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的に解く類の困難とは異なる。

^{†20} 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。

^{†21} [余談] 時間があれば、力学の中で熱力学がどのような位置付けにあるかの話を織り交ぜる。熱力学の位置付けを考えて、熱力学がどこでどのように役立つかなどを考えてみる。そのためには、諸君になじみ深い“力学 (mechanics) とは何か”という問いの答えに迫る必要がある。質点 (mass point) の概念から始めよう (力学 I)。質点 (系) 力学 (particle mechanics) は、質量だけを有して体積を有さない仮想的概念を扱う。質量も体積も有するが変形しない物体の運動 (回転など) は、剛体 (rigid body) 力学が教えてくれる。質量も体積も変形 (deformation) も考えるのが、連続体 (continuum) 力学である (伸縮や渦)。連続体は、弾性体、塑性体、流体などに分類される。いずれも、Newton の運動の三法則 [慣性の法則, 運動の法則 (Newton の運動方程式), 作用・反作用の法則] を基に記述される。機械工学 (mechanical engineering) の四力学 [材料力学・工業 (機械) 力学・熱力学・流体力学] のうち、前者 2 つは主に固体を、後者 2 つは主に液体と気体を対象にするという考え方が主流であるが、少し違った角度から、力学の分類を再考することが可能である。熱力学の位置づけを見直すことをとおして、学ぶ目的を明確にする。

§ 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^{†22} 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^{†23†24}. 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^{†25}, まずはこの 2 つを記憶してほしい^{†26}. 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^{†27}.

§ 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

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

^{†22} [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.

^{†23} [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).

^{†24} [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.

^{†25} 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.

^{†26} 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.

^{†27} 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よいのである^{†28}.

(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^{†29}, 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^{†30}.

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^{†31}.

問題 1. (0.4) を導け^{†32}.

^{†28} [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.

^{†29} [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).

^{†30} 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.

^{†31} 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. § 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 か月是我慢してほしい. 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).

^{†32} 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ではないか^{†33}。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^{†34†35}、圧力 p と温度 T ^{†36} のたった 2 つだけである^{†37}。
- (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 $H (\equiv U + pV)$ ^{†38}、エントロピー S があつた^{†39}。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^{†40}。なお、示

^{†33} [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 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)。

^{†34} [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。

^{†35} [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。

^{†36} [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。

^{†37} [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)。

^{†38} [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 (†23)。

^{†39} [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)。

^{†40} [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

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^{†41}. 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^{†42}. 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^{†43†44}.

§ 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^{†45}. この微分形^{†46}を書き下そう:

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

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.

^{†41} [§ 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.

^{†42} 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.

^{†43} 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.

^{†44} [§ 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.

^{†45} [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.

^{†46} [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^{†47†48}。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^{†49}。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^{†50}、仕事の力学的定義^{†51}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^{†52}。

^{†47} [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。

^{†48} 正負の定義および負号に注意せよ。

^{†49} [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。

^{†50} [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。

^{†51} [既習] 系の変位 (displacement) と、系に作用する力 (force) の積を意味する。

^{†52} 熱力学 I の小テストなどの多くでは、“(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^{†53} におけるエントロピー S の定義式^{†54†55†56}

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

を変形すると, 外界から系へ入る熱量 $d'Q$ は,

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

^{†53} [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」.

^{†54} [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.

^{†55} [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.

^{†56} [†49 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,

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

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 $Q_{1 \rightarrow 2} \equiv \int_1^2 d'Q$ に従った. ここに, $Q_{1 \rightarrow 2}$ は熱平衡状態 1 から 2 を結ぶ過程 $1 \rightarrow 2$ 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:

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

[問 (重要復習)] 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^{†57†58}。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^{†59†60}、準静的“かつ”可逆的^{†61†62}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^{†63}。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。

^{†57} [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。

^{†58} 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)。

^{†59} [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。

^{†60} [†59 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的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。

^{†61} [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)。

^{†62} [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)。

^{†63} 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^{†64}.

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)^{†65}を援用し, 第一法則 (0.15) を代入する. (0.16) の解答のみ示す^{†66†67}:

$$\begin{aligned} (\text{左辺}) &= d\left(\frac{F}{T}\right) = d\left(\frac{U}{T} - S\right) \\ &= UdT^{-1} + \frac{1}{T}dU - dS \\ &= \underbrace{-\frac{U}{T^2}dT}_{\dagger67} + \underbrace{\frac{TdS - pdV}{T}}_{\text{第一法則}} - dS = (\text{右辺}) \end{aligned} \quad (0.21)$$

^{†64} 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).

^{†65} 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.

^{†66} (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.

^{†67} 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手であった学生は) 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^{†68}. 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^{†69}.
- (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^{†70†71†72}. すると、残った変数はエントロピー S だけである^{†73}. 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.

^{†68} 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.

^{†69} [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.

^{†70} 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) を正と置くが、わかりやすさに応じて、適宜、放熱 (heat output) でも表現する.

^{†71} [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.

^{†72} 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.

^{†73} 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^{†74}。

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

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

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^{†75}。結局、エントロピーさえ穴埋めができればよいのである^{†76†77}。

強度変数は“能力”で、示量変数は“努力”と例えておこう^{†78}。

§ 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

^{†74} [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。

^{†75} (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。

^{†76} $d'Q = Td\clubsuit$ 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。

^{†77} 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。

^{†78} [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。

[†69†70†71 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^{†79}. 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^{†80†81}. このとき, 右辺の2項はそれぞれ

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

とかけた^{†82}. 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^{†83}, 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あ

^{†79} [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.

^{†80} 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.

^{†81} [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.

^{†82} [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.

^{†83} [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.

る^{†84}. ゆえに「右辺は積分できない」が結論である^{†85}.

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

$$\int_1^2 d'Q \equiv Q_{1 \rightarrow 2} \quad (0.28)$$

とは, 単なる記号の置き換えに過ぎなかったのである^{†86}.

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 $T (\neq 0)$ 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^{†87†88}:

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

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,

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

^{†84} 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.

^{†85} 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.

^{†86} 単に, 積分記号込みで, $Q_{1 \rightarrow 2}$ 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] $Q_{1 \rightarrow 2}$ は熱平衡状態 1 から 2 を結ぶ過程 (曲線) における入熱であった.

^{†87} [解析学 III] 変数分離形 (variables separable) の微分方程式を思い浮かべよ.

^{†88} [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 $e = 2.718\ldots$ 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.

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。

$d'Q/T$ 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^{†89}。まとめよう：

- (i) 不完全微分 d' とは、微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は扱いやすい^{†90}。

§ 0.3 熱力学 II 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)^{†91}。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。その準備として、熱力学ポテンシャルと熱力学恒等式 of the concept (§ 1)、および、Maxwell の関係式 (§ 2) が必須となる^{†92}。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^{†93}。

^{†89} 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。

^{†90} [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。

^{†91} 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。

^{†92} 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。

^{†93} 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^{†94}。

§ 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^{†95}。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^{†96}。 f を x と y の **2変数関数** という^{†97†98}。

熱力学 II の § 3 までは 2 変数関数を扱うので^{†99†100}、その数学的取り扱いは極

^{†94} [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.

^{†95} [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。

^{†96} 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。

^{†97} [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。

^{†98} [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)。

^{†99} [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。

^{†100} [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^{†101}:

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

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^{†102}。なお、力学とは異なり^{†103}, 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^{†104}。

§ 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^{†105}, 従属変数 $f(x, y)$ はどのように変化するだろうか^{†106}。このとき、全微分 $df(x, y)$ とは、

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

^{†101} [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。

^{†102} [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)。

^{†103} [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。

^{†104} [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。

^{†105} [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。

^{†106} [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^{†107†108†109}. 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^{†110} した導関数であって^{†111},

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

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

^{†107} 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.

^{†108} [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.

^{†109} [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.

^{†110} [重要注意] y は定数でも一定でも“ない”. 固定と一定は同義ではない.

^{†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, そ

^{†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 は注意深く眺めねばならない).

^{†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 $1/\infty$ とイメージするとよい. 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 y

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.

[注] これは難しい. 初学時には理解できなくとも丸暗記を推奨する.

^{†125} 全微分を導入したことで, 熱力学 I では天下りに述べた公式を, 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. それは微分演算子である. 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

理想気体の準静的過程において、定容熱容量 C_P に関連して、次式が成立した (熱力学 I):

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

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、すなわち $U = f(T)$ 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うい.

^{†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 ($p, V, T, S, U, H, F, G, \dots$) 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 変数関数さらに n 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固定しながらの $\partial p / \partial V$ 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。したがって、(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こと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 を固定して偏微分を行う^{†146}という意味である^{†147†148}。

^{†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、簡潔さを目指す以上の意図もない。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 に依存するといえただけでよい。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} [固定とは] 偏微分の瞬間だけ T を一定とみなすという意味である。

^{†147} 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。

^{†148} 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^{†149}:

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

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

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

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

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^{†150†151}. (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

^{†149} [参考書] 三宅哲, 熱力学 (裳華房), pp. 185–187 (付録).

^{†150} 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).

^{†151} 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^{†152}.

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^{†153†154}.

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^{†155†156†157}. 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^{†158}.

(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^{†159}. 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、

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

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

^{†152} 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。

^{†153} (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。

^{†154} (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。

^{†155} 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。

^{†156} (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。^{†94} の小野寺の著書に詳しい。

^{†157} 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。

^{†158} 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。

^{†159} [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^{†160}:

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

これが任意の dx および dz に対して成立するためには^{†161}, 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:

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

^{†160} 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.

^{†161} 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^{†162†163}—— 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^{†164}

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

をうるが, この両辺を $dx (\neq 0)$ でわると^{†165}, 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^{†166}. 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^{†167}, 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^{†168}, 両辺を dz でわると次式をうる^{†169}:

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

注意を要するのは, やはり 1 つ目の等号にある^{†170}. あとは相反公式 (0.53)

^{†162} (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.

^{†163} 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.

^{†164} 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.

^{†165} $dx = 0$ 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).

^{†166} 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もので, 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.

^{†167} 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.

^{†168} 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.

^{†169} [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.

^{†170} 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^{†171}:

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

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. 上式を, dx と dy について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^{†172†173}. それは, 解析学 III で学んだように, 次式で与えられた^{†174}:

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

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).

^{†171} [重要] 微小な 2 変数関数である (よく観察せよ).

^{†172} 「(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.

^{†173} [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.

^{†174} [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^{†175}, 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

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

^{†175} 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)^{†176†177†178†179†180}. これを示せ.

^{†176} [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.

^{†177} [†176 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).

^{†178} [説明] †177 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.

^{†179} [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, †178 では「理解できなくともよい」と書いたのである.

^{†180} [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^{†181}. (0.1)(0.2)(0.3) のように, F, G, H は天下りに定義が与えられることも多いが, 本講義では, Legendre (ルジャンドル) 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^{†182}.

§ 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^{†183}

この教室の体積を知ることはさほど難しくはない^{†184}. しかしながら, 大学キャンパス^{†185}, 宇宙空間, 洪水, あるいはマイクロデバイス^{†186} 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^{†187}, 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^{†188†189}.

^{†181} [§ 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.

^{†182} § 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.

^{†183} 本節の記述は, 厳密性よりも直観的理解を優先する.

^{†184} 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.

^{†185} 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.

^{†186} 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.

^{†187} [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.

^{†188} [重要] このルールに則ってさえいれば, 自身の都合の良ように「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.

^{†189} [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ひ浮かぶ^{†190}。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^{†191†192}。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^{†193†194}。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^{†195}:

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

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^{†196}。(1.1)の右边を観察し、微分(微量) 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

^{†190} 体積は第3候補に位置づけられるといってよい。

^{†191} [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。

^{†192} 「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。

^{†193} [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。

^{†194} [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)。

^{†195} [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、可逆過程に対する第二法則 $d'Q = TdS$ も取り込んでいるが、当面、第二法則という用語は強調しないと述べた (§ 0)。

^{†196} [§ 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^{†197}. 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^{†198†199}:

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

(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^{†200†201}. 先に, 内部エネルギー U の独立変数の依存性を $U(S, V)$

^{†197} [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.

^{†198} [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.

^{†199} [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, 下添え字 (subscript) として明示する.

^{†200} [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.

^{†201} [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^{†202}。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」^{†203}。

この意味で、本資料では、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^{†204}。

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^{†205}。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^{†206}。(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^{†207}、恒等式として比較することなどできないことに気づく^{†208}。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^{†209}。

^{†202} [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)。

^{†203} [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。

^{†204} [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。

^{†205} [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。

^{†206} 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。

^{†207} [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。

^{†208} $A dp + B dT = C dS + D dV$ なる恒等式が導かれる。ここからは、何も得られず、役立たない。

^{†209} 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^{†210}, 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^{†211†212†213}. (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系において有用な公式となる^{†214}. 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, さらなる整備へと進むことができる.

^{†210} [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 $\mathbf{v}$ を導く速度ポテンシャル ϕ があった ($\mathbf{v} = \text{grad}\phi$). 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, は, 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.

^{†211} [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い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.

^{†212} ^{†211} 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いていれば, 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.

^{†213} [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 (端的に言えば大学 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.

^{†214} 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^{†215}) の誘導まで自然とたどり着ける^{†216}.

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^{†217}.

§ 1.2.1 Legendre 変換——独立変数の変換—— pV と TS ^{†218}

Legendre (ルジャンドル) 変換とは^{†219}, 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^{†220}. 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. もっというと, (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^{†221}.

そのような変数を, ひとまず $F(T, V)$ と書いて^{†222}, 内部エネルギー (熱力学ポ

^{†215} 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.

^{†216} 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.

^{†217} [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.

^{†218} 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).

^{†219} 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.

^{†220} 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, 常人ではない.

^{†221} 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.

^{†222} 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.

テンシカル 1) $U(S, V)$ から温度 T を導く式 (1.5)^{†223}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^{†224}, $U - TS$ 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^{†225†226†227}.

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

^{†223} 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. [エッセンス] たたき台の U, S, V に加えて, 導入したい T , これら 4 変数を含む式を探した.

^{†224} (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.

^{†225} 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.

^{†226} 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.

^{†227} [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

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 (従属変数) に足し引きすることをとおして, “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^{†228}.

§ 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^{†229}) する:

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

この最右辺第 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^{†230}. 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^{†231†232}.

(S は変えないのだから):

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

^{†228} 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.

^{†229} [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.

^{†230} [重要] 各等号の意味合いが全く異なる点に注意のこと. (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.

^{†231} [エンタルピーの例では (§ 1.3)] pdV を Vdp と改める.

^{†232} [復習 (§ 0)] 微小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

(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^{†233}。

(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^{†234}。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^{†235}、 U のときと同様、恒等式の考え方から

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

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

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^{†236}。

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 (たとえば $1/\infty$) と有限量 (たとえば 1) 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 ($2/\infty$) である。
 - iii) 微小量と有限量の和は有限量 ($1 + 1/\infty \approx 1$) 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。

^{†233} [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。

^{†234} [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 (1.16)(1.17) 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。

^{†235} (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。

^{†236} 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。

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^{†237}。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) を得たことは賞賛に値する。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。

むろん、定義式 (0.1) から出発して (1.16)(1.17) 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^{†238}。

§ 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^{†239},

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

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^{†240†241}。

(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

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、それらの係数が一致せねばならない (恒等式)。等号で結ぶ前提には、これがあるといってもよい。

^{†237} [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 (本当か。確かめよ。理由を考えよ)。

^{†238} 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。

^{†239} [§ 4 以降では] 状態変数が 3 変数関数へと拡張される。しかし、現時点では気にせずに、2 変数関数だけを考えておればよい。

^{†240} 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。

^{†241} [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。

な記号の定義を微分しただけだからである^{†242}。第一法則 (内部エネルギー保存則) 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^{†243}。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^{†244}。

$F(T, V)$ 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)^{†245}。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^{†246}。

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 は任意関数):

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

^{†242} [等号の意味は千差万別] 数学的等号と物理的等号を区別のこと。

^{†243} [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。

^{†244} 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。

^{†245} 化学反応の実験を思い浮かべてみるとよい。

^{†246} 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)。

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 (1.6) を足掛かりにして^{†247}

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

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^{†248}. 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^{†249}, 次式をうる:

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

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^{†250}.

(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

^{†247} [理屈] U, S, V, p の 4 変数を含む式を探せばよい. それは (1.6) に他ならない.

[注] H を含めてはならない. H はいま探し当てているものである.

^{†248} $U + pV$ なる一塊に何らかの意味があると考えざるをえない.

^{†249} (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.

^{†250} 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.

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。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^{†251}。ただちに、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^{†252†253}。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^{†254}。

§ 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

^{†251} 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。

^{†252} [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。

^{†253} [†252 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。

^{†254} 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。

らに整備すべきと考えるのが自然な感情である^{†255}.

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 (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^{†256}:

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

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^{†257†258}.

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^{†259}。あとは、 $G(T, p)$ の全微分の表式

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

^{†255} [ここまでくれば] $H(S, p)$ を用いて $G(T, p)$ を創る方針に気づけるだろう。
[つまり] H, S, p, T の 4 変数を含む既出の式を探せばよい。

^{†256} [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。

^{†257} (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。

^{†258} [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、全く見当外れな用語を用いてはならないが)。

^{†259} [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。

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

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

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

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^{†260}。

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^{†261}。

§ 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^{†262}, 定

^{†260} 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)。

^{†261} [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。

^{†262} [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よい。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。

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^{†263}:

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

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

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

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

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^{†264}。

- (ii) U, F, H, G は、熱力学ポテンシャル (従属変数)^{†265} 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^{†266}。

- (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

^{†263} [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。

^{†264} [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。

^{†265} [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。

^{†266} 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。

ンシャルの偏導関数) の存在に気づく. その強力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^{†267}.

- (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)–(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^{†268}. 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^{†269†270}. 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^{†271}. 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

^{†267} [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.

^{†268} 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).

^{†269} 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.

^{†270} 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).

^{†271} 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.

く^{†272†273}.

(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^{†274}。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^{†275}。

(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^{†276}。

問題 6. F , H , G の定義式から出発して^{†277}、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^{†278†279}。

^{†272} (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。

^{†273} [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が)。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なのではなく、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。

^{†274} [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 通りの表現の強力性が実感できる。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) や燃焼工学 (3 年秋))。

^{†275} 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。

^{†276} 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。

^{†277} [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。

^{†278} 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。

^{†279} [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

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)^{†280} を証明せよ^{†281}.

§ 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^{†282}. 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.
(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 $G(T, p)$ を創成した.

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,

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

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 (掲載済) でともに出題済 (問題文の表現は異なるが).

^{†280} 式 (1.5)(1.6)(1.16)(1.17)(1.24)(1.25)(1.30)(1.31) と同一である.

^{†281} 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 (^{†264} を参照).

^{†282} 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.

のように温度の独立変数が異なる^{†283}。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^{†284}。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方が不自然かつ安直である^{†285}。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)^{†286}。

§ 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^{†287}。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^{†288}。数式表現するならば、

状態変数 ⊃ 熱力学ポテンシャル

^{†283} 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。

^{†284} 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)。

^{†285} 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。

^{†286} [(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 $\boldsymbol{x} = (x_1, x_2, x_3)$ 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。

^{†287} 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。

^{†288} 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。

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^{†289}。

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^{†290}。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（わかっていない）からである^{†291}。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^{†292}。あるいは、陰関数表記では^{†293},

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

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

^{†289} 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。

^{†290} G 以外の状態変数の場合も同様である。

^{†291} [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（ C は定数）。

^{†292} [熱力学 I 講義資料 §1.3.6 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。

^{†293} (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。

きない。いいかえれば、関数 f や g が状態方程式なのである^{†294}。

理想気体に限らず^{†295}、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^{†296}。本講義では、状態方程式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^{†297}、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 (§ 2) である。

問題 8. 次の Gibbs–Helmholtz の関係式を導け^{†298}。

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

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

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

^{†294} 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うまでもない。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。

^{†295} [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。

^{†296} 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、固体や液体の状態方程式をほとんど知らない。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 der Waals (ファンデルワールス) の状態方程式などが有効である。

^{†297} 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)。

^{†298} 次の数学公式 (証明してみよ) を使うとよい:

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

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^{†299†300†301}.

^{†299} [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.

^{†300} [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.

^{†301} [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 以降で講述予定). これらは「まず F と G を知ることが重要な例」に属する.

§ 2 Maxwellの関係式

マクスウェルの関係式 (Maxwell's relation) は、本講義の最重要事項である。

§ 2.1 復習 (§ 0.4.7)——変数分離形と完全形の微分方程式^{†302}

(i) 変数分離形の微分方程式^{†303}とは

$$\frac{dy}{dx} = -\frac{P(x)}{Q(y)} \quad (2.1)$$

と与えられた^{†304}。これに形式的に dx を掛けると

$$P(x)dx + Q(y)dy = 0 \quad (2.2)$$

と書き換えられるがゆえに^{†305}、積分計算によって一般解を求めることができた。

(ii) その一方で、完全形 (完全微分形) の微分方程式とは、

$$\frac{dy}{dx} = -\frac{P(x, y)}{Q(x, y)} \quad (2.3)$$

と与えられ、これも同様に

$$\underbrace{P(x, y)dx}_{x \text{ 積分できない}} + \underbrace{Q(x, y)dy}_{y \text{ 積分できない}} = 0 \quad (2.4)$$

と書き換えられる^{†306}。しかし、(2.4) は、明らかに積分困難ではないか。つまり、解くための工夫が望まれる。以下では、(2.4) の左辺に着目することとしよう。

^{†302} [推薦書] 理工系数学のキーポイント (全 10 巻, 岩波書店) のシリーズを、完全微分方程式に限らず推薦する (とくに、常微分方程式 (第 5 巻), 多変数関数の微分積分 (第 7 巻), 偏微分方程式 (第 10 巻))。数学者ではなく、工学者や物理学者が書いている点が特徴である。Amazon のレビューの評価も高い。[ついでながら] 金川の書棚には全巻揃っている。

^{†303} [用語 (超基礎)] 微分方程式とは導関数 (微分係数, 微分商) を含む方程式であって、決して、微分 dx を含む方程式ではない。導関数とは、 dy/dx のような有限量である。

^{†304} [重要なのは、解法以前に、まず記号の分類である] $y(x)$ は“未知”変数 (“従属”変数), x は“独立”変数, $P(x)$ と $Q(y)$ はそれぞれ x と y に依存する既知の任意関数 (任意変数) である。

^{†305} この操作は、(2.1) の両辺に dx を掛けて “なんとなく” 約分したとみなしても、完全な誤りではない。しかしながら、厳密には、置換積分法の公式に基づく考え方が望ましい (復習せよ)。

^{†306} (2.2) や (2.4) の形を見て、変数分離形 (variables separable) と完全形 (exact) の両微分方程式が、「これらは導関数 (微分係数) を含まないので、微分方程式の定義に反する」とみなすのは誤りである。なぜなら、導関数を含む 1 階微分方程式の形へと書き戻すことが可能だからである。[注] 変数分離形 (2.1) と完全形 (2.3) の決定的な差異は、右辺の引数、 (x) か (x, y) にある。

微小な 2 変数関数^{†307†308}

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

を考える. (0.66) が, “ある関数” $z(x, y)$ の全微分 $dz(x, y)$ で表される場合を考える. その場合とは, 次式が成立する場合に他ならない:

$$P(x, y)dx + Q(x, y)dy = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy = dz(x, y) \quad (0.67)$$

本節は数学の議論であるし, 表記の簡潔さのため添え字を省略する^{†309}.

ここからが重要である. § 0.4.7 で証明したように, (0.67) が成立するための必要十分条件は, 次式で与えられた^{†310}:

$$\frac{\partial P}{\partial y} = \frac{\partial Q}{\partial x} \quad (0.70)$$

[証明] 必要条件ならば容易に示される. (0.67) より次式が成立する:

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

P を y で偏微分し, 偏微分の順序交換を行えば^{†311}, 速やかに必要条件が示される:

$$\frac{\partial P}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right) = \frac{\partial Q}{\partial x} \quad (2.6)$$

^{†307} [問] 本当に (0.66) は微小量か. 有限量と微小量の積と和の観点から確認せよ (†232).

^{†308} [表記] 一定数の書物は, P と Q の独立変数 (x, y) を省略して, $Pdx + Qdy$ と書いているので注意を要する. この省略はもちろん違いではないが, 独立変数は明記するに越したことはない. 力学や数学と異なり, 熱力学では独立変数が目まぐるしく移り変わるからである.

^{†309} 熱力学では添え字が必須だが, 数学ならば添え字を省いても問題ない. 独立変数が目まぐるしく移り変わるはずもないからである.

^{†310} [微分] dx や dy を微分 (differential) とよぶ. したがって, (0.66) も微分といってよい (確かめよ). 全微分 (完全微分) とは, 微分のうちの特殊な場合である.

^{†311} [解析学 II] 2 変数関数 $z(x, y)$ を考える. (i) 偏微分の順序によらずに偏導関数が存在, つまり $\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y}$ および $\frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x}$ がともに存在するとする. (ii) これら 2 つの偏導関数がともに連続関数であるとする. (i) と (ii) を満たして, 初めて, これら 2 つの偏導関数は等しいといえる:

$$\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x} \quad (2.5)$$

したがって, 何の検討もなしに, 偏微分の順序を入れ替えてはならないことに注意を要する.

§ 2.2 Maxwell の関係式^{†312†313†314}の導出

§ 2.2.1 準備——熱力学恒等式の独立変数の決定

4つの熱力学ポテンシャル, すなわち, $U(S, V)$, $F(T, V)$, $H(S, p)$, $G(T, p)$ に対する4本の熱力学恒等式 (エネルギー保存則) を書き下す^{†315†316}:

$$\underbrace{dU(S, V)}_{\text{決定}} = \underbrace{T(S, V)}_{\text{決定}} dS - \underbrace{p(S, V)}_{\text{決定}} dV \quad (2.7)$$

$$dF(T, V) = -S(T, V)dT - p(T, V)dV \quad (2.8)$$

$$dH(S, p) = T(S, p)dS + V(S, p)dp \quad (2.9)$$

$$dG(T, p) = -S(T, p)dT + V(T, p)dp \quad (2.10)$$

(2.7)–(2.10) 左辺の独立変数依存性は, それぞれ, $U(S, V)$, $F(T, V)$, $H(S, p)$, $G(T, p)$ とみなしたのだから^{†317}, これらの微小変化を与えている左辺は, 熱力学ポテンシャルの全微分に他ならない. それゆえ, 左辺と等号で結ばれている恒等式 (2.7)–(2.10) の右辺も, $U(S, V)$, $F(T, V)$, $H(S, p)$, $G(T, p)$ の全微分に違いない^{†318}.

諸君は現在, 右辺の微小量の “係数” の独立変数依存性が定まっていることに, 疑問を持っているはずである. この疑問は重要極まりないので, 以下で解消する.

^{†312} [用語] 電磁気学における「Maxwell の “方程式”」との差別化の意味で, “関係式”と名付けられたのではないかと個人的に想像しているが, 本講義では両者を併用しないので, こだわる必要はない.

^{†313} [人名] 応用数学や熱力学 I も含め, 金川の講義資料では, 科学者の名前をカタカナではなく英語で書いているが, その意図の1つは, 読み手によって発音 (カタカナ) が異なることを避けるためである. 諸君が試験などで解答する際には, カタカナでも英語でも何ら問題ない.

^{†314} その利便性と強力性を実感するのは, § 3 まで待つていただくこととなる.

^{†315} [重要] U , F , H , G が熱力学ポテンシャルになるように, 熱力学恒等式において独立変数依存性をすでに定めた. その意味で, 式番号も § 1 から更新した.

[注意] 熱力学恒等式という用語に, 熱力学ポテンシャルとなる独立変数依存性を課すか否かには, 注意を払わなくともよい. 書物によって慣習が異なるし, 問題文でその都度指示するからである.

^{†316} [重要・注意] 左辺を, 微分 dU ではなくて全微分 $dU(S, V)$ とみなしたことに注意せよ. このような微分と全微分の差異を理解せずに減点される者が, 例年相当数いる.

^{†317} [復習] (2.7)–(2.10) の左辺において, 独立変数を明示したことに意味がある. この選び方以外では熱力学ポテンシャルにならなかったことを思い返そう (§ 1.5.3).

^{†318} つまりは, 左辺が熱力学ポテンシャルとなるような独立変数の選び方のみに注目しているという意味である. 結論の簡潔さの反面, そこに至る細かな議論を面倒に感じるかもしれないが, 左辺と右辺を注意深く眺める以外に近道はない.

たとえば, (2.7) の微小量 dS の係数は, 全微分 $dU(S, V)$ を書き出せば,

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = \underbrace{T(S, V)}_{\text{独立変数注意}}, \quad p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = \underbrace{p(S, V)}_{\text{独立変数注意}} \quad (2.11)$$

であった^{†319}. これを決して省略してはならない^{†320}. 明らかに, 左辺の全微分と右辺の微小量の係数の独立変数は同じであることがわかるだろう^{†321}. 矛盾はない.

§ 2.2.2 [導出法 A] 全微分の必要十分条件に頼る

§ 2.2.1 より, 熱力学恒等式 (2.7)–(2.10) の右辺のそれぞれに対して, 必要十分条件 (0.70) が満たされねばならない^{†322}. たとえば, (2.7) の左辺は全微分であるのだから,

$$dU(S, V) \underbrace{=}_{\text{恒等式}} T(S, V)dS - p(S, V)dV \underbrace{=}_{\text{全微分}} \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV \quad (2.12)$$

とかける. 2 つ目の等号成立の必要十分条件 (0.70) より, 次式の成立が要請される:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V \quad (2.13)$$

これが, **Maxwell** の関係式の 1 本目である.

同様に, 残り 3 つの熱力学恒等式 (2.8)–(2.10) のそれぞれに対しても条件 (0.70) を使うと, あと 3 本の **Maxwell** の関係式が導かれる. それを以下にまとめよう:

^{†319} [基礎だが重要] たとえば T について, 偏微分操作に V は寄与しない. 言い換えれば, V は偏微分演算に無関心といえる. しかし, V は決して定数ではなく, 変数である.

[例] $f(x, y) = xy + y^2$ を y で偏微分すると, $x + 2y$ となる. やはり, x は独立変数のままである.

^{†320} [重要] これを言及せずに減点される者が相当数いるので注意してほしい.

[問] この例に限らず, 残り 6 つの係数の独立変数を実際に書き出して確かめよ.

^{†321} V 固定下で S で偏微分した“後”は, T は (S, V) を独立変数とする 2 変数関数 $T(S, V)$ となる.

^{†322} 突拍子と感ずるかもしれないが, 実は, 全微分を仮定したときにすでに同値であったのである. これが満たされることなしに, これまでの議論は成立せず全て破綻する. この意味で, 極めて自然な数学的拘束である. また, 物理的に同値あるいは等価と受け入れるべきである.

Maxwell の関係式 (1 階線形偏微分方程式)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \quad (2.13)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \quad (2.14)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \quad (2.15)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \quad (2.16)$$

ようやく、体積の微分 (微小変化量) dV ではなくて、体積の微小変化 “率” (“有限量”としての偏導関数) の $(\partial V/\partial T)_p$ が現れた。変化の “割合” を教えてくれる数式の登場は、熱力学にとって初めてであり、有用に違いない^{†323†324†325†326}。

^{†323} [重要・意義] 大学の熱力学 (もっといえば力学全般) の本質とは、“微小な変化 (微分) を追跡して積み重ねる (積分) 操作”に他ならない。だからこそ、微分法と積分法 (解析学) を用いるのである。その利点を要約する—— (i) これまでに現れた有限の変化量 ΔV は、変化後と変化前の差にすぎず、過程の追跡は不可能である。ひとくちに ΔV といっても、さまざまな経路 (過程) がありうるからである (状態変数は状態 (点) 依存量であって、過程 (曲線) によらないことを思い返そう)。 (ii) 過程を眺めることが可能な微小変化量 dV も現れたが、微少量 (いわば $1/\infty$) には数値が対応しないがゆえに、工学応用には適さない。 (iii) 偏導関数は、有限量でありながら微小な変化率 (変化割合) を与えてくれることに価値がある。力学における導関数としての速度 (位置の変化率) $v = dx/dt$ を思い返せば、その意義が理解できるだろう。

[補足 1] § 3 以降の議論のほとんどは、変化率 (偏導関数) を含む数式、すなわち偏微分方程式に支配される。[補足 2] 過程の追跡とは、大雑把に例えるならば、曲線の積分としての線積分 (line integral) の概念に類似する (解析学 II, 複素関数)。

^{†324} [発展] [解析学 II (スマートな表現を求める者だけ読めばよい)] Maxwell の関係式の別表現を紹介する。変数変換の Jacobian (Jacobi 行列式, ヤコビアン) を用いると, (2.13)–(2.16) をひとまとめにして表現できる (確かめよ):

$$J \equiv \frac{\partial(T, S)}{\partial(p, V)} = \begin{vmatrix} \partial T/\partial p & \partial T/\partial V \\ \partial S/\partial p & \partial S/\partial V \end{vmatrix} = 1 \quad (2.17)$$

^{†325} [†324 への補足 1] Jacobian の行と列を覚えられない学生がいるのではなかろうか。すなわち, 1 行 2 列目と 2 行 1 列目をごっちゃに記憶しているのではなかろうか。これを気にする者は本質を見失っている。行列式 (determinant) なのだから, 行 (row) と列 (column) が入れ替わっていても問題などない (確かめよ):

$$J \equiv \frac{\partial(T, S)}{\partial(p, V)} = \begin{vmatrix} \partial T/\partial p & \partial S/\partial p \\ \partial T/\partial V & \partial S/\partial V \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \partial T/\partial p & \partial T/\partial V \\ \partial S/\partial p & \partial S/\partial V \end{vmatrix} \quad (2.18)$$

^{†326} [†324 への補足 2] J を用いて, 積分変数の変換 (variable transform) を行うことが可能である:

$$\iint dT dS = \iint J dp dV \quad (2.19)$$

(2.14) と (2.16) は道具として多用するが, 実は (2.13) と (2.15) はあまり使わない (§3 を学ぶ中で気づく). (2.13)–(2.16) を暗記する必要はない. そして, 以下の 3 点を観察できているならば, 誤記も計算ミスもありえない:

- (i) 左辺と右辺で分子・分母を掛けて (たすき掛け), 次元が [J] になること (全て pV [J] と TS [J])
- (ii) 両辺の分子と分母に 1 回ずつ (p, V, T, S) が現れること
- (iii) 両辺の独立変数が同じであること

基礎 10. (2.13)–(2.16) を見ながら, 上記 (i)(ii)(iii) の成立を確かめよ.

