

目次

§ 0 力学と熱力学——保存法則の観点から	9
§ 0.1 力学と運動方程式	9
§ 0.2 運動方程式の物理的意味——運動量保存則	10
§ 0.3 保存量	13
§ 0.4 保存則の必要性——(A2) に迫る	14
§ 1 準備——系, 熱平衡と第 0 法則, 状態量	16
§ 1.1 注意——熱に関連する話し言葉がもたらす落とし穴	16
§ 1.2 系と外界と境界	16
§ 1.2.1 系 (system)	16
§ 1.2.2 外界 (surroundings)	17
§ 1.2.3 境界 (boundary)	17
§ 1.2.4 壁 (wall)	17
§ 1.2.5 閉じた系 (closed system)	18
§ 1.2.6 孤立系 (isolated system)	18
§ 1.2.7 例——風船の膨張	18
§ 1.3 熱平衡と熱力学第 0 法則, そして温度	19
§ 1.3.1 熱平衡 (thermal equilibrium)	19
§ 1.3.2 熱力学第 0 法則	20
§ 1.3.3 温度計 (thermometer)——熱平衡の尺度としての温度	21
§ 1.3.4 まとめ——熱平衡, 第 0 法則, 温度	22
§ 1.4 状態量	23
§ 1.4.1 状態 (state)	23
§ 1.4.2 状態量 (quantity of state)	24
§ 1.4.3 代表的な状態量——温度と圧力と容積	24
§ 1.4.4 強度変数 (intensive variable) と示量変数 (extensive variable)	26
§ 1.4.5 強度変数として強力な比状態量 (specific state quantity)	26
§ 1.4.6 状態方程式 (equation of state)	28
§ 1.5 過程	29
§ 1.5.1 状態と点, 過程と曲線	29
§ 1.5.2 状態量は経路に依存しない	29
§ 1.5.3 例——爆発現象と非平衡	30
§ 1.6 単位	31

§ 1.6.1 SI 単位	31
§ 1.6.2 基本単位の強力さ—— kg, m, s への変換の推奨	32
§ 2 熱力学第一法則	33
§ 2.1 第一法則——内部エネルギーの保存法則	33
§ 2.1.1 仕事, 熱, 内部エネルギー	34
§ 2.1.2 符号の注意	34
§ 2.1.3 仕事と熱の等価性 [補足]	35
§ 2.2 内部エネルギー	35
§ 2.2.1 熱力学の立場	35
§ 2.2.2 内部エネルギーの定義を既知とする	36
§ 2.3 第一法則の数式表現 [重要]	37
§ 2.3.1 仕事と熱は非状態量 (経路依存量)	38
§ 2.3.2 微小量と有限量の表現と相互関係	39
§ 2.3.3 微分, 微分係数, 全微分	41
§ 2.3.4 有限と微小の意義と応用	43
§ 2.3.5 微小変化は非状態量 [発展]	43
§ 2.4 準静的過程 (quasi-static process)	45
§ 2.4.1 準静的仕事 $p dV$ の導出	45
§ 2.4.2 導出の方針と方法のまとめ	47
§ 2.5 p - V 線図と仕事	48
§ 2.5.1 仕事の積分	49
§ 2.5.2 p - V 線図という幾何学的な仕事算出法	49
§ 2.6 エンタルピー	51
§ 2.6.1 エンタルピーの意味	51
§ 2.6.2 状態量の積の微分演算	52
§ 2.6.3 第一法則のエンタルピーによる表現	53
§ 2.7 定圧過程と定容過程	55
§ 2.8 熱機関とサイクル	57
§ 2.8.1 サイクルにおける状態量	57
§ 2.8.2 第一種永久機関	57
§ 2.9 計算問題とその解法	58
§ 3 理想気体の状態方程式	62
§ 3.1 理想気体 (ideal gas)	62

§ 3.2 Boyle–Charles の法則	62
§ 3.2.1 Boyle (ボイル) の法則	63
§ 3.2.2 Charles (シャルル) の法則	63
§ 3.2.3 Boyle–Charles の法則	63
§ 3.3 理想気体の状態方程式	64
§ 3.3.1 質量ベース気体定数	65
§ 3.3.2 気体定数の次元 (単位)	66
§ 3.3.3 強度変数による表現	67
§ 3.4 モルベースと質量ベースの気体定数	68
§ 3.4.1 モル数とモルベース気体定数	68
§ 3.4.2 気体定数の求め方	70
§ 3.5 練習問題	71
§ 4 熱容量	74
§ 4.0.1 [復習] 熱力学第一法則の内部エネルギーとエンタルピーによる表現	74
§ 4.1 理想気体の熱容量	75
§ 4.1.1 定圧過程と定圧熱容量 C_P	76
§ 4.1.2 定容過程と定容熱容量 C_V	78
§ 4.2 理想気体の比熱	79
§ 4.2.1 比熱の定義と意義	79
§ 4.2.2 熱力学第一法則の単位質量あたりの表現	79
§ 4.2.3 定容比熱 c_V と定圧比熱 c_P	80
§ 4.3 定圧熱容量と定容熱容量の差は気体定数	81
§ 4.4 比熱比 κ	83
§ 4.4.1 理想気体の比熱比	83
§ 4.4.2 理想気体の比熱を計算する式	84
§ 4.4.3 なぜ理想気体なのか	85
§ 4.5 練習問題	85
§ 5 理想気体の等温過程と断熱過程	88
§ 5.1 等温過程 (isothermal process)	88
§ 5.1.1 理想気体の等温過程	88
§ 5.1.2 仕事と熱の積分計算	90
§ 5.2 断熱過程 (adiabatic process)	93

§ 5.2.1 変数分離形の微分方程式への帰着	94
§ 5.2.2 理想気体の断熱過程の状態方程式 (Poisson の状態方程式) . . .	96
§ 5.2.3 断熱仕事の計算	99
§ 5.3 等温線と断熱線の比較	102
§ 5.3.1 等温線の傾き	102
§ 5.3.2 断熱線の傾き	103
§ 5.3.3 断熱線の傾きの方が急——断熱過程とエネルギーの有効利用	104
§ 5.4 注意: 断熱と等温は同値ではない	105
§ 6 エントロピー	106
§ 6.1 可逆過程と不可逆過程	106
§ 6.2 熱力学第二法則への関門とエントロピー	107
§ 6.3 不完全微分の削除——完全微分から見出されるエントロピー	108
§ 6.3.1 割り算と変数分離形への着目	109
§ 6.3.2 可逆過程のエントロピー	110
§ 6.3.3 エントロピーの“変化” ΔS	111
§ 6.3.4 “比”エントロピー (specific entropy)	111
§ 6.3.5 等温過程と断熱過程のエントロピー変化	112
§ 6.4 理想気体のエントロピー変化	113
§ 6.4.1 (T, v) 表現	113
§ 6.4.2 (p, v) 表現	114
§ 6.4.3 (T, p) 表現	115
§ 6.5 理想気体の状態方程式のエントロピー表現	115
§ 6.6 熱と仕事の対応——強度変数と示量変数	117
§ 6.6.1 熱力学第一法則の新たな形	117
§ 6.6.2 強さと量の対応関係—— p, V, T, S	117
§ 6.7 T - S 線図——熱の幾何学的計算法	119
§ 7 サイクルとその効率	121
§ 7.1 サイクル n 周では状態量変化はゼロ	121
§ 7.2 周回積分	122
§ 7.3 熱効率 (thermal efficiency)	123
§ 7.3.1 入力と出力	123
§ 7.3.2 熱効率と第一法則——熱量の比だけによる表現	123
§ 7.4 Carnot サイクル	125

§ 7.4.1 等温過程と断熱過程—— p - V 線図と T - S 線図	125
§ 7.4.2 T - S 線図の利用による熱効率導出	126
§ 7.4.3 Clausius の関係式	129
§ 7.4.4 p - V 線図の利用による熱効率導出	130
§ 7.5 Carnot の定理	137
§ 8 Clausius 積分 \Rightarrow エントロピーとの対面	139
§ 8.1 無数の微小な Carnot サイクルの考え方	139
§ 8.1.1 復習—— Carnot 効率から導かれる Clausius の関係式	139
§ 8.1.2 大きなサイクルを小さな Carnot サイクルへと分割	140
§ 8.1.3 断熱線の共有と相殺	141
§ 8.1.4 微小等温線への極限—— Clausius 積分の登場	141
§ 8.2 エントロピーの (再) 定義	143
§ 9 不可逆過程とエントロピーへの道	145
§ 9.1 Clausius の不等式	145
§ 9.1.1 不可逆性の増加に伴う熱効率の低下	145
§ 9.1.2 Clausius の不等式 (1)—— 無数の (Carnot に似た) 不可逆サ イクルへの分割	147
§ 9.1.3 Clausius の不等式 (2)——可逆と不可逆の集約	148
§ 9.2 不可逆過程のエントロピー $dS > d'Q/T$ への道	149
§ 9.2.1 可逆過程と不可逆過程からなるサイクル	149
§ 10 熱力学第二法則	152
§ 10.1 永久機関への夢と挫折	152
§ 10.2 第二法則のさまざまな表現	153
§ 10.2.1 エントロピーによる数式表現	154
§ 10.2.2 孤立系とエントロピー	154
§ 10.2.3 エントロピー増大の法則	155
§ 10.2.4 第一法則と第二法則の主張の融合	155
§ 10.3 Carnot サイクルから第二法則そしてエントロピーへ	156
§ 10.4 言葉による第二法則の二大表現	157
§ 10.4.1 Kelvin の原理	157
§ 10.4.2 Clausius の原理	159
§ 10.5 Kelvin と Clausius の原理の等価性	160
§ 10.5.1 Kelvin と Clausius の原理の否定	160

§ 10.5.2 Clausius を否定し, Kelvin を否定する	161
§ 10.5.3 Kelvin を否定し, Clausius を否定する	163
§ 10.5.4 ヒートポンプ	164
§ 11 不可逆過程のエントロピーの計算法	165
§ 11.1 可逆ならば経路によらない	165
§ 11.2 不可逆では“経路によらない”を逆手にとる	165
§ 11.3 結局はエントロピーは増大する	166
§ 11.4 例題とエントロピー増大則の実感	167
§ 12 Carnot の定理, そして第二法則	169
§ 12.1 少年と謎のエンジン A	169
§ 12.2 合成サイクルへの着眼	169
§ 12.3 問題設定	170
§ 12.4 示したい3点	173
§ 12.5 証明 (i) 「 $\eta_A > \eta_C$ は誤り」	173
§ 12.6 証明 (ii) 「 $\eta_A = \eta_C$ 」	174
§ 12.7 証明 (iii) 「 $\eta_A < \eta_C$ 」	175
§ 13 後半の内容の準備	176
§ 13.1 自由エネルギー F と自由エンタルピー G	176
§ 13.1.1 TS のかわりに pV を使うとよい	176
§ 13.1.2 状態変数の復習	178
§ 13.2 熱力学第一法則	179
§ 13.2.1 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	184
§ 13.2.2 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	185
§ 13.3 応用熱力学 (後半) の目標	188
§ 13.4 熱力学の数学——微積分の復習と応用——	189
§ 13.4.1.2 変数関数 (two variables function)	189
§ 13.4.2 全微分 (total differential)	191
§ 13.4.3 逆関数と微分	194
§ 13.4.4 熱力学の微分係数	195
§ 13.4.5 熱力学の独立変数は2つ	196
§ 13.4.6 偏導関数に関する4つの公式	199
§ 13.4.7 全微分の必要十分条件	203

§ 14 熱力学ポテンシャル	206
§ 14.0.1 方針——示量変数より強度変数 (圧力・温度) の方が扱いやすい	206
§ 14.1 熱力学ポテンシャル (1)——内部エネルギー	207
§ 14.1.1 U がいつでも熱力学ポテンシャルになるわけではない	209
§ 14.1.2 熱力学ポテンシャルの効用と工学的有用性	210
§ 14.2 熱力学ポテンシャル (2)——自由エネルギー	211
§ 14.2.1 Legendre 変換——独立変数の変換—— pV と TS	211
§ 14.2.2 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	213
§ 14.2.3 疑問——無意味な 3 変数関数と第一法則	216
§ 14.3 熱力学ポテンシャル (3)——エンタルピー	217
§ 14.4 熱力学ポテンシャル (4)——自由エンタルピー	220
§ 14.5 結果のまとめ	221
§ 14.5.1 方針のまとめ	225
§ 14.5.2 独立変数の選び方への注意	225
§ 14.5.3 熱力学ポテンシャルは特殊例に過ぎない	226
§ 14.5.4 状態方程式と熱力学ポテンシャルの注意	227
§ 15 Maxwell の関係式	230
§ 15.1 復習 (??)——変数分離形と完全形の微分方程式	230
§ 15.2 Maxwell の関係式の導出	232
§ 15.2.1 準備——熱力学恒等式の独立変数の決定	232
§ 15.2.2 [導出法 A] 全微分の必要十分条件に頼る	233
§ 15.2.3 [導出法 B] 偏微分の順序交換に頼る方法	236
§ 15.3 Maxwell の関係式の構造と意味	236
§ 15.3.1 式の構造	237
§ 15.3.2 物理的意味と用法	238
§ 16 熱力学の一般関係式	242
§ 16.0.1 理想気体——状態方程式と独立な 2 変数	243
§ 16.1 エネルギーの方程式と Joule の法則	244
§ 16.1.1 [導出法 A] 熱力学ポテンシャルの利用	244
§ 16.1.2 理想気体の Joule の法則	246
§ 16.1.3 エネルギーの方程式とは	249
§ 16.1.4 [導出法 B] 第一法則に忠実にしたがう	249

§ 16.2	熱容量と Mayer の関係式	255
§ 16.2.1	状態 “変数” としての熱容量	255
§ 16.2.2	定容熱容量と定圧熱容量の独立変数	256
§ 16.2.3	Mayer の関係式の導出	264
§ 16.3	Joule–Thomson 効果 [やや発展]	274
§ 16.3.1	Joule–Thomson 係数の導出	274
§ 16.3.2	[発展] JT 係数の別導出法	276
§ 16.3.3	Joule–Thomson 実験——冷却と逆転温度	276
§ 17	化学ポテンシャルと開いた系	280
§ 17.1	基礎知識——分子と成分と相	280
§ 17.1.1	物質 (material) と分子 (molecule)	280
§ 17.1.2	成分 (component)	281
§ 17.1.3	相 (phase)	281
§ 17.1.4	固相, 液相, 気相	282
§ 17.1.5	相変化 (phase change)	282
§ 17.1.6	Avogadro 数——化学の復習	283
§ 17.2	開いた系——モル数が増える系	285
§ 17.3	化学ポテンシャル	286
§ 17.4	Gibbs–Duhem の式	286
§ 17.5	開いた系の熱力学恒等式——2 変数関数から 3 変数関数へ	289
§ 17.5.1	G の保存則 (熱力学恒等式)	289
§ 17.5.2	μ を G から求める式	290
§ 17.5.3	H, F, U に対する熱力学恒等式	290
§ 17.5.4	Maxwell の関係式——3 変数関数バージョン	292
§ 17.5.5	μdn の意味——第一法則に潜む化学的仕事——	294
§ 17.6	自由エンタルピー G 最強説の根拠	295
§ 17.7	理想気体の化学ポテンシャル	297
§ 18	熱力学的平衡条件と変化の方向	299
§ 18.0.1	熱力学的平衡とは	299
§ 18.1	孤立断熱系とエントロピー最大の原理	300
§ 18.1.1	問題	300
§ 18.1.2	示したいこと	301
§ 18.1.3	そのための道具	302

§ 18.1.4	第一法則と内部エネルギーの変化	302
§ 18.1.5	示量変数の相加性	304
§ 18.1.6	独立変数依存性	304
§ 18.1.7	[一般論] エントロピーの変化方向—— $dS \geq 0$	306
§ 18.1.8	[一般論] 4本の熱力学不等式の導出	307
§ 18.1.9	[一般論] 第5の熱力学ポテンシャル—— エントロピー	309
§ 18.1.10	計算実行	310
§ 18.2	定容等温系と自由エネルギー最小の原理	313
§ 18.2.1	自由エネルギーは減少する—— $dF \leq 0$	313
§ 18.2.2	定容等温系の熱力学的平衡条件	314
§ 18.2.3	“自由”エネルギーの物理的意味	318
§ 18.3	定圧等温系と自由エンタルピー最小の原理	320
§ 18.3.1	自由エンタルピーも減少する—— $dG \leq 0$	320
§ 18.3.2	定圧等温系の熱力学的平衡条件	321
§ 18.4	まとめ	323

§ 19	おわりに	324
------	----------------	-----

工学システム学類“熱力学”講義資料^{†1}

担当教員: 金川哲也^{†2†3}

email: kanagawa.tetsuya.fu♣u.tsukuba.ac.jp^{†4}

成績評価 (詳細は追って manaba で周知)—— 以下の「得点のみ」で評価する:

- レポート (manaba で周知済): 5 点
- 小テスト 1 (5/17 の 4 限): 10 点
- 小テスト 2 (5/31 を予定): 10 点
- 期末試験 (6/28 の可能性が高い): 75 点

授業の進め方:

対面講義を行うが、出席は義務付けない^{†5}。講義のビデオを、講義後に流すので、自宅で学習しても教室に来て学習してもいずれでもよい。配布資料の全ては、pdf 版を manaba に掲載するので、教室に印刷物を受取に来なくても構わない^{†6}。板書の画像は manaba に掲載する。本資料を独自のペースで読み進めて、講義やビデオは参考にしなくても構わない^{†7}。得点が全てである。

^{†1} 応用熱力学 (秋学期 AB モジュール, エネルギー・メカニクス主専攻, 2 単位) の内容を含みます。

^{†2} 応用流体力学 (エネルギー・メカニクス主専攻, 2 年秋 AB) と応用数学 A (4 主専攻共通) のうち 2 年秋 AB 期間も担当します。

^{†3} 本資料では、脚注を利用して、本科目の習得に関することはもとより、熱力学に関連するさまざまなことを述べてゆく。情報量が多いが、取捨選択して利用してほしい。

^{†4} ♣ を @ にかえてください。

^{†5} 着席位置記録のためだけに出席を取る。出席によって評価があがったり、欠席によって評価がさがったりすることはない (ので、間違っても、代筆などといった不正行為に手を染めてはならない。不正行為には学群学則で定める罰則が課される)。

^{†6} 資料が分厚いため、印刷コストがかかると思われる。出席した友人に資料を受け取ってもらうよう依頼しても構わない。ただし、履修者以外に渡すことは不可 (印刷すべき部数が想定できなくなるためであり、pdf 版の拡散は構わない)。

^{†7} ただし、資料には書いていないが、講義で口走ったことを出題する可能性はゼロではない。本資料が分厚いため、原則的には、本資料だけで事足りるが、あくまでも、講義動画および板書には目を通すことが無難である。

授業の進め方と諸注意:

1. 出席表回覧 (成績と無関係. 感染症対策のための着席位置記録が目的)^{†8}
2. 小テスト (対面・持込不可で2回実施):
 - 2-1) 解答所要時間は75分程度を想定して出題するので, 必ずしも, 素早く解けるよう準備する必要はない^{†9}.
 - 2-2) 曖昧なことや理解してもいないことを書くと減点対象となる^{†10}.
 - 2-3) 過去に実施した小テストと試験の問題を manaba に掲示予定なので, これを参考に学習することも望ましい^{†11†12}.
3. 学習の指針 (履修期間中の学習アドバイスおよび試験対策):
 - 3-1) 復習だけで評価—— 金川が担当する他科目 (応用数学 A, 応用熱力学, 応用流体力学) も同様であるが, 当該講義時間中に理解できたか否かは, 評価の対象としない. そうではなく, 「講義後 (ビデオ視聴後) にいかにきちんと復習を行い理解したか」だけで評価する. したがって, 講義後の復習が全てであり^{†13}, それを点数化する意味で, 2回の小テストを行う.

^{†8} 感染症対策のためであって, 出席状況は成績評価とは無関係である. 出席点も欠格条件も存在しないし, 全出席でも D になることも, 全欠席でも A+になることもある. ただし, 代筆などの不正行為は厳罰が課される (懲戒処分). メリットは皆無で, リスク以外存在しないので, 危ない橋を渡ってはならない.

^{†9} とはいえ, 学習量に応じて, 自然と, 素早く解けて速やかに書き下せる状態に至るのがふつうである (これは, 解答を丸暗記して答案に書き下す作業を意味しない).

^{†10} [重要] 正しく解けているか否かはもちろんのこと, 厳密かつ精密に解答できているか, 論理展開に矛盾はないかなども採点する. 論理性の放棄は, 物理学の放棄に他ならないので, これを見逃して得点を与えることはできない.

^{†11} [重要] 過去の試験問題を配布する理由は, 担当教員が履修者に求める到達度を, シラバスとともに示すためである. もっといえば, 科目の目的, レベル, 単位取得要件を具体的に提示するものと受け取ってほしい. この意味で, 試験問題を常時手元におき, 本講義では, 受講生に何が期待されているのか, ゴールはどこにあるのか, などを考えながら学習に取り組むことが望ましい. 以上の意図からわかるように, 本年度の試験において, 過去問と全く同じ問題は出題されない (類題は出題する可能性がある). しかしながら, もし過去問で満点が取れるのならば, 本年度の試験においても, 高確率で, 満点を取得できるであろう.

^{†12} ただし, 2020年度はオンライン, 2019年度以前は対面実施と, 講義形態が変化しているため, 必ずしも参考にならない場合がある.

^{†13} 予習の必要はない. 予習せずとも理解可能な講義を展開する.

- 3-2) 理解の速さは人それぞれであるから、講義時間中に理解できなくとも何ら恥じる必要はない^{†14†15}。講義中に理解できることも重要ではある。しかし、むしろ、講義後にきちんと復習して^{†16}、自身の理解が本当に正しいのか、曖昧な箇所はどこか、それを解決するために何をすべきか、などを自問自答しながら学習に臨む姿勢が望ましい^{†17}。
- 3-3) 試験対策——小テストと期末試験の出題内容は、本講義資料から逸脱しない。大まかな出題内容も予め提示する^{†18}。諸君の知識量ではなく、理解の到達度を採点する。具体的には、つぎの2点をすべきである：
- i) 「自身のノート等に、講義資料と板書の全事項を、一切の参照なく、自分の手だけで再現できるまで訓練を積む」ことが大前提^{†19}。

^{†14} むしろ、当該講義時間中に、何となくわかった気になって、何となくの理解のまま済ます者の方が、長い目で見れば致命傷に至る。もちろん、何となくの理解を、一般論として全く価値がないと主張するつもりはないし、50%の理解でも一定の価値がある場面も多いであろう。しかしながら、このような姿勢が、学類2年次の理工系基礎科目（物理学や数学）の習得において役立つことはまずないし、少なくとも、本講義の単位取得には全く役立たない。

^{†15} 講義中に綺麗なノートを作ることばかりに力を注いで、なんとなく学習した気になっている者の方が、実は全く理解しておらず、試験でも実際に得点できていない例は多い。

^{†16} [重要・復習] 自身のノートに、一切を参照することなく、講義内容を独力で再現できるまで、**当たり前と思うことでも紙に書きだす作業が重要**である。具体的には以下の流れが望ましい——(i) 定義や法則を理解した上で記憶する。(ii) 定義は、丸暗記ではなく、そのように定義するメリットをも理解する（このような姿勢で臨めば、定義を忘れたときに再現できるのみならず、**新しい変数や概念を自身で適切に定義する力**も身につくだろう）。(iii) 定義・法則から出発して、定理を証明、公式を導出できる。(iv) 示した定理や公式を利用して、具体的な問題が解ける。(v) 簡単な例題およびその解答を自身で設定できる。(vi) 身近な技術や工学と結び付けられる（重要な観点であるが、基礎科目に属する本科目では要求しない）。こう書きだすと、困難に感じるかもしれないが、以上の全ては、**理工系の科目を習得する上での当たり前かつ基本的な姿勢**である。

^{†17} 本講義資料に書き込んだだけで満足する者も単位を取得できないだろう。自問自答しながら、一行一行を自身の手で紙に書き下す作業を怠る者には、理工系の基礎科目の修得は困難である。

^{†18} [期末試験の実施目的（詳細は追って連絡）] (i) 到達度と達成度の評価、(ii) 総合的理解と（少しの）応用力の評価——この2点である。(i) の採点の意味で、試験問題の半数は小テストで正解率の低かった問題の類題を予定している。(ii) の採点の意味で、試験問題の半数は「**講義内容が体系的に理解できており、それを論理的かつ正確に表現できるか**」を評価可能な問題を出題予定である。個々の基礎事項の組み合わせだけで必ず攻略可能な問題を出題するが、「**流れ**」を重視するので、丸暗記や資料を読み流すような学習をしている者には得点は望めないだろう。しかしながら、試験問題は講義内容からは一切逸脱しないし、発想力も問わない。解が複数個となる問題や、公式に数値を代入しただけで終わる問題も出題しない。このような出題が重要でない、価値がないという意味ではなく、単に、定期試験で問うには適切ではないという考えである。大学の定期試験の目的は、講義内容に対する到達度と達成度を客観的に評価することであり、それ以上でもそれ以下でもないと考えるからである（昨年度までの過去問の出題意図も同様）。

^{†19} 式変形の一行一行を、自分のペースで独力で書き下すことなしに理解はありえないと肝に銘じてほしい。「これこれの公式を使うと、こう変形できるらしい（できそうだ）」のような態度や、友人が行った式変形を確認せずに信用することは好ましくない。一行一行に確信を持って学習

- ii) i) をベースに演習問題を解いて、完全な解答を作成する^{†20}.
- 3-4) 未知と既知の区別—— 試験では「…から出発して…を導け」や「…の公式を既知として使ってよい」のように、使ってよい既知と示すべき未知を明確に分類する(過去の試験問題を参照)^{†21}. **未知と既知の区別は、科学や技術に限らず、最も基本的な態度だからである**^{†22†23}. 実際に、期末試験前に、暗記すべき事項と暗記しなくとも問題ない事項を提示予定である. 必要な公式等は問題文中に全て与えるので、諸君は、むやみに知識を増やす必要はない^{†24}.
- 3-5) 計算問題は出題しない—— 熱力学の特徴に、**序盤で全ての物理量が一挙に登場する点がある**^{†25}. 初学者の混乱を招く一因もここにある^{†26}. つまりは、**整理こそが重要**であって、整理すらおぼつかない状態で計算問題に取り組むことは得策ではないのである^{†27}. その意味で、**本講義(小テストと期末試験)に**

に取り組みねばならない.

- ^{†20} 土台がないまま演習問題をいきなり解いても、何ら身に付かない. 大学と高校の物理学の大きな違いに、**演習問題以前の基礎理論への習熟および論述力・思考力の重視**が挙げられる. したがって、まずは、講義内容をていねいに復習すべきである. これを逆に言い換えることも可能である—— すなわち、まず演習問題等を眺めて、問われているのは何か、出題意図と要点はどこにあるのかを考察して、まず何を復習すべきなのか、自身が学ぶべき箇所はどこか、などを見出すのである. このような復習法は、正攻法ではないし、一朝一夕にできるものでもないが、**演習問題を活用した逆算的な復習**ができる力の習得にも期待している.
- ^{†21} 公式暗記による弊害を避けることも理由であるが、それよりもむしろ、**未知 (unknown) と既知 (known) の区別**の重要性を習得してもらいたいとの考えである.
- ^{†22} 他社の既存製品と同一の、何の新規性もない製品(既知)を、新製品(未知)として売り出そうと臨む、既知と未知を区別できないエンジニアがどこにいるのだろうか.
- ^{†23} 未知と既知を区別せねば、いくら勉強しても、答案にいくら書き下しても無駄である. 大学受験においても感じた想像するが、残念ながら、物理学とは、努力量に比例して得点が増える学問ではない. 可能な限り諸君の努力を評価するつもりであるが、非論理的な答案や未知と既知をないがしろにした答案は、物理学の放棄に他ならないので、得点の可能性はありえない. 「勉強の仕方がわからない」といった質問にも常時対応するので、**積極的に教員を利用してほしい**.
- ^{†24} むろん、知識はないよりもあった方がよいが、それは本科目の成績評価とは無関係である.
- ^{†25} 事実、後述科目「応用熱力学」新しく登場する物理量は、たった2つほどに過ぎない. あとは「熱力学基礎」の序盤で既出である. つまりは、**学び始めの段階における整理が重要**なのである.
- ^{†26} **[重要]** ページをめくるに比例して新しい概念が登場するのがふつうの物理学だが、熱力学はそうではない. これは、「熱力学」を「力学」や「電磁気学」と比較した際の特異性といえる(1年次の力学や電磁気学を思い返そう).
- ^{†27} **[重要]** 熱力学の計算問題(公式に数値を代入する問題)を解くことは、他の力学に比べて難しい. 理論をいくら理解しても、計算問題をすんなりと解けるまでには、一定の訓練を要する. 事実、現れる変数(物理量)や道具(法則や公式)の多さから、何を使えば良いかわからないという声は多い. 実は、熱力学第一法則を立てて、そこからの派生事項を持ち込む程度の計算でよいのだが、**第一法則を適切に立てることが難しいことに落とし穴**がある.

おいては計算問題を出題しない。

4. 進め方—— 教科書は使用しない^{†28}。本資料に沿って板書を行う^{†29}。
 - 板書の目的—— 数式の変形などを細部まで一行一行解説し、本資料ではあえて割愛した図表を描く^{†30}。ノートには、板書事項のみならず、教員の話において自身が重要と感じたことをメモすることが重要である^{†31†32}。これを助ける意味で、**板書の画像を manaba で公開する**^{†33}。
 - 資料の目的—— 考え方のエッセンスを隅々まで示すこと、また、板書では膨大になりがちな事項を詳述することにある^{†34}。
5. manaba を運用—— 動画掲載 (正確には stream へのリンク掲載)、板書の画像の掲載、講義資料 (や演習問題解答) の PDF 配布^{†35}、演習問題のヒントの提示、小テストの得点の個別開示などを行う。
6. 前提知識—— 高校物理の熱力学は前提としないので「忘れてよい」^{†36}。履修済の数学も基本的に前提としない^{†37}。積み重ね型の必修基礎科目であるので、熱力学基

^{†28} これにはさまざまな理由がある (後述)。参考書は、シラバスにも記載済みだが、随時紹介する。

^{†29} 講義と板書の目的は、本講義資料をさらに噛み砕くことにある。

^{†30} 図表とは、そもそも、諸君が自身で頭を使いながら自身の手で描くべきものと考えからである。

^{†31} [ノートを取ることは難しい] 板書を一字一句ノートに丸写しするに留まっている学生を多く見かけるが、板書の書写とは最低限に過ぎない。丸写しだけならば、極論、講義に出席する意味はないといってよい。友人から借りれば、あるいは、教員が配布すればよいからである。教員が大学生に期待するノート (メモ) の取り方とは、**教員の話の中で重要と判断した点、疑問点、自身が理解不十分と感じた点などをノートにメモすることである**。丸写しが普通であった高校時代の習慣に慣れた者が、このようなメモが取れるまでには一定量の努力を要する。しかし、大学とは、このような力を身に付けることができる場なのである。

^{†32} [重要] 大学の講義とは、その時間中に全てを理解する場所ではない。「ここまでは完全に理解できた」「ここには 3 割ほど曖昧な箇所がある」「ここに至ると全くわからない」のように、理解した箇所とそうでない箇所をきちんと区別する場所なのである。この線引きには曖昧さがあったてはならないことを強調しておく。講義の聴講と講義ノートの作成とは、このような作業を意味する。[事実] 就職後には、板書などなく、相手の話の中で、**要点をいかに素早く的確に漏れなくメモできるか**だけで評価される。

^{†33} 決して「だから写さなくてもよい」という意味ではなく、話に集中したい学生への配慮である。

^{†34} 概念の意味、定義の背景、式変形の方針や仮定、物理的意味や工学応用例などを述べる。

^{†35} 本講義資料の PDF を、タブレットなどに入れて読むとよい。

^{†36} 勿体ないと思うかもしれないが、実は、高校物理の熱力学 (熱分野) は忘れてしまう方がよい (後述)。

^{†37} [数学] 熱力学基礎では、数学 (線形代数・微積分) は多用しないし、必要な数学は、講義内で適宜補う。ただし、応用熱力学においては、相当数の偏微分記号が現れ、微積分の知識を多用する。

礎で躓くと応用熱力学まで引きずることに注意を要する。

7. 質問—— Teams によるチャットを最も推奨するが、メールや manaba のコレクション機能なども常時歓迎する。大学の講義とくに物理学は、教員によって、教え方はもちろんのこと、解釈すら異なるといっても過言ではない。その意味で、担当教員にその都度質問することが重要である^{†38}。

8. 講義内容の概観:

8-1) 講義内容を一言で述べる^{†39†40}:

熱力学第一法則という道具を使って、理想気体という対象を調べる。

こう聞くと、諸君は「高校の熱力学^{†41}と同じではないのか」と穿ったり、「エントロピーなどの新しい概念の学習に力を注ぐのではないのか」と意欲を削がれるかもしれない。後者について、それらは、実は枝葉に過ぎないと回答す

^{†38} [教員を使う] 講義内容に最も詳しいのは講義担当教員であることが、高校との差異であり、2年次の諸君に対して強調しておきたい点である。教員によって、もっといえば書物によって、記述(定義、論法、などの全て)が異なることを、昨年1年間の間に実感し苦戦することも多かったと想像するが、これに慣れるためには、1年間という期間は短すぎである。この“異なる”とは、「微分方程式を解け」という問いに対して、教員Aと教員Bで解が異なるという意味ではなく、「教員Aと教員Bでは求め方が異なる」という意味である。したがって、友人と相談して互いの理解を深めたとしても、最終的には講義担当教員と議論・確認することを強くすすめる。諸君は、授業料を納めている立場なのだから、教員を有効に活用してほしい(もっといえば、質問に来ないならば、聴講料と教材料を納めているだけになってしまう)。

^{†39} §2までは理想気体に限定されないが、総合視すれば、6割程度が理想気体に関する内容といえる。[発展]後続科目「応用熱力学」では理想気体の仮定を取り払う。しかしながら、そこで用いる考え方および道具は、熱力学第一法則から変わらない。熱力学の全てが第一法則に支配されるので、第一法則への理解を疎かにしてはならない。

^{†40} こう書くと、秋学期(応用熱力学)以降には熱力学第二法則が主役になると勘違いされがちである。しかし、応用熱力学の最後まで、熱力学の全てが熱力学第一法則に支配されることを強調しておく。さらにいえば、熱力学第二法則は、よく熱力学第一法則と並記されることから、似た位置付けにある法則と勘違いしされがちであるが、これも誤りである。熱力学第一法則は必ず使うが、熱力学第二法則はいつでも使うとは限らない(後に理解できるだろう)。

^{†41} [高校物理は忘れよ] 1年次に力学を学んで、調べ方(手法)が異なるものの、調べるもの(対象)は高校と同じであることに気づいたはずである。すなわち、微分方程式としての運動方程式という新しい道具に立脚して、高校物理で既習の単振動や振り子や剛体の問題を「解き直した」はずである。この意味で、極論、高校物理を忘れることをすすめる。忘れよといわれると、勿体ないと感じるだろうが、脳内で全く別の引き出しにしまい直すのである。高校物理の知識がなくとも大学の物理を理解できる、あるいは、時として高校物理の先入観が邪魔することをも感じているかもしれない。

[補足] 本脚注は、決して、高校物理を否定することを意味しない。物理学という、古くより今もなお未解明な研究対象から、解が一つに定まり、かつ、受験生の学力の指標をも客観的に抽出可能な「高校物理」という体系にまとめ上げた作業は、物理学の本質の抽出に他ならず、偉業であると(金川は)考えている。

る^{†42}. 前者について, 熱力学第一法則とは, 熱力学の中でそれほどまでの中心的役割を担うどころか, 熱力学の全ては第一法則に支配されると回答する^{†43}. 第一法則を土台に据えた構造型の知識を頭の中に「体系づける」理解型作業こそが, 大学の熱力学であり, 試験もこの観点から出題する.

- 8-2) 熱力学の奇妙な位置付けと「わかりにくさ」—— 熱力学は, 他の力学と比較しても, その解釈の自由度が極めて大きい^{†44}. これは, 熱力学の論理体系がいい加減であるとか, 不完全な学問を学ぶことを意味しない^{†45}. 実際に, 熱力学を学び始めると, 「力学や電磁気学よりも“難しい”」というよりも, 「“わかりにくい”や“すっきりしない”」という感想を抱くだろう^{†46}. この「わかりにくさ」を放置しておく, 高校物理の延長に過ぎないと楽観視していたはずが, やがて多数の無機質な変数に目を奪われて, さらに, 偏微分記号の山に埋もれ, 履修放棄につながりかねない. 熱力学の「わかりにくさ」の理由を, その都度強調することで, 諸君がこれを回避できるような講義に努める^{†47}. 「熱力学の解釈の自由度を悲観的にとらえるのではなく, むしろ有効に利用して」^{†48}, 最小限の知識だけを頼りに, 熱力学を構築してゆく.

^{†42} エントロピー (entropy) それ自体を知ることは重要であるし, 諸君の一部は, 雑学として耳に挟んだことがあるように, 熱力学を象徴する存在でもある. エントロピー以外にも, 数多くの概念が現れるのだが, これらを網羅的かつ個別に理解することよりも, 第一法則を中心に据えた体系を頭の中に作るの方が, 遥かに重要なのである.

^{†43} [注意] 熱力学の第一法則と第二法則は, 教科書の目次などで並列に扱われることが多い. しかしながら, 同じ「法則」でも, 熱力学の中での意味合いおよび位置付けは完全に異なる. ここを誤解した結果, 熱力学の単位取得が叶わない者が例年見受けられるので, 注意しておく.

^{†44} [発展] 21世紀に入っても, なお, 新しい解釈を与える高著が出版されていることがそれを証明している—— 田崎晴明, “熱力学—現代的な観点から”(培風館, 2000), 清水明 “熱力学の基礎”(東京大学出版会, 2007) など. [注意] これらの書物は難しくはないが, 初学者が読むべきではない. 応用熱力学の最後までを理解し終えた後に読むとよい. 参考書が欲しい者は, シラバスの参考書一覧の中から選ぶことをすすめる.

^{†45} 完成されていないどころか, むしろ, “古典”熱力学は完成している (とあってよい—— と, 金川は個人的に考えているが, むろん, 断言はできない). ^{†44} の田崎 (2000) や清水 (2007) は, “現代”熱力学というべきかもしれない.

^{†46} [重要] わかりにくさの理由は, 諸君が大学入試で感じたであろう「熱力学はプラスマイナスに気を付けねばならない」とは異なる点にある (後に詳述). [たとえば] 熱力学は, 力学と同じく微分方程式を扱う. しかし, 力学とは異なり, 微分方程式を“解くこと”には, あまり興味をよせない. なんと, 解を求めることは少ないのである.

^{†47} [方針] 初学者にとって初めての「熱力学」として, 最も古典的かつ常套的な解釈に従いながら講述する. その意味で相当数の脚注を用意している. 見過ごしがちな注意や見落としがちな仮定などを, くだいほど, 繰り返し強調するように努めた. 取捨選択して利用してほしい. 余力がなければ, まずは本文だけを読むに留めることも得策だろう. 脚注は, 金川の私見や厳密性を追及したい者への注意喚起なども含め, さまざまな観点から述べてゆく.

^{†48} 熱力学は, さまざまな解釈を許容してくれる自由な物理学 (力学) であると肯定視しよう.

8-3) 基礎を重視 (理解型学習)—— 本講義では、理論的背景すなわち計算問題以前の「**基礎的理論や概念の理解**」を最重視する^{†49}。定理や公式を使うのならば、まず、それが正しいか否かを自身で確かめる作業 (証明・導出) が必須である。既に述べたように、公式に数値を代入するだけの計算問題は出題しないので^{†50}、**法則の意味の理解や公式の導出過程を軽視する者には、単位取得は困難**である^{†51}。

8-4) 熱力学と物理学と工学—— 「熱力学」は、工学システム学類の「力学」と「電磁気学」と並ぶ**必修基礎物理学**に位置づけられる。したがって、物理学としての熱力学の講述が基本方針だが、われわれの究極の目的が工学への応用にある意味で^{†52}、数割は“工業熱力学”の視点を織り交ぜる^{†53†54}。

^{†49} 無機質な知識の詰め込みは、講義対象としないし、評価対象でもない。

^{†50} 計算問題も重要であるが、これだけが出来ても無駄である。計算問題で問われている系に即して「**熱力学第一法則を適切に立式できる力**」が重要なのである。暗記した公式に数値をあてはめて、理解不十分のまま電卓がはじき出した無機質な数値は評価に値しない。[注意] これは決して、理解の伴った公式に数値を代入する操作や、計算問題の全てを否定するものではない。

^{†51} [注意] 試験前に、公式を丸暗記して数字をあてはめる練習や、例題を暗記するだけ (暗記型学習) というのは論外である。このような者は、いくら勉強しても得点の可能性はありえない。なぜならば、**必要な公式は問題文に与える上に、公式を知っているかではなく、公式の成り立ちや意味を問うからである。**

^{†52} [重要: 熱力学の工学らしさ] 熱機関 (heat “engine (エンジン)”) や熱効率というキーワードからわかるように、そもそも、**熱力学はストレートな工学らしさを内包する基礎物理学**であって、本質的に泥臭い工学応用をも見据えており、すぐさま応用が効くことを強調しておきたい。

^{†53} [機械工学と熱力学] 工業熱力学 (engineering thermodynamics) とは、機械工学 (mechanical engineering) の用語であり、機械工学の「四力学」の一つである。他に、材料力学 (strength of materials), 工業力学 (engineering mechanics), 流体力学 (fluid mechanics) がある。ただし、本科目は基礎科目であるため、工業熱力学への偏重は避ける。

^{†54} [重要] とはいえ、^{†52} や ^{†53} のように言われると、たとえば、**建築や土木に興味がある者は「自身には熱力学は不要なのではないか」という先入観を抱く**であろう。事実、そのような者が例年見受けられる。たしかに、熱力学基礎の時点では、機械工学寄りの話が多いことは事実である。しかしながら、**応用熱力学では一変し、いかなる工学分野でも通用する、気体・液体・固体の全てに適用可能な理論を展開する**。その応用熱力学は、熱力学基礎の理解なしには、修得不可能なのである。したがって、現時点で「熱」に興味がない者やピンと来ない者も、**熱力学基礎が本学類全学生の共通必修科目であることの意味を、適宜考えながら、学習に臨んでほしい。**

§ 0 力学と熱力学——保存法則の観点から

熱力学は、広義の力学の一分野に他ならない。それゆえ、当然ながら、諸君が昨年度慣れ親しんだ「力学」との類似点や対応関係も多い。それは、とくに「保存法則」という観点において顕著である。そこで、既習の Newton の運動の第二法則 (Newton's second law of motion) の観点から、未習の熱力学第一法則 (the first law of thermodynamics) を位置付けて^{†55}、熱力学を学ぶスタートアップとする。

§ 0.1 力学と運動方程式

1 年次の「力学」(mechanics)^{†56}において、高校との差異として何を感じただろうか。数学的手法(微分方程式)が異なるけれども、現象や対象(振り子や単振動)は高校と同じ^{†57}であることに気づいたはずである。

「力学」で最も力を注いだのは、対象に対して、運動方程式 (equation of motion) を立ててそれを解くことであろう^{†58}。つまり、既習の対象を、微分方程式という道具を使って「体系化した(あるいは解き直した)」といえる。ほぼ全ての問題や理論展開において運動方程式が用いられた。難しい微分(運動)方程式が解けなかったり、運動方程式に対する初期条件を与え間違えたりといった失敗例はあるかもしれない。しかしながら、初めの一手が思い浮かばない、何をしてよいのかすらわからない、という感想は稀であったのではないだろうか。

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

^{†55} 未習事項を引き合いに出すことに拒否反応を感じる者もいるだろう。しかし、なんとなくでも全体像を掴んでから、細部の詳細を攻める方法は、有効な場合が多い。突拍子な比較と思うかもしれないが、大学の学習においては、諸科目との関連を意識することで、思わぬヒントが得られることも多い。その意味で、力学と数学に代表される基礎科目の習得をおろそかにすべきではない。

^{†56} [余談] たとえ熱力学用語でなくとも、代表的かつ重要な学術用語には積極的に英訳を付記してゆく。最低限の科学技術英語 (science/technical english) を知らねば何もできない。2 年生のこの時点から日常的に記憶することを強くすすめる。むしろ、英単語を記憶することは主目的にはないが、現在の技術および科学に関する情報のほぼ全てが、英語を言語として流通していることを強調しておきたい。本科目に限らず、出会った用語の英訳を含め覚えてゆけば、「論文が読む速度が上がった」などの狭い視野ではなく、科学・技術・工学畑である限り、自身の財産になる。

^{†57} 正確には「ほぼ同じ」であろう。たしかに、質点や質点系という用語は初出であるが、「質量を有するが体積をもたない(質点の定義)」とは、高校生でも理解に困難はない。質量も、体積も、高校物理で既習の概念だからである。

^{†58} バネマス系のような物理モデルに対して、微分方程式という数学モデルを立てて解くことを意味する。

§ 0.2 運動方程式の物理的意味——運動量保存則

以下の疑問が浮かぶ^{†59}:

- (Q1) 運動方程式とは何か.
- (Q2) なぜ, 使うのか, 使わねばならないのか.
- (Q3) そもそも, 使ってよいのか.

これらに対して, 予め, 1つの解答を述べておく:

- (A1) Newton の運動の第 2 法則 (運動量の保存法則).
- (A2) 非物理的な何かを防ぐため.
- (A3) わからない.

(Q1) から考えてゆく. 「運動方程式の物理的意味を答えよ」と問われたならば, もちろん諸君の解答は千差万別だろうが, 金川が想定するのは「**運動量保存の法則**」(conservation law of momentum)であって^{†60}, これが (A1) である. つぎに, **法則とは証明できない**. それゆえ, (A3) には「わからない」と答える他ない^{†61†62}.