§ 2.2.3 [導出法 B] 偏微分の順序交換に頼る方法^{†327}

[導出法 A] は天下りの的すぎて, すっきりしない, あるいは腑に落ちない者もいるかもしれない^{†328}. たとえば, (2.12) に立ち戻ると, 2 つ目の等号は任意の dS と dV に対して成立せねばならない. それゆえ, 両辺の dS と dV それぞれの係数が等しいことが要請される. すると, (1.5)(1.6) が改めて導かれる:

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

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

ここで, (1.5) の両辺を, S を固定しながら V で偏微分すると,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \underbrace{=}_{(1.5)} \frac{\partial}{\partial V} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \right]_S = \underbrace{\frac{\partial}{\partial S} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \right]_V}_{\text{順序交換 (添字注意!!)}} \underbrace{=}_{(1.6)} - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V \quad (2.20)$$

となる. すなわち, 偏微分の順序交換を経て^{†329}, (1.6) を代入することで, Maxwell の関係式の 1 つ目 (2.13) が導かれた^{†330}.

^{†327} [解析学 III] 必要十分条件 (0.70) の必要条件の証明 (§ 2.1 で復習済) と本質的に等価である.
[ついでながら] 必要条件の証明は容易だが, 十分条件の証明はいささか厄介である (復習せよ).

^{†328} § 4 で扱う 3 変数関数の場合には [導出法 B] を用いる.

^{†329} 今回, U は, 独立変数 V と S の連続関数であって, 偏微分可能であることを仮定している.

^{†330} (雑感) [導出法 B] では, 偏微分するというわずかな発想 (アイディア) が必要となる. 金川個人は, この発想に必然性を感じないため, [導出法 A] の数学的拘束という自然なものに頼った. と

§ 2.3 Maxwell の関係式の構造と意味

新しい数式を得た。ならば、われわれが次にすべきことは、数式を良く眺めて数学的構造を観察し、その物理的意味を理解することにある。

§ 2.3.1 式の構造

(1.33)–(1.36) は、4つの熱力学ポテンシャル (エネルギー) U, F, H, G の偏微分操作から^{†331}, 4つの独立変数——圧力 p , 温度 T , 体積 V , エントロピー S ——を導くものであった。これに対して、(2.13)–(2.16) は、これら4つの独立変数の間の関係を教えてくれている。熱力学ポテンシャルはどこにも含まれていない^{†332}。

これらの独立変数 (とくに T と p , 次点で V) は、自由エネルギー F や自由エントルピー G に比較して、はるかに測りやすくかつ扱いやすく、基礎的な状態変数に属する。それゆえ、これらを知ることは極めて有用である^{†333}。

(2.13)–(2.16) の未知変数 (従属変数) は、 p, T, V, S の4つであるが、未知変数と独立変数の混在と区別に注意を要する^{†334}、式の数 は 4 本である。このように、未知数の数と方程式の本数が一致するとき、その連立微分方程式 (微分方程式系) は、(数学的に) 閉じているという (closed set/system)。微分方程式が閉じていないならば、その解を求めることはできない^{†335†336†337}。

はいえ、[導出法 B] の方が受け入れやすい面も多く、好みは気分によっても異なる。[導出法 A] と [導出法 B] のどちらを用いるかは、諸君個々人の好みのも問題でもあって、正しい数式を論理的に矛盾なく導けるのならば、導き方は問題ではない。

^{†331} [注意] そろそろ、 U, F, H, G の独立変数は省略する。これらが、熱力学ポテンシャルとなるための独立変数は何であったかを自身で補完することを習慣づけてほしい。

^{†332} [重要] これはむしろ利点といえる。ポテンシャルとはわかりにくい量 (脳ミソの量) であって、わかりやすい量 (試験の得点) を導くための道具にすぎないと述べたばかりである。

^{†333} p と V が決まったならば p – V 線図が仕事を、 T と S が決まったならば T – S 線図が熱を、それぞれ教えてくれる。この意味で、自由エネルギー F や内部エネルギー U よりもわかりやすく、かつ、強力といえる。状態変数から一歩進んで、わかりやすい仕事と熱を求めることこそが熱力学の究極の目的といえるからである (熱はわかりにくいという反論もあるだろうが …)。

^{†334} [重要・例] (2.13) の場合、未知変数は T と p で、独立変数は V と S である。しかし、(2.14) の場合、未知変数は p と S で、独立変数は T と V である。すなわち、(2.13)–(2.16) 全体としてみると、 p, T, V, S の4つは、独立変数でありながら未知変数でもある。この難しさは、独立変数が目まぐるしく移り変わる熱力学の特異性ゆえといえるだろう。

^{†335} [例] つぎの連立1次方程式が解けないことと同じである: $x + y + z = 0, x + y - z = 1$ 。

^{†336} [脱線] たとえ閉じていても、工学に現れる微分方程式において、理論的に (手計算で) 解が求まる場合は極めて稀である。非線形微分方程式の場合、ほぼ確実に数値解法に頼ることとなる。このような分野を計算力学 (computational mechanics) といったりする。

^{†337} [流体力学] 古典力学を例示するならば、たとえば、空気や水といった Newton 流体の運動を運動

(2.13)–(2.16)^{†338}は“定数係数”の“1階”“線形”偏微分方程式である^{†339†340†341}.

§ 2.3.2 物理的意味と用法

(2.13)–(2.16) はどのような場面で役立つのだろうか. 再度よく眺める.

- (i) (2.13) と (2.15) においては, 測りにくいエントロピー S が左辺にも右辺にも含まれている. 注意深く観察すると, 左辺の添え字 S とは“可逆”断熱過

量保存の法則に基づいて記述する Navier–Stokes 方程式系 (2 階の連立非線形偏微分方程式) の厳密解 (exact/analytical solution) は, 未だ発見されていない. これは, **100** ドルが賭けられたミレニアム懸賞問題である. しかしながら, 数値的研究 (numerical/computational study) の目覚ましい発展によって, 多くの近似解 (approximate solution) が得られている. さらに, その基礎を築いた摂動法 (perturbation method) とよばれる近似解法による解も重要であって, とくに振動や波動など非線形性の弱い現象 (weakly nonlinear phenomena) に対して山積されている. [ついでながら] 金川の本当の専門は, 熱力学というよりも流体力学である.

^{†338} [流体力学] これに類する偏微分方程式に, Cauchy–Riemann 方程式 (複素関数) や, 2 次元非圧縮渦なし流れの速度ポテンシャルと流れ関数を関係付ける式が挙げられる. 後者を利用して, 流れの速度 (流速) を求めることができる.

^{†339} [用語] 応用数学でも述べたが, 常微分方程式を **ODE** (ordinary differential equation) と略し, 偏微分方程式を **PDE** (partial differential equation) と略すことが多い.

^{†340} [応用数学の重要性] 工学や物理学に現れる現象の全てが偏微分方程式によって記述されるといっても過言ではないだろう. 代表的な線形偏微分方程式の呼称が, 拡散 (熱伝導) 方程式や波動方程式など, 物理現象に起源することがその一つの証拠といえる (応用数学でも述べた). 実際に, 工学の問題の多くは, 偏微分方程式を解くことに帰着する. 常微分方程式 (解析学 III) は, たとえば空間 1 次元の定常問題にしか対応できず, そのような実現象は存在しえない. その意味で, 現実を見るならば, 偏微分方程式の解法への習熟が極めて重要である. 微分方程式は, 線形方程式 (従属変数やその導関数の 2 次以上の項を含まないもの) と非線形方程式 (線形方程式以外のもの) に分類される. 初学者は, まず, 手計算で解が求まる線形微分方程式の解法に習熟すべきである. その後で, 非線形微分方程式を数値的に (計算機を用いて) 解く手法に進めばよい (^{†337}).

^{†341} [応用数学 (後半)] 2 次曲線 (quadratic curve) との類似性 (アナロジー: analogy) から, 拡散方程式 (diffusion equation), 波動方程式 (wave equation), Laplace 方程式を, それぞれ, 放物型 (parabolic), 双曲型 (hyperbolic), 楕円型 (elliptic) と分類した. この分類は, 数値解析や計算力学の分野においてとくに重要となる.

程^{†342†343†344}を明示する役割を果たしている。その一方、右辺では、エントロピーに対する変化率を意味する^{†345}。以上より、右辺側を測定して左辺側を知る道具としては、有用性は期待できなさそうであるし、実際あまり用いない。

- (ii) (2.14) と (2.16) の左辺を眺めると、計測しやすい温度 T と 圧力 p , また体積 V だけで構成されている。一方、右辺は、エントロピー S 自身を偏微分することを意味する^{†346}。したがって、左辺に T, p, V の計測値を代入して右辺を求める道具——測りにくい状態変数である S を計算する強力な道具——として威力を発揮することが期待される。たとえば、(2.14) の両辺を不定積分すると

$$S(T, V) = \int \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV + S_0 \quad (2.21)$$

をうる (S_0 は積分定数)^{†347}。(2.21) 右辺に状態方程式の関数形 $p = f(T, V)$ を代入すれば、偏微分と不定積分の計算を具体的に実行できる^{†348}。

^{†342} [重要・減点要因・復習 (可逆と不可逆)] ここで「可逆」と書き忘れて、大幅減点される者が相当数見受けられる。そこまで減点するに値する理由を以下に述べる—— (i) 可逆過程ならば、エントロピー S は入熱と関係づけられ、 $d'Q = TdS$ と定義された (第二法則)。 (ii) (i) より、 S が一定すなわち $dS = 0$ ならば、 $d'Q = 0$ すなわち断熱が帰結する (絶対温度は非零で $T > 0$ を考慮済)。この前提には、可逆過程が仮定されているではないか。それゆえ“可逆”断熱過程と書かねばならないのである。 (iii) 一方、不可逆過程ならば、エントロピーは $d'Q < TdS$ で与えられた。 (iv) (iii) より、 $dS = 0$ ならば $d'Q < 0$ をうる。決して $d'Q = 0$ ではない。ゆえに、不可逆過程ならば、エントロピーが一定であっても、断熱ではありえない。 (v) (ii) の補足として、絶対温度 $T > 0$ の意義を強調する (その真の意義の体感は、熱平衡条件の議論まで待っていただくこととなるが)。

^{†343} [†342 の続き] いま、 S を固定した偏導関数を考えていることは、(2.13) と (2.15) を見れば一目瞭然である。だからといって「断熱過程」と述べるだけでは不十分なのである。断熱過程には、可逆断熱過程と不可逆断熱過程の 2 通りがある。可逆の方がむしろ特殊なのであって、われわれの身の回りに溢れているのは不可逆過程である。だからこそ、特例の“可逆”を略してはならない。[ついでながら] 断熱過程に限らず、全ての過程は、可逆過程と不可逆過程に分けられるし、準静的過程と準静的でない過程にも分類される。むしろ、準静的な可逆過程とは机上の空論である。

^{†344} [†343 の続き] § 1 の初めで宣言したように、いまは、特例としての“可逆”過程におけるエントロピーの定義 $d'Q = TdS$ を前提にして議論を進めていることを忘れてはならない。そして、以後、より現実的に即した不可逆過程も扱うので、注意を要する。

^{†345} (2.15) 右辺はつぎの量を教えてくれる——「エントロピーがわずかに変化したときに体積がどれだけ変化するのか」。この量を測ることは難しそうと予想される。

^{†346} (2.14) 右辺はつぎの量を教えてくれる——「体積がわずかに変化したときにエントロピーがどれだけ変化するのか」。この量を測ることも難しそうと予想される。

^{†347} [記号] もちろん、積分定数 (任意定数: arbitrary constant) を C などと書いてもよい。
[厳密には] $S_0(T)$ と書くべきである。次節でここに踏み込む。

^{†348} 理想気体の状態方程式を例示して考察してみよ。

実際には、道具として活躍および多用するのは (2.14) と (2.16) であって、(2.13) と (2.15) ではない。すなわち、自由エネルギー F と自由エンタルピー G に根拠をおく式が多用されるのである。この事実は、やはり、定義式 (0.1) と (0.2) への必然性と意義を予感させる。

§ 3 の応用例で実際に示すように、種々の関係式に現れるエントロピーの偏導関数を、Maxwell の関係式 (2.14)(2.16) の左辺で置き換えて、計測しやすい量だけで表現する。この意味で、Maxwell の関係式は極めて強力な役割を果たす。繰り返すが、難しい状態変数を実直に求める困難は避けて、ラクを目指すのが得策なのである。「2 変数さえわかれば全てがわかる」という熱力学ならではの特長を、自身に都合の良いように使うのである。

Maxwell の関係式の左辺の一部には、基礎的な状態変数が含まれている^{†349}。

問題 9. (2.21) の右辺に理想気体の状態方程式を代入して、次式を導け。

$$S = mR \ln V + C \quad (2.27)$$

ここに、 C は積分定数である。

[発展] Boyle–Charles の法則、すなわち、圧力・体積・温度による表現 $p = f(V, T)$ を、エントロピーを用いた表現 $S = g(p, V)$ へと書き換えてみよう (つまり、 g の関数形を求めよ)。この計算はいささか煩雑である (§ 3.2 で導く)。

^{†349} [補足 (暗記不要)] これまで紹介しなかった状態変数を挙げる。これらは、物性値として捉えることも多いが、厳密には変数であって、状態方程式を右辺に代入してその都度計算すべきものである。よく見ると、Maxwell の関係式の左辺で既出の偏導関数が、これらの右辺に含まれている——熱圧力係数 β ((2.14) 左辺) と体膨張率 α (式 (2.16) 左辺)。[注意] これらの状態変数は一般常識に属するので、定義を知るに越したことはないが、試験では暗記は不要である。状態変数は、無数に定義可能であって、その細部を記憶することに意味はないと考えるからである。ただし、式の形を眺めたときに、その物理的意味は説明できるようにすべきである。以下の 5 つを挙げておく：音速 (speed of sound)、等温圧縮率 (isothermal compressibility)、等温体積弾性率 (isothermal bulk modulus)、体膨張率 (coefficient of thermal expansion)、熱圧力係数 (thermal pressure coefficient)：

$$\text{音速: } a \equiv \sqrt{\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_S} \quad (2.22)$$

$$\text{等温圧縮率: } \kappa_T \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad (2.23)$$

$$\text{等温体積弾性率: } k_T \equiv -V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{\kappa_T} \quad (2.24)$$

$$\text{体膨張率: } \alpha \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (2.25)$$

$$\text{熱圧力係数: } \beta \equiv \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (2.26)$$

問題 10. 理想気体を例示して Maxwell の関係式 (2.13)–(2.16) の成立を確かめよ^{†350}.

問題 11. 準静的な可逆過程において成立する次式を示せ^{†351}.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{p}{T}\right)\right]_V \quad (2.28)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V = -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{V}{T}\right)\right]_p \quad (2.29)$$

問題 12. 準静的な可逆過程において成立する Maxwell の関係式 (2.13)–(2.16) を導け^{†352†353}.

^{†350} [後でやればよい] すなわち、左辺と右辺に、理想気体の状態方程式を代入し、その一致を示せばよい。しかしながら、現有の知識では困難である。なぜなら、まだ S を含む状態方程式を教えていないからである。§3.2 で学ぶ予定だが、少し考えれば、導くことは可能である。Boyle–Charles の法則と第一法則を組み合わせるだけである。

^{†351} [ヒント 1] なぜ本章でこれを出題したのか。[ヒント 2] 問題 3 (§ 0.2) を利用するとよい (まず問題 3 を解いてみよ)。[ヒント 3] 熱力学以前の数学の問題に属するともいえる。[ヒント 4] 小難しい数式表現に捉われてはならない。原理原則にしたがって、シンプルに考えればよい。

^{†352} 本講義で最重要といえるので、どこかで確実に出題する。問題文に与えるので数式を暗記する必要はない。ただし、導けるようにしておく。意味を理解しておく。使いこなせるようにしておく。

^{†353} 示したばかりの (2.13)–(2.16) を用いて、さっそく具体的な問題を解きたがるかもしれない。応用例を知りたがるかもしれない。その解答が、次頁からの § 3 の主題である。

§ 3 熱力学の一般関係式

本章では、エネルギーの方程式、Mayer の関係式、Joule–Thomson 係数という 3 種類の偏微分方程式を導き^{†354†355}、その物理的意味を調べる。これらは、有限量で表現されるものであって、これまでの微小量の議論よりも目指すべき工学応用への距離が近い。熱力学第一法則 (1.1) から出発してこれらを導くと、残念なことに、わかりにくいエントロピー S の偏導関数が必ず含まれてしまう^{†356}。そこで、エントロピーを消去すべく、導いたばかりの Maxwell の関係式 (2.14) と (2.16) を利用すると^{†357}、数式の意味が断然と掴みやすくなる。その上で、諸君に馴染み深い理想気体への帰結を実感し、一般関係式の強力性と広範の工学応用への見通しを学ぶことが本章の目的である^{†358†359}。

§ 0.4 で準備した数学を多用する。その中でも、全微分 (解析学 II) に留まらず、偏微分方程式 (応用数学) に関する知識が必須となる^{†360}。

^{†354} [基礎] 偏微分方程式とは有限量としての偏導関数 (偏微分係数、偏微分商) を含む方程式である。

^{†355} [用語] 本資料では、これら 3 つを「熱力学の一般関係式 (general relation)」とよぶし、「熱工学」の講義の教科書でもそれを採用している (鈴木立之, 応用熱力学 (産業図書, 1995))。しかしながら、この用語が用いられることは、多くはないようにも見受けられる。これまで、その適用範囲を理想気体に制限されていた熱力学の諸関係式の「一般化」を目指すという意味も併せ持つ。

^{†356} [重要] 式の中にエントロピーが含まれるならば、それがいかなる式であっても、その物理的意味が不明瞭になると批判しても言い過ぎではない。見た瞬間に「 S を消す」と判断すべきである。

^{†357} 同時に、熱力学ポテンシャル $U(S, V)$, $F(T, V)$, $H(S, p)$, $G(T, p)$ から独立変数 p , T , V , S を導く式 (1.33)–(1.36) をも利用する。

^{†358} 理想気体への帰結は諸君に馴染み深いだろう (熱力学 I)。一般関係式に理想気体の状態方程式を代入すると、Joule の法則 (Joule の実験結果) や Mayer の関係式が、実験結果からではなく数式から導かれるのである。

[注 1] 熱力学 I で学んだのは、理想気体に限定された Mayer の関係式であった。

[注 2] Joule–Thomson 効果とは、理想気体ではなくて、実存気体 (real gas) で生ずる現象である (§ 3.3)。

^{†359} エネルギーの方程式 (§ 3.1)、Mayer の関係式 (§ 3.2)、Joule–Thomson 係数 (§ 3.3) の順番で述べるが、後にわかるように、この 3 つの順番には実は意味がある。繰り返すが、重要なことは、Maxwell の関係式を用いて、わかりにくいエントロピーを消去し、わかりやすい数式を作る——これに尽きる。はじめに講述するエネルギーの方程式は、その導出の演算が最も容易い部類に属する。

^{†360} [解析学 I, II, III と応用数学] これらは、理工系の分野で何をするにしても、基礎の基礎の基礎であり、全てが重要な道具であって、履修と単位取得と習得が大前提である。応用数学の講義中にも再三強調したように、応用数学の講義内容は、熱力学に限らず、本学類の開設科目ならびに研究の至る所で、今後嫌という位に遭遇するので、単位未取得者、未履修者、不理解者は相当の努力を要する。金川は、応用数学の質問や勉強法でも随時対応するので、積極的にコンタクトしてほしい。

[極論] 熱力学よりも数学の学習の方が重要といっても言い過ぎではない (長い目で見れば)。数学は汎用性が広く、対象を制限しない。少なくとも勉強して損することはないだろう。

§ 3.0.1 理想気体——状態方程式と独立な 2 変数 [配布忘れ]

上述の「理想気体への帰結」を議論する下準備として, § 1.5.4 を復習しながら, 理想気体の関連事項を復習しておこう. 本講義では, 理想気体とは,

(i) Boyle–Charles の法則 (理想気体の状態方程式)

$$pV = \underbrace{mRT}_{T \text{ だけの関数}} = f(T) \quad (3.1)$$

にしたがう気体を指し, また, (ii) 理想気体の熱容量や比熱は定数であるとする^{†361}.

基礎 11. [復習] 理想気体の状態方程式 (3.1) を, つぎの形に書き換えよ^{†362}.

$$pv = RT \quad (3.2)$$

$$p = R\rho T \quad (3.3)$$

ここに, $v (\equiv V/m = 1/\rho)$ [m³/kg] は比容積, $\rho (\equiv m/V = 1/v)$ [kg/m³] は密度, m は質量, R は質量ベースの気体定数であった^{†363}.

基礎 12. [復習]^{†364} つぎの (理想気体に限らない) 状態方程式の一般形が意味するところを述べよ.

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

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

[略解] (1.38) は 2 変数が独立であることを意味する. すなわち, 右辺の体積 V と温度 T という 2 つの独立変数が決まれば, 従属変数である左辺の圧力 p は, 自動的に 2 変数関数 f が与えてくれるという意味である^{†365}. (1.39) の右辺のゼロは, 3 変

^{†361} [用語 (発展)] (i) だけを満たす場合を “半理想気体” とよぶ場合がある. すなわち, 半理想気体ならば, 熱容量や比熱は変数であっても構わない.

^{†362} 書き換えても, なお, その物理的意味 (Boyle–Charles の法則) が変わらないことを確かめよ.

^{†363} [復習 1] モルベースの一般気体定数 R_0 [J/(mol · K)] と分子量 M [g/mol] を用いると, 質量ベースの気体定数を, $R = R_0/M$ [J/(kg · K)] と計算できた (接頭辞の $k = 10^3$ は気にしなかった). [復習 2] モルベースの R_0 は気体の種類によらない完全な定数である一方で, 質量ベースの R は気体の種類に依存した.

^{†364} 熱力学 I 講義資料の § 1.3.6 と本講義資料の § 1.5.4 を復習のこと.

^{†365} [制御工学的なイメージ] 独立変数は入力 (キーボードを叩く), 従属変数は出力 (スマホのモニターの映像) と考えるとよいだろう.

数が独立では“ない(ゼロ)”ことを主張している^{†366}.

ここでは, f も g も, どのような関数であってもよい^{†367}.

^{†366} [解釈] 右辺のゼロとは, 関数関係が“ない(ゼロ)”ことを意味する. 一見つかみどころのない表現にも感じるが, 「独立に選べるのは2変数“まで”であって, 3変数は独立では“ない(ゼロ)”」と訳せば理解しやすい. [用語] (1.39) を状態方程式の陰関数 (implicit function) 表記という. 実際はあまり用いないし, 本講義でも使わないが, 理解は重要である. 解析学で学んだと想像する.

^{†367} 一般形であって, 系すら仮定していないのだから当然である. 固体でも液体でも, 実在気体でも何でもよい.

§ 3.1 エネルギーの方程式と Joule の法則

「理想気体の内部エネルギーは温度だけに依存する」—— これは, Joule (ジュール) による有名な実験結果である.

これを数式だけで示すことが本節のゴールである^{†368}. 複数の導き方があり, それぞれに一長一短があるが, まずは, 天下りのだけでも簡便な方法で導くことから始めよう.

§ 3.1.1 [導出法 A] 熱力学ポテンシャルの利用

やはり, 準静的な可逆過程を考える.

自由エネルギー F から圧力 p を導いてくれた式 (1.17)

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

から出発しよう^{†369†370}. 右辺に F の定義を代入し, 偏微分の計算を実行すると,

$$\begin{aligned} p &= - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = - \left(\frac{\partial (U - TS)}{\partial V} \right)_T \\ &= - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + \underbrace{\left(\frac{\partial (TS)}{\partial V} \right)_T}_{T \text{ 固定の } V \text{ 偏微分}} = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \end{aligned} \quad (3.4)$$

まで変形できた^{†371}. 移項すると, 次式をうる:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - p \quad (3.5)$$

ここで, 2 変数関数 U および S の独立変数の 1 つは偏微分を行う変数 V で, もう 1 つは偏微分の際に固定する変数 T である. すなわち, 独立変数依存性は $U(T, V)$ であって, これは熱力学ポテンシャルの自然な独立変数 $U(S, V)$ とは異なること

^{†368} なぜ数式だけで示すことに価値があるのか. どれだけ精密かつ高価な計測機器 (measurement apparatus) を用意したとしても, 実験には誤差 (error) が付き物である. その一方で, 数学には誤差の概念がない (近似記号を使わない限り).

^{†369} [習慣づけよ] 左辺の p と右辺分母の V との積 (たすき掛け) pV がエネルギーの次元 [J] であり, それは F の次元とも等しい. このような地道な検算をないがしろにせず習慣づけてほしい.

^{†370} (1.17) を用いることに気づくのは容易ではない. これが, 天下りと述べた理由である.

^{†371} 2 行目の偏導関数 $\left(\frac{\partial (TS)}{\partial V} \right)_T$ においては, T 固定ゆえに, 偏微分演算子 $\frac{\partial}{\partial V}$ の外に出た.

を激しく注意しておきたい^{†372}.

(3.5) は、準静的な可逆過程に対する熱力学第一法則 (1.1) に “どことなく” 似ていると感じないだろうか. (3.5) の両辺に “なんとなく” dV を掛ければ, (1.1) に “なんとなく” 帰着しそうではないか^{†373†374}. これは、極めて当然である. (1.17) は、そもそも第一法則を根拠に導かれたのだから、当然の帰結である^{†375†376}.

(3.5) を眺めると、右辺第 1 項に計測困難なエントロピー S が含まれているのではない. わかりにくい. そこで、 S を消してくれる式はないかと、Maxwell の関係式の 4 つ (2.13)–(2.16) を眺めるのである. すると、(2.14) を代入すればよいことに気づき^{†377}、次式をうる:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \underbrace{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V}_{\text{計測可能}} - p \quad (3.7)$$

^{†372} [重要] つまり、今回の場合、 U は熱力学ポテンシャルではない. なぜか. U の独立変数が (S, V) ではないからである. しかしながら、 U の独立変数がいかなるものであっても、内部エネルギーという物理的意味が変わることはない.

^{†373} [注意!!] 決して、(3.5) の両辺に dV をかけて ∂V を払ってはならない. この操作は数学的に許されない. しかしながら、直感レベルならば、完全な間違いとはいえない. だからこそ、“どことなく” や “なんとなく” とお茶を濁したのである.

^{†374} [†373 の数学 (§ 0.4.3–§ 0.4.4)] df/dx や $\partial f/\partial x$ のような導関数に出会ったときには、微分演算子 d/dx や $\partial/\partial x$ をひとかたまりとみなさねばならない. しかしながら、1 変数関数の場合は、例外的に、 df/dx の分子 df と分母 dx を、それぞれ、ひとかたまりとみなす演算が許される場合があった (合成関数や逆関数の導関数). df/dx に dx を掛けると、 df となる場合もあった (置換積分法).

^{†375} [もっと遡ろう (§ 1.2)] (1.17) は、そもそも F に対する熱力学恒等式 (自由エネルギーの保存則) を根拠に導かれた. その恒等式は、熱力学第一法則 (内部エネルギーの保存則) を根拠に導かれた. つまり、結局、第一法則以外の何物でもなく、全ては第一法則と密接につながっているのである. (1.17) の形だけ見ると、第一法則とは一見無関係に感じてしまうが、それは誤りである.

^{†376} [問] †375 を実際に自身で確かめよ. すなわち、(1.17) の導出において、本当に第一法則を使っていたか. この確かめは極めて重要である. なぜなら、諸君も気づいているように、熱力学に現れる微小量は、単なる無機質な微分 (数学) と第一法則の代入 (物理) に大別されるからである.

^{†377} [重要・要点] どの式を用いればよいのか. これに、システムティックに気づける方法がある. Maxwell の関係式の暗記は不要だと述べたが、現有の情報だけから、

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \spadesuit \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (3.6)$$

と右辺を推測し書き下すことは可能である. なぜなら、分子と分母のたすき掛けで次元が一致するためには、この配置以外にないからである. しかし、符号 $\spadesuit$ ばかりは、次元の観点からは補完できない. あとは、(i) 資料を眺めて符号を補完する、(ii) 熱力学恒等式から導く、のいずれかに頼り「 $\spadesuit = +$ 」と穴埋めすればよい. (ii) を選んだとしても、要する計算量はわずか数行で済む.

エントロピーを消去できたことが極めて重要である^{†378†379}.

§ 3.1.2 理想気体の Joule の法則

エントロピーが消えたとはいえ、まだ (3.7) の意味はわかるはずもない。そこで、久々に理想気体を仮定してみる。理想気体の状態方程式 (3.1) にしたがって、(3.7) 右辺第 1 項の偏微分演算を実行する：

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial(mRT/V)}{\partial T}\right)_V = \frac{mR}{V} \left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_V = \frac{mR}{V} \times 1 = \frac{p}{T} \quad (3.8)$$

これを (3.7) 右辺に代入すると、右辺がゼロとなり、重要な結果をうる：

$$\left(\frac{\partial U(T, V)}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (3.9)$$

これは最も簡単な 1 階偏微分方程式である^{†380}。両辺を V で積分すれば、一般解は

$$U = \underbrace{f(T)}_{\text{注意}} \quad (3.10)$$

と求められる。ここに、 $f(T)$ は T だけに依存する任意変数 (任意の 1 変数関数) である。積分計算時に、変数の T と V を極めて間違えやすく、 $f(V)$ と書く者が例年

^{†378} なぜ (2.14) を代入するのか。代入せねばならないのだろうか——疑問が次々と浮かぶ。エントロピーは扱いづらい。見通しをよくしたい。扱いやすい状態変数に変換できないか。変換するためにはどうすべきか。手持ちの道具には何があるか、使えるか——などという論理的思考こそが、代入すべきだという発想につながる。

^{†379} [繰り返すが] ここまでは、系に何ら制限を課していない。仮定は、過程が準静的かつ可逆的に進むことだけである。

^{†380} [用語 (応用数学)] 厳密には「同次形 (斉次形)」の“定数係数”1 階“線形”偏微分方程式である。[復習] 偏微分方程式はどのように分類されたか (応用数学 (後半))。多数の偏微分方程式の中でも、斉次形の定数係数 2 階線形偏微分方程式は、応用上重要極まりなく、楕円型 (elliptic)、放物型 (parabolic)、双曲型 (hyperbolic) の 3 種類に分類された。

多いので注意を要する^{†381†382†383†384}.

結果をまとめよう——(3.10) は理想気体の Joule の法則とよばれ^{†385}, 「理想気体の内部エネルギーは体積によらず絶対温度だけの関数」を意味する^{†386}. 実は,

^{†381} [極めて重要 (応用数学の復習を兼ねて †176–†180 も読んでほしい)] 一般解 (3.10) の両辺を, T を固定して V で偏微分すると, 右辺はゼロとなり, 偏微分方程式 (3.9) に帰着する. この種の問題は「頭ではなく手で解く」ものである. とにかく, 当てずっぽうでよいから, 一般解を書き下し, それを偏微分してみて, 妥当か否かをトライアンドエラーで確かめる方が近道である. [ただし] 偏微分方程式 (3.9) から一般解 (3.10) に至る計算を, 高校レベルの単なる積分計算と思わずに, 定数係数 1 階線形偏微分方程式の一般解を求めたのだと理解しておくべきである.

^{†382} [†381 の補足] n 階定数係数線形 “常” 微分方程式の一般解が, n 個の任意 “定数” を含むことはよく意識される. しかしながら, n 階定数係数線形 “偏” 微分方程式の一般解が, n 個の任意 “変数 (関数)” を含むことに対しては, 意識が浅い者が多い. この理由の一つに, 偏微分方程式の場合は, 常微分方程式の場合と比較して, 一般解への興味が浅く (あまり扱わない), むしろ, 初期値境界値問題の解への興味が強いことが挙げられるだろう. [応用数学] 初期値問題や境界値問題とは何か. また, 熱伝導方程式や波動方程式の初期値境界値問題とその解を例示せよ.