(A2) に深く迫ることが本章の主題である. 「運動量が保存される」とは何を意味するのだろうか. そもそも「**保存**」とは何か^{†63}. 高校物理から慣れ親しんでい
る言い回しではあるが, 自身の認識にあいまいさはないだろうか^{†64}.

^{†59} [重要] 高校物理や力学の学習中に, これまで, 諸君はこれらの疑問が浮かんだだろうか. 一見, 高尚な響きをさせるが, 極めて単純でありながら重要な疑問である. 訳がわからないと感じる者も多いかもしれない. しかしながら, 実は, これらの問いは, **力学と熱力学の対応と類似性を考える上で本質となる疑問群**である. 決して, 力学の復習をしたいわけではなく, あくまで, 熱力学のスタートアップにしたいのである.

^{†60} [用語] 方程式というと道具的な, 法則というと原理・原則的な装いをさせる.

^{†61} [法則] 法則 (law) とは, われわれの経験からの帰結であって, 正しいかどうかはわからないし, 事実としてそれを認めるしかないものである. したがって, 「運動方程式 (運動量保存法則) を使ってよいのか」という問いに対して, 残念ながら「わからない」と答えざるをえない. 認めた法則を出発点として物理が展開される. その意味では, 法則とは, 数学における定義 (definition) と似ている側面がある. しかしながら, **物理学では定義と法則は明確に区別される**.

^{†62} [Hooke の法則] ばねの変位 x と復元力 F が比例するとは, 経験的な法則であって, 正しいはずがない. [発展 (非線形ばねと Duffing 方程式)] 事実, $|F| = kx + \beta x^3$ なるモデルもある (k はばね定数, β は定数).

^{†63} [重要] 保存とは, 決して「一定」や「定数」という意味ではない.

^{†64} 「保存」に限らず, 高級感を漂わせる物理用語に頼ってばかりいると, 字面に捉われて, その自身の理解を疎かにしがちである. ここでは, 踏み込んだ理解を目指そう.

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

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

とかけた^{†65†66†67}. あるいは、速度 v を使って、

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

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

複数の記号が現れた際には、記号の役割に応じて、分類すべきである——

(i) 質量 m はふつう定数とみなされる^{†71}.

(ii) 変位 $x(t)$ は変数であって、**未知**の変数 (従属変数) である (既知の変数ではない).

(iii) 外力 $F(t)$ は t に依存する**既知**の変数であるが、定数とみなす例も多い.

質量 m は、もちろん一般に定数とは限らない. しかし、 m が一定である場合、

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

^{†65} [注意] 議論を簡潔にすべく、1次元問題 (one-dimensional problem) を仮定した.

^{†66} [注意 (微分演算子)] $\frac{d^2}{dt^2} = \frac{d^2}{(dt)^2} = \left(\frac{d}{dt}\right)^2 = \left(\frac{d}{dt}\right) \left(\frac{d}{dt}\right)$ であって、決して、 $\frac{dd}{ddt^2}$ ではない.
分母の dt^2 とは、 $(dt)^2$ であって、括弧が省略されていることを思い返そう. 案外、間違える者が多い点であって、軽視すべきではない.

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

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

^{†69} [発展] 多次元問題の場合は、位置ベクトル (position vector) となる. また、ここでは、位置と変位を同一視してもよい.

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

^{†71} [発展 (流体力学と密度)] 質量は、質点力学や剛体力学では定数とみなされるが、流体力学では変数とみなされる (質量のかわりに密度を使うが).

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

$$\underbrace{\Delta(mv)}_{\text{運動量変化}} = \underbrace{\int_{t_0}^t F(t)dt}_{\text{力積}} \quad (0.4)$$

となる(確かめよ)^{†75}. デルタ Δ は、熱力学で多用する、差をあらわす記号であり^{†76},

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

のように、差を意味する (t_0 は初期時刻, t は任意の時刻).

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

- (A) 力積と運動量は、互いに形態を変化することが許される. 力積と運動量は、その総和が一定という意味で、等価といえる. したがって、力積も運動量に含めてしまうならば、“運動量”は不変といえる^{†77†78}.
- (B) 力積の寄与がないならば、運動量が増えることはありえない^{†79}.

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

^{†73} [記号] 定義域 (domain) や値域 (range) を、 $a \leq t \leq b$ と表すとき、変数 t を (自明ゆえに) 省略して、 $[a, b]$ と書くことがある (応用数学でも学ぶ). また、等号を含まない $a < t < b$ の場合を (a, b) と書く.

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

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

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

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

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

^{†79} (0.4) から証明できる. すなわち、右辺をゼロとおき、左辺を議論する. $\Delta(mv) = 0$ とは何を意味するかを考えよ.

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

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

§ 0.3 保存量

運動量のように、形を変えてもなお、その総量が一定である量を保存量といい、「運動量は保存される」ともいう。運動量とは保存量の一例に過ぎない。ならば、膨大な保存量を知らねばならないのかと悲観視しそうになるが、そのようなことは無い。実は、**保存量は多くはない**。学類レベルの力学においては、**質量 (mass)、運動量 (momentum)、エネルギー (energy) のたった 3 つ**とあってよく^{†84}、これだけで力学^{†85}が議論されるといっても過言ではない。それゆえ、保存量を常に意識して、その保存性を確認すべきである^{†86}。

ここでの保存量としての「エネルギー」とは、日常用語の「エネルギー」と同じであって、その分類は、力学的エネルギーや電気エネルギーや化学エネルギー

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

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

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

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

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

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

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

^{†86} 本講義において、金川は、保存という言葉の回しを、1000 回は連呼する。

など枚挙に暇がない。しかしながら、熱力学では(本講義では)、**内部エネルギー**(internal energy)^{†87} というエネルギー「だけ」を考える^{†88}。

そして、**内部エネルギーの保存則が熱力学第一法則**である^{†89}。

§ 0.4 保存則の必要性——(A2)に迫る

力学において、運動方程式を立てることは「当たり前」の感覚だろう^{†90}。しかし、なぜ当たり前なのか。立てる意味はどこにあるのか。単に、速度や加速度などを求めるだけのためだろうか^{†91}。実は、**背後にもっと大きな物理が潜んでいる**。

つぎの順序で考える——(i) 運動方程式を使わないとすると、(ii) 運動量は保存されず、(iii) 物体に力積が寄与しているのにもかかわらず、増加するはずの運動量が減少してしまうという矛盾を許すし、(iv) 力積の寄与がないのに、どこからともなく運動量が生成したり消滅したりするといった非物理的な現象が起こりうる^{†92}。

(iii) や (iv) のような**非物理的かつ非現実的な運動量の変化を防ぐべく**、われわれは、運動方程式を立てている。ここに、Newton の運動の第二法則(運動量保存則)の本質がある^{†93}。

^{†87} § 2 で定義する。内部エネルギーという、諸君は、高校物理の気体分子運動論を——すなわち気体を思い浮かべるかもしれないが、内部エネルギーという概念は、気体や、熱力学に限定されない。[発展] 弾性体 (elastic body) や塑性体 (plastic body) などの**固体の力学でも、内部エネルギーは扱われるし、その保存は議論される**(固体の熱力学)。初学者は、「**固体や材料は熱力学との関連が浅そうだ**」という先入観を抱きがちであるが、**全くの誤り**である(応用熱力学で詳述)。

^{†88} [発展] 2点注意する——(i) 厳密には、力学的エネルギーは無視してはいない。なぜなら、内部エネルギーとは、分子の力学的エネルギーだからである。(ii) 熱力学では、ふつう、電気エネルギーや化学エネルギーなどは対象としない。しかし、これらも考慮できるようにも拡張可能である。

^{†89} 詳細は § 2 で詳述。いまは、なんとなくでよいので、体系と位置づけを理解してほしい。その次に、内部エネルギーとは何か、第一法則とは何かを学べばよい。

^{†90} 高校物理でも当たり前であったかもしれないが、大学の力学において、より**系統的な当たり前**さへと昇華したはずである(高校の段階で「力学 \iff 運動方程式」とは言い過ぎかもしれない)。

^{†91} もちろん、受験物理や力学の試験問題を解くため——といった回答もありうるが、物理としてはどうなのだろうか。

^{†92} [例] 自動車が歩行者に衝突したにもかかわらず、自動車側が負傷し、歩行者側が回復するといった、**非現実的かつ非物理的な矛盾を許容してしまう**。

^{†93} **[重要・例]** お金も保存量であって、お金の保存則が成立する。すなわち、**お金は書籍やデータ通信料やパンに形を変えるが、(形態の変化も含めれば) 総量は一定である**。もし、お金が保存されないならばどうなるのか。「1万円を失ったにもかかわらず10万円の時計が届く」や「何もしていないのに財布の中に100万円が湧き出る」といった**非現実的な変化を認めてしまう**ことを意味する。これは防がねばならない。だからこそ、保存則を立てるのである。

[注] お金の例えは身近かつわかりやすいため、以後も例示するので、馬鹿にすべきでない。

保存量とは、**形を変えながら**^{†94}、それでもなお、総量が不変であることに注意を要する。力学でいうところの運動エネルギーは、仕事によってその形を変える。熱力学でいうところの内部エネルギーは、**仕事と熱**によってその形を変える (§ 2)。

熱力学では、理論を展開する上でも例題を解くにあたって、熱力学第一法則 (エネルギー“保存則”) を必ず立てる必要がある。その理由は、運動量の例と対応づければ明白であろう。エネルギー保存則を使わない、すなわち、保存則を放棄するならば、それはエネルギーのどこからともない生成あるいは消滅を容認してしまうからである。もっと言うと、保存則さえ破られなければ、奇妙なことは起こりえない。逆にいえば、他の諸法則や公式は、実は、必ずしも使う必要はない。たとえば、熱力学“第二”法則は、よく熱力学第一法則と並記されるが、実は、第二法則を「使う」ことは多くはないのである^{†95†96}。

— §0 のまとめ —

- 力学 ⇒ 運動量の保存則—— Newton の第二法則 (運動方程式)
- 熱力学 ⇒ 内部エネルギーの保存則—— 熱力学第一法則

^{†94} [発展] 質量は保存量であるが、質量以外の形態に変わらない。

^{†95} 熱力学第二法則が重要でないという意味ではない。“道具”である第一法則からみると、第二法則は位置づけが異なるのである (6 月頃に詳述)。第一法則と第二法則はよく並記されるが、同じカテゴリーの法則と認識すると致命傷に陥る。

^{†96} [重要・注意] 熱力学の教科書の目次を眺めると「第 1 章: (熱力学の) 第一法則」「第 2 章: 第二法則」といった規則正しい章立てに気づくだろう。実は、ここに熱力学の初学者を混乱させる原因の一つがある。全く位置づけが異なる法則にも拘らず、このように章立ては並列なのである。[その反面] 力学の教科書では、決して「第 1 章: (Newton の) 第一法則」「第 2 章: 第二法則」「第 3 章: 第三法則」なる章立てではない。目次では、主役である Newton の第二法則が適切に強調されており、第一法則と第三法則は、第二法則を支える裏方的な存在に位置づけられているだろう。それゆえ、混乱を招く恐れもない。
[だからこそ] 本講義が教科書を指定しない理由の 1 つも、熱力学のこの独特性ゆえにである。

§ 1 準備——系, 熱平衡と第0法則, 状態量

まずは, 熱力学を論ずるための下地を整える. 本論に入る前のお膳立てであって, 退屈な作業も含むが, (大学の) 物理学を支えるのは「体系」に他ならない. したがって, 諸定義や諸定理を適切な順序で導入そして理解することが重要である^{†97}.

§ 1.1 注意——熱に関連する話し言葉がもたらす落とし穴

「体温 (温度) が高いから熱がある」という会話表現に現れる, 「温度」と「熱」は話し言葉であって, 決して熱力学の用語ではない. 熱と温度を同一視したり混同してはならない. 熱力学の用語は, 話し言葉の延長線上にあるものが多い^{†98}. それゆえ, 誤った理解に陥りやすい^{†99}.

以下では, 日常の感覚を忘れて, 新しい気持ちで定義を積み重ねてゆこう.

§ 1.2 系と外界と境界

系や外界という, 極めて抽象的な概念に聞こえる^{†100}. しかし, これらは, 熱やエネルギーの授受の扱いを明確にするための重要な道具である.

§ 1.2.1 系 (system)

系とは^{†101}, 一言でいえば, 熱力学の対象の物質 (matter) である.

^{†97} [重要] 熱力学の特徴は, 数式で表現しづらい概念が多い点にあり, このせいで「なんとなくはわかるが, 100% は理解できない」なる感想を招く. 概念の定義の1つ1つを, 正確かつ丁寧に理解しよう.

^{†98} 「俺は “エネルギー” に溢れている」や「A 先輩は “熱” 気がある」などは, 熱力学の用語ではない.

^{†99} [用語] たとえば, 新聞などで見かける「熱エネルギー」という言い回しも, 同様に, 話し言葉であって, 熱力学では現れない. 熱力学では, 「熱」と「エネルギー」に違う意味を与えて, 議論を進める.

^{†100} [指針] この種の抽象的な概念は, 現時点で完璧に理解しようとするよりも, むしろ, 以後現れる具体例をとおして大雑把にでも理解してから, 抽象的理解へと立ち戻ることが望ましい. [その反面 …] 定義・定理・例題と進むのが物理学の正攻法であるから, 順序も軽視すべきではない. 具体的な例題を解く直前に定義すればよいではないか——と思うかもしれないが, 定義の順序が論理的でないならば, 熱力学の論理構成に矛盾が生ずる. 論理性を軽視すると, それは, 物理学を基盤とする工学の厳密性と精密性の放棄を意味する. このような態度は工学の信頼性をも損なう. このような観点は, 熱力学を将来的に工学へと応用する立場からは, とくに重要である.

^{†101} [用語] 厳密な書物では, 熱力学的系 (thermodynamic system) とよぶこともある.

たとえば、水を冷蔵庫で冷却することを考えるならば、水を系とよぶ。しかしながら、水と冷蔵庫をひとまとめにして系として定義する者もいるだろう。このような意味で、系の定義には自由度 (degree of freedom) が高いので、いくつかの例を学ぶ中で、改めて理解することが望ましい。

熱力学基礎の多くの单元では、系として「理想気体」というものを扱う^{†102}。

§ 1.2.2 外界 (surroundings)

系の周りを**外界**という^{†103}。無限 (infinite) の大きさを持つことが外界の特徴である。すなわち、どれだけでも系に熱を供給できる。系がどれだけ変化しようとも、**外界は一切の影響を受けない**。その意味で、**理想的な熱源** (heat source) といえる^{†104}。

§ 1.2.3 境界 (boundary)

系と外界のあいだを、その名のとおり、**境界**とよぶ。

§ 1.2.4 壁 (wall)^{†105}

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

- 可動壁—— 動く壁である。
- 不動壁—— 動かない壁、すなわち、理想的な壁といえる^{†106}。
- 透熱壁—— ふつうは熱をとおす。
- 断熱壁—— 断熱過程 (§ 5) の議論で用いる。あくまで理想的な壁である。

^{†102} [注意] 応用熱力学では、系を理想気体に限定せず、実存気体や、さらには固体と液体も扱う。

^{†103} [用語] 外界を、**環境** (environment) あるいは**周囲**とよぶこともある。

^{†104} [用語] **熱浴** (heat bath) とよばれることもある。

^{†105} [先取り] 「壁」は応用熱力学で登場する。熱力学基礎では基本的には現れないが、予め定義しておこう。

^{†106} 「剛体壁」と「剛体」は意味が異なる。[基礎] 剛体 (rigid body) とは何か。質点 (mass point) との差異、弾性体 (elastic body) との差異を述べよ。

§ 1.2.5 閉じた系 (closed system)^{†107†108}

外界との間で、物質 (気体など) の流入や流出がない系を、閉じた系とよぶ。閉じた系は、外界と、境界をとおして、熱と仕事の受け渡し (授受) をなす。

§ 1.2.6 孤立系 (isolated system)

系と外界の間で物質の流入出がないのはもちろんのこと、熱と仕事の授受も不可能な系を孤立系とよぶ^{†109}。外界から隔離された系とみなせる。

§ 1.2.7 例——風船の膨張

風船を例に挙げる—— 外界を風船の周りの空気、境界を風船の表面、系を風船の内部のガスと定める。

熱力学的な例として、風船の膨張 (expansion) を考える。このとき、境界 (の表面積) も、系 (の体積) も、大きくなる。その反面、外界、すなわち、風船の周りの空気は、無限に広がっているので、外界の大きさは変化しない^{†110}。

この例からわかるように、一般に、(i) 系と境界は大きさが変化すること、(ii) 外界は系から一切の影響を受けないことに注意を要する。

§ 1.2.5 の定義にしたがうと、風船は、閉じた系に分類される (確かめよ)^{†111}。

^{†107} [先取り] 熱力学基礎では「閉じた系」のみを扱うが、応用熱力学の終盤で「開いた系 (open system)」を導入する。開いた系は、外界と系の間で、物質の出入り (流入・流出) を考慮する場合であって、閉じた系よりも難解である。

^{†108} [閉じた系の例] ペットボトルに密閉された飲料。ピストンエンジン。
[開いた系の例] 空気にさらされたお茶や、タービン (turbine) や圧縮機 (compressor) や絞り弁 (throttling valve) が挙げられる。いうまでもなく、開いた系の議論の方が難しく、実用的である。しかしながら、閉じた系に対する確固たる理解なしに開いた系 (応用熱力学) を議論することは不可能であるので、熱力学基礎では、閉じた系の理解に力を注ぐ。

^{†109} もちろん、現実には存在しない仮想的な系であるが、熱平衡条件の議論などで用いる (応用熱力学)。現時点では定義を知るだけに留めて差し支えない。

^{†110} § 1.2.2 では、抽象的に「外界の大きさが無限大」と述べたが、具体例を挙げても、たしかに、無限大であることが実感できる。

^{†111} [例] ほかに、ピストン-シリンダ系も、閉じた系の代表例である。

§ 1.3 熱平衡と熱力学第 0 法則, そして温度

熱平衡^{†112}とは何であろうか. いかにもわかりにくそうな概念は, 抽象的な定義への理解に真っ向勝負するのではなく, 具体例から攻めることも有効である^{†113}.

§ 1.3.1 熱平衡 (thermal equilibrium)

20°C の冷水 (系 A) の中に, 100°C に熱された鉄球 (系 B) を投入する.

われわれが経験的に知っているように, この水と鉄の接触によって, 鉄は熱を奪われ, 水は熱を受け取る. やがて, (たとえば) 1 時間程度経つと, 「水と鉄」 (系 A+B) の温度は, 等しく 30°C になり, それ以上変化しなくなる. この状態を, 熱平衡とよび, 「熱力学はここから出発」する.

温度が時間的にまた空間的にどのように変化するのも, 気になるところではある. しかし, それは, 熱力学の対象ではない. 熱力学とは, ある熱平衡 (状態)^{†114}から別の熱平衡 (状態) に至るときの「差」だけを扱うものであって, いわば, 結果主義の物理学なのである^{†115}. 時間と空間という概念がないことは注目に値する^{†116†117}.

^{†112} [用語 (発展)] 熱平衡 (thermal equilibrium) に類似する概念に「熱力学的平衡 (thermodynamic equilibrium)」がある. 書物によっては, これらの差異を序盤で議論したり, はたまた熱平衡と熱力学的平衡を同一視することもある. 熱力学基礎では「熱平衡」のみを扱い, 応用熱力学において「熱力学的平衡」にも踏み込む.

^{†113} [方針] 単に, 抽象論が続いているので, 具体例に切り替えたという趣旨でもある. いうまでもなく, 抽象的議論と具体例は, ともに重要である. しかしながら, 抽象的議論がもたらす普遍性という恩恵に授かるために, 本講義では, 具体例は, あくまで, 難解な抽象論を噛み砕くための道具として利用することとする (物理学に関するほぼ全ての成書と同様).

^{†114} 厳密には, まだ「状態」という用語 (§ 1.4) を定義していない.

^{†115} [重要] 始点と終点だけに着目するとしても, 有益な情報を得ることができるのである.

^{†116} [発展 1] 水の温度が, 時間経過や空間の広がりとともにどのように上昇してゆくかといった詳細に踏み込むのは, 流体力学 (fluid mechanics) や伝熱工学 (heat transfer) の守備範囲である. [発展 2] 熱力学では, 温度 T を, $T(p, V)$ のように圧力 p と容積 V の関数とみなす (後述). その一方で, 熱力学以外の (ほぼ) 全ての力学 (物理学や工学) では, 温度を, $T(x, t)$ のように, 空間座標 x と時間 t の関数とみなす. しかし, 熱力学では, 温度の空間依存性も時間依存性も考えない. ここが, 熱力学と他の力学との最重要な差異であり, 熱力学の難しさでもある. 応用熱力学の最後まで意識せねばならない.

^{†117} [†116 の発展] 「応用数学 B (2 年秋 BC)」で学ぶ, 「拡散方程式 (あるいは熱伝導方程式)」

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

を解けば, 温度の時間変化および空間変化, すなわち $T(x, t)$ の関数形を知ることができる. ここに, κ は $[\text{m}^2/\text{s}]$ の次元の拡散係数で, 1 次元問題を考えている. “熱の拡散”を解くために用い

2つの異なる系を接触させると、2つの系の状態^{†118}は変化する。これら2つの系^{†119}が外界から隔離されていれば^{†120}、「十分に時間が経った」後に^{†121}、この変化は止まる。これは**経験的事実**である。このとき「2つの系は熱平衡になった」という^{†122}。熱平衡を客観的にあらわす指標に温度がある (§ 1.3.3 で後述)。

§ 1.3.2 熱力学第 0 法則

ようやく、1つ目の法則 (law) を導入するに至った。法則とは**経験的な事実**であって、証明されてはいないし、証明すべきものでもなく、認めてしまうものである。熱平衡に関連して、次の法則が成立する：

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

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

あまりに抽象的すぎるし、何に役立つのかも不明だろう。そこで、§ 1.3.3 と § 1.3.4 の例をとおして理解してほしい。

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

^{†118} [用語] 熱力学において「状態」なる用語は重要である (§ 1.4 で定義)。日常生活の延長線上で用いてしまいちな用語ばかりが登場するので、定義に注視してほしい。

^{†119} [注意] 系は、作動流体 (working fluid) でも、固体でも、熱力学の系であれば、何でもよい。

^{†120} [なぜ隔離させたのか?] 単に、議論を簡潔にしたいからである。いま着目している、2つの系の接触という問題に、2つの系の間やり取り以外、すなわち、外界から2つの系への寄与が存在するならば、議論も結果も複雑になる。そこから、本質を見出すまでに要するであろう膨大な労力を避けたかったからである。

^{†121} [熱平衡という前提] 熱力学では時間を扱わないと述べた。しかし、そもそも熱力学は、熱平衡を前提とするので、**熱平衡に至るまでに十分な時間が経過したところから議論を始める** (ここから、ようやく、熱力学を使い始めることができる)。すなわち、「時間が十分に経った」という表現は、**熱力学を使うための前置きと捉えてほしい**。

^{†122} [逆にいうと] もしも、2つの系が接触しても何の変化も起こらず、そのままであったとする。これは何を意味するのか。**2つの系がすでに熱平衡にあったのである**。これを本文ではなくて脚注に書いたのは、**諸君がこれを自力で補うことを期待する意図**である。

§ 1.3.3 温度計 (thermometer)——熱平衡の尺度としての温度

アルコールを封入した棒状のガラス温度計を用いて、室内の温度を測ることを考える。諸君も知っているであろう、この原理を以下に述べる：

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

(i)(ii)(iii) のそれぞれにおいて、空気とガラス、ガラスとアルコール、アルコールと空気は、それぞれ、熱平衡状態にある“はず”である^{†123†124†125}。なぜならば、空気とガラスが接触して、**接触から十分に時間が経過したならば**、すでに変化が止まっている (熱平衡) からである。

^{†123} [発展 (1/2)] なぜ、あえて“はず”と書いて一步後退したのか。ここは、深く考えれば考えるほどに理解が困難になりうるからである。つぎのとおりである (残念ながら、金川も確証を得ていないので、発展と述べた。試験でも出題範囲外であり、極めて意欲のある者が読めばよい)——温度 A の空気 (熱平衡 A) と温度 B のガラス (熱平衡 B) が接触して、十分な時間経過後に、空気とガラスが、ともに温度 AB という熱平衡 AB に至ったならば (温度 AB は温度 A と B の間の温度)、熱力学の出発点に立てる。すると、手順 (i) から手順 (ii) へ、また、手順 (ii) から手順 (iii) へと順次進める。しかしながら、この手順ならば、伝わる温度の情報は、温度 A ではなくて温度 AB である。さらに、温度 AB のガラスと温度 C のアルコールが接触して熱平衡状態に至ったならば、ガラスとアルコールは、ともに温度 ABC となる (温度 ABC は温度 AB と温度 C の間の温度)。これでは、第 0 法則と矛盾するし、A の情報は C へと伝わっておらず、役立たない。

^{†124} [発展 (2/2)] †123 の疑問点を解消する一案を述べよう——(a) 空気 A は、ガラス B から眺めたならば、熱浴 (無限大の熱を有し、一切の影響を受けない) とみなされると**仮定**する。(b) ガラス B も、アルコール C からみるならば、熱浴とみなされるとする。仮定 (a) より、A と B の接触の後に至る熱平衡状態の温度は、AB ではなくて、A である。すなわち、空気 A の情報がガラス B へとそのまま伝わり、温度 B は温度 A に更新されたのである。その意味で、以下では、ガラス B のことを、ガラス A とよぶ。さて、続いて、ガラス A とアルコール C を接触させる。仮定 (b) より、ガラス A をアルコール C から眺めると熱浴となるがゆえに、熱平衡状態に至ったとき、温度 C は温度 A に更新される (ガラスもアルコールもともに温度 A)。したがって、温度 C のアルコールに、ガラスの温度 A が無事に伝わり、アルコールの温度は A に更新された。[検証] 熱浴とみなす仮定の妥当性の検証が残されている。経験的に考えてみる。ガラスから眺めて極めて広い空間を占める空気の温度変化は「ごくわずかだろう」し、アルコールから眺めれば、ガラスの温度変化はごくわずか「だろう」。仮定の妥当性は、真の意味では、実験抜きに検証することはできない。これ以上は差し控えるが、少なくとも、上述の論理展開自体には誤りはない (と予想するが、もちろん、確証などない)。

^{†125} †123†124 のように、(a) まず、自身の理解を批判的に検討して、(b) そこに含まれる曖昧さや理解不十分な箇所 (自力で) 気づくことができ、(c) その上で、解決すべき点として整理された問題点の一つ一つを実際に排除できることが重要である。(a)(b)(c) のような戦略は、論理的に厳密な議論を進めることと同等に重要である。とはいえ、熱平衡の周辺概念は、深く考えれば考えるほど泥沼に陥るのも、また事実である。このレベルのことは問わないが (解が一通りに定まる出題を方針とする試験に不適切という意味であって、決して重要でないという意味ではない)、納得がゆかない者は、金川まで尋ねてほしい。

順序 (i)(ii)(iii) は, “温度”を “熱平衡”に置き換えるならば, 熱力学第 0 法則そのものである。これは注目に値する。なぜならば「熱平衡の度合を測る道具としては, われわれに身近かつわかりやすい温度が相応しくはないだろうか」という発想が, 経験的に浮かぶからである。そこで, 熱平衡の 1 つに対して, 温度を 1 つに定める。温度の定義は第 0 法則の恩恵に他ならない。温度を用いることで, 系 A と系 B の共通性あるいは差異を, 定量的に表現することが可能となったのである^{†126}。

温度計 (thermometer) の原理を眺めながら, 熱力学第 0 法則を振り返った。その結果, 熱平衡の尺度として, 温度 (temperature) が役立つことが, 経験的に理解できた。この意味で, 熱力学第 0 法則の強力性も実感できる^{†127}。

§ 1.3.4 まとめ——熱平衡, 第 0 法則, 温度

熱力学第 0 法則の効用は, 系 A が, 系 B を介することで, 系 C の情報を, 系 C に接触することなく第三者的に知れる点にある^{†128}。なお, 熱平衡の定義に, 温度が等しいことを課す書物や, 温度を定義してから熱平衡を定義する書物もある^{†129}。

第 1 法則は道具と述べたが (§ 0), 第 0 法則は熱力学の大前提といえる^{†130†131}。

^{†126} [重要] 熱平衡よりも温度の方がわかりやすいことに意義がある。熱平衡は熱力学を学んだ者しか知らない。しかしながら, 温度は, 誰もが生まれつき実感している。

^{†127} [例 (Twitter)] ユーザ A からブロックされているユーザ C が, ユーザ B (A と C の双方をフォロー中) の助けを借りて, ユーザ A のツイート情報を間接的に知れるのである。人間関係に例えると, 第 0 法則がいかにか強力かを実感できるだろう。

^{†128} 溶鉱炉内の液体金属の温度を, 直接測りたいだろうか。そもそも測れるだろうか。非接触とは, 熱力学のみならず, 工学応用上, 重要な手法である。このような極端な例に頼らずとも, 何かを介して, 間接的に第三者の情報を知ることが, 物理学に限らず, 社会生活においても重要な考え方そしてテクニックである。

^{†129} [書物による差異] このように, 大学の物理学は, 書物によって論理が異なる。2 年生の時点では, これに面食らうのが普通だが, 重要なのは, その書物内で論理性が首尾一貫しているかだけである。「この本では……と書いてあるが, あの本では……で」だとか, 書物 A と書物 B でどちらが正しいとかいう比較は, ほぼ無意味といってよい (解が一通りに定まる計算問題は例外)。本講義では, 熱平衡の定義のもとで, 熱力学第 0 法則の助けを借りて, 熱平衡を特徴づける尺度としての温度を定義した。しかしながら, この論理を受け入れ難い者や, 違う論理展開を望む者は, これに従う必要はない。そのような姿勢には, むしろ, 期待しているし, 評価する。

^{†130} [重要] そして, 熱力学第 2 法則は, 大前提でも道具でもない, 奇妙な位置付けにある。このように, 第 0, 第 1, 第 2 の順序で現れる「法則」なのに, 極めてわかりづらいので注意を要する。

^{†131} 第 0 法則は, 大前提であるがゆえに, 以後, 基本的には表で出しゃばることは少ない。応用熱力学の終盤での活躍を待っていただくこととなる。

§ 1.4 状態量

状態量とは、一言でいえば、熱力学の**変数**を指す^{†132}。状態量への理解とその取扱いは、熱力学の中でも最重要事項の1つである^{†133}。

§ 1.4.1 状態 (state)

熱平衡状態 (あるいは単に**状態**)^{†134} なる概念を定義すると、熱力学を幾何学的に考えることができる^{†135}。熱平衡状態とは、いわば、平面内の**1点**である^{†136†137}。点は“動かない”がゆえに、熱平衡という“動かない”概念の表現に適合している。

そもそも「系が熱平衡にある」と述べるだけでは、系は、**具体的にいかなる熱平衡にあるのか**が不明である。この動機から、すでに温度を導入したが、温度1つだけでは明らかに不十分で^{†138}、熱平衡を表現するためには、もっと大きな尺度が必要である。それゆえ、「熱平衡」から一歩進んで「熱平衡状態」を導入したが、次節で「状態量」をも定義すると、熱平衡状態なる概念の強力さを実感できる。

^{†132} ここは、図示 (板書) が理解に有効である。このように、とくに学問を始めるときには、定義、定義、定理と積み重ねてゆくことが当たり前であって、退屈を感じる者も多いだろう。講義 (板書) では、適宜、順序を入れ替えたり、先取りを行う予定である。

^{†133} [重要] 熱力学では時間と空間を扱わないと述べた。その代役を果たしてくれる強力な道具が「状態」なのである (後述)。熱平衡、(熱平衡) 状態、状態量と進むにつれて、わかりやすく (具体的に) なってゆく。

^{†134} [用語] 表記を簡潔にすべく、以後、単に「状態」と略することの方が多いが、慣れるまでは「(熱平衡) 状態」と補完することをすすめる。

^{†135} [p - V 線図] 横軸に容積 V を、縦軸に p をとって、始点 (starting point) と終点 (terminal point) を結ぶ図を描くと理解しやすい。後に、熱力学第一法則 (§ 2) において詳述する。

^{†136} p - V 線図 (§ 2.5) や T - S 線図 (後述) 中の1点と想像するとよい。例えるならば、時間 $t = 3$ や空間座標 $x = (0, 2, -1)$ のような**1点**である。繰り返すが、熱力学は時間や空間を扱わないので、横軸に時間や空間座標をとったグラフを描くことはない。

^{†137} [発展] 厳密には、2次元を意味する平面 (plane) ではなく、3次元を意味する空間 (space) を例示すべきである。熱力学の変数 (状態量) は、(基本的には)**2つが独立**だからである (応用熱力学)。それゆえ、3次元空間において、3つ目の変数 (従属変数) を $[z$ 軸]、2つの独立変数 $[x$ 軸と y 軸] を用いて表示する。しかしながら、熱力学基礎においては p - V 線図のような平面が強調されるため (また議論を簡潔にするため)、平面を積極的に例示する。

^{†138} [例] 宇宙空間と地上が、たとえ同じ 25°C であったとしても、同じ熱平衡状態であるはずがない。どう考えても、**温度だけでは不十分に感じる**。

§ 1.4.2 状態量 (quantity of state)

さて、状態と言われても、抽象的でイマイチわからないのではなかろうか^{†139}。

そこで、状態をわかりやすくかつ具体的に表現する道具が欲しいと望む。その答えが、状態“量”に他ならない。状態量とは、系の熱平衡状態を表現するために必要な、いくつかの物理変数である。温度、圧力、容積といった、われわれに身近極まりない変数が、状態量の代表例である (§ 1.4.3)^{†140†141†142}。

状態量の定義には、もちろん、系が熱平衡状態にあるという前提が存在する^{†143}。熱平衡状態にある系の性質を表す物理量は、おのおのの熱平衡状態に対応して、決まった値をとる。熱平衡状態が異なるならば、状態量の値が異なる。したがって、状態量の違いによって状態を区別することが可能である。これが状態量を導入する意義である^{†144}。

§ 1.4.3 代表的な状態量——温度と圧力と容積

ここで、状態量の身近な具体例を学び、理解を深めよう。

- (i) 絶対温度—— § 15.2 で述べた温度は、温度計で計測される日常的に使われる温度、すなわち、セルシウス度 (セ氏度, 摂氏度) t [$^{\circ}\text{C}$] であって、絶対温度 (absolute

^{†139} [事実] 例年の熱力学基礎の初回講義は、「抽象的でわかったようなわからないような」という感想が多い。裏を返せば、現時点で理解できなくとも、悲観視する必要などなく、心配無用である。

^{†140} [用語] 熱力学において最重要な概念の 1 つである。状態変数 (state variable) とよぶこともある (応用熱力学で多用)。

^{†141} [発展 (幾何学的な例えでは)] 状態は点であったが、状態量は、 p - V 線図のようなグラフの軸 (点の座標) であると捉えるとよい。しかしながら、例年、この例えの理解に苦戦する者、すなわち、状態と状態量を同一視してしまう声が多いのも、また事実である。この例えを理解できなくとも、問題はない。

^{†142} [発展 (続き)] 軸には無数の点に対応するので、細かくみれば、各点の座標の値が状態量でもある。そして、点 (状態) は平面内に固定されているがゆえに、状態量もまた“動かない”とイメージできる。なお、状態量は、軸としてみれば変数なのだが、軸上の各点では定数であることに混乱してはならない。

^{†143} [重要] 熱平衡でなければ、そもそも、熱力学は使えない。したがって、熱力学を論ずる以上、熱平衡状態も状態量も定義できることは当たり前である。ついでながら、自身で理解してからでなければ、当たり前と述べる資格はない。

^{†144} [後に詳述 (発展)] 状態量は「過程の経路によらない」、すなわち、「過去にどのような経緯をたどったかによらない」という重要な性質を述べておく。
[注意] 重要なポイントだが、まだ「過程」という概念を導入していないので、この説明は先走りでもある。しかしながら、応用熱力学の最後まで重要な箇所なので、予め述べておく。[ついでながら]「仕事と熱の 2 つは状態量ではない (非状態量)」なる性質も重要である (§ 2 で詳述)。

temperature) T [K] (ケルビン) と関係づけられる^{†145}:

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

この定義ゆえに, **0 K を理論上の最低温度**にできる^{†146}. 熱力学では, ふつう, セ氏度を絶対温度に変換して議論を進める^{†147†148}.

- (ii) 圧力 (pressure)—— **単位面積あたりに垂直方向に働く力**であり, 記号 p で表す^{†149}. Pascal (パスカル) にちなんで, Pa を単位に使う^{†150†151}.

熱力学的な量としての温度, 力学的な量としての圧力, 幾何学的な量としての**容積あるいは体積** (volume)^{†152}, これら 3つが, 代表的な状態量に属する^{†153}.

力学において, 時間 t や空間 x という変数による表現は, 物理現象を数学的に表現する上で, 強力極まりなかった. 可能ならば, **時間と空間を扱わない熱力学でも, この恩恵に授かりたい**. そこで, 代打として**圧力 p や温度 T といった状態量を導入した**のである^{†154}.

^{†145} [用語] 絶対温度に類似する概念に, **熱力学温度**や**熱力学的温度** (thermodynamic temperature) がある. 「絶対温度」と「熱力学温度」を区別せずに使うことも多いが, 応用熱力学において, 熱力学温度を導入する中で, 両者の相違を述べる予定である. 現時点では絶対温度という概念を知っておればよい.

^{†146} [由来] 応用熱力学で学ぶ水の三重点 (triple point), すなわち, 氷 (固体)・水 (液体)・水蒸気 (気体) としての水が共存する状態の温度を, 0.01°C とし, 到達できる最低温度を 0 とした場合のその値を 273.16 としたことに背景がある.

^{†147} [用語] 本資料では, 以後, 「絶対温度」を単に「温度」と略することが多い.

^{†148} 講義内の演習では, 計算問題も課す予定である.
[重要] とくに**分数 (rational number) が現れる計算問題において, セルシウス度を絶対温度に換算**することを忘れてはならない. 例題の解説時に改めて注意する (理由を考えてみよ).

^{†149} [記号] 小文字の p は, “p”ressure の頭文字に由来する. 大文字 P を使う書物も少なくない.

^{†150} [復習] $\text{Pa} = \text{N}/\text{m}^2 = (\text{kg} \cdot \text{m}/\text{s}^2)/\text{m}^2 = \text{kg}/(\text{m} \cdot \text{s}^2)$ のように, 組立単位系に出会ったときには, 必ず, 基本単位系 (後述) へと分解することを, 習慣づけるべきである.

^{†151} 1 気圧を 1 atm とかく. $1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$ である. 一般常識といえるが, 記憶しなくともよい. それよりも, むしろ, その都度, 面倒がらずに調べることを習慣づけてほしい.

^{†152} [用語] 本講義では, 容積と体積は同義とするが, 以後は「容積」を積極的に採用する.

^{†153} [状態量] ほかに, 表面積 (幾何学的状態量), 位置エネルギー (力学的状態量), 速度 (運動学的状態量), 質量や物質質量なども, 状態量に挙げられる. これらは, 本当に「動かない」かを考えよ.
[発展] 運動学 (kinematics) とは, 速度 (velocity) だけから得られる情報 (変位 (displacement) や加速度 (acceleration) や運動エネルギー) を論ずるものであって, 力学の一部である. 力学は運動学と熱力学に大別される.

^{†154} [重要] この意味で, x や t の代わりに, 状態量 p, T, V と思えばよい.

§ 1.4.4 強度変数 (intensive variable) と示量変数 (extensive variable)^{†155}

圧力と温度の2つは、系の量 (質量や物質量) の大小によらない。系の量ではなく、系の強さに依存するという意味において、強度変数とよぶ^{†156†157}。

圧力と温度以外の状態量は、量に応じて値を変えるという意味で、示量変数とよぶ。具体例として、容積、内部エネルギー (§ 16.2)、エンタルピー (§ 2.6)、エントロピーなどが挙げられる。

教室を例にとり、諸君の周囲数センチという小さなスケールと、教室全体という大きなスケールを比較しよう。諸君周りと同じ温度は等しい (気温)、圧力も等しい (大気圧: atmospheric pressure)。一方で、諸君周囲の容積と教室の容積は大きく異なるし、内部エネルギーも教室の容積 (あるいは質量) に応じて変化する^{†158}。

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

代表的な強度変数は圧力と温度であると述べたばかりであるが、実は、単位質量あたりの状態量 (比状態量)^{†159} を考えると、無数に強度変数を定義できる。

教室 (閉じた系) の圧力と温度を知ることは極めて容易であるし (大気圧と室温)、容積を測ることも困難ではない。しかしながら、蛇口から流れ続けている水道水のような流れ続けている系 (開いた系) を考えるときに、水の容積を知ることは容易だろうか。そもそも、容積を測れないではないか^{†160}。ならば、別の方法を探らねばならない。

このような場合には、「全」容積ではなく容積の「一部」、たとえば単位質量あたりの容積を考える方が扱いやすい。単位質量あたりの容積を比容積 (specific

^{†155} 初回講義では深入りしない。熱力学基礎の § 4 以降および応用熱力学において、この区別は極めて重要となる。

^{†156} [用語] 示強変数とよぶこともあるが、示量変数との見間違いを避けるべく、本資料では「強度変数」を積極的に採用する。もちろん、英訳も意味も同一である。

^{†157} [発展] 第3の強度変数として、応用熱力学で学ぶ「化学ポテンシャル」が挙げられる。

^{†158} [重要] “系の量に応じて”という観点からの考え方は、極めて重要である。これに類する表現は、以後多用される。

^{†159} [発展] 単位体積あたりの状態量を考えることもある。体積と質量のどちらが扱いやすいかによって、基準を変えればよいだけのことである。[注意] 連続体力学 (とくに流体力学) においては、単位質量あたりと単位体積あたりの双方が用いられるので、混同してはならない。

^{†160} 水道水の全てを (永久に) 受け止めることが可能なバケツが、用意できるはずもない。

volume) v とよび^{†161}

$$v \equiv \frac{V}{m} \text{ [m}^3\text{/kg]} \quad (1.2)$$

と定義する. ここに, V [m³] は容積, m [kg] は系の質量である. 容積を単位質量でわると, もはや, 系の量によらない**強度変数**となる. 示量変数を強度変数に変換したことが本質である^{†162}.

比容積 v に関連深い強度変数として, つぎの**密度** ρ は重要である^{†163}:

$$\rho \equiv \frac{m}{V} = \frac{1}{v} \text{ [kg/m}^3\text{]} \quad (1.3)$$

比容積 v [m³/kg] のように単位質量あたりで, あるいは, 密度 ρ [kg/m³] のように単位体積あたりで考えることで, **系の量によらない変数**を作ることができる. 熱力学基礎では, 多くの場合, 単位質量あたりの状態量 (比状態量) を用いる^{†164}. **比状態量は強度変数**である. 容積以外の示量変数も, 質量で割れば強度変数に変換できるが, その詳細は, 新しい示量変数に出会ったときに, その都度述べることにしよう.

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

^{†161} [用語] 「“比”容積」という用語は, 単に表現の簡潔性を求めるべく用いられるのだが, その都度「“単位質量あたりの”容積」と書いてもよい. 繰り返すが, 注意を払うべきは, 用語ではなくて物理的意味にある. [発展 (余談)] 連続体力学 (とくに流体力学) では, 比容積といった用語は用いず, その都度, 「単位質量あたりの ♠♥♣」と述べることが多い (分野による慣習の差異の一例).

^{†162} [指針] 「なんとなく」や「便利らしいから」の姿勢で, 単位質量あたりで割っていると, このような本質を自力で見出す力などつくはずもない. もっというならば, 強度変数と示量変数それぞれの利点と欠点は何か, なぜ示量変数よりも強度変数の方が扱いやすいのか, それは具体的にどのような場合においてなのか, などにも踏み込んで, 自身の理解が本当に正しいのかを精査することが習慣づいたならば, さらなる高みに自ずと到達できるだろう.

^{†163} [用語] 厳密には, 密度 (density) を「“質量”密度」とよぶこともある.

^{†164} [注意] いうまでもなく, 強度変数には, 比状態量は定義されない. そもそも定義する意味がない. 強度変数を質量で割って, それを新しい状態量として定義しても, 恩恵は得られない.

§ 1.4.6 状態方程式 (equation of state)^{†165†166}

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

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

これは、たとえば p について解く ($p = \dots$ の形へと変形する) ことができる^{†167}：

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

関数 f や g は系の種類に依存する。いまは、まだ系の種類に何ら制約を課していないので、 f や g の関数形はわからない^{†168}。

式 (1.5) が語るように、**2つの状態量が独立**である。式 (1.4) は「3つの状態量の間に関数関係はない」を意味するが、これもまた、2つの状態量が独立である主張に他ならない。これは仮定であって、これを認めて熱力学は発展してきた^{†169}。

^{†165} 現時点では、本節の理解は困難であって、§ 3 の理想気体の具体例で理解を深めた後に読み返すと理解が深まるだろう。本章 § 1 は、難易度を考慮せず、熱力学の準備の全てを行うことにある。現時点では理解できない箇所だらけでも問題はない。

^{†166} [用語] 状態方程式 (Equation Of State) を EOS と略記することがある。

^{†167} [数学] (1.5) は陽関数 (explicit function) 表記、(1.4) は陰関数 (implicit function) 表記である。

^{†168} 関数 f や g の関数形 (たとえば、1 次関数や三角関数) がわからない限り、役立たないといっても過言ではない。

^{†169} [重要] 実現象という意味では、もちろん、独立な状態量がたった2つで済むはずがない。「**2変数が独立とみなす近似が相当に有効かつ強力**」と捉えるべきだろう。

§ 1.5 過程

系が、ある熱平衡状態 1 から別の熱平衡状態 2 へと至るとする^{†170}。このような変化を過程とよぶ^{†171}。単に「過程」と書くよりも、「過程 1→2」や「過程 12」と書くと、より具体的である^{†172}。

熱力学は結果主義の力学であって、途中を見ない (§ 15.2) といった。ゆえに、過程の途中 (曲線の始点と終点以外) は熱平衡でなくともよいことに注意を要する。

§ 1.5.1 状態と点, 過程と曲線

熱平衡状態を平面内の 1 点と捉えて^{†173†174}、1 点から出発する曲線を考える。すると、状態や過程を幾何学的に理解できる。 p - V 線図 (§ 2.5) はそのような平面の代表例である。平面内に、状態 1 を点 1, 状態 2 を点 2 として図示し^{†175}、点 1 と点 2 を矢印で結ぶ。結ばれた曲線 1 → 2 が過程である。

§ 1.5.2 状態量は経路に依存しない

図を描くと、点 1 と点 2 の図示は一通りだが、過程 1→2 の経路の描き方は無数にありうるということがわかる^{†176}。これを逆にいえば、無限通りの経路が考えられるにもかかわらず^{†177}、始点と終点は同一であって、動くことはありえない。

^{†170} [復習] そもそも、熱力学は、熱平衡状態にある系を対象にする。くどいが何度も思い返そう。

^{†171} [用語] 本資料では、変化 (change) と過程 (process) に別の意味合いを持たせる (実際、§ 1.3.1 では「変化」という言い回しを用いた)。しかし、書物によっては同義とみなすこともある。その意味で、「変化」と「過程」の区別には、深入りしなくともよいし、本質的でないことは試験でも問わない。用語の軽微な差異よりも、むしろ、過程とは何かを理解しており、それを他者に説明できることの方が 100 倍重要である。

^{†172} $(p_1, V_1, T_1) \rightarrow (p_2, V_2, T_2)$ と数式表現できる。1 から 2 へと至る矢印 “→” は、過程の「途中」を意味し、ここは熱平衡でなくともよい。→ を、系がたどる状態変化の経路 (path) とよぶ。

^{†173} [注意] 熱力学は時間も空間も扱わないが、 p - V 線図のようなグラフすなわち平面は用いられる。平面という響きから「空間を扱うのか」と誤解してはならない。平面に例えることで、状態や過程といった雲をつかむような概念を、驚くほど簡単に理解できる。

^{†174} [発展] 過程の詳細、すなわち時間や空間を扱うのは、流体力学など (逆にいえば熱力学“以外”の全ての力学) の役目である。

^{†175} 同時に、各状態に対応する状態量 (点の座標) も図示しておくこと、理解が進む。

^{†176} 遠回りの曲線 (curve) ではなく近道の直線 (straight line) で結んでもよい。

^{†177} p - V 線図を無数の過程で埋め尽くすことができる。
[数学との関連] 微分方程式の一般解と曲線群の議論 (「常微分方程式」の講義内容) と類似する。

したがって、状態量は、熱平衡状態 (点) 依存量であって、経路 (曲線) には依存しない^{†178†179†180}.

§ 1.5.3 例——爆発現象と非平衡

熱平衡とは“変化しない”—— こう聞くと、「変化しない現象にしか適用できない熱力学など、無力極まりなく、学ぶ意義すらないのではないか」と疑問視しているのではないだろうか。

極端な例として、爆発 (explosion) 現象を例示しよう。想像するまでもなく、爆発それ自体は熱平衡にはありえないし^{†181}、それゆえ熱力学の守備範囲外と決めつけたくなる。しかし、それは誤りである。爆発前と爆発後^{†182} の二つの状態ならば、ともに熱平衡状態とみなせる。すると「始まりと終わりに限って、熱力学を適用できるのではないか」と発想できる。したがって、過程の間は度外視しても、熱力学が適用できる^{†183}。

熱力学は、結果にしか興味を寄せない力学である。したがって、点 1 がいかにして点 2 まで到達するのかという努力に関心しない。その意味で、過程の途中は熱平衡状態になくともよいのである。

^{†178} 最も単純かつ直観的にいうと「状態とは点すなわち動かないのだから、経路とは無関係である」。

^{†179} [例] 状態量としての所持金が、熱平衡状態 1 で 20 円、熱平衡状態 2 で 50 円とする。過程 1→2 の経路として、次の 2 通りを考える—— (素直な経路 A) 30 円の収入、(回り道な経路 B) 70 円の収入の後に 40 円の支出。状態 1 と状態 2 のそれぞれにおける所持金は、経路 A にも経路 B にも依存しないし、これ以外の経路にも依存しないことが理解できる。当たり前と思うかもしれないが、「状態量」と「過程」を混同する恐れがあるので注意を要する。

^{†180} [用語] 「過程」に続いて「経路」が登場して、混乱しているかもしれない。この両用語は、似た意味合いを持つ側面もある。現時点では、過程と経路を明確に区別できなくとも問題はない。

^{†181} [用語] 熱平衡ではないことを非平衡 (non-equilibrium) という (別の定義もある)。

^{†182} [正確には] 爆発後ではなく、爆発後に十分に時間が経過して熱平衡に至った状態である。

^{†183} ただし、後述する準静的過程 (§ 16.3) の熱力学は適用できない。

§ 1.6 単位

SI とよばれる国際単位系 (The International System of Units) を用いる. SI 基本単位 (fundamental unit) と SI 組立単位 (derived unit)^{†184}に SI 接頭語 (prefix) を用いる.

§ 1.6.1 SI 単位

熱力学では, 基本単位として, つぎの 5 つを使う^{†185}.

- 長さ (length): m (メートル, meter)
- 時間 (time): s (秒, second)^{†186}
- 質量 (mass): kg (キログラム, kilogram)^{†187}
- 物質量 (モル数; mole number): mol (モル, mole)
- 絶対温度 (absolute temperature): K (ケルビン)^{†188}

SI 組立単位は 19 個あるが, 本講義で用いるのは, せいぜい以下の 4 つである:

- 圧力 (pressure): $\text{Pa} = \text{N}/\text{m}^2$
- 力 (force): $\text{N} = \text{kg} \cdot \text{m}/\text{s}^2$
- 仕事 (work): $\text{J} = \text{N} \cdot \text{m}$
- 動力・仕事率 (power): $\text{W} = \text{J}/\text{s}$

基礎 3. 上記 4 つの組立単位を, SI 基本単位だけで表せ.

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

^{†184} 平面角をあらわす SI 補助単位というものもある.

^{†185} [基本単位] 熱力学では用いない光度 (luminous intensity) cd と電流 (current) A も含めて, 合計 7 つである.

^{†186} [熱力学の工学応用] 動力すなわち単位 “時間” 当たりの仕事 [J/s] を論ずることがある. この意味で, 稀に, 時間を間接的に扱う場面もある.

^{†187} [注意] g (グラム) ではない.

^{†188} Kelvin は, 人名ゆえに大文字を使う.

§ 1.6.2 基本単位の強かさ—— kg, m, s への変換の推奨

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

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

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

のように, **われわれに身近かつイメージしやすい単位**——たとえば, kg, m, s に直すのである. すると, 自身が求めた数値が適切なオーダーかを判定できる^{†189}.

重要なことは, (i) 最低限の組立単位系の定義を知っていること, (ii) それらを基本単位系で表現し直せること, (iii) 表現し直した数値がどの程度の大きさであるかを日常生活と関連付けられること, の3点に集約される^{†190}.

純粋物理学の道に進みたいのならば, N (ニュートン) の単位の世界に満足しておればよい. しかしながら, 諸君のほぼ全ては, そうではなくて工学の道に進むであろう. ならば, (1.6) の換算など一例に過ぎない. 常識的かつ身近なスケールや単位にその都度換算して^{†191}, それを, 日常生活と対応づけた上で精査し結論とすることを習慣づけられたならば, 計算ミスのみならず誤答の多くから, 自ずと, 解放されるに違いない.

^{†189} [計算ミス] このように, **計算ミスとは自身で防げるもの**である. 電卓の叩き間違いを, たかがイージーミスと安易に肯定してはならない. 身近なスケールに例えたり, 単位系を見直すことで, 確実に防げるからである.

^{†190} [指針] このように, どれほどに些細なことであっても, 得られた結論を, 簡潔な日本語で要約し控えておくことが, 理解と整理に役立つ. そのような際には箇条書きを推奨する. 論理体系や思考の順序がわかりやすくなるからである.

^{†191} [セルシウス度と絶対温度] 温度をセ氏度から K (ケルビン) に換算することが習慣付いている者は多いが, K として求めた数値を逆にセ氏度に換算することが習慣付いていない者も同程度に多い. むしろ, 後者の方が重要であって, この換算を当たり前の習慣にすべきである.

§ 2 熱力学第一法則

熱力学の全てを支配し、全ての基礎となる最重要法則である。

§ 2.1 第一法則——内部エネルギーの保存法則

§ 0で紹介したように、熱力学第一法則とは、内部エネルギー (追って § 16.2 で定義) の保存則である。最も簡潔な表現から出発しよう。

—— 表現 1 ——

内部エネルギーは**保存**される (内部エネルギーは**保存量**)。

保存と保存量とは、“形を変えてもなお”その**総量が一定**^{†192}であることを意味した^{†193}。これを表現に含める:

—— 表現 2 ——

内部エネルギーは**形を変える**が、それでもなお、その**総量が一定**。

これでもまだ「何に形を変えるのか」が曖昧であるので、そこを加筆する:

—— 表現 3 ——

内部エネルギーは、“**仕事と熱に**”形を変えるが、それも含めて**総量が一定**。

以上で情報は整った。最後に、熱力学の用語を用いて表現しておこう^{†194}。

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

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

熱力学第一法則を用いないならば、内部エネルギーは**保存されない**^{†195†196}。

^{†192} [復習] 一定とは、定数あるいは不変と同義であった。しかし、**一定と保存は全く違った** (§ 0)。

^{†193} [例] パン (燃料) を食べると、体内でエネルギー (会話や徒歩) に変換される。われわれは“**経験的に**”，エネルギーとは、その形を変えることを知っているし、形を変えてもなお**総量 (価値)** が一定であることも知っている。

^{†194} 小テストでよく出題する。

^{†195} [重要] これは、食事を採った (燃料の吸収) にもかかわらず、活力を失い死に至るという、われわれの**経験にも物理法則にも反する**変化の容認を意味する (§ 0)。

^{†196} [例] 食事で 100 の熱をもらい、ランニングによって 80 の仕事をしたとする。前者から後者を引いた値が、人間の内部エネルギーの変化であるから、この例での内部エネルギー「**の変化**」は 20 である。これが、熱力学第一法則が保障する「**保存**」である。もしも、100 の熱しかもらっていないのに、120 の仕事をランニング費やしたならば、死に至る。しかしながら、**経験的に**知って

§ 2.1.1 仕事, 熱, 内部エネルギー

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

- 1) **仕事は簡単**といってよい. 力学で履修済 (定義済) で, イメージも容易である^{†197}.
- 2) **熱は難しい**. 諸君の感想どおり, 目に見えないし, よくわからない^{†198}.
- 3) **内部エネルギーは中間的**ではなかろうか. 仕事ほど易しくはないが, 熱ほど難しくはない^{†199}.

これを踏まえて, 第一法則を, 記号はまだ使わずに, 数式表現しておく:

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

つまり, 仕事と内部エネルギー変化から, 間接的に熱を求めることが多い^{†200}. **熱力学**と言っておきながら, 実は, **熱に真っ向勝負するのではなく**^{†201}, **仕事と内部エネルギー側からわかりにくい熱に挑む**のである.

§ 2.1.2 符号の注意

系に外界から入る熱 (入熱) を正にした. 系が外界へとする仕事を正にした. しかし, 系から外界への放熱を正としてもよいし, 系が外界からされる仕事を正にしてもよい. 自身の記述の中での首尾一貫が重要であって, 定義は人それぞれで問題

いるように, そのような仕事は実現不可能である.

^{†197} [例] 仕事のイメージは, 力と距離の積を連想させるものならば, 徒歩でも相撲でも何でもよい.

^{†198} [発展] このように, わからなくてよい (わかりにくい) ものは「わからない」とはっきり明言する. 6月に熱の詳細を学ぶ. 実は, この“よくわからなさ”を, エントロピーという概念に吸収させる. [エントロピーとは] 情報理論や統計力学でも用いられるし, 諸君も雑学として聞いたことがあるかもしれない.

^{†199} [案外重要] 話し言葉も含めるならば, どうなるだろうか. **逆順である**. 幼児「頭が痛い, 熱がある」, 小学生「パパは仕事に行った」, 高校生「あの先生は内部エネルギーをテストに出しそう」——のように, **熱, 仕事, 内部エネルギーの順に学んできた**といえる. この噛み合わなさも, 熱力学の理解を妨げる一因となりうるので, 熱力学の用語に接する際には, 安直に日常生活の感覚を持ち込むべきではない.

^{†200} もちろん, 頻度に過ぎない.

^{†201} 熱に真面目に挑んでも勝てない. 時として, **逃げ道を許してくれるのが熱力学**と述べた (初回).

ない。人間の生活に例えると、ふつう、熱はもらうもの、仕事はするものである^{†202}。
大学受験の熱力学の符号で苦しんだ者がいるだろうが^{†203†204}、実は困難はない。

§ 2.1.3 仕事と熱の等価性 [補足]^{†205}

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

これは、Joule の実験^{†206}からの主張である。熱と仕事は同じ単位で表され、熱の実用単位のカロリー (cal) に対応する仕事の量を与えておく^{†207}：

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

§ 2.2 内部エネルギー

§ 2.2.1 熱力学の立場

例えるならば、1000 人の平社員を抱える社長こそが熱力学である。社長には、平社員の毎日の作業の細部など把握できず、遠目に大雑把に眺めるよりない^{†208}。

熱力学の系 (物質) は、もちろん無数の分子 (大勢の平社員) から構成されるが、熱力学は分子を見ない^{†209†210}。したがって、以後、分子のような細部は忘れてよい。

^{†202} [例] 食事や入浴は、外界からの入熱を意味する。ランニングや会話は、外界へする仕事を意味する。人間に例えれば、もらう熱、する仕事を、ともに正と定めるのが常識的かつ便利であると気づく (風邪時の除熱や、相撲による跳ね飛ばしは、日常生活で対峙しえない例外とみなす)。

^{†203} 高校では、される仕事を正とおいた者が多数派であろう。また、純粋物理系 (理学系) の熱力学でも、される仕事を正とおくことが多い。

^{†204} [高校物理] 実際にアンケートの回答にもこのような声は例年多い。そもそも、大学入試問題は不合格者を選別するための試験といえる。だからこそ、高校物理の熱力学では、あえて、符号という軽微な落とし穴を設けているのではないかと金川は予想している。大学の定期試験は、学習の到達度を客観的に測る以上の意味を持たないので、そのようなことは問わない。

^{†205} 講義内では省略する。省略した箇所は、原則試験 (小テストおよび期末試験) には出題しない。

^{†206} [発展 (応用熱力学で詳述)] 水を入れた容器内で羽根車を回転させて、攪拌 (mixing) によって発生した熱量と与えた仕事のあいだの数量関係を明らかにした。なお、この容器は断熱されている (断熱とは、外界と系のあいだの熱のやりとりがないことを意味する (§ 5))。

^{†207} [補足] 熱の仕事当量 (mechanical equivalent of heat) という。数値は暗記しなくてよい。

^{†208} このような眺め方を、“巨視的な”立場や“マクロな”立場という。「熱力学はマクロな力学」と表現されることは多い。

^{†209} 分子 (molecule) よりもミクロに見れば、原子 (atom)、量子 (quantum) から構成されるが、やはり、これらは熱力学の対象ではない。

^{†210} 一つ一つの質点の運動にきちんと目を配る質点系の力学に比べて、平均的描像しか眺めない熱

§ 2.2.2 内部エネルギーの定義を既知とする

内部エネルギー (internal energy) とは、天下りにいえば、物質を構成する分子の力学的エネルギーである^{†211†212}。熱力学の系は、もちろん、分子から構成されるので、内部エネルギーが蓄えられている。しかしながら、熱力学では分子を見ないといったばかりである。それゆえ、**経験的 (現象論的) に内部エネルギーの存在を要請する**他ない^{†213†214†215}。

内部エネルギーとは、“系自身の”力学的エネルギーではない^{†216}。“系を構成する中身の”力学的エネルギーであることに注意を要する^{†217}。系が外界から熱や仕事を受け取るならば、系の内部エネルギーは増加する^{†218}。

内部エネルギーは状態量の一つであることが判明済である^{†219}。

力学は、ある意味で、**不真面目な力学**ともいえるだろう。

- ^{†211} [復習] 力学的エネルギーとは、運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの総和である。
- ^{†212} [指針] 熱力学の理解には、「力学」の理解を前提とするがゆえに § 0 を用意した (適宜, § 0 あるいは力学の成書を読み返すとよい)。他科目との関連を常に意識することが大学の学習においては最重要である。アナロジー (analogy), すなわち、全く関連のなさそうな科目が、実は表裏一体であることは多い (本科目に限らず)。
- ^{†213} [発展] 内部エネルギーは、熱力学ではなく、統計力学 (statistical mechanics) (“確率統計”のような統計学ではない!!) の守備範囲なのである。高校物理で学んだ気体分子運動論 (kinetic theory of gases) が記憶に新しい者もいるだろうが、これも統計力学の領域である。したがって、残念ながら、**熱力学の立場では「内部エネルギーの詳細はわからない」と答えるよりない**。もちろん、内部エネルギーの微視的 (統計力学的) な理解は重要であり、「熱工学 (2 年秋)」などで学ぶ。[分子運動論では …] 時間と空間が現れてしまった (高校物理を思い返そう)。これも、本講義が分子運動論を避ける理由の一因でもある。
- ^{†214} [方針] 内部エネルギーを、数式を用いて厳密に定義するためには、気体分子運動論 (統計力学) が必要である。「熱力学」の教科書には、むしろこれを含めることの方が多いたのだが、本講義が、それでもなお、気体分子運動論を避ける理由は、以下の 3 点にある—— (i) 熱力学は**社長の立場で巨視的に眺めると**といったばかりなのに、手のひらを返して、分子のような細部を眺めると言えば、初学者は確実に混乱する。(ii) 気体分子運動論には**時間と空間の概念が存在するがゆえに、熱力学とは相容れない**。(iii) 気体分子運動論を学んでも、残念ながら、高校物理の復習程度であって、たいして勉強にならない (これは、もちろん物理学としての言い訳ではなく、教員としての言い訳である。高校と全く同内容であったとしても、本来は体系的に積み重ねるべきである)。
- ^{†215} [復習] **熱力学とは巨視的な現象論 (経験則)** であることを改めて強調する。そして、熱力学が立つ巨視的な眺め方から軸足をずらすことは得策でもないし、諸君の混乱と混同を招きかねない。
- ^{†216} 前回、熱力学は力学的エネルギーは対象にしないと述べたばかりであった。
- ^{†217} [発展] 分子や原子のみならず荷電粒子まで眺めると、力学的エネルギーのみならず電磁エネルギーも含まれる。しかし、それらは本講義の対象ではない (§ 14.3 で述べた)。
- ^{†218} [発展] 理由は次のとおりである—— 系を構成する分子や原子などの温度が上昇したり、相変化が生じたりする。そのとき、個々の分子の運動エネルギー (kinetic energy) (分子の回転 (rotation), 並進 (translation), 振動 (vibration) エネルギーなど) や、分子間の相互作用のポテンシャルエネルギー (potential energy) が増加する。
- ^{†219} [発展] Joule の実験 (応用熱力学) によって、内部エネルギーが、(i) 巨視的に測定および操作可能

§ 2.3 第一法則の数式表現 [重要]

熱平衡状態 1 (点 1)^{†220} から状態 2 に至る過程 (曲線) 1→2 を考える. 状態 1 と 2 のそれぞれの内部エネルギーを U_1 と U_2 とする. 過程 1→2 において, 外界から系への入熱を $Q_{1\rightarrow 2}$, 系が外界へとする仕事を $W_{1\rightarrow 2}$ とする^{†221†222}.

すると, 熱力学第一法則は,

$$U_2 - U_1 = Q_{1\rightarrow 2} - W_{1\rightarrow 2} \quad (2.2)$$

と数式で書き下される. あるいは, つぎの表現でもよい^{†223}:

$$U_2 = U_1 + (Q_{1\rightarrow 2} - W_{1\rightarrow 2}) \quad (2.3)$$

(2.3) を日本語で述べておくと, よりいっそうわかりやすい:

$$\text{状態 2 (変化後)} = \text{状態 1 (変化前)} + (\text{過程 } 1 \rightarrow 2 \text{ の熱と仕事}) \quad (2.4)$$

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

(2.2) の左辺に差分記号 Δ を用いて, $\Delta U \equiv U_2 - U_1$ とおいて^{†224}

$$\Delta U = Q_{1\rightarrow 2} - W_{1\rightarrow 2} \quad (2.5)$$

とかいてもよい^{†225}. 実は, この表現には, 見た目の簡潔さのみならず, 次に述べる

で, (ii) 状態量であることが明らかとなった. 内部エネルギーは, どのように仕事を加えたかには依存せずに, 加えた仕事の量のみ依存することが判明した. すなわち, 過程に依存しない.

^{†220} [復習] 熱力学では時間と空間を扱わない. これは不便極まりない. 軸や曲線は, 物理を語る上であまりにも強力な数学的道具だからである. だからこそ, かわりに「状態量」や「過程」なる概念を導入した. つまりは, 用語が違うだけであって, x 軸を p 軸のように置き換えるだけである.

^{†221} [記号] 1 “から” 2 への過程を明示するために, $W_{1\rightarrow 2}$ なる添え字をつける.

^{†222} [重要] 下添え字は状態 1 と状態 2 を意味する. 状態量 U は状態 (点) 依存量だから添え字が 1 つであるが, 後述するように, W と Q は状態量ではなく, 過程 (曲線) に依存する量であるがゆえに, 1 → 2 のように添え字の数字が 2 つとなる.

^{†223} [注意] ここまでは, 高校物理の熱力学の表現と同一である.

^{†224} [注意] こう書くと, 添え字 1 と 2 (すなわち状態 1 と 2) が一見消えたように思える. しかしながら, 差分の Δ 記号の中に添え字 1 と 2 が隠れているのである.

^{†225} [重要注意 (例年の相当数の減点要因)] 左辺に, 差分記号 Δ の抜け落ちの答案が多い. すなわち

$$U = Q - W$$

微分形の第一法則との関連をつかみやすいという利点がある。支出や収入そして財布の残金で例示する^{†226}。

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

§ 2.3.1 仕事と熱は非状態量 (経路依存量)

熱力学に現れる量の多くは状態量に属するが、2つの注意すべき例外がある。それが仕事 W と熱 Q である。

熱平衡状態 1 と熱平衡状態 2 を結ぶ経路 (曲線すなわち過程) の選び方は無数に存在する。したがって、近道の経路 A と遠回りの経路 B では、その間にもらう熱もする仕事も異なる。ゆえに、仕事と熱は、状態 (点) ではなく、経路に依存する^{†227}：

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

括弧の中の矢印 (経路) に依存するという意味である^{†228}。状態 (動いていない (点)) ならば状態量、経路 (動いている (曲線)) ならば非状態量と理解するとわかりやすいであろう。やはり、財布に例えておこう^{†229}。

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

^{†226} [例] 財布の残金 (内部エネルギー 1) が 50 円であるとする。収入 (入熱) が 30 円、支出 (する仕事) が 20 円ならば、残金 (内部エネルギー 2) は、式 (2.3) より、

$$U_2 = U_1 + Q_{1 \rightarrow 2} - W_{1 \rightarrow 2} = 50 + 30 - 20 = 60$$

となる。このような単純な例を馬鹿にすべきではない。

^{†227} 「曲線も動かないではないか」と思うかもしれない。曲線は複数の (無数の) 点から構成される。この事実を、ある点からある点へと「動いている」と解釈する。

[用語] 「過程」と「経路」の明確な使い分けができず、困惑しているかもしれない。ここには、深く迫らなくとも、理解に大きな支障は出ない (書物によって定義も異なる)

^{†228} [数学] 式 (2.6) はいささか難解にみえる。式 (2.6) を理解できなくとも、熱と仕事が非状態量であることを (理由も含めて) 理解しておれば問題はない。

^{†229} [重要例] 財布の残金 (内部エネルギー) は状態量である。なぜならば、財布を開けば、収入 (入熱) や支出 (する仕事) によらず、残金は 1 通りに対応するからである。過去に借金を背負っても、莫

やや発展的事項を述べる^{†230}——状態1から2に至る過程1→2として、直線で結ぶ経路をA、回り道の経路をBとしよう。たとえば仕事は経路依存量であるがゆえに、経路Aに沿った仕事と経路Bに沿った仕事は異なる^{†231†232}。それでいて、状態2における状態量の一つである内部エネルギー U_2 は経路には依存しない。第一法則(2.2)の観点から、疑問を感じないだろうか。仕事と熱は、単独ではそれぞれ非状態量だけれども、**仕事と熱の総和は状態量**であることが理解できれば、この疑問は解消される。そもそも、(2.2)左辺の $\Delta U = U_2 - U_1$ は状態量(の差)であるのだから、**右辺 $Q_{1\rightarrow 2} - W_{1\rightarrow 2}$ はひとまとめで考えると状態量である(さもなくば、等号不成立で矛盾する)**。すなわち、 $Q_{1\rightarrow 2}$ と $W_{1\rightarrow 2}$ で連動して ΔU に反映されるのである。簡単な計算で理解しておこう^{†233†234}。

§ 2.3.2 微小量と有限量の表現と相互関係

「力学と同様に熱力学にも微分を導入する」と天下一りに書くだけでは、微分の恩恵など理解できないだろう。

何も変化が起こらない状態として、熱平衡状態を定義した。それにもかかわらず、変化するものとしての過程(曲線)を定義したことに違和感を感じないだろう

大な富を築いても、現時点での保有金額だけが全てである。**残金は動かない**。しかしながら、収入(熱)や支出(仕事)は、金額の“変化”を招くもの(動くもの)である。その意味で、**内部エネルギー(残金(所持金))は状態量で、熱(収入)と仕事(支出)は非状態量**である。

^{†230} 理解できなくてもよい。

^{†231} [数式で表現] 「過程1→2」であっても、経路はA, B, Cなどと無数に考えられる。同じ過程であっても、おのおのの経路に沿った仕事と熱は異なる:

$$W_{1\rightarrow 2A} \neq W_{1\rightarrow 2B} \neq W_{1\rightarrow 2C} \neq \dots, \quad Q_{1\rightarrow 2A} \neq Q_{1\rightarrow 2B} \neq Q_{1\rightarrow 2C} \neq \dots \quad (2.7)$$

^{†232} [例] ダッシュを経路A、徒歩を経路Bと例示するならば、仕事を経路に依存することは明白である。しかしながら、新しい疑問点が生ずる——仕事 $W_{1\rightarrow 2}$ が違うのならば、(2.2)において、なぜ U_2 が同じなのか。[解答] **その差を熱 $Q_{1\rightarrow 2}$ が受け止めてくれるから**である。目に見えない熱が役立ってくれている。^{†233}を参照。

^{†233} [重要例] 第一法則(2.2)において、状態量 $\Delta U = 40$ を保ちたいければ、右辺も40となるように、

$$\Delta U = Q_{1\rightarrow 2} - W_{1\rightarrow 2} = \underbrace{60 - 20}_{\text{経路 A}} = \underbrace{150 - 110}_{\text{経路 B}} = \underbrace{40}_{\text{結果は同じ}}$$

入熱 $Q_{1\rightarrow 2}$ とする仕事 $W_{1\rightarrow 2}$ をさまざまに配分可能である。経路が変わり、仕事が増えたならば、その増加分を熱に反映可能なのである。**熱と仕事はひとかたまりで状態量**といえる。

^{†234} [お金]^{†233}において、状態量としての内部エネルギー変化(財布の残金)とは、経路に依存しないことも、経験的に理解できる。なぜか、 $\Delta U = 40$ となるようなお金の使い道(経路)は無数に存在するからである。

か。実は、微小な過程の無限個の積み重ねとして^{†235}、有限の過程を表現している。極めて大雑把に言えば、微小量 $1/\infty$ を無限個 ∞ 集める、すなわち、積をとると、有限の 1 という数字が対応する。これによって、曲線のあらゆる点で熱平衡が保たれているのである^{†236}。有限の変化ではなく微小な変化を導入するために、われわれは、微分概念に頼ることとなる。

U_2 を限りなく U_1 に近づけるとする (すなわち $\Delta U \rightarrow 0$)^{†237}。このとき、状態 2 は限りなく状態 1 に近づき^{†238}、微小量 (微分形) の熱力学第一法則は、

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

とかける。左辺は内部エネルギーの微小変化^{†239}である。右辺第 1 項は微小変化の間の微小な入熱、右辺第 2 項は微小変化の間の微小な仕事である^{†240}。全ての項の大きさは微小である。右辺の記号 d' は、不完全微分とよぶことがある^{†241}。

有限量 (2.2)(2.3) と微小量 (2.8) は、どのような関係にあるのだろうか。直観的には、微分形 (2.8) を積分すれば (2.3) に帰着しそうであるが、「しそう」で済ませず、確かめねばならない。(2.8) の積分を実行する——左辺は、定積分 (definite

^{†235} [数学] 微小 (infinitesimal) と無限小は同義とする。

^{†236} [補足] 熱平衡状態 (点) しか眺めないのならば、熱力学は無力極まりないだろう。なぜならば、点を打つことはできても、点と点の関係がわからないからである。すると、物理学としても工学応用上も、学ぶ意義などないといえる。

^{†237} [注意] この極限操作のために、差分記号 Δ を用意したといってよい。本講義の一部では、微小の概念に数学的厳密性も求めない立場をとる (後述)。その意味で、この極限も、厳密な操作ではなく、形式的な極限と捉えてよい。

^{†238} [数学] $\Delta U \rightarrow 0$ なる極限すなわち微小変化を考える際に、点 2 の座標 U_2 は、 U_1 を座標にもつ点 1 (状態 1) に限りなく近づく。一方で、 $W_{1 \rightarrow 2}$ はこの極限に連動して $d'W$ という微小量に近づく。 $Q_{1 \rightarrow 2}$ も同様に $d'Q$ に近づく。

^{†239} [注意] 微小変化とは、一言でいえば、限りなくゼロに近い変化である。もちろんゼロではない。ゼロならば変化は起こりえない (ゼロに収束する極限においてどうなるか考えてみよ)。

^{†240} [重要補足] dU は微小“変化”あるいは微小な“差”である。いっぽう、熱 $d'Q$ と仕事 $d'W$ は、“微小量”や“微小熱 (微小仕事)”であって、“微小変化”でも“微小差”でもない。熱と仕事は非状態量なのだから、その大きさ如何によらず“変化しない”。内部エネルギーが“わずかに変化した”間に、系に入る熱と、系がする仕事—これらの大きさ (量) が微小という点が重要である。

^{†241} [補足] 熱と仕事という非状態量の微小量を表現するための単なる記号である。状態量の微小変化に付ける d と区別する以上の意味はない。現時点で深入りする必要性は低い。記号云々よりも、仕事と熱が非状態量であることを理解していることの方が 100 倍重要である。実際、書物によっては、 d を使うものも δ を使うものもある。不完全微分という用語や、 d' という記号を知らなくとも問題はない。

integral) にしたがって、つぎのように計算できる^{†242}:

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

さて、右辺はどうすればよいのだろうか。微小仕事 $d'W$ の積分など、われわれには不可能である^{†243}。そこで、ある状態量 (内部エネルギーなど) を状態 1 から状態 2 まで積分したとき、それに連動して、非状態量も $W_{1 \rightarrow 2}$ に戻ると定義して (決めて) しまおう。これこそが、**不完全微分の定義**といえる^{†244}:

———— 不完全微分と熱と仕事: 暗記のこと!!! ————

$$\int_1^2 d'Q \equiv Q_{1 \rightarrow 2}, \quad \int_1^2 d'W \equiv W_{1 \rightarrow 2} \quad (2.10)$$

(2.8) に (2.9)(2.10) を適用すると、(2.2) へと帰着する (確かめよ)^{†245}。

§ 2.3.3 微分, 微分係数, 全微分

実は、熱力学基礎には、数学的には曖昧と “いうべき” ところ——**微分係数ではなくて微小量 (微分)** を扱う点——があることを、ここで述べておく:

- (i) [微分と微分係数] 微積分 1 で定義したのは、「微分」ではない。以下の「微分係数 (導関数あるいは微分商)」である:

$$\frac{dy}{dx} \equiv \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{y(x + \Delta x) - y(x)}{\Delta x} \quad (2.11)$$

すなわち、微小変化ではなく、**微小変化 “率 (割合)”** である。これは**有限量**である (確かめよ)。力学も電磁気学も微分係数に支配された。

^{†242} [数学] 厳密には、積分範囲を $\int_{U_1}^{U_2} dU = [U]_{U_1}^{U_2}$ と書くべきであるが、熱力学の慣例にしたがって、単に状態の番号 (1 や 2) で明示する。

^{†243} [数学] 微積分でも習っておらず、定義もあいまい。この状況下で、積分など望むべくもない。

^{†244} [数学] すっきりしないが、記号 d' 自体あいまいなのだから、定義するより仕方がない。

^{†245} [重要注意] $\int_1^2 d'W = W_2 - W_1$ は典型的な誤記である。われわれの知っている定積分ではなく、このような積分は不可能なのである。そもそも、 W_1 と書かれたならば、それは点 1 (状態 1) で定義される状態量に他ならない。しかしながら、仕事は状態量ではないので矛盾する。
[まとめ] 1 や 2 とは、点 (特定の熱平衡状態) であって、仕事と熱は決して対応しない。仕事と熱は、状態 (点) には依存せず、経路 (曲線) に依存する。

これに対して、熱力学で用いるのは、 df なる「微小量 “そのもの”」であって、これを微分とよぶ^{†246}。微分 (微小量) は、熱力学でしか現れない数学概念といえる。

(ii) [微分の定義] まだ、諸君は微分 df の定義を知らない点が重要といえる。「形式的に df で割るのではないか」と反論するかもしれないし、「置換積分や変数分離形の微分方程式で使ったのではないか」と学んだように錯覚しているかもしれない。しかしながら、実は、その定義はどこにも与えられていない^{†247†248}。本資料では、 df のことを「 f の微小変化量」すなわち「限りなくゼロに近い f の変化量」と大雑把に意味づける^{†249}。

(iii) [全微分] 現時点では、微分 df のことを、微積分 2 で履修済の全微分 (total differential) $df(X, Y)$ と捉えることが得策であろう (f, X, Y は任意の状態量)。すなわち

$$df(X, Y) = \frac{\partial f}{\partial X} dX + \frac{\partial f}{\partial Y} dY \quad (2.12)$$

全微分とは微分の一部であって、厳密には同義ではない (応用熱力学で詳述)。しかし、熱力学基礎の段階では、微分と全微分を同一視したとしても、それによって理論展開が大幅に妨げられることはない^{†250}。

^{†246} 「 y を x で微分する」という表現は、むしろ、話し言葉寄りである。熱力学では、微分係数は滅多に扱わない。

^{†247} 少なくとも、1 年次の微積分の履修範囲においては。

^{†248} これは、学類 2 年生の範囲を超えているので (微分幾何、微分形式、多様体論)、数学的厳密性を求めることは得策ではない (興味があれば金川まで尋ねよ)。

^{†249} [このように] 何を天下一りにしたか、何を既知と認めたかなどを書き留めておくことをすすめる。

^{†250} 「常微分方程式」で学ぶ完全微分方程式を引き合いに出すことも理解の促進に役立つ。

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

§ 2.3.4 有限と微小の意義と応用

厳密な意味で, 有限変化の表式 (2.2)(2.5) から出発して, 微小変化の表式 (2.8) を導くことは不可能である^{†251}. その一方で, 微小変化の表現から有限変化の表現を導くことは, 定義 (2.10) を受け入れるならば可能である (問題 1).

工学応用上, 有限量の仕事や熱を求めることが重要であるが^{†252}, 議論を進める上では, 諸君も「力学」で実感したように, 微積分という道具が強力な役割を果たす. この目的達成のために, 微小変化を積分して有限変化を求めるという数学的基礎を作り上げた. この手順にしたがって, 微小変化で議論を行い, 最後に積分して, 有限の (応用上有用な形として) 熱や仕事を計算することが基本戦略である.

§ 2.3.5 微小変化は非状態量 [発展]

容積 V が状態量であるからといって, 微小容積 dV も状態量であるといえるだろうか. 実際, dV を眺めると, これは微小変化 (微小な長さの曲線) を与える意味において, 非状態量^{†253}である. 微小だとか有限だとかではなく, とにかく, 点でないならば全て非状態量である.

微分形の第一法則 (2.8) を “なんとなく” 眺めていると, 左辺は内部エネルギーだから状態量, 右辺は非状態量 (の差) に見えてしまう. すると「状態量と非状態量が等号で結ばれてもよいのか」なる疑問が生ずる. これは, 基本的だけれども重要な疑問であって^{†254}, U は状態量だけでも dU は非状態量であることさえ理解できれば, 容易に解消する. 実は, (2.8) の左辺もよく見れば非状態量であるがゆえに, 等号で結ばれているのである.

では, 有限変化の第一法則 (2.2) において, ΔU はどうなるか. これは状態量 (の差) と述べた. 曲線ではなくて, 状態 1 の値と状態 2 の値の差だからである. こ

^{†251} [復習] 有限変化の表式において, 曖昧であることには目をつぶりながら, 極限を適用して, 微分を導入したことを思い返そう. ここが曖昧だからこそ, (厳密な意味では) 不可能なのである. 感覚的な極限に頼るよりない.

^{†252} [注意] 微小な値など, そもそも, 計算機で算出できない. 役立たない. 机上の空論にすぎない.

^{†253} [復習] 状態量は状態 (点) 依存量であって, 経路 (過程・曲線) には依存しない. 一方, 非状態量は経路 (曲線) 依存量である.

^{†254} [指針] 熱力学では, その数学的表現が比較的簡潔であるにもかかわらず, これに類する理解困難な箇所が多数あらわれるだろう. このような小さな疑問を常日頃から書き留めることが望ましい.

こから、微小変化 (微小な長さの線としての “非” 状態量) dU と有限変化 (2 点間の差としての状態量) ΔU の差異に十分に注意せねばならないことに気づく^{†255}. 左辺 ΔU が状態量なのだから、それと等号で結ばれる右辺 ($Q_{1\rightarrow 2} - W_{1\rightarrow 2}$) も状態量でなければならない. $Q_{1\rightarrow 2}$ と $W_{1\rightarrow 2}$ それぞれが非状態量であっても、ひとまとめ ($Q_{1\rightarrow 2} - W_{1\rightarrow 2}$) と考えると状態量である. 難しくはないが易しくもないことに気づくだろう.

問題 2. 孤立系 (§ 1.2.6) の保有する内部エネルギーは**不変**^{†256}である. これを、微小変化に対する熱力学第一法則に基づいて証明せよ^{†257}.

[証明] 孤立系ならば、系と外界の間で熱と仕事の授受がないので、微小変化に対する熱力学第一法則は、

$$dU = 0 \quad (2.13)$$

とかける. これを積分すると、次式をうる^{†258}:

$$U_1 = U_2 \quad (2.14)$$

したがって、**孤立系の保有する内部エネルギーは一定**である^{†259†260†261}.

^{†255} [注意] 特に初学者は、 dU と ΔU を同一視しがちである. この場合、**確実に単位を落とす**.

^{†256} [復習] 不変とは、一定あるいは定数という意味であって、決して、**保存と等価ではない**. 相当数の学生が保存と一定を同一視している. 「“一定”ならば“保存される”」は正しいが、「“保存される”ならば“一定”」であるとは限らない.

^{†257} 有限変化に対する熱力学第一法則を用いても、同様の事実が証明できる (やってみよ).

^{†258} [指針] 当たり前と思わずに、積分計算を自身で補完せよ.

^{†259} [補足] これも熱力学第一法則の一表現である. この結果を後に使うこととなる.

^{†260} [基礎] 「孤立系ならば内部エネルギーが一定である」は正しい. しかしながら、内部エネルギーが一定であるからといって、孤立系であるとは限らない. 命題「孤立系ならば熱と仕事の授受がゼロ」は正しいが、命題「熱と仕事の授受がゼロならば系は孤立」は誤りである.

^{†261} [指針] ^{†260} のように、**細かな命題 (proposition) を設けて一つ一つを精密に丁寧に検証してゆくことが重要である**. 本講義では、高度な数学的概念は使わないし (熱力学基礎の段階では、1 年次履修の微積分や線形代数すらほぼ使わない)、無機質な知識や公式の暗記も課さないが、このような**徹密かつ精密な議論を基礎におく論理的思考力を涵養することは重要な目的**であり、試験問題においても評価対象とする.

§ 2.4 準静的過程 (quasi-static process)

過程の“途中”は、一般に、熱平衡状態にあるとは限らないと述べた (§ 1.5). 一歩進んで、理想的な過程として、つぎの性質を満たす**準静的過程**を導入する:

- (i) 過程の途中でも、つねに熱平衡が保たれる.
- (ii) 過程は無限に“ゆっくり”と進む^{†262}.

§ 2.4.1 準静的仕事 $p dV$ の導出

系として気体を考え^{†263}, これがピストンの中に密封されているとする. ピストンを押ししたり引いたりすると, 気体は膨張したり圧縮される. いま, 系が外界へとする仕事を考えたいのだから, 気体の**膨張**に例示しよう.

「力学」で学んだように, 力が作用して変位が生ずるとき^{†264†265}, **力と変位の積**として仕事が定義される. 系が状態 1 から状態 2 に至る過程 $1 \rightarrow 2$ において, **系が外界にする (気体がピストンにする) 仕事 $W_{1 \rightarrow 2}$** を,

$$W_{1 \rightarrow 2} \equiv F_{\text{in}} \Delta x \quad (2.15)$$

と定義する^{†266}. ここに, 位置 x の差分の Δx が変位を意味する. さらに, F_{in} は**系が外界へと課す力**であり, 逆に, 記号 F_{out} を**外界から系に働く力**とする (後出)^{†267}.

微小な過程の積み重ねによって有限の仕事を表現することが, 準静的過程を眺めることに他ならない (§ 2.3.2 で導入した微分と同様). そこで, 変位をゼロに収

^{†262} [補足] 逆にいえば, 無限大の時間を要するとイメージできて, これは熱力学が時間を扱わないという大前提と合致している. 「ゆっくり」とは, 時間的あるいは空間的にゆっくりではなくて, **状態量 (状態) がほんのわずかずつ (ゆっくり) 変化する**という意味である.

^{†263} [補足] 必ずしも系が気体である必要はないし, 液体や固体であっても, 本項の議論は適用できる. 「系」という言い回しで議論を進めると, あまりにも抽象的なイメージを与えてしまうので, あえて具体的な「気体」を用いただけである. [応用例] 自動車のエンジン (engine) のシリンダ (cylinder) などを思い浮かべるとよいだろう.

^{†264} [補足] **変形** (deformation) と**変位** (displacement) を混同してはならない. とくに連続体力学 (continuum mechanics) (材料力学 (strength of materials) や流体力学 (fluid mechanics)) で重要となる.

^{†265} [そもそも] 熱力学には空間の概念が現れないが, この流儀において, なぜか空間の概念が現れてしまう. これは, 金川も, 天下りに従ってしまっている.

^{†266} 厳密には, 力も変位もベクトルであるから (仕事はスカラー), 仕事は, 内積 $\mathbf{F}_{\text{in}} \cdot \Delta \mathbf{x}$ が正しい (太字). 本資料では, 議論を簡潔にするため, 現象は 1 次元的であると仮定する.

^{†267} [補足] F の添え字の in は内部の気体の意味で, out は外界の意味でつけた.

束させる極限 $\Delta x \rightarrow 0$ を考える. すると, (2.15) において, Δx は dx へ, $W_{1 \rightarrow 2}$ は $d'W$ へとそれぞれ漸近する (近づく)^{†268}. したがって, 微小仕事を

$$d'W = F_{\text{in}} dx \quad (2.16)$$

と書くことができる^{†269}.

準静的過程ではつねに熱平衡状態が保たれていることを要請する. これは,

$$F_{\text{out}} = F_{\text{in}} \quad (2.17)$$

の成立を意味する^{†270}. 力のつり合い (2.17) が成立していても, 静止していれば, それは“静的”といえる. また, $F_{\text{in}} \gg F_{\text{out}}$ のように, 力のつり合いが成立しない過程は, “動的”といえる^{†271}. さて, “準静的”とは, 静的を保ちながら, 動的の特性を併せ持つ過程を意味する.

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

$$F_{\text{in}} = pA \quad (2.18)$$

とかけた (§ 1.4.3). ここに, A はピストンの断面積 (cross-sectional area) である.

上式 (2.18) を仕事の定義 (2.15) に代入すると,

$$d'W = pA dx = p dV \quad (2.19)$$

をうる. ここに, V は容積であり, すでに上式 (2.19) において

$$dV \equiv A dx \quad (2.20)$$

^{†268} [数学] 前者も後者も (数学的には) 形式的な極限である. とくに, 後者の d' にはその微分記号自体に厳密な定義を与えていないがゆえに, よりいっそう形式的な極限操作といえるが, 致し方ない.

^{†269} [重要] 有限量の (2.15) を介さずに, いきなり微量の (2.16) から出発しても問題はない. ただし, はじめは慣れないかもしれない.

^{†270} [補足] (2.17) の成立を “力学的” 平衡というが, “熱” 平衡とは異なる (熱平衡と混同しては, 元も子もないので, 用語は知らなくてもよい). むしろ, Newton の運動の第三法則 (作用・反作用の法則) をイメージするほうがよいかもしれない. [しかし] 断言できない, 金川も, 残念ながら, この例示が適切か否か, 確信までは得ていないからである.