^{†383} [注意 (案外間違いやすいので馬鹿にすべき例ではない)] 常微分方程式 $dU/dV = 0$ の一般解は, $U = C$ である (C は任意定数). 事実, これを両辺 V で微分すれば元の微分方程式に帰結する (繰り返すが, 一般解を微分して微分方程式に帰着するかを確かめることが, 最も簡便な検算である. とくに基礎的な微分方程式ならば, なおのことである). だからこそ, V で微分するからこそ, 一般解 (右辺の任意定数 C) の中に V 依存性が含まれてはならないのである. [その一方で] 偏微分方程式の場合はどうなるか. 独立変数が V と T の 2 つであって, T が固定されている点が重要である. 固定されているがゆえに, T が任意変数の中に入るのである. 右辺を V で偏微分したときにゼロとなり, かつ, T 依存性を残しておかねばならないのである. もちろん, 右辺の U が定数である可能性もあるが, $f(T)$ と書いておけば, 定数の場合——すなわち $f(T) = C$ (C は任意定数)——をも含めて “一般” 化できる. だからこそ “一般” 解とよばれる.

^{†384} [解析学 III (超基礎)] (i) 微分方程式の一般解 (general solution), 特殊解 (particular solution), 特異解 (singular solution) の定義と差異を述べ, 代表例を例示せよ. 曲線群 (family of curves) と一般解の関係を図示せよ. (ii) 定数係数の微分方程式と変数係数の微分方程式を比較して, 式構造と解法の差異を述べよ. (iii) 微分方程式の階数とその一般解に含まれる任意性の個数の関係を, 理由も含めて述べよ. (iv) 微分方程式が線形であるとは何を意味するか. (v) 非同次 (非斉次) の微分方程式の例を挙げよ.

^{†385} 法則というと, 導かれるもの (定理や公式) ではなく, 天下一的に認めるものを指すことが普通である. Joule の “法則” は, “導かれる” という意味で, 奇妙な例外に属する.

^{†386} 結果だけは高校物理で習ったはずである. 気体分子運動論を用いれば, これを示すことも可能である (熱力学 I では扱わなかったが, 多くの熱力学の書物には載っている).

Joule は、実験で式 (3.10) を得た^{†387†388†389†390}。いま、実験結果に頼ることなく、手計算だけから Joule の法則が導かれた。それは、振り返ればわかるように、Maxwell の関係式のおかげであるし^{†391}、もっといえば、その前提の第一法則のおかげである。

§ 3.1.3 エネルギーの方程式とは

理想気体の例示で雰囲気をつかんだところで、再び (3.7) に戻ろう。これはエネルギーの方程式とよばれることが多いが^{†392†393}、その由来を以下に述べる——(3.7) の右辺第 1 項 (定容下での p の T に対する偏導関数) は、理想気体でなくとも、状

^{†387} [発展][Joule の実験 (断熱自由膨張) 図は板書] 容器 A と容器 B を栓 (valve) のついた管でつなぎ、A に空気 (理想気体) を封入し、B を真空 (vacuum) にしておく。外界からの影響を排除すべく、実験装置の全体 (系) を剛体の断熱材 (rigid insulation) で囲む。栓を開くと、空気は A から B へと “一気に” 広がる。

^{†388} [†387 (熱力学の適用)] この過程は、もちろん準静的ではないが、十分時間が経った後には、気体は体積 $V_A + V_B$ に広がり、熱平衡状態に至る。変化前の状態と変化後の状態がそれぞれ熱平衡にあるならば、過程 (変化前と変化後を結ぶ曲線) が熱平衡になくとも熱力学が適用できた。そこで、変化前と変化後に熱力学を用いる——系 (容器 A と B および管) の内部においては、仕事と熱の複雑なやりとりがなされるが、“外界と系の間においては”，断熱ゆえに熱のやりとりはなく、剛体ゆえに仕事もしない。以上を、熱力学第一法則に代入すれば、膨張の前後において系の内部エネルギーは変化しないという結論をうる。

^{†389} [†387 (実験)] これを実験で検証したいのだが、内部エネルギーはそもそも測定できない。そこで、Joule は膨張前後の温度に着目し、温度の変化が限りなくゼロであることを測定した。この実験事実は、独立変数依存性を $U(T, V)$ とみなすと、次のように数式表現できる：

$$U(T, V_A) = U(T, V_A + V_B) \implies U = f(T) \quad (3.11)$$

温度が不変 (T 固定) ならば、体積が変化 (V 変化率) しようとも内部エネルギーは不変であることが判明したのである。これは、Joule の法則の偏微分方程式による表現 (3.9)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \quad (3.9)$$

に他ならない。(3.11) を偏微分して確かめてみよ。(3.11) よりも (3.9) の方がわかりやすいかもしれない。[参考文献] 三宅哲, “熱力学” (裳華房, 1989), pp. 25–26.

^{†390} [†387 (補足)] Joule の実験とよばれるものには 2 種類がある。断熱膨張よりも以前になされた、熱の仕事当量の測定 (1843 年) も挙げられる (熱力学 I)。

^{†391} Maxwell の関係式がなければどうなるか。どこまで議論できただろうか。(3.5) までである。このように、もしも手持ちの道具や仮定が少なくなったならば、自身にとってどのような不利益が生じるのかを考えることは極めて重要である。

^{†392} [用語] とくに名称を付けない書物も多い。エントロピーを消去する前の式 (3.5) もエネルギーの方程式とよぶことがある。
[当然ながら] 用語とは、導き方を理解し、物理的意味を知り、使い方を習得した結果、自然と覚えてしまうものであって、用語だけを知ることには意味はない。

^{†393} 連続体力学 (流体力学や弾性力学 (あるいは材料力学)) でいうところの「エネルギー方程式 (エネルギー保存則の偏微分方程式による表現)」ではない。

状態方程式 $p = f(T, V)$ の関数形 f さえわかっているならば、具体的に計算可能である。その後で、両辺を (右辺全体を) 体積 V で積分することもたやすい。したがって、(3.7) は、理想気体に限ることなく内部エネルギー U を与える役割を果たす。

最も重要なのは、(3.7) の右辺の全てが計測可能な変数 p, T, V だけから構成されている点である^{†394}。だからこそ、左辺の U が計算できるのである。

§ 3.1.4 [導出法 B] 第一法則に忠実にしたがう [p.73 を差し替え (18/10/26)]

熱力学第一法則から出発するという、大原則に則る方法であるが、途中計算において、厳密に考える者ほど「しっくりこなさ」を感じる可能性が高い^{†395}。

準静的な可逆過程に対して成立する第一法則 (1.1) から出発しよう：

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

天下りながら、(1.1) の微小量 U と S の独立変数依存性を、ともに $U(T, V)$ と $S(T, V)$ とみなす^{†396†397}。温度 T を固定しながら両辺を体積 dV ($\neq 0$) でわる^{†398}：

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p \quad (3.5)$$

すると、偏微分記号が自然と現れた^{†399}。

^{†394} 繰り返すが、これも、Maxwell の関係式 (2.14) のおかげである。

^{†395} 以下で述べる式変形は、厳密に考えるならば大変に難しく、諸君も「あいまいさ」を感じかねない箇所を含む。それに反して、結果として得られるエネルギーの方程式 (3.7) は、先述のように、あまりにもわかりやすく、かつ有用である。それゆえ、以下の変形には多少の天下りを含むのだが、まずは結果を受け入れて、そのあとで導出方法の再考に立ち戻ろう。

^{†396} (注意) [導出法 A] と同じく、左辺の $dU(T, V)$ は熱力学ポテンシャル $dU(S, V)$ ではない!!

^{†397} (重要) [問] せっかく有用な熱力学ポテンシャルを導入したばかりなのに、なぜ、自然な独立変数 (S, V) を選ばずに、温度を持ち込んで (T, V) と定めたのか。

[答 1] 内部エネルギーの温度 T 依存性を議論するというゴールを見越したからである。

[答 2] 「独立変数を (T, V) とおくと都合がよいから」好き勝手に選んだのである。“なぜこうおくのか、必然なのか”、“一般にはどう選べばよいのか”、“どのように適切な独立変数を探し当てるのか”などの疑問の答えも、数行の変形後にわかるだろう。

^{†398} [解析学 II] このとき、 V は偏微分を行う独立変数であるがゆえに動くけれども、 T は自然と固定される。これは、偏微分の演算の定義に他ならない。

[なお] いうまでもなく、 $dV = 0$ すなわち V 一定の議論は、 V に対する変化率を考える上で意味をなさない。微小変化 dV は任意でなければならない。定容過程は例外であるが (18 年度追記)。

^{†399} [重要注意] (3.5) を、偏微分記号 ∂ ではなく、常微分記号 d を使って

$$\frac{dU}{dV} = T \frac{dS}{dV} - p \quad (3.12)$$

この操作から、独立変数を (T, V) とおいた理由が理解できただろう。1つ目に V を選んだのは、 dV でわって偏導関数を作って、Maxwell の関係式 (2.14) を代入するためである。2つ目に T を選んだのも、やはり (2.14) の添え字を眺めて逆算したのである^{†400†401†402}。つまりは、全ては Maxwell の関係式 (2.14) を代入するためのお膳立てだったのである。代入すれば、§ 3.1.1 と同様に、(3.7) が得られる。

微分形の第一法則 (1.1) のままでも、また、エントロピーを含む形 (3.5) のままでも、物理的に誤りではないし批判されるものでもない。本結果の (3.7) の方が有用 (より役立つ、応用しやすい、わかりやすい) という目的意識なのである^{†403†404}。いずれの式も、準静的かつ可逆的という共通の仮定^{†405} の下で成立する式であることを、もう一度だけ強調しておきたい。

書く者が例年見受けられる。この場合は、1 変数関数の微分法 (常微分) と 2 変数関数の微分法 (偏微分) の差異を理解していない証拠とみなされる意味で、点数は与えない。

- ^{†400} [容易にすぐさま理解できる箇所ではないが重要事項 (熱力学の独立変数が難しい理由)]
この意味で、 V 以外のもう 1 つの独立変数 (固定する独立変数) は、実は何でもよい。 T と p のどちらでもよいし、(1.1) に現れない変数 (たとえば H) でも間違いではない (しかし、意味をなさないことに気付くはずだが)。いま T を選んだのは、単にエネルギーの方程式 (3.5) に帰着させたい目論見ゆえにである。
[発展 (§ 3.1.5 に相当)] 独立変数の選択肢に一般性を持たせる意味で、例えば $U(V, \xi)$ とおいて計算を進めて、最後に、自らが固定したい独立変数、自らが着目する変数を ξ に代入してもよい。
- ^{†401} [^{†400} の続き] 第一法則 $dU = TdS - pdV$ の段階では、独立変数依存性はもちろん任意である。 U の独立変数を、熱力学ポテンシャルの場合のように (S, V) とみなすとは限らないし、今回のように (T, V) とみなすとも限らない。題意や対象に応じて、 U の何に対する依存性 (変化率) を知ることが求められているのかを考察して、独立変数を決定すればよい—— などといわれても、容易には感じないだろう。いくつかの例を学ぶ中で、時間をかけて習得する以外に近道はない。§ 3 で、3 つもの例を取り上げる意図の 1 つもここにある。
- ^{†402} [典型的な誤記] 例年の誤答に $U = f(V, U)$ がある。なぜ誤りか。(答) 独立変数と従属変数が混在している。独立変数の中に従属変数が含まれる式は意味をなさない。
- ^{†403} [微小と有限の区別と意義] (1.1) は微小量に対するものであるが、これを、応用上も有用な微分係数 (有限量) としての偏微分方程式 (3.7) の形に変換したことも重要である。
[ついでながら] Maxwell の関係式 (2.13)–(2.16) の両辺も有限量であった。これを確認せよ。
- ^{†404} なぜいまさら ^{†403} を述べたのか。それは、熱力学 I で強調した次の事項を思い返してほしいからである——具体的な数値が対応しない微小量の表現は、そのままでは応用上無力といえるが、微積分という強力な道具に授けられるがゆえに、下ごしらえとしての力は絶大である。それゆえ、微小量で議論を進めて、最後に積分して、工学応用上も有用な有限の値で結果を作ることが基本戦略であった。
[事実] ようやく、これまでの“微小量”からの束縛を離れて、“有限の偏導関数 (微小変化率)”を与える表式を得ているのではないか。これが重要である。
- ^{†405} 厳密には、(1.1) から (3.5) に至る式変形において、独立変数依存性を (T, V) に限定したではないかと感じるかもしれない。しかしながら、“2 つの独立変数を自由に選べる”自体が仮定であった (§ 0.4.5)。独立変数の指定とは、物理現象に制約を課すものではないので、“準静的”や“可逆的”とはカテゴリーが違っているのである。

§ 3.1.5 [導出法 C (難)] 全微分の駆使による系統的方法^{†406}

[導出法 B] の (3.7) (あるいは (3.5)) の導出過程において, 割り算によって, 常微分記号 d が偏微分記号 ∂ に変わったことに疑問を抱いているかもしれない^{†407}. 実は, 除算の操作に頼ることなく, 全微分を駆使して導く方法がある.

§ 1.1 において, 内部エネルギー U を熱力学ポテンシャル $U(S, V)$ とみなして, 温度 T と圧力 p を導いたときと同様の操作をまず思い返す^{†408}. 全微分 (1.3) に現れている変数は, エントロピー S , 体積 V , 内部エネルギー U の 3 つである.

ここで, $U(S, V)$ の独立変数 S に着目して, もう 1 つ独立変数依存性を仮定し, $S = S(V, \xi)$ とみなす^{†409}. S の独立変数として, 1 つ目には S と U 以外の変数

^{†406} 本導出法は難しいので, 出題範囲外である. 最近, 金川らが学術論文として公開した (オープンアクセスなので, 興味ある者は検索すればダウンロード可能である): Kanagawa, T. and Taira, H., “Educational Efficacy of Derivation Method for Partial Differential Equations in Thermodynamics,” *American Journal of Educational Research*, Vol. 5 (2017), pp. 362–366.

^{†407} 偏導関数 (偏微分係数) とは, そもそも極限操作によって定義されるものであったが (§ 0.4.2), § 3.1.4 の割り算は, 極限操作としての偏導関数の定義とは異なるからである. また, 分子 ∂U と分母 ∂V をそれぞれひとかたまりとみなすのではなく, 微分演算子 $\partial/\partial V$ をひとかたまりとみなすべきだからでもある (§ 0.4.3). それゆえ, [導出法 B] は誤りとは断言できないが, 以上の意味で厳密とはいえず, 歯痒いものが残る.

^{†408} [復習] 全く同様である. 第一法則 (0.15) 右辺の dS と dV をみると, 全微分の適用を思いつく. すなわち, 独立変数を $U = U(S, V)$ とみなして, 全微分 $dU(S, V)$ を書き下す:

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

このとき, 第一法則 (1.1) の左辺も同時に $dU = dU(S, V)$ とみなされるので, (1.3) と (1.1) の右辺は等号で結ばれる. その等式は, 任意の dS と dV について成立せねばならないので, 次式をうる:

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

^{†409} [発展] $U(S, V)$ の 2 つの独立変数のうち, S に着目して $S = S(V, \xi)$ とみなすことは, 必然ではない. V に着目して $V = V(S, \xi)$ とおいても, (3.5)(3.7) はきちんと導かれる. この場合, 実際に同種の計算を行うと,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_\xi = T - p \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_\xi \quad (3.13)$$

をうる. この両辺に $(\partial S/\partial V)_\xi$ を掛けて, 相反公式 (0.53) で相殺して整理すれば, (3.5) に帰着する (確かめよ). それにもかかわらず, 本資料で S に着目したのは, 体積よりもエントロピーの方が単にわかりにくい変数だから先に消してしまおうという目論見にすぎない.

である V を選び, 2 つ目には一般性を持たせるべく ξ とおいた^{†410†411}. $S(V, \xi)$ の全微分は,

$$dS(V, \xi) = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{\xi} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_V d\xi \quad (3.14)$$

である. これを (1.3) の右辺の dS に代入する:

$$dU(S(V, \xi), V) = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S + \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{\xi} \right] dV + \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_V d\xi \quad (3.15)$$

さて, ここで, 独立変数の引数 (括弧の中) への注視

$$dU(S, V) = \underbrace{dU(S(V, \xi), V)}_{V \text{ と } \xi \text{ のみに依存}} = dU(V, \xi) \quad (3.16)$$

が重要である. (3.16) が教えてくれるように, (3.15) の右辺は, もはや $dU(S, V)$ ではなくて $dU(V, \xi)$ とみなされる. そこで, 全微分 $dU(V, \xi)$

$$dU(V, \xi) = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{\xi} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_V d\xi \quad (3.17)$$

の右辺と (3.15) の右辺は, 任意の dV と $d\xi$ について等しくなるので,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{\xi} = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S + \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{\xi} \quad (3.18)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_V \quad (3.19)$$

これら 2 式をうる. つまりは, 熱力学の一般関係式の導出において多用される, しばしば天下一的にも用いられがちな第 3 と第 4 の偏微分公式 (0.55)(0.56) が, エネルギーの方程式の導出を行う中で自然と現れた.

^{†410} やはり, S の 2 つ目の独立変数に一般性を持たせたのだが, $\xi = T$ あるいは $\xi = p$ と具体的ににおいて式変形を進めてもよい. その方が自身にとってわかりやすいと感じるのならば, なおのことである.

^{†411} [ギリシャ文字] ξ (グザイ, クサイ: xi) は, アルファベット x の代替に用いられることが多い.

(1.5) と (1.6) を (3.18) の右辺に代入すると,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\xi = -p + T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_\xi \quad (3.20)$$

が導かれる. あとは, $\xi = T$ とおくと, エネルギー方程式 (3.5) への帰着がわかる.
もしくは, より簡便な導出方法も挙げられる^{†412}.

問題 13. 準静的な可逆過程を考える. いずれも導き方は問わない.

- (i) エネルギーの方程式 (3.5) と (3.7) を導け.
- (ii) 系が理想気体であるとき, (3.7) から出発して, Joule の法則 (3.9) と (3.10) を導け.

問題 14. 状態方程式が次式で与えられる系の準静的な可逆過程を考える.

$$T = f(V)p \quad (3.21)$$

ここに, $f(V)$ は容積 V だけに依存する任意の 1 変数関数 (任意変数) である.

- (i) この系が Joule の法則 (3.10) にしたがうことを示せ.
- (ii) 系が理想気体ならば (3.21) が成立するが, (3.21) が成立するからといって系が理想気体であるとは限らない. これを示せ.

[略解 (i)] エネルギーの方程式 (3.7) の右辺第 1 項に, 題意の状態方程式 (3.21) を代入すると, 右辺がゼロとなる (計算省略). したがって, 理想気体の場合と同様, Joule の法則 (3.10) に帰結する.

[略解 (ii)] たとえば $f(V) = V$ の場合は理想気体である. しかしながら, $f(V)$ とは, V の任意関数であること以上を要請しないから, f は V の 1 次関数でなくともよい^{†413}. だから, 理想気体に限定されない.

^{†412} 3 つ目の偏微分公式 (0.55)(あるいは (3.18)) を既知として, これに U, V, S, T をあてはめればよいだけである.

^{†413} V の 2 次関数 (quadratic function) でも, 多項式 (polynomial) でも, V に反比例してもよく, 反例は無数にありえる.

問題 15. 準静的な可逆過程に対するエンタルピーの保存則 (エンタルピー型の第一法則), すなわち式 (1.22) から出発して, 次式を導け^{†414†415}:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V \quad (3.22)$$

(ヒント) まず 1 つ目の等号を示し, つぎに Maxwell の関係式を代入して S を消し^{†416}, 最右辺まで変形せよ. [導出法 A] を用いる場合, (1.31) を用いればよい.

問題 16. 命題「系が理想気体ならば, H は T だけの関数である」を証明したい.

(i) (3.22) を利用して証明せよ.

[略解と方針] 理想気体の状態方程式を, (3.22) の最右辺第 1 項に代入すると, 最右辺全体はゼロとなる. その結果, 次の偏微分方程式をうる:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0 \quad (3.23)$$

両辺を p で不定積分すれば, 一般解 $H = g(T)$ をうる^{†417}. ここに, $g(T)$ は独立変数 T だけに依存する任意の 1 変数関数であるがゆえに, 題意が示された.

(ii) (3.22) に頼ることなく証明せよ^{†418}.

[略解] エンタルピーの定義式 (0.3) に, Joule の法則 (3.10) および理想気体の状態方程式 (3.1) を代入すればよい:

$$H \equiv U + pV = \underbrace{f(T) + mRT}_{T \text{ だけの関数}} = g(T) \quad (3.24)$$

^{†414} 内部エネルギーだけでなく, エンタルピーについても, エネルギーの方程式 (3.5)(3.7) に類する偏微分方程式が対応するのである. これは何ら不自然ではない. なぜなら, 同じエネルギーだからである.

^{†415} [注意] 熱力学ポテンシャルとしての $H(S, p)$ に対する (2.9) から出発してはならない. そもそも, (2.9) と (1.22) を同一視してはならない. なぜか. 独立変数依存性が異なるからである (確かめよ). 題意は, $H(T, p)$ なる独立変数依存性を問うている.

^{†416} [重要] (2.14) と (2.16) の 2 本のうちどちらを用いればよいかを考える. すると, 独立変数を $H(T, p)$ とみなすべきであることに気づく. やはり, 同じ H であっても, 熱力学ポテンシャル $H(S, p)$ とは独立変数が異なる点に注意を要する. [導出法 B] に頼るのなら, 両辺を dp で割るべきことにも気づく. あとは S さえ消せばよい.

^{†417} 一般解を, $H = g(T)$ という新出記号を用いずに, $H = H(T)$ と書いてもよい.

^{†418} (3.22) に頼らずとも, 導いたばかりの理想気体の Joule の法則 (3.10) を抛り所にすれば, わずかな考察だけで, 理想気体のエンタルピーも温度だけの関数であることを示すことも可能なのである.

§ 3.2 熱容量^{†419}と Mayer の関係式

理想気体に限らない一般的な熱容量を導入する．一見，理想気体の場合と変わらないように見えるが，実は，定義の時点から本質的に異なる．

§ 3.2.1 状態 “変数” としての熱容量^{†420}

熱容量 C および比熱 $c \equiv C/m$ は「理想気体ならば」比例 “定数” であった^{†421}．実は，熱容量も比熱も「一般には」状態 “変数” であって，定数ではない．

状態変数すなわち 2 変数関数としての熱容量 C の独立変数は，

$$C = C(T, \spadesuit) \quad (3.25)$$

のように，1 つは絶対温度 T である．もう 1 つの $\spadesuit$ は場合によるのだが，代表的な 2 例を挙げる：(i) 定 “圧” 熱容量 C_P は T と “圧” 力 p の 2 変数関数であり，(ii) 定 “容” 熱容量 C_V は T と “容” 積 V の 2 変数関数である (理由は後述)：

$$C_P = C_P(T, p), \quad C_V = C_V(T, V) \quad (3.26)$$

定義に移ろう．一般的にも，熱容量 C は，入熱 $d'Q$ と温度変化 dT を用いて

$$d'Q = C \underbrace{(T, \spadesuit)}_{\text{注意!!}} dT \quad (3.27)$$

と定義される^{†422†423}．

^{†419} [本節では] 熱容量だけを述べるが，比熱を扱う場合でも，論法に一切の差異はない (熱力学 I)．実用上は，示量変数としての熱容量よりも，強度変数としての比熱が圧倒的に多く用いられる．“単位質量あたり” で測らなければ，そもそも，エネルギーを数えることなど不可能だからである．

^{†420} 本節と次節の議論は，結果だけ見れば，単純極まりないと感じるかもしれない．しかしながら，その筋道は，大変に細かく厳密なものであることに注意を要する．

^{†421} 熱力学 I 講義資料 §4.1 を参照．

^{†422} [注意] 一見，理想気体の場合と変わらないように見える．しかし，いまは， C が定数ではなくて “変数” である．ここが違うからこそ，引数 (括弧の中) に独立変数を明示した．したがって，入熱 $d'Q$ の影響が，温度変化 dT のみならず，熱容量 C の変化にも寄与する．

^{†423} [発展 (§ 0.4.3–§ 0.4.4)] 定義式 (3.27) をつぎのように書いても，間違いとはいえない：

$$C = \frac{d'Q}{dT} \quad (3.28)$$

しかしながら，分子を見ればわかるように，これは厳密な意味での導関数 (微分係数) ではなくて，単なる商である．§ 0.4.3 で，微分演算子を見たならば，それを常にひとかたまりとみなすよ

熱力学 I (§4.3) では、準静的の仮定のもとで、理想気体の両熱容量 C_P と C_V の差をとり、その差に気体定数 (気体固有の定数) が含まれることを示した (マイヤーの関係式 (Mayer's relation))^{†424}。これを一般化するとどうなるのか。

§ 3.2 の議論の見通しを明快にすべく、先に結論を述べよう。準静的な可逆過程において^{†425}、つぎの“一般的な”Mayer の関係式が成立する：

$$C_P - C_V = T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (3.29)$$

§ 3.2.2 定容熱容量と定圧熱容量の独立変数

C_P と C_V の導入は、いささかややこしい^{†426}。まずは 3 つの道具を整理しよう。

(道具 1) 2 変数関数としての熱容量 C の定義を再掲しておく：

$$d'Q = C(T, \spadesuit) dT \quad (3.27)$$

(道具 2) 準静的過程^{†427} に対する第一法則を書き下す：

$$d'Q = dU + p dV \quad (3.30)$$

馴染んできた可逆過程のエントロピー S が現れなくなったことを疑問視するかもしれない。しかし、これは当然の伏線である。熱容量の定義 (3.27)

うに述べたが、 d'/dT を演算子とみなすのは気持ち悪いとは思わないか。それよりも、分子 $d'Q$ と分母 dT を形式的にひとかたまりとみなす方がすっきりしないか。もちろん、これは 1 変数関数だからこそ許される眺め方であった。

[さらに] 右辺は、常微分記号 d が用いられているがゆえに、温度 T の 1 変数関数を連想させる。しかし、これは左辺の熱容量が T 以外にも依存する 2 変数関数であるという定義にも反する。[したがって] 好ましい表記ではないので、本講義資料では使用を避けるが、多数の成書で用いられているがゆえに、間違いとはいえないのかもしれない。ここが熱力学の難しさである。もっといえば、微分係数としての有限量ではなく、微小量そのものを扱う難しさに端を発するだろう。

^{†424} [用語] 厳密にいうと、両“比熱”の差を Mayer の関係式とよび、両熱容量の差 (や両モル比熱の差など) には術語 (学術用語) を与えない書物も多い——とはいえ、このような軽微な差異に拘ることに大きな意味はないので、本講義では、全てを **Mayer** の関係式とよぶこととする。試験で出題する場合にも、このような用語で問うのではなく、数式を明確に表現する日本語を用意する。

^{†425} ここで仮定を述べた理由を述べる。諸君も予想しているように、やはり、準静的な可逆過程の第一法則から出発するからである。

^{†426} 初見では、長ったらしく面くらうかもしれないが、一つ一つを丁寧に見てゆけば、驚くほどに単純な議論である。ここでは、式変形の動機付けと整理がとくに重要である。

^{†427} 逆手に取れば、現時点では、可逆的でなくともよい (不可逆過程を含んでもよい)。

には熱 $d'Q$ が含まれているがゆえに, $d'Q = TdS$ のようにエントロピーを (3.30) に持ち込んで熱を消してしまうと, 面倒となるからである^{†428}.

(道具 3) 内部エネルギー U を, 独立変数 (T, V) の 2 変数関数とみなす^{†429}. その動機は単純極まりない: (i) 熱容量の定義 (3.27) 右辺の dT を見て, T を選んだ. (ii) 第一法則 (3.30) 右辺第 2 項の dV を眺めて, V を選んだ^{†430†431}. この他に, 微小量 $d\spadesuit$ が現れていないのだから, これ以外の選択肢はないと判断できる^{†432}. さて, 全微分を書き下しておく:

$$dU(T, V) = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (3.32)$$

なぜ全微分を書き下したのか. dT と dV が含まれるがゆえに, (3.27)(3.30) と組み合わせれば, 整理できる見通しが立つからである (以下で実証).

道具が整ったところで, (3.27)(3.30)(3.32) それぞれの両辺の各項に, 定容すなわち “ V を固定”^{†433}する条件を課して, どのようなになるかを調べてゆく^{†434}.

^{†428} 持ち込むことが誤りというわけではない. 事実, 可逆過程においては,

$$d'Q = CdT = TdS \implies CdT = TdS \quad (3.31)$$

が成立する. しかし, 本講義ではこの式を用いることはしない.

^{†429} [重要] なぜこの操作が必要なのか. ここまでで, dT, dV, dU という 3 変数が現れていることへの不満を感じないだろうか. 熱力学の独立変数はわずか 2 変数でよかったからである. すなわち, 3 変数を 2 変数にまとめて簡単にしたいと思わないだろうか.

^{†430} [直観的まとめ] (i) 熱容量を論ずるのだから温度 T 依存性は必須であって, さらに, (ii) 定容を議論したいのだから容積 V 依存性も取り込まねばならない.

^{†431} [うっかりと] 「(3.30) 右辺第 1 項の U を候補にしてはどうか」と思いそうにもなる. しかし, いま U を従属変数に選んだのだから, U を独立変数に選べるはずがない.

^{†432} [要約] dT と dV しか現れていないのだから, $U(T, V)$ 以外の選び方はいない. もちろん, 熱力学のルールによれば, $U(T, V)$ 以外であってもよいが, ここでは無意味となる.

^{†433} [重要注意 (勘違いする者が多数)] V 固定とは, 偏微分する “瞬間” に限って V を一定とみなす操作である. 決して, 独立変数の中から V が消えることを意味しない. 次式は誤りである:

$$dV \rightarrow 0 \implies U(T, V) \xrightarrow{\text{誤り}} U(T) \quad (3.33)$$

そうではなくて, V を固定しながら, 片方の変数 T に対する変化 (率) を眺めるのである.

^{†434} 熱力学 I よりも厳密に注意深く観察せねばならない.

(定容 1) 熱容量の定義は, (3.27) の両辺に添え字 V がついて, C が C_V となるだけである:

$$d'Q|_V = C_V dT|_V \quad (3.34)$$

(定容 2) 第一法則 (3.30) からは, 右辺第 2 項の dV が消えるだけである^{†435}:

$$d'Q|_V = dU(T, V)|_V \quad (3.35)$$

ここで, (3.32) すなわち $U(T, V)$ なる独立変数依存性を右辺に明示した. 定容すなわち V が一定 ($dV = 0$) でも, U の V 依存性は消えない^{†436†437}.

^{†435} 熱力学 I 講義資料 (§4) では, 右辺の U につける添え字 (V 固定) を省略した.

^{†436} ここを勘違いしてはならない. 以下の偏導関数の定義 (^{†437}) と類似の考え方である.

^{†437} [再注意] 偏導関数 $(\partial f / \partial x)_y$ において, y を固定させるのは, x で偏微分する “瞬間” に限る. 偏微分した “後” には, y は x と同じく独立変数であり続ける. y が定数なのではなく, 極限記号から無視されているだけである. これでも理解できなければ, 具体例を書き出して理解するか (第 3 回講義板書), 以下の偏導関数の定義式を数時間眺めよ (§ 0.4.2):

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y \equiv \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \underbrace{\frac{f(x + \Delta x, y) - f(x, y)}{\Delta x}}_{y \text{ は動いていないが, 定数ではなく変数}} \quad (0.35)$$

(定容 3) U の全微分 (3.32) に V 固定を課すこと^{†438†439†440}が肝である:

$$dU(T, V)|_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT|_V \quad (3.36)$$

これら (3.34)–(3.36) を組み合わせると, 定容熱容量を状態変数だけ^{†441}で表現する式をうる^{†442†443}:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = C_V(T, V) \quad (3.37)$$

(3.26) で天下りの的に述べたように, $C_V(T, V)$ という独立変数依存性が現れた. (3.37) 自身を定容熱容量の定義とみなすこともある^{†444}. ここまでは, 過程が準静的であ

^{†438} [全微分 (復習)] V 固定とは, $dV = 0$ を意味するので, 速やかに右辺第 2 項は消える:

$$dU(T, V) = dU(T, V)|_V + dU(T, V)|_T, \quad \text{ここに,} \quad dU(T, V)|_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT|_V$$

^{†439} [数学 (§ 0.4.2)] 自身が全微分を理解できているのかを自問自答してほしい. 熱力学で用いる数学の知識はごく少数 (解析 II の全微分と偏導関数, 応用数学の偏微分方程式のごく一部) であるが, 細部を精確に理解できていなければ足をすくわれる. 定義と考え方だけが重要であるが, 定義式を単に書き出せるだけでは理解を意味しない. 多数の演習問題を解ける必要も全くない.

^{†440} [重要] V 固定ならば $U = U(T)$ なる 1 変数関数に帰着するという考えは誤りである. また, 偏微分記号を ∂ を勝手に常微分記号 d に変更した次式も誤りである:

$$dU|_V = \frac{dU}{dT} dT$$

演算子 $\partial/\partial T$ でひとかたまりであるし, 偏導関数 $\partial U(T, V)/\partial T$ でひとかたまりなのである. たとえ V を固定しても, U においても, U の偏導関数においても, U の V 依存性が消えることはない (§ 0.4.2). [補足] 偏導関数の定義 (§ 0.4.2) に立ち戻ってもわかるように, また, $(\partial U/\partial T)_V$ の添え字 V をみてもわかるように, 偏導関数では V は元より固定されており, いま V を一定と課したところで, 偏導関数は何も変わらない.