^{†271} [応用] 現実の過程は, 全て, 動的であるといってよい. 爆発を想像しよう. 力のつり合いが成立するはずもない. $F_{\text{in}} \gg F_{\text{out}}$ でピストンを吹き飛ばすに違いない. このような複雑怪奇な非平衡現象を机上で扱えるはずがないのだが, それでもなお「爆発前後の熱平衡状態だけに着目」するならば, 過程が準静的ではないにもかかわらず, 熱力学自体は適用できるのである.

と定義した. dV は容積の微小増分 (微小容積) である^{†272†273}.

§ 2.4.2 導出の方針と方法のまとめ

重要な注意を列挙する:

- (i) 例年, 「準静的過程では力 F や圧力 p が一定」という誤記が相当数挙げられる. 準静的過程とは, 系の力と外界の力が釣り合っていれば, 一定ではなくともよい. すなわち, 気体の圧力 (系が外界へと課す力) が 100 からじわじわと 120 まで上昇してゆくにつれて, 外界が系へと課す力も 100 から 120 まで連動してじわじわ上昇すればよいのである^{†274}. 力が一定なのではなく, 力がつりあうことこそが準静的過程の本質である^{†275†276}.
- (ii) 「仕事 $d'W$ が非状態量なのに, 右辺の圧力 p と容積 V が状態量なのは矛盾しないか」とは, 基本的だけれども重要な疑問である. この疑問を以下で解消しよう——左辺の $d'W$ は非状態量である. 右辺の状態量 p と V はともに状態量だが, dV は点ではないから (微小な曲線) 非状態量である. したがって, 積 $p dV$ は非状態量である. 無数にある記号のうち, 「♠♠ は状態量で♡♡ は非状態量」と網羅的に整理しておくことが重要なのではない. 1つ1つの記号が状態量か否かを“その場で判断”する作業をとおして, 左辺と右辺が等しくないのにもかかわらず, 等号で結ばれている誤った数式を自身で訂正することが可能である. このような見直しを可能にしてくれるのは, 熱力学の理論体系が首尾一貫しているからに他ならず, これこそが重要なのである^{†277}.

^{†272} [基礎] 簡単な図を描き, $dV = Adx$ の成立を理解せよ.

^{†273} [(重要) 微小と有限] (2.20) の両辺が微小であることに注意せよ. 右辺は, $Adx = (\text{有限量}) \times (\text{微小量}) \approx A \times 1/\infty \approx 1/\infty = (\text{微小量})$ であるがゆえに, 左辺と右辺はともに微小量となる. それゆえに, 等号で結ばれており, 矛盾はないことがわかる:

$$\underbrace{A}_{\text{有限}} \underbrace{dx}_{\text{微小}} = \underbrace{dV}_{\text{微小}}$$

^{†274} [重要] 「じわじわと」でなければ, それは準静的ではありえない.

^{†275} [基礎] この意味で, そもそも, 熱力学の守備範囲ですらない. 既習の「力学」の知識で十分に理解できる. 圧力を引き合いに出す必要すらない.

^{†276} [応用] そもそも, 圧力が一定な過程しか扱えないのならば, 熱力学など無力極まりない. 自動車のエンジンの熱効率や仕事など扱えるはずもない. 物理学としてはもちろん, 工学を目指すわれわれが学ぶ意義すらなく, 道具になどなりえない. このような視点に立てば, 自身の誤りを自身で直すことができるだろう.

^{†277} [注意] 同じ意味で, 左辺と右辺の次元 (単位 (次元)) が異なるにもかかわらず, 等号で結ばれて

- (iii) 準静的過程にここまでこだわる理由はどこにあるのか。風船を膨らませたり、お湯を沸かしたり、ふつう過程は急激に行われる(準静的ではなく非平衡な過程)。すると、過程の瞬時瞬時において熱平衡状態に戻ろうとすることがわかっている(応用熱力学)。この戻ろうとする過程は、複雑怪奇であるがゆえに、数式で扱うのは難しい。これを避けるべく、過程の瞬時瞬時を状態量で表現できるように、熱平衡の成立を仮定するのである。状態量とは、巨視的に(熱力学的に)制御しやすい強力な道具だからである。
- (iv) 力のつりあいの式(2.17)は、系が外界にする仕事を導くためならば不要であったが、外界が系にする仕事を導くためには極めて重要な道具となる(問題4)。

本講義の以降の部分で扱うのは、全て、準静的な熱力学である^{†278}。

基礎 6. 準静的過程とは何を仮定しているのか。理解したことを自身の言葉で説明せよ。つぎに、上式の誘導過程の細部までを丁寧に理解し、それを、一切を参照することなく、自身のノート等に再現せよ^{†279}。

問題 3. 仕事の定義から出発して、(2.19)を導け。

問題 4. 準静的過程において、外界が系にする仕事 $dW = -pdV$ を導け。ただし、(2.19)に負号をつけるのではなく、(2.16)(あるいは(2.15))に対応する式から出発せよ^{†280}。[ヒント] (2.17)を利用して、圧力 p を組み入れよ。

§ 2.5 p - V 線図と仕事

仕事という、強力かつ有用な情報を与えてくれる p - V 線図を導入する。

いるといった、ありえない答案も例年見受けられる。人間には計算ミスはつきものである。1つ1つその場で地道な確かめを行うより近道はない。

^{†278} [注意] 当面は、いちいち「準静的ならば…」のようにくどく注意を与える。

^{†279} [指針] $dW = pdV$ の由来に関して、このような細部まで説明を与えている書物はほとんどないが、それは何を意味するのか。決して、著者の記述が不十分であるとかいい加減なのではなく、このような説明を、読者が自力で補完することを期待されていると受け取るべきなのである。大学の書物とは、そもそも教科書ですらない。たとえ、まえがきに対象読者が述べられていても、対象を大学生に限定しない専門書であることを注意しておきたい。そのような姿勢で、一行一行を丹念に読み解き、補完すべきものである。その意味で、本講義資料の脚注や演習問題の解答などは、本来は、読者が自身で調べ、考えて、自分でつくるべきものといえる。

^{†280} 2015年度の中間試験で出題したが、最も不出来な問題であった。

§ 2.5.1 仕事の積分

熱平衡状態 1 から 2 に至る準静的な過程に対して、準静的な微小仕事 (2.19) の両辺を定積分する^{†281}。有限の仕事 $W_{1 \rightarrow 2}$ の定義式 (2.10) に (2.19) を代入すると、

$$W_{1 \rightarrow 2} = \int_1^2 p \, dV \quad (2.21)$$

となる^{†282†283}。しかしながら、現時点では、**右辺の積分を計算することはできない**。 p が V にどのように依存するか、すなわち、 p がどのような関数かがわからないから、定積分を実行できない。このままでは、応用上重要な量である仕事 (左辺) を知ることができない。その意味で、**式 (2.21) を役立つないと批判してもよい**。

準静的仕事の積分計算を具体的に実行するためには、 p の関数形を与える必要がある。今の段階では、系に何の仮定も課していないのだから、抽象的表現しか得られないのは当然の帰結ともいえる^{†284}。とくに § 5 において、理想気体を例示して、準静的仕事を具体的に計算することとなる。

§ 2.5.2 p - V 線図という幾何学的な仕事算出法

(2.21) の左辺の仕事 W とは、 p - V 平面内において、**曲線 $p = f(V)$ と V 軸で囲まれた面積**を与える^{†285}：

$$W = \int_1^2 p(V) \, dV \quad (2.23)$$

^{†281} [用語] 本資料では、式 (2.19) すなわち準静的過程における仕事を「**準静的仕事**」とよぶ。

^{†282} 定積分の範囲は、やはり、 $[V_1, V_2]$ とは書かずに、 V を省略して $[1, 2]$ と書く。これを、[状態 1, 状態 2]、すなわち、体積 V に限らず、ある状態に対応する全ての状態量と捉えてよい。

^{†283} 当たり前と思うかもしれないが、積分して丁寧に確かめよ。

^{†284} [指針] 逆に、多数の具体的な仮定を持ち込んでいるのに、あまりにも抽象的な結果が得られたり、あるいはその逆に対峙したときには、自身の思考や計算過程を批判的に眺めることで、**自身の誤りを自身で正す**ことができるはずである。

^{†285} [比較] つぎの定積分と見比べよう (板書の図も参照)：微積分で学んだように、

$$S = \int_{x_1}^{x_2} y(x) \, dx \quad (2.22)$$

は、 x - y 平面内の定義域 $x_1 \leq x \leq x_2$ において、曲線 $y = f(x)$ と x 軸で囲まれた面積 (area) を与える。

[補足] この定義域を $[x_1, x_2]$ と書いてもよい。なお、この定義域に対応する値域は、 $[y_1, y_2]$ あるいは $[y_2, y_1]$ である (あるいは、と書いたのは、 y_1 と y_2 の大小関係が不明だからである)。

縦軸に p を、横軸に V をとった平面を、 p - V 線図^{†286†287}とよぶ。たとえ積分計算ができなくとも (あるいは積分計算の検算の意味で)、幾何学的手法に頼って、仕事を計算可能とする強力な道具である。

問題 5. 圧力 p が容積 V に依存しない場合、すなわち圧力が定数 p_0 である場合を考える (定圧過程)^{†288}。容積が V_1 から V_2 まで準静的に膨張するとき、系が外界にする仕事は、 $p_0(V_2 - V_1)$ となる。(i) これを積分計算によって示せ。(ii) これを幾何学的に示せ^{†289}。(iii) p - V 線図中に仕事を表す面積を描きこめ。

[(i) の解答と補足^{†290}] 式 (2.21) はこのままでは役立たないと述べた。しかし、もし p が一定値 (定数) p_0 という特殊な状況があるならば^{†291}、準静的仕事 (2.21) はつぎのように計算できる^{†292†293}。

$$W_{1 \rightarrow 2} = \int_1^2 p dV = \int_1^2 p_0 dV = p_0 \int_1^2 dV = p_0(V_2 - V_1) \quad (2.24)$$

等号 1 つをとっても、各等号の意味合いが全く異なることに注意を要する^{†294}。

^{†286} **[重要注意]** ふつうは、 x - y グラフというとき、横軸に x を、縦軸に y をとる。しかしながら、 p - V 線図は、縦軸に p を、横軸に V を取るので、注意されたい。例年、5 名以上の誤記が見受けられるので、馬鹿にすべきではない。

^{†287} **[用語]** 圧力 p を“示してくれる”意味で、示圧線図 (indicator diagram) とよばれることもある。

^{†288} **[用語]** 圧力が一定の過程を、定圧過程あるいは等圧過程 (isobaric process) という。「定圧」と「等圧」に異なる定義を与える書物も稀にあるが、本資料では定圧と等圧は同義とする。

^{†289} p - V 線図において長方形で表されて幾何学的に計算できる。

^{†290} **[指針]** 問題の解答は、淡々と述べるのではなく、意義や考え方の道筋をも含めて述べるので、適宜、取捨選択して利用されたい。

^{†291} **[数学]** 一定値という意味合いのとき、慣例にならって、一定をにおわせる下添え字ゼロをつける。

^{†292} **[重要]** 例年、定圧でないにもかかわらず、 p を積分記号の外に出す者が多いので注意を要する。その原因に「準静的過程では圧力が一定」という誤解の浸透が挙げられるだろう。

^{†293} **[注意]** むろん、このような簡潔かつ簡単な状況は限られており、机上の空論ともいえるだろう。

^{†294} **定義、公式代入、数値代入、四則演算、微積分の意味など千差万別である。** 逆に言えば、これを理由に、等号記号を批判してもよいかもしれない (秋の応用数学 A の講義でも述べる)。

§ 2.6 エンタルピー

まず定義を述べる^{†295}. 内部エネルギー U と容積と圧力の積 pV の和が^{†296}, エンタルピー H である:

エンタルピーの定義を暗記せよ

$$H \equiv U + pV \quad (2.25)$$

右辺はすべて状態量である (復習せよ). ゆえに, エンタルピーも状態量である.

基礎 7. pV の次元が U と等しいことを確認せよ^{†297}.

§ 2.6.1 エンタルピーの意味

本項の記述は直観的なものを含むので, 現時点で理解できなくとも問題ない^{†298}.

エンタルピー (enthalpy) とは, **熱関数**ともよばれ, **エネルギーの一種**である (練習 7)^{†299}. 物質の流入や流出を伴う系において^{†300}, 気体が流れているとする. ある状態 (点) を指定すれば, 状態量として内部エネルギー U が対応する. しかしなが

^{†295} ようやく, 高校物理では全く未習の概念に迫ることとなる. **エンタルピーとエントロピーは紛らわしいので注意を要する.**

^{†296} **[重要注意]** pdV ではなくて pV であることに注意せよ. そもそも, 有限量 U に微量 pdV を足しても, ほんのわずかの誤差に過ぎないので, $U + pdV$ なる状態量を定義する意味すらない. pV と pdV を決して混同してはならない. 微小か有限かの区別が習慣付いていれば, 間違ふことはありえない. すなわち, $pdV = p \times 1/\infty \approx 1/\infty \approx 0$ のように計算すれば, 自身の誤りを自分自身で正すことができる.

^{†297} **[注意]** 熱力学に限らず, 次元が違うものを足し引きしてはならない. また, **等号で結ぶときに, 左辺と右辺の次元が等しいのかには常に気を配らねばならない.** 言えば簡単だが, いざ試験を行うと相当数の誤答がある.

^{†298} **[方針]** 定義したばかりのエンタルピー (13.3) に物理的意味や定義の背景を見出したがるのが人情だが, 必ずしも, これに興味をよせない学習法があってもよい. なぜならば, **この後の議論や式展開は, たとえエンタルピーの意味を知らなくとも理解できるからである.** むろん, 物理的意味を知る方が, 理解を促進する上に, 興味も湧くだろう. エンタルピーの記述は, 書物によって大幅に書き方が違うことも, このような脚注を設けた理由であり, 熱力学基礎の時点でどのように意味づけるかは, 実は金川も例年悩ましいところである. しかしながら, **応用熱力学まで進むと, エンタルピーに確固たる物理的意味のみならず数学的役割をも見出せる.** 我慢のできる者は, エンタルピーの意味を求めることは後回しにして, 数学的操作にまず習熟する方針をすすめたい.

^{†299} **[用語]** ギリシャ語で “暖める” を意味する. 語感が似ているが, エントロピー (entropy) とは全く異なる. **エントロピーはエネルギーではない.**

^{†300} **[補足と例]** 開いた系 (open system) とよばれ, ジェットエンジン (jet engine), 絞り弁 (throttling valve), タービン (turbine), 圧縮機 (compressor), 管路 (pipe) やダクト (duct), 熱交換機 (heat exchanger) などが例示される (熱工学などで学ぶ). 閉じた系の逆である.

ら、その点のエネルギーは実は U だけではなく、流れてくる気体が持ち込むエネルギーがあり、これが pV で与えられる^{†301}。 pV は**動くエネルギー**と捉えてよい^{†302}。一方で、 U は**動かないエネルギー**といえる。これらをひとまとめに考えたものがエンタルピー H である^{†303}：

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

エンタルピーは、熱力学に限らず、水や空気における流れや熱の移動を扱う上で至るところに現れる状態量であり、その理解はとくに工学応用上重要である^{†304}。

§ 2.6.2 状態量の積の微分演算

熱力学では、以下で導入する微分演算を多用する。熱力学基礎では、状態量の微分 df に厳密な数学的定義は与えないと述べた^{†305}。そこで、状態量 f と g の積 fg の微分に対して、次式の成立を要請 (定義) する：

$$d(fg) \equiv f dg + g df \quad (2.27)$$

^{†301} [詳細] 準静的仕事 $p dV$ と pV は何が違うのだろうか。容積の微小変化 (非状態量) dV ではなく、容積そのもの (状態量) V の流入 (圧力 p による押し込み仕事) を考えるのである。状態量としてのエンタルピーを作るのだから、状態量で考える—— こう捉えてもよい。流れているのだから、容積の変化は微小ではありえず、大変形であるがゆえに、 V であると捉えてもよい (本脚注は厳密性よりもイメージを重視している)。外界と系の力のつりあいを保ちながら (すなわち準静的に)、圧力 p で有限容積 V を流入させるのである。ゆえに、

$$Fx = pAx = pV \quad (2.26)$$

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

^{†302} [注意] とくに工業熱力学 (機械工学の熱力学) では、これを、流動仕事 (flow work) や排除仕事 (eliminate work) とよぶこともあるが、金川個人はこれらの用語を好まない。なぜならば、 pV は状態量であるのに、用語自身に非状態量である仕事がついてしまっている。それゆえ、 pV を非状態量と勘違いする学生が現れかねないからである。

^{†303} [例] U を貯金 (動かない)、 pV をボーナス (動く)、 H を全財産と捉えるとよい。
 [ついでながら] 微小なお金 $p dV$ は、時給とでもいうべきだろう。

^{†304} [補足] 純粋物理学としての熱力学においては、エンタルピーをさほど強調しないようにも見受けられるが、工学においては重要である。航空機やロケットエンジンなど、とくに高速流れ (超音速流れ: supersonic flow) の力学 (圧縮性流体力学) において、エンタルピー抜きに議論は不可能である (3 年次の気体力学や燃焼工学などで多用)。

^{†305} [復習] 力学のように “微分係数” (あるいは、微分商、導関数) ではなく、微小量としての “微分そのもの” を扱うことが熱力学の特徴であると述べた (??-??)。

すなわち、形式的に積の微分の公式を適用してよいと定める^{†306†307}. さっそく、(2.27) を用いて、エンタルピー H (式 (13.3)) を微分しておく (導いてみよ):

$$dH = dU + d(pV) = dU + p dV + V dp \quad (2.29)$$

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

§ 2.6.3 第一法則のエンタルピーによる表現

準静的過程に対する第一法則

$$dU = d'Q - p dV \quad (2.30)$$

を出発点とする. 式変形の方針は (2.30) から dU を消去することにある^{†308}.

(2.29) を少し変形すれば、第一法則 (2.30) に含まれる微小変化 dU を

$$dU \underbrace{=}_{\text{低価値}} dH - p dV - V dp \quad (2.31)$$

^{†306} [数学] 正しいことは判明済である (†307). [注意] 積 (product) の導関数の公式, すなわち

$$\frac{d(fg)}{dt} = f \frac{dg}{dt} + g \frac{df}{dt} \quad (2.28)$$

ではない. しかしながら、熱力学基礎の範囲では、(2.27) と (2.28) を同一のカテゴリーの公式とみなしてよい. †307 をみると、その理由を理解できる.

^{†307} [数学] 関数 pV とは、 p と V に依存することは当たり前とってよい. したがって、 $pV(p, V)$ とみなせる (見づらいならば、 $pV \equiv f = f(p, V)$ と書く). そこで、微積分 2 で学んだ全微分 (total differential) を使う:

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

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

^{†308} [意図] 式変形の動機は、内部エネルギー U がわかりにくい (求めづらいあるいは測りづらい) ときに備えて、 U に頼ることを避けて、 H という同種のエネルギーにすがるように整備することにある. すなわち、 H を得てから、 U を計算するのである:

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

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

とかける^{†309}. これを第一法則 (2.30) 左辺に代入すれば, 両辺から $-p dV$ が相殺されて, 次式をうる (導いてみよ)^{†310}:

$$dH \underbrace{=}_{\text{高価値}} \underbrace{d'Q + V dp}_{\text{注意}} \quad (2.32)$$

保存という重要極まりない物理を意味する等号だからこそ「高価値」と書いた. そのため, 数学的な等号は, 相対的に「低価値」と書いた^{†311}. 本資料では, (2.32) を「エンタルピー型の熱力学第一法則」と名付ける^{†312}.

これに対して, (2.30) すなわち

$$dU = d'Q \underbrace{- p dV}_{\text{注意}} \quad (2.30)$$

を「内部エネルギー型の熱力学第一法則」とよぶ^{†313}. 右辺第二項の差異に注意せよ. 両式をまとめておこう:

$$\begin{cases} dU = d'Q - p dV \\ dH = d'Q + V dp \end{cases} \quad (2.33)$$

問題 6. 準静的過程における第一法則の「内部エネルギーによる表現」(2.30) を, 「エンタルピーによる表現」(2.32) に書き換えよ.

問題 7. 準静的過程に限らない任意の過程に対して成立する次式を導け:

$$\Delta U = \Delta H - \int_1^2 p dV - \int_1^2 V dp \quad (2.34)$$

[方針] 式 (2.31) を, 熱平衡状態 1 から熱平衡状態 2 まで定積分すればよい. (i) 準静的の仮定は置いていないし, (ii) 熱力学第一法則すら用いていないことが重要であ

^{†309} [重要] この式に物理的な意味はないといってよい. 単に, エンタルピーの定義を微小量で考えただけだからである. それでもなお, 式に何らかの意味づけを望むのならば, エンタルピーの定義の意味に立ち戻れば, 何かを見出せるだろう.

^{†310} 本式は小テストなどで導出必須とする. 導出せずに用いた場合には大きく減点する.

^{†311} [重要] (2.31) と (2.32) の決定的な違いは, 第一法則を取り込んでいるか否かである. 前者は無機質な数式 (数学) にすぎないが, 後者はエネルギーの保存 (物理) という物理的意味を有する. 保存則を取り込んでいるか否かは極めて重要と述べた (§ 0).

^{†312} 名称にはこだわりすぎなくともよい. いちいち「熱力学第一法則を内部エネルギーの代わりにエンタルピーで表現した数式」のような, くだくて冗長な言い回しを避けるためでしかない.

^{†313} [指針] 名称を覚える必要はない. そうではなく, 式を導き, 理解し, “自然に”覚えよ.

る^{†314}. 差分記号 Δ は, 状態 2 における状態量から状態 1 における状態量を引く演算を意味する^{†315}.

§ 2.7 定圧過程と定容過程

導いたばかりの, 準静的過程に対する熱力学第一法則

$$d'Q = \underbrace{dU + p dV}_{\text{ひとまとめに書いた}} = dH - V dp \quad (2.35)$$

を眺めながら^{†316}, 2つの特殊な場合を考えよう:

- (i) [定圧過程] 大気圧下での空調のような, 圧力が一定に保たれる過程ならば, $dp = 0$ である. これを, (2.35) のエンタルピー型の第一法則に代入すればよいことに気づく:

$$\underbrace{d'Q|_p}_{p=\text{const.の意味}} = dH \quad (2.36)$$

をうる. 有限量で書き改めるべく, 状態 1 から 2 まで定積分する^{†317}:

$$Q_{1 \rightarrow 2} = \Delta H (= H_2 - H_1) \quad (2.37)$$

- (ii) [定容過程]^{†318} 酸素ポンベのように, 容積が一定の場合は, $dV = 0$ だから,

$$d'Q|_V = dU \quad (2.38)$$

^{†314} 「第一法則を使わねばならないのではなかったのか」と思うかもしれない. (2.31) の各記号に物理的意味を与えないならば, 単なる無機質な数式でしかない. この意味で, 本問題は, 熱力学ではなくて数学の問題と捉えてもよい.

^{†315} [補足] 差分記号に関して, 以後, 特段に注意は与えない.

^{†316} [繰り返すが] 最右辺は必ず導くこと. 暗記してもよいが, 導出し過ぎた結果, 自然と記憶に至ることが望ましい.

^{†317} [指針] 工学応用上, 微小な熱量など役立たないし, そもそも数値が計算できるはずもない. 決してなんとなく積分しているのではなく, 役立てるために積分しているのである.

^{†318} [用語] 定積, 等積, 定容, 等容などの諸表現があるが, 本資料では全て同義とする (書物によっては使い分けるものもある).

が導かれる。これを状態 1 から状態 2 まで積分すると、次式をうる：

$$Q_{1\rightarrow 2} = \Delta U (= U_2 - U_1) \quad (2.39)$$

意味するところを日本語でまとめておこう。準静的な過程において、

- (i) 定圧過程ならば、系への入熱はエンタルピーの増加量に等しい。
- (ii) 定容過程ならば、系への入熱は内部エネルギーの増加量に等しい。

こう書けば、定圧と定容、 H と U の対称性に気づくだろう。定圧過程におけるエネルギー（すなわち内部エネルギーの代替）、これこそが、§ 2.6 であやふやにしたエンタルピーの物理的意味と工学的役割（の 1 つ）である。

われわれが究極的に知るべきは何であろうか。内部エネルギーやエンタルピーのような、いかにも「わかりにくそうな」状態量ではない。一般市民でも知っている熱や仕事こそが役立つとあってよい。(2.37)(2.39) は、きちんとこの欲求を満たしている^{†319}。

(2.36)(2.38) のように熱力学は添え字に支配されるので、注意しておこう^{†320†321†322†323}。

問題 8. 準静的過程に対する熱力学第一法則から出発して^{†324}、(2.37)(2.39) を導け。

^{†319} [発展] さらにいえば、(2.37)(2.39) 右辺の内部エネルギーやエンタルピーを、圧力や温度などで表現できれば、なおのこと便利となるだろう (§ 4 で導出)。

^{†320} [添え字と変数固定] 添え字の変数 x は、その変数を固定することを意味する：

$$f_{x=\text{const.}} \equiv f_x \quad (2.40)$$

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

^{†321} [添え字と導関数 (主に応用熱力学で多用する熱力学特有の表記)] 独立変数 y を固定した偏導関数 $\frac{\partial f(x,y)}{\partial x}$ の分子 $f(x,y)$ の表現を簡潔にする意味で、引数 (x,y) を明示するのではなく $\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y$ のように、右括弧の外的下添え字に、独立変数が何かを明示する。いずれの表記においても、独立変数 y は固定されている (確認せよ)。わからなければ、偏微分の定義 (微積分 2 で履修済) を復習せよ。むろん、表記の簡潔さ以上の意味はなく、両表記は数学的には等価である。“独立変数が何かを伝える” という本質を見失わなければ、これに従わなくともよい。応用熱力学で詳述するが、先取り学習者を想定しての脚注である。

^{†322} [偏微分の定義] 固定は一定や定数 “ではない”。いかにも y が一定という装いをさせる表現 $y = \text{const.}$ に騙されてはならない。偏微分の定義式をよく眺めれば、この理由に気づくだろう。

^{†323} [注意] ^{†320} や ^{†322} は、物理学や工学における一般的な表記ではないが、熱力学のほぼすべての書物はこの表記にしたがう。単に、表記を簡潔にする以上の意味はないので、いま全てを覚えようとせずとも、その都度確認すればよい。

^{†324} [復習] 強調し続けているが、このように、必ず第一法則を用いることを忘れてはならない。第一

§ 2.8 熱機関とサイクル^{†325}

熱機関 (heat engine) あるいはサイクル (cycle) とは^{†326}, 系の状態が変化し, 再び元の状態に戻る過程を指す. すなわち, **状態 1 (始点) と状態 2 (終点) が同じ過程**を意味する. p - V 線図において, サイクルは閉曲線 (closed curve) を描く.

§ 2.8.1 サイクルにおける状態量

1 周すれば元に戻るのだから, 始点と終点の間で, 状態量の変化はゼロである. いいかえれば, **サイクルならば始点の状態量と終点の状態量は等しい**^{†327}.

§ 2.8.2 第一種永久機関

自動車のエンジン (系) が, 燃料 (入熱) なしに永久に動き続ける (仕事^{†328}をする) とすれば, われわれがすべきことなど何もないだろう. このような熱機関を, **第一種永久機関** (perpetual motion machine of the first kind) とよぶ^{†329}.

第一種永久機関は, 残念ながら理想に過ぎない. これを直観的に理解するのではなく, 論理的に証明しよう^{†330}. **道具はむろん第一法則** (2.8) 以外にありえない.

問題 9. 第一種永久機関が存在しないことを, 第一法則を (数式を) 用いて証明せよ.

法則を使わないとは, § 0 で述べたように, エネルギーの不自然な変化を許すことを意味する (系に仕事を加えたのに, 内部エネルギーが減少する, など).

^{†325} 現時点では省略予定だが, 後戻りする予定がある.

^{†326} [応用例] 名称にのみ触れておく. Carnot (カルノー) サイクルが最重要であるが, 工学応用にも簡単に触れておこう——ピストンエンジンとしては, 内燃機関 (ストーブのようなもの. 定義は別にある) は, ガソリンエンジンの Otto サイクル (定容加熱. 火花点火機関), ディーゼルエンジンの Diesel サイクル (定圧加熱. 高温高圧空気中への燃料噴射による自着火), 高速回転ディーゼルエンジンの Sabathé サイクル (定容と定圧の組み合わせ, 2 段燃焼) が挙げられる. 外燃機関 (お風呂のようなもの. 定義は別にある) は, 最近注目を浴びている, スターリング (Stirling) エンジンが挙げられる. また, ガスタービンの Brayton サイクル (定圧受熱・放熱. 空気を, 圧縮機, 燃焼器, タービンへと順次通過させ, 動力を取り出す). 蒸気原動機の Rankine サイクル, エアコンや冷蔵庫などの冷凍サイクル. ほかに枚挙に暇がない (熱工学で学ぶ).

^{†327} [基礎] サイクルならば, この性質は, いかなる状態量にも (圧力, 容積, 絶対温度, 内部エネルギー以外でも) 適用できることを強調しておく.

^{†328} [応用] ここでは, 応用上の意味で, 仕事よりも, **仕事率や動力** (power) とよぶ方がよいだろう.

^{†329} [発展] 第二種永久機関とよばれるものもある.

^{†330} [指針] たとえ, 感覚的な理解であっても, それは, 自身の理解とくにイメージを促進するだろう. しかしながら, 他者に対しては何の説得力もない. 数学という世界共通言語を使って証明されてはじめて, 客観的情報を提示して, 「永久機関は存在する」と豪語する者を論理的に正すことができる.

[証明] (i) 外界からの入熱はゼロである. (ii) サイクルゆえに, 状態量である内部エネルギーの変化はゼロである. (iii) 熱力学第一法則 (2.8) から, 仕事を考察すると,

$$W = 0 \quad \text{あるいは} \quad d'W = 0 \quad (2.41)$$

をうる. ここで (i) と (ii) を使った. [結論] 仕事は一切取り出すことができない^{†331}. 外界からの熱の供給なしに, 仕事をすることができて, 系は永久に動き続け, われわれが何も不自由しない——それは理想にすぎないことを, (2.41) が教えてくれた.

§ 2.9 計算問題とその解法

現時点では, まだ, 計算問題を解くための道具はほとんど揃っていない. しかし, ここまで導いた公式に数字を代入しながら, 具体的な数値を求め, それをイメージすることで深い理解を目指そう^{†332}.

—— 計算問題を解く際の注意すべき点 ——

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

^{†331} [指針] 本設問の場合, 第一法則のうち, **微小変化 (2.8) と有限変化 (2.2) のいずれを用いても証明できる**. 簡単と軽視せずに, 論理的に理解しておくべきである.

^{†332} 圧力も容積も温度もわれわれに身近な存在であるので, 日常生活の感覚と物理を対応づける意味で, 計算問題にも価値はある. しかしながら, イメージしにくい内部エネルギーは例外といえる. このように, **熱力学の計算問題は, 理解が深まる場合と, 単なる電卓の叩き方の練習に終止する場合に二極化されるので, 注意を要する** (闇雲に多数の演習に取り組むことはすすめない).

問題 10. 温度が一定の過程^{†333}において、圧力 p と容積 V のあいだに、

$$pV = \text{const.} \quad (2.42)$$

が成立し、かつ、内部エネルギー U に対して、

$$U = \text{const.} \quad (2.43)$$

も成立する気体を考える^{†334}。熱平衡状態 1 において、圧力が p_1 、容積が V_1 であった気体を、圧力が p_2 になるまで準静的に圧縮すると、気体は熱平衡状態 2 に至った。

- 1) 熱平衡状態 2 における気体の容積を求めよ。問題文中の記号だけで表現せよ。
- 2) p_1 と p_2 の大小関係を不等式で表現せよ。根拠も述べよ。
- 3) 式 (2.42) 右辺の定数を、 p_1 と V_1 を用いて決定せよ。
- 4) 過程 1→2 において、外界から気体に「された」仕事を求めよ。
- 5) 圧縮に伴い、外界と気体のあいだで熱の交換がなされた。熱は、外界から気体、気体から外界、どちらへ移ったか。その量も含めて答えよ。
- 6) $p_1 = 1 \text{ atm}$ ^{†335}、 $V_1 = 1 \ell$ ^{†336}、 $p_2 = 3 \text{ atm}$ のとき、4) と 5) の数値を計算せよ。単位は J で答えよ。なお、 $1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$ 、 $1 \ell = 10^{-3} \text{ m}^3$ 、 $\ln 3 = 1.1$ とする^{†337}。

問題 11. 大気圧下^{†338} p_0 [Pa] において、質量 m [kg]^{†339}、比容積 v_1 [m^3/kg] の水に、 $Q_{1 \rightarrow 2}$ [J] の熱を加えて準静的に膨張させた。すると、水の全てが水蒸気^{†340}に変わった。

^{†333} [用語] 等温過程 (isothermal process) とよぶ (§ 5)。

^{†334} [補足] このような気体を理想気体といい、(2.42) を Boyle の法則 (§ 3 で詳述)、(2.43) を Joule の法則とよぶ (応用熱力学で詳述)。いま覚えなくともよい。

^{†335} [補足] 1 気圧のことを 1 atm といい、 101325 Pa に等しい。一般常識に属する数値ではあるが、暗記しなくともよい。それよりも、この数値を知らずとも解答できることを確かめよ。

^{†336} [基礎] $1 \ell = 1000 \text{ cm}^3$ は一般常識といえるが、覚えなくても試験では困らない。将来的に恥をかかぬかもしれないが。

^{†337} [重要] 本資料では、記号 \ln は Napier 数 e を底とする自然対数、記号 \log は 10 を底とする常用対数とする。数学とは異なり、物理学においては、記号 \ln と \log の定義と使い分けが、書物や科目によって異なることが多い。しかし、単に、底が何かをその都度確かめればよいだけである。

^{†338} [重要] これを“定圧過程”と訳することが最重要である。難しいのは、このような解釈だけであるといつてよい (試験においては注釈を与える)。事実、大気圧にさらされているならば、それは定圧に他ならない。

^{†339} [重要] SI 単位系では、g ではなく kg を当たり前のように使うことに注意を要する。念のため、本問では単位を付すが、以後、省略するので自身で補完されたい。

^{†340} [補足] この水を飽和水、蒸気を飽和蒸気とよぶことがある。

た^{†341}. 変化前(水)を熱平衡状態1, 変化後(水蒸気)を熱平衡状態2とする^{†342}.

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

$$dU = d'Q - mp dv \quad (2.44)$$

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

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

$$\Delta U = Q_{1 \rightarrow 2} - mp \Delta v \quad (2.45)$$

- 4) ΔU がわかれば, エンタルピーの増加量 ΔH を知ることもできる. 実際に, ΔH を与える次式を導け^{†343†344}.

$$\Delta H = \Delta U + mp \Delta v \quad (2.46)$$

- 5) $Q_{1 \rightarrow 2} = 2257 \text{ kJ}$, $m = 1 \text{ kg}$, $p_0 = 0.1013 \text{ MPa}$, $v_1 = 0.001 \text{ m}^3/\text{kg}$, $v_2 = 1.673 \text{ m}^3/\text{kg}$ であるとき, ΔU および ΔH を計算せよ^{†345}.
- 6) 状態1のエンタルピー H_1 の値を計算せよ. エンタルピーの“増加量”ではなく, エンタルピー“自体”である点に注意せよ^{†346}. ただし, $U_1 = 30 \text{ kJ}$ として^{†347}, 他の量は5)の数値を利用せよ.
- 7) 状態2における内部エネルギー U_2 およびエンタルピー H_2 の値を計算せよ^{†348}.

^{†341} [発展] むろん, 理想気体 (§3) とは限らないことに注意せよ.

^{†342} [指針] 慣れるうちに, 諸君が, **状態に番号を付ける**作業を補完してほしい (今回は出題者側が与えた). それによって, 解答の方針を格段に定めやすくなる.

^{†343} [重要] 本問題においては成立するが, いつでも成立する式ではない (確かめよ).

^{†344} (2.44)(2.45) とエンタルピーの定義式 (2.34) の助けを借りよ. 定圧過程であることに注意せよ.

^{†345} [意図] 内部エネルギーとエンタルピーが, たしかに増加していることを確かめる意図の出題である. **単位換算の練習**のため, あえて接頭辞をつけているので, 注意せよ.

^{†346} [重要] “変化量”についての理解が疎かであったり, Δ がついているか程度の軽微な点と軽視していると致命傷に陥る. **熱力学は細部への理解が極めて重要である**. なお, エンタルピーの定義 $H = U + pV$ を用いる.

^{†347} これは, 計算問題のための仮想的な数値である.

^{†348} [ヒント] 内部エネルギーの“増加量”を利用する.

基礎 8. 式 (2.45) や (2.46) の右辺第 2 項には質量を含むのに, 右辺第 1 項に質量を含まない^{†349}. この表記にどのような利点があるか. どのような動機か^{†350}.

^{†349} [応用] いうまでもなく, 第 1 項と第 2 項の次元は正しい (確かめよ).

^{†350} 工学的観点から考えてみよ (出題範囲外).

§ 3 理想気体の状態方程式

§ 1.4.6 で状態方程式の一般論を述べた。その具体例のひとつとして、工学応用上も強力かつ重要な理想気体を例示する^{†351}。

§ 3.1 理想気体 (ideal gas)

熱力学基礎の以降の“ほぼ”全てでは、理想気体を扱う^{†352†353}。高校の物理や化学でも履修済みのはずだが、その定義を忘れて^{†354}、ここで改めて定義する。本資料では、つぎの2つの性質を満たす気体を、理想気体とよぶ^{†355}。

- (i) Boyle–Charles (ボイル・シャルル) の法則にしたがうこと
- (ii) 比熱が比例定数であること^{†356}

§ 3.2 Boyle–Charles の法則

以後の議論では、系の質量 m が一定であることを仮定する。

^{†351} [発展] ここで勘違いしてほしくないことは、熱力学は気体に限定されないことである。熱力学は、液体でも固体でも使える。気体ばかり例示される理由の一つは、単に、問題が簡単だからである。高校物理の「熱力学 = 気体 = 目に見えない」のイメージを忘れてほしい。とくに、建築や材料志向の学生は、固体の熱力学という観点を強く認識しておくことをすすめる。

^{†352} [用語] 完全気体 (perfect gas) とよぶこともある。[注] 流体力学や流体力工学 (fluid mechanics/dynamics/engineering) において、“理想”流体や“完全”流体という用語が用いられるが、全く違う概念であるので、同一視してはならない。流体とは、気体 (gas) と液体 (liquid) の総称である (その定義は、本当はもっと厳密なのだが、ここでは踏み込まない)。

^{†353} [雑学] engineer (エンジニア) の起源は、engine (エンジン) といわれている。

^{†354} [指針] 不思議に思うかもしれない。高校までとは異なり、大学における物理 (physics) や工学 (engineering) は、本や著者や講義担当者によって、定義 (definition) が異なることが多いのである。たとえば、数学の問題で「これを a とおく」と能動的に決める感覚である。これを「面倒だ」と受身に感じるのではなく、自身で定義することが許される自由度の高さを魅力に感じてほしい。

^{†355} [発展] 理想気体は仮定にすぎない。固体や液体では破綻する。実在気体や、液体・固体の状態方程式を学ぶことも重要であるが、熱力学基礎の段階では、理想気体に習熟しておれば十分である。現実の気体の状態方程式の理想気体からのずれを表す展開を、ビリアル展開 (virial expansion) という。実在気体 (real gas) の状態方程式としては、理想気体では無視された分子間の相互作用 (interaction) を取り込んだ、van der Waals (ファンデルワールス) の状態方程式がよく使われる。詳細は熱工学などで学ぶ (興味があれば調べてみよ)。

^{†356} 比熱と熱容量は状態量であり、一般には変数である (§ 4 で詳述)。“比熱容量”とは、単位質量あたりの熱容量であり、“比熱 (specific heat)”と略されることが多い。

§ 3.2.1 Boyle (ボイル) の法則

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

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

基礎 9. (2.42) はどのような関数関係か. p - V 線図でどのような曲線を描くか^{†357†358}.

§ 3.2.2 Charles (シャルル) の法則

理想気体で、圧力が一定の**定圧過程** (isobaric process) においては、Charles の法則が成立する:

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

ここに、 T [K] は“絶対”温度である.

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

§ 3.2.3 Boyle–Charles の法則

一般には、圧力が一定であるとも、温度が一定であるとも限らない. そこで、Boyle の法則 (3.1) と Charles の法則 (3.2) を組み合わせておく^{†359}:

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

^{†357} [数学基礎] こう問われたならば、線図内に**たくさん曲線を描くことが重要**である. なぜならば、(3.1) 右辺の定数とは任意だからである. 無限個ある. これが理解できなければ、微分方程式 (differential equation) の一般解 (general solution) に含まれる任意定数 (arbitrary constant) の議論を復習せよ (常微分方程式で学ぶ). もし、1つの曲線しか描けなかったならば、それは、常微分方程式のスタートラインにすら立てていないと言っても過言ではない.

^{†358} [数学] ^{†357}のように、**1年次の数学 (とくに微積分) は、至る所で2年次以降の全科目と密接につながっている**. 数学への不理解を感じているならば、**2年次の早期に総復習**することで、以降の致命傷を防ぐことができる. 熱力学は、熱力学基礎の段階では、(他科目に比較するならば) 数学は比較的多用しない部類に属するが、それにもかかわらず、このような注意喚起が可能である.

^{†359} [考え方] 単に組み合わせた (一般化した) だけと解釈してもよいが、Boyle–Charles の法則をまず認めて (出発点として)、そこから、特殊例 (具体例) としての Boyle の法則や Charles の法則を位置づける——このような捉え方もあるだろう.

これは、Boyle–Charles の法則とよばれる^{†360}。

これを熱力学的に書くとうなるだろうか。状態 1 から状態 2 へと至る過程 1→2, つぎの過程 2→3, さらには, 任意の状態 i に向かう過程 $(i-1) \rightarrow i$ において,

$$\underbrace{\frac{p_1 V_1}{T_1}}_{\text{状態 1}} \underbrace{=}_{\text{過程 1} \rightarrow \text{2}} \underbrace{\frac{p_2 V_2}{T_2}}_{\text{状態 2}} \underbrace{=}_{\text{過程 2} \rightarrow \text{3}} \dots \dots = \underbrace{\frac{p_i V_i}{T_i}}_{\text{状態 } i} \quad (3.4)$$

なる一般的な表現が可能である。われわれは、添え字 1 を見たならば「この項は熱平衡状態 1 を表している」と翻訳すべきである^{†361}, 1 と 2 を結ぶ等号は「過程 1→2 を眺めている」と訳せねばならない^{†362}。

(3.3) は物理的に何を意味するのか。圧力と容積の積が温度に“比例”すること:

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

に他ならない。それ以上でもそれ以下でもない。

なぜ比例するのだろうか。わからない。実験事実と受け入れるのである^{†363}。

どのように証明できるのか。できない^{†364}。法則だからである。

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

§ 3.3 理想気体の状態方程式

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

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

^{†360} [計算法] Charles の法則でも, Boyle–Charles の法則でも, 分数を扱う際には, 分子 (numerator) や分母 (denominator) に, 温度 T の数値を代入するときに, K に変換することが必須である。これを怠ると致命傷に至る (理由を考えよ)。

^{†361} そして, 添え字 1 が付いた記号, すなわち, p_1, V_1, T_1 は, 状態量 1 と訳さねばならない。

^{†362} むろん, 逆の過程 2→1 と訳してもよい。

^{†363} [補足] もちろん, 実験誤差 (experimental error) が含まれるので, (定量的に, 数値として) 厳密な意味で比例するはずはない。なので, 本当は, 等号 (=) ではなく, 近似記号 (\approx など) を使うべきかもしれない (が, そこまで拘る書物はないし, 本講義でも用いない)。

^{†364} [発展] 実は, 統計力学を使えば証明できるが, 熱力学の守備範囲外である。本資料の「証明できない」という注意書きは, あくまでも熱力学の講義としての言い訳にすぎない。

と、最右辺で定数を具体的に定義する。 pV/T は定数なのだから、これをわれわれの好きな定数と好きな定数の積で表すことは、われわれの勝手である。しかしながら、疑問が浮かぶ——なぜ、わざわざ系の質量 m を前に出して、新しい定数 R との積を作るような、奇妙な置き方をしたのか。これを次項 § 3.3.1 で回答しよう。

ところで、われわれが、以後良く見かけ頻用するのは、つぎの表現である：

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

これは、実は、§ 1.4.6 で述べた、(理想気体に限らない) 一般的な状態方程式 (1.4)(1.5) の関数形 f と g を定めたことを意味する：

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

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

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

§ 3.3.1 質量ベース気体定数

(3.6)(3.7) において、 mR の正体はまだ不明である。質量 m は定数であるから^{†365}、質量依存性を除いた定数を抽出すべく(次元があうように)、定数 R を見出したのである^{†366†367}。

定数 R [J/(kg·K)] は、質量ベース気体定数とよばれ^{†368}、おのこの理想気体に固有の定数値である。その計測値は物性値として整備されている^{†369}。

^{†365} [注意] 本講義では質量を定数とみなす。一般に、熱力学においても、質量は定数の場合が多い。

^{†366} [重要・考え方] 大学キャンパス内の総エネルギーを計算あるいは実測できるだろうか。無謀である。どうするか。単位面積あたりあるいは単位学生あたりならば、極めて容易となるだろう。

^{†367} [そこで] 熱力学の最重要な考え方の一つに、“単位 ♣♣ あたりの量”を抽出することが挙げられる。われわれは、工学応用をゴールに見据えるのだから、「♣♣ = 質量 m 」が有用といえるだろう。事実、質量は、健康診断の体重測定を思い起こすまでもなく、日常生活に浸透している概念である。つまりは、[♡/kg] なる次元の量を作ることが本質である。こう考えれば、質量 m を、あえて R の外に出す回りくどい式変形に、何の疑いもなくなるだろう。

^{†368} [重要注意] 単に「気体定数」とよぶこともあるが、高校の「気体定数」とは全く異なる。混同してはならない。

^{†369} [補足] 便覧あるいは高校化学の教科書などを見るとよい。

§ 3.3.2 気体定数の次元 (単位)^{†370}

質量ベース気体定数 R の次元 $[J/(kg \cdot K)]$ を記憶することはおすすめしない^{†371}.
なぜならば、圧力、容積、温度、質量の次元さえ知っておれば^{†372}、理想気体の状態方程式 (3.7) を

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

と変形して、次のように、すみやかに逆算できるからである:

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

上式を見ると、**注意すべきは圧力と仕事の次元程度**といえるだろう^{†373†374}.