^{†441} [重要] 熱という非状態変数 $d'Q$ が消滅した. ここが重要である. これで, 数学的に格段に扱いやすくなり, 自由に微積分できるからである.

^{†442} 一般市民や諸君の常識では, 比熱 (や熱容量) とは, 普段より物性値として接することが多いだろう. それゆえ, 本節冒頭で「熱容量は状態変数」と述べたときには, 違和感を感じたに違いない. しかし, (3.37) の右辺をみると, もはや熱容量が状態変数であることに疑う余地などない.

^{†443} (3.37) の両辺に形式的に ∂T を掛けて, つぎのように書くのは誤りである:

$$\partial U = C_V \partial T, \quad dU = C_V dT$$

ただし, 後者は, 理想気体においては成立する場合がある (後述および § 0.4.3).

^{†444} (3.37) は, 定義ではなくて結果ではないかと思うかもしれない. 結論からいうと, どちらでもよい. (3.37) を定容熱容量の定義として記憶してもよい. これに至るまでの議論が複雑であることも理由の一つなのだが, 記憶を推奨するほどまでに有用かつ強力な公式であることもまた大

ること以外に仮定を課してはいない^{†445}.

問題 17. 系が理想気体の場合は, Mayer の関係式 (3.29) の右辺はどうなるか.

[解] 理想気体の状態方程式 (3.1) にしたがって, 右辺の 2 つの偏導関数を計算する:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{mR}{V}, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{mR}{p} \quad (3.38)$$

これを (3.29) の右辺に代入すると, 熱力学 I で導出済の次式に帰着する^{†446†447}:

$$C_P - C_V = mR \quad (3.41)$$

問題 18. 準静的過程における定圧熱容量 C_P のつぎの一般表現を導け.

$$C_P(T, p) = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \quad (3.42)$$

[ヒントと解] 本節と同様の手順である. (道具 2) の代わりに, 準静的過程に対するエンタルピー型の第一法則 (エンタルピーの保存法則)

$$d'Q = dH - Vdp \quad (3.43)$$

きな理由である.

^{†445} つまり, ここまでは, 不可逆過程であっても適用できることを意味する.

^{†446} 右辺 mR が定数 (物性値) となったことが重要である. 出発点 (3.29) の段階では, 右辺は変数であって定数ではない. たとえ, 状態変数 (p, V, T) のそれぞれがわかっているとしても, それらを関係付ける式——状態方程式 (状態変数の間の関数関係すなわち関数形)——が不明であれば, それ以上計算することはできない. いま, (3.1) のように理想気体を例示して, 関数形 $p = f(V, T)$ を与えたのだから, 右辺が変数から定数にかわったのは極めて自然な帰結である.

^{†447} [補足] 熱力学 I でも示したように, 定圧比熱 $c_P = C_P/m$ と定容比熱 $c_V = C_V/m$ についても, (3.29) に類似の式が導出可能である. すなわち, 両比熱の差をとると,

$$c_P - c_V = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \quad (3.39)$$

となる (v は比容積であって, 右辺の差異はここだけである). この右辺に理想気体の状態方程式 $pv = RT$ を代入すると, Mayer の関係式をうる:

$$c_P - c_V = R \quad (3.40)$$

以上を, (3.29) や (3.41) を単に質量 m で割ることなく導いてみよ.

を用いること, および, (道具 3) の代わりに $H(T, p)$ の全微分^{†448}

$$dH(T, p) = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp \quad (3.44)$$

を用いること以外に差異はない^{†449}. よく見ると, 答えらしき偏導関数が, すでに上式 (3.44) 右辺第 1 項に現れていることに気づくだろう.

問題 19. 準静的過程において, 理想気体の定容熱容量 C_V と定圧熱容量 C_P は次式で表される^{†450†451}:

$$C_V(T) = \frac{dU}{dT}, \quad C_P(T) = \frac{dH}{dT} \quad (3.45)$$

(i) 定容熱容量および定圧熱容量の一般的表式 (3.37)(3.42) に, 理想気体の仮定を課すと, (3.45) に帰着し, C_P も C_V も温度の 1 変数関数となる. これを示せ.

(ii) (3.45) から出発して, 次式を導け^{†452}.

$$U(T) = \int_{T_0}^T C_V(T) dT + U_0, \quad H(T) = \int_{T_0}^T C_P(T) dT + H_0 \quad (3.47)$$

^{†448} [考え方] この独立変数 (T, p) 依存性の決定の意図は見抜けてほしい. (3.43) 右辺第 2 項には, dV ではなく dp が含まれているからである. 熱容量を考えるのだから, T を選ぶことも自明である.

^{†449} この先の計算は「 p 固定」を考えるだけである. 計算の詳細は, 本節の無味乾燥な繰り返しとなるので割愛する. わからなければ金川まで尋ねること.

^{†450} [発展] 熱力学 I では, 混乱を防ぐべく, 理想気体の熱容量と比熱は定数であると述べた. 実は, 理想気体であっても, 厳密には定数ではなくて, 温度依存性を有する場合がある. 実際に, (3.45) の右辺を見ると, 明らかに T の 1 変数関数である. したがって, これと等号で結ばれている左辺の熱容量も, T の 1 変数関数に他ならない.

^{†451} [発展] 統計力学によれば, 実は, 理想気体の内部エネルギーは温度に比例すること (1 次関数) が判明済である. 本講義は統計力学の守備範囲に踏み込まないが, 高校物理で習ったかもしれない. [したがって] U を T で 1 階微分すると定数となる. この場合, (3.45) の右辺は定数だから, 左辺の熱容量も定数となる. そのような場合が, 設問 (iii) の (3.50) に相当する. 理想気体の多くの場合はこれに属する. それゆえ, 熱力学 I の時点では定数であると述べたのである. [ただし] 繰り返すが, (3.45) の段階では, $U = U(T)$ でありさえすればよくて, 1 次関数である必要はない. そこで, あえて左辺も $C(T)$ と書いて, 熱容量の温度依存性を明示した.

^{†452} [数式表現] 定積分を行う積分変数の T と, 積分範囲上限の T を区別する意味で,

$$\int_{T_0}^T C_V(\theta) d\theta \quad (3.46)$$

のような表現の方が厳密といえる. ここに, θ はダミー変数 (dummy variable) である. なお, 積分区間上限の T を任意の未知状態 2, 下限の T_0 を初期の既知状態 1 と捉えれば, 熱力学的にわかりやすいかもしれない.

ここで, U_0 と H_0 は積分定数であり, $U(T_0) = U_0$, $H(T_0) = H_0$ とおいた^{†453}.

(iii) C_V と C_P がともに T に依存しない (定数である) ならば, U と H はともに T に比例する (1 次関数). これを表現する次式を導け^{†454†455}:

$$U(T) = C_V T + U_0, \quad H(T) = C_P T + H_0 \quad (3.50)$$

[解 (i)] 理想気体の Joule の法則 (3.10), すなわち $U = U(T)$ ^{†456} なる 1 変数関数の表記を (3.37) に用いると, 2 変数関数の偏微分は 1 変数関数の常微分に降下し, 前者が示される^{†457}. つぎに, エンタルピーの定義式 (0.3) に, 理想気体の状態方程式と Joule の法則を代入すると,

$$H \equiv U + pV = \underbrace{U(T) + mRT}_{T \text{ のみに依存}} = H(T) \quad (3.51)$$

だから, これを用いると, 後者も同様の論理で示される.

^{†453} ふつうは, 初期温度 $T_0 = 0$ K における内部エネルギーの値をゼロとおくことが多いし, このとき, エンタルピーの値もゼロとなる. つまり, $U(T_0) = U_0 = 0$ である. これを検討しておく——後述の (3.51) において, $T = T_0 = 0$ K とおくと, 初期エンタルピー $H(T_0)$ は

$$H(T_0) = U(T_0) + mRT_0 = 0 + mR \times 0 = 0 \quad (3.48)$$

だから, 初期内部エネルギー $U(T_0)$ と同じくゼロとなる.

^{†454} [発展] これらは, 圧縮性の流体力学 (3 年秋の気体力学など) で有用かつ頻用される重要公式である. そこでは, $U_0 = H_0 = 0$ とおくことが多い.

^{†455} [補足] これに対応して, 理想気体の定容比熱 c_V と定圧比熱 c_P に対しても, 同じ仮定のもとで, 同様の議論が成立し, 同様の数式が導かれる:

$$u = c_V T + u_0, \quad h = c_P T + h_0 \quad (3.49)$$

^{†456} [補足] ここでは, $U = f(T)$ でなく $U(T)$ と書いたが, もちろん同義である. 前者の表現は, 変数 T と U を対応付ける関数 f を意識して, 前面に出しただけのことである.

^{†457} [Joule の法則の有用性] このように, 理想気体の **Joule の法則 (3.10)** が強力となるからこそ, エネルギー方程式と Joule の法則 (§ 3.1) を, 熱容量 (§ 3.2) よりも先に述べたのである. 言い換えれば, その程度の理由に過ぎないともいえる.

[解 (ii)] (3.45) 両辺に dT を掛けて置換積分の公式を適用し, 積分区間 $[T_0, T]$ で^{†458}

$$\begin{aligned} (\text{右辺の積分}) &= \int_{T_0}^T \frac{dU}{dT} dT \stackrel{\text{置換積分}}{=} \int_{T_0}^T dU = U(T) - U(T_0) \\ &= U(T) - U_0 = \int_{T_0}^T C_V(T) dT = (\text{左辺の積分}) \quad (3.52) \end{aligned}$$

と定積分できて, 移項すれば (3.47) に至る. 後者の $H(T)$ も同様である.

[解 (iii)] 定数 C_V を積分記号の外に出して計算する (後者も同様):

$$U(T) = C_V \int_{T_0=0}^T dT + U_0 = C_V T + U_0 \quad (3.53)$$

問題 20. 理想気体の準静的な可逆過程において, エントロピー $S^{\dagger459}$, 自由エネルギー F , 自由エンタルピー G は, それぞれ次式で表される. これを示せ.

$$S = C_V \ln T + mR \ln V + S_0 \quad (3.54)$$

$$F = C_V T + U_0 - T (C_V \ln T + mR \ln V + S_0) \quad (3.55)$$

$$G = C_P T + H_0 - T (C_V \ln T + mR \ln V + S_0) \quad (3.56)$$

ここに, S_0, U_0, H_0 は積分定数である^{†460†461}.

問題 21. 理想気体の状態方程式 (3.1) から温度 T を消去して, 内部エネルギー U あるいはエンタルピー H を用いた次表現に書き換えよ^{†462}.

$$pV = \frac{\kappa - 1}{\kappa} H = (\kappa - 1)U \quad (3.57)$$

^{†458} [イメージ] 熱力学的にいうならば, 既知の状態 T_0 から出発して, 任意の状態 T を追跡する.

^{†459} [熱力学 I の復習] エントロピー “変化”ではなく, エントロピー “そのもの”である.

^{†460} [重要なこと] われわれが計測可能な温度, 容積, 熱容量 (比熱) だけで, わかりにくい S, F, G を表現することに成功した点である (積分定数を除く).

[さらに] (3.54) を (T, p) や (p, V) で表現することも可能であった. 他の表現も導いてみよ.

^{†461} [(3.54) の導出方針] いうまでもなく, 全ての出発点は熱力学第一法則 (1.1) であって, これと理想気体の状態方程式 (3.1) を組み合わせることが全てである. 計算量はやや多いが, 素直な演算に力を注げばよい. 解き終えれば, 熱力学 I の知識を総動員することに気づくだろう. なお, この表現も, 圧縮性の流体力学でよく使う.

^{†462} 熱力学の状態変数は無限個ある (示量変数が無数に定義可能であることを思い返そう). それゆえ, 理想気体の状態方程式の表現は, 状態変数の数だけ, すなわち, 無限個あるのだが, その全てを網羅することは本質的ではない. (3.1) のつぎに重要な表現が (3.57) といえる.

ここに, $\kappa \equiv c_P/c_V = (c_V + R)/c_V = 1 + R/c_V$ は比熱比であった^{†463†464}.

[方針] (3.50) で $U_0 = H_0 = 0$ とおいて T について解き, (3.1) の T に代入する^{†465}.

§ 3.2.3 Mayer の関係式の導出

過程が準静的 “かつ可逆的”^{†466} に進む仮定の下で, 先述の “一般的な” Mayer の関係式 (3.29) を導こう.

定容熱容量 $C_V(T, V)$ と定圧熱容量 $C_P(T, p)$ の表式 (3.37)(3.42) から出発して, (i) 合成関数の偏導関数の公式 (0.56) を適用し^{†467}, (ii) 熱力学ポテンシャルとし

^{†463} [全ての状態変数を計算する一手順] 状態変数が 2 つわかれば, 全ての情報はわかると強調しているが, 具体例をとおして確かめることなしに, 実感はありえない. われわれに身近な理想気体を例示して, これを以下に実感してみよう: (i) 温度 T は, 圧力 p と体積 V がわかれば,

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

からただちに計算できる. (ii) 内部エネルギー U とエンタルピー H は, (3.57) あるいは (3.50) に既知の T を代入すれば求まる. (iii) エントロピー S は, (3.54) に T と V を代入すればよい. (iv) 自由エネルギー F と自由エンタルピー G は, (3.55)(3.56) にこれらを代入すればよい. 以上が, p と V の情報だけで, U, H, S, F, G を計算できることの確認である. 熱力学の状態変数は無数に定義可能であるがゆえに, これだけでは “全ての” 熱力学的情報と断言はできないが, それでも, あとわずかな道具が手に入れば, その他の状態変数も計算可能であるといつてよいだろう.

^{†464} 比熱比に関する諸公式も, そのすべてが, やはり第一法則に起源を置くものであった. これを復習せよ (熱力学 I 講義資料 § 4.4). [ついながら (英語)] 比熱比 (ratio of specific heats) において, heat “s” の複数形に注意を要する. 比熱が複数 (2 個) だからである.

^{†465} このとき, U と H は, κ や R を用いて, 以下のように表された:

$$U = C_V T = \frac{mR}{\kappa - 1} T, \quad H = C_P T = \frac{m\kappa R}{\kappa - 1} T \quad (3.58)$$

^{†466} [重要] なぜ, ここで可逆的な仮定を課するのか. 読み進めればわかるように, $d'Q = TdS$ を前提とするからである. つまり, Maxwell の関係式を用いるからである. これが理解できない者は, Maxwell の関係式の導出過程 (§ 2.2) で課した仮定を振り返ってみよ.

^{†467} [重要] この公式 (第 4 の偏微分公式) は, 少し進むと自然と導かれる (式 (3.70)). 現時点では, 1 変数関数の合成関数の導関数の公式

$$\frac{dy}{dx} = \frac{dy}{dt} \frac{dt}{dx} \quad (3.59)$$

の 2 変数関数版とイメージするとよいだろう.

ての $H(S, p)$ と $U(S, V)$ ^{†468} から温度 $T(S, p)$ を与える式 (1.33) を代入すればよい:

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \quad (3.60)$$

$$C_V = \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V}_{\text{合成関数の導関数}} = \underbrace{T}_{(1.33)} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad (3.61)$$

最右辺に T が現れた。これは, (i) 次元の観点から自然であると同時に, (ii) わかりにくい S を, あえて, 一旦前面に出さざるをえない理由がある^{†469†470}。

C_P と C_V の差をとって, 書き改めておく:

$$C_P - C_V = T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \right] \quad (3.62)$$

独立変数依存性を整理しておこう。右辺の第 1 項から $S(T, p)$ が, 第 2 項から $S(T, V)$ が, それぞれ解読できる^{†471†472}。そこで, 全微分 $dS(T, p)$ および $dS(T, V)$

^{†468} [基礎だが重要] H と U が熱力学ポテンシャルになるための独立変数依存性は一通りであった。

^{†469} [重要・式変形理由] 熱力学ポテンシャルの式 (1.33), すなわち, $T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p$ を振り返るまでもなく, 次元の観点から容易に補完できる。以下では H について述べるが, U の場合でも同様である: (i) H を熱力学ポテンシャルに仕立てることが可能に感じる。なぜならば, H は分子に置かれており, H の偏導関数が他の状態変数を与える可能性を秘めているからである。(ii) しかし, いま, H の独立変数依存性は $H(T, p)$ であって, 熱力学ポテンシャル $H(S, p)$ とは独立変数が異なる。(iii) とはいえ, S と T は可換であったから, 入替が可能である。そこで, あえてわかりにくい S に着目する。(iv) $\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$ と変形すれば, 容易に $\left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p = T$ の予想が立つ。なぜならば, T と S の積がエネルギーの次元 [J] を作るからである。(iv) 熱力学ポテンシャル $U(S, V)$ において, V は p と可換ゆえに, 新たな (第 3 の) 熱力学ポテンシャル $H(S, p)$ が対応している。

^{†470} [なお] 熱容量とエントロピーの次元は等しい (確かめよ。理由も考えよ)。
[復習] 熱力学ポテンシャル $U(S, V)$ と $H(S, p)$ の独立変数において, V と p は可換であった。
[まとめ] これで, わかりにくい S をあえて使った理由がわかっただろう。 $H(S, p)$ と $U(S, V)$ という熱力学ポテンシャルに頼りたかったからであって, この独立変数依存性から, わかりにくい S を扱わざるをえなかった。それゆえ, S を用いて合成関数に書き換えた。その結果, 自然と T が現れた。

^{†471} [重要] ここでも, S の独立変数が目まぐるしく移り変わっている。同じエントロピーであっても, $S(T, p)$ と $S(T, V)$ を同一視してはならない。

^{†472} (3.62) の右辺において, 同じ S の T 偏導関数に見えても, 固定する独立変数が違うならば, 過程 (現象) そのものが異なるがゆえに, 偏導関数も異なることに注意せよ:

$$\text{定圧} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \neq \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \text{ 定容} \quad (3.63)$$

を書き下して考察しよう^{†473}:

$$dS(T, p) \equiv \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp \quad (3.64)$$

$$dS(T, V) \equiv \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV \quad (3.65)$$

(3.62) を Mayer の関係式 (3.29) に近づけるという目標を見失ってはならない。いま現れている変数は, S, V, p, T の 4 つであるが, 変数の数が多いと思わないだろうか。

そこで, 右辺の dT, dp, dV という 3 変数を 2 変数に整理したい^{†474}。(3.64) と (3.65) の右辺で, dT が 2 個も登場していることに注目し^{†475}, dp あるいは dV の全微分を考えてどちらかに統一することを目論む。ここでは, $p = p(V, T)$ とみなして, 全微分を書き下してみよう^{†476}:

$$dp(V, T) \equiv \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dT \quad (3.66)$$

(3.66) を (3.64) の右辺第 2 項の dp に代入して, (3.64) を整理すると,

$$\begin{aligned} dS(T, p) &= \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \left[\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dT \right] \\ &= \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \right] dT + \left[\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \right] dV \end{aligned} \quad (3.67)$$

決して (3.62) の右辺がゼロであると思ってはならない。

[だからこそ] 添え字や独立変数を省略 (欠如) した答案から減点する採点基準も正当化される。

^{†473} [指針] このあたりは, 頭で戦略的に考えるよりも, ダメ元で, 書いて消してを繰り返しながら, 式変形の戦略を整理することを強くすすめる。

^{†474} [問] これは許される。あるいは, 可能ともいえる。理由を述べよ。

^{†475} [極めて重要な考え方] (i) 右辺に変数が 3 つも含まれている。(ii) 独立なのはたった 2 変数なのだから, どれか 1 つを消す方が計算はスムーズに済むだろう。消去は必然ではないとはいえ, ラクを求めたり, 簡潔な表現を望むのは, 自然な感情だからである。(iii) dT は, 2 つの項に含まれるがゆえに, dT を消すのは面倒と判断される。(iv) dp か dV のいずれかの消去が簡便に済みそうである。実際に, 本文では dp の消去を選択した。(v) 全微分 $dp(V, T)$ をとおして, dp を dV と dT に書き換えた。

^{†476} [補足] $V = V(T, p)$ とおいてもよい。[問] こうおいても, うまくゆくことを確かめよ。[なお] すでに S の全微分は考えているのだから, これ以上 S の全微分を考えても無意味である。

上式 (3.67) の 1 行目左辺において, 重要なことは,

$$dS(T, p) = \underbrace{dS(T, p(V, T))}_{\text{よく見ると } (T, V) \text{ 依存}} = dS(T, V) \underbrace{=}_{\text{全微分}} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV \quad (3.68)$$

すなわち, 独立変数が (T, p) から (T, V) に移り変わったことにある^{†477†478}. だからこそ, (3.68) 最右辺の全微分が成立するのである.

(3.67)(3.68) の最右辺は, ともに $dS(T, V)$ とみなされた. したがって, これらは等号で結ばれて, さらに, 任意の dT と dV に対して成立する恒等式とみなされる. (i) dT の係数比較から, 第 3 の偏微分公式 (0.55) に相当する式^{†479}が導かれる:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (3.69)$$

(ii) dV の係数比較から, 第 4 の偏微分公式 (0.56) に相当する式が導かれる^{†480}:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \quad (3.70)$$

振り返ろう. いま変形したいのは (3.62) の右辺であって, 道具として得た式は

^{†477} [重要かつ難所] (i) S は, T と p に依存するが $(S(T, p))$, (ii) この片方の p が, V と T に依存する $(p(V, T))$. (iii) つまり, S は, V と T に依存する $(S(T, p(V, T)) = S(T, V))$. ここでも, 独立変数が目まぐるしく移り変わっている.

^{†478} [注意] 決して, $S(T, V, p)$ と勘違いしてはならない. なぜか. 熱力学の状態変数は **3 変数関数**ではなかったからである (大前提).

^{†479} [再掲] 暗記する必要はないが, 一度は証明し, 正しいことを納得し, 運用できるようにすべきである. 合成関数の微分法と類似させるとわかりやすい:

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

^{†480} エネルギーの方程式の場合 (§ 3.1.5) と同様に, 偏微分公式 (0.55)(0.56) が, 熱力学の式変形の最中に自然とあらわれた. [重要] この意味で, 実は, 偏微分公式 (0.55)(0.56) の記憶および証明に頼る必要すらないことが判明した. むしろ, 熱力学の関係式を導くと同時に, おまけ (付属品) として, 自然と数学公式が導かれると捉える方が好ましい. (0.55)(0.56) は熱力学で頻用されるがゆえに, 極めて物理学的な数学公式といえる.

[純粋数学ではなくて] 応用数学 (物理数学あるいは工業数学) とみなす観点が重要である.

[確かめよ] 本当に, (3.69)(3.70) は (0.55)(0.56) と等価か. 記号が違っただけだと思わないこと.

(3.69) である。両者を眺めると、(3.62) 右辺を、あつという間にきれいにできる：

$$(3.62) \text{ 右辺} = T \left\{ \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p - \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \right] \right\} = -T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (3.71)$$

エントロピー S が含まれていてはわかりにくい^{†481†482}。だからこそ、Maxwell の関係式 (2.16) を代入すると^{†483†484}、一般的な Mayer の関係式 (3.29) をうる：

$$C_P - C_V = T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (3.29)$$

(3.29) の右辺の 2 変数関数は、理想気体でいうところの気体定数 mR に相当し、熱力学の系を特徴づけるものであって、一般に正値をとる^{†485†486}。したがって、「熱力学の系がいかなる物質から構成されようとも、定圧熱容量は定容熱容量よりも大きい」という重要な性質が判明した^{†487†488}。

$$C_P > C_V \quad (3.72)$$

^{†481} [重要 (Maxwell 関係式の予測法)] $(\partial S/\partial p)_T$ を消去したい。次元と独立変数の観点から、 $\pm(\partial V/\partial T)_p$ に書き換えられることは想像がつく。しかし、符号までは予測不能であるから、この後は以下のいずれかに頼ればよい：(i) S の独立変数は、最強の (T, p) と読み取れる。これに対応する熱力学ポテンシャルは、最強の $G(T, p)$ であった。 G に対する熱力学恒等式 (1.28) を導いて符号を確認する。(ii) 全微分の必要十分条件より、 $\pm SdT \pm Vdp$ が再現される (符号までは不明)。ここで、独立変数が (T, p) であることに気づくはずだが、たとえ気づかずとも、 U, F, H, G のどの恒等式か程度の目星はつく。少なくとも 4 本全てを書き下す手間は避けられる。

^{†482} [繰り返すが] エントロピーは測りにくく不便である。熱力学の状態変数は、たった 2 つが独立かつ任意という特長にすぎれば、 S は消去できるのではないか。そのための道具 (2.16) はすでに整っている。このように考えて、定容過程における圧力の温度変化率という、身近かつ扱いやすい状態変数に置き換えたのである。

^{†483} だからこそ、準静的かつ“可逆的”なのである。Maxwell の関係式を使うからである (要復習)。

^{†484} [自由エネルギーと自由エンタルピー] (2.16) の起源は何であったか。またしても、 $G = H - TS$ であった。なお、 $V = V(T, p)$ において導出を進めたならば (やってみよ)、(2.16) ではなく (2.14) を用いることとなる。やはり、 F と G の定義への有益な何かを予感させる。

^{†485} たとえば、理想気体ならば mR が正値をとることは自明である。

^{†486} [発展] 一般に、右辺が正値であることを証明するには、熱力学不等式 (thermodynamical inequality) に頼ることが有効である。

^{†487} 同様に、一般に定圧比熱の方が定容比熱よりも大きい ($c_P > c_V$)。

^{†488} 固体や液体では、定容熱容量 C_V を直接測定することは困難極まりない。なぜか。体積が瞬時に変化し、瞬時に回復するからである。無限大の速度で膨張および収縮するというイメージが対応する。それゆえ、まず C_P を測定してから、(3.29) の右辺の計算をとおして、 C_V を計算するのである。この意味で、(3.29) は極めて有用な道具といえる。

なお, 脚注にスマートな導出方法も示しておこう^{†489}.

問題 22. 準静的な可逆過程を考える.

(i) 熱容量 C の絶対温度 T と可逆過程におけるエントロピー S による表現 (3.60)(3.61) を導け^{†490}.

(ii) 偏微分公式 (3.69)(3.70), および, (3.71) を導け.

(iii) Maxwell の関係式を利用して, Mayer の関係式 (3.29) を導け^{†491}.

問題 23. 準静的な可逆過程において成立する次式をそれぞれ示せ.

$$C_P \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = C_V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S \quad (3.74)$$

$$T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V + C_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = 0 \quad (3.75)$$

問題 24. 準静的過程に対する熱力学第一法則 (3.30) を, 次の形に変形せよ^{†492†493}.

$$d'Q = C_V dT + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] dV = C_V dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV \quad (3.76)$$

^{†489} 第3の偏微分公式 (0.55) を既知として用いると (未証明ならば気持ちが悪いと感じるはずであるが), 容易に導かれる:

$$\begin{aligned} C_P - C_V &= T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \right] = T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \right] \\ &= T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \end{aligned} \quad (3.73)$$

最後の等号では, Maxwell の関係式 (2.14) を用いた. これは, 本文で用いた (2.16) とは異なるが, それでも, “自由”エネルギーに頼った点に注目すべきである. 2つ目の等号に至る際に, 第3の偏微分公式 (0.55) を用いた. いずれにせよ, 公式 (0.55) が潜んでいるという意味において, 本質的には全く同じである. むろん, この導出方法も一案にすぎず, 他にも無数にありうる.

^{†490} [意図] この公式は, Mayer の関係式の導出に限らず多用される.

^{†491} この小問の順序に即さなくてもよい. 導出方法は問わない.

^{†492} いうまでもなく, 本式は, 任意の準静的過程において成立する. また, V を固定していないのだから, 定容である必要はない. C_V が現れているからといって定容には限らない (重要. 熱力学 I で何度も注意済).

^{†493} 解けばわかるように, このあたりから, いささかややこしくなり, 熱力学特有の議論と式変形に慣れないかもしれない. しかしながら, 細部に注意を払いながら, 自身の手で1行1行を確認すれば, 一切の困難はない.

[解] 定容熱容量 $C_V(V, T)$ の表式 (3.37) において, 内部エネルギーの独立変数依存性が $U(V, T)$ であることがわかる. そこで, この全微分をとってみる:

$$dU(V, T) = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + C_V dT \quad (3.77)$$

最右辺においては, 定容熱容量の表式 (3.37) を代入した. これを, 熱力学第一法則 (3.30) の右辺第一項に代入すると, 題意 (3.76) の1つ目の等号が示される. その後, エネルギーの方程式 (3.7) を, dV の係数 $[\dots]$ に代入すると, (3.76) 最右辺に至る. [発展] (3.76) から Mayer の関係式が導かれる意図で, これを出題した^{†494}.

問題 25. 準静的な可逆過程において成立する次式をそれぞれ示せ.

$$TdS = C_V dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV \quad (3.81)$$

$$TdS = C_P dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp \quad (3.82)$$

問題 26. 準静的な可逆過程において, 熱容量が一般に満たす関係式を議論する^{†495}.

^{†494} [別解] 複数の解法を挙げた後であるし, 難しいとも思われるので, あえて脚注に示すが, この文字サイズで見づらい者には, 拡大版を配布するので, 金川まで申し出ること (出題範囲外).

[方針と解] すでに, 第一法則 (3.76) への定容熱容量 $C_V(T, V)$ の導入は完了した. つぎに, 定圧熱容量 $C_P(T, p)$ も導入すべきだが, C_P の独立変数依存性をみて, $V = V(T, p)$ の全微分を思い至る. なぜなら, (3.76) から dV を消し去り, かわりに dp を持ち込むためである. 消し去る従属変数の候補は, T と V だが, 熱容量に着目しているのだから, T を消しては元も子もない. さて, 全微分を書き下して, さらに p を固定する (定圧とみなす):

$$dV(T, p)|_p = \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp \right]_p = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT|_p \quad (3.78)$$

つぎに, (3.76) の両辺にも定圧の仮定を課した後に, その最右辺第1項に (3.78) を代入すると,

$$d'Q|_p = \left[C_V + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dT|_p \quad (3.79)$$

をうる. さて, 定圧熱容量 C_P の定義とは,

$$d'Q|_p = C_P(T, p) dT|_p \quad (3.80)$$

であった (この両辺も定圧下で成立することに注意せよ). 以上を組み合わせ整理すると, Mayer の関係式 (3.29) をうる.

^{†495} 2015 年度中間試験で出題した.

(i) 定圧熱容量 C_P と定容熱容量 C_V に対して成立する次式を示せ^{†496}.

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p \quad (3.83)$$

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V \quad (3.84)$$

(ii) 系が次式を満たすとする:

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (3.85)$$

この系の状態方程式が^{†497}, 次式で与えられることを示せ^{†498†499}.

$$p(V, T) = f(V)T + g(V) \quad (3.86)$$

ここに, f と g はともに, V のみに依存する任意関数 (任意変数) である.

[解 (i)] [解法 1] (3.84) についてのみ示す^{†500}. 題意の左辺に定容熱容量の表式 (3.37) を代入し, 偏微分の順序交換^{†501} の後, エネルギー方程式 (3.7) を代

^{†496} [しつこいが再注意] 熱容量 (と比熱) は状態変数であって, 定数とは限らない. ただし, 理想気体の比熱は, ふつう, 定数とみなされる.

^{†497} [この題意は] “偏微分方程式 (3.85) の一般解が” と等価である. [注意] もちろん, 理想気体には限らない状態方程式という意味である. 状態方程式と聞くと, 安直に理想気体を思い浮かべてしまう者も多いので注意を要する. 固体でも液体でも実在気体でも, 状態方程式は存在する. その関数形を求めるのが困難だから, 見かけることが少ないだけなのである.
[ついでながら] 高校物理の教科書では, 「状態方程式」や「気体の状態方程式」とだけ書かれていることが多いので, やはり高校物理の熱力学は忘れるべきといえる. 高校物理を批判したいのではなく, 用語の定義の軽微な差異が致命傷につながりかねないからである.

^{†498} 本設問は, 応用数学 (後半) の守備範囲を物理学や工学へと応用するにあたり, 最も容易かつ基礎的な一例に属する.

^{†499} [再度基礎を強調 (ヒント)] n 階定数係数線形常微分方程式の一般解は, n 個の任意定数 (arbitrary constant) を含む. これに対して, n 階定数係数線形 “偏微分” 方程式の一般解は n 個の任意 “関数 (変数)” を含む. この基礎事項を見落としがちとなる理由の 1 つに, 「偏微分方程式の場合は, 一般解に焦点をあてることが少なく, 初期値境界値問題に興味を寄せる場合が多いから」が挙げられるだろう (本当か. 他科目を振り返ってみよ).

^{†500} (3.83) の証明方針は全く同様である. (解法 1) としてはエンタルピー型のエネルギー方程式 (3.22) の最右辺を利用して, (解法 2) としては Maxwell の関係式 (2.16) を代入すればよい.

^{†501} [†311] 2 変数関数の偏微分の順序交換は, 2 通りの偏導関数が偏微分の順序によらず存在し, かつ, それらがともに連続関数であるときに許された.

入し^{†502}, 右辺へと至る方法:

$$\begin{aligned}
 (\text{左辺}) &= \left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = \frac{\partial}{\partial V} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \right]_T = \frac{\partial}{\partial T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right]_V \\
 &\quad \underbrace{\hspace{10em}}_{(3.37) \text{ を代入}} \quad \underbrace{\hspace{10em}}_{\text{順序交換 (添え字注意)}} \\
 &= \frac{\partial}{\partial T} \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right]_V = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V + T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = (\text{右辺})
 \end{aligned} \tag{3.87}$$

[解法 2]^{†503} 定容熱容量のエントロピーによる表現 (3.61) を代入し, 偏微分の順序交換を経て, Maxwell の関係式 (2.14) を代入し, 左辺に至る方法:

$$\begin{aligned}
 (\text{左辺}) &= \frac{\partial}{\partial V} \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \right]_T = T \frac{\partial}{\partial V} \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \right]_T \\
 &= T \frac{\partial}{\partial T} \left[\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \right]_V = T \frac{\partial}{\partial T} \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \right]_V = (\text{右辺})
 \end{aligned} \tag{3.88}$$

2 つ目の等号で, 温度 T が偏微分記号の外に出たのは, T 固定の偏微分操作だからである (添え字に注意)^{†504}.

[解 (ii)] 題意より, 圧力 p に対する状態方程式の表現が問われているのだから, (3.84) に (3.85) を代入して, $T \neq 0$ を考慮すると, 2 階線形偏微分方程式

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V = 0 \tag{3.89}$$

をうる. ここから出発する. まず, 両辺を, T で 1 回不定積分しよう:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = f(V) \tag{3.90}$$

V 固定のもとでの T 積分であるがゆえに, 右辺は任意定数ではなく V の

^{†502} [重要] “エネルギー” 方程式 (3.7) の導出の出発点は, 自由エネルギー F の保存則 (1.14) から導かれる式 (1.17) であった. さらに, F の保存則から導かれる Maxwell の関係式 (2.14) をも用いたことも重要である. すなわち, 全てが自由 “エネルギー” の定義に起源をおいており, やはり F への意味と必然性を感じないだろうか.

[さらに] (3.83) の証明時に用いる, “エンタルピー” 型のエネルギー方程式 (3.7) は, (2.16) すなわち自由 “エンタルピー” の定義から導かれたことを思い返すと, G にも意味を感じる.

^{†503} これら以外にも, 右辺側から左辺側に至る方法も考えられる.

^{†504} 確かめよ. 案外, 間違える者が多い (馬鹿にできない). V と T を混同する誤答が多い.

任意関数となる^{†505}. もう 1 回, T で不定積分すると, 題意をうる^{†506†507}:

$$p(V, T) = \int f(V) dT + G(V) = f(V) \int dT + G(V) = f(V)T + g(V) \quad (3.91)$$

ここに, f, g, G は全て V の任意関数であって, 最右辺で G を g に置き換えたのは, 第 1 項の T の不定積分の計算時に生ずる積分定数を G に吸収し, 改めて g とおいただけのことである^{†508}. “2 階” 偏微分方程式であるから, 一般解には “2 個” の任意関数が含まれる^{†509}.

^{†505} [重要] この考え方は, 覚える (あるいは理解する) というよりも, 実際にその場その場で, 一般解の両辺を偏微分して, 偏微分方程式を満たすか否かを確認すべき操作に属する. その方が手取り早く, 逐一の確認をとおして, 理解も進む.

^{†506} 丁寧に確認する事が習慣付いていれば, 何の困難もない高校数学レベルといえるが, 驚くほどに間違える者が多い. このような 2 変数関数の積分計算を決して馬鹿にすべきではない. 式変形でも, 議論の展開においても, 細部に渡って注意を払うことを習慣づけてほしい. 簡単と思わず, 等号のひとつひとつを丁寧に確かめることが重要である.

^{†507} ついでながら, 定容熱容量が満たす関数形, すなわち一般解は, $C_V = K(T)$ である (K は T の任意関数). これも, 当然と思わずに確かめよ.

^{†508} [重要: 数学基礎事項 (解析学 III と応用数学)] 微分方程式の一般解 (general solution) と特解 (特殊解: particular solution) の違いを理解しているだろうか. 理解していない者は, たとえば,

$$p = V, \quad p = C_1, \quad p = C_2 T, \quad (C_1 \text{ と } C_2 \text{ は任意定数}) \quad (3.92)$$

などの解も微分方程式 (3.89) を満たすではないか, これも一般解といえるのではないかと疑問視するだろう. たしかに, (3.92) はいずれも (3.89) を満足するので (確かめよ), (3.89) の解には違いない. しかしながら, これは一般解ではなくて, 無数にある特解のうちの一つである. 解 (3.92) ならば微分方程式 (3.89) を満たすが, その逆は成立しないことに注意を要する. 微分方程式の一般解とは, 解に含まれる任意性 (常微分方程式の場合の任意定数や偏微分方程式の場合の任意関数) に何を指定しても, なお, 解であり続けるような解を指す. だからこそ, 偏微分方程式の一般解には, V と T への依存性が, 一般解の中に任意性として含まれているのである. 1 つの微分方程式を満たす特殊解は無数に存在するが, 一般解は 1 つしか対応しない.

^{†509} 微分方程式を “2 回” 積分するのだから, “2 個” の任意性が含まれる. また, “2 変数” 関数を “1 変数” T で積分するのだから, 任意関数は “2 - 1 = 1 変数” 関数である.

§ 3.3 Joule–Thomson 効果 [やや発展]

空気を冷やすことは、温めることに比べて、極めて難しい。これは、たき火という古典的な方法、クーラーや冷凍庫といった現代的デバイスを思い浮かべるまでもなく、経験的にわかることともいえる。ここでは、気体がいかなる条件下で冷却されるのかを調べる。

§ 3.3.1 Joule–Thomson 係数の導出

ジュール・トムソン効果 (Joule–Thomson effect) を具体的に紹介する前に^{†510}, これを記述する新しい状態変数として, **Joule–Thomson 係数** (以下, JT 係数と略す) を定義する^{†511}:

$$\mu \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H \quad (3.93)$$

結果から先に述べる。これは、つぎのように変形することができる^{†512}:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = -\frac{1}{C_P} \left[V + T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \right] = \frac{1}{C_P} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right] \quad (3.94)$$

最右辺に至る際には、これまでと同様に、Maxwell の関係式 (2.16) を使い^{†513}, エントロピーを消去した^{†514}。

JT 係数の表式 (3.94) の導出はたやすい。定圧熱容量 $C_P = (\partial H / \partial T)_p$ [式 (3.42)] と JT 係数 $\mu = (\partial T / \partial p)_H$ が共通して 3 変数 (H, T, p) を論じている。これに気づくことが本質である^{†515}。なぜならば、気づけたならば、自然と、第 2 の偏

^{†510} 先に物理的意味を知りたいと望むかもしれないが、一般関係式の導出は、これで最後であるので、慣れているうちに一気に導いてしまおうという思惑である。さらにいえば、物理学とは、本来は、現象を記述する方程式や解を導いてから (あるいは、実験結果を取得してから)、その意味を考察するのが常套である。

^{†511} JT 係数の定義を覚える必要はない (重要でないという意味ではない)。変数の定義や用語を記憶することよりも、形をみたときに物理的意味が説明できて、適切な式変形ができることが重要である。なお、次節 § 4 で現れる化学ポテンシャルは、慣例上、記号 μ を使うことが多いが、混同の心配はないであろう。

^{†512} [予測法] (i) $(\partial S / \partial p)_T$ を見て、 $\pm(\partial V / \partial T)_p$ への書き換えを予測する (符号未確定); (ii) 独立変数は (p, T) ゆえに、熱力学ポテンシャル $G(p, T)$ が対応する; (iii) G の恒等式を書き下す。

^{†513} つまり、自由エンタルピー G の定義とその保存則 (2.10) に起源をおく。

^{†514} [再強調] 繰り返すが、この動機は、エントロピーは測りづらく、可能ならば消したいからである。

^{†515} これは、決して、たまたま眺めていて気づく力を指すのではない。日頃から、各状態変数の定義

微分公式の循環公式 (0.54) を書き下しているはずだからである^{†516}:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \left(\frac{\partial p}{\partial H}\right)_T \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = -1 \quad (3.95)$$

左辺の1つ目, 3つ目の偏導関数が, それぞれ, JT 係数, 定圧熱容量であることに速やかに気づいて, 書き換える:

$$\mu C_P \left(\frac{\partial p}{\partial H}\right)_T = -1 \quad (3.96)$$

両辺に $(\partial H/\partial p)_T$ を掛けて, 第1の偏微分公式の相反公式 (0.53)^{†517}を用いると,

$$\mu = -\frac{1}{C_P} \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \quad (3.98)$$

の形をうる. 最後に, エンタルピーに対するエネルギーの方程式 (3.22)^{†518}を右辺に代入して整理すると, JT 係数 (3.94) の最右辺をうる^{†519†520}.

をよく眺めて, その意味するところをまとめる中で, 自然と気付けるようになる力を指す.

^{†516} 右辺の負号に注意せよ.

^{†517} 1 変数関数の逆関数の導関数公式 (0.40) の2変数関数版に相当する:

$$1 \text{ 変数関数: } \frac{dy}{dx} \frac{dx}{dy} = 1, \quad 2 \text{ 変数関数: } \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = 1 \quad (3.97)$$

^{†518} [問題 15 の解答] 準静的な可逆過程において成立するエンタルピー型の第一法則

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

の両辺を dp でわると

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{\spadesuit} = T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{\spadesuit} + p \quad (3.99)$$

となる. 任意に選べる2つの独立変数のうち, 1つ目が p で, 2つ目は $\spadesuit$ だが, 好きに (任意に) 選んでよいのだから, 題意を考えて, 添え字 T を見て, $\spadesuit = T$ と温度にする. [補足] 勝手においてよいのかと, 違和感を感じるだろうが, よいのである (熱力学で用いる数学操作が, 他の力学とは大きくかけ離れている点も, このあたりといえる).

^{†519} この導き方では, エントロピーは現れなかったようにみえるが, (3.22) の導出過程を振り返れば, エントロピーが現れないのではなく, エントロピーをすでに消していたことに気づくだろう.

^{†520} ^{†519} の一方で, いかにエントロピーから避けながら, 数式を導くかを検討することも重要である. 今回の場合, C_P と μ の定義を眺めれば, どこにも S など現れていないことに気づく. 意識的に S を扱う困難から避けるのである.

§ 3.3.2 [発展] JT 係数の別導出法

エンタルピー H に対する熱力学恒等式 (1.22)

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

をみて, わかりにくいエントロピー S を消そうと思い至る. S の独立変数依存性が難題といえるが, いま (H, T, p) の関係が望まれていることを思い起こし, さらに, μ の定義より, H を最後に一定とおくことを見据えれば, $dS(T, p)$ とおくのが自然といえる:

$$dS(T, p) = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp \quad (3.100)$$

式 (3.100) を式 (1.22) の右辺第 1 項に代入すると

$$dH = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left[V + T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T\right] dp = C_P dT + \left[V + T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T\right] dp \quad (3.101)$$

となるが^{†521}, 等エンタルピー過程に着目したいのだから, 左辺 dH をゼロとおく:

$$0 = \left\{ C_P dT + \left[V + T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T\right] dp \right\}_H \quad (3.102)$$

ここで, 両辺を H を固定しながら dp でわると, $(\partial T / \partial p)_H$ が現れ, (3.94) に至る:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\frac{1}{C_P} \left[V + T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T\right] \quad (3.103)$$

問題 27. Joule–Thomson 係数 (3.94) を導け. 導出法は問わない^{†522}.

§ 3.3.3 Joule–Thomson 実験——冷却と逆転温度

JT 係数の定義の形 (3.94) から, 等エンタルピー過程における圧力変化に伴う温度変化 “率” を表すことがわかるだろう. とはいえ, 等エンタルピー過程とだけいわれても, 何のことか, イメージが付くはずもない. 実は, 絞りという工学上重要

^{†521} 定圧熱容量のエントロピーによる表現 (3.60) を用いた.

^{†522} ポイントは, 定圧熱容量 C_P と JT 係数 μ をいかに抽出するかにある. そのような 3 つの状態変数の選び方を考えてみよ. 上述の方法以外にも, 検討してみよ.

な過程が、等エンタルピー過程に対応する。

熱力学 I で学んだように、Joule の実験を改良し、過程を準静的に進めることに成功したものが Joule–Thomson 実験であり、Joule–Thomson 効果^{†523†524}を発見し

^{†523} [応用] クーラーの中から聞こえる“シューツ”という音が、JT 効果に対応する[“ブーン”という、コンプレッサーの動作音(気体の断熱圧縮)ではない]。細管をとおして、圧縮された気体を、低圧側に噴き出しており、気体の冷却(冷風)を実現している。

^{†524} [応用] 日常に例えても、たとえば、たき火のように、物質を温めるのは容易である一方で、冷やす方法——クーラーや冷凍庫——は近代的すなわち困難といえる。それゆえ、JT 効果を冷却技術へと応用を目指すのならば、逆転温度が可能な限り高い物質を使うことが有利といえる(少なくとも、常温以上でないと、空調には使えない)。クーラーや冷蔵庫の冷媒は、諸君も周知のように、フロンなどが用いられている。

た. 実施された実験の詳細は脚注に述べる^{†525†526†527†528†529}.

実験結果を T - p 線図に描こう. 等エンタルピー過程ゆえに, H を一つ指定すれば一つの曲線が対応する. 実存気体に対して, この概略図を示す (板書). 過程は,

^{†525} [Joule-Thomson の実験 (1) 動機] Joule の実験 (^{†387}) において, 内部エネルギーの変化が検出されなかったのはなぜか. 系が “大きな” 断熱材という外界で覆われていたからである. 言い換えれば, 外界が無限大の熱容量をもつ熱浴 (heat bath) であったがゆえに, 容器内の空気からみれば, 空気の質量などゼロに等しく, それゆえ, わずかな温度変化が計測できなかったのである. さらに, 過程のはじめと終わりだけは, それぞれ熱平衡状態にあるものの, 過程の途中は準静的ではない (もちろん可逆でもない). 一瞬で気体が広がってしまうがゆえに, 数式表現が困難である. これらの欠点を打破すべきである.

^{†526} [^{†525} (2) 絞り (throttling) 実験 (図は適宜板書)] 断熱材で作られた管の真ん中に, 木綿やフェルトなどで出来た, 気体が通過可能な断熱的な栓 (細孔栓: pore valve) を詰める. 栓の左を領域 A, 右を領域 B とし, 栓の右端になめらかに動くピストン B を置く. 領域 A に体積 V_A の多量の気体を詰める. これは, 理想気体でなくてもよく, 実存気体で構わない. 気体を詰めたとき, 領域 A も B も, 熱平衡状態にある. ピストン A を用いて, 領域 A の気体を押し込み, 準静的に圧縮してゆくと, 気体は栓をとおりながら領域 B へと移動し, 準静的に膨張してゆく. 領域 A の気体が領域 B に全て移動し, そこで, 熱平衡状態に至った.

^{†527} [^{†525} (3) 圧力・体積・温度] 基礎的な状態変数の変化を考えよう. 気体は膨張するのだから, $V_A < V_B$ である. 栓の存在が邪魔をして, 気体は流れにくくなるので, ピストン A が気体を押す (流す) 力の大きさの方が, ピストン B が (流れて来る) 気体を支える力の大きさよりも大きい. したがって, $p_A > p_B$ である. 栓のおかげで, 無限にゆっくりと気体を流すことができ, Joule の実験の欠点を補える. 両ピストンに課す力は一定であり, 力のつりあい成立する. それゆえ, 圧力が一定値をとる準静的過程となる (一般の準静的過程では, 圧力は一定ではない). 温度はどうなるのか.

^{†528} [^{†525} (4) 定式化と等エンタルピー] 熱平衡状態にあるのだから, 熱力学が使えて, 熱力学第一法則を立てる. ポイントは以下のとおりである: (i) 外界と系の間, また, A と B の間での熱のやりとりはない; (ii) 内部エネルギーの変化は $\Delta U = U_B - U_A$ である; (iii) 外界は系に仕事をす, すなわち, 一定圧力 p_A で V_A を押し込むのだから, ピストン (外界) が領域 A (系) にする準静的仕事は,

$$W_A = \int_0^{V_A} p_A dV = p_A V_A \quad (3.104)$$

となる (準静的過程とは, 一般には, 圧力一定を意味しない). 領域 B が外界にする準静的仕事は,

$$W_B = \int_0^{V_B} p_B dV = p_B V_B \quad (3.105)$$

したがって, 系が外界にする仕事 $W = W_B - W_A$ と, 内部エネルギーの変化を用いて,

$$\Delta U = -W = W_A - W_B = p_A V_A - p_B V_B \quad (3.106)$$

となるがゆえに, 等エンタルピー過程であることがわかる:

$$H_B = U_B + p_B V_B = U_A + p_A V_A = H_A \quad (3.107)$$

このとき, 膨張に要する仕事 W の分だけ, 内部エネルギーは減少する ($U_A > U_B$). [問] 気体が理想気体であって, 温度変化がゼロならば, $p_A V_A = p_B V_B$ ゆえに, $U_A = U_B$ となることを, Joule の法則を用いて示せ.

^{†529} [^{†525} (5) 発展] 多くの気体は, 室温で冷却効果がある. これを利用して, 気体を冷却し液化する

圧力が減少する方向へと進行することがわかる。はじめは JT 係数が負値であり、このとき、圧力低下に伴って温度は上昇する。極値を超えると、JT 係数が正値となり、このとき、圧力低下に伴って温度も低下する (冷却条件)^{†530}。したがって、冷却条件は、JT 係数 μ の分子が正のときである^{†531}：

$$\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p > \frac{1}{T} \quad (3.108)$$

JT 係数は、圧力低下に伴い、負値から正値へと切り替わる。JT 係数がゼロとなる温度を逆転温度 T_{inv} といい、次式で与えられる：

$$T_{\text{inv}} = V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p \quad (3.109)$$

逆転温度以下で実験を行うと、気体の温度は低下する。これが Joule–Thomson 効果である。JT 効果は、準静的ではあるが不可逆的に進む過程である^{†532}。

基礎 13. 理想気体ならば、つねに $\mu = 0$ となることを確かめよ^{†533}。

ことができる。しかしながら、水素 (200 K) やヘリウム (100 K) の逆転温度は、気温以下であるから、室温で膨張すると、温度上昇を招く。これらは、断熱膨張による液化が難しいといわれている。ヘリウムの液化に成功したのは、1908 年の Kamerling–Onnes の成果である。これが、超流動 (superfluidity) や超伝導 (superconductivity) の研究に火を付けた。[参考] なっとくする演習・熱力学, pp. 89–90, 199–201.

^{†530} 温度が圧力によって変化することは、当たり前と思うかもしれないが、重要である。

^{†531} 当たり前ではあるが、熱容量は、つねに正値をとる。

^{†532} 一般に、準静的と可逆的は同値ではないと述べた。JT 効果は、この反例の一つであって、われわれ工学系に身近な例でもある。

^{†533} すなわち、理想気体においては、冷却は起こらず、逆転温度は対応しない。

§ 4 化学ポテンシャルと開いた系

これまでは^{†534}, ピストンに密閉されたガスなどを, 熱力学の系として例示してきた. そこでは, 系を構成する物質の質量を一定とみなした. しかしながら, 過程の進行に伴って, 普通は質量も変化する. では, 質量の変化の「強さ (強度)」とはいかほどか. これを教えてくれる状態変数こそが, 化学ポテンシャルとよばれる, 熱力学^{†535}で最後に登場する変数なのである.

本講義の以降の全ての部分では, 特段の注意がない限り, 質量が変化する系, 言い換えれば, 化学ポテンシャルを考慮する系を扱う^{†536}.

§ 4.1 基礎知識——分子と成分と相

質量が変化する系とは, 一体どのようなものなのかが, まず気になるかもしれない. しかしながら, その理解のためには, 以下で多用する高校化学や熱力学 I の序盤で学んだ知識や用語を知らねばならない. また, 普段慣れ親しんでいない化学用語にも抵抗を感じるだろう^{†537}. そこで躓かないように, まずは復習から始め, 用語を 1 つ 1 つ丁寧に導入してゆこう.

§ 4.1.1 物質 (material) と分子 (molecule)

(熱力学の) 系を構成する「モノ」を, 物質とよぼう. いかなる物質も分子から構成されるので^{†538}, 物質は分子の集合体であると考えてもよい^{†539}.

例 1. 酸素ポンベを考える. ポンベ周りの空気を外界とみなし, ポンベ表面 (の鉄材) を境界とみなすならば, 系はポンベ内の酸素 (あるいは酸素分子 O_2) である.

^{†534} 「とくに熱力学 I においては」というべきであろう.

^{†535} 正確には, 熱力学 I と熱力学 II の講義範囲内に限定している.

^{†536} これから扱う「質量が変化する系」は, これまで扱ってきた「質量が変化しない系」を包含する. 今後の議論において, 質量不変の極限をとればよいからである. したがって, これまでよりも一般的な議論が展開できる.

^{†537} 諸君の多くは, 大学受験以来の 1 年半の間, 化学に (ほとんど) 触れていないはずである.

^{†538} もちろん, もっとミクロに見れば, 分子 (molecule) を構成する原子 (atom) や量子 (quantum) までもが見える. しかし, 本講義の範囲では, 原子や量子に立ち入ることはないので, 分子だけを意識すれば問題ない.

^{†539} 正確にいうと, 金川にも自信がないので, 「考えて “も” よい」と書いた. 熱力学とは, 分子の正体などに迫ることなく, 遠目に (巨視的に) 系を眺めながら, 系の性質を探る学問であって (熱力学 I 講義資料 §2.2.1), 本講義でもその立場をとるが, 必然ではないからである.

§ 4.1.2 成分 (component)

系を構成する物質は分子から構成されると述べた。その分子の種類の個数を、成分とよぼう。 x 種類の分子から構成される系を「 x 成分系」という。

本講義では、1 成分系しか扱わない^{†540}。

例 2. (i) 水は、 H_2O という 1 種類の分子から構成されるので、1 成分系である。

(ii) 酸素 O_2 も 1 成分系である^{†541}。

(iii) 空気は、窒素 N_2 と酸素 O_2 という 2 種類の分子から構成されるので、2 成分系である。

§ 4.1.3 相 (phase)

レストランで提供される氷水 (こおりみず)、つまり、氷が浮いている水を、系として考えてみよう。氷と水は同じ水でありながら、氷水の中で、異なる形態で共存している。このような系は (空間的に) 均質ではない^{†542}。本講義のこれまでの議論は、このような不均質な系ではなくて、ピストンの中に均質に詰められた気体などに限定されてきた。

いまから取り扱う不均質な系において必要となる概念が、相である^{†543}。一言でいえば、不均質な系における、均質な部分 (物質) を相という。

例 3. 氷水を全体としてみれば不均質だけれども、氷と水は、それぞれ均質といえる^{†544}。したがって、氷も水も相である。なお、氷を相 A、水を相 B と名付ければ、各相の違いをわかりやすく区別することができる^{†545}。

^{†540} 多成分系の方がもちろん重要であるが、その拡張は容易であるため、諸君に任せることとする。随時、多成分系の例を脚注で触れてゆくが、本講義を学び終えた後に十分独学可能である。

^{†541} 水は二原子分子 (diatomic molecule) で、酸素は単原子分子 (monatomic molecule) だが、「成分」の議論においては、この差異は問題とならない。

^{†542} 「一様ではない」と言った方がわかりやすいかもしれない

^{†543} 高校化学では「態」と呼んだかもしれないが、やはり定義を更新する。

^{†544} [注意] 厳密性を追求する者は、「氷が水に溶け始めているがゆえに、そもそも、氷水は平衡状態にないのではないか」などと深読みするかもしれないが、そのような反論は受け付けない。レストランのアルバイトが、冷水に氷を準静的に (無限にゆっくり) 投入した瞬間に限れば、系は平衡状態にあるとみなせる。この脚注はボケたつもりでもある。

^{†545} しかし、後述のように、氷を固相、水を液相とよぶことがほとんどである。

§ 4.1.4 固相, 液相, 気相

水という物質は, 氷 (ice), 水 (water), 水蒸気 (water vapor) という 3 つの相をとる^{†546}. 氷を固相, 水を液相, 水蒸気を気相とよぶ^{†547}. 大雑把に言えば, 固相・液相・気相とは, それぞれ, 固体・液体・気体を指すとみなしてよい^{†548†549}.

固相, 液相, 気相は, それぞれ均質な物質である. 水の中で, 固相と液相, 液相と気相, 気相と固相は, それぞれ, 境界をとおして接触している^{†550}.

水は, 氷, 水, 水蒸気という (少なくとも) 3 種類の相を有するが^{†551}, H_2O という 1 種類の分子からなる 1 成分系であることに注意してほしい.

相と成分を混同してはならない^{†552}.

§ 4.1.5 相変化 (phase change)^{†553}

ある相が別の相へと変化する現象を, 相変化という. たとえば, ヤカンの水を加熱すると水蒸気ができること——すなわち蒸発——とは, 相変化の典型例の 1 つ

^{†546} 水以外の物質についても, もちろん同様の議論が成立する.

^{†547} 「水という“物質”」の名称と, 「水という“液相”」の名称を混同してはならない.

^{†548} [厳密には] 相とは, 決して, 固体・液体・気体を区別するための概念ではなくて, 不均質な系における, 均質な各部分を区別するための概念である. したがって, たとえ同じ分子からなる固体であっても, その濃度や結晶構造によって, 異なる相 (すなわち異なる性質) を有する場合がある. しかし, 本講義の範囲内においては, 固体・液体・気体をそれぞれ固相・液相・気相とみなしても, 大きな間違いに陥ることはないであろう.

^{†549} [(例) 氷の相] 氷は 10 種類弱の異なる相を有することが知られている. -50°C の冷凍庫で作られたガチガチの氷 A と, -10°C の冷凍庫で作られた融けかけの氷 B の性質が違ふことは言うまでもない. 氷 A と氷 B を液相の水に入れたとき, 氷 B は氷 A よりも速やかに融けてしまう (融解).

^{†550} この「境界」とは, 決して, 系と外界の間の『境界』ではなく, 相 A と相 B の間の「境界」である. 系を構成する物質が相 A と相 B に分けられるとするとき, 相 A と相 B の間に「境界 AB」が存在するだけでなく, 系と外界の間に, すなわち系の外側に, 「境界_{系・外界}」も存在する. こう書くとややこしいと思うだろうが, その都度境界に名前を付ければ混同の心配はない.

^{†551} [発展] “少なくとも”と防御したのは, ^{†549} のとおり, 氷には少なくとも 10 個弱の異なる相が存在するからである.

^{†552} [注意] 相の個数と成分の個数は独立である.

^{†553} 相転移ということもある. 英訳は同様である.

である^{†554†555}. 現時点では, 「相変化」という用語さえ知っておればよい^{†556}.

例 4. 30°C の真夏日に飲む氷水の例でいえば, 氷 (固相) はどんどん融け, 水 (液相) に形を変えてゆき, やがて全てが水となる. この系は, 融解という相変化を伴う系に他ならない^{†557}.

例 5. 逆に, 氷水全体を -20°C の冷凍庫に入れよう. すると, 氷の周りの水がどんどん凍ってゆき, やがて全てが氷となる. これは, 凝固という相変化を伴う系である.

§ 4.1.6 Avogadro 数——化学の復習^{†558}

諸概念の導入は一段落したので, 高校の理論化学の復習に移ろう.

系を構成する物質の量を, その名のとおりに, 物質質量 (モル数) という. 記号 n で表し, 次元は [mol] である^{†559}.

系を構成する分子の個数を, やはりその名のとおりに, 分子数という. 記号 N で表し^{†560}, 次元は [個] である^{†561}.

§ 4 の冒頭で「物質質量 (モル数) が変化する系を扱う」と述べた. モル数 n が変化するならば, 分子数 N も変化する. しかしながら, 実は, n を決めれば N が 1 対

^{†554} 相変化の代表例を先取りして挙げておこう——液相が気相へと変化する蒸発 (evaporation) もしくは気化, 気相が液相へと変化する凝縮 (condensation), 固相が液相へと変化する融解 (melting) もしくは液化, 液相が固相へと変化する凝固 (freezing) などがある. 高校化学を思い出すことであろう.

^{†555} [例] 真夏日には, アイスcreamを急いで食べねば, あっという間に溶けきってしまう. これは, 強い融解を伴う系に属する.

^{†556} § 6 で相変化に深く踏み込む予定である. 現時点では, 主に脚注に, 相変化に関連する予備知識を述べることにする. 厳密な定義は § 6 で後述する.

^{†557} [言い回しの復習] 過程の前は 2 相系であるが, 過程の後には 1 相系である. なお, この場合, 過程とは融解という相変化を指すと考えてよい. そして, 過程の前後を問わず, 1 成分系でもある.

^{†558} 熱力学 I 講義資料の §3.4 で, 本節の一部を導入済みである (復習せよ).

^{†559} [注意] 質量 [kg] と物質質量 [mol] は, たった 1 文字の違いなので, 細心の注意を払ってほしい. この混同を避ける意味で, 本資料の以降の部分では, 字面を変える意図で, 物質質量と同義の「モル数」 (mole number) を積極的に用いる.

^{†560} このあたりは, 記号の慣習が書物に応じてとくに大きく異なるので注意されたい. また, 分子ではなく粒子, 分子数ではなく粒子数とよぶ書物など, 定義や慣習も千差万別である. しかし, 自身がブレずに「どれか 1 つの定義にしたがえば (あるいは自身で定義すれば)」何ら問題はない.

^{†561} 分子数の次元は, [個] と書いても, [-] すなわち無次元とみなしても, どちらでもよい. 角度の rad が無次元であること——角振動数の次元を rad/s とかいても 1/s と書いても本質的に変わらないこと——と同様といえる.