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

^{†370} 本資料では、用語 “次元” と “単位” は、ほぼ同義とする。

^{†371} [失敗例] これを暗記しようとして、計算問題の誤答に陥る者は、例年相当数見受けられる。

^{†372} [指針] これら 4 つの次元を忘れることはありえないだろう。このように、**無数にありえる知識の中で、これこれを記憶しておく、それぞれはその場で再構成する**、という戦略を立てて、**知識の要不要を自身で適切に分類**することが重要である。

^{†373} [指針] **等号で結ぶ際には、左辺と右辺の次元が等しいかに常に気を配る**ことを怠ってはならない (繰り返す)。熱力学の場合は、これに加えて、両辺が微小か有限か、状態量か非状態量かなども気を配り、神経をすり減らす困難がある。

^{†374} 圧力と仕事の次元を知らない理工系大学生は存在しない。このように、**一般市民でもわかるほどに単純化**することが (とくに熱力学においては) 重要なのである。

§ 3.3.3 強度変数による表現

理想気体の状態方程式 (3.7) を批判したい. なぜか. 容積 V という系の大きさに依存する示量変数を含む点において扱いにくいからである^{†375†376}. そこで,

$$p \underbrace{V}_{\text{不便}} = mRT \quad (3.7)$$

の両辺を質量 m でわり, 比容積の定義 $v = V/m$ を思い返すと (§ 1.4.5 の式 (1.2)),

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

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

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

とかける^{†377}. 両式 (3.11)(3.12) とともに, **全てが強度変数のみ** (p, T, v, ρ) で表現されている点は特筆すべきである.

(3.7)(3.11)(3.12) に現れる全ての量は状態量である (確かめよ). 質量と気体定数は**定数**である一方で^{†378}, 圧力や容積や温度や内部エネルギーやエンタルピーが**変数**であることに注意を要する^{†379}.

問題 14. 理想気体の状態方程式の 3 通りの表現 (3.7)(3.11)(3.12) の相互関係を確認せよ. すなわち, (3.7) から出発して (3.11)(3.12) を導いたり, 異なる出発点から出発して, 残り 2 つを導け^{†380}.

^{†375} [§ 1.4.4 で詳述済] 既出の状態量のうち, 圧力と温度を強度変数といい, 容積と内部エネルギーを示量変数という. たとえば, 温度のように教室内で一様な (教壇付近も学生付近も天上も) 系の量に依存しないものを強度変数といい, 逆に, エネルギーや容積のように量に依存するもの (諸君の容積と教室全体の容積を比較してみよ) を示量変数という. しかし, 示量変数を質量でわれば, 強度変数を作ることができる (§ 1.4.5).

^{†376} [例] 水道の蛇口をひねって水を出し続けるとき, どれだけの水が流れているかを知ることができるだろうか. 無謀に決まっている. 無限大の大きさのバケツあるいは洗面器が必要だからである. しかしながら, 単位時間あたりならば可能である (これを流量という). これが, “**単位 ♣♣ あたり**”の**重要性**である.

^{†377} [数学] むしろ, $p = \rho RT$ と書くことが多いが, この右辺は, 変数 × 定数 × 変数なる順序であり, 金川には受け入れがたい. そこで, R が定数であることを主張する意味で, 順序を入れ替え, R を前に出す形に整えた. いうまでもなく, 単なる好みであって, どのような書き方でもよい.

^{†378} [基礎] **定数は “動く” はずがないのだから**, 状態量であることは確かめるまでもない.

^{†379} [用語] この意味で, これらの状態量を, 状態 “変数” とよぶこともある (応用熱力学).

^{†380} [誤答多数] 容積, 比容積, 密度, 質量という 4 つの基礎的な状態量の間関係に立ち戻るだけで

§ 3.4 モルベースと質量ベースの気体定数

ここまで述べれば、諸君は「高校の物理や化学では、モル数 (物質質量) を使ったではないか。質量など現れなかったではないか」などの疑問あるいは違和感を感じ始めていることだろう^{†381}。

§ 3.4.1 モル数とモルベース気体定数

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

$$\frac{pV}{T} = \underbrace{\text{const.} \equiv nR_0}_{\text{好き勝手に定義}} \quad (3.13)$$

と定数を具体化して、モル数 n を抽出するのである。上式は、

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

とも書き直せる。ここに、 n [mol] はモル数 (物質質量) で、モルベース気体定数 R_0 [J/(mol · K)] は一般気体定数とよばれることが多い^{†382†383}。

質量ベース気体定数 R は気体の種類によって値を変えるが、モルベース気体定数 R_0 は気体の種類によらない完全な定数で、以下の数値が知られている^{†384†385}：

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

ある。しかし、単位 (次元) の重要性を軽視する者は、あまりにも単純な誤答に陥る例が多い。

^{†381} [重要 (注意)] 高校物理や化学の状態方程式は、大抵 $pV = nRT$ と書かれており、この R を気体定数とよんだはずである。この R こそが、本資料でいう R_0 、すなわち、一般気体定数 (モルベースの気体定数) である。同じ R が使われているがゆえに煩雑に思うかもしれないが、高校の定義を一旦忘れて大学の定義 (用語) に更新することだけが重要である。本質は何ら変わらないが、軽微な誤解が命取りになる箇所であるがゆえに、注意を要する。

^{†382} [用語] 「一般気体定数」 (universal gas constant) を「普遍気体定数」や「普遍ガス定数」などとよぶ書物もある。“モルベースの”気体定数であることさえ理解しておれば、用語に戸惑う必要などない。

^{†383} [注意] 理学系の熱力学の教科書では、 R_0 を単に「気体定数」とよぶことが多いので注意を要する。しかし、用語や記号は問題ではなく、次元 (単位) に注視すればよいだけである。

^{†384} [補足] その意味で、あえて、定数を匂わせるような下添え字 (subscript) のゼロを R_0 に付けた。

^{†385} [注意] 慣れるまでは、 R と R_0 に、その都度、“質量ベース”と“モルベース”をつけることとする。とにかく、次元さえ確実に眺めれば、混同など容易に防げる。

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

ここまでの注意点と要点を以下にまとめよう：

- (i) Boyle–Charles の法則 (3.3) の物理的意味は、**圧力と容積の積が温度に比例すること**にある。それ以上ではないのだから、その比例定数に何を選ぶかは本質ではない。**モル数 (物質量) でも質量でも、諸君の好きなものを使えばよい。**
- (ii) しかし、本講義では、原則**モル数は現れない**^{†386}。理由を一言で述べる——
工学応用をゴールに見据えるわれわれにとっては、**質量の方が便利**だからである^{†387}。モル数とは原子や分子を眺めるに適した道具であるが、熱力学とは「社長の立場であって分子などの細部 (平社員) に興味を寄せない」と強調したばかりである。だからこそ、単位モル数あたりよりも、単位質量あたりの方が便利かつ扱いやすいのである^{†388†389†390}。
- (iii) 工学の場では、**物質の流入や流出を伴う系**に対峙することが多い^{†391}。力学を基盤におく工学分野においては、**物質の量を表すのには、モル数よりも質量が適している**ことは、すでに体感済みであろう。

^{†386} [補足] それならば、本節の意味はどこにあるのかと疑問視するだろう。次項 § 3.4.2 で回答する。

^{†387} [例] 蛇口から流れる水、ジェットエンジンに流入する空気、鉄の塊の加熱などを考えよう。モル数はわかるだろうか。わからない。**われわれ (工学システム学類) にとっては、質量の方が圧倒的に便利**である。

^{†388} [補足] 物理学類で学ぶ (純粋物理学としての) 熱力学では、モル数を好んで用いる。物理学類が対象にするのは、量子力学——ミクロな世界——であって、われわれ (工学) とは対極である。そもそも、**諸君は 1 年次でモル数に出会った**だろうか。出会っていない。

^{†389} [注意] 諸君が高校で学んだのは、理想気体の状態方程式としては式 (3.14) の形、および、モルベース気体定数 (3.15) であるが、本講義ではこれらを使わない。

^{†390} [注意] 高校の教科書や、理学系の熱力学の書物では、 R_0 を単に「気体定数」と書くことが多く、また、質量ベース気体定数 R に相当するものが現れないので注意を要する。単なる慣習の差異にすぎず、**次元さえ確認すれば混同はありえない**。このように、大学の講義あるいは学問においては、用語の定義がバラバラであることが多いことに注意する労力を要するが、逆に言えば、**自分で定義できる自由度があり、それを魅力に変えることも可能**である。

^{†391} [用語] これを開いた系といい、応用熱力学や熱工学 (秋 C) で学ぶ。[応用] ジェットエンジンに流入する気体など、航空宇宙、燃焼、推進、高速気流などの分野に属する。熱力学基礎は基礎物理学に属するが、このような工学応用先を考えることも重要であって、目指す応用側から、(3.7) を積極的に使う意図も理解できるだろう。

- (iv) 理想気体の状態方程式には、他にもさまざまな表現があるが^{†392}、それらを網羅的に記憶することは本質ではない。圧力と容積の積が温度に比例することが本質であって、**係数はおまけにすぎない**。必要に応じて、自らが注目している過程を扱いやすい形へと、自由自在に変形できる力がついたならば、それは、まさに真の学力といえるだろう。

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

§ 3.4.2 気体定数の求め方

最後に「**いかに気体定数の値を計算するのか**」を学ぶ^{†393}。

質量 m [kg], モル数 n [mol], 分子量 M [g/mol] の間には^{†394†395}

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

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

(3.16) を使うと、理想気体の状態方程式 (3.7) を

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

まで変形できる。最右辺から、 R_0 と R の間に次式の成立がわかる：

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

この式は、質量ベース気体定数 R [J/(kg·K)] を、分子量 M [g/mol] とモルベース (一般) 気体定数 R_0 [J/(mol·K)] から与えてくれる意味で、極めて強力である。な

^{†392} [補足] たとえば、分子や原子の詳細に踏み込む立場の者が好む表現として、 $pV = NkT$ という表現もある (記憶不要)。ここに、 k は Boltzmann 定数、 N は分子の個数 (分子数) である。しかし、こう天下りに書かれたとしても、やはり、**これまで通り $pV \propto T$ 以上の物理を言及しないことを確かめよ**。

^{†393} [注意] 理屈は単純だが、記号の多さゆえに、丸暗記で学習する者が誤答しやすい箇所である。

^{†394} [用語 (注意)] 高校化学においては、分子量 (molecular weight) は無次元数 (nondimensional number) であるとか、分子量とモル質量を区別したかもしれないし、同一視したかもしれない。しかしながら、本講義では (また熱力学の成書では)、**分子量は g/mol の次元を有すると定義を改めて、モル質量は用いない**。慣例上、**質量の接頭辞キロ k が付かない**ことに注意されたい。

^{†395} [誤答] 単位として、通常、質量として kg が、分子量として g/mol が用いられるため、**kg と g の不統一**がある。10³ を掛ければよいだけとはいえ、具体的な数値を代入するには注意を要する。

ぜならば, (i) R_0 は気体の種類によらない完全な定数 (既知) であり, (ii) 分子量 M の値は既に整備済だからである^{†396}. したがって, 自身が知りたい理想気体の質量ベース気体定数を自由自在に計算することができる.

式 (3.18) を使いこなすことは極めて重要である^{†397†398}.

問題 15. (3.16) の成立を確かめ, それを利用して (3.17)(3.18) の成立を示せ. なお, 質量の接頭辞の有無 (kg と g) は気にしなくてよい^{†399}.

§ 3.5 練習問題^{†400}

ある程度の道具がそろったので, いくつかの練習問題を与えておく^{†401}. 一部の問題は記号の定義を与えたが, 以後は, 諸君が自身で, 記号のみならず “状態” や “過程” をも定義することが重要である^{†402}.

問題 16. 空気を理想気体とみなせるとして, 気体定数と質量を求めよう^{†403}.

- 1) 空気の質量ベース気体定数 R [J/(kg·K)] の値を求めよ. 空気の分子量 $M = 29$ g/mol とし, モルベースの気体定数 (一般気体定数) の値は (3.15)^{†404}を用いよ.

^{†396} [補足] 高校の物理や化学で再三強調されただろう. 高校の教科書を眺め, たとえば, 空気 (air), 酸素 (oxygen), 窒素 (nitrogen) などの分子量が整備済みであることを, 久々に振り返るとよい.

^{†397} [指針] 本講義資料では, 暗記型学習を批判しているが, 自己矛盾であるとしても, 式 (3.18) は暗記する価値があると強調する. それほどまでに頻用される強力な式だからであり, 次元計算を行えば自ずと脳裏に刻まれるほどに簡潔な式だからでもある.

^{†398} [注意] 熱力学を学ぶ上で, 唯一モル数との関わりを要求されるのが式 (3.18) といえる. 物性値 (physical property) は, 分子レベルのミクロな観点から計測・整備されていることが普通であるので, たとえ分子のような細部に踏み込まない熱力学の立場であっても, ここばかりは, モル数の助けを借りる他ない.

^{†399} [注意] 実際に具体的な数値を代入するときには注意せよ.

^{†400} 計算問題 (記憶済の公式に数値を代入するだけの問題) は, 小テストや試験では出題しないが (周知済), 演習の題材としては与えておく.

^{†401} 解答例は追って配布予定である. 本講義では, 小テストが演習代わりであるので, 原則, 講義内では演習の時間を設けない (時間の制約の観点からも, 残念ながら困難である). 自主的に進めてほしい.

^{†402} 試験でもそのような力を測る (過去の試験の問題文を参照).

^{†403} [重要注意] いきなり数値を代入すると, 計算ミスによって水の泡となりがねないので, まずは式変形を行い, 最後に数値を代入せよ. そうすれば計算ミスは確実に防げる. 電卓を叩くことが重要なのではなく, 電卓を叩く前段階まで数式を変形することが重要なのである.

^{†404} [注意] 小テストや試験では, 一般気体定数の数値を与えるので, 記憶の必要はない.

- 2) 圧力 $p = 0.1013 \text{ MPa}$, 温度 $T = 25^\circ\text{C}$ において, 容積 $V = 250 \text{ m}^3$ を占める空気の質量 m を求めよ^{†405}.

問題 17. 内容量 $V_1 = 47 \text{ l}$ の高圧酸素容器内において^{†406}, 圧力 $p_1 = 14.7 \text{ MPa}$, 温度 $T_1 = 20^\circ\text{C}$ に保たれており, これを熱平衡状態 1 とする. 酸素は理想気体であり, 酸素の分子量を $M = 32 \text{ g/mol}$ とし, モルベース気体定数の値は (3.15) を用いよ.

- 1) 酸素の質量ベース気体定数 R の値を求めよ.
- 2) 酸素の質量 m を求めよ.
- 3) 過程 1→2 を経て, 圧力が $p_2 = 101.3 \text{ kPa}$, 温度が $T_2 = 35^\circ\text{C}$ まで変化し, これを熱平衡状態 2 とする. いま, 酸素の占める容積 V_2 はいくらかを, 理想気体の状態方程式を用いて計算せよ.
- 4) 3) の計算を, 酸素の気体定数の値に頼ることなく, Boyle–Charles の法則だけを用いて実行せよ.

問題 18. なめらかに作動する^{†407}, ピストン・シリンダ系に封入された気体に, 外界から 100 J の熱を加えると同時に, 外界から 70 J の仕事を与えた. 気体の内部エネルギーの**変化量**を計算せよ^{†408}. 符号あるいは正負 (増加か減少か) がわかるように答えよ.

[注意] 系が理想気体であるとも, 過程が準静的であるとも限らない^{†409}.

問題 19. 外界から系に熱 Q を**準静的**に加えたい. いま,

(過程 A) 系の容積が一定に保たれるように変化を行う.

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

という 2 通りの独立な過程を考え, 両過程を比較する^{†410}.

^{†405} [補足] これらの数値は, 常温 (5 月の気温)・常圧 (大気圧) 下における 3A403 等の教室を占める空気の質量を想定している. 計算後に, 値が現実的なものか, 常識外れな値になっていないかなどを, 日常感覚と照らし合わせて検討すれば, 誤答の多くは自ずと回避できる.

^{†406} [表現・用語] 工業熱力学 (機械工学の基礎分野の四力学の一つとしての熱力学) では, 内容量のような工業的な言い回しが使われる. 内容量とは, 単に, 容積を意味する. 試験問題では, 定義を与えていない用語にはすべて定義を与えるが, 興味のある者は, このような工学用語の知識を深めることも望ましい.

^{†407} 摩擦がないことを意味する.

^{†408} 本問題では, あえて, 工業熱力学的な言い回しを用いた. しかし, 試験においては, 未習の概念や言い回しには補足を与えるので, 事細かに暗記する必要はない. [解] 170 J.

^{†409} 問題文に書かれていない仮定を持ち込んではいない.

^{†410} 過程 A の後に過程 B を行うという意味ではない.

- 1) 過程 A と過程 B で, 系の内部エネルギーの変化はそれぞれいくらか^{†411}.
- 2) 過程 A と過程 B それぞれの概形を, p - V 線図に図示せよ.

^{†411} [解] (過程 A) Q . (過程 B) $Q - p_0\Delta V$.

§ 4 熱容量

温度を 1 K 上昇させるために必要な熱量を、**熱容量** (heat capacity) という。そして、単位質量あたりの熱容量は、これまでに即して比熱容量とよぶが、簡単のため、**比熱** (specific heat) と略される。**熱容量と比熱は状態量**である。本節の目的は、理想気体を例示して、熱容量に関する基本的な数式を導き、熱力学第一法則との関連への理解を深めることにある^{†412}。

本節で**熱力学基礎の道具のほぼ全てが出揃う**^{†413}。あとは、いかに活用および整理するかであって、知識は重要視されず、**整備と理解だけが重要**となる。

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

熱力学第一法則は、内部エネルギー U あるいはエンタルピー H を用いて、以下のように書き下された (§ 2.6)^{†414}：

$$d'Q = \underbrace{dU + p dV}_{\text{内部エネルギー表現}} = \underbrace{dH - V dp}_{\text{エンタルピー表現}} \quad (2.35)$$

内部エネルギー U 、エンタルピー H 、どちらで表現するかは、ある意味で個人の好みともいえる^{†415†416}。どちらにせよ、**エネルギーの保存法則という物理的意味に変化はない**ことを強調しておく。

定圧過程ならば

$$d'Q|_{p=\text{const.}} = dH \quad (2.36)$$

^{†412} [発展] 固体や液体も包含した、理想気体に限らない熱容量の一般論は、応用熱力学で学ぶ。

^{†413} [指針] 応用熱力学の最後まで含めても、この短期間の間に、道具や記号の 9 割が出揃ったのである。未出の状態量は、エントロピー、自由エネルギーと化学ポテンシャル (応用熱力学) 程度しかない。そして、これらの状態量は全く新しい状態量ではなくて、既出の記号を用いて定義される。ページをめくるたびに新しい概念が現れる物理学 (や単語帳や一般書籍) とは全く異なる。

^{†414} 覚えるのではなく導くことを強く推奨する。理由は、(i) 暗記時に符号 \pm を間違えやすく、(ii) 時間を要する式変形ではなく、すぐさま導出できてしまうからである。

^{†415} ここにも、熱力学の「自由度の高さ」が象徴されている。

^{†416} [復習] エンタルピーの次元 [J] が、内部エネルギーの次元と等しいことを確認せよ。

が得られたし、定容過程ならば次式が得られた^{†417}:

$$d'Q|_{V=\text{const.}} = dU \quad (2.38)$$

この段階までは、“理想気体には限らない”ことが重要である^{†418}.

以下では、系の質量 m は一定であるとする^{†419}.

§ 4.1 理想気体の熱容量

一般には、熱容量と比熱は変数であるが、理想気体ならば熱容量と比熱は定数であることが経験的にわかっている^{†420†421}. とくに比熱の場合、種々の理想気体に対する数値が物性値として整備されている^{†422}.

われわれは、経験的に、系に入る熱量 $d'Q$ が大きいほど、系の温度変化 dT も大きくなることを知っている^{†423†424}. 系が理想気体ならば、この関係が「比例」関係であることが判明済みであって^{†425}

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

と数式で表現できる^{†426}. では、比例の度合いはどれほどか. 2 倍か. 10 倍か. 表現 (4.1) だけではわからないではないか. だからこそ、比例定数 C を用意して「比例

^{†417} [記号] 以後、添え字の $V = \text{const.}$ を単に V とかく.

^{†418} この後で、理想気体という仮定を新しく導入するので、仮定を整理整頓しておかねば、公式の適用範囲を逸脱して用いてしまうことが危惧されるからである.

^{†419} [もっといえば] 熱力学基礎の (ほぼ) 全てでは、質量は定数と仮定する.

^{†420} [厳密にいうと] 熱容量は系の量に依存するという性質があるので、一般には定数ではない. しかし、いま、系の質量は一定であるがゆえに、定数とよぶことは許される.

^{†421} [補足] 理想気体の定義 (§ 18.1) に、熱容量や比熱が定数であることを課さない書物もあるので注意を要する. 熱容量の定義にも、書物ごとに軽微な差異が見受けられる. しかし、それらを網羅的に把握することは、初学者にとっての本質ではない.

^{†422} [注意] 熱容量よりも比熱のことを物性値 (physical property) とよぶことの方が多. 単位質量あたり (比率) の方が整備しやすいことは、想像に容易いだろう.
[実際に] 酸素や水素の比熱の値を google で検索してみるとよい.

^{†423} [日常経験] 入浴による体温上昇 (入熱) や、冷蔵庫による牛乳の温度低下 (放熱) を想像されたい.

^{†424} [数学] 微積分の恩恵に授かるために、やはり、微分形で議論を進めて、最後に積分するという戦略をとる.

^{†425} [経験] 熱量と温度変化が「比例」するとは、経験的な法則にすぎない. 厳密な意味で、正当性が検証されているわけではないし、法則なので証明などできない.

^{†426} [記号] $A \propto B$ とは、 A が B に比例することを意味する.

の度合」を定義すべきという発想に至る:

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

この“比例定数” C [J/K] こそが熱容量の定義である^{†427†428}. この定義 (4.2) は理想気体に限定される^{†429}. 熱容量 C は、微小量同士をつなぐ比例定数として定義される^{†430}. ここで、入熱 $d'Q$ よりも温度変化 dT の方がわかりやすくなじみ深いという経験的事実を強調しておきたい.

熱容量 C の定義において、有限量を用いてはならないことを注意する^{†431}.

§ 4.1.1 定圧過程と定圧熱容量 C_P

理想気体の熱容量の定義 (4.2) にエンタルピー型の第一法則 (2.36) を適用する:

$$d'Q|_P \underbrace{\equiv}_{\text{保存 (2.36)}} dH \underbrace{\equiv}_{\text{経験 (} C_P \text{ 定義)}} C_P dT \quad (4.3)$$

1つ目の等号は**第一法則 (2.36) そのもの**——すなわち**保存則**である^{†432}. 2つ目の定義記号——すなわち**経験則**は、定圧過程における熱容量 C に、圧力が一定であることを匂わせる添え字 P を付けて、 C_P という記号に単に書き改めただけである. C_P を**定圧熱容量**という. 1つ目の等号は理想気体に限らないが、2つ目の等号

^{†427} [発展] 式 (4.2) を $C \equiv d'Q/dT$ と書いてもよいし、むしろその方が「 C の」定義らしいだろう. しかし、(金川個人は) この表記を好ましくは感じない. なぜならば、熱が非状態量であることからわかるように、これは、極限として定義される、厳密な意味での微分係数 (導関数・微分商) ではないからである. さらに、この分子 $d'Q$ や 分母 dT をひとかたまりとみなして、形式的に第一法則などを代入することも、誤りではないが、好ましくは感じない.

^{†428} [例] バネマス系の復元力 (restoring force) と変位の比例を言及する Hooke の法則 (力学で履修済)

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

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

^{†429} [発展] 天下りに感じるだろうが、現時点では、理想気体の具体例として受け入れてほしい. いま、諸君がじっくりこなさを感じているとしても、熱容量の一般論 (応用熱力学) の中で解消されるからである. 一般論も具体例もともに重要なのである. なお、一般には、**熱容量は変数**である.

^{†430} 高校までは、有限量同士をつないでいたはずだが、本講義で定義を更新する.

^{†431} 有限の入熱 Q と有限の温度変化 ΔT の間に、 $Q = C \Delta T$ なる関係は“**成立しない**”. これを用いた場合には得点を与えない. 理由は講義内で述べる.

^{†432} [重要] **定圧かつ準静的な過程**における熱力学第一法則に他ならない. 新しい概念や記号が出てきても、とにかく、**第一法則から軸足を移してはならない**.

は理想気体に限定される (確かめよ)^{†433}.

工学応用の観点上, 有限量でなければ意味がないと述べた. だからこそ, (4.3) を, 熱平衡状態 1 から状態 2 に至る過程 1→2 に対して定積分しよう^{†434}. すると

$$\underbrace{Q_{1 \rightarrow 2} = \Delta H = C_P \Delta T}_{\text{わかりにくい} \leftarrow \text{わかりやすい}} \quad (4.4)$$

と計算できる. ここに, $\Delta H = H_2 - H_1$, $\Delta T = T_2 - T_1$ である^{†435}. この積分が許されるのは, 理想気体の C_P が定数だからであることを強調しておく^{†436}.

「多数の記号が現れてきた」と悲観視し始めているかもしれない. そのようなとき, 「どの量がわかりやすいか (扱いやすいか, 測定しやすいか)」, 逆にわかりにくいかを考えることが重要である^{†437}. 「わかりやすさ」の判断には主観を含めざるをえないが, 温度変化 ΔT , エンタルピー変化 ΔH , 入熱量 $Q_{1 \rightarrow 2}$ の順に測りやすいと判断する. なぜなら, まず, 熱容量 C_P は物性値であるからすぐさまわかるし^{†438}, 温度差 ΔT を測ることも比較的容易と考えられるからである. したがって, (4.4) は, 最右辺側から左辺に向かって, 系への入熱やエンタルピーの変化量を教えてくれる式であると解釈できる.

漫然と式変形を行ったり, 機械的に数値を代入するのではなく, このように頭を使って「何がわかりやすいか」の観点に立つことが重要である. このような考え方を許してくれる自由度の高さこそが, 熱力学の最大の特長だからである^{†439}.

^{†433} [補足] もちろん, (4.3) のようにひとまとめにしなくとも, $d'Q|_P = dH$ および $dH \equiv C_P dT$ とわけて書いてもよい. 前者は理想気体に限らないが, 後者は理想気体に限定される (確かめよ).

^{†434} 微積分を用いる動機付けこそが重要である. 「教科書に指示されたから」や「便利そうだから」などといった安直な姿勢で微積分しては, 工学応用など望むべくもないだろう.

^{†435} [誤答例] $\Delta H = H_1 - H_2$ は誤りである. これは, 状態 2 から状態 1 への定積分 \int_2^1 に対応する. 初学者はまだ慣れていないので, 案外, 馬鹿に出来ない. 要するに, 慣れないうちから, 安易に Δ 記号を使うべきではない.

^{†436} [発展] 一般には熱容量は変数である (応用熱力学). したがって, 理想気体でなければ, また液体や固体ならば, これらの数式群は使えない.

^{†437} [重要] 応用熱力学の最後まで重要なポイントとなる. 多数の記号をいかにわかりやすく論理立てて整理するかこそが熱力学だといえるからである. 「わかりやすさ」の観点から整理することで, 体系的理解につながり, 覚えるべき記号など実はほぼないことに気づくことができる. さもなくば, 熱力学の学習は, 無機質な記号を詰め込むだけの無意味な丸暗記に終始する. このような観点に立って整理することで, 多数の変数の定義という知識を構造化かつ体系化できて, 知識に理解を吹き込ませることができる.

^{†438} [用語] 物性値とは, 物質固有の値であって, 表や google に尋ねれば判明する. 厳密には, 熱容量は系の量に依存するので, 物性値ではないが, 現時点では, 物性値であると思っても差し支えない.

^{†439} [指針] 式変形で満足してはならない. どのように役立つのか, どのような場面で有用か, どの表

実際には、熱を消去した次式を多用する。熱はわかり難いからである：

$$dH = C_P dT, \quad \Delta H = C_P \Delta T, \quad H_2 = H_1 + C_P(T_2 - T_1) \quad (4.5)$$

§ 4.1.2 定容過程と定容熱容量 C_V

方法論は前節と同様であって、エンタルピー H が内部エネルギー U に変わるだけである。理想気体の熱容量の定義 (4.2) に、内部エネルギー型の第一法則 (2.38) を適用すると、

$$d'Q|_V = dU \equiv C_V dT \quad (4.6)$$

1つ目の等号は第一法則 (2.38) そのものであり、2つ目の等号で定義した C_V を定容熱容量 (理想気体ならば比例定数) という。やはり、状態 1 から 2 まで定積分する：

$$Q_{1 \rightarrow 2} = \Delta U = C_V \Delta T \quad (4.7)$$

数式表現が、第一法則の形から変わり始めたので、「全く異なる話に移った」と勘違いしがちである。決して第一法則以上ではないことを再三強調しておきたい^{†440}。

問題 20. 系が理想気体であるとする。準静的過程の熱力学第一法則から出発して、(4.3)–(4.7) を全て導け。理想気体の仮定抜きに、どこまでが議論できるか、できないかも、あわせて注意深く整理せよ^{†441}。

現を選ぶべきかなどを、目指す応用 (技術や科学) に対して十分に考えなければ、たとえ熱力学を習得できても、工学の場においては有効に利用できないだろう。

^{†440} [重要] 第一法則と無関係とっていたり、闇雲に多数の数式や概念を導入していると思っていると、致命傷に至る。熱力学の習得のためには、知識ではなく流れが重要だからである。

^{†441} [試験] 資料にはこのような考察の間も付記しているが、試験では解答が一通りに定まる問題しか原則出題しない。

§ 4.2 理想気体の比熱

§ 4.2.1 比熱の定義と意義

熱容量を物性値であると述べたが、実は、物性値としては、比熱 (比熱容量: 単位質量あたりの熱容量) を積極的に用いることが多い^{†442}。単位質量あたりならば、“系の量に依存しない”強度変数の形にできることが本質だからである (§ 1.4.5)。

理想気体ならば、比熱 c [J/(kg·K)] も比例定数であって、

$$d'q = c dT \quad (4.8)$$

から定義される。ここに、 q [J/kg] は単位質量あたりの入熱であって、入熱 Q [J]、熱容量 C [J/K]、質量 m [kg] の間につきの関係がある^{†443}：

$$q = \frac{Q}{m}, \quad c = \frac{C}{m} \quad (4.9)$$

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

§ 4.2.2 熱力学第一法則の単位質量あたりの表現

準静的過程において、系の単位質量あたりに対する第一法則は、

$$du = d'q - p dv \quad (4.10)$$

と与えられる^{†444}。ここに、比内部エネルギー (単位質量あたりの内部エネルギー) u [J/kg]、比容積 (単位質量あたりの容積) v [m³/kg]、単位質量あたりの入熱 q [J/kg] は

$$u = \frac{U}{m}, \quad v = \frac{V}{m}, \quad q = \frac{Q}{m} \quad (4.11)$$

^{†442} [指針] どんどん記号が増えてきたと悲観視する必要はない。熱容量でも比熱でも、議論の筋道は全く変わらないからである。

^{†443} [指針] これらの式を見て、「むやみに記号を増やしているのか」と暗記思考に陥ってはならない。“単位質量あたりという系の量によらない強度変数を作っている”ことに気づける洞察力、そして、それを基にして、単なる知識を理解型知識に昇華させて、整理できる力こそが本質である。

^{†444} [誤答] 準静的仕事 pdV を m でわるとき、 $(p/m)dV$ という纏め方の答案を目にするが、 (p/m) など、考える意味がない。 $pd(V/m) = pdv$ と、新たな強度変数 v を作らねば、せっかく m で割る意味がない。

で定義される^{†445}. 質量で割ることで, 比内部エネルギー u も, 比容積 v も^{†446}, 系の量に依存しない強度変数に変換された.

§ 4.2.3 定容比熱 c_V と定圧比熱 c_P

第一法則 (4.10) において, 定容過程を考えると, 次式をうる (確かめよ):

$$d'q|_V = du \quad (4.12)$$

一方, 理想気体の定容比熱 (定容過程における比熱 (比例定数)) c_V は

$$d'q|_V = c_V dT \quad (4.13)$$

をとおして定義される. 両式を組み合わせ, 熱平衡状態 1 から 2 まで定積分する^{†447}:

$$\int_1^2 d'q|_V = \int_1^2 du = \int_1^2 c_V dT \implies q_{1 \rightarrow 2} = \Delta u = c_V \Delta T \quad (4.14)$$

せっかくであるので, 少々書き換えておこう^{†448}:

$$u_2 = u_1 + q_{1 \rightarrow 2} = u_1 + c_V(T_2 - T_1) \quad (4.15)$$

問題 21. (4.14) をつぎの 2 通りの方法で導け—— (i) 第一法則 (4.10) から出発する (初めから単位質量あたりで議論); (ii) 定容熱容量 C_V の結果 (4.7) を利用する. [(ii) の解答^{†449}] (4.7) を質量 m でわる^{†450}. その後に,

$$q = \frac{Q}{m}, \quad u = \frac{U}{m}, \quad c_V = \frac{C_V}{m} \quad (4.16)$$

^{†445} [注意] 分母が全て m であることは, 当たり前といえば当たり前ではあるが, 注意すべき点でもある. もしも, 全て m でなかったならば, 等号で結ばれないからである.

^{†446} 密度 $\rho = 1/v$ [kg/m^3] もである.

^{†447} [復習] このあたりで, 熱平衡という大前提を忘れてしまうかもしれない. 一定頻度で振り返ることが重要であるので, 久々に省略せずに, “熱平衡” 状態と書いた.

^{†448} [重要] こう書けば, u_1 と T_1 が微分方程式でいうところの任意定数 (既知の初期条件) で, u_2 が未知変数 (求めるべき変数) のように見えるだろう. このイメージは重要である. [もしも] 定積分ではなく不定積分であったならばどうなるか. 本質的な差異はないが, 考えよ.

^{†449} (i) の解答は, 本項で述べたそのままである.

^{†450} [解法] 質量の有無に注意を払うこと. このような細かな作業を “軽微なものにすぎない” と軽視する者が, 多くの場合, 左辺と右辺の次元が一致しない似非等式を解答し, 落単に至る.

を導入すれば^{†451}, 速やかに題意をうる^{†452}.

問題 22. 本節で述べた手順を参考に, (i) 理想気体の定圧比熱 c_P を定義せよ.

(ii) c_P を比エンタルピー h と関係づける次式を導け:

$$dh = c_P dT \quad (4.17)$$

(iii) 有限の温度変化 $\Delta T (= T_2 - T_1)$ から, 有限のエンタルピー変化 $\Delta h (= h_2 - h_1)$, および, 理想気体の単位質量あたりの (有限の) 入熱 $q_{1 \rightarrow 2}$ を求めるための次式も導け^{†453}:

$$q_{1 \rightarrow 2} = \Delta h = c_P \Delta T \quad (4.18)$$

§ 4.3 定圧熱容量と定容熱容量の差は気体定数

(4.3)(4.6) の両辺を, 便宜上 $dT (\neq 0)$ で割って^{†454}, 理想気体の準静的過程において成立する, 定圧熱容量および定容熱容量の表式を書き換えておこう^{†455}:

$$C_P = \frac{dH}{dT}, \quad C_V = \frac{dU}{dT} \quad (4.20)$$

^{†451} [誤答] $c_V \Delta T$ を見て, 温度 T を質量 m で割ってひとかたまりとみなしてはならない. それでは, 何ら有益な情報など抽出できないことに気づくべきである (数学的には誤りではないが). 質量で割ることが本質となるのは, 温度ではなく, 熱容量である.

^{†452} [補足] 以後, 次式を多用する (保険の意味で記憶の価値もある): $du = c_V dT$ および $dh = c_P dT$.

^{†453} [再三強調] 内部エネルギーではなくて, エンタルピーが現れたとしても, **道具は第一法則だけであって, 他の知識は枝葉にすぎない.**

^{†454} [発展] 除算は, 1 変数関数だから形式的に許されるのである. 多変数関数すなわち偏微分記号の場合には, 割り算は明らかな誤りである. 応用熱力学で詳述するが, この間違いは極めて多いので, 予め注意しておきたい.

^{†455} [発展 (応用熱力学)] 理想気体に限らない, 一般的な定容熱容量と定圧熱容量は, 次式で与えられる:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V=\text{const.}}, \quad C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p=\text{const.}} \quad (4.19)$$

(4.20) にしたがって、理想気体の C_P と C_V の差をとる:

$$\begin{aligned}
 C_P - C_V &\stackrel{\text{第一法則}}{=} \frac{dH}{dT} - \frac{dU}{dT} = \frac{d}{dT}(H - U) \\
 &\stackrel{H \text{ の定義}}{=} \frac{d}{dT}pV \stackrel{\text{状態方程式}}{=} \frac{d}{dT}mRT = mR
 \end{aligned} \tag{4.21}$$

1つ目の等号の根拠は、**熱力学第一法則に他ならない**^{†456}. 3つ目の等号(2行目)の根拠はエンタルピーの定義(13.3)による^{†457}. 4つ目の等号の根拠は“**理想気体の**”状態方程式(3.7)による^{†458}. 5つ目の等号の根拠は、気体定数 R と質量 m が定数であることによる.

(4.21) は、以後多用するので、熱力学基礎においては数少ない、覚える価値がある式に属する^{†459}.

問題 23. 理想気体の準静的過程の第一法則から出発して^{†460}, (4.21) を導け^{†461}.

問題 24. (4.21) の結果に頼ることなく^{†462}, 定圧比熱と定容比熱の差をとって,

$$c_P - c_V = R \tag{4.22}$$

^{†456} [重要・基礎] 強調し続けているように、**全てにおいて第一法則が前提となる**. 言い換えれば**道具は第一法則だけ**といえる. 1つ目の等号の前提にあるものは何か. 第一法則らしきものは、もはや影を潜めたようにも思いかねないが、本当に第一法則を使っているのか. どこでどのように使ったのか. 注意深く振り返ることをすすめる.

^{†457} [重要] 「なぜ pV を mRT に書き替えるのか」の動機付けは極めて重要である. 一般に、 pV を T で微分できるはずがないからである. だからこそ、理想気体の状態方程式の助けを借りて、 mRT と書き改めることで、 T にどのように依存するのかをあぶり出したのである.

^{†458} [基礎] 「ここで初めて理想気体の仮定を持ち込んだ」と勘違いしそうになるが、それは誤りである. 1つ目の等号の段階で、すでに理想気体を仮定している(復習せよ).

^{†459} 成り立ちを理解することの方が重要であることはいうまでもないが、応用熱力学の最後まで、極めて強力かつ有用な道具となるからである. 高校物理でも“似たような式”を学んだことが思い起こされることからわかるように、一般常識にも属する.

^{†460} [指針] (4.21) だけを“なんとなく”眺めていると、熱力学第一法則とは無関係に思えるかもしれない. もしもそう感じてしまった者は、良い機会であるので、もう一度、出発点に立ち戻るべきである. 繰り返すが、**第一法則を出発点として考えれば後は枝葉にすぎない**. このように、頭の中に“構造型”の理解を伴った知識を構築できているかを、自己点検することをすすめる.

^{†461} [復習] 現時点で、準静的過程の微小仕事 $dW = p dV$ の導出過程を頭の中で再現できない者、紙に書き下せない者は、この機会にぜひ再導出してみよ. 逆に、これを当たり前のものとして理解できているレベルの者は、次のステップとして、この表式を使いこなすことに専念すべきである.

^{†462} (4.21) の両辺を質量 m で割っても、題意が導かれるが、それでは練習問題の体をなさない.

を導け. 本資料では, これを「比熱差の式」とよぶ^{†463}. c_P, c_V, R が, 等号で結ばれているとき, 本当に, 同じ次元なのかを, 常に確認すべきである^{†464}.

[意図] 導出過程を振り返れば, これも, 第一法則に他ならないことに気づく (本当か. 確かめよ)^{†465}.

§ 4.4 比熱比 κ

比熱比 (ratio of specific heats^{†466}) κ とは^{†467}, 定圧比熱 c_P を定容比熱 c_V で割ったものであり, つぎのように定義される (定義ゆえに要記憶)^{†468†469}:

$$\kappa \equiv \frac{c_P}{c_V} \quad (4.23)$$

§ 4.4.1 理想気体の比熱比

理想気体の比熱差の式 (16.29) を眺める. R も c_P も c_V も, 全て正值だから,

$$c_P = c_V + R \implies c_P > c_V \quad (4.24)$$

^{†463} [用語] Mayer (マイヤー) の式とよばれることもあるが (応用熱力学), そこまでは頻用されない. おそらくは, 「比熱の差は気体定数」なる意味の簡潔さゆえに, 用語を作るまでもないからではなかろうか (推測にすぎない). いずれにせよ, 式を見て意味が説明できれば, それでよい.

^{†464} [注意] 質量 m の有無に十分に注意せよ. このような地道な作業を軽視する者は, **左辺と右辺が等号で結ばれているにもかかわらず次元が一致しない**というありえない答案を提出する.

^{†465} [重要] 高校物理においては (おそらく) 第一法則とは無関係な公式として暗記していたであろう式に, **第一法則すなわち保存則という物理的意味を持ち込むことに成功した**のである.

^{†466} [英語] 比熱が複数個 (定圧比熱と定容比熱) なので, heat “s” である.

^{†467} [余談] 流体力学では, カッパ (kappa) ではなくガンマ (gamma) の小文字 γ を用いることが多い. ついでながら, 金川の専門は, 流体力学である.

^{†468} [ここまでは] 単なる定義ゆえに, 理想気体に限らない.

^{†469} [ついでながら] 熱容量 C [J/K] と比熱 c [J/(kg·K)] の間には, $C = mc$ なる関係があったのだから, $\kappa = C_P/m \times m/C_V = C_P/C_V$ と考えてもよい.

がわかる^{†470}. したがって, 理想気体の比熱比は, 気体の種類によらず, 常に, 1“より”大きい^{†471}:

$$\kappa \equiv \frac{c_P}{c_V} \stackrel{\text{第一法則?}}{=} \frac{c_V + R}{c_V} = 1 + \frac{R}{c_V} > 1 \quad (4.25)$$

そもそも, (16.29) は第一法則に基礎をおくものであった. その意味で, (16.29) を根拠とする式 (4.25) をも, 第一法則 (保存則) の一部と言及することすら可能だろう^{†472}.

問題 25. $\kappa > 1$ の根拠, すなわち (4.25) の不等号の成立の根拠を説明せよ.

§ 4.4.2 理想気体の比熱を計算する式

理想気体の比熱差の式 (16.29) に, 比熱比の定義 $c_P = \kappa c_V$ を代入すると,

$$\kappa c_V - c_V = c_V(\kappa - 1) = R \quad (4.26)$$

をうる. ここから, 速やかに, 理想気体の比熱を与える式が導かれる^{†473†474}:

$$c_V = \frac{R}{\kappa - 1}, \quad c_P = \kappa c_V = \frac{\kappa R}{\kappa - 1} \quad (4.28)$$

比熱比の値は, (理想) 気体の種類に依存する. “気体の物性値表” や Wikipedia をみれば, われわれが日頃接する理想気体に対する, 比熱比 κ と質量ベース気体定数 R の値が検索可能である^{†475}. それらを (4.28) に代入すれば, 知りたい理想気体の定圧比熱 c_P と定容比熱 c_V の値を自由自在に計算することができる.

^{†470} 決して, $c_P \geq c_V$ ではない. 等号付き不等号を用いた場合には得点を与えない (理由を考えよ).

^{†471} 決して, 1“以上”ではない (理由を考えよ).

^{†472} [重要] 奇妙かつ驚くべき事実だろう. もはや, 内部エネルギーも熱も仕事も跡形すらないのに, 第一法則が引き合いに出されるのである. これほどまでに, 全てが第一法則と密接に関係づけられるのである. これが, しつこいまでに, 第一法則と連呼してきた理由である.

^{†473} [指針] 計算問題を解く際に多用する. あっという間に導けるので, 覚える必要はない. しかし, 比較的簡潔な表式であるので, 保険の意味で記憶しておいてもよいだろう.

^{†474} [熱容量] (4.28) の両辺に質量 m をかけると, 熱容量を与える式をうる:

$$C_V = \frac{mR}{\kappa - 1}, \quad C_P = \frac{m\kappa R}{\kappa - 1} \quad (4.27)$$

^{†475} [指針] たとえ, 質量ベース気体定数 R の値が不明な状況下に対峙しても, 分子量 M とモルベース気体定数 R_0 の値も不明な状況はありえないので, (3.18) すなわち $R = R_0/M$ を介して, 容

しかしながら、いま自身が考えている系の質量 m は、物性値表に載っているはずもなく^{†476}、測ることも容易とはいえない^{†477}。その意味で、単位質量あたりで考えるべく、熱容量 C よりも比熱 (“比”熱容量) c の方が (すなわち (4.27) よりも (4.28) の方が) 良く使われる^{†478}。

問題 26. (4.28) を導け。比熱差の式 (16.29) を既知としてよい^{†479}。

§ 4.4.3 なぜ理想気体なのか

「問題が作りやすい」——ただそれだけの単純な理由といっても過言ではない。むしろ、理想気体の仮定が比較的多くの気体に適合することや、 $pV = mRT$ なる関数形が数学的に扱いやすいことも理由である。

注意しておきたいのは、液体や固体を問う出題にもかかわらず、理想気体でしか通用しない公式を用いた誤答案が (とくに応用熱力学で) 散見される点である。さらに、たとえ気体であっても、理想気体の仮定を許さない気体——実存気体 (real gas)——の場合も多い。誤答を防ぐためには、自身がおいている仮定を式変形の一行一行において丁寧に検討する以外に近道はない。

§ 4.5 練習問題

高校で暗記した $c_P - c_V = R$ までもが熱力学第一法則に他ならないことが示された。その意味で、あえて、以下の各問題がどの節に対応するかは示さない^{†480}。

熱力学第一法則を使うという大原則さえ忘れなければ、あとの道具は小手先の手段に過ぎず、解法も諸君の頭上に自ずと生成されるだろう。

易に計算できる:

$$c_V = \frac{R_0}{M(\kappa - 1)}, \quad c_P = \frac{\kappa R_0}{M(\kappa - 1)} \quad (4.29)$$

^{†476} [重要] 想像すればわかるだろう。たとえば、個々人の体重が google 検索できるはずがないし、空気の質量を測ることは困難である (水ならまだしも)。

^{†477} [補足] この意味で、(4.27) は質量 m を含むがゆえに、役立ちそうな公式とはいえない。

^{†478} [指針] ここまでの議論から明らかに、熱容量も比熱 (比熱容量) も式展開の処方箋は同一である。比熱とは単位質量あたりの熱容量であることを知っておくことだけで十分である。

^{†479} [指針] ここで振り返るべきことは、比熱差の式 (16.29) までもが、熱力学第一法則を出発点にしていることである (確かめよ)。やはり、第一法則が全てなのである。このように、無機質な知識群をむやみに増やすのではなく、知識同士を有機的につなげてほしい。すると、暗記することなど第一法則以外に何も無いことに、自ずと気づけるだろう。

^{†480} [指針] 暗記を要求していないのだから、何をすべきかは、もはや、自身で見抜けるはずである。

問題 27. 圧力 p , 絶対温度 T , 定容比熱 c_V , 質量 m の理想気体を考える. 容積を一定に保ちながら, Q の熱量を準静的に加えた. 過程が終わった後の温度および圧力をそれぞれ求めよ. 過程の前後で, 温度と圧力はそれぞれ増加するか減少するかも答えよ. [ヒントは脚注]^{†481}

問題 28. 20°C の空気 3 kg (理想気体) を, 圧力 0.1013 MPa のもとで定圧加熱すると, 容積が 2 倍となった^{†482†483}. 空気の定圧比熱を $1007\text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$, 質量ベース気体定数を $287\text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ とする.

- 1) 加熱後の絶対温度を求めよ.
- 2) 空気に加えられた熱量を求めよ.
- 3) 空気の定容比熱を計算せよ.
- 4) 内部エネルギーの変化を求めよ. 増加するか, 減少するかもあわせて答えよ^{†484}.
- 5) 空気が外界にした仕事を計算せよ.

問題 29. ある系が, 状態 A, 状態 B, 状態 C, 状態 D を経由して, 状態 A に戻った. 閉曲線 $A\rightarrow B\rightarrow C\rightarrow D\rightarrow A$ のことをサイクルとよぶこととする (§ 2.8). 状態 A における圧力, 容積, 温度を (p_A, V_A, T_A) とかき, 他の状態においてもこの添え字表記を用いる. いま, サイクルにおいて, $p_B = p_A$, $p_C = p_D = p_A/2$, $V_B = V_C = 3V_A$, $V_D = V_A$ にある. すなわち, 全ての状態が状態 A の状態量だけで表される状況を考える. 状態 A の状態量は全て既知とする^{†485†486}.

^{†481} まずは, 微小変化で考えて (なぜだろうか), 最後に積分する. 気体定数の情報がないことに注意せよ.

^{†482} [注意 (解き方)] 計算問題を解く際には, いきなり闇雲に数値を代入してはならない. まずは, 自身で記号を定義 (設定) して, 記号だけで式変形を行い, 一番最後に数値を代入し, 電卓を叩くべきである. 闇雲に数字ばかりが並んだ答案が多く見られる. いきなり数字を代入すると, 見直しはほぼ不可能となり, 自身が計算過程のどこで間違えたのかすら見失うこととなる. このような状態は, 「自分でも何がわからないのかすらわからない」という最大の致命傷に陥りかねない.

^{†483} [接頭辞] $k = 10^3$, $M = 10^6$ である.

^{†484} 闇雲に計算するのではなく, まずは, 増加するか減少するかを, 常識に照らし合わせてイメージしてから, 具体的な計算を行って, それと一致するか否かを確かめるとよいだろう.

^{†485} 本問題のように, 数値ではなく記号で問う場合は, 問題文において次元 (単位) は特段与えないし, 解答時に次元をつける必要もない. しかしながら, それでもなお, 等号前後の次元の一致を確かめる作業は怠ってはならない. そうすれば, 計算ミスの全ては限りなくゼロに収束する.

^{†486} [発展] 系として, 質量 m , 定容比熱 c_V の理想気体を仮定し, サイクルの 4 つの過程それぞれの仕事と熱を求め, サイクル全体の仕事と熱を計算せよ. その結果, 理想気体を仮定しても, 理想気体を仮定しなくとも, 結果が一致することを確認せよ. すなわち, サイクルの仕事と熱は, p_A と V_A だけで与えられることを確認せよ. 計算過程においては, Boyle–Charles の法則, および, 理想気体の内部エネルギーを与える式の助けを借りよ.

- 1) p - V 線図にサイクルの概形を描け.
- 2) 過程 $A \rightarrow B$, $B \rightarrow C$, $C \rightarrow D$, $D \rightarrow A$ で, 系が外界にした準静的仕事をそれぞれ求めよ.
- 3) このサイクルにおいて, 系が外界にした準静的な仕事を, (i) 計算によって求め, (ii) 幾何学的に求めて (i) との一致を示せ. [ヒント]^{†487}.
- 4) このサイクルにおいて, 系と外界の熱のやりとりを求めよ. 放熱か受熱かがわかるように答えよ.

問題 30. [発展] 質量 m , 質量ベース気体定数 R の理想気体が, 状態 1 (圧力 p_1 , 容積 V_1) から, 状態 2 (圧力 p_2 , 容積 V_2) まで, 一定温度^{†488} T_0 のまま準静的に膨張する. 過程 $1 \rightarrow 2$ において, 気体が外界からもらった熱 $Q_{1 \rightarrow 2}$ と, 気体が外界へする仕事 $W_{1 \rightarrow 2}$ は等しく

$$Q_{1 \rightarrow 2} = W_{1 \rightarrow 2} = mRT_0 \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = mRT_0 \ln \left(\frac{p_1}{p_2} \right) \quad (4.30)$$

で与えられる. これを示せ. [ヒント] Boyle の法則 (3.1) を用いる.

問題 31. [発展] 理想気体の準静的過程において成立する次式を導け.

$$d'Q = \frac{p c_P}{R} dV + \frac{V c_V}{R} dp \quad (4.31)$$

ここに, c_P と c_V はそれぞれ定圧比熱と定容比熱, R は質量ベース気体定数, p と V はそれぞれ圧力と容積, Q は系への入熱である.

[ヒント] もちろん第一法則を用いる. 脚注に処方箋を示した^{†489}.

^{†487} 状態 (点) を指定すれば, 状態量はただ一通りに定まる. いいかえれば, サイクルでは, 一周したときに, 状態量は不変であり, 状態量 “の変化” はゼロである. その一方で, 熱と仕事は, たとえ一周して同じ状態に戻ったとしても, ゼロではありえない.

^{†488} これを, 等温 (定温) 過程 (isothermal process) とよび, 次節で詳述する.

^{†489} 理想気体ならば, $pV = mRT$, $c_P - c_V = R$, $dU = mc_V dT$ が成立する.

§ 5 理想気体の等温過程と断熱過程

§ 4 まででは、定圧過程および定容過程(とくに § 2.7) を学んだが、これらと並んで重要な過程に、等温過程および断熱過程が挙げられる^{†490}.

§ 5.1 等温過程 (isothermal process)

等温過程とは、その名のとおり、**温度が一定**の過程である。しかし、日常的な直観の延長線上でとらえていると、**温度が一定とは熱の授受がないと勘違い**しそうになるので、注意を要する^{†491}.

もはや当たり前のように、準静的過程に対する熱力学第一法則を立てよう:

$$dU = d'Q - p dV \quad (2.30)$$

これまでの例から予測すると、どこかの項が消えてくれて、都合よく事が運ぶように感じる。しかしながら、現時点では、(2.30) をいくら眺めても、等温過程、すなわち、

$$dT = 0 \iff T = \text{const.} \quad (5.1)$$

を代入できそうな見通しは立たない^{†492}.

§ 5.1.1 理想気体の等温過程

理想気体を仮定するならば^{†493}、内部エネルギー U は、定容熱容量 C_V (ある

^{†490} [発展] 熱力学に現れる過程の多くは、**状態量の 1 つが一定値を取ると**考えてよい。定圧過程では p が、定容過程では V が、等温過程では T が、(可逆)断熱過程では S が、それぞれ一定である。これらの **4 種類の過程が重要**である。なお、 S はエントロピーとよばれる示量変数である。強度の p と T 、示量の V と S という意味で、対称性を意識しておくとういだろう。

^{†491} [注意] 繰り返すが、熱力学の用語——熱、内部エネルギー、温度——は、日常生活のイメージと切り離して認識せねばならない。力学における「仕事」と同様である。

^{†492} 数式 $d\clubsuit = 0$ を見たならば、**真っ先にどこかに代入したくなる**——これが自然な感情である。なぜならば、何らかの数式を、簡単にできる可能性を秘めるからである。単純化は、複雑怪奇な現象から、本質だけを抽出するという意味で、とくに工学応用上、有用極まりない。

^{†493} [考え方] いきなり仮定するのか、もう少しこの仮定なしで進めてはどうかなどと疑問に思うかもしれないし、一般性を保ちたくなる者もいるかもしれない。しかしながら、実は、理想気体はそこまで大胆な仮定ではない。この段階で仮定することで、理論展開が相当に前進することがわかるだろう。

いは定容比熱 c_V) を用いて

$$dU = C_V dT = mc_V dT \quad (5.2)$$

と書けた (式 (4.6)). いま, (5.1) の等温過程 ($dT = 0$) を考えるのだから,

$$dU = 0 \quad (U = \text{const.}) \quad (5.3)$$

をうる^{†494}. したがって, 「“理想気体”の“準静的”な“等温”過程においては, 内部エネルギーは一定値」である^{†495}.

第一法則 (2.30) に, 理想気体の等温過程の内部エネルギー (5.3) を代入すると,

$$d'Q = p dV = d'W \quad (5.4)$$

をうる. やはり, 両辺を熱平衡状態 1 から 2 まで定積分し, 有限量に変換しておこう:

$$Q_{1 \rightarrow 2} = \int_1^2 p dV = W_{1 \rightarrow 2} \quad (5.5)$$

したがって, 理想気体の準静的な等温過程では, 入熱量と系がする仕事は等しい (重要).

ここで, (5.2) に関連する事項を復習しておこう:

- (i) (5.2) は, 定容熱容量 C_V を含むがゆえに, 定容過程でしか適用できないと勘違いする者が多いが, それは明らかな誤りである. 事実, (5.2) は, 定容熱容量 C_V の定義 ($d'Q|_{V=\text{const.}} \equiv C_V dT$), および, 第一法則 ($d'Q|_{V=\text{const.}} = dU$) を組み合わせて出来上がっただけである. いくら (5.2) を眺めても, もはや, どこにも, $d'Q|_{V=\text{const.}}$ など含まないではないか^{†496}.
- (ii) (5.2) あるいはその積分 ($\Delta U = C_V \Delta T$) を見ると, 理想気体の内部エネルギーは絶対温度のみに依存することがわかる. すなわち,

$$U = f(T) \quad (5.6)$$

^{†494} [注意] $U = 0$ ではない. [ついでながら] もしも, 内部エネルギーがゼロならば, それは絶対零度 (absolute zero) を意味し, 分子の力学的エネルギーがゼロになる. すなわち, 全ての分子が運動をやめる. [本講義では] 絶対零度には立ち入らない.

^{†495} [考え方] いまさら “準静的” にまで振り返るのか——などと嫌になるかもしれない. しかしながら, 仮定を漏らさずにまとめることを習慣づけておけば, 後で見返したときに, どの公式を利用できるのか, 利用できないのかが一目瞭然となる.

^{†496} [重要 (基礎)] 同様の意味で, $dH = C_P dT$ は定圧過程に限らず適用できる (確かめよ).

のように書ける^{†497†498}. そもそも, 内部エネルギーとは, 系を構成する分子の力学的(とくに運動)エネルギーであった. 温度が高くなるにつれて, 分子の運動は活発となる^{†499}.

- (iii) 内部エネルギーと温度のどちらが“わかりやすい”だろうか. 温度に違いない^{†500}. だからこそ, (5.2)を用いて, **内部エネルギーを避けて温度を持ち込む**のである.

問題 32. “理想気体”の“準静的”な“等温”過程を考える. 第一法則から出発して, (5.2)(5.5)を導け.

§ 5.1.2 仕事と熱の積分計算

準静的仕事 $W_{1\rightarrow 2}$ を具体的に計算しよう. そもそも, 積分計算の困難の原因は, 圧力 p の具体形(関数形)が不明であること(p が V にどのように依存するか)にあった. しかし, いまは, すでに理想気体に限定しているのだから, **系の状態を定める理想気体の状態方程式(3.7)を具体的に課すことができる**:

$$p = \frac{mRT}{V} = f(V, T) = \underbrace{\tilde{f}(V)}_{\text{等温ゆえ}} \quad (5.7)$$

一般には, 2変数(V, T)が独立だけれども, いまは等温過程を考えているのだから, 温度 T 依存性が失われる. 最右辺の表現は, **1変数(容積 V)だけが独立**であることを教えてくれている.

準静的仕事を与える式(5.5)に状態方程式(5.7)を代入し, 積分計算を行うと,

^{†497} [発展] (16.10)はJouleの法則とよばれ, 実験的にも確認されている(応用熱力学では理論的に導く).

^{†498} (16.10)は, $C_V = dU/dT$ からも明らかである. なぜならば, $dU/dT = dU(T)/dT = C_V(T)$ だからである. よくみると, $U(T)$ であるし, $C_V(T)$ でもある. この意味で, 厳密には, **熱容量や比熱は温度依存性を有する**. しかし, 熱力学基礎の現時点では, 深入りする必要はない.

^{†499} 「内部エネルギー U が温度 T に依存」するイメージだけは, 頭の中に用意しておいてほしい. 本講義では, 内部エネルギーの気体分子運動論的な解釈を避けたので, 天下りの, あるいは, 現象論的(phenomenological)になることは致し方ない.

^{†500} **[最重要]** 内部エネルギーは, われわれ(理工系オタク)しか知らないが, **温度は老若男女誰でも知っている**からである. これが, **熱力学における「わかりやすくする操作」**である. 熱力学は, 内部エネルギーが理解できない学生であっても, 温度が理解済みの学生ならば, 許容してくれるという懐の広さを持つ力学といえる.

準静的な等温過程において理想気体ができる仕事が、一直線で求められる:

$$W_{1 \rightarrow 2} = \int_1^2 p \, dV = \int_1^2 \frac{mRT}{V} dV = \underbrace{mRT}_{\text{定数}} \int_1^2 \frac{dV}{V} = mRT [\ln V]_{V_1}^{V_2} = mRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \quad (5.8)$$

積分計算においては、質量 m と質量ベース気体定数 R はもちろんのこと、**温度 T も定数** (等温ゆえ) であることに注意を要する^{†501}.

容積 V で表現することを好まないのならば、圧力 p に書き換えることもたやすい^{†502}. つまりは、**圧力でも容積でも、求めやすい (測りやすい) 方を使えばよい**:

$$W_{1 \rightarrow 2} = mRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = mRT \ln \left(\frac{p_1}{p_2} \right) = p_1 V_1 \ln \left(\frac{p_1}{p_2} \right) = \dots \quad (5.9)$$

問題 33. 系が膨張するならば、系がする仕事は正值である。系が**圧縮されるならば、系がする仕事は負値 (系がされる仕事が正值)**となる。仕事の表式 (5.8) に基づいて、これらを確認せよ^{†503}.

問題 34. p - V 線図において、等温過程を与える曲線を**等温線**とよぶ。理想気体の等温線を描け。[ヒントと補足] つぎの Boyle の法則にしたがう曲線を描けばよい:

$$p = \frac{C}{V} \quad (5.10)$$

等温線は、任意定数 C の数だけ描くことができるので、**複数の本数を描くことこそ本質**である^{†504}。ただし、状態 1 の状態量が既知である場合^{†505}、任意定数を $C = p_1 V_1$

^{†501} [記号] 対数関数 \ln の底 (base) は、10 ではなく、Napier (ネイピア) 数 $e = 2.718\dots$ である。ただし、 \log を使う書物もあるし、分野によって慣習が異なるので注意を要する (残念ながら、数学、物理、工学のそれぞれで異なる傾向にある)。しかし、**重要なことは、記号 \log と \ln の区別よりも、むしろ、底が何かをその都度注視することだけであって、特段の困難はない。**

^{†502} Boyle の法則 (3.1) を用いる。しかし、もはや、Boyle の法則は Boyle-Charles の法則に集約されているので、**Boyle-Charles の法則を見て温度を一定とおく方が**、知識量は最小限で済む。

^{†503} [ヒント] 対数関数 (logarithmic function) の真数 (antilogarithmic) が、1 より大きくなるか否かに着目する。つまり、 V_2/V_1 を観察する。

^{†504} [数学基礎] たくさん描くことの意味を考察せよ。常微分方程式 (ordinary differential equation: ODE) の一般解 (general solution) に含む任意定数 (arbitrary constant) と、曲線群 (family of curves) の考え方と関連付けるとよい。

^{†505} **状態 1 すなわち “変化前” は既知 (定数) とみなす場合が多い。**

と定めることができたので^{†506}

$$p = \frac{p_1 V_1}{V} \quad (5.11)$$

と定めることができる^{†507}. このときは, 等温線の本数は**1本に限る**.

問題 35. (5.8)(5.9)を導け.

問題 36. 理想気体を, 温度一定のもとで準静的に加圧させ, $p_1 < p_2$ に至った.

- 1) (熱平衡) 状態 1 の容積 V_1 と状態 2 の容積 V_2 はどちらが大きいか. 理由も述べよ^{†508}.

[解] Boyle の法則より^{†509}, 圧力と容積は反比例するがゆえに, $p_1 < p_2$ ならば $V_1 > V_2$ である. **圧力が上昇するのだから容積は縮まる (高い圧力は圧縮を招く)** というイメージが対応する.

- 2) p - V 線図の中に, 状態 1, 状態 2, 過程 1→2 をそれぞれ明示せよ (概形でよい). 変化の方向を示す“**矢印**”も曲線中 (過程) に示せ^{†510†511}.

- 3) 系 (理想気体) は, どれだけの仕事をするか, されるか. どれだけの熱をもらうか, 捨てるか. 第一法則を根拠に計算せよ.

[ヒント] 等温圧縮ゆえに, 系は仕事をされて, された仕事の**全てを放熱**するイメージである. さもなければ, $\Delta U = 0$ とならない. **熱と仕事が等しいことが理想気体の等温過程の特徴**である. される仕事と放熱の量は, (5.8) に負号をつければよい. なお, 負号を対数関数の真数に吸収させてもよい^{†512}.

- 4) 仕事を表す領域 (面積) を, p - V 線図の中に明示せよ (概形でよい).

^{†506} 問題 10 の 3) を復習せよ.

^{†507} [常微分方程式] (5.11) は, 微分方程式でいうところの特 (殊) 解に対応し, ただ 1 本の曲線を描く.

^{†508} イメージと数式の両観点から考えることが望ましい.

^{†509} [補足] Boyle-Charles の法則を利用して, 等温変化ゆえに, 温度を消去してもよい. それよりもむしろ, Boyle の法則も, Boyle-Charles の法則も, **理想気体の場合に限定**されることに注意せよ.

^{†510} [重要注意 (試験対策)] グラフを描かせるときに, 全ての線と点の根拠を細かく問う (過去の試験問題参照). したがって, **たとえ図が正しく描けていても, 根拠が正当でなければ加点されない (実際ほとんどの答えは大きく減点される傾向にある)**. たとえば, 線 1 つとっても, 直線なのか曲線なのか, 曲線ならばなぜ曲線なのかを熱力学的に説明できねばならない.

^{†511} [重要 (誤答例)] 矢印 “→” を書き忘れて減点される例は多い. なぜ矢印が必須なのか. **状態 1 と状態 2 を単に結んでいるだけでは, 過程 1→2 なのか過程 2→1 なのか**が全く不明だからである.

^{†512} [解] 題意を踏まえれば, $p_1 V_1 \ln(p_2/p_1)$ や $p_1 V_1 \ln(V_1/V_2)$ 以外にない. $mRT \ln(p_2/p_1)$ では不可である. m も R も T も, 問題文に与えられていない—— すなわち不明かつ取得や計測すら困難な状況下に置かれている—— そのような題意だからである.

§ 5.2 断熱過程 (adiabatic process)^{†513}

外界と系の間で、熱の授受がない過程が^{†514†515†516}、断熱過程であって、次式で定義される:

$$d'Q = 0 \quad (\text{積分すると } \underbrace{Q_{1 \rightarrow 2} = 0}_{\text{定数ではない}}) \quad (5.12)$$

熱の出入りがないからといって、温度が一定 (等温) とイメージしてはならない。断熱過程では、温度は当たり前のように変化する^{†517}。

どのような過程に対しても、(準静的過程に対する) 第一法則を立てるという出発点に変わりはない^{†518}。すなわち、

$$dU = d'Q - p dV \quad (2.30)$$

(2.30) に (5.12) を代入すると、右辺第一項が消えて、一気に、数学的取扱いが簡単になる見通しが立つ:

$$dU = -p dV \quad (5.13)$$

ここまでは、理想気体に限らない^{†519}。

一見、(5.13) が変数分離形の微分方程式のように見えるかもしれない。しかし、

^{†513} ここからが、高校の熱力学では深入りしなかった箇所であろう。(可逆)断熱過程を等エントロピー過程 (isentropic process) とよぶこともある。用語「可逆」は後述。

^{†514} [補足] 系内部の摩擦による熱の発生も無視する。

^{†515} [例] 実現象としては空気中の音の伝播などが、工学応用としては熱機関における空気の急激な圧縮などが挙げられる。

^{†516} [工学応用] 大型のトラックや船舶に搭載される (あるいは発電用など)、大型かつ低速回転エンジンの Diesel (ディーゼル) サイクルが挙げられる。シリンダ内で、空気を約 30 atm まで断熱圧縮させて、空気の温度を 400 から 800 °C まで上昇させる。この高温高压の空気中に、重油 (heavy oil) や軽油 (light oil) などの燃料 (fuel) を噴射すると、**白ずと着火** (ignition) に至り、**燃焼** (combustion) を招くことができる。これは、空気の圧縮が、極めて短時間で行われるがゆえに、熱のやりとりが無視できる (断熱) ほどに速やかな過程であるとイメージして差し支えない。[参考] 小暮陽三, なっとくする演習・熱力学 (講談社, 1997); 山本春樹, 江頭 竜, 工業熱力学入門 (森北出版, 2013)。詳細は、熱工学 (2 年秋 C) にゆずる。

^{†517} [注意] 日常生活の先入観を引きずっていると、やはり、「断熱ならば温度は一定だろう」と勘違いに陥る。誤りである。温度は変わる。熱と温度に関する日常的感覚を捨てるべきである。

^{†518} [復習] そもそも、なぜ微分形で立てるのだろうか。後の式変形を見れば、微分形の恩恵がわかるだろう。

^{†519} [補足] 本当か。確かめよ。何を仮定したか、仮定しなかったか。

一旦ここで立ち止まるべきである。たしかに、例えば $p = 1$ ならば、変数分離形であるので、速やかに解けるが、そのような状況は限られている。

問題 37. 定圧 p_0 ならば、準静的な断熱過程 $1 \rightarrow 2$ で成立する微分方程式 (5.13) を解くことができる。一般解を求めよ。

[解] $U_2 + p_0 V_2 = U_1 + p_0 V_1 = C$ (C は任意定数)。あるいは、 $\Delta U + p_0 \Delta V = 0$ (任意定数は、状態 1 から 2 への変化を与える差分記号 Δ の中に含む)。ここに、添え字 1 は状態 1 すなわち既知の定数 (初期条件)、添え字 2 は状態 2 すなわち求めるべき未知変数とみなす。

§ 5.2.1 変数分離形の微分方程式への帰着

微分方程式 (5.13) は、このままの形では解くことはできない^{†520}。なぜならば、 p の関数形がわからないから、**3 つもの変数 (U, p, V) を抱え込んでしまっているから**である^{†521†522}。したがって、微分方程式 (5.13) の解に迫るには^{†523}、変数を削減

^{†520} [常微分方程式] 変数分離形の微分方程式、および、完全形の微分方程式 (完全微分方程式) の復習が望ましい。なお、**熱力学は完全微分方程式に支配される** (応用熱力学)。

^{†521} [重要 (数学基礎)] これは、微分方程式

$$dy = z dx \quad (5.14)$$

を解けというに等しい。無茶ではないか (考えよ)。 z が何者か、**そもそも (x, y) に依存するの**かすらわからないからである。もし、この微分方程式の解に興味があるのならば、少なくとも、

$$dy = z(x, y) dx \quad (5.15)$$

とみなさねばならない。その上で、 $z(x, y)$ の**具体的な関数形**を定めねばならない。たとえば、 $z(x, y) = xy$ とおけるとき、

$$dy = xy dx \quad (5.16)$$

と変形できて、変数分離形 (variable separable) の微分方程式の解を求める問題に帰着する。

[基礎] この微分方程式の一般解を求めよ。

^{†522} ^{†521} のような思考プロセスを経て、はじめて、理解とよぶに値する。微分方程式が解けるといっても、それが、初等的な微積分の計算で完結するだけのものならば、大学受験からの進歩は、無機質な公式群が増えた程度に過ぎない。たとえ単位を取得できても、後に残らないだろう。

^{†523} [常微分方程式] 微分方程式の解を求めることを、微分方程式を「解く」という。これを当たり前と軽視すべきではない。工業や工学の場でも、コンピュータ (計算機) で “微分方程式を (近似的に) 解く” というからである。

[基礎] 微分方程式の解は、一般解 (general solution)、特殊解 (特解; particular solution)、特異解 (singular solution) の 3 通りに分類される。あるいは、初期値問題 (initial value problem) の解や、境界値問題 (boundary value problem) の解、さらに、これらの組み合わせである “初期値境界値問題” の解といった分類は、数値解析の分野 (近似解を求める分野) においてもよく使われる。[ただし] 熱力学では、(基本的には) 微分方程式を解くことにも、微分方程式の解にも、大きな興味は寄せないといってよい。

せねばならない。

その一例として、理想気体を仮定するならば^{†524}、左辺の内部エネルギーは、

$$dU = mc_V dT \quad (5.2)$$

と書けた^{†525†526}。繰り返すが、内部エネルギー U のようなわかりにくい量など消してしまい、わかりやすい絶対温度 T に置き換える戦略をとる^{†527}。

いっぽう、右辺の圧力 p は、状態方程式より

$$p = \frac{mRT}{V} = p(V, T) \quad (5.18)$$

とかける。これらを、第一法則 (5.13) に代入すると、

$$c_V dT = -\frac{RT}{V} dV \quad (5.19)$$

となった。これは、 V と T という 2 つの変数を分離する、変数分離形の微分方程式であって、その一般解を導くことは容易である^{†528}。

^{†524} [考え方] 理想気体の仮定をおく動機は、第一に、簡単化のためである。第二に、室温の空気などのわれわれに身近な気体の多くが、理想気体の仮定の守備範囲にあることも理由である。

^{†525} [重要] 定容比熱 c_V が含まれているからといって、定容とは限らなかった。定容でなくとも使えた。ただし、 $d'Q|_V$ が含まれていれば、定容に限定されてしまう (強調済)。

^{†526} [考え方・重要] これを代入すると、

$$mc_V dT = -p dV \quad (5.17)$$

なる微分方程式をうるが、相変わらず 3 変数 (p, V, T) を含むので、まだ解けない。しかし、理想気体の状態方程式を思い返せば、 p を $p(V, T)$ とみなし、その具体形をも指定することは可能そうに思える。解けそうな気がしてきた。

^{†527} [重要] 内部エネルギーは理工系オタクしか知らないが、温度は一般市民でも知っている。だからこそ、わかりやすい温度におきかえるのである。なお、 $U = f(T)$ のイメージを持っておくべきである。

^{†528} [数学] こう言われて理解できないならば、常微分方程式の全てを総復習せねば致命傷に至るだろう。

§ 5.2.2 理想気体の断熱過程の状態方程式 (Poisson の状態方程式)

熱平衡状態 1 から状態 2 まで、定積分しよう^{†529†530}:

$$\int_1^2 \frac{dT}{T} = - \int_1^2 \frac{R}{c_V} \frac{dV}{V} \quad (5.20)$$

定容比熱 c_V と気体定数 R は、定数ゆえに、積分記号の外に出る。定積分結果は

$$\ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{R}{c_V} \ln \frac{V_2}{V_1} = 0 \quad (5.21)$$

対数関数の諸公式を援用して^{†531}、少し変形すると次式をうる:

$$\ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{R/c_V} = 0 \quad (5.22)$$

ここで、 $c_P - c_V = R$ を思い返して^{†532}、指数 R/c_V を便宜上書き換えておく^{†533}:

$$\frac{R}{c_V} = \frac{c_P - c_V}{c_V} = \kappa - 1 \quad (5.23)$$

その動機は明白である。 R と c_V という 2 つよりも、**比熱比 $\kappa (= c_P/c_V)$** というたった 1 つで表現した方が簡便だからである。決して、何となくの式変形ではない^{†534}。

^{†529} [数学] 定積分 (definite integral) ではなく、不定積分 (indefinite integral) でもよい。事実、変数分離形の微分方程式は、不定積分によって任意定数を持ち込むことが多いものと見受けられる。しかしながら、**定積分であっても、状態量 2 を変数と、状態量 1 を定数とみなせば同義である。**繰り返すが、熱力学では、微分方程式に対するアプローチが少し特殊である。**状態 1 から状態 2 に至る過程 1→2 に沿った積分**というイメージが重要である。

^{†530} [数学] 不定積分ならば積分定数 (任意定数: arbitrary constant) が現れるが、いまは**定積分なので任意定数は含まない**。「“1 階”の変数分離形常微分方程式の解ならば、“1 つ”の任意定数を含むのではないのか」と反論するかもしれない。 (V_2, T_2) が求めるべき未知変数で、 (V_1, T_1) が**既知の任意定数**であると捉えればよい。定積分の出発点に含まれていたのである (†529 に関連)。

^{†531} [数学] 諸公式 $\ln A + \ln B = \ln AB$, $\ln A - \ln B = \ln(A/B)$, $a \ln C = \ln C^a$ を用いた。なお、本資料では、 \ln の底は e とする。

^{†532} [重要] $R = c_P - c_V$ の出発点は、準静的第一法則にあった (確かめよ)。このように、**全ての出発点が第一法則にあることを、常に遡って理解すべきである。**なぜならば、**第一法則以外を覚える必要がないことに自分の力だけで気づけるからである。**

^{†533} [補足] もちろん、積分前に書き換えてもよい。

^{†534} [補足] 逆にいえば、単にそれだけの理由でしかないのが、別に、 κ にまとめなくともよい。指数が極めて煩雑になることは避けられないが。

(5.23) を (5.22) に適用すると、理想気体の断熱過程の状態方程式をうる^{†535}:

$$\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\kappa-1} \left(\frac{T_2}{T_1}\right) = e^0 = 1 \quad (5.24)$$

状態 1 や状態 2 に限らない一般の (任意の) 状態に対しては、次の表現をうる^{†536}:

$$\underbrace{T_1 V_1^{\kappa-1}}_{\text{状態 1}} \underbrace{=}_{\text{過程 1} \rightarrow \text{2}} \underbrace{T_2 V_2^{\kappa-1}}_{\text{状態 2}} = \dots = TV^{\kappa-1} = \text{const.} \quad (5.25)$$

最左辺 (状態 1) は変化前の状態 (既知定数)、右辺 (状態 2, 3, ...) は変化後の任意の状態 (未知変数) と解釈しよう^{†537}. 最右辺の「定数」は、任意の状態 (V, T) のひとつ手前の状態量を既知とみなした表現である. ここまでの計算で、添え字や対数関数の扱いには細心の注意を払うべきである^{†538}.

さて、理想気体の状態方程式 $pV = mRT (= g(T))$ を代入すれば^{†539}, T と V による表現だけでなく、ほかの表式を作ることができる:

(i) (T, V) 表記——導いたばかりである:

$$TV^{\kappa-1} = \text{const.} \quad (5.26)$$

(ii) (p, T) 表記——(5.26) に $V = mRT/p$ を代入して、容積 V のかわりに圧力 p を持ち込む:

$$T^\kappa p^{1-\kappa} = \text{const.} \quad (5.27)$$

^{†535} [用語] Poisson (ポアソン) の状態方程式とよばれることもある.

^{†536} 最左辺は、(5.24) 右辺の 1 に状態量 1 を掛けただけである.

^{†537} [重要] 添え字 1 と 2 を見て、 V_1 と V_2 が並列あるいは同種の記号と思っはならない. 1 は既知の状態である. 1 から出発して、未知の状態 2 を探ることこそが、熱力学の数式の独特極まらない物理的解釈なのである. このように、熱力学の数式には独特の眺め方があって、それは他の力学と比べて特異的であるがゆえに、慣れるまでには時間がかかる. 単なる等式と思って眺めていると (あるいは物理を数学と同一視していると)、やがて痛い目を見ることとなる.

^{†538} 言うまでもなく、本資料通りの計算方法をとる必要はない. とくに、対数関数の演算においては、計算ミス避けづらいため、自身のやりやすい方法で導くべきである. [さらに] 定積分ではなく、不定積分でもよい. その方が、微分方程式の一般解——任意定数をわかりやすい形で含む——という観点から受け入れやすいかもしれない.

^{†539} [補足] あるいは、Boyle-Charles の法則 $pV/T = \text{const.}$ を代入してもよい.

(iii) (p, V) 表記——同様に, $T = pV/(mR)$ を代入して圧力と容積だけで表現する^{†540†541}:

$$pV^\kappa = \text{const.} \quad (5.30)$$

(5.26)–(5.30) の右辺の“定数”には, 定数 m や R が複雑に含まれている. しかし, その具体形が重要なのではなく, **定数であること**だけに注意を払えばよい. また, “普通の”理想気体の状態方程式は3変数(3つの状態量)からなるが, (5.26)(5.27)(5.30) は**2変数**からなる点, すなわち, **断熱という仮定が1つの変数の削減**を招いた点が最重要である^{†542}:

つまり, $\frac{pV}{T} = \text{const.}$ が, $pV^\kappa = \text{const.}$ に簡単化された.

問題 38. “準静的”過程に対する熱力学第一法則に, Boyle–Charles の法則 (理想気体の状態方程式) を組み合わせて, “断熱”過程における, “理想気体”の状態方程式の3通りの表式 (5.26)(5.27)(5.30) を導け.

問題 39. 数式を用いて以下を示せ: (i) 温度が T_1 のときに容積 V_1 を占める**理想気体**を, **断熱的に**, 体積が V_2 となるまで準静的に**膨張**させると, 温度は**低下**する. (ii) 圧力が p_1 のときに容積 V_1 を占める理想気体を, 断熱的に, 体積が V_2 となるまで準静的に**圧縮**させると, 圧力は**上昇**する.

[ヒント] (5.26)(5.30) を使う. $p_1V_1^\kappa = p_2V_2^\kappa$ と書き直すとよい.

^{†540} この形は, 対称性の観点から興味深い. なぜなら, 等温過程に対する Boyle の法則

$$pV = \text{const.} = p_1V_1 = p_2V_2 = \dots \quad (5.28)$$

に対して, 断熱過程の場合は, **容積の指数に単に κ が付いただけ**だからである:

$$pV^\kappa = \text{const.} = p_1V_1^\kappa = p_2V_2^\kappa = \dots \quad (5.29)$$

^{†541} mR を使わずとも (すなわち状態方程式を使わずとも), $T = pV \times (\text{定数})$ なる Boyle–Charles の法則を代入してもよい. いま, 右辺は“定数”という曖昧なものだから, あえて具体的な mR よりも曖昧な“定数”を使ってもよいという意味である. なお, (5.27) から出発して導いてもよい.

^{†542} [微積分] いいかえれば, 普通の状態方程式は2変数が独立 (2変数関数) であるが, (5.26)–(5.30) は**独立なのは1変数**だけ, すなわち, **ある変数ともう片方の変数は1対1対応である (1変数関数)**. これを注意深く確認せよ.

§ 5.2.3 断熱仕事の計算

断熱過程の微分方程式を解いたことで、全て解決したと安心してはならない。まだ、実用上**重要な仕事の計算**が残されている^{†543}。

ここからの計算はやや煩雑である^{†544}。第一法則 (5.13) を積分して^{†545},

$$W_{1\rightarrow 2} = -\Delta U = U_1 - U_2 \quad (5.31)$$

をうるが^{†546}、その一方で、 $W_{1\rightarrow 2}$ は準静的仕事なのだから

$$W_{1\rightarrow 2} = \int_1^2 p dV \quad (5.33)$$

なる定積分からも計算できる。どちらから求めるかは人それぞれであるが、本文では前者 (5.31) から計算し、後者からの計算は問題 41 にゆずる^{†547}。

理想気体の断熱過程においては、**内部エネルギー (の負の) 変化 $-\Delta U = U_1 - U_2$ と、系がする仕事 $W_{1\rightarrow 2}$ は等しかった**^{†548†549}。準静的仕事 $W_{1\rightarrow 2}$ さえ計算できれば、第一法則 (5.31) を介して内部エネルギー変化 ΔU も知れるのだから^{†550}、われわれがすべきことは、仕事の計算のみとなった。

これを実行する。仕事の積分計算に頼るのではなく、内部エネルギーの変化側

^{†543} 前節で行ったのは、単に、状態量同士の関数関係 (状態方程式) の議論でしかない。したがって、**過程は計算していない** (本当か。確かめよ)。過程依存量の**仕事や熱を求めることこそが真に重要な**のである。

^{†544} [指針] 一つの山場である。方針を明確にして式変形を行う必要がある。複数回、自身の手で導いておくべきである。

^{†545} [復習] そもそも、なぜ積分するのであったかを振り返る。**数学的基礎が確立している微分形で議論しておく、最後に積分することで、応用上有用な有限量を作る戦略**であった。

^{†546} [復習 (基礎)] 念のため、右辺の諸表現を補足しておく：

$$-\Delta U = -(U_2 - U_1) = -\int_1^2 dU = \int_2^1 dU \quad (5.32)$$

[このように] **自由自在に書き換えができるようにしておく**。積分記号と微分記号への注意、有限と微小の区別への注意を要する。

^{†547} どちらかといえば、前者はスマートな方法で、後者は力任せの方法といえるだろう。金川は後者を好む。

^{†548} [注意] 負号に注意せよ。する仕事とされる仕事も区別せよ。

^{†549} [復習] 断熱ゆえに熱の出入りはない (慣れるまでは、当たり前と思わず意識すべきである)。

^{†550} 内部エネルギーではなく、内部エネルギー **“変化”**である (理由を考えよ)。

から、代数的に計算する:

$$W_{1 \rightarrow 2} = U_1 - U_2 = mc_V(T_1 - T_2) = \frac{c_V}{R}(p_1V_1 - p_2V_2) = \frac{1}{\kappa - 1}(p_1V_1 - p_2V_2) \quad (5.34)$$

ここで一休止する. 2つ目の等号は, 理想気体ならでの内部エネルギーの状態方程式 (5.2) に頼った^{†551}. 3つ目の等号は, 理想気体の状態方程式 $T = pV/(mR)$ を状態1と状態2のそれぞれに代入したのだが, なぜだろうか. **気体の質量 m を求めること (代入すること) は容易ではないから消したのである**^{†552}. 4つ目の等号では, $R = c_P - c_V$ と比熱比 κ の定義式を用いて, 係数を κ で整えた.

続きを実行する. p_1V_1 で括ったのちに, Poisson の状態方程式 (5.30) を代入すると, 3通りの表式をうる^{†553}:

$$W_{1 \rightarrow 2} = \underbrace{\frac{p_1V_1}{\kappa - 1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\kappa - 1} \right]}_{\text{容積表現}} = \underbrace{\frac{p_1V_1}{\kappa - 1} \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right)}_{\text{温度表現}} = \underbrace{\frac{p_1V_1}{\kappa - 1} \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{(\kappa - 1)/\kappa} \right]}_{\text{圧力表現}} \quad (5.35)$$

「最後に比率で表したのはなぜか」とは, 重要な疑問である. 応用上は, 体積を2倍, 圧力を1/3のように, **比率だけが判明することが多いから**^{†554}, 便利なのである. 容積比 V_1/V_2 , 温度比 T_1/T_2 , 圧力比 p_1/p_2 の3通りで網羅的に整備しておけば, 必要に応じて, 求められている応用に即した形を援用できる^{†555}. (5.35) の3表現は, すぐさま変形できるので^{†556}, 網羅的に記憶する必要はない.

^{†551} [復習] 有限量の表式を思い返しておく: $\Delta U = mc_V \Delta T$. [なお] 状態方程式と書いたが, 第一法則をも含んでいることに注意せよ.

^{†552} [考え方] 教室の空気の質量を求めることは容易か. 困難だろう. **固体や液体と違って, 気体の質量を知る (測る) ことは容易ではない**. だから, 避けるのである. もちろん, 質量や温度の入手 (計測) が容易な場合は, m を消すことなく, それらの値に頼ればよい. このように, **いくつかの解法と逃げ道があるのが, 熱力学の特長**なのである.

^{†553} 指数関数の扱いがやや煩雑なので, この形に拘らなくともよい. たとえば, 左辺1つ目は以下の形でもよい ($\kappa > 1$ を考慮して, 分母が正になるようにしておくで見やすい): $\frac{p_1V_1}{\kappa - 1} \left[1 - \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{1 - \kappa} \right]$

^{†554} [考え方] 熱力学に限らず, 何かの度合を表現するためには, 比率 (ratio), すなわち無次元数 (nondimensional number) が便利である. これまでの演習問題からもわかるだろう. なお, 比熱比 (既習) は無次元数の1つである.

^{†555} [応用] 内燃機関 (自動車のエンジン) では, 圧力比がよく用いられる.

^{†556} たとえば, 容積表現から圧力表現を得るためには, $p_1/p_2 = (V_2/V_1)^\kappa$ を代入すればよい.