1 に対応するし、逆もまた然りである。そのからくりは、**Avogadro (アボガドロ)** 数 N_A という^{†562}, n と N を “1 対 1” に関係づけてくれる定数にあった。つまり、

$$\underbrace{N}_{\text{変数}} = \underbrace{n}_{\text{変数}} N_A \quad (4.1)$$

なる関係の成立を思い出してほしい^{†563†564}。ここに、Avogadro 数 N_A は^{†565},

$$N_A \approx 6.02 \times 10^{23} \quad [\text{個/mol}] \quad (4.4)$$

の値を有する、(完全な) 定数であって、物質の種類などに依存しない。

したがって、物質の変化を伴う系を扱う上では、モル数 n か分子数 N のどちらか 1 つだけを変数とみなせばよい^{†566}。本資料では、慣習にならって、モル数 n を変数として用いることとする^{†567}。

「これまで、せっかく質量ベースで議論を進めてきたのに、なぜいきなりモル数ベースに話題転換するのか」と疑問を抱き始めていることだろう^{†568}。理由は明白である。化学反応をも扱いたいからである。さらに、相変化、たとえば蒸発とは、

^{†562} N_A の下添え字の A は “A”vogadro に由来する。

^{†563} 次元からも明らかであろう。

^{†564} [理想気体の状態方程式 (熱力学 I 資料 §3.3 を参照)] 次式の最右辺までを変形せよ:

$$pV = \underbrace{mRT = nR_0T}_{\text{既習 (熱力学 I)}} = \underbrace{\frac{NR_0T}{N_A}}_{\text{新登場}} = NkT \quad (4.2)$$

ここに、 k [J/K] は、**Boltzmann (ボルツマン)** 定数とよばれ、(気体の種類によらず完全な) 定数である:

$$k \equiv \frac{R_0}{N_A} \approx 1.38 \times 10^{-23} \quad [\text{J/K}] \quad (4.3)$$

最右辺の表現や Boltzmann 定数は、統計力学や量子力学で大活躍する。分子までをも眺めたいのならば、常識として知っておくべきである。

^{†565} [記号] 等号 $=$ ではなく近似記号 $\approx$ を用いた。近似記号には、 $\simeq$ や $\sim$ などもあるが、それぞれに厳密な使い分けを求める場合もあるが、本資料では、 $\approx$ のみを用い、近似記号の使い分けには拘らない。

^{†566} [基礎だが重要] N_A が定数だからである。

^{†567} 分子数 N で議論を進める書物もあるが、好みの問題であって、差異は本質ではない。もしも、分子数 N に興味があるならば、モル数 n を求めた後に、 $N = nN_A$ に代入すればよいだけのことである。

^{†568} できることならば、金川も、質量だけで議論をすすめたい。質量とモル数の混在は面倒だからである。

液相から気相へと分子が次々に出てゆく現象に他ならない^{†569}。相変化とは、本質的に分子レベルで生ずる現象であるため、分子のふるまいを基準に議論できるモル数で考えた方が便利なのである^{†570}。

質量とモル数のいずれかで議論するかは、単に利便性の問題だけであって、さほど本質ではない^{†571}。

§ 4.2 開いた系——モル数が変化する系

モル数 (物質質量) が変化する系を、開いた系とよぶ^{†572†573}。開いた系とは具体的にどのようなものなのか。前節で定義したばかりの用語群を用いて、3つの例を眺めよう。

- (i) 物質の出入り (流入・流出)—— 水道管は開いた系の代表例といえる。配水管から水道管へと供給される水は流入であり、水道管の蛇口から出てゆく水は流出である^{†574}。このように、“化学”反応を伴わなくとも、物質の出入りを伴う系は身の回りに溢れている。
- (ii) 相変化—— 気相と液相が気液境界面を挟んで接触している系は、蒸発と凝縮を伴う^{†575}。蒸発とは、液相から気相へと分子が飛び出してゆくことを意味し、凝縮とは、気相から液相へと分子が飛び込んでくることを意味する^{†576}。これ

^{†569} 遠目に眺めていては、もちろん分子の動きなど見えるはずもない。しかしながら、気相と液相の界面に降り立てば、気相から液相へと次々に飛び出してゆく分子の姿を観測できる。

^{†570} 本節の議論は、化学反応を伴う系にも適用できる (後述)。工学応用の観点からは、エンジン内の燃焼 (combustion) や火炎 (flame) の問題や燃料電池 (fuel cell) 内での化学反応が挙げられる。この場合、質量よりもモル数を使う方が、議論が楽になることは言うまでもないであろう。

^{†571} しかしながら、高校の理論化学で登場した多数の煩雑な記号を思い返してもわかるように、ややこしいことには違いない。一旦、ここで全てを整理しておくべきである。

^{†572} 開放系ということもある。これに対して、これまで扱ってきた系を閉じた系という。慣習にならったのだが、この用語の言い回しは、いささかイメージしにくい側面もあるだろう。開いた系とは、外界と系の間で物質の出入りを伴う系と捉えてもよい。閉じた系は物質の出入りを伴わない。

^{†573} 当然ながら、物質質量 [mol] が変われば質量 [kg] も変わる。

^{†574} 水道管でなくとも、ガスタービンのエンジン内の空気の流入出を思い浮かべるとよい。

^{†575} [気液境界面 (gas-liquid interface)] 気相 (系 A) と液相 (系 B) を考えるとき、系 A と系 B の境界を気液 (境) 界面という。

^{†576} このように、たとえ面をとおして接触していても、その面が分子の透過 (物質の移動) を許すものであるならば、蒸発と凝縮によって、物質のやり取りが行われる。面ではなく「膜」ということも多い (§ 5)。

は、分子の移動すなわち出入りに他ならないから、上述の物質の出入りを伴う系 (i) に包含される。

- (iii) 化学反応^{†577}—— たとえ、物質の出入りがなくとも、過程が化学反応を伴うならば、反応の前後において、モル数が(分子数が)変化する。したがって、開いた系の仲間入りである。

§ 4.3 化学ポテンシャル^{†578}

化学ポテンシャル μ を天下りに定義する。次式を丸暗記のこと：

$$\mu \equiv \frac{G}{n} \quad (4.5)$$

ここに、 n はモル数(物質量) [mol] で、 G は自由エンタルピー [J] であった^{†579}。つまり、1 モルあたりの自由エンタルピーが化学ポテンシャル [J/mol] の定義である^{†580}。

「たかが割るだけか」と甘く見た者は、強度変数の神髄を何ら理解していない。定義 (4.5) の本質は、単位モル数あたりの自由エンタルピーを考えることによって、“示量変数の G を強度変数の μ に変換できる”点にあるからである^{†581}。

§ 4.4 Gibbs–Duhem の式

定義 (4.5) をわずかに書き改める：

$$G = \mu n \quad (4.6)$$

^{†577} [代表例] エンジン内の燃焼が挙げられる。[注意] 化学反応とは、分子レベルで生ずるものである。

^{†578} [用語] 化学 “ポテンシャル” は、熱力学 “ポテンシャル” ではない。“ポテンシャル” としての意味合いは異なるが、あまりにも紛らわしいので注意しよう。

^{†579} [疑問] U , F , H ではなく、なぜ G を使うのか。その答えは、少し先で自ずと明らかになる。そして、なぜ化学ポテンシャルの定義が必要なのかの答えも、同時に明らかとなるので、しばし待ってほしい。

^{†580} [疑問] なぜモル数(物質量) n で割るのか。それは、化学変化を想定しているからである。質量 m で割ってはダメというわけではないが、不便に違いない。

^{†581} [復習] 単位質量あたりの容積(比容積) $v \equiv V/m$ [m³/kg] や単位質量あたりの内部エネルギー(比内部エネルギー) $u \equiv U/m$ [J/kg] などの “比” 状態量は全て強度変数であった。ここに、容積 V [m³] や内部エネルギー U [J] は、もちろん示量変数である。示量変数を質量や物質量(モル数) で割ると、強度変数に変換できたことを思い返そう。

両辺の微小量を考える (微分する)^{†582}:

$$dG = \mu dn + nd\mu \quad (4.7)$$

ここで, モル数 n が不変の場合を考える^{†583}:

$$\underbrace{dG|_n}_{n \text{ 固定を明示}} = (\mu \underbrace{dn}_{\text{ゼロ}} + nd\mu)|_n = nd\mu \quad (4.8)$$

さて, 少々書き下してもらった, G の保存則 (熱力学恒等式)(1.28) を思い返そう:

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

上式 (1.28) は, 閉じた系すなわちモル数が不変の場合を対象とするものであった。それゆえ, (1.28) は, 左辺を $dG = dG|_n$ と書き改めることができ,

$$dG|_n = Vdp - SdT \quad (4.9)$$

と書くことができる。

(4.8) の左辺と (4.9) の左辺は等しいことに気づき, 次式を得る:

$$nd\mu = Vdp - SdT \quad (4.10)$$

これを, **Gibbs–Duhem** (ギブス・デュエム) の式という^{†584}。式の構造と意味するところを以下に列挙しよう:

- (i) これまで通り, 過程が準静的かつ可逆的に進むという仮定の下で導かれた。
- (ii) 各項が “示量変数と強度変数の微小変化の積” である^{†585}。たとえば, 右辺第 1 項の Vdp は, 示量変数の体積 V と強度変数の圧力の微小変化 dp の積である。

^{†582} [厳密には] 2 変数関数 $G = \mu n = G(\mu, n)$ の全微分 $dG(\mu, n)$ を取ると考えればよい。

^{†583} これは, $n = \text{const.}$ あるいは $dn = 0$ を意味し, 閉じた系への極限を考えることに他ならない。

^{†584} [問] 閉じた系, 開いた系を問わず成立する。なぜか。[解答例] n 固定を含まない, すでに, モル数一定の束縛を離れているから。

^{†585} [復習] 左辺の $nd\mu$ は, 示量変数のモル数 n と, 強度変数の化学ポテンシャルの微小変化 $d\mu$ の積であることを強調する。

- (iii) 両辺の各項は、エネルギーの次元 [J] を有する (確かめよ)^{†586}.
- (iv) しかし, U, F, H, G などのエネルギー (さらにいえば, 熱力学ポテンシャル) 自体は, どこにも含まない.
- (v) 右辺の dp と dT を眺めると, 左辺の μ の自然な独立変数の選び方が $\mu(T, p)$ であるように思えてくる^{†587}.
- (vi) 「3つの強度変数 p, T, μ がそれぞれ独立に変化することは許されない」ことを教えてくれている^{†588}.

問題 28. 準静的な可逆過程において成立する式 (4.10) を導け^{†589}.

問題 29. 準静的な可逆過程において成立する次式を導け.

[ヒント] 式 (4.10) において, 独立変数依存性を $\mu(T, p)$ とみなす^{†590†591}.

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = \frac{V}{n}, \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -\frac{S}{n} \quad (4.12)$$

^{†586} pV と TS に加えて, μn も [J] の次元であることを記憶せよ.

^{†587} [発展] これは, 共存曲線や Clausius–Clapeyron 式の議論 (§ 6) において深入りする.

^{†588} [詳しくいう] たとえば, 左辺の μ が変化するならば (すなわち $d\mu$ がある値をとるならば), その変化分を, 右辺の dp と dT の 2 つがきちんと受け止めてあげねばならない. すなわち, 化学ポテンシャル, 圧力, 温度の 3 つが好き勝手に (独立に) 変化することは許されない. たとえば, 右辺の圧力と温度の 2 つが好き放題に暴れても, その変化の全てを, 左辺の化学ポテンシャル (の変化) が全て受け止めてくれるのならば, そのような過程はもちろん実現できる.

^{†589} 高確率でどこかで出題する. なぜなら, 本文 (i)–(vi) を読めばわかるように, 重要極まりないからである.

^{†590} [単位モル数あたり] 式 (4.10) の両辺を, モル数 $n (\neq 0)$ でわると,

$$d\mu = \frac{V}{n}dp - \frac{S}{n}dT = \hat{v}dp - \hat{s}dT \quad (4.11)$$

ともかける. ここに, $\hat{v} \equiv V/n$ [m^3/mol] はモル比容積 (単位モル数あたりの容積), $\hat{s} \equiv S/n$ [$\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$] はモル比エントロピー (単位モル数あたりのエントロピー) である.

^{†591} [†590 の補足] 比容積 v [m^3/kg] とは単位質量あたりの容積であった. これと区別すべく, モル比容積 $\hat{v}$ [m^3/mol] という用語を導入し, 記号も差別化を図った. しかし, 必然性はないし, 必ずしも一般的な表現でもない. その都度「単位 ♣♣ あたりの容積」とよぶ方が, 長ったらしく感じるけれども, 混同の恐れはないであろう.

[なお] 比容積もモル比容積も, 示量変数ではなく, 強度変数である (確かめよ).

[ついでながら] 不慣れなモル数の登場に恐れる必要はなく, これまで通り, 単に, (i) 各記号の次元は何か, (ii) 左辺と右辺の次元が一致しているのか, という地道な作業のみを素直に実行すればよい.

§ 4.5 開いた系の熱力学恒等式——2変数関数から3変数関数へ

Gibbs–Duhem の式 (4.10) は、4 個の熱力学ポテンシャルに対する熱力学恒等式とは位置付けが異なる^{†592†593}。ここで、開いた系に拡張された熱力学恒等式を導こう。

§ 4.5.1 G の保存則 (熱力学恒等式)

(4.10) の右辺で与えられる $nd\mu$ を、(4.7) の右辺第 2 項に代入する：

$$dG \underbrace{=}_{(4.7)} nd\mu + \mu dn = \underbrace{-SdT + Vdp}_{(4.10) \text{ 右辺}} + \underbrace{\mu dn}_{\text{開いた系}} \quad (4.13)$$

これが、開いた系に拡張された G に対する熱力学恒等式 (G 保存則) である。“閉じた系”の恒等式 (1.28) との差異は、右辺第 3 項 μdn の有無だけであって^{†594}、 μdn の存在こそが開いた系を考えるということなのである^{†595}。

(4.13) 最右辺に“3 つ”の項が存在する。すなわち、 G は“**3 変数**”関数に拡張されている。3 つの独立変数の選び方はもちろん自由であるが、右辺の dT , dp , dn に着目すると、自然な独立変数は (T, p, n) とみなせる^{†596}。そこで、3 変数関数の全微分 $dG(T, p, n)$ を書き下してみよう^{†597}：

$$dG(T, p, n) = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T, p} dn \quad (4.14)$$

^{†592} なぜか。どこにも G などのエネルギーを含まないからである。

^{†593} [用語・復習 (§ 1)] 熱力学恒等式とは、微分形のエネルギー保存則を表す数式であった。ただし、必ずしもこの用語を使わなくともよい。

^{†594} こう言われると、 μdn の物理的意味が気になるだろうが、それは後述する。まずは、4 本の熱力学恒等式を拡張するための式変形に集中する。

^{†595} [閉じた系への帰着] モル数一定、すなわち、 $dn = 0$ ならば、(4.13) は閉じた系の恒等式 (1.28) に帰着する。

^{†596} [復習・用語] 自然な独立変数とは、そのエネルギーが熱力学ポテンシャルとみなせるような独立変数であって、一意に定まる。

^{†597} [記号] 偏導関数の添え字の個数が 2 つになったが、これまで通り、これらの 2 変数を固定するという意味である。

[重要・基礎 (解析学 II)] 3 変数関数 $f(x, y, z)$ の偏導関数 $\partial f / \partial x$ の定義式を書け。それを眺めて、たしかに y と z が“固定”されていることを理解せよ。

§ 4.5.2 μ を G から求める式

恒等式 (4.13) の左辺も $dG(T, p, n)$ とみなす. すると, (4.13) の右辺と (4.14) の右辺が等号で結ばれる^{†598}. 任意な dT , dp , dn の係数がそれぞれ等しくなければならぬがゆえに^{†599}, 化学ポテンシャル μ は

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T, p} = \underbrace{\mu(T, p, n)}_{3 \text{ 変数関数}} \quad (4.15)$$

のように, 熱力学ポテンシャル G の偏微分演算から与えてくれる^{†600†601}.

同時に, エントロピー $S(T, p, n)$ と容積 $V(T, p, n)$ も, 熱力学ポテンシャル $G(T, p, n)$ から導かれる^{†602}:

$$S(T, p, n) = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{n, p}, \quad V(T, p, n) = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{n, T} \quad (4.16)$$

§ 4.5.3 H, F, U に対する熱力学恒等式

G, H, F の定義式に立ち戻れば, 順次, 開いた系に拡張された熱力学恒等式群を導くことができる. これまで通り, 迷うことなく, (i) 定義式の微分と (ii) エネルギーの保存則を組み合わせればよい. 具体的な処方箋を示す前に, 結果を列挙して

^{†598} 前章までと同様の理屈である.

^{†599} 「(4.13) の右辺と (4.14) の右辺が等号で結ばれる」とは, 「 dT , dp , dn についての恒等式である」と言い換えられる.

^{†600} 多くの実験は等温定圧下でなされるがゆえに, 温度 T と圧力 p を固定することは容易といえる. したがって, 偏導関数 $(\partial G / \partial n)_{T, p}$ の計算はたやすいといえるだろう.

^{†601} [例] 水に塩を混ぜるといった実験を行うとしよう. いうまでもなく, 等温かつ定圧という状況が思い浮かぶ.

^{†602} 独立変数に n を含む点, すなわち, G, S, V を 3 変数関数として取り扱わねばならない点以外は, これまでと何ら変わらない.

おこう^{†603}:

$$dG = -SdT + Vdp + \underbrace{\mu dn}_{\text{開いた系}} \quad (4.17)$$

$$dH = TdS + Vdp + \underbrace{\mu dn}_{\text{開いた系}} \quad (4.18)$$

$$dF = -SdT - pdV + \underbrace{\mu dn}_{\text{開いた系}} \quad (4.19)$$

$$dU = TdS - pdV + \underbrace{\mu dn}_{\text{開いた系}} \quad (4.20)$$

いずれも、右辺第3項に μdn が加わっただけである^{†604}。

それぞれの自然な独立変数の選び方、すなわち熱力学ポテンシャルは、

$$G(T, p, n), \quad H(S, p, n), \quad F(T, V, n), \quad U(S, V, n) \quad (4.21)$$

である。化学ポテンシャル μ は、いずれの熱力学ポテンシャルからも導かれる^{†605}:

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T, p} = \left(\frac{\partial H}{\partial n} \right)_{S, p} = \left(\frac{\partial F}{\partial n} \right)_{T, V} = \left(\frac{\partial U}{\partial n} \right)_{S, V} \quad (4.22)$$

問題 30. (4.18)–(4.20) を導け。[略解] (4.18) のみ示す。 G を H に書き換えればよい。あれこれ考えず、定義 $G = H - TS$ の微小変化を考えれば^{†606},

$$dG \stackrel{\text{定義}}{=} dH - TdS - SdT \quad (4.23)$$

となる。一方、 G についての熱力学恒等式は、さきほど導いた

$$dG \stackrel{\text{保存則}}{=} -SdT + Vdp + \mu dn \quad (4.13)$$

^{†603} 折角なので、導出済の G についても併記しておく。

^{†604} 開いた系の恒等式において、 μdn 以外の項は閉じた系に対して既に導いた恒等式と等しい。この事実だけは覚える価値があるといえるだろう。そうすれば、自身で、開いた系の恒等式を導いたときに、そこに含まれかねない計算ミスを自身で正せる。

^{†605} [独立変数に注意せよ] G から導かれるのは $\mu(T, p, n)$ であるが、 H から導かれるのは $\mu(S, p, n)$ である。このように、 G, H, F, U のいずれを用いるかによって、化学ポテンシャルの独立変数が目まぐるしく移り変わる。

^{†606} [言うまでもないが] H, F, G の定義は、開いた系であっても、閉じた系の場合と変わらない。

であった。両式の右辺を眺めると、 $-SdT$ が相殺され、 dH について解けることに気づく。すなわち、 dG の代役としての dH の導入に成功し、(4.18) をうる：

$$dH = TdS + Vdp + \underbrace{\mu dn}_{\text{ここだけ新出}} \quad (4.18)$$

同様の処方箋で、定義 $H = U + pV$ を用いれば (4.18) から (4.20) が導かれるし、 $F = U - TS$ を用いれば (4.20) から (4.19) が導かれる^{†607}。

§ 4.5.4 Maxwell の関係式—— 3 変数関数バージョン^{†608}

Maxwell の関係式 (2.16) が、開いた系バージョン——化学ポテンシャル μ とモル数 n を含んだ形——に拡張されることも予想の範疇である。まず、(4.15)(4.16) を再掲しよう：

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p}, \quad S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{n,p}, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{n,T} \quad (4.24)$$

μ を、 n と p を固定しながら T で偏微分してから、(4.15) を代入し、偏微分の順序交換を行う：

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{n,p} = \underbrace{\frac{\partial}{\partial T} \left[\left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p} \right]_{n,p}}_{\text{添え字 } T \text{ と } p \text{ に注意}} = \underbrace{\frac{\partial}{\partial n} \left[\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{n,p} \right]_{T,p}}_{\text{偏微分の順序交換}} \quad (4.25)$$

一方で、 S を、 T と p を固定しながら n で偏微分する^{†609}：

$$\left(\frac{\partial S}{\partial n} \right)_{T,p} = - \frac{\partial}{\partial n} \left[\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{n,p} \right]_{T,p} \quad (4.26)$$

これは上式 (4.25) 最右辺と等しい。ゆえに、開いた系の Maxwell の関係式の 1 つを

^{†607} [別解] $G = F + pV$ を用いて (4.13) から (4.19) を導いてもよい。

[注意] 以上を、決して暗算などで済まらずに、全てを自身の手で導いて確かめよ。

^{†608} § 2.2.3 の論法に従うこととなる。

^{†609} 動機は明白である。(4.25) の最右辺から予想したのである。

うる^{†610}:

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_{n,p} = -\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{T,p} \quad (4.27)$$

問題 31. 同様の論法によって、残り 2 つの Maxwell の関係式を導け:

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial p}\right)_{n,T} = \left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{T,p} \quad (4.28)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{n,T} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{n,p} \quad (4.29)$$

問題 32. 開いた系の H , F , U についての熱力学恒等式 (4.18)–(4.20) から、それぞれ、つぎの Maxwell 関係式群が導かれることを示せ^{†611}:

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial p}\right)_{n,S} = \left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{S,p}, \quad \left(\frac{\partial\mu}{\partial S}\right)_{n,p} = \left(\frac{\partial T}{\partial n}\right)_{S,p}, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{n,p} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{S,n} \quad (4.30)$$

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial V}\right)_{n,T} = -\left(\frac{\partial p}{\partial n}\right)_{T,V}, \quad \left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_{n,V} = -\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{T,V}, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{n,V} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,n} \quad (4.31)$$

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial V}\right)_{n,S} = -\left(\frac{\partial p}{\partial n}\right)_{S,V}, \quad \left(\frac{\partial\mu}{\partial S}\right)_{n,V} = \left(\frac{\partial T}{\partial n}\right)_{S,V}, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_{n,V} = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,n} \quad (4.32)$$

一見複雑な装いをさせるが、見掛け倒し以外の何物でもない。(i) 分子と分母のたすき掛けでエネルギーの次元 [J] を作る点^{†612}, (ii) 独立変数と添え字への注視^{†613}, この 2 点さえ怠らなければ、導出も検算も、さらには工学への応用もたやすい。

^{†610} 導いた後に、分子と分母をたすき掛けで眺めて、「 μ と n の積、 T と S の積で、ともにエネルギーの次元 [J] になっている」ことへの確認を習慣づけよ。これは、添え字の抜け落ちへの注意よりも重要といえる。なぜならば、次元が異なっては元も子もないからである。

^{†611} 対称性を見出せば、導出も検算も簡単である。

^{†612} μ と n , T と S , p と V のたった 3 種類である。いずれの組み合わせも、積がエネルギーの次元 [J] になることを確かめよ。

^{†613} もちろん、4 本の熱力学恒等式に対する 4 つの熱力学ポテンシャルの独立変数と同一である。添え字には、微分する独立変数以外の 2 つを書けばよいだけである。

§ 4.5.5 μdn の意味——第一法則に潜む化学的工作——

μdn なる項は、いったい何を意味するのか。

これに迫るためには、最も根源的な恒等式、すなわち、開いた系に拡張された U に対する熱力学恒等式 (4.20) を眺めて、熱力学第一法則、すなわち内部エネルギーの“保存”法則の観点から考察することがよさそうに感じる^{†614}。結論からいうと、

$$dU = \underbrace{TdS}_{\text{入熱}} - \underbrace{pdV}_{\text{力学的仕事}} + \underbrace{\mu dn}_{\text{化学的工作}} \quad (4.33)$$

とわけられる。 μdn は、化学的工作もしくは物質の流入・流出による仕事とよぶことが多い^{†615}。

(4.33) の右辺は、開いた系でも閉じた系でも、熱と仕事のバランス以上を意味するものではない。すなわち、

$$(\text{右辺}) = TdS - (pdV - \mu dn) \equiv d'Q - d'W \quad (4.34)$$

とおくならば、 $d'W$ を力学的仕事と化学的工作に分割できる：

$$d'W = d'W_M + d'W_C = pdV - \mu dn \quad (4.35)$$

したがって、開いた系の第一法則 (4.33) において、「系が外界にする仕事 $d'W$ 」とは、「系が外界にする力学的 (体積変化による) 仕事 pdV 」から、「外界から系に流入する物質が持ち込む仕事 (化学的工作) μdn 」を引いたものなのである^{†616}。

別の見方をいおう。形に着目すれば一目瞭然である。 TdS , pdV , μdn の全てが

強度変数 $\times$ 示量変数の (微小) 変化

の形をしていることに気づく。§ 0 (初回) で、圧力は仕事の強さで、温度は熱の強さ

^{†614} なぜか、難しそうな問題に直面したときには、真っ正直に難しく考えるのではなく、遠回りに思えても、一度、最も基本的かつ根源的なところに立ち戻ることが有効だからである。これは、熱力学に限らず、理工学を学ぶ上での当然の姿勢であると同時に、常套的なテクニックともいえる。もちろん、難しい問題を徹底的に小難しく捉える方法論を否定するものではない。

^{†615} 化学的工作とは、系に流入する物質が持ち込むエネルギー、系の中での化学反応によって生ずる仕事など、さまざまな捉え方がある。より具体的には、燃焼による熱の生成でも、系に流れ込む毒ガスが有するエネルギーでも、なんでもよい。

^{†616} ここでは「する仕事」としてひとまとめに考えたため、また新しい記号を複数導入したため、「する」と「される」の区別が分かりにくいかもしれないが、もちろん深く考え過ぎる必要はない。たとえば、正負の定義を改めて、「 $-pdV$ をされる仕事」とみなせばよい。

であること、また、体積変化が仕事の量を、エントロピー変化が熱の量を意味することを述べた。これに倣うと、化学的仕事 μdn において、化学ポテンシャル μ とは化学的仕事の強さを、モル数の変化 dn とは化学的仕事の量を表す^{†617}。

基礎 14. μdn が仕事の次元 [J] を持つことを確かめよ。

問題 33. 開いた系に対する U に対する恒等式 (4.20) を既知とする。これを出発点として、 F , H , G に対する恒等式 (4.19)(4.18)(4.13) をこの順序で導け^{†618}。

§ 4.6 自由エンタルピー G 最強説の根拠

導いたばかりの、開いた系の自由エンタルピー G に対する熱力学恒等式

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dn \quad (4.13)$$

の右辺を眺めると、自然な独立変数の選び方は、 $G(T, p, n)$ であった。ここで、独立変数の2つの T と p が強度変数で、3つ目の独立変数 n と従属変数 G が示量変数であることが重要である。

たとえば、水の物質量 (モル数) n を10倍にしたら^{†619}、水の自由エンタルピー G の量はどうなるだろうか。10倍になるに決まっている。 $G(T, p, n)$ の「量」を決めるのは n 以外にありえないからである^{†620†621}。何が言いたいのか。それは、 G が

^{†617} モル数の変化、すなわち、分子の移動 (流入) の大きさの強さが化学ポテンシャルとイメージできる。

^{†618} [出題意図] 実は、この論法で、開いた系の恒等式 (4.20)(4.19)(4.18)(4.13) を導く書物の方が (比較的) 多い。すなわち、 U の閉じた系の熱力学恒等式 (1.1) の右辺に、化学的仕事の項 μdn を足して、 F , H , G の恒等式 (1.14)(1.22)(1.28) を順次拡張してゆき、 G についての恒等式が導かれると同時に、 μ が単位モル数あたりの G に等しいことを明らかにするという論法である。

[反論] しかしながら、この論法において、金川は、化学的仕事の項 μdn の天下りの導入の根拠を受け入れ難い。

[そこで] 本資料では、ややマイノリティではあるが、 μ の天下りの定義から出発し、 G , H , F , U の順に恒等式を拡張してゆく——すなわち、第一法則に相当する式 (4.20) が最後に導かれる——という逆の論法をとった。

[とはいえ] (4.20) を認めて、(4.19)(4.18)(4.13) を順次導くという操作自体は、数学的には容易であるがゆえに、一度はやっておくべきである。

[その処方箋] これまでと同様に、 $F = U - TS$ などの微分と (4.20) を組み合わせるだけである。

^{†619} モル数がわかりにくければ、質量や容積でイメージしてもよい。

^{†620} n 以外の独立変数 T と p は、“強度”変数であるがゆえに、 G の“量”を教えてくれるはずもない。

^{†621} このあたりで、単なる用語に過ぎなかった「強度変数」と「示量変数」の区別が、熱力学においていかに本質であるかにも気づくだろう。

n に比例して,

$$G(\underbrace{T, p, n}_{\text{強度}}) = ng(T, p, n = 1) = n\mu(T, p) \quad (4.36)$$

と書けることである (g は 1 mol あたりの自由エンタルピー G). もちろん, g は化学ポテンシャル μ [J/mol] に他ならないことを, すでにわれわれは知っている^{†622}.
すでに $n = 1$ mol とおいたのだから, μ は, n に依存しない 2 変数関数 $\mu(T, p)$ とみなせる.

これで, 自由エンタルピーこそが, 化学ポテンシャル——単位モル数あたりのエネルギー——を表現するに適切であることがわかっただろう. 他のエネルギー H, F, U ではダメなのか. ダメなのである. なぜならば, 独立変数依存性が

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

だからである. n, S, V は示量変数であった. 示量変数を 2 つ含むエネルギー (H と F) や 3 つも含むエネルギー (U) から, 化学ポテンシャルが (すなわち, 単位モル数あたりのエネルギーが) 作れるはずもないではないか^{†623†624}.

問題 34. (4.36) だけから (4.15) を導け.

[解] (4.36) の左辺を, p と T を固定しながら n で偏微分し, $G \equiv n\mu$ を代入する:

$$\left(\frac{\partial G(T, p, n)}{\partial n} \right)_{T, p} \underbrace{=}_{\text{定義}} \left(\frac{\partial n\mu(T, p)}{\partial n} \right)_{T, p} \underbrace{=}_{\text{積の微分}} n \underbrace{\left(\frac{\partial \mu(T, p)}{\partial n} \right)_{T, p}}_{\text{ゼロ}} + \mu \times 1 = \mu \quad (4.37)$$

ここでは, $\mu(T, p)$ なる独立変数依存性ゆえに, $(\partial\mu/\partial n)_{T, p} = 0$ に注意せねばならない. すなわち, 題意が導かれた:

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T, p} \quad (4.15)$$

^{†622} あえて, 異なる記号 g を用いたが, いきなり μ と書いてもよい.

^{†623} 知りたいのは, 系の量を変化させるときに, エネルギーが何倍になるかである. モル数以外の示量変数を含んでしまつては, 議論が複雑になってしまい, 元も子もない. モル数 n 以外の 2 つの独立変数 (T と p) を強度変数とするエネルギーは, (熱力学ポテンシャルとしての) 自由エンタルピー G 以外にない. これは G の特権といえる.

^{†624} 言い換えれば, 閉じた系の G に対する恒等式 (1.28) を導いた時点で, すなわち, $G(T, p)$ なる独立変数依存性を見出した時点で, この結末を予想できていたともいえるだろう.

§ 4.7 理想気体の化学ポテンシャル

問題 35. モル数が定数 n_0 の理想気体の等温過程を考える. すなわち, 一定温度 T_0 のもとで, 気体の圧力を p_0 から p まで変化させると, 気体の化学ポテンシャルは μ_0 から μ まで変化した. このとき, μ を求めよ. (モルベースの) 一般気体定数に R_0 を用いよ.

[解] どのような問題であっても, 第一法則, すなわち, 熱力学恒等式 (4.13) をまず立てる (書き下す) ことには変わらない^{†625}:

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dn \quad (4.13)$$

求めるべき化学ポテンシャル μ は, G と一定モル数 n_0 を用いて,

$$dG = d(n_0\mu) = n_0d\mu \quad (4.38)$$

とかけて^{†626}, $dn = 0$ とおける. さらに, 等温ゆえに, $dT = 0$ でもある^{†627}.

以上より, つぎの微分方程式を解く問題へと帰着する:

$$n_0d\mu = Vdp \quad (4.39)$$

一見, 変数分離形と勘違いしそうであるが, それは全くの誤りである^{†628}. 右辺において, 変数 V がどのように積分変数 p に依存するのかがわからないがゆえに, 積分できないからである. そこで, 理想気体という仮定のもと, 状態方程式 (Boyle-Charles の法則) を書き下そう^{†629}:

$$pV = n_0R_0T_0 \implies V = \frac{n_0R_0T_0}{p} \quad (4.40)$$

^{†625} 4種類の熱力学ポテンシャルの中から G を選んだのは, 単に, 化学ポテンシャルと関連深いからである. 本節の論法を振り返ればわかるだろう.

^{†626} 化学ポテンシャルの定義式 $G = n\mu = n_0\mu$ にしたがった.

^{†627} このように, 注意すべきは, モル数と温度が一定であることだけである.

^{†628} 左辺だけは積分できるが.

^{†629} [2点注意] (i) 質量ベースの $pV = mRT$ ではなく, モル数ベースの $pV = nR_0T$ を用いた. ここに, R [J/(kg · K)] は質量ベースの気体定数で, R_0 [J/(mol · K)] は一般気体定数 (モルベースの気体定数で, 気体の種類によらない “完全な” 定数) であった. (ii) 添え字の “0” のうち, R_0 は一般気体定数を明示するためのゼロである一方で, p, n, T に添えられたゼロは題意のゼロであって, 全く意味合いが異なるので, 混同してはならない.

これを (4.39) に代入すると, 変数分離形の微分方程式

$$n_0 d\mu = n_0 R_0 T_0 \frac{dp}{p} \quad (4.41)$$

に帰着できて, 同時に, 両辺の n_0 は相殺される^{†630}. その一般解は, 不定積分

$$\int d\mu = R_0 T_0 \int \frac{dp}{p} \quad (4.42)$$

を実行して,

$$\mu = R_0 T_0 \ln p + C \quad (4.43)$$

であるが (C は任意定数あるいは積分定数), 題意の条件^{†631†632}

$$p = p_0 \text{ で } \mu = \mu_0 \quad (4.44)$$

を用いると, 定数 C が確定する:

$$C = \mu_0 - R_0 T_0 \ln p_0 \quad (4.45)$$

(4.45) を (4.43) に戻す. 求めるべき理想気体の化学ポテンシャルが導かれる^{†633}:

$$\mu = \mu_0 + R_0 T_0 \ln p - R_0 T_0 \ln p_0 = \mu_0 + R_0 T_0 \ln \left(\frac{p}{p_0} \right) = \mu(p) \quad (4.46)$$

導出後に, 強度変数 μ の関数形をよく眺めて, それが示量変数に依存しないこと, たしかに強度変数だけから構成されていることを確かめることが重要である^{†634}.

^{†630} [重要] この事実は重要かつ当たり前である. 化学ポテンシャルはそもそも強度変数であって, モル数に依存するはずがないからである. 事実, 以下の μ の解を見ればわかるように, モル数を考えていたにも関わらず, モル数が答えに含まれないし, モル数以外にも, いかなる示量変数も含まない. μ の関数形は強度変数だけから構成される事実を, 理由も含めて理解すべきである.

^{†631} [用語] これを初期条件だとか境界条件と呼んでもよいが, 熱力学は時間も空間も扱わないので, 厳密には好ましくはない.

^{†632} 不定積分ではなく, 定積分とみなして, すなわち $\int_{\mu_0}^{\mu}$ および $\int_{p_0}^p$ の積分範囲を設定して, 計算を実行してもよい.

^{†633} 結局, この場合の μ は, p だけに依存する 1 変数関数 $\mu(p)$ であるがゆえに, それを最右辺に明示した.

^{†634} [別解] Gibbs–Duhem の式 (4.10) の式を用いれば, もっと簡単に導出可能である (やってみよ).