(5.35) の左辺 1 つ目において、未知 (変化後)なのは V_2 だけである^{†557}。できる限り、既知の状態 1 の変数 p_1 と V_1 で表現しようと工夫しているのである。

問題 40. (5.34)(5.35) をそれぞれ導け。

問題 41. (5.35) を、内部エネルギーの状態方程式 (5.2) に頼ることなく、断熱過程の理想気体の状態方程式の圧力と容積による表現 (5.30) を代入することで導け^{†558}。
[誤答!!] 等温過程の場合と同様に、理想気体の状態方程式を代入して、

$$W_{1 \rightarrow 2} = \int_1^2 p dV = \int_1^2 \underbrace{\frac{mRT}{V}}_{\text{積分不可能!!}} dV = \int_1^2 p(V, T) dV = \dots \quad (5.36)$$

としてはならない。これは決して、**数学的にも物理的にも誤りではないが、これ以上積分を続けることができないがゆえに、熱力学的には不適切な**のである^{†559}。

[方針と解] だからこそ、導いたばかりの (5.30) が有用となる。この右辺の定数を、状態量 1 を用いて表現する^{†560}：

$$pV^\kappa = p_1 V_1^\kappa (= \text{const.}) \quad (5.37)$$

これで、 p は V の 1 変数関数 $p(V)$ となったので、積分計算が原理的に可能となった。これを仕事に代入して計算を進めれば、次式をうる：

$$\begin{aligned} W_{1 \rightarrow 2} &= \int_1^2 p dV = \int_1^2 p(V) dV = \int_1^2 p_1 V_1^\kappa V^{-\kappa} dV = p_1 V_1^\kappa \int_1^2 V^{-\kappa} dV \\ &= \frac{p_1 V_1^\kappa}{1 - \kappa} [V^{1-\kappa}]_{V_1}^{V_2} = \frac{p_1 V_1}{1 - \kappa} \left[\left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{1-\kappa} - 1 \right] \end{aligned} \quad (5.38)$$

これは (5.35) 最右辺と等しい (大括弧内がわずかに異なるが、一致を確かめよ)。

^{†557} 比熱比 κ は定数 (物性値)、 p_1 と V_1 は変化前の状態 1 ゆえに既知、未知なのは変化後の状態 2、すなわち、 V_2 だけ (たった 1 つ) であると捉える。

^{†558} この方が力づくであり、用いる公式が少ないが、計算量はわずかに多い。熱力学第一法則に、理想気体の状態方程式 (Boyle–Charles の法則や断熱過程の状態方程式 (5.26)(5.27)(5.30) など) を組み合わせることで、理想気体の準静的断熱仕事 (5.35) を導くことができるならば、**導出方法はむろん問題ではない**。

^{†559} 重積分ならば可能であるが、いまは 1 変数 V による積分である。もっといえば、 T がどのように V に依存するかわからないので、これ以上の計算が不可能なのである。

^{†560} 理想気体の状態方程式 (Boyle–Charles の法則) $pV/T = p_1 V_1/T_1$ ではなくて、理想気体の断熱過程の状態方程式 $pV^\kappa = p_1 V_1^\kappa$ を用いればよい。ここに、 p と V はともに**変数**であるが、 p_1 と V_1 はともに**定数**であることに注意を要する。

[補足] このように、別の手法へといくつかの逃げ道が用意されているのが熱力学の特長である^{†561}。時として、真っ向勝負を避けることが許されるのである。これらは、式変形よりも重要なことといえる。

問題 42. 理想気体の準静的な断熱過程 1→2 における内部エネルギー変化 $U_2 - U_1$ を求めよ。断熱仕事 (5.35) を用いてよい。[解] 第一法則より、 $\Delta U = U_2 - U_1 = -W_{1 \rightarrow 2}$ 。

§ 5.3 等温線と断熱線の比較

p - V 線図において^{†562}、等温過程を表す曲線を等温線、断熱過程を表す曲線を断熱線とそれぞれよぶ。等温線の傾きよりも断熱線の傾きの方が急となる。

§ 5.3.1 等温線の傾き

理想気体の状態方程式は、等温過程においては、Boyle の法則に他ならない。次式が等温線という“曲線”を記述する^{†563}：

$$p(V) = \frac{C}{V} = CV^{-1} \quad (5.39)$$

ここに、 C は任意定数であって^{†564}、任意の熱平衡状態の状態量を用いて、

$$C = pV = p_1 V_1 \underbrace{=} p_2 V_2 = \dots \quad (5.40)$$

過程 1→2

^{†561} [考え方] いつ、何が測定できるかはわからないから、その時のために備えておくべきである。その意味で、多様な表式に変形しているのである。

^{†562} [注意] 例年、 V - p 線図を描いてしまう者が一定数いる。もちろん、グラフの軸に何をとりかは個人の勝手であって、たとえば縦軸に p ではなく V を選んだグラフは、決して非難されるものではない。しかしながら、 V - p 線図を描いてしまうと、仕事の幾何学的計算という p - V 線図の最大の効用において、何ら威力を発揮しないこと、うまくゆかないことに気づくはずである。何らかの意図や利点に即して V - p 線図を描いているのならば理解できるが、もしもそうでないならば(単なるうろ覚えや深い考えがないのならば)、「縦軸に p を、横軸に V をとる」と覚えてしまう方がダメージは少ない。むしろ、なぜ縦軸に p をとるのか、なぜ横軸に V をとるのかの意義と利点を理解した上で覚えるべきである。その意味で、深い考えもなく、受動的に縦軸に p を、横軸に V をとっているだけの者がいるならば、それは V - p 線図を描いている者と同レベルであって、 p - V 線図の意義を見直すべきである。

^{†563} [重要 (誤記あり)] “直線”ではなく“曲線”である。なぜならば、関数形が反比例だからである。実際に描いてみよ。

^{†564} C の任意性ゆえに、 p - V 線図を無数の等温線で埋め尽くすことができる(微分方程式の解と曲線群の議論と対応づけられる)。

などを書くことが可能である^{†565†566}.

いっぽう、傾きは^{†567}、以下のように計算される:

$$\frac{dp}{dV} = \frac{d}{dV} CV^{-1} = \underbrace{-CV^{-2}}_{C=pV \text{ を代入}} = -\frac{p}{V} \quad (5.41)$$

このように、任意定数を消去し、傾きを状態量だけで表現することが重要である^{†568}.

§ 5.3.2 断熱線の傾き

計算の処方箋は何ら変わらない。理想気体の断熱過程の状態方程式は、

$$p(V) = \frac{D}{V^\kappa} = DV^{-\kappa} \quad (5.42)$$

であったが、断熱過程の任意定数 D は等温過程の任意定数 C とは異なり^{†569},

$$D = pV^\kappa = p_1 V_1^\kappa = p_2 V_2^\kappa = \dots \quad (5.43)$$

とかけるがゆえに、断熱線の傾きは次のように導かれる:

$$\frac{dp}{dV} = -D\kappa V^{-\kappa-1} = -pV^\kappa \kappa V^{-\kappa-1} = -\frac{\kappa p}{V} \quad (5.44)$$

等温線と同じく、断熱線も直線ではなくて曲線である (理由を考えよ).

^{†565} Boyle-Charles の法則より、 pV/T が一定であるが、 T も一定である。ゆえに、 T も任意定数 C の中に吸収される。これは、Boyle の法則が Boyle-Charles の法則の一部であることと等価である。

^{†566} [考え方] もちろん、これ以外の形を用いてもよい。理想気体の状態方程式の表式は無数にあるから (状態量が無数にあるから) である。自身が一番便利と考える形を用いれば、あるいは、変形すればよいだけのことである。いまの場合、 p の V 導関数 (変化率) に興味があるのだから (p - V 線図を考えるのだから)、気体定数や温度を含まない形を望むのが自然であろう。

^{†567} [注意] $y = x^2$ なる関数を例示する。本資料でいうところの傾きとは、導関数 $dy/dx = 2x$ を指す。決して、 $y/x (= x)$ ではない。この例の場合、そもそも等しくないのよよいのだが、たとえば、 $y = x$ の場合には、たまたま、 $dy/dx = y/x = 1$ と等しくなってしまうので、注意を要する。

^{†568} 等温線と断熱線の比較において、任意定数を含めてはならない。理由はすぐ先にわかる。

^{†569} [注意 (誤答多数)] 等温と断熱は異なる過程である。ゆえに、同じ任意定数を用いては元も子もない。しかしながら、例年、 $pV = C$ と $pV^\kappa = C$ のように同じ記号を使う者が一定数見受けられる。 C と D を区別せねばならない。当たり前のこととはいえ、初学者が陥りやすい罠であるのであるので、軽視すべきではない。もし、ここで注意喚起されなければ、この誤答を自身が回避できていたか、などを検討することをすすめる。これは、「任意定数」の意味をはき違えた者の誤答であるが、この誤答に限らず、諸君は、そもそも「任意定数とは何か」を正確に理解できているだろうか。深く考えたことすらなかったのではないか。

注意すべきは、圧力 p も容積 V も、もちろん正值であるが、傾き dp/dV は等温と断熱の両過程において負値をとることにある。

§ 5.3.3 断熱線の傾きの方が急——断熱過程とエネルギーの有効利用

(5.41)(5.44) の差異は比熱比 κ の有無だけである。その簡潔さゆえに、これだけを根拠に、安直に傾きを比較したくなるのは自然な感情といえるが、もちろんナンセンスである。なぜならば、右辺の p も V も変数であって、縦横無尽にその値を変えるからである。

そこで、 p - V 線図内の1点、すなわち“定数”として、ある熱平衡状態0の状態量 p_0 と V_0 を考えてみる。これらを(5.41)(5.44)に代入し、その絶対値をとると^{†570},

$$\underbrace{\frac{p_0}{V_0}}_{\text{等温}} < \underbrace{\frac{\kappa p_0}{V_0}}_{\text{断熱}} \quad (5.45)$$

なる大小関係がわかる。なぜか。(4.25) すなわち比熱比 $\kappa > 1$ を用いたのである^{†571}。したがって、等温線よりも断熱線の傾きの方が急と結論づけられる^{†572}。

問題 43. 熱平衡状態1(圧力 p_1 , 容積 V_1)にある理想気体を、熱平衡状態2(容積 V_2)まで、準静的に膨張させる方策として、等温膨張と断熱膨張の2通りを考える。つぎの諸量を、断熱と等温の2通りに対してそれぞれ計算し、断熱と等温での大きさを比較せよ: (i) 状態2の圧力 p_2 , (ii) 気体が行う仕事 $W_{1 \rightarrow 2}$, (iii) 内部エネルギーの変化 $U_2 - U_1$, (iv) 気体への入熱 $Q_{1 \rightarrow 2}$ 。

[ヒントと出題意図] p - V 線図に等温線と断熱線を描き、両過程での仕事と熱の大きさを正負も含めて比較する。第一法則に基づいて、理想気体の状態方程式(理想気体の断熱過程の状態方程式も含む)の助けを借りながら、1つ1つを丁寧に調べる。

^{†570} 絶対値をとったのは、単に負号を考慮するのが面倒だからであって、もちろん負号付きのまま比較してもよい。関数形を見れば、等温線も断熱線も傾きが負であることは容易にわかるだろう。

^{†571} [復習] $\kappa > 1$ に対する意識がまだ浅いかもかもしれないが、根拠をすぐさま説明できるようにすべきである。事細かに覚えておかずとも、定義 $\kappa = c_P/c_V$ と $c_P = c_V + R$ だけから、速やかに再現される(比熱も気体定数も正だからである)。

^{†572} この事実を、Carnot サイクルや理論最大熱効率(応用熱力学)を学ぶ上で活用する。

[略解] (i) 等温の方が高圧^{†573}. (ii) 等温の方が大きい^{†574†575†576}. (iii) 等温はゼロ. 断熱は減少 ($U_1 > U_2$) する^{†577}. (iv) 断熱はゼロ. 等温は, する仕事と同じだけの熱を外界から受け取る^{†578}.

§ 5.4 注意: 断熱と等温は同値ではない

理想気体の熱容量の定義式

$$d'Q = CdT \quad (5.46)$$

において, 等温過程の定義式 $dT = 0$ を代入すると, 右辺がゼロとなるがゆえに,

$$d'Q = 0 \quad (5.47)$$

が得られる. すなわち, 「等温過程ならば断熱過程」であるかのような奇妙な結果が得られる.

これは誤りである. しかし, その理由に踏み込むことは困難であるので, 本資料では, これが誤りであるという事実のみを述べるに留める.

^{†573} p - V 線図に, 等温線と断熱線を描き, 傾きに注目する. 比熱比の性質 $\kappa > 1$ を思い返す.

^{†574} 仕事を与える領域の大きさを眺める. 膨張ゆえに, 仕事を“する”.

^{†575} [重要] 同じ容積を膨張させたいときに, 等温よりも断熱的に膨張させる方が仕事が少ないこと, エネルギーの損失を減らす (エネルギーを有効に使う) という意味において, 応用上極めて重要な性質である. 実際に, Carnot サイクル (応用熱力学) において, 早速この性質が多用される.

^{†576} [例] 音は空気中を断熱的に伝わる. 大昔, Newton は等温を仮定して理論式を導き, 音速は 300 m/s 程度と予測したが, 実測値との明らかな不一致が彼を悩ませた. Laplace は断熱を仮定し, 温度変化をも考慮することで, これを改善し, 音速の実測値 340 m/s と理論値の一致に成功した. 実に 100 年程度を要した.

^{†577} [等温] 幾度となく現れた, 理想気体の等温過程の第一法則 $dU = C_V dT$ を思い返す (なぜこの式を第一法則とよべるのかも復習せよ). [断熱] 第一法則を立てる.

^{†578} [重要] 大抵何かが消えることに気づいただろう. 理想気体の断熱過程ならば入熱がゼロで, 等温過程ならば内部エネルギー変化がゼロである. すると, 仕事と内部エネルギー変化が (断熱), 仕事と熱が (等温), それぞれ一対一となる.

§ 6 エントロピー

前節までが熱力学第一法則に関する内容であったのに対して、本節からは大きくわけて熱力学第二法則 (the second law of thermodynamics) に属する。しかしながら、簡潔かつ明瞭な数式で表現された第一法則に比較して、**第二法則の意味するところの理解は困難極まりない**。それゆえ、本資料内での表舞台への登場には、いましばらく待っていただくこととなる。

第二法則までの険しい道のりの一つが、**エントロピー** (entropy) であるが、残念ながら、その理解も容易いとはいえず、**物理学における最大の関門**といっても過言ではない^{†579}。本節の目的は、エントロピーの物理的意味の完全な理解ではなく^{†580}、エントロピーの数学的表現のうち、最も容易い部分を完全に修得することにある。ただし、エントロピーの数学表現は、実は、**過程が“可逆的か否か”で異なる**。そこで、新出用語「可逆」の定義からまず出発しよう。

§ 6.1 可逆過程と不可逆過程

逆行可能な過程を**可逆過程** (reversible process) といい^{†581}、逆行“不可能”な過程を“**不**”**可逆過程** (irreversible process) という——といわれても、抽象的極まりないがゆえに、いくつかの例をとおして理解することが望ましい。

- 1) **摩擦** (friction) は、不可逆過程の代表例といえる。粗い面の上に置かれた物体に力を加えて動かすとき、物体は面からの摩擦力によって静止する。このとき、面と物体の間の摩擦によって、両物体ともにわずかに昇温しているがゆえに、元に戻すことはできない。
- 2) **アイスクリーム**は、(原則) 不可逆的である^{†582}。

^{†579} 事実、**多くの者が例年ここで脱落している**。残念ながら、教える側の金川も、(恥ずかしながら) エントロピーを完全に理解しているとはいえないし、エントロピーが容易に理解できるという科学者や技術者に、これまで出会ったことがない。もちろん、“理解している”の基準は人それぞれではあるが。

^{†580} 妥協するわけではない。エントロピーの物理的意味を正しくかつ正確かつ完全に理解している者は、世界に一握りしかいないといって過言ではないからである。

^{†581} [用語] 洋服でいうところのカタカナ英語「リバーシブル (reversible)」と対応づけるとよい。

^{†582} [教訓] うっかり冷凍庫の扉を閉め忘れてしまい、アイスクリームを溶かしてしまった苦い経験はないだろうか—— (i) カップアイスたとえば**ハーゲンダッツは可逆的**といえる。再冷凍すれば、限りなく元の形に戻すことが可能だからである。もちろん、食感までは再現不可能であるが、そこまでの厳密性はここでは要求しない。それに対して、(ii) **アイスの実は不可逆的**である。バラバラに融け、液状となり果てたアイスの実を、12個の球形の元通りのシャーベット状に戻すことなど、不可能に決まっている (この状態下のものを食べたことがあるが)。

- 3) ブラックコーヒーにガムシロップを入れてかき混ぜる操作は不可逆過程である。なぜなら、甘いコーヒーを、ブラックコーヒーとガムシロップに戻すこと(分離)はできないからである^{†583}。
- 4) 振動は大別される—— (i) 単振動は、1周期を経れば同じ状態に戻るがゆえに、可逆的といえる。その反面、(ii) 減衰振動は不可逆的といえる。なぜなら、振幅がどんどん減少してゆき、減衰した振幅が回復することはないからである^{†584†585†586}。

可逆過程は、準静的過程(熱平衡状態を保ちながら無限にゆっくり変化する過程)に似た面を有する。しかしながら、可逆的と準静的は別の概念であるので、同一視してはならない。準静的ではあるが可逆的ではない(不可逆的な)例も、可逆的ではあるが準静的ではない例も存在する^{†587†588†589}。

§ 6.2 熱力学第二法則への関門とエントロピー

なぜ熱力学第二法則が難しいのだろうか。その原因は、(i) 科学者ごとに表現が極めて多岐にわたる点、(ii) 数学的表現が独特である点^{†590}——に集約される。熱力学第一法則がエネルギーの「量」を記述するのに対し、**第二法則は「質(方向)」に踏み込むものであって、実は、等式では表現されない^{†591}**。本節では、いきなり第

^{†583} 高性能な分離機を使えば可能かもしれないが、完全に元に戻すことはできない。

^{†584} 人為的にエネルギーの供給でもない限り不可能である。

^{†585} (i) は $m\ddot{x} + kx = 0$ を、(ii) は $m\ddot{x} + c\dot{x} + kx = 0$ を思い返すとよい。ここに、 x は変位、 m は質量、 k はバネ定数、 c は粘性減衰定数であり、ドットは時間微分を意味する。

^{†586} [重要・まとめ] 以上の意味で、一口に振動やアイスクリームといっても、可逆か不可逆かの一般論を展開することは困難極まりない。過程に依存するからである。

^{†587} [重要(勘違い者多数)] 準静的と可逆的は同値ではない。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からである。

^{†588} [方針] 本資料では、**おいている仮定の全てをその都度明示**している。以後、過程は可逆的(reversible)かつ準静的(quasi-static)に進むと、少々しつこくとも、常に記す。

^{†589} それよりも、現時点において重要なことは、後述する**エントロピーの定義式(6.12)**が、**可逆過程に限定される点**にある。不可逆過程の場合のエントロピーの正体に迫るのは、応用熱力学(秋)の講義まで待っていただくこととなる。

^{†590} 実は、エントロピーこそが、第二法則の数学的表現のカギとなる。

^{†591} このような特異性が何をもたらすのか。第一法則が等式で表現されることに対して、**第二法則は“不等式”で表現される**。

二法則をトクトクと説明することは避ける^{†592†593}.

エントロピーとは、第二法則を象徴、いや、熱力学を象徴する存在といって過言ではないだろう。その意味するところの理解は、第一法則の理解よりもはるかに困難である。しかしながら、数式表現だけならば、第一法則の延長線上であって、他の物理学に比べても容易ということも可能かもしれない。その意味で、やや天下りながら、まずはエントロピーの数式表現に慣れることに主眼をおく^{†594}。

熱力学第二法則を出発点とするならば、エントロピーに辿り着くまでの道りは、はるか遠く険しい。事実、類書に見られるそのような記述は、熱力学の多数の初学者を途中で脱落させてきた。だからといって、逆に、エントロピーの定義だけを天下りに示すことも、あまりに味気ないだろう。

そこで、本資料では、その中間をとる。以下の問題提起から出発しよう。

§ 6.3 不完全微分の削除——完全微分から見出されるエントロピー

準静的過程に対する熱力学第一法則

$$\underbrace{d'Q}_{\text{不満!!}} = dU + pdV \quad (6.1)$$

を改めて眺めると、強い不満を感じる。それは、非状態量である熱が不完全微分を用いて $d'Q$ と表現されていることにある。

右辺が完全微分で表現されているのに、一体なぜ、左辺にだけ不完全微分を含むのだろうか。この奇妙なダッシュを削除することは叶わないだろうか。

実は、この要求は、いとも簡単に満たされる。そこで自然と現れる、熱力学を象徴する新たな状態量こそがエントロピーに他ならない。

[ところで] 諸君は、不等式で表現される物理法則に出会っただろうか。摩擦係数という反論があるかもしれないが、そのような「法則」とは縁遠い重箱の隅は対象としない。

^{†592} しかし、第二法則のおかげで、「熱の移動する方向やエネルギーの有効利用」を論ずることができるという大枠は抑えてほしい。

^{†593} [先取り (熱力学第二法則)] 多数の言い回しが存在する。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」。

^{†594} [もちろん] エントロピーの数学“だけ”に満足することは、決して、物理学の一分野である熱力学の目的ではないし、熱力学を(主として)利用する立場にあるわれわれの目的でもないことを強調しておきたい。

§ 6.3.1 割り算と変数分離形への着目

あくまで簡単のため、理想気体を考える。内部エネルギー dU は一般市民の関知するところではないので、老若男女誰でもわかるように、

$$dU = mc_V dT \quad (6.2)$$

と温度 dT を用いて書き換えてあげよう。続いて、理想気体の状態方程式 (3.7) より

$$p = \frac{mRT}{V} \quad (6.3)$$

である。(6.2)(6.3) を (6.1) に代入すると、次式をうる:

$$d'Q = mc_V dT + mRT \frac{dV}{V} \quad (6.4)$$

どこかしら、右辺が変数分離形の微分方程式に似ている気配を感じないだろうか。そのとおりである。両辺を T で割ればよい——これに気付くためには、さほどの時間はかからない。しかしながら、少しの工夫と注意が必要である^{†595}。セルシウス度 t とは異なり、絶対温度は $T \neq 0$ ゆえに、躊躇なく、(6.4) の両辺を T で割ることが可能であって^{†596},

$$\frac{d'Q}{T} = mc_V \frac{dT}{T} + mR \frac{dV}{V} \quad (6.7)$$

^{†595} [重要注意] (6.4) 右辺第 2 項が積分可能だと思ったら、大間違いである。積分可能なわけではない。

$$\int \frac{T}{V} dV \quad (6.5)$$

をいかにして積分するというのか。 T が V にどのように依存するのかわからないではないか。はたまた、 dV と dT の 2 重積分でもなく、積分可能なはずがないではないか。理想気体の場合を考えているので、仮に、理想気体の状態方程式 $T = pV/(mR)$ を代入したとしても、

$$\int \frac{T}{V} dV = \int \frac{pV}{mR} \frac{dV}{V} = \frac{1}{mR} \int p dV = ?? \quad (6.6)$$

と元に戻ってしまった。ここで、 $p = mRT/V$ を代入しても、やはり元に戻り、堂々巡りとなる。**[注意]** 以上の計算は軽視してはならない。打つ手なしの状況ではあるが、式変形に誤りはないので、この式変形のフォローを強くすすめる。このドツボに陥りがちだからである。

^{†596} [絶対温度の恩恵—— $T > 0$] $T \neq 0$ の恩恵の一つがここにあることを強調しておきたい。しかしながら、最大の恩恵は、のちに現れる不可逆過程を記述する不等式の議論で現れる。

をうる。右辺の定積分は容易く、熱平衡状態 1 から 2 までで定積分しよう:

$$mc_V \ln \frac{T_2}{T_1} + mR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (6.8)$$

§ 6.3.2 可逆過程のエントロピー

ここで、(6.7) の左辺はわけがわからないと感ずることが重要である。なぜか。

(6.7) の右辺が定積分できたのだから、右辺と等号で結ばれている左辺も、奇妙なことに、定積分可能とみなさざるを得ない。いいかえれば、左辺は何らかの状態量の微分とみなさざるを得ない。すなわち、 d' を含んでいながら、完全微分 d で表現されねばならないのである。ゆえに

$$\frac{d'Q}{T} \quad (6.9)$$

は、ある状態量の微分でかけねばならない^{†597}。

そのような状態量を、ひとまず S と書こう。すなわち、(6.9) は dS と等しい。 S の意味するところは未だ不明ではあるものの、次元が $[J/K]$ であることを知ることは容易い。実は、この S こそが、エントロピーに他ならない。そして、エントロピーの定義は、熱力学第二法則の数式表現の一つでもある^{†598†599}。

可逆過程のエントロピー S の定義 (理想気体に限らない)

$$dS \equiv \frac{d'Q}{T} \quad (6.12)$$

この定義は理想気体に限らない。理想気体を議論の出発点としたが、一般に、

^{†597} 奇妙と感ずることは百も承知だが、熱力学第一法則がそう物語っているのだから、仕方がない。

^{†598} [正確には] この定義式 (6.12) は「可逆過程」という過程に限定される。その意味で「“可逆過程”におけるエントロピー」なる呼び方が正しい。

[復習] (i) 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。準静的過程と類似する部分があるが、同値ではないので同一視してはならない。(ii) 可逆過程の対義語の“不”可逆過程においては、エントロピー S は、等式ではなく、“不”等式で表現される:

$$dS > \frac{d'Q}{T} \quad (6.10)$$

^{†599} [注意] 以下のような致命的な誤記が見受けられる:

$$dS = \frac{d'Q}{dT} \quad (6.11)$$

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。微小量と有限量が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。

$d'Q/T$ を dS とおくことには何の問題もないからである^{†600}。したがって、以下の議論も、理想気体に制限されるものではない。要点をまとめておこう：

- (i) 不完全微分 d' とは、通常の定積分ができないことを意味する。
- (ii) 第一法則は d' を含むので、何かの工夫なしには積分できない。
- (iii) 第一法則を絶対温度 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^{†601}。

§ 6.3.3 エントロピーの“変化” ΔS

有限量では、エントロピーの表現はどうなるだろうか。定義式 (6.12) を定積分すれば

$$\int_1^2 \frac{d'Q}{T} = \int_1^2 dS = [S]_1^2 = S_2 - S_1 = \Delta S \quad (6.13)$$

をうる。 ΔS を、エントロピー “の変化” という^{†602}。

エントロピーを論ずる際には、 S_1 や S_2 といった各状態における量そのものよりも、“変化”量を求めることが多い。

§ 6.3.4 “比”エントロピー (specific entropy)

エントロピーの次元 [J/K] を見れば、エントロピーが示量変数であることに気づく。すると、単位質量あたりのエントロピー、すなわち比エントロピー s を定

^{†600} S が状態量であること、すなわち、完全微分記号 d を用いて表現できることは、「理想気体の仮定のもとで判明したのではないか」という反論があるかもしれない。しかしながら、本資料では、「エントロピーが状態量であることは理想気体に限定されない」と天下りに認めて、当面の議論を進める。(6.12) の理想気体非依存性は後に示す。

^{†601} 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間を考えることは非常に重要である。

^{†602} [重要 (基礎)] エントロピー変化 ΔS は、一目瞭然の有限量 (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、 $\int_1^3 dx = 2$ という有限量となる。

義することができる^{†603†604}.

$$s \equiv \frac{S}{m} \quad [\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})] \quad (6.14)$$

§ 6.3.5 等温過程と断熱過程のエントロピー変化

エントロピー変化 (18.62) について, 2つの特殊な例を考えよう^{†605}.

- (i) 等温過程, すなわち温度が一定値 T_0 ならば, T_0 が積分記号の外に出て

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{d'Q}{T_0} = \frac{1}{T_0} \int_1^2 d'Q = \frac{Q_{1 \rightarrow 2}}{T_0} \quad (6.15)$$

と書ける. したがって, 系への入熱 $Q_{1 \rightarrow 2}$ と温度 T_0 がわかれば, エントロピー変化 ΔS を求めることができる^{†606}.

- (ii) “可逆”断熱過程ならば^{†607}, $d'Q = 0$ であるがゆえに, $dS = 0$ がしたがう. すなわち, エントロピーは一定である^{†608}:

$$\Delta S = 0 \quad \iff \quad S_1 = S_2 = \text{const.} \quad (6.16)$$

これは重要である. 定圧ならば p 一定, 定容ならば V 一定, 等温ならば T 一定——これら3つに並列して, 断熱ならば S 一定と明示できる状態量を導入できたからである.

^{†603} 示量変数, すなわち, 系の質量 m に依存するならば, m でわることで, $s = S/m$ と, 強度変数に変換可能であった.

^{†604} エントロピーの次元は熱容量と同じで, 比エントロピーの次元は比熱や気体定数と同じであることに注目しよう.

^{†605} この2例も, もちろん, 理想気体に限定されない.

^{†606} [注意] 問題文に等温と書かれてもいないのに, 積分の中身を簡単にしたいという本能 (先入観, 願望) からか, 温度を勝手に積分記号の外に出したがる者が多いので, 注意を要する. なお, この本能はもっともであるがゆえに, 決して馬鹿にできない.

^{†607} [用語] 正確には「断熱過程」だけでは不十分で, 「可逆断熱過程」というべきである (追って詳述).

^{†608} [用語] 断熱過程を, 等エントロピー過程 (isentropic process) ということがある (追って定義).

§ 6.4 理想気体のエントロピー変化

話を理想気体に戻そう^{†609}. エントロピー変化は, 3通りの式で与えることができる. 圧力, 容積, 温度のどれが求めやすいか, 測定しやすいかは, 場合による^{†610}. そこで, 来るべきときに備えて, 全ての表式を整備しておくことが重要である.

以下では, 強度変数としての比エントロピー $s = S/m$ および比容積 $v = V/m$ で表現するが, エントロピーおよび容積で表現してもよい^{†611}.

§ 6.4.1 (T, v) 表現

改めて, 比エントロピーの定義式 (6.14) から出発し, 第一法則にしたがい, (単位質量あたりの) 理想気体の状態方程式 (3.11) に頼りながら変形を進めよう^{†612}:

$$ds \underbrace{\equiv \frac{d'q}{T}}_{\text{定義}} \underbrace{=}_{\text{第一法則}} \frac{du}{T} + \frac{pdv}{T} \underbrace{=}_{\text{理想気体}} c_V \frac{dT}{T} + R \frac{dv}{v} \quad (6.17)$$

したがって,

$$ds = c_V \frac{dT}{T} + R \frac{dv}{v} \quad (6.18)$$

であり, これを熱平衡状態 1 から 2 まで定積分すれば^{†613}

$$\Delta s = s_2 - s_1 = c_V \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + R \ln \left(\frac{v_2}{v_1} \right) \quad (6.19)$$

ここに, $\Delta s = s_2 - s_1$ である^{†614}.

むろん, 微小量と有限量のどちらで表現してもよい. 実際に役立つのは有限量ではあるが, たとえば (6.18) から, さらに何らかの式変形を実行する際に出発点となるのは, 微小量の式である. したがって, 双方が重要なのはいうまでもない.

^{†609} エントロピーは理想気体に限定されない. しかし, 理想気体の場合は計算が簡単なので, まずは, その式変形に十分に馴染むことに主眼をおく.

^{†610} これまで学んだ定圧過程, 定容過程, 等温過程 (さらに可逆断熱過程) が体现している.

^{†611} 実は, 容積か比容積かは問題とはならない. 全て無次元の分数で現れるからである. よく眺めよ.

^{†612} 単位質量当たりの表式をまとめておく—— $ds \equiv d'q/T$, $du = d'q - pdv$, $du = c_V dT$, $pv = RT$.

^{†613} [微積分] 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.

^{†614} 慣れないうちは, 面倒でも, $s_2 - s_1$ と書き下すことをすすめる. 案外, $\Delta s = s_1 - s_2$ と添え字 1 と 2 を書き間違える者が多いからである.

§ 6.4.2 (p, v) 表現^{†615}

(6.18)(6.19) から T を消去して, p を導入することを考える. 理想気体の状態方程式 (3.11) より,

$$T = \frac{pv}{R} \quad (6.20)$$

である. この微分をとると (微小変化を考えると), 積の微分公式より,

$$dT = \frac{d(pv)}{R} = \frac{pdv + vdp}{R} \quad (6.21)$$

である^{†616}. (6.20)(6.21) を (6.18) に代入しよう:

$$\begin{aligned} ds &= c_V \frac{pdv + vdp}{R} \frac{R}{pv} + R \frac{dv}{v} \\ &= c_V \left(\frac{dp}{p} + \frac{dv}{v} \right) + R \frac{dv}{v} \\ &= c_V \left(\frac{dp}{p} \right) + \underbrace{(c_V + R)}_{c_P \text{ (Mayer)}} \left(\frac{dv}{v} \right) \\ &= c_V \left(\frac{dp}{p} \right) + c_P \left(\frac{dv}{v} \right) \end{aligned} \quad (6.22)$$

やや煩雑に感じるかもしれないが, 3 行目から 4 行目において, 比熱差の式 (Mayer の式) を使うだけである^{†617}.

ゆえに, 次式が導かれた:

$$ds = c_V \frac{dp}{p} + c_P \frac{dv}{v} \quad (6.23)$$

そして, 定積分すれば, 次式も直ちにうる:

$$\Delta s = c_V \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right) + c_P \ln \left(\frac{v_2}{v_1} \right) \quad (6.24)$$

^{†615} 初見では, 計算過程をやや煩雑に感じるかもしれないが, 方針と方法論は極めて明快である.

^{†616} [別解] 積の微分公式に頼らず, 全微分から理解してもよい. すなわち, $T = T(p, v)$ とみなして, 全微分 $dT(p, v)$ を書きだし, (6.21) との一致を確かめよ.

^{†617} 使わないという選択肢もあるだろう. しかし, この変形には物理的に大きな意味がある. c_V と R の 2 つもの情報を調べることに, c_P たった 1 つを調べることのどちらが賢いだろうか. 容易いだろうか. 後者に決まっている. その目的が工学応用にあるならば, なおのこと, 表式は簡潔で少ない変数で話を閉じる方が良いに決まっている.

§ 6.4.3 (T, p) 表現

問題 44. 次式を導け.

$$ds = c_P \frac{dT}{T} - R \frac{dp}{p} \quad (6.25)$$

$$\Delta s = c_P \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) - R \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right) \quad (6.26)$$

[ヒント] 処方箋は同様である. 理想気体の状態方程式に忠実に従い, (6.23) から v を消去して, T を導入せよ.

問題 45. 理想気体の単位質量あたり “ではない” エントロピー変化に対して成立する次式を導け. 同時に, 両辺の次元が [J/K] であることを確かめよ.

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + mR \frac{dV}{V} \quad (6.27)$$

$$dS = C_V \frac{dp}{p} + C_P \frac{dV}{V} \quad (6.28)$$

$$dS = C_P \frac{dT}{T} - mR \frac{dp}{p} \quad (6.29)$$

§ 6.5 理想気体の状態方程式のエントロピー表現

既習の理想気体の状態方程式

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

とは, (p, v, T) なる 3つの状態量を関係づけるものであった^{†618}. しかし, 熱力学の状態量は無数に存在する^{†619}. その中でも, 何が測りやすいのかは, 場合による. したがって, 可能な限り, 想定される表現を整備しておくに越したことはない.

そこで, 以下では, (3.11) から温度 T を消去して, 比エントロピー s を持ち込むことを試みる. すなわち, 3変数 (p, v, s) による表現を導く. 実は, その下地はす

^{†618} 比容積 v [m³/kg] ではなくて, 容積 V [m³] あるいは密度 ρ [kg/m³] を用いてもよい.

^{†619} [発展] とはいえ, 未習の状態量は, もはや, 応用熱力学で学ぶ, 自由エネルギー F , 自由エンタルピー G , 化学ポテンシャル μ のたった 3つしか残されていない. しかしながら, これらの組み合わせ (四則演算) で無数に状態量を作ることができることもまた事実である.

でに整っている. (6.23) の両辺を c_V でわって変形する^{†620†621}:

$$\underbrace{\frac{\Delta s}{c_V}}_{\text{無次元}} = \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right) + \underbrace{\frac{c_P}{c_V}}_{\kappa} \ln \left(\frac{v_2}{v_1} \right) = \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right) + \kappa \ln \left(\frac{v_2}{v_1} \right) = \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right) \left(\frac{v_2}{v_1} \right)^\kappa \quad (6.30)$$

ゆえに, 対数を取り払う^{†622}:

$$\left(\frac{p_2}{p_1} \right) \left(\frac{v_2}{v_1} \right)^\kappa = \exp \left(\underbrace{\frac{\Delta s}{c_V}}_{\text{無次元}} \right) \quad (6.31)$$

両辺に $(v_1/v_2)^\kappa$ を掛ければ

$$\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{v_1}{v_2} \right)^\kappa \exp \left(\frac{s_2 - s_1}{c_V} \right) \quad (6.32)$$

をうる. なお, 最後は $\Delta s = s_2 - s_1$ と書き直した^{†623}.

問題 46. (6.32) から v を消去して, ρ あるいは V で書き改めよ^{†624†625}:

$$\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{\rho_2}{\rho_1} \right)^\kappa \exp \left(\frac{s_2 - s_1}{c_V} \right) \quad (6.34)$$

$$\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^\kappa \exp \left(\frac{S_2 - S_1}{C_V} \right) \quad (6.35)$$

^{†620} この時点で割らなくても, 式変形を進めてから割ってもよい.

^{†621} [高校数学] 対数関数の基礎公式を用いた—— $\ln A + \ln B = \ln AB$, $\ln A - \ln B = \ln A/B$, $a \ln A = \ln A^a$, $\ln A = C \Leftrightarrow A = \exp(C)$.

^{†622} [記号] 指数関数は, $\exp(x)$ と書いても e^x と書いてもどちらでもよい. 本資料では, 指数部が煩雑な場合は前者を用いる.

^{†623} (3.11) にはない添え字がついている煩雑さに不満を感じるのならば, (6.32) を, たとえば,

$$pv^\kappa = C \exp \left(\frac{s - s_0}{c_V} \right) \quad (6.33)$$

と書き改めてもよい. ここに, 添え字 1 を添え字 0 におきかえ (初期状態らしくした), 添え字 2 を排除して未知変数らしさを匂わせた. [問] 定数 C を添え字 1, 2 の状態量を用いて表現せよ.

^{†624} [発展] 密度による表現 (6.34) は, 気体力学 (3 年秋) や圧縮性の流体力学で多用する. 音波や衝撃波を扱う者にとっては常識に属する (金川はこれを専門としている).

^{†625} [単位質量か否か] 後者では, 比容積 v ではなく容積 V を導入したことに伴い, 比エントロピー s をエントロピー S に, 定容比熱 c_V を定容熱容量 C_V に書き改めた. しかし, これは必然ではないし, 部分的に単位質量当たりの表現が用いられても構わない.

§ 6.6 熱と仕事の対応——強度変数と示量変数

§ 6.6.1 熱力学第一法則の新たな形

可逆過程のエントロピー S の定義式 (6.12) の両辺に T を掛けると、外界から系へ入る熱量 $d'Q$ は、

$$d'Q = TdS \quad (6.36)$$

と表現できる^{†626}。

ゆえに、準静的な可逆過程に対する微分形の熱力学第一法則は、

$$dU = TdS - pdV \quad (6.37)$$

と書き換えられる。この時点で、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に注目すべきである。

§ 6.6.2 強さと量の対応関係—— p, V, T, S

万一交通事故に巻き込まれ、記憶喪失に陥り、エントロピーの定義を忘れたとする。しかし、強度変数と示量変数の違いさえ理解しておれば、実は、(13.14) 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”は何で与えられるだろうか。圧力 p である。では、仕事の“量”を表すべきは何か。容積 V の変化である^{†627}。

^{†626} [注意 1] (13.14) をエントロピーの定義式とみなしても構わない。

[注意 2] ここからは、単位質量あたりではなく、 s ではなく S を用いる。しかし、もちろん単位質量あたりの表現におきかえてもよい。

^{†627} [イメージ (重要)] 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) が強さ (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。

- (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^{†628†629†630}。すると、残った変数はエントロピー S だけである^{†631}。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。

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^{†632}：

$$d'W = pdV \quad (6.38)$$

$$d'Q = TdS \quad (6.39)$$

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^{†633}。結局、エントロピーさえ埋めができればよいのである^{†634†635}。

^{†628} 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。

^{†629} [例] スーパーの巨大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量を用意すべきである。

^{†630} [コンビニ] 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。庶民向け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からである。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。

^{†631} 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。

^{†632} [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。

^{†633} (13.14)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。[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。

^{†634} $d'Q = Td\clubsuit$ において、 $\clubsuit \equiv S$ とあてはめる感覚である。 S の次元は $[\text{J}/\text{K}]$ 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。

^{†635} 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

強度変数は“能力”で、示量変数は“努力”と例えておこう^{†636}.

§ 6.7 T - S 線図—— 熱の幾何学的計算法

可逆過程のエントロピーの定義式 (6.12) の両辺に T を掛けると

$$d'Q = TdS \quad (6.40)$$

をうる. 熱平衡状態 1 から 2 まで定積分すると,

$$Q_{1 \rightarrow 2} = \int_1^2 TdS \quad (6.41)$$

ゆえに, p - V 線図と同じく, 縦軸に温度 T を, 横軸にエントロピー S をとる T - S 線図を導入すれば^{†637}, 熱を幾何学的に計算そして理解することが可能である^{†638}.

問題 47. 温度が T_0 の等温過程 $1 \rightarrow 2$ を考える. 入熱 $Q_{1 \rightarrow 2}$ を定積分計算および幾何学的計算の両方法によって求め, 一致を示せ. [解] 定積分による方法のみ示す:

$$Q_{1 \rightarrow 2} = \int_1^2 T_0 dS = T_0 \int_1^2 dS = T_0 [S]_1^2 = T_0 (S_2 - S_1) \quad (6.42)$$

[注意] 正負を判定することが重要である. $S_1 < S_2$ ならば入熱は正になるが, $S_1 > S_2$ ならば入熱は負すなわち放熱となる^{†639}.

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.

^{†636} [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.** 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.

^{†637} [用語] 温度・エントロピー線図ということもある.

^{†638} [基礎] 積分計算を成功させるためには, T の S 依存性を知ること, すなわち, $T(S)$ の関数形を知る必要がある.

^{†639} 本問題文では, 一般性を重視し, S_1 と S_2 の大小関係は指定しなかった. 今後は, 問題文で「過程の前後でエントロピーが増加する場合を考えよ」のように明示する可能性が高い. 積分計算後に, 符号を観察し, 辻褄を合わせる方が明快かもしれない.

§ 7 サイクルとその効率

朝起きて、パンを食べ、大学まで歩き、講義に出席し、友人と談笑し、サークル活動に参加し、帰宅し、夕飯を食べ、寝床につく——大学生の1日の生活は極めて規則正しい反面、同じことの繰り返しという味気無さを併せ持つ^{†640}。このように「同じことを繰り返す」ことが、サイクルの大雑把な説明である。

サイクルというと、またしても、日常生活の延長線上にありそうな言い回しだが、熱力学においては、大胆にも、**サイクル** (cycle) を**熱機関** (heat engine) ということもある^{†641}。

§ 7.1 サイクル n 周では状態量変化はゼロ

サイクルの理解には、学んだばかりの p - V 線図あるいは T - S 線図を用いることが極めて有効である。サイクルとは、線図上の**閉曲線** (closed curve) である。閉じていることがとにかく重要であって、それさえ守られておれば、曲線がいかなる形であっても、いかなる線で構成されようとも、サイクルとみなせる。

p - V 線図でも T - S 線図でもどのような線図でもよいのだが、始点をとると、過程の進行にともなって目まぐるしく動き、やがて、再び始点へと戻る。このように、**始点と終点と同じ曲線(過程)こそがサイクルの定義**ということもできる。

状態量 f を考えよう^{†642}。始点と終点と同じならば、状態量 f の変化 $\Delta_C f$ は**ゼロ**である (Δ_C はサイクル一周に対しての差分記号)^{†643†644}：

$$\Delta_C f = 0 \quad (f_{\text{始点}} = f_{\text{終点}}, \quad \text{始点} = \text{終点}) \quad (7.1)$$

これは、あくまで、**始点と終点に対して成立する等式**であって、サイクルを描く曲線においては、もちろん、状態量は目まぐるしく変化することに注意を要する。すなわち、サイクルは無数の点から構成されるが、それら各点すなわち各状態 1, 2, 3,

^{†640} 大学教員の日常も、学生と同様に、規則正しいが味気ないといってよい。

^{†641} 自動車のガソリンエンジンや汽車のディーゼルエンジンなど、全ての動力機器は、サイクルで成り立っている。

^{†642} 一般化のために、あえて f とおいただけである。圧力でも容積でも温度でもエントロピーでも内部エネルギーでもエンタルピーでも、状態量であれば、 f は何であってよい。

^{†643} [注意] これを微分形で $df = 0$ と書くのは、一般には誤りである。微小な長さのサイクルを考えて、その始点と終点の差を df とみなすならば、確かにゼロとなる。しかし、そのようなサイクルは、現実には存在しえない。

^{†644} Δ_C の抜け落ちおよびそれによる減点者が極めて多い。なぜこれが必要なのかを考えよ。

… においては、状態量は異なる値をとる^{†645}:

$$f_1 \neq f_2 \neq f_3 \neq \dots \quad (7.2)$$

これに対して、熱と仕事といった非状態量は、サイクル全体でゼロではない。この性質には、現時点では、その一般的な理由に迫るよりも、具体的な例をとおして理解する方が望ましいだろう^{†646}。

§ 7.2 周回積分

サイクル全体を考えると、任意の状態量 f の変化はゼロである^{†647}。これを、記号 Δ_C を使わず、以下のように数式表現することも多い^{†648}:

$$\oint df = 0 \quad (7.3)$$

これは、ベクトル解析における線積分と同じと思ってよい^{†649†650}。

一例に、サイクルに対して成立する微分形の第一法則の周回積分を考えよう^{†651}:

$$dU = d'Q - d'W \implies \oint dU = \oint d'Q - \oint d'W \quad (7.4)$$

^{†645} [例] 状態 1 において温度が 25°C であったとする。状態の変化にともなって、24, 23, 22, 21, 22, 23, 24, 25°C と状態 1 に戻ったならば、サイクルといえる。

^{†646} [例] 自宅から大学まで歩き、忘れ物に気づき、大学から自宅まで戻るとする。たとえ始点と終点と同じであっても、明らかに仕事をしていることが経験的にわかる。

^{†647} 圧力でも容積でも温度でも内部エネルギーでもエンタルピーでもエントロピーでも何でもよい。とにかく、状態量でありさえすれば、変化はゼロである。

^{†648} [記号] 有限量で表現するならば、 $\Delta_C f = 0$ と書けた。ただし、 Δ_C は、前節でいうところの $\Delta_{1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 1}$ のように、サイクル全体についての差分記号であることに注意を要する。

^{†649} [数学] (i) 複素関数論 (複素解析/複素関数 I, II) における周回積分とは異なるが、イメージだけならば、同一視しても構わない。(ii) 諸君は、ベクトル解析を未習であるので、必ずしも深入りする必要はない。必要な情報は本講義内で与える。

^{†650} 周回積分の記号 \oint を以後多用するので、慣れておくこと。

^{†651} 準静的とは書いていないので、 pdV を用いてはならない。サイクルの一般論では、準静的を課さない箇所が少なくない。仮定の多様さに頭が痛いかもしれないし、面倒極まりないかもしれない。しかし、単に、地道に注意深くつぶしてゆけばよいだけのことである。これに耐えれば後々有利になる。

ここで、左辺すなわち内部エネルギー (状態量) の周回積分はゼロであるがゆえに、

$$\oint d'Q = \oint d'W \quad (7.5)$$

をうる。積分を実行すると、次式をうる:

$$Q_{1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 1} = W_{1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 1} \quad (7.6)$$

したがって、サイクル全体での正味の入熱 (T - S 線図の面積) は、サイクル全体での正味のする仕事 (p - V 線図の面積) と等しい。

§ 7.3 熱効率 (thermal efficiency)

§ 7.3.1 入力と出力

A 君が、朝にパンを食べ、100 の熱を得たからといって、100 という熱 (熱意) の全てを仕事すなわち学業に費やせるはずがない。なぜなら、A 君の興味は、学業だけにはないからである。A 君の学業への関心は、せいぜい 30 くらいに過ぎない。このとき、いわば学業効率 (真面目度) は

$$\text{真面目度} = \frac{\text{出力}}{\text{入力}} = \frac{30}{100} \quad (7.7)$$

と定義される。一般に、出力を入力で割ると、♣♣ 効率が定義される^{†652}。

効率は、無次元数 (nondimensional number) であって、単位 (次元) を持たない。

§ 7.3.2 熱効率と第一法則—— 熱量の比だけによる表現

熱機関 (サイクル) を対象とする熱効率も、真面目度と同じである。熱の全てを (力学的) 仕事に変換できるはずがないと述べた^{†653†654}。とくに工学応用の立場からは、熱力学が目指すところは、低質な熱を、可能な限り多く、高級な力学的仕事に変換する方法を見出すことにあるといえる。

^{†652} [この意味で] 効率とは、熱力学に限らず、社会生活においても重要な分数である。

^{†653} 熱とはいわば燃料である。無限量のガソリンを手に入れたとしても、その全てを力学的仕事に変換できるはずがなかろう。運転テクニック等々にも依存するし、自動車とドライバーが必要である (これはやや微妙な例え方ではあるが)。

^{†654} [概論] 熱とは極めて低質なエネルギーである。電気こそが高級なエネルギーといえる。しかし、熱力学 (の講義) では、電氣的なエネルギーには立ち入らない。

高温熱源から Q_H の熱をもらい (入熱), Q_H のうち W を仕事に変換し, 低温熱源に $Q_L (> 0)$ の熱を捨てる (放熱) サイクルを考えよう^{†655}. ここに, 熱源 (heat source) とは, 理想的な外界 (あるいは熱浴) であって, 系 (気体など) が触れれば, どれだけでも熱を供給したり, 逆にどれだけでも受け止めてくれる (ゴミ箱になってくれる), 有能な仮想概念である^{†656†657}. このとき, 熱効率 η は, 入熱 (入力) Q_H に対する, する仕事 (出力) W の比として定義される^{†658}:

$$\eta \equiv \frac{W}{Q_H} \quad (7.8)$$

さて, サイクル “全体” について, 熱力学第一法則を立てよう^{†659}:

$$\Delta_C U = \underbrace{(Q_H - Q_L)}_{\text{正味の入熱}} - W \quad (7.9)$$

ここで, サイクル全体においては, 状態量たる内部エネルギー変化がゼロ, すなわち, $\Delta_C U = 0$ である性質を用いると, 次式をうる:

$$W = Q_H - Q_L \quad (7.10)$$

ゆえに, 熱効率は, 入熱 Q_H と放熱 Q_L の比率 Q_L/Q_H だけで表現される:

$$\eta \underbrace{\equiv}_{\text{定義}} \frac{W}{Q_H} \underbrace{=}_{\text{第一法則}} \frac{Q_H - Q_L}{Q_H} = 1 - \underbrace{\frac{Q_L}{Q_H}}_{\text{重要!!}} \quad (7.11)$$

そう, 仕事の姿は影を潜めた. 熱量だけ, それも熱量の比率だけで表現されるのである^{†660}. これまで, 再三, 熱に真っ向勝負は挑まず, 仕事から間接的に熱に挑むと強調した. しかし, 対峙している現実 (7.11) は, 仕事 W を含まない. ついに熱を求

^{†655} サイクルの議論の慣習にならい, Q_L は正値とするが, 「する」仕事を正に首尾一貫したければ, 符号を適宜改めてもよい.