§ 5 熱力学的平衡条件と変化の方向^{†635}

われわれは、これまでは熱力学を利用する立場にあった。熱力学は何を前提とするのか。それは、系が熱平衡にあることであった^{†636}。熱力学の目的は、ある熱平衡状態と別の熱平衡状態を結ぶ過程に着目し、状態変数の変化や、熱と仕事のやり取りを計算することにあった。過程の途中は、熱平衡になくともよかった。

熱平衡にないならば、われわれはどう対応すべきだろうか。そもそも、熱平衡とは何か。状態変数の変化とは何か。変化はどのような方向に進むのか。変化はどのようなときに止まるのか。本節は、これらの問いに対する最も基本的な解答を与えることを目的とする。

熱平衡を前提に、熱力学の一般関係式を論じていた § 1–§ 4 とは毛色が変わる。熱力学的平衡条件の考察をとおして、自由エネルギーの正体と自由エンタルピーの正体も明らかとなる。

§ 5.0.1 熱力学的平衡とは

互いに接触している 2 つの系を考える。このとき、両系の温度が等しいことを熱的平衡 (温度平衡) という^{†637}。両系の圧力が等しいことを力学的平衡という。両系の化学ポテンシャルが等しいことを化学的平衡という。熱的平衡と力学的平衡と化学平衡の全てが満たされるとき、系は「熱力学的平衡」にあるという。したがって、熱的平衡とは、熱力学的平衡の一部である^{†638}。これを区別すべく、以後、「熱平衡」ではなく「熱力学的平衡」という用語を用いる^{†639†640}。本節で扱うのは、熱平衡の条件ではなく、熱力学的平衡の条件である。

では、熱力学的平衡の意味するところは^{†641}、そもそも何であったか。互いに

^{†635} 板書では、都合上、先に § 5.1.7 から説明する。

^{†636} これまで、前提たる熱平衡には、形式的な定義で誤魔化してきたといっても過言ではない。

^{†637} これまでは、これを熱平衡とよんできた。

^{†638} 系が熱力学的平衡にあるならば、その系は熱的平衡が満たされている。しかしながら、逆は成立するとは限らない。

^{†639} これまで用いてきた用語「熱平衡 (thermal equilibrium)」とは、「熱力学的平衡 (thermodynamic equilibrium)」の意味合いで用いてきた。

^{†640} [注意] ここは、単なる用語の更新と捉えて、深く考えすぎる必要はない。熱力学 I において「熱平衡」を定義した際には、言うまでもなく、化学ポテンシャルや化学的平衡を引き合いに出すための予備知識すらなかったからである。以後の部分では、「熱平衡」と「熱力学的平衡」の区別を求めるが、単に、より厳密な表現を用いるだけであって、用語を難しく捉える必要はない。

^{†641} ここでは、熱力学 I の「熱平衡」と本節の「熱力学的平衡」を同一視してよい。

接触している 2 つの系に何も変化が起こらなくなったとき, 2 つの系は熱的につり合ったといい, これが熱力学的平衡の定義である^{†642†643}.

2 つの系が熱力学的平衡状態にあるならば, それを示す何らかの尺度が定義できて, そこから温度を定義した (熱力学 I). 温度の導入によって, 2 つの系の熱的つり合いを言及できること, これが熱力学的平衡の概念の恩恵であった. 温度をはじめとするさまざまな状態変数は熱力学的平衡を前提として定義されてきた. 系を特徴づける状態変数の導入によって, ようやく, 状態の変化を論ずる^{†644}ことも可能となったのである.

熱力学的平衡の概念は, 「変化しない」という言い回しからも推測されるように, われわれの直感に基づく経験則に過ぎない. これまでの議論の全てを, 熱力学的平衡を前提に展開してきたが, 逆にいうと, 熱力学的平衡が破られるならば, これまでの議論は意味をなさない^{†645}. ここでは, 経験則的な理解に頼ることなく, 熱力学の法則 (熱力学第 1 法則と第 2 法則) を道具として, 「熱力学的平衡が満たされる条件とは何か」^{†646} の問いに対する解答を数式表現する.

§ 5.1 孤立断熱系とエントロピー最大の原理

§ 5.1.1 問題^{†647}

“断熱”材で作られた“剛体”“壁”で囲まれた系 C を考える^{†648}. このとき, 系 C は外界から孤立しており (孤立系), 外界からの熱や仕事の授受はないし, 物質の出入りもない^{†649}.

^{†642} 「変化がそれ以上進まない」あるいは「変化がストップする」とも表現できる. なお, 本節では, 用語「過程」と「変化」を区別せずに用いる.

^{†643} 熱力学的平衡から一步進んだ先に, 熱力学第 0 法則がある. 第 0 法則は, 熱力学的平衡と近い概念であるが, 同一視してはならない.

^{†644} たとえば, 温度の変化 $\Delta T = T_2 - T_1$ や dT など.

^{†645} 熱力学第 1 法則および第 2 法則を多用した結果, これまでに, 多くの知見を手に入れたが, 実は, これらは, 熱力学的平衡の条件に矛盾しない. これは, 自明ではなく, 確かめねばならないことである.

^{†646} 変化がストップするための条件や, 変化の方向の議論をも含む.

^{†647} 概念図を板書で補う.

^{†648} 境界は断熱剛体壁で, 外界はその外側である.

^{†649} せっかく, 開いた系に拡張したばかりなのだから (§ 4), 物質の移動 (モル数の変化) の観点を忘れてはならない.

系 C は, ある熱力学的平衡状態にある部分系 A と, 別の熱力学的平衡状態にある部分系 B から構成される. A と B の境界は “可動” の “透熱” “膜” であり, 物質の移動を許すとする^{†650}. 要点を以下にまとめる:

- (i) “可動” としたのは, A と B の間の仕事のやり取り (体積変化) を議論したいからである.
- (ii) “透熱” としたのは, A と B の間の熱の移動を議論したいからである.
- (iii) “膜” としたのは, A と B の境界をとおしての物質移動 (質量の流入出, すなわち, 分子の移動) を議論したいからである.

さて, A と B を, 境界を介して接触させよう. 接触させたときには, A と B から作られる全体系 C は熱力学的平衡ではない^{†651†652}. 接触と同時に, A と B の間で熱と仕事と物質の授受 (すなわち過程) が生じるからである. しかし, 全体系 C は, やがてある熱力学的平衡状態に至る. そのときが変化の終了に対応する. この接触とは, 不可逆過程に他ならない^{†653}.

§ 5.1.2 示したいこと

全体系 C が熱力学的平衡状態に至る条件とは, どのように表されるのかを, 天の下りに述べておく. 熱的平衡という言い回しから推測されるように, 温度に対して

$$T_A = T_B \quad (5.1)$$

が要請される. しかし, これだけでは不十分で, 圧力に対するつりあい

$$p_A = p_B \quad (5.2)$$

^{†650} 物質すなわち分子の透過も許す点に注意を要する. 穴が開いた膜や薄い膜を思い浮かべるとよい.

^{†651} [重要] 部分系それぞれが熱力学的平衡にあっても, 部分系 “同士” が熱力学的平衡にないならば, 全体としてみると熱力学的平衡ではない.

^{†652} [重要] 系 A と系 B を部分系, 系 C を全体系とよぶ. さて, 「なぜ部分系を設定するのか」や「なぜ 2 つの系を考えるのか」などの疑問を持つはずである. 注意を与えておこう—— たとえ, 系が 1 つだけであっても, 変化は生じる. なぜならば, 系を囲む外界からの熱と仕事と物質の授受があるからである. ここで重要なのは, 外界とは変化を受けない熱浴 (heat bath) という点である. 外界は, 十分大きく無限の熱容量をもつがゆえに, 系と熱のやり取りをしても温度が一定に保たれるという, 理想的な (都合のよい) 熱源なのである. 変化が進むにつれて, そのような外界 (熱浴) に囲まれている系の温度が, 外界の温度と等しくなることは自明といえる. それでいて, 変化を受けるのは系だけであって, 外界は都合のよい存在であるから, 影響などうけない. [結論] 熱力学的平衡の条件を議論するためには, 少なくとも 2 つの系を用意すべきなのである.

^{†653} [基礎] すでに, ある熱力学的平衡状態に達した全体系 C を構成する部分系 A と B のそれぞれを, 元々の熱力学的平衡状態 A と B に戻すことは不可能だからである.

[注意] 不可逆過程の復習を交えながら議論を進めるが, § 0 や熱力学 I の講義内容を復習せよ.

および、化学ポテンシャルに対するつりあい

$$\mu_A = \mu_B \quad (5.3)$$

も必要である^{†654}。なぜならば、たとえ、A と B の温度が等しくとも、圧力あるいは化学ポテンシャルが異なるのならば、その差異は、やがて温度の差異を導くからである^{†655}。

熱力学的平衡状態^{†656}に至るとき、(5.1)(5.2)(5.3) が成立することは、経験則として「当たり前」のことと、直感的に理解できる。そうではなくて、これらを、熱力学の法則を用いて証明することが、本節の目的である。

§ 5.1.3 そのための道具

道具は熱力学である。すなわち、熱力学第1法則と第2法則を駆使すると、エントロピー S 最大の原理、自由エネルギー F 最小の原理 (§ 5.2)、自由エンタルピー G 最小の原理 (§ 5.3) の形に帰着する^{†657}。実は、(5.1)–(5.3) は、これらの原理から導かれるものである。

既知な(使ってよい)ことは、部分系 A と部分系 B がそれぞれ熱力学的平衡状態にあることである。未知な(示したい)ことは、全体系 C が熱力学的平衡状態に至ったならば、式 (5.1)–(5.3) が導かれることである^{†658}。

§ 5.1.4 第一法則と内部エネルギーの変化

孤立断熱系 C を考えているのだから、系 C が外界へする仕事 $d'W$ も、系 C が

^{†654} すなわち、2 つの系の強度変数の全てが等しいならば、熱力学的平衡状態といえる。

^{†655} [基礎] 状態変数が 3 変数関数であったことを思い返そう。ある状態変数の値の差異は、他の状態変数の値の差異を招く。

^{†656} [基礎] 熱力学的平衡状態とは、それ以上変化しない状態であった。熱力学的平衡を表現する尺度として、温度が定義された(熱力学第0法則もこれに関連)。それゆえ、熱力学的平衡の条件として、温度が等しいことを要請するのは自然といえる。

^{†657} これらを記述する 3 本の不等式(熱力学恒等式に不可逆性も取り入れたもの)が重要となる。

^{†658} 熱力学的平衡の条件の数式表現において、なぜ、温度、圧力、化学ポテンシャルを用いるのか、疑問を感じるかもしれない。答えは「この 3 つは強度変数(intensive variable)だから」である。状態変数の選択肢は無限にあるが、示量変数(extensive variable)に頼ることは得策ではない。系の量に比例して縦横無尽に値を変えてしまうからである。温度、圧力、化学ポテンシャルさえわかれば、他の状態変数も計算できる。

外界から受ける熱 $d'Q$ もゼロであって,

$$d'Q = d'W = 0 \quad (5.4)$$

が成立する. 仕事には, 力学的仕事のみならず化学的工作も含むが, 双方がゼロである. 系 C と外界は剛体壁を通して隔離されているのだから, 系 C と外界の間では, 体積変化もモル数 (物質質量) 変化もゼロである^{†659}.

全体系 C に, 熱力学第一法則を適用すると,

$$dU_C = d'Q - d'W = 0 \quad (5.5)$$

が得られて, 全体系の内部エネルギー U_C の変化はゼロである. これを積分すると, U_C は定数であることがわかる^{†660†661}:

$$dU_C = 0 \implies U_C = \text{const.} \quad (5.6)$$

^{†659} [基礎・注意・重要] 壁に囲まれているのだから, 「系 C と外界の間では」物質の移動 (モル数変化) はありえない. しかしながら, 系 A と系 B は膜で分断されているのだから, 「系 A と系 B の間では」物質の移動 (モル数変化) を伴う.

^{†660} 「孤立断熱系 (isolated adiabatic system) だから, 内部エネルギーが不変であることは自明である」とか, 直観だけで判断すべきではない. 第一法則に基礎をおき, 数式を書き下して, 丁寧に確かめるべきである.

^{†661} [注意] 2015 年度実施の中間試験の問 5 において, 何の根拠もなく, U_C を定数と書いた者が相当数おり, その結果, 大幅に減点された. これは, 熱力学第一法則に根拠を置くものであって, 決して自明ではない. これに限らず, 根拠をないがしろにした答案からは, 大幅に減点するので注意されたい.

§ 5.1.5 示量変数の相加性

4つの示量変数として、体積 V 、内部エネルギー U 、モル数 n 、エントロピー S を考える^{†662}。全体系 C と、部分系 A と B の間に、次式が成立する^{†663}：

$$V_C = V_A + V_B = \text{const.} \quad (5.7)$$

$$U_C = U_A + U_B = \text{const.} \quad (5.8)$$

$$n_C = n_A + n_B = \text{const.} \quad (5.9)$$

$$S_C = S_A + S_B \neq \underbrace{\text{const.}}_{\text{注意!!}} \quad (5.10)$$

ここで、 V_C 、 U_C 、 n_C が一定とみなせる理由を以下に列挙する：

(i) 可動膜の移動に伴って、部分系 A の体積と部分系 B の体積はそれぞれ変化するが、剛体壁 (外界) で囲まれた全体系 C の体積は一定である^{†664}。(ii) 第一法則 (5.6) より、 U_C は一定である。(iii) 膜は分子を通すので、部分系の n_A と n_B は変化するものの、全体系の $n_C (= n_A + n_B)$ は一定である^{†665}。

§ 5.1.6 独立変数依存性

(5.7)–(5.10) に現れる記号の数を数えると、一見、変数が 12 個もあるように見えるが、悲観視する必要はない^{†666}。まず、 U_C 、 V_C 、 n_C が定数であるがゆえに、実際の変数の個数は 5 個にすぎない^{†667}。すなわち、変数は、 V_A 、 U_A 、 n_A 、 S_A 、 S_B のわず

^{†662} [重要・考え方] 「なぜ V 、 U 、 n 、 S だけ導入するのか」と疑問を持つはずである。式 (5.1)(5.2)(5.3)こそが、われわれが示すべき未知事項なのだから、この段階において、圧力 p 、温度 T 、化学ポテンシャル μ を表に出しても意味がないではないか。

[補足] 準静的な可逆過程の第一法則 (4.20) に現れる状態変数のうち、強度変数以外の示量変数を抽出すると、 V 、 U 、 n 、 S の 4 つであることから理解できる。

^{†663} 部分系 A と B の接触に伴う過程を考えると、熱力学的平衡にないのは全体系 C であって、部分系 A と B は過程の最中でもそれぞれ熱力学的平衡にある。部分系 A と B のそれぞれが、熱力学的平衡状態にあるのだから、A と B それぞれにエントロピーの値が対応する。このとき、全体系のエントロピーを、部分系のエントロピーの和で表すことができる。これを示量変数の相加性という。示量変数だから和で表される。

^{†664} [基礎] 剛体膜とは何か。弾性膜との違いは何か。

^{†665} [問] なぜか。[答] 全体系 C が壁で囲まれているから。

^{†666} もちろん、まずは丁寧に文字の個数を数えて、12 個の存在を意識してほしい。その後でじっくり考えて、変数が少なくなることを実感すればよい。

^{†667} 決して “9 個” ではない。 V_C が定数であるから、 V_A を決めれば V_B は自動的に決まる。すなわち、 V_A と V_B は一対一である。内部エネルギーとモル数についても同様である。

か5つである^{†668}.

§4までと同様に、状態の変化(状態変数の変化)を論ずるためには、従属変数に何を選ぶかを判断して、その独立変数依存性をも決めねばならない^{†669}。(5.7)–(5.10)を参考に、エントロピーを従属変数に、体積、内部エネルギー、モル数の3変数を独立変数に選ぶこととして^{†670}、まず、

$$S_A(V_A, U_A, n_A), \quad S_B(V_B, U_B, n_B) \quad (5.11)$$

とかこう。括弧内を眺めると、一見、独立変数が6個もあるように見えるが、(5.7)–(5.9)を思い返すと、 S_B について

$$S_A(V_A, U_A, n_A), \quad S_B(V_C - V_A, U_C - U_A, n_C - n_A) \quad (5.12)$$

と書き直せる。 V_C, U_C, n_C の全てが定数であったことを思い返せば、独立変数は (V_A, U_A, n_A) のたった3個に過ぎない。そして、全体系Cのエントロピー S_C は、(5.10) より、

$$\begin{aligned} S_C &= S_A + S_B \\ &= S_A(V_A, U_A, n_A) + \underbrace{S_B(V_C - V_A, U_C - U_A, n_C - n_A)}_{\text{実質は } (V_A, U_A, n_A) \text{ が独立変数}} \\ &= \underbrace{S_C(V_A, U_A, n_A)}_{\text{添え字に注意}} \end{aligned} \quad (5.13)$$

となる^{†671}。したがって、これまで通り^{†672}、3変数関数の取り扱いで閉じる。

^{†668} もちろん、 V_A のかわりに V_B を選んでもよいし、 U_A のかわりに U_B を選んでもよいし、 n_A のかわりに n_B を選んでもよい。さらに、 S_A のかわりに S_C を選んでもよい。

^{†669} 「決める」というと難しく聞こえるが、自然な独立変数が何かを見出せばよいだけである。

^{†670} 天下りに述べたが、この独立変数依存性の決定が適切であることは、§5.1.8で明らかとなる。

^{†671} [重要] 全体系の体積、内部エネルギー、モル数は定数であったが、エントロピーは定数ではない。

^{†672} 「これまで」とは、もちろん、§4で拡張した開いた系のことを指す。

§ 5.1.7 [一般論] エントロピーの変化方向—— $dS \geq 0$

解析のための道具を揃えるべく、一旦、一般論に移行する。

熱力学的平衡に至るまでの過程は、不可逆過程であるがゆえに、不可逆性も (熱力学第二法則も) 含めて考えねばならない^{†673†674}。

まず、(開いた系の) 第一法則と第二法則を並記する^{†675†676}：

$$d'Q = dU + d'W \underbrace{=}_{\text{準静的}} dU + pdV - \mu dn \quad (5.17)$$

$$d'Q \leq TdS \quad (5.18)$$

両式をまとめて書き下すと、準静的過程 (不可逆か可逆かを問わない) に対する第一法則と第二法則を融合できる：

$$d'Q = dU + pdV - \mu dn \leq TdS \quad (5.19)$$

$d'Q$ の姿は、もはや、影を潜めた。少し移項すると、

$$dU \leq TdS - pdV + \mu dn \quad (5.20)$$

^{†673} [復習] 不可逆性を論ずる法則が熱力学第二法則であった。

^{†674} [復習] 可逆過程のエントロピー変化は

$$dS \equiv \frac{d'Q}{T} \implies d'Q = TdS \quad (5.14)$$

と定義された。いっぽう、不可逆過程の場合は、

$$dS > \frac{d'Q}{T} \implies d'Q < TdS \quad (5.15)$$

となる。絶対温度は負値をとらないから、不等号の向きは変化しない (基礎であるが、重要である。だからこそ、絶対温度の定義に価値がある)。等式 (5.14) すなわち可逆過程と、不等式 (5.15) すなわち不可逆過程を、まとめて表現しよう：

$$d'Q \leq TdS \quad (5.16)$$

[復習] 式 (5.16) を、Clausius 積分まで立ち戻って、一度は導いておくべきであるが、毎回立ち戻るとは得策とはいえない。熱力学 I の範囲において、覚える価値のある式ともいえる。

^{†675} 第一法則において、1 つ目の等号は第一法則そのもの、2 つ目の等号は準静的過程の仮定によるものである。 pdV のみならず、 μdn も準静的の仮定に従っている。すなわち、物質の移動 (モル数の変化) も「無限にゆっくりと」行われているのである。

^{†676} (5.16) において、不等号「 $<$ 」こそが不可逆過程 (第二法則) である。

をうる^{†677}。等号「=」成立(可逆)のときに、不等号(不可逆性)「<」を含めた第一法則(5.20)は、内部エネルギーに対する熱力学恒等式(4.20)に帰着する。

孤立断熱系においては、(5.7)–(5.9)、すなわち、 V , U , n の全てが定数であることを思い返すと、次式が成立する：

$$TdS \geq 0 \quad (5.21)$$

この両辺を、“絶対”温度 $T > 0$ で割ると、不等号の向きは変わることなく^{†678†679}、次式をうる：

$$dS \geq 0 \quad (5.22)$$

等号が可逆過程、“不”等号が“不”可逆過程に対応する。不可逆過程はエントロピー S が増大する方向に進行する(エントロピー最大の原理)。

注意しておこう。過程が断熱的であるならば $d'Q = 0$ は正しい。だからといって、 $dS = 0$ は正しくない。 $d'Q = TdS$ が成立するのは可逆過程に限られるし、一般には、不可逆過程の不等号も含め、 $d'Q \leq TdS$ だからである。以上より、不可逆断熱過程においては、(5.22)において等号なしの結論 $dS > 0$ をうる^{†680†681}。

常に $dS > 0$ を満たしながら不可逆過程は進行するが、過程とは永遠に続くものではなく、やがて終わりを告げる。過程の終了とは、その名のとおりに、系が熱力

^{†677} 不等号の向きに注意せよ。向きを間違えやすいので、暗記しない方がよい(以後の不等式も同様)。

^{†678} [最重要] なぜ、絶対温度(負値を取らない温度)なる概念が必要なのか。なぜ、°C のままではダメなのか。この「割り算」の操作の中に絶対温度の神髄が潜んでいる。不等号の向きが変わらないように、論理体系が首尾一貫するように、初めから仕組まれていたといえる。

^{†679} [熱力学と不等式] 不等式の存在こそが、熱力学の特異性であって、他の力学との顕著な差異でもある。これまで、諸君が物理法則を数式表現する際に、不等式を用いる学問に出会ったことがあるだろうか。不等式で表現される熱力学第二法則とは、それほどまでに奇異な存在なのである。熱力学とは、等式ではなく不等式に支配される、力学の異端児といっても過言ではないだろう。

^{†680} [丁寧に考えると] (i) 断熱過程とは $d'Q = 0$ で定義される(可逆ではなくてもよい)。(ii) 不可逆過程では、第二法則より $d'Q < TdS$ が成立する。(iii) 不可逆断熱過程では、(i)(ii)より、 $TdS > 0$ が成立する。(iv) 絶対温度の定義 $T > 0$ より、不可逆断熱におけるエントロピー増大則 $dS > 0$ をうる。これが、不可逆断熱過程において、変化の方向を教えてくれる。

^{†681} [補足] 過程が断熱的であるならば、それだけで、熱力学第二法則 $d'Q \leq TdS$ から、 $TdS \geq 0$ が導かれる——この考え方でもよい。準静的か否か、 V , U , n が定数かなどの議論は不要となる。しかしながら、本文の論法に習熟しておくことが重要である。その理由を以下に述べる：
(i) 第二法則はエネルギー保存則ではない。したがって、たとえば、エントロピーが最大値をとるときに、他の状態変数がどのようにふるまうのかを知ることはできない。そこで、やはり、第一法則の助けを借りざるをえないこと——第一法則を取り込んだ不等式(5.20)の必要性——に気づく。(ii) 次節以降でも(5.20)に類似の不等式が登場する。そこでは、右辺の $d\clubsuit$ や $d\heartsuit$ などを1つ1つ消去してゆく論法に頼らざるを得ない。

学的平衡に至ったことに他ならない。このとき、エントロピーの変化も終わり、系は常にこの熱力学的平衡状態であり続ける。そのとき、 $dS = 0$ が成立し、エントロピーは最大値 (定数) $S = S_{\max}$ をとる。これが、熱力学的平衡状態のエントロピーによる表現である。グラフを2つ板書しよう^{†682}。

§ 5.1.8 [一般論] 第5の熱力学ポテンシャル—— エントロピー

孤立断熱系が熱力学的平衡状態に至るならば、等式 $dS = 0$ が成立すると述べた。そこで、一般の系に対しても、不等式 (5.20) の等号成立の場合を考えておく^{†683}。(5.20) の等式の両辺を絶対温度 $T (\neq 0)$ でわる^{†684}：

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dn \quad (5.23)$$

右辺を眺めて、自然な独立変数を $S = S(U, V, n)$ とみなす^{†685}。3変数関数の全微分 $dS(U, V, n)$ を考えると

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,n} = \frac{1}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,n} = \frac{p}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{U,V} = -\frac{\mu}{T} \quad (5.24)$$

をうる^{†686}。このとき、エントロピー $S(U, V, n)$ は、(第5の) 熱力学ポテンシャルとして、強度変数の温度 $T(U, V, n)$ 、圧力 $p(U, V, n)$ 、化学ポテンシャル $\mu(U, V, n)$ を導く働きをなす^{†687}。

(5.23) は、 $S(U, V, n)$ に対する (第5の) 熱力学恒等式に位置づけられる^{†688}。

^{†682} [板書する] 縦軸には S をとり、横軸には次の2通りをとる：(i) 過程の進行度 (仮想的な時間や、状態変化の方向といえる)。 (ii) 状態変数、たとえば体積 (膨張や圧縮が議論可能)。いずれも、極大値をとる1点で $dS = 0$ すなわち $S = S_{\max}$ を満たすが、それ以外の全ての点 (すなわち曲線) においては $dS > 0$ を満たす。とくに (ii) は、普通の (他の力学に現れる) グラフとは異なること、すなわち、極大値への近づき方に注意を要する。

^{†683} [重要] 等号は可逆過程に対応する。さて「全体系 C の不可逆過程を考えていたのではなかったのか」と疑問を持つはずである。不可逆過程が終了し、全体系 C が熱力学的平衡状態に至ったときに、不可逆性は消滅し、可逆過程に至る。その議論の準備として、等号成立時を予め議論しているのである。

^{†684} [重要] この「第一法則を温度でわる」操作こそが、状態変数たるエントロピーの起源、すなわち、第二法則の神髄であった (§ 0.2.2)。

^{†685} 今回の (5.13) を振り返っても、この選び方が自然といえるだろう。

^{†686} [基礎・重要] これを確かめよ。また、このときの圧力、温度、化学ポテンシャルの独立変数依存性は、それぞれ、 $p(U, V, n)$ 、 $T(U, V, n)$ 、 $\mu(U, V, n)$ 以外にありえないことも確かめよ。

^{†687} [基礎] そのための独立変数の選び方は (U, V, n) 以外にありえない (確かめよ)。

^{†688} 熱力学ポテンシャルとしてのエントロピー $S(U, V, n)$ [J/K] は、4つの熱力学ポテンシャル

問題 36. 化学ポテンシャルをエントロピーから求める次式を導け^{†689†690}.

$$\mu = -T \left(\frac{\partial S}{\partial n} \right)_{V,U} = \mu(V, U, n) \quad (5.26)$$

§ 5.1.9 計算実行

準備が整ったところで、本題の孤立断熱系 C の問題に戻ろう。

着目したいのは、熱力学的平衡に至ったときであった。全体系 C は、孤立断熱系であるがゆえに、エントロピー最大の原理 (5.22) が適用できる^{†691}。C のエントロピー $S_C(V_A, U_A, n_A)$ が最大値をとったならば、エントロピーの変化が止まり、C は熱力学的平衡状態に至る。このとき、 $dS_C = 0$ 、すなわち、 S_C は定数ゆえに次式が成立する^{†692†693}：

$$\left(\frac{\partial S_C}{\partial U_A} \right)_{V_A, n_A} = \left(\frac{\partial S_C}{\partial V_A} \right)_{U_A, n_A} = \left(\frac{\partial S_C}{\partial n_A} \right)_{U_A, V_A} = 0 \quad (5.27)$$

$U(S, V, n)$, $F(T, V, n)$, $H(S, p, n)$, $G(T, p, n)$ とは異なり、エネルギー (そのもの)[J] ではないことに注意を要する。

^{†689} (5.24) から自明であるが、当たり前で済ませてはならない。

^{†690} [重要] これで、 μ を求めるための 5 つの数式を手に入れた (前節の (4.22) を思い返す)。列挙する：

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p} = \left(\frac{\partial H}{\partial n} \right)_{S,p} = \left(\frac{\partial F}{\partial n} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial U}{\partial n} \right)_{S,V} = -T \left(\frac{\partial S}{\partial n} \right)_{V,U} \quad (5.25)$$

^{†691} 遡れば、熱力学の適用、すなわち、熱力学第 1 法則および第 2 法則を適用することを意味する。

^{†692} 独立変数依存性が $S_C(V_A, U_A, n_A)$ であったことを思い返そう。 $\partial S_C / \partial U_C$ と書いては意味がない (添え字に注意!!)。

^{†693} [発展] (5.24) は可逆過程でしか成立しない。それにもかかわらず、これを根拠とした理由は、以下のとおりである (類書には載っていないので、あくまで、一考察と捉えよ)：(i) 系 A と系 B を接触させると、不可逆過程が生じ、系 C はやがて熱力学的平衡状態に至る；(ii) 系 C の熱力学的平衡状態からの微小変化 (微小過程) を考える；(iii) これは、微小変化であるがゆえに、熱力学的平衡状態を保つ過程とみなせる；(iv) 熱力学的平衡を保つならば、それは、可逆過程とみなせる；(v) 以上より、 $(\partial S_C / \partial U_A)_{V_A, n_A} = 1/T_A$ が成り立つ。

1 つ目の等号として, $S_C(U_A, V_A, n_A)$ を U_A で偏微分して, 展開してゆこう^{†694}:

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial S_C}{\partial U_A}\right)_{V_A, n_A} &= \left(\frac{\partial S_A}{\partial U_A}\right)_{V_A, n_A} + \left(\frac{\partial S_B}{\partial U_A}\right)_{V_A, n_A} \\ &= \left(\frac{\partial S_A}{\partial U_A}\right)_{V_A, n_A} - \left(\frac{\partial S_B}{\partial U_B}\right)_{V_B, n_B} \\ &= \frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B}\end{aligned}\quad (5.28)$$

ここで (5.13) を用いた^{†695}. これに, 条件 (5.27) を適用すると,

$$T_A = T_B \quad (5.1)$$

なる温度平衡 (熱的平衡) 条件が導かれる^{†696}.

S_C の残り 2 つの独立変数である体積 V_A とモル数 n_A でも偏微分して, 極値をとる条件を確認せねばならない. 方法は全く同じである (途中計算を補完せよ). まず, V_A で偏微分する:

$$\left(\frac{\partial S_C}{\partial V_A}\right)_{U_A, n_A} = \frac{p_A}{T_A} - \frac{p_B}{T_B} = 0 \quad (5.30)$$

ここで, 導いたばかりの温度平衡条件 (5.1) を援用すると,

$$p_A = p_B \quad (5.2)$$

^{†694} [補足] 本節の議論においては, 独立変数は (U_A, V_A, n_A) であって, これが目まぐるしく移り変わることはない. 首尾一貫した仮定のもとで, 1 つの問題を考えているからである. 事実, 類書では添え字を省略しているものも多い. 諸君も, § 5 の問題において, 独立変数すなわち添え字があまりにも自明で, 一行一行あえて強調する意味がない場合には, 添え字を省略しても構わない. 金川自身も, 本章では添え字を省略するか否かに頭を悩ませたが, 独立変数の明示こそが本質となる § 3 までとの統一を図る意味で, 全てに添え字をつけた.

^{†695} 1 行目右辺第 2 項の変形の手順を示す (合成関数の導関数公式):

$$\left(\frac{\partial S_B}{\partial U_A}\right)_{V_A, n_A} = \left(\frac{\partial S_B}{\partial (U_C - U_B)}\right)_{V_C - V_B, n_C - n_B} = \frac{dU_B}{d(U_C - U_B)} \left(\frac{\partial S_B}{\partial U_B}\right)_{V_B, n_B} = - \left(\frac{\partial S_B}{\partial U_B}\right)_{V_B, n_B} \quad (5.29)$$

[注意] 最右辺では, 固定する独立変数を (V_B, n_B) と書いたが, もちろん (V_A, n_A) でもよい. V_A と V_B は一対一に対応するからである. しかしながら, $\partial S_B / \partial U_B$ ではなく, $\partial S_B / \partial U_A$ と書いてしまっては, 完全な誤りである (負号が意味をなさなくなる).

^{†696} 温度平衡条件 (5.1) は, その導出過程からわかるように, 内部エネルギーに関する平衡条件といえる.

なる力学的平衡条件をうる^{†697}

最後は、モル数 n_A で偏微分すればよい:

$$\left(\frac{\partial S_C}{\partial n_A}\right)_{U_A, V_A} = -\frac{\mu_A}{T_A} + \frac{\mu_B}{T_B} = 0 \quad (5.31)$$

またしても、温度平衡条件 (5.1) を援用すると、

$$\mu_A = \mu_B \quad (5.3)$$

なる化学的平衡条件をうる^{†698†699}.

以上より、「全体系 C が熱力学的平衡に至ったならば、部分系 A と B の圧力、温度、化学ポテンシャルがそれぞれ等しい」結果を得た。

式 (5.1)(5.2)(5.3) が、それぞれ、熱力学的平衡条件の温度、圧力、化学ポテンシャルによる表現である^{†700}。これらは、経験則として暗黙の仮定 [式 (5.1)(5.2)(5.3)] にあった。熱力学を用いて、すなわち、エントロピー最大の原理 (第 1 法則と第 2 法則の組み合わせ) を用いて、この条件が導かれたことは、熱平衡という、われわれの直感に基づく経験則の保障に他ならない^{†701†702}。

問題 37. 孤立断熱系における熱力学的平衡条件 (5.1)(5.2)(5.3) を導出せよ^{†703}。

^{†697} 力学的平衡条件 (5.2) は、体積に関する平衡条件といえる。

^{†698} 化学的平衡条件 (5.3) は、モル数 (物質質量もしくは質量) に関する平衡条件といえる。

^{†699} [イメージ] $S = S_{\max}$ (あるいは $dS = 0$) は、過程に沿って、状態の始点から終着点までを積分して辿り着いた結果という意味で、いわば、積分型の条件といえる。これに対して、表現 (5.1)–(5.3) は、偏導関数として導かれたことを振り返ってもわかるように、微分型の条件といえる。

^{†700} それぞれ、温度平衡 (熱的平衡)、力学的平衡、化学的平衡ということがある。

^{†701} [重要] 「熱力学的平衡状態では、接触している 2 つの物体の温度は等しい」という天下りな経験則が、熱力学の法則から導かれたことを意味する。

^{†702} [重要] 変化 (過程) は、可能な変化と不可能な変化の 2 通りに分類される。たとえば、断熱系ではエントロピーが減少する変化は決して起こらないし、定容等温系では自由エネルギーが増加する変化も起こりえない (次節 § 5.2.1)。このようなことは、当たり前と感じているかもしれないが、そうならば、諸君は、経験則として認識しているということである。経験に頼らずに、法則として保証するのが、熱力学の立場であって、同時に、本節を学ぶ目的でもある。

^{†703} (5.2)(5.3) の導出において、本資料で省略した箇所を過不足なく補え。

§ 5.2 定容等温系と自由エネルギー最小の原理

§ 5.2.1 自由エネルギーは減少する—— $dF \leq 0$

内部エネルギー U に対する不等式 (5.20) と同様に, 自由エネルギー F に対する熱力学恒等式 (4.19) も, 不可逆過程も含めた不等式の形に書き換えておこう. すると, F の変化の方向が見えてくる.

$F \equiv U - TS$ の微小変化は^{†704}

$$dF = d(U - TS) = \underbrace{dU - TdS}_{(5.20) \text{ 代入可能}} - SdT \quad (5.32)$$

である. 最右辺第 1 項と第 2 項に, 開いた系の準静的過程の第一法則に, 可逆のみならず不可逆性 (第二法則) も含めた不等式 (5.20) を代入する^{†705†706}:

$$dF + SdT = dU - TdS \leq -pdV + \underbrace{\mu dn}_{\text{開いた系!!}} \quad (5.33)$$

速やかに, F に関する次の不等式の形に整理される:

$$dF \leq \underbrace{-SdT - pdV + \mu dn}_{\text{これまでと同じ!!}} \quad (5.34)$$

やはり, 再三導いてきた等式 (4.19) の等号「=」が不等号「 $\leq$ 」に変わるだけであって, その他は全く同一である^{†707}. この意味で, (5.34) を名づけるならば, 「開いた系に対する準静的な可逆および “不” 可逆過程の第一法則と第二法則の組み合わせ」とでもいえるだろう^{†708}.

^{†704} [注意・用語] 微小変化ではなく, 「微分」と書いてもよいが, 「“全”微分」は厳密には異なる. また, 「微分形」は問題ないが, 「全微分 “形”」は好ましくない (そのような答案が一定数見られる).

^{†705} だからこそ, まずはじめにエントロピーを議論したのである.

^{†706} [復習] 開いた系の準静的過程とは何か. これまでと同様に, 仕事が無限にゆっくりと進行するだけでなく, 物質の出入りや化学反応も, 無限にゆっくりと, すなわち, 熱平衡を保つように進行する過程を指す.

^{†707} U, F, H, G の 4 種類のエネルギーに対しても, 同様に「 $\leq$ 」が付く不等式が導かれる. U については既習であるし, H と G は後述する.

^{†708} もはや, 可逆か不可逆かには制限を課さないのだから, 言及しなくてもよいだろう. これは造語に過ぎないし, 覚える必要はない (この用語を知らなくて困ることではない). そもそも「“不可逆過程の第一法則”とは意味不明ではないか」という反論もあるだろう. むしろ, 諸君にも, 独自の名称を名付けてほしい. もう少し簡潔な言い回しがありえるだろう. このように, 用語を作ることこそが, 大学における学習といえる.

さて、(5.34) の右辺を見ると、もしも、等温^{†709}、定容、モル数一定の条件下ならば^{†710†711}、次式をうる：

$$dF \leq 0 \quad (5.35)$$

等号成立 ($dF = 0$) のとき、 F の変化は止まる。すなわち、不可逆過程の進行が止まり (熱力学的平衡状態)、 F は極小値をとる。過程の進行に伴って、 F は必ず減少し、増加することはありえない。これを、エントロピー “最大” の原理に対応して、自由エネルギー “最小” の原理という。

やはり、 F のふるまいを示すグラフを板書する。しかし、 F は過程の進行に伴って、一体どのように変化するのか、文章でも、少し詳しく説明しておこう^{†712}：

- (i) 過程が始まる直前 (熱力学的平衡状態 A ^{†713}、すなわち、グラフ中の 1 点) においては、等号が成立する。 $dF = 0$ 、すなわち、 F は最大値 (定数) $F_{\max}$ をとる。
- (ii) 過程が始まる “瞬間” は^{†714}、等号から不等号へと切り替わるとみなせる。つまり、可逆過程から不可逆過程への移行を意味する。この瞬間は、限りなく可逆過程に近いとみなすことができる^{†715}。
- (iii) 過程が進行するにつれて、“不”可逆性が増してゆき、 F の変化は、“不”等式 $dF < 0$ に支配される。
- (iv) 過程が終了する直前は、上記 (ii) の逆であって、不可逆性がどんどん小さくなってゆき、限りなく可逆過程に近づく。

^{†709} [注意] 前節 § 5.1 では、全体系が断熱であることを仮定して、全体系に第一法則を利用し、 $dU = 0$ を導き、これを代入した。しかし、本節の等温という状況のほうがラクである。すぐさま、 $dT = 0$ とおけるからである。

^{†710} [復習] モル数 (物質質量) が一定であるとは、物質 (分子) の移動を伴わない系であった。]

^{†711} すなわち、等温下で、仕事をせず、物質移動がない系を意味する。前節 § 5.1 よりも、日常生活にありふれた系だとは思わないか。断熱 (前節) ではなく等温 (本節) となったのである。多くの実験は、等温 (常温) 下で行われる。

^{†712} 以下の説明は前節のエントロピー の場合でも同一である。ただし、自由エネルギーが減少することに対して、エントロピーは増加することを忘れてはならない。

^{†713} [用語] 熱力学 I で学んだ「熱平衡状態」と同義である。ここでは、「熱力学的平衡状態」を「熱平衡状態」と略してもよい。

^{†714} [久しぶりの復習] 熱力学的平衡状態は点で、過程は曲線であった。この瞬間を幾何学的に理解したいならば、熱力学的平衡状態 A を始点とする微小な長さの曲線を思い浮かべればよいだろう。

^{†715} ここでは、厳密性よりも、やや直観的な表現と解釈を重視した。

(v) 過程が終了した時点 (熱力学的平衡状態 B) では, $dF = 0$ すなわち F は最小値 $F_{\min}$ をとる^{†716}. 幾何学的に言えば, 熱平衡状態 B という 1 点へと漸近する挙動を, 可逆過程への極限と捉えてもよいだろう.

等温, 定容, モル数不変な系とは, 具体的には, どのような状況を指すのだろうか. 室内に置かれたコップの中の水など, 固体や液体はふつう定容であって, 実験中にはふつう室温も変化しないし, 水の物質質量 (モル数) も一定である. 後述の § 5.2.3 の結果も踏まえると, 固体や液体の保有する内部エネルギーのうち, 仕事に変換可能な部分を評価する上で, 自由エネルギーの概念が有用な道具になるといえる^{†717}.

§ 5.2.2 定容等温系^{†718}の熱力学的平衡条件

§ 5.1.1 の孤立断熱系の問題を, 外界と全体系 C の間での熱の交換を許す場合に拡張する^{†719}.

外界と全体系 C の境界は, “透熱”の剛体壁であるとする. すなわち, 外界と系 C は等しい温度にある^{†720}. それ以外の条件は, § 5.1.1 と同一であって, 外界と系 C の間で, 仕事と物質のやり取りは起こらない^{†721†722}. 以上の仮定のもとで議論を進める.

等温系という仮定より, 温度平衡 (熱的平衡) 条件

$$T_A = T_B = \text{const.} \equiv T_C \quad (5.36)$$

^{†716} [重要注意] このように, 数式 $dF = 0$ を見るだけでは, F が, 最大値なのか最小値なのかまでは, わからないことに注意を要する. 物理的考察を忘れてはならない.
[もっといえば] $dF = 0$ を満たす F は無数に存在する. 一般解が $F = C$ だからである (C は “任意” 定数).

^{†717} [応用] 化学反応において利用されることが多い. ただし, 化学反応はふつう常温常圧 (温度も圧力も一定) の環境下で行われるため, ふつうは, 自由エンタルピーを利用する. ついでながら, 化学ポテンシャルと自由エンタルピーの結びつきの強さを思い返せば, 化学反応と自由エンタルピーの関連深さは容易に想像つくだろう.

^{†718} 孤立断熱系 (§ 5.1) よりも現実的な系といえる.

^{†719} [注意] § 5.1.1 でも, 部分系 A と B の熱の交換は考慮したことを忘れてはならない. 本節の拡張は, これに加えて, 外界と全体系 C の熱の交換をも許すことを意味する.

^{†720} [理由] 出発点は熱平衡状態であって, このとき温度が等しいことはいうまでもない. 過程が始まっても, 自由自在に熱を通すのだから, 外界と系 C の温度は等しく, 温度平衡が保たれている.
[補足] 上記理由は, 導かれるものというよりも, 天下り的な仮定と捉えてほしい.

^{†721} [理由 1] 全体系 C と外界は剛体で隔離されているがゆえに, C の体積は一定 (定容系) である.
[理由 2] 全体系 C と外界は壁で覆われているがゆえに, 物質移動を許さない.

^{†722} [イメージ] 系 C が液体である場合が, これに相当すると想像するとよい. もちろん固体を想像してもよいが, 固体の膨張や圧縮はイメージしづらいだろう.

の成立はすでに自明である。外界と全体系 C の温度が等しいのだから、全体系 C を構成する部分系 A と部分系 B の温度も等しくなければならないからである。したがって、圧力と化学ポテンシャルの議論に集中すればよい^{†723}。

容積 V 、温度 T 、モル数 n の依存性を表現するに適切な示量変数は何であったか。それは、自由エネルギー $F(T, V, n)$ に他ならない。伏線として準備済の不等式 (5.34) の右辺を眺めれば、 F の自然な独立変数が、確かに (T, V, n) であることに気づく^{†724}。しかし、(5.36) より、温度は定数であるがゆえに、 F は形式的に、容積 V とモル数 n の 2 変数関数となり、独立変数 V と n 依存性だけに集中すればよい。 F は示量変数であるから、前節の示量変数 S と同様に、以下のように相加性が成立する^{†725†726}：

$$\begin{aligned} F_C &= F_A(V_A, n_A) \underbrace{+}_{\text{相加}} F_B(V_B, n_B) \\ &= F_A(V_A, n_A) + F_B(V_C - V_A, n_C - n_A) \\ &= \underbrace{F_C(V_A, n_A)}_{\text{添字 } A \text{ と } C \text{ に注意}} \end{aligned} \quad (5.37)$$

ここで、 n_B と V_B 依存性が消えたことが重要である^{†727}。

不等式 (5.35) より、 F が極値をとるとき、熱力学的平衡状態に至り、過程は終わる。それは、 $dF = 0$ を満たし、 F が最小値 $F_{\min}$ をとるときと言い換えられる。

^{†723} $p_A = p_B$ および $\mu_A = \mu_B$ の証明だけに集中するという意味である。

^{†724} [復習] あるいは、開いた系に対する (4.19) の右辺を思い返しても、もっと初等的な閉じた系に対する (1.14) の右辺を思い返してもよい。

^{†725} [注意点] (i) 部分系 A と B の自由エネルギーの和は、全体系 C の自由エネルギーに等しく、 $F_C = F_A + F_B$ 。(ii) T_C が定数。(ii) 独立変数依存性は、 $F_A = F_A(V_A, n_A)$ かつ $F_B = F_B(V_B, n_B)$ 。(iii) $V_B = V_C - V_A$ において V_C が定数で、 $n_B = n_C - n_A$ においても n_C が定数。

^{†726} [注意] 本節では、出発点から到達点まで、等温環境下という首尾一貫した仮定の下で議論を行うため、独立変数から温度を除く操作が許される。しかしながら、一般には、固定する変数は目まぐるしく移り変わるがゆえに、とくに §3 までの内容においては、不十分な根拠のもとで独立変数を削減する操作は厳禁である。

^{†727} [復習] n_C と V_C が定数であることを思い返せば自明であった。

いま, F_C の V_A に関する偏導関数 (n_A 固定下) を計算する^{†728}:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial F_C}{\partial V_A}\right)_{n_A} &= \left(\frac{\partial F_A}{\partial V_A}\right)_{n_A} + \underbrace{\left(\frac{\partial F_B}{\partial V_A}\right)_{n_A}}_{\text{添字 } A \text{ と } B \text{ に注意}} = \left(\frac{\partial F_A}{\partial V_A}\right)_{n_A} - \underbrace{\left(\frac{\partial F_B}{\partial V_B}\right)_{n_B}}_{\text{技巧的変形 (後述)}} \\ &= \underbrace{-p_A + p_B}_{\dagger 728} = 0 \end{aligned} \quad (5.39)$$

ここで, 1 行目の最右辺第二項は以下のように計算した^{†729}:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial F_B}{\partial V_A}\right)_{n_A} &= \underbrace{\left(\frac{\partial F_B}{\partial (V_C - V_B)}\right)_{n_A}}_{\text{単なる書き換え}} \underbrace{\frac{dV_B}{d(V_C - V_B)}}_{\text{合成関数の導関数公式}} \left(\frac{\partial F_B}{\partial V_B}\right)_{n_A} \\ &= \frac{d(V_C - V_A)}{dV_A} \left(\frac{\partial F_B}{\partial V_B}\right)_{n_A} = - \left(\frac{\partial F_B}{\partial V_B}\right)_{n_B} \end{aligned} \quad (5.41)$$

したがって, 圧力の平衡条件 (力学的平衡条件) が導かれる:

$$p_A = p_B \quad (5.42)$$

A と B の化学ポテンシャルが等しいことを示すこともたやすい. F_C を n_A で

^{†728} [復習] 不等式 (5.34) の等号成立のとき, F に対する熱力学恒等式 (4.19) に帰着し, 圧力 p と化学ポテンシャル μ は, それぞれ, 次式から求められた (確かめよ):

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T, n}, \quad \mu = \left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_{T, V} \quad (5.38)$$

いま考えている熱力学的平衡状態とは, 等号成立時に他ならないので, これを用いた.

^{†729} [注意 1] 最右辺で, 添え字の n_A が n_B に変わったのは, 単に, $n_A = n_C - n_B$ かつ n_C が定数であるがゆえに, n_A を固定することは n_B 固定と等価だからである. なお, 単に固定の意を伝えるための添え字であるから, 負号に気を配る必要はない.

[注意 2] 2 行目で分子の V_B を $V_C - V_A$ と書き換えたりしているが, 面倒ならば, 1 変数関数に対する逆関数の導関数公式 (高校数学と解析学 I) を用いてもよい:

$$\frac{dV_B}{d(V_C - V_B)} = \frac{1}{d(V_C - V_B)/dV_B} = \frac{1}{-1} = -1 \quad (5.40)$$

ここは, 単なる計算技術の話であって, 拘るべき本質的箇所からは遠い.

(V_A を固定しながら) 偏微分すれば,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial F_C}{\partial n_A}\right)_{V_A} &= \left(\frac{\partial F_A}{\partial n_A}\right)_{V_A} + \left(\frac{\partial F_B}{\partial n_A}\right)_{V_A} = \left(\frac{\partial F_A}{\partial n_A}\right)_{V_A} - \underbrace{\left(\frac{\partial F_B}{\partial n_B}\right)_{V_B}}_{(5.41) \text{ と同様}} \\ &= \mu_A - \mu_B \underbrace{= 0}_{\text{平衡}} \end{aligned} \quad (5.43)$$

となるので^{†730}, 化学ポテンシャルの平衡条件 (化学的平衡条件) も導かれる:

$$\mu_A = \mu_B \quad (5.44)$$

等温定容系の変化が止まる (熱力学的平衡に至る) とき, 部分系 A と B の圧力, 温度, 化学ポテンシャルはそれぞれ等しい. 熱力学を用いて, これを証明することができた.

問題 38. 定容等温系における熱力学的平衡条件を導出せよ.

§ 5.2.3 “自由”エネルギーの物理的意味

最後に, 自由エネルギーの意味と用途に迫ることとしよう. 一言でいえば, 自由に仕事に変換できるエネルギーである. 過程が準静的であるなどの仮定をおかずに^{†731}, 第一法則と第二法則を組み合わせる:

$$\underbrace{d'Q}_{\text{第一}} = dU + \underbrace{d'W}_{\text{第二}} \leq TdS \quad (5.45)$$

最右辺の不等号の根拠は, 第二法則 (5.16) であった^{†732}. 少し移項しておこう:

$$d'W \leq -(dU - TdS) \quad (5.46)$$

ところで, 等温環境下で自由エネルギー F の定義式を微分すると,

$$dF|_T = (dU - TdS - SdT)_T = dU - TdS \quad (5.47)$$

^{†730} [注意 1] ^{†728} の (5.38) を用いた. [注意 2] 最後の等号の根拠は, 熱力学的平衡状態の仮定にある.

^{†731} “仕事” それ自体を議論するために, 余計な仮定を持ち込みたくないからである. 仕事の中には, 力学的仕事だけでなく化学的仕事も含んでもよいとする. [ただし] 自由エネルギーの意味に迫ることだけを目的とするならば, 議論を簡潔にすべく, 化学的仕事は無視してもよいだろう.

^{†732} [注意] 等号ではなくて不等号があるのだから, 可逆とは限らない. 不可逆である.

が成立した^{†733}. (5.46) の右辺に (5.47) を代入すると, 重要な関係式をうる:

$$d'W|_T \leq -dF|_T \quad (5.48)$$

有限量で表現した方がわかりやすいので, 過程 $1 \rightarrow 2$ に関して積分しておく:

$$W_{1 \rightarrow 2T} \leq (F_1 - F_2)|_T \quad (5.49)$$

等温下で系ができる仕事 $W_{1 \rightarrow 2T}$ には, 上限値 (等号成立時) があることがわかる. それは, 自由エネルギーの “減少” 量 $F_1 - F_2$ に他ならない^{†734†735†736}. “自由” エネルギーは, ある特定の環境下で^{†737}, 仕事として “自由に” 取り出せるエネルギーを意味する. この意味で, 自由エネルギーを理論最大仕事 (maximum theoretical work) ともいう.

結局, F の定義式 (0.1) を眺めるよりも, 移項した方がわかりやすいだろう:

$$U = \underbrace{F}_{\text{自由}} + \underbrace{TS}_{\text{束縛}} \quad (5.51)$$

U の右辺の 2 つの項は, ともにエネルギーを意味する. U のうち “自由に” 使える (仕事として取り出せる) エネルギーが F である. 用語 “自由” エネルギーの背景はここにある. 自由エネルギー F に対して, TS は使えないエネルギーであり,

^{†733} [厳密には] 最右辺の dU と TdS にも, T 固定を明示すべきであるが, 表記の簡潔さを優先して, この表記を省略した.

^{†734} [注意] ここで最重要なのは, 自由エネルギーの消費量が仕事を与えることにある. 不等号がわかりにければ, それは二の次としてよい (重要でないという意味ではない).

^{†735} [重要・具体例] 簡単のため, 等号成立時を考える. そして, $W_{1 \rightarrow 2T} = (F_1 - F_2)_T = 100 - 40 = 60$ としよう. 以下のことがわかる: (i) 系から仕事を取り出すべく, 系が保有する自由エネルギーを 60 消費することとした. その結果, 自由エネルギーは 100 から 40 まで減少した. これが等号成立時である. (ii) 不等号に踏み込もう. $W_{1 \rightarrow 2T} < 60$ であるがゆえに, 最大でも 60 未満の仕事しかできない. 良くても 59 か, 悪いならば 10 程度の仕事しかできないことをも教えてくれる.

^{†736} 等温定容系に対する自由エネルギー最小の原理 (§ 5.2.1) によれば, 不可逆過程の進行に伴い F は減少する. したがって, 右辺 $F_1 - F_2$ は正值をとることは, 当然ともいえる

^{†737} [基礎] 等温以外に, たとえば断熱環境下ではどうだろうか. 第一法則を立てよう:

$$d'W|_{\text{断}} = (d'Q - dU)|_{\text{断}} = -dU|_{\text{断}} \implies W_{1 \rightarrow 2T} = U_1 - U_2 \quad (5.50)$$

したがって, “断熱” 下において系からとりだせる仕事は, 内部エネルギーの減少分と等しい. これを, “等温” 下において自由エネルギーから取り出せる仕事と対称的に理解しておくといよい. [注意] この場合は, 熱を消去するので, 熱とエントロピーの大小関係を取り込むことができない (すなわち, 第二法則を導入できない). それゆえ, 不等式の形にはできず, 仕事の “最大” 量の議論までは不可能である.

束縛エネルギーとよばれる。「 TS も仕事に変換できないのだろうか」と思うだろうが、それは無茶である。なぜならば、内部エネルギー $U = F + TS$ の全てが仕事に変換可能とすると、系の内部エネルギーはゼロに至るが、これは熱力学が許さないからである^{†738†739}。系は必ず内部エネルギーを保有せねばならないからである。 TS が束縛エネルギーとよばれる理由も、内部エネルギーとして、系に束縛されて残留するという点にある。

これで、(0.1)において、和ではなく“差”として自由エネルギーを定義した理由がわかるだろう^{†740†741}。はじめに、定期預金として、 TS を全財産 U から引いておき、自由に使えるお金 F を定義したのである^{†742}。

§ 5.3 定圧等温系と自由エンタルピー最小の原理

§ 5.3.1 自由エンタルピーも減少する—— $dG \leq 0$

自由エネルギー F の場合と同様に、自由エンタルピー G の恒等式 (4.13) に、不可逆性を表現する不等号を持ち込む。 $G \equiv F + pV$ の微小変化^{†743}

$$dG = d(F + pV) = \underbrace{dF + pdV}_{(5.34) \text{ 代入可能}} + Vdp \quad (5.52)$$

^{†738} [熱力学第二法則]「内部エネルギーの全てを仕事に変換することは不可能 (熱は、その一部しか、仕事には変換できない)」を思い返そう。[さらにいえば] 内部エネルギーとは、系を構成する分子の運動エネルギーから定義された (熱力学 I)。したがって、内部エネルギーがゼロになるとは、系を構成する分子の消滅、すなわち、系の消滅を意味するが、これは熱力学の大前提に反する。

^{†739} [基礎・復習] 不可逆過程とは、たとえば、摩擦熱の発生を意味する。このとき、 $d'Q < TdS$ にしたがってエントロピーが生成される。この無駄な S が、束縛エネルギー (bound energy) TS に対応すると捉えるとよい。

^{†740} [例] 全預金 $U = F + TS$ のうち、銀行に束縛される定期預金が TS 、自由に引落可能な普通預金が F と捉えるとよい。

^{†741} もしも、 TS も仕事として使えるとすると、 U がゼロになる可能性がある。しかしながら、これは熱力学の大前提に反する。内部エネルギーは有限値を取らねばならない。

^{†742} [例 (お金の話で締める)] TS はヘソクリ、 F は小遣いと思えばよい。全財産 $U (= F + TS)$ のうち、自由に使える小遣いが F であって、 TS はヘソクリとして溜めておけねばならない。なぜか。無職に至ったならば、たしかに、財布の中身や収入が一時的にゼロになることはあるだろう。しかしながら、全財産がゼロになることはありえないからである (借金すればよいだけである)。[したがって] 内部エネルギーは、決してゼロになることのない、全財産に他ならない。

^{†743} $G \equiv H - TS$ と $G \equiv F + pV$ のいずれを定義とみなしても構わない (§ 0 では前者を定義としたが)。「 F の不等式 (5.34) が既に得られているので、 F を含む後者を微分して (5.34) に代入の方が簡単であろう」という意図から変形を進める。もちろん、前者を微分することから出発してもよい (むしろ、やってみて、両手法からの結果の一致を確かめよ)。

の最右辺第1項と第2項に, F に対する不等式 (5.34) を適用すると^{†744}, 次式をうる:

$$dG \leq \underbrace{-SdT + Vdp + \mu dn}_{\text{やはり全く同じ}} \quad (5.53)$$

したがって, 定圧, 等温, モル数一定という条件を課すならば,

$$dG \leq 0 \quad (5.54)$$

となり, 熱力学的平衡状態において, G は極小値をとる^{†745}.

過程の進行に伴い, G は必ず減少する. あるときに, G が極小値をとったならば, そのときが, それ以上変化の起こらない熱力学的平衡状態への到達を意味する.

エントロピー S は増加するが, 自由エネルギー F と自由エンタルピー G はともに減少することに注意してほしい^{†746}.

問題 39. 開いた系の準静的過程において成立する不等式 (5.20)(5.34)(5.57), および, H に対する不等式

$$dH \leq TdS + Vdp + \mu dn \quad (5.57)$$

をそれぞれ導け. また, 可逆過程, 不可逆過程の場合に, それぞれどうなるか.

問題 40. [発展, 多成分系] N 成分からなる開いた系の準静的過程において成立す

^{†744} [種明かし] だからこそ, S, F, G の順に論じたのである. どこかしら, 熱力学の論理体系の首尾一貫性や必然性を感じさせる箇所 of 1 つである (確信はないが).

^{†745} [発展] 熱平衡条件の表現において, 変分法 (variational method) の表記を用いることも多い:

$$\delta S = 0, \quad \delta F = 0, \quad \delta G = 0 \quad (5.55)$$

微分記号 d が傾き (勾配) を表すのに対して, 変分記号 δ は傾きの移行方向 (過程の終着点からわずかにずれたときの変化) を意味する. (5.55) は, 終着点において変化しないことを意味する. 厳密には, 2 次の変分も用いる必要がある. すなわち, 変化が, どのように変化するかを記述するつぎの表現である:

$$\delta^2 S < 0, \quad \delta^2 F > 0, \quad \delta^2 G > 0 \quad (5.56)$$

たとえば, S が最大値という終着点に至った後に, 仮にどこかに動くのならば, 減少以外の選択肢はないことを, 不等号が教えてくれている. すなわち, 1 次の変分 δ だけでは不十分で, 2 次の変分 δ^2 を使って初めて S の概形が描ける. 本資料では, 変分法の表現に深入りすることは控える (重要でないという意味ではない).

^{†746} この意味で, むしろ, エントロピーの方が例外, 言い換えれば, 難解であるということができるだろう.

る次式を導け^{†747}:

$$dU \leq TdS - pdV + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \quad (5.58)$$

§ 5.3.2 定圧等温系の熱力学的平衡条件

§ 5.1.1 の問題を § 5.2.2 の問題よりも拡張し、守備範囲を広げたい。すなわち、系と外界は、境界をとおして、熱のみならず仕事のやりとりをも行うとする。そのためには、壁の動作を取り入れることが不可欠である。壁の一部——たとえば上端——のみを可動壁とし^{†748†749}、可動壁は準静的に動くとする。このとき、外界の圧力と系の圧力は等しく保たれる^{†750}。それ以外の全ての壁は剛体壁である。

外界と全体系 C は等しい圧力にあると述べた。このとき、全体系 C を構成する部分系 A と部分系 B の圧力も等しくなければならない。したがって、力学的平衡条件

$$p_A = p_B = \text{const.} \equiv p_C \quad (5.59)$$

の成立は自明といえる。さらに、前節と同様に、系と外界は等しい温度にもあるので^{†751}、温度平衡条件

$$T_A = T_B = \text{const.} \equiv T_C \quad (5.60)$$

の成立も自明である。したがって、示すべき熱力学的平衡条件は、A と B の化学ポテンシャルが等しいこと (化学的平衡条件) のみである。

等温定圧系、すなわち、独立変数 T と p に対する依存性 (ふるまい) を教えてくれる示量変数 (熱力学ポテンシャル) は何であったか。自由エンタルピー $G(T, p, n)$ の出番である。一般には、 G は 3 変数関数だが、今回の系 C は等温かつ定圧である

^{†747} 取り組む必要はないが、実用上、重要となる。

^{†748} 系の膨張や圧縮によって、外界にする仕事を考慮したいからである。

^{†749} 壁であるので、外界と系の間での物質移動は、これまで通り考えない。

^{†750} 外界が可動壁に課す力の大きさと系が可動壁に課す力の大きさが等しいことを意味する。準静的過程の定義を復習せよ (熱力学 I)。なお、可動壁は外界と系の間にあるのだから、可動壁は境界とみなされる。

^{†751} 系と外界の間の境界が透熱だからであった。

がゆえに,

$$G_C = G_A(n_A) + G_B(n_B) = G_A(n_A) + G_B(n_C - n_A) = \underbrace{G_C(n_A)}_{C \text{ と } A \text{ に注意}} \quad (5.61)$$

と書いて^{†752}, 1 変数関数の取り扱いで閉じる.

G に対する不等式 (5.54) が伏線である. 熱力学的平衡状態においては, $dG = 0$ が満たされる. 以上より, (i) G_C を n_A で微分し, (ii) その微分係数が化学ポテンシャルに等しいことを利用し^{†753}, (iii) 熱力学的平衡状態という仮定を根拠に等号で結ぶ:

$$\frac{dG_C(n_A)}{dn_A} = \frac{dG_A(n_A)}{dn_A} + \underbrace{\frac{dG_B(n_C - n_A)}{dn_A}}_{\text{合成関数公式から変形せよ}} = \mu_A - \underbrace{\mu_B}_{\text{平衡}} = 0 \quad (5.63)$$

このように, 化学的平衡条件が導かれた.

“定圧”等温系は, 固体と液体で有用な“定容”等温系に比べて, 常温常圧下での空気の膨張といった気体の熱力学において遭遇することが多い. この意味で, 自由エンタルピーは気体で有用といえる^{†754}. しかしながら, 熱力学を主に道具として用いる立場にあるわれわれにとっては, 応用上の用途——自由エンタルピーが, 化学ポテンシャルを介して, 化学反応において多用されるという事実——のほうが, むしろ重要といえるだろう^{†755}.

問題 41. 定圧等温系における熱力学的平衡条件を導出せよ.

^{†752} [注意 1] 温度と圧力が等しいことは既知であるから, すでに独立変数から除去した. [注意 2] 示量変数ならではの相加性を用いて, 部分系 A と部分系 B の和から全体系 C を構成した.

^{†753} G の n に対する微分係数は μ であった (4.15):

$$\mu = \frac{dG}{dn} \quad (5.62)$$

[補足] 今回は, 1 変数関数の微分であるため, 偏微分記号 ∂ ではなく常微分記号 d を用いた.

^{†754} エンタルピーとは, “動く”エネルギーに例えられたことを思い返そう (熱力学 I).

^{†755} [応用] 化学反応 (chemical reaction) は, ふつう定圧等温下で行われるため, 自由エンタルピーが威力を発揮する. 燃焼 (combustion) や, 燃料電池 (fuel cell) 内の化学反応計算などは, 自由エンタルピーに支配される (燃焼は等温ではありえないが). だからこそ, 自由エンタルピーと密接な関係にあり, 自由エンタルピーを「強度変数として」伝えてくれる化学ポテンシャルを, その足掛かりとして学んだのである.

§ 5.4 まとめ

熱力学によれば、過程の進行に伴って、次の条件が満足される：

- (i) 孤立断熱系においては、エントロピー S は増加する。
- (ii) 温度が外界と等しく、体積が不変の系^{†756}においては、自由エネルギー F は減少する。
- (iii) 温度と圧力が外界と等しい系においては、自由エンタルピー G は減少する。

過程とは、自発的かつ不可逆的に起こるものであり、やがて、 S が最大 (あるいは F や G が最小) の状態に至る。これらが極値に達することは、最も安定な熱力学的平衡状態にあることを意味する。過程の進行の度合いを評価する状態変数として、エントロピー、自由エネルギー、自由エンタルピーの役割の1つを、ここに見出すことができる。

自由エネルギー F 、自由エンタルピー G が、熱力学ポテンシャルになるとき、それぞれの独立変数は、 $F(T, V, n)$ 、 $G(p, T, n)$ であった^{†757}。熱力学ポテンシャル $F(T, V, n)$ 、 $G(p, T, n)$ とは、特定の条件——定容等温 (かつモル数不変)、および、定圧等温 (かつモル数不変)——の下で最小化されるように数学的に構成された状態変数といえる。ここに、自由エネルギーと自由エンタルピーのもう一つの役割をも見出すことができる。

^{†756} 系の体積は一定値を保つが、系の体積は外界と等しくない。そもそも、外界に体積という概念はない。この勘違いを防ぐ意味で、項目2の体積と、項目3の圧力について、意図的に表現の差異を与えた。

^{†757} §1では、圧力と温度を独立変数とする熱力学ポテンシャルを作ることが目標であった。その解答が自由エンタルピーであった (復習せよ)。

§ 6 相変化と相平衡条件

§ 6.1 相の共存と相変化