^{†656} [用語] とくに熱機関の分野においては, 熱機関を動かすための気体のことを, 系よりも作動流体 (working fluid) ということが多い. しかし, 本資料では多用しない.

^{†657} [イメージ] 高温熱源に触れて熱をもらい, そのいくらかを仕事に変換し, 余りを低温熱源 (ゴミ箱) に触れて破棄するのである.
[重要身近例] ガソリンの給油を入熱, 自動車の走行をする仕事, 排気を放熱とみなすとよい.

^{†658} 本科目で暗記を課す記号 (定義式) の 1 つである.

^{†659} いかなる場合でも熱力学第一法則を用いると再三強調した. 第一法則と切り離してはならない. 小テストでは, 第一法則を無視して, 丸暗記した公式ばかりを書いている者が失敗している.

^{†660} これは悲観視すべきともいえる. 仕事よりも熱の方が, 直感的にわかりにくいからである.

める必要性に迫られているのである。心配せずとも、その攻略への見通しは立っている。なぜなら、そのための有用な道具としての T - S 線図をすでに整備済だからである^{†661†662}。

§ 7.4 Carnot サイクル

§ 7.4.1 等温過程と断熱過程—— p - V 線図と T - S 線図

熱平衡状態 1 において、温度 T_H 、エントロピー S_A にある理想気体を考える。以下の 4 つの準静的な可逆過程から構成されるサイクルを考える^{†663}。

- 1) 状態 1 から 2 まで、熱 Q_H を高温熱源からもらいながら等温膨張し、エントロピーが S_B に至った。
- 2) 状態 2 から 3 まで、エントロピーを S_B に保ちながら (可逆) 断熱膨張し^{†664}、温度が T_L に至った。
- 3) 状態 3 から 4 まで、熱 Q_L を低温熱源に捨てながら等温圧縮され、エントロピーが S_A に戻った。
- 4) 状態 4 から 1 まで、エントロピーを S_A に保ちながら (可逆) 断熱圧縮され、温度が T_H に戻った。

これは、**Carnot (カルノー) サイクル**とも呼ばれ、温度 T_H の高温熱源から熱をもらい、外界に可能な限り多くの仕事をして、温度 T_L の低温熱源に熱を捨てるサイクルである。理論最大熱効率を与えるサイクルとして知られている^{†665}。

^{†661} [逆にいえば] この結論から逆算して、エントロピーと T - S 線図を準備したともいえる。

^{†662} [指針] 本講義の目的は、一般書籍にも掲載されているような、無機質な知識を覚えるためだけではないことを注意しておきたい。むしろ、このような論理的思考力や、問題解決能力の育成こそが、もっと大きな目的であって、大学で身に付けるべき本質的な力であろう。博学で物知りなだけの学生は、もはや、工学系の企業や社会からは必要とされなくなりつつある。その意味で、本講義で、熱力学の表面的な知識を得ることよりも、その先に何があるのかを考えること、どのような学び方に価値があるのかなどを考えることの方が、長期的視点からは、よほど重要である。

^{†663} [諸注意] (i) 図は板書する。(ii) 添え字の定義が少々ややこしく、違和感を覚えるかもしれないが、本質ではないので、諸君に合う定義に変更しても問題ない。(iii) 以下の 4 つの過程の説明文では、くどさを避けるため、いちいち、準静的な可逆過程とは書かなかったが、これらの仮定への意識は必須である。

^{†664} [用語] エントロピーを一定に保つ過程を等エントロピー過程 (isentropic process) という。等エントロピーと“可逆”断熱過程は同値である (後述)。

^{†665} 理論最大熱効率とは何であるのか。なぜ最大となるのか。これらは後述する。

問題 48. Carnot サイクルの p - V 線図および T - S 線図を描け^{†666}.

§ 7.4.2 T - S 線図の利用による熱効率導出

T - S 線図の方が、 p - V 線図よりも、はるかに簡潔な図である——すなわち、長方形であって幾何学的計算が極めて容易であるがゆえに、 T - S 線図にすがりたくなるのが自然な感情である。

熱効率 η を求めることが主題であるが、 η を与える (7.11) には、仕事が含まれていない。したがって、熱だけを考えればよい^{†667}。状態量である温度やエントロピーの変化は、サイクル“全体”としてはゼロであるが、熱と仕事は、決してゼロでは“ない”。

さて、数式と T - S 線図を併用して、4つの過程における熱を計算しよう^{†668}。

- 1) 温度 T_H の等温膨張過程 $1 \rightarrow 2$ で“もらった”熱は、容易に積分計算できる^{†669}：

$$Q_H = Q_{1 \rightarrow 2} = \int_1^2 T_H dS \underbrace{=}_{\text{等温}} T_H \int_{S_A}^{S_B} dS = T_H(S_B - S_A) > 0 \quad (7.13)$$

結論からいうと、入熱 Q_H は正である。入熱なのだから正である——これで済ませてもよいが、数式を用いてこれを示すことが重要である^{†670}。すなわち、 $S_A < S_B$ とエントロピーが増加する理由に迫りたくなる^{†671}。困ったら、とにかく、考え込む

^{†666} 板書する。 p - V 線図においては、等温線と断熱線の傾きの大小関係に注意して描け。

^{†667} 仕事を求めることも可能である(後述)。また、問題文で問われているか否かによらず、全ての過程に対して、内部エネルギー変化、熱、仕事の3つを計算することを習慣づける姿勢は重要である。

^{†668} [重要] 線図と定積分計算の両方の観点から計算できるようにしておく。試験でもそのような形式で出題する。

^{†669} もちろん、 T - S 線図をみて、長方形の面積を求めてもよい：

$$Q_H = \underbrace{T_H}_{\text{高さ}} \underbrace{(S_B - S_A)}_{\text{底辺}} \quad (7.12)$$

^{†670} 直感だけあるいは数式だけでは不可と述べた。たとえば、数式を用いて計算して、その結果が直感的におかしくないかを確かめよ。

^{†671} 熱をもらったのだから、 $d'Q > 0$ ゆえに、 $dS = d'Q/T > 0$ と単純に終わらせてもよい。しかし、いまは、「膨張時になぜエントロピーが増加するのか」の理由に深入りしたいのである。

前に第一法則 (準静的かつ可逆的) の助けを借りればよい^{†672}:

$$dU = TdS - pdV \quad (13.15)$$

ここで, 理想気体の準静的過程において成立する関係

$$dU = mc_V dT \quad (5.2)$$

も思い返す^{†673}. 等温 ($dT = 0$) ならば内部エネルギーは一定 ($dU = 0$) なのだから, (13.15) 左辺はゼロであって, 次式をうる:

$$TdS = pdV \quad (7.14)$$

ここで, T も p もともに正であることに注意すれば^{†674}, 膨張すなわち $dV > 0$ ならば, エントロピー変化は正, すなわち, $dS > 0$ であることがわかる.

ゆえに, “理想気体” の “準静的” な “可逆” “等温” 過程においては, “膨張時にエントロピーは増加”するのである^{†675}.

2) (可逆) 断熱過程 2→3 で “もらった” 熱は, もちろん,

$$Q_{2\rightarrow 3} = 0 \quad (7.15)$$

である^{†676}. 断熱過程の定義から理解してもよいし, 等エントロピー過程であるから断熱過程であると捉えてもよいだろう.

熱の計算には関係ないが, 膨張に伴って温度は上昇それとも低下するのか——すなわち, dT の正負を, 数式の観点から考察しておこう. 理想気体の準静的な断熱過

^{†672} すでに右辺第一項に可逆過程において成立する $d'Q = TdS$ を代入した.

^{†673} [復習] 定容でなくとも成立する.

^{†674} [基礎] 絶対温度は負値をとらない. たとえ絶対零度であっても負値ではない.

^{†675} [問題文で問われているかによらず] 内部エネルギー変化と仕事も求めておくことが望ましい. 過程 1→2 においては, 内部エネルギー変化はゼロで, する仕事は入熱と等しい (やってみよ).

^{†676} [復習 (微小変化と有限変化)] 断熱過程の間は常に $d'Q = 0$ を満たす. 有限量でも微小量でもともにゼロであった. しかし, 等温過程の場合には, 微小量表現では $dT = 0$ ではあるが, 有限量表現では $T = 0$ ではなく, $\Delta T = T_2 - T_1 = 0$ であった (すなわち $T_1 = T_2$). [不完全微分の定義に絡めて] 理由を思い返せ. 定積分と不定積分の違いに注意を払う.

程なのだから、第一法則は、

$$mc_V dT = -pdV \quad (7.16)$$

となる。膨張すなわち $dV > 0$ となるならば、温度は低下すなわち $dT < 0$ となることが一目瞭然である。ここで、やはり、 p, m, c_V の全てが正であることを忘れてはならない^{†677}。

ゆえに、理想気体の準静的な断熱膨張においては、温度が低下することがわかった。

3) 過程 3→4 における放熱 (捨てた熱) $Q_L = -Q_{3\rightarrow4}$ は、

$$Q_L = -Q_{3\rightarrow4} = -\int_3^4 T_L dS = \int_4^3 T_L dS = T_L \int_{S_A}^{S_B} dS = T_L(S_B - S_A) > 0 \quad (7.17)$$

と計算できて、 Q_L は正值であることがわかる。ここでは、低温熱源に捨てる熱 Q_L を正とし、 $Q_{3\rightarrow4}$ は $Q_{1\rightarrow2}$ と同じく入熱とした^{†678}。

4) 断熱過程 4→1 で “もらった” 熱は、明らかにゼロである:

$$Q_{4\rightarrow1} = 0 \quad (7.18)$$

さて、以上より、Carnot サイクルの熱効率 η を計算しよう:

$$\eta = 1 - \frac{Q_L}{Q_H} = 1 - \frac{T_L(S_B - S_A)}{T_H(S_B - S_A)} = 1 - \frac{T_L}{T_H} \quad (7.19)$$

ここで注目すべきは、熱量比が温度比に書き換えられたことにある。すなわち、どれだけの熱をもらったのか、捨てたのかがわからなくとも、熱効率は判明してしまうのである。熱よりも温度の方が 1000 倍わかりやすい^{†679}。それゆえ、この公式の強力性が実感できる。

問題 49. 過程 3→4 に関連して、理想気体の準静的な可逆等温圧縮においてはエントロピーが減少する。過程 4→1 に関連して、理想気体の準静的な可逆断熱圧縮においては温度が上昇する。これらを示せ。

^{†677} このように、全ての量の符号を “機械的に細かく” 確かめることが重要極まりない。

^{†678} [重要] 符号の定義をあれこれ考えてから計算するよりも、とりあえず計算してから辻褃を合わせる方が、上手くゆくことが多い。入熱も放熱も正という符号の取り方に違和感を感じるならば、たとえば、全てを「もらう」熱で整えてもよい。

^{†679} [重要な日常的直観] 温度は測定容易である (温度計)。しかし、熱は (ふつう) 測定できない。

問題 50. Carnot サイクル全体での入熱 $Q_{1\rightarrow 2\rightarrow 3\rightarrow 4\rightarrow 1}$ が^{†680},

$$Q_{1\rightarrow 2\rightarrow 3\rightarrow 4\rightarrow 1} = Q_{1\rightarrow 2} + \underbrace{Q_{2\rightarrow 3}}_{\text{ゼロ}} + Q_{3\rightarrow 4} + \underbrace{Q_{4\rightarrow 1}}_{\text{ゼロ}} = Q_H - Q_L = (S_B - S_A)(T_H - T_L) \quad (7.20)$$

と求まり、サイクルの面積 (囲まれる面積) に等しいことを示せ^{†681}.

§ 7.4.3 Clausius の関係式

Carnot サイクルの熱効率 (7.19) を眺めると、入熱 Q_H と放熱 Q_L の比が高温熱源温度 T_H と低温熱源温度 T_L の比に書き換えられ^{†682}、絶対温度が非零であることに注意すると、次式が導かれる:

$$\frac{Q_H}{T_H} = \frac{Q_L}{T_L} (> 0) \quad (7.21)$$

これを、Clausius (クラウジウス) の関係式という。両辺が正であることに注意を要する^{†683}.

半ば天下りに与えられたエントロピーの定義式 (6.12) に、すなわち $d'Q/T$ に、どこかしら似たものを感じないだろうか—— そう、“温度を熱で割る”という点において共通しているのである^{†684}.

熱力学の成書では、エントロピーとは、Clausius 関係式 (7.21) の先に待ち構える Clausius 積分 (§ 8) という関門を突破して^{†685}、ようやく、導入されるものである。しかし、本講義では、早期にエントロピーに慣れるという目論見から、第一法則の両辺を温度でわるといふ、やや大胆かつ天下りの論法でエントロピーを導入した

^{†680} [用語] これを、正味の入熱といい、今回は $Q_H - Q_L$ で与えられる。

^{†681} これは、熱効率を求めるといふ目的達成のためには不要ではあるが、問題文で問われているか否かによらず、計算すべきである。

^{†682} [復習: 熱源 (thermal reservoir)] 熱容量が無限大の理想的な概念である。どれだけの熱の出入りがあっても、温度が常に一定に保たれる。サイクルからみれば、外界と思ってよい (外界でなければならぬわけではない)。

[例] 高温熱源は燃焼ガスや高温蒸気を、例温熱源は海や大気を、それぞれ思い浮かべるとよい。

^{†683} 放熱を正と定義したからである。ここは、実は大きな伏線であり、次節で伏線を回収する。

^{†684} [重要] エントロピーの定義式 (6.12) では微小量 $d'Q/T$ であったが、Clausius の関係式では有限量 Q/T であることに注意を要する。

[基礎] なぜ、微小量 $d'Q$ を有限量 T で割ると、微小量になるのか。

^{†685} 正確には、熱力学的温度の導入後に、Clausius 積分を導入すべきであるが、様々な理由から、熱力学的温度の導入を先送りとする。

(§ 6). 次節 (§ 8) 以降, 上述のとおり, Clausius 積分を経て, 厳密な形で, エントロピーを再導入するが, その道のりは, 未だ険しく遠い.

§ 7.4.4 p - V 線図の利用による熱効率導出

サイクルが与えられたときには, 問題文などで問われているかによらず, 過程の全てにおいて, 内部エネルギー変化, 熱, 仕事の 3 つの全てを計算しておくことが重要かつ有用極まりない.

ここでは, p - V 線図を用いて, Carnot サイクルの 4 つの過程それぞれにおける内部エネルギー変化, 熱, 仕事の全てを求める. それらを用いて, Carnot サイクルの熱効率を再導出し, すでに T - S 線図を用いて導いた (7.19) との一致を確かめよう^{†686}. 作動流体 (系) は理想気体であるとする^{†687}. 全ての過程は, 準静的かつ可逆的に進行する^{†688}.

- 1) 等温膨張過程 $1 \rightarrow 2$ —— 理想気体の準静的等温膨張ゆえに, (5.2) より $dU = 0$, すなわち内部エネルギー “の変化” はゼロである:

$$\Delta_{1 \rightarrow 2} U = U_2 - U_1 = 0 \quad (7.22)$$

ここで, 熱平衡状態 1 と 2 の変化を意味する差分記号 $\Delta_{1 \rightarrow 2} f = f_2 - f_1$ を導入した^{†689}.

有限量の形で^{†690}, 第一法則を立てる^{†691}:

$$\Delta_{1 \rightarrow 2} U = Q_{1 \rightarrow 2} - W_{1 \rightarrow 2} = 0 \quad (7.23)$$

^{†686} その計算量は, T - S 線図を利用する場合に比較すると, 膨大に感じるだろう. しかしながら, 未だエントロピーの正体が未解明という現時点において, T - S 線図に頼るという違和感からの解放が期待される.

^{†687} [用語—— 作動流体 (working fluid)] 動作物質や作業物質などということもある. サイクルを行う装置 (熱機関) の内部において, 熱の授受や体積膨張による仕事を行う媒体を指す. とくに熱機関の議論では, 系を作動流体とよぶが, 正確には, 作動流体とは, 系を動かすものであるから, 系と作動流体は異なる.
[例] ガソリンエンジンの燃焼ガス, 蒸気タービンの水蒸気, 空調機の冷媒など.

^{†688} [用語] Carnot サイクルといえば, 暗に, 理想気体の準静的可逆サイクルであることを仮定する場合が少なくない.

^{†689} [記号] 少々奇妙な表記かもしれないが, 本表記を使う必然性はない. この後, 過程 $2 \rightarrow 3$, $3 \rightarrow 4$ などが現れるので, Δ に過程を添えたい意図である. サイクルの議論以外では用いない.

^{†690} 過程 $1 \rightarrow 2$ の長さが有限だからである. もちろん, 微小量で立ててから積分してもよい.

^{†691} 困っても困ってなくとも, とにかく第一法則を立てよ. 当たり前と思っけても立てよ.

したがって、入熱 $Q_H (= Q_{1 \rightarrow 2})$ とする仕事 $W_{1 \rightarrow 2}$ は等しい (§ 5)^{†692†693†694}。

$$Q_H = Q_{1 \rightarrow 2} \underbrace{=}_{\text{第一法則}} W_{1 \rightarrow 2} = mRT_H \ln \frac{V_2}{V_1} \underbrace{\geq 0}_{\text{公式 (5.9) を利用 要判断}} \quad (7.24)$$

膨張すなわち $V_1 < V_2$ なのだから、**仕事**が**正値**をとることがわかる^{†695}。

2) 断熱膨張過程 2→3——断熱膨張ゆえに、まず、断熱過程の定義より

$$Q_{2 \rightarrow 3} = 0 \quad (7.25)$$

であって、第一法則より、内部エネルギー変化とする仕事が結ばれる^{†696}：

$$dU = \underbrace{d'Q}_{\text{ゼロ}} - d'W = -d'W (= -pdV) \quad (7.26)$$

有限量で書くならば、次式となる：

$$\Delta_{2 \rightarrow 3} U = U_3 - U_2 = -W_{2 \rightarrow 3} \quad (7.27)$$

仕事を計算すると、次式をうる (再導出せよ)：

$$W_{2 \rightarrow 3} = \underbrace{\frac{mRT_H}{\kappa - 1} \left(1 - \frac{T_L}{T_H} \right)}_{\text{断熱仕事 (5.35) を利用}} > 0 \quad (7.28)$$

^{†692} **[考え方・重要]** 最右辺の対数関数前の係数は、 mRT_H でなくとも、たとえば $p_1 V_1$ などでもよかった。それにもかかわらず、なぜ mRT_H を用いたのか—— (i) T - S 線図から導出済の熱効率に含まれる T_H からの逆算、(ii) 係数が完全な定数 (m や R) である方が相殺への期待が膨らむという目論見——などが挙げられる。むろん、このような探りを入れることなく、無鉄砲な試行錯誤を繰り返して、結果に辿り着いてもよいだろう。

^{†693} 等温膨張の仕事を与える公式 (5.9) を既知として用いたが、**これを導けない者は再導出せよ**。

^{†694} これを感覚的にも理解しておくべきである—— 気体が熱を“もらい”，その全てを、気体の膨張にともなって“する”仕事に変換する。
[悪例 (等温とは?)] 収入の全てを、遊びや趣味に用いて、所持金がつねにゼロの者に相当する。

^{†695} 「気体が膨張すれば、外界に対して仕事を“する”」という直感とも一致している。このように、**直感と数式双方からの理解**が極めて重要である。
[ついでながら] **試験では「数式だけ」から、仕事や熱の正負を判定**させることが多い。

^{†696} 厳密には、内部エネルギーの変化が、“される”仕事と等しい。これを、「気体の膨張にともなって、気体は外界に仕事をし、その分温度が低下するがゆえに、内部エネルギーは減少する」と感覚的に理解しておくことも望ましい。

仕事は正值である。数式を眺め、 $\kappa > 1$ や $T_L < T_H$ などに着目せよ^{†697}。

これに負号をつければ、内部エネルギー変化 $\Delta_{2 \rightarrow 3}U$ もわかる^{†698}：

$$\Delta_{2 \rightarrow 3}U = U_3 - U_2 = -\frac{mRT_H}{\kappa - 1} \left(1 - \frac{T_L}{T_H}\right) < 0 \quad (7.29)$$

- 3) 等温圧縮過程 3→4——理想気体の準静的等温圧縮ゆえに、やはり、内部エネルギーの変化 $\Delta_{3 \rightarrow 4}U$ はゼロである：

$$\Delta_{3 \rightarrow 4}U = 0 \quad (7.30)$$

問題 51. 等温圧縮過程 3→4 において、放熱量とされる仕事が等しいことを示せ。さらに、その量を求め、正負を判定せよ。

[略解] 第一法則より、放熱 $Q_L = -Q_{3 \rightarrow 4}$ とされる仕事 $-W_{3 \rightarrow 4}$ が等しい^{†699}：

$$Q_L = -Q_{3 \rightarrow 4} = -W_{3 \rightarrow 4} = mRT_L \ln \frac{V_3}{V_4} > 0 \quad (7.31)$$

圧縮すなわち $V_3 > V_4$ ゆえに、 $\ln(V_3/V_4) > 0$ である^{†700}。

- 4) 断熱圧縮過程 4→1——断熱膨張ゆえに、やはり、放熱はゼロである：

$$Q_{4 \rightarrow 1} = 0 \quad (7.32)$$

問題 52. 断熱圧縮過程 4→1 において、内部エネルギー変化とされる仕事を求めよ。それらの正負を**数式だけを根拠に**判定せよ。

[略解] 放熱がゼロであることに注意して、有限量で第一法則を立てる：

$$\Delta_{4 \rightarrow 1}U (= U_1 - U_4) = -W_{4 \rightarrow 1} \quad (7.33)$$

^{†697} **[重要!!]** さらにいうと、 $\kappa - 1 > 0$, $1 - T_L/T_H > 0$, $m > 0$, $R > 0$ の全てが根拠として必要である。とにかく、**細部の細部まで確認を怠ってはならない**。相当数の者が、これらの記載なしに、試験において失点している。正負の判定は、一切の感情や感覚を捨てて、**機械的に**行うべきものである。

[同時に …] 直感的あるいは感覚的理解も重要といえる。なぜなら、**機械的に判断した正負の検算になるから**である。たとえば、膨張時には仕事をする、すなわち、仕事が正であることを正しく直観的理解できているかなどを、丁寧に確認せよ。

^{†698} **[重要]** この計算で安易に満足せず、**内部エネルギーが減少し、そして、温度も低下した**ということまでを、その理由にまで踏み込んで理解せよ。

^{†699} 符号も含めて、入熱とする仕事とみなしてもよい。符号が相殺される。

^{†700} したがって、 $Q_L > 0$, $W_{3 \rightarrow 4} < 0$, $Q_{3 \rightarrow 4} < 0$ などがわかる。

“する”仕事 $W_{4\rightarrow 1}$ の積分計算を行うと、次式をうる:

$$W_{4\rightarrow 1} = \frac{mRT_L}{\kappa - 1} \left(1 - \frac{T_H}{T_L} \right) < 0 \quad (7.34)$$

する仕事は負値であるから^{†701}, 便宜上, 改めて “される” 仕事を $\widetilde{W}_{4\rightarrow 1} \equiv -W_{4\rightarrow 1}$ とおくと

$$\widetilde{W}_{4\rightarrow 1} = \frac{mRT_L}{\kappa - 1} \left(\frac{T_H}{T_L} - 1 \right) > 0 \quad (7.35)$$

となり, 正の “される” 仕事をなすこと (すなわち, 仕事を “される” こと) がわかる. さらに, 第一法則より,

$$\widetilde{W}_{4\rightarrow 1} = \Delta_{4\rightarrow 1} = U_1 - U_4 > 0 \implies U_4 < U_1 \quad (7.36)$$

したがって, される仕事が正で, 内部エネルギーは “増加” し^{†702}, される仕事と内部エネルギーの増加量は等しい.

問題 53. p - V 線図を利用して得られた以上の情報から, Carnot サイクルの熱効率 η を求めよ. T - S 線図から求めた熱効率 (7.19) との一致を示せ.

[解] 求めた入熱 Q_L と放熱 Q_H を, 任意のサイクルに対して成立する (7.11) に代入する^{†703}. 放熱を正值 ($Q_L > 0$) と定義した点に注意すると

$$\eta = 1 - \frac{Q_L}{Q_H} = 1 - \frac{mRT_L \ln(V_3/V_4)}{mRT_H \ln(V_2/V_1)} = 1 - \underbrace{\frac{T_L \ln(V_3/V_4)}{T_H \ln(V_2/V_1)}}_{\text{この処理に尽きる}} \quad (7.37)$$

あと少しで題意を満たしそうな予感がする. 残された課題は, 容積比が^{†704}

$$\frac{V_3}{V_4} = \frac{V_2}{V_1} \quad (7.38)$$

を満たすか否かを確かめることに尽きる.

^{†701} 根拠を “数式だけから” 述べよ (題意).

^{†702} 仕事をされて気体が圧縮されるのだから, 気体は高温になり, 内部エネルギーが増加するというイメージが対応する.

^{†703} 本当に任意であったか. 余計な仮定を持ち込んではいなかったか. これらを1つ1つ注意深く確かめよ.

^{†704} とくに内燃機関工学 (エンジン) の分野においては, 圧縮比あるいは膨張比ということがある.

基本に立ち戻って^{†705}, 過程2→3および過程4→1が断熱過程であることを思い返す. 両断熱過程においては, 理想気体の Poisson の状態方程式 (5.26) が成立した:

$$TV^{\kappa-1} = \text{const.} \quad (5.26)$$

これを, 実際に両過程に適用する:

$$T_2V_2^{\kappa-1} = T_3V_3^{\kappa-1} \quad (\text{断熱膨張 } 2 \rightarrow 3) \quad (7.39)$$

$$T_4V_4^{\kappa-1} = T_1V_1^{\kappa-1} \quad (\text{断熱圧縮 } 4 \rightarrow 1) \quad (7.40)$$

温度の添え字を, $T_1 = T_2 = T_H$ および $T_3 = T_4 = T_L$ とおき直す:

$$T_HV_2^{\kappa-1} = T_LV_3^{\kappa-1} \quad (7.41)$$

$$T_LV_4^{\kappa-1} = T_HV_1^{\kappa-1} \quad (7.42)$$

T_H と T_L を消去できそうであると気づき, 両式を割り算する:

$$\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\kappa-1} = \left(\frac{V_3}{V_4}\right)^{\kappa-1} \implies \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} \quad (7.43)$$

これを (7.37) に代入すれば, 題意をうる:

$$\eta = 1 - \frac{T_L \ln(V_3/V_4)}{T_H \ln(V_2/V_1)} = 1 - \frac{T_L \ln(V_2/V_1)}{T_H \ln(V_2/V_1)} = 1 - \frac{T_L}{T_H} \quad (7.19)$$

^{†705} [指針] このようなときには, 各過程に対する状態方程式をまず書き下し, それを基に検討するという戦法が有効であったことを思い返そう.

問題 54. “サイクル全体”における内部エネルギーの“変化”がゼロであること^{†706†707}, すなわち, 計算によって次式を示せ^{†708}:

$$\Delta_{1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 1} U = \Delta_{1 \rightarrow 2} U + \Delta_{2 \rightarrow 3} U + \Delta_{3 \rightarrow 4} U + \Delta_{4 \rightarrow 1} U \underbrace{= 0}_{\text{題意}} \quad (7.44)$$

問題 55. サイクル全体における正味の入熱

$$Q_{1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 1} = Q_{1 \rightarrow 2} + Q_{2 \rightarrow 3} + Q_{3 \rightarrow 4} + Q_{4 \rightarrow 1} \quad (7.45)$$

および, 正味のする仕事

$$W_{1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 1} = W_{1 \rightarrow 2} + W_{2 \rightarrow 3} + W_{3 \rightarrow 4} + W_{4 \rightarrow 1} \quad (7.46)$$

を計算せよ. さらに, 正味の入熱が, T - S 線図を利用して幾何学的に求めた値

$$Q_{1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 1} = (S_B - S_A)(T_H - T_L) \quad (7.20)$$

と等しくなることをも確認せよ^{†709}.

問題 56. 断熱膨張 $2 \rightarrow 3$ において“する”仕事の大きさと断熱圧縮 $4 \rightarrow 1$ において“される”仕事の大きさは等しい. これを, (i) p - V 線図を描いて確かめ, (ii) 計算によって示せ.

問題 57. [p - V 線図を使用した仕事の幾何学的計算]^{†710}

熱平衡状態 1 において, 圧力 p_A , 容積 V_A にある理想気体を用いて, 以下のサイクルを準静的かつ可逆的に進行させる.

- 1) 状態 1 から 2 まで定圧膨張し, 容積が V_B に至った.
- 2) 状態 2 から 3 まで定容減圧し, 圧力が p_B に至った.

^{†706} [誤答] 決して, “過程 $1 \rightarrow 2$ ”ではゼロにならないし, 微小過程において $dU = 0$ となることもありえない. あくまで, サイクル全体——すなわち 1 周すれば元通りに戻るとい主張なのである.

^{†707} [厳重注意] これまでの答案で, 内部エネルギーがゼロになる—— $U = 0$ などといったありえない誤答が目につく. 絶対零度を除いて, 内部エネルギーがゼロになることはありえない. 内部エネルギーがゼロになるならば, 系は存在しえない. ただし, 内部エネルギー“変化”がゼロになることはある (一例として, 理想気体の準静的な等温過程が挙げられる).

^{†708} [記号] これを微分記号と積分記号を用いて書くこともできる (周回積分): $\oint dU = 0$.

^{†709} いうまでもなく, エントロピーを持ち込む必要がある.

^{†710} Carnot サイクルとは無関係の演習問題である.

- 3) 状態3から4まで定圧圧縮され、容積が V_A に戻った。
- 4) 状態4から1まで定容加圧され、圧力が p_A に戻った。

このとき、**正味の仕事**、すなわち、 p - V 線図で囲まれる面積を求めよ。

[指針と解答] 状態量である内部エネルギーや圧力や容積の変化は、サイクル全体としてはゼロであるが、**熱と仕事はサイクル全体で決してゼロではない**。 p - V 線図を利用して、実際に計算して確かめよう。

- 1) 過程1→2で“した”仕事は^{†711}、正值である^{†712}:

$$W_{1\rightarrow 2} = p_A(V_B - V_A) > 0 \quad (7.47)$$

- 2) 過程1→2で“した”仕事は、ゼロである^{†713}:

$$W_{2\rightarrow 3} = 0 \quad (7.48)$$

- 3) 過程3→4で“した”仕事は、負値である^{†714}:

$$W_{3\rightarrow 4} = p_B(V_A - V_B) < 0 \quad (7.49)$$

- 4) 過程4→1で“した”仕事は、やはりゼロである:

$$W_{4\rightarrow 1} = 0 \quad (7.50)$$

さて、仕事の総和を計算しよう:

$$\begin{aligned} W_{1\rightarrow 2\rightarrow 3\rightarrow 4\rightarrow 1} &= W_{1\rightarrow 2} + W_{2\rightarrow 3} + W_{3\rightarrow 4} + W_{4\rightarrow 1} \\ &= (V_B - V_A)p_A + 0 + (V_A - V_B)p_B + 0 \\ &= (V_B - V_A)(p_A - p_B) \end{aligned} \quad (7.51)$$

すなわち、 p - V 線図において、囲まれる面積に等しい(描いて確かめよ)。

^{†711} [正確には]“準静的”仕事はゼロと述べるべきであるが、問題文で述べたので、ここでは略した。諸君は意識すべきである。

^{†712} 膨張すなわち $V_A < V_B$ だからである。

^{†713} 容積の変化がないからである。

^{†714} 圧縮だからである。ここでは、する仕事 $W_{3\rightarrow 4}$ で計算したが、負の量を扱いたくなければ、される仕事 $\tilde{W}_{3\rightarrow 4} = -W_{3\rightarrow 4}$ を導入してもよい。

§ 7.5 Carnot の定理

ここでは, Carnot サイクルの熱効率 (“Carnot 効率” という) $\eta \equiv \eta_C$ に関して成立する諸定理に簡単に触れることとする^{†715}.

理想気体の準静的な可逆過程を仮定して, η_C を与える (7.19) を導いた. したがって, この議論は, 当然, 理想気体に制限されるように思えるが, 実は, そうではない. Carnot 効率に関連して, この他にも, 様々な驚くべき性質が成立する. それらをひとまとめに, **Carnot の定理**とよぶことが多い.

本資料では, 以下の Carnot 定理の全てを, 現時点では天下りに認める^{†716}:

- (i) Carnot 効率 η_C は, **作動流体 (系) の種類や熱機関の構造などには依存しない**^{†717†718}.
- (ii) Carnot 効率 η_C は, 高温熱源と低温熱源の温度のみに依存する^{†719}.
- (iii) Carnot 効率 η_C が, **理論最大熱効率**である^{†720}.
- (iv) **不可逆サイクルの熱効率は, Carnot 効率 η_C よりも小さい**.
- (v) 全ての可逆サイクルの熱効率は^{†721}, Carnot 効率 η_C に等しい^{†722}.

Carnot の定理のうち, 現時点では, (i) は天下りに認めよう. (ii) は (7.19) の形より明らかである. (iii)(iv)(v) は次節以降で利用する. そのうち, (iv) と (v) を数式

^{†715} 以後, Carnot 効率を η_C と書く. 添え字 C は “C”arnot の C である.

^{†716} 追って証明を与える. この時点では証明を避ける理由の一つは, 単に, 証明が極めて難解だからである. 興味のある者は, 現時点であっても証明に挑戦されたい. ただし, Kelvin の定理と Clausius の定理 (後述する熱力学第二法則の核心に迫る定理) を予め証明し理解する必要がある.

^{†717} 理想気体の仮定から出発したにも関わらず, **実は理想気体に限定されない**という, 不思議極まりない結果である.

^{†718} この延長線上に, 熱力学的温度なる概念がある. 熱力学的温度は, (7.19) およびその導出過程に潜む理想気体依存性を排除したものといえるだろう. 結果からいえば, 熱力学的温度は, 絶対温度と同じものとなる. しかし, それは結果であって, 熱力学的温度の定義ではない.

^{†719} 結果 (7.19) を見れば明らかである.

^{†720} 誰がいくら努力しようとも, η_C を上回る熱機関を作ることは不可能であると証明されているのである.

^{†721} **[重要: 可逆サイクル]** サイクルを構成する全ての過程が, 可逆過程からなるサイクルを指す. 可逆サイクルでないサイクルを, 不可逆サイクルという. 可逆サイクルは逆行可能である. 代表例に, 逆 Carnot サイクル (後述) が挙げられる.

^{†722} 言い換えれば, サイクルが可逆的であることと, $\eta = \eta_C$ の成立は同値である.

で表現しておこう。“任意の”サイクルの熱効率 η に対して、次式が成立する^{†723}:

Carnot の定理——Carnot 効率こそが最強——

$$\eta = \eta_C \quad (\text{可逆サイクル}) \quad (7.52)$$

$$\eta < \eta_C \quad (\text{不可逆サイクル}) \quad (7.53)$$

問題 58. Carnot の定理のうち, (i) のみが示されているとする. このとき, (i) を道具にして, (ii) の成立を示せ^{†724}.

[証明] 題意より, Carnot 効率が作動流体の種類に依存しないことが判明している. ならば, 作動流体として, **最も身近かつ計算が容易そうな理想気体を選ぶ**^{†725}. すると, 熱効率を (7.19) のように計算できる. 結果, (7.19) を眺めると, **高温熱源と低温熱源の温度以外を含まない**ことがわかる. ゆえに, 定理 (ii) は成立する.

^{†723} Carnot の定理というときに, (i)–(v) の全てではなく, とくに (iv) と (v), すなわちこの式をピンポイントで指すこともある.

^{†724} [学習指針] このように, 抽象的極まりない膨大な定理の山に対峙したときには, そのうちのどれかを既知として認めるという妥協のかわりに, **最も証明が容易そうな定理に目を付け, そこから切り崩してゆく戦略が, 時として有効になる**. そのような戦略は, 熱力学を工学へと応用しようとしている立場の者にとっては, なおのこと重要かつ有用といえる.

^{†725} 自然な感情極まりない. 液体や, 得体の知れない気体を作動流体に選びたい者がいるはずもない.

§ 8 Clausius 積分 \implies エントロピーとの対面

Clausius (クラウジウス, クロージウス) 積分とは, いかにも高級そうな装いをさせる響きであるが, 事実, その考え方のエッセンスには舌を巻くものがある.

Carnot サイクルからエントロピーまでの道しるべの役割を果たすのが Clausius 積分に他ならない. 本節では, 当面, 議論を可逆サイクルに限定する. 可逆サイクルとは, サイクルを構成する過程の全てが可逆過程であり, 逆行が可能なサイクルを指す.

§ 8.1 無数の微小な Carnot サイクルの考え方

§ 8.1.1 復習—— Carnot 効率から導かれる Clausius の関係式

Carnot サイクルならば^{†726}, 高温熱源からの入熱 $Q_H (> 0)$, 高温熱源の温度 T_H , 低温熱源への放熱 $Q_L (> 0)$, 低温熱源の温度 T_L のあいだに, Clausius の関係式

$$\frac{Q_H}{T_H} = \frac{Q_L}{T_L} \quad (7.21)$$

が成立した^{†727}. ここに, 両辺は正値であるが, 便宜上, 熱が正であるときを入熱, 負であるときを放熱と定義しなおす^{†728}. そこで, 放熱を, $\widetilde{Q}_L \equiv -Q_L$ とおきなおす ($Q_L > 0$ かつ $\widetilde{Q}_L < 0$). すると, (7.21) は,

$$\frac{Q_H}{T_H} = -\frac{\widetilde{Q}_L}{T_L} \quad (8.1)$$

と書き換えられる.

簡単のため, 以下では, \widetilde{Q}_L を, 改めて, 単に Q_L とかく^{†729}.

^{†726} Carnot サイクルは可逆サイクルであった.

^{†727} Carnot の定理の (i) より, 理想気体の制約は既に取り払われている (§ 7.5).

^{†728} [重要] これは単なる記号の形式的な拘りではない. 極めて重要な伏線であり, ここから, エントロピーの定義式の分子 $d'Q$ が自然と現れる.

^{†729} つまり, 巡り巡って, 同じ記号を使うわけだが, 混同に注意を要する. 同一視が気になる者は, 異なる記号を用いればよいだろう.

§ 8.1.2 大きなサイクルを小さな Carnot サイクルへと分割

任意のサイクル, 例えば円形のサイクルを考える. 左端の熱平衡状態 A から出発し, 状態 I を経由し, 右端の状態 B へと至り, 状態 II を経て, 状態 A へと戻る^{†730}. これを, N 個の小さな Carnot サイクルを用いて近似することを考える. すなわち, 断熱線 2 本と, “短い”等温線 2 本からなるサイクル N 個の総和を考える^{†731}.

N 個のおおのの Carnot サイクルについて, Clausius の関係式が N 本成立する:

$$\underbrace{\frac{Q_{Hi}}{T_{Hi}}}_{\text{入熱}} = - \underbrace{\frac{Q_{Li}}{T_{Li}}}_{\text{放熱}} \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (8.2)$$

ここに, 左端から右端へと向かって, $i = 1$ から $i = N$ まで番号を付けて, 各 Carnot サイクルを区別した. 具体的に書き下すと,

$$\frac{Q_{H1}}{T_{H1}} = - \frac{Q_{L1}}{T_{L1}} \quad (8.3)$$

$$\frac{Q_{H2}}{T_{H2}} = - \frac{Q_{L2}}{T_{L2}} \quad (8.4)$$

...

$$\frac{Q_{HN}}{T_{HN}} = - \frac{Q_{LN}}{T_{LN}} \quad (8.5)$$

である. たとえば, (8.3) は, 左端の小さな Carnot サイクルに対して成立する Clausius の関係式である. 順次, 視点を右へと動かし, 右端の Carnot サイクルまで辿り着くと思えばよい^{†732}.

両辺の総和をとると, 次式をうる:

$$\sum_{i=1}^N \frac{Q_{Hi}}{T_{Hi}} = - \sum_{i=1}^N \frac{Q_{Li}}{T_{Li}} \quad (8.6)$$

^{†730} これらの各記号は, 一旦忘れてよい. 登場には今しばらく待っていただくこととなる.

^{†731} 図は板書する. 「小さな」とは, 断熱線ではなく, 等温線が小さな (短かな) サイクルを指すものとする. なお, T - S 線図を描いてはならない (理由を考えよ).

^{†732} この箇所の理解は, 文章だけでは困難であるがゆえに, 図をよく眺めよ.

§ 8.1.3 断熱線の共有と相殺

たとえば, $i = 1$ のサイクルの断熱膨張の断熱線は, $i = 2$ のサイクルの断熱圧縮の断熱線と“両端を除いて”一致する^{†733}. したがって, 各 Carnot サイクルは断熱線を (両端を除いて) 共有している.

$N \rightarrow \infty$ の極限をとるとき, 各断熱線が順次相殺され^{†734}, 左端と右端の断熱線だけが残る.

§ 8.1.4 微小等温線への極限—— Clausius 積分の登場

2本の等温線は有限の長さをもつが, これらを, ともに, 微小な長さへと近づける. すると, 各 Carnot サイクルは, 2本の微小な等温線および有限の長さの断熱線から構成される. すなわち, $N \rightarrow \infty$ の極限をとるとき,

- (i) 等温線の長さが微小になるがゆえに, 入熱と放熱の値も微小量すなわち $d'Q$ となる^{†735}.
- (ii) 尖っていた (微分不可能であった) 各等温線の接点がなめらかにつながる. その結果, 等温線は, 元のサイクルを描く曲線へと収束する^{†736†737}.
- (iii) 隣同士の Carnot サイクルで共有していた断熱線の両端が一致し, その断熱線は相殺される^{†738}.

以上の結果, 左辺は, 以下のような線積分となる:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^N \frac{Q_{Hi}}{T_{Hi}} = \int_{A \rightarrow I \rightarrow B} \frac{d'Q}{T} \quad (8.7)$$

^{†733} 必ず矢印をかけ. そうすれば, 相殺が視覚的にわかる.

^{†734} 等温線は消えない.

^{†735} しかしながら, 温度は何の影響も受けないことに注意せよ. そもそも, 熱源とは, どれだけ熱を供給しても温度が不変な理想的な外界であったではないか.

^{†736} 隣同士の等温線の温度変化は滑らかとみなせるほどに小さい.

^{†737} 全ての等温線が滑らかにつながる——これは, 微小な長さの曲線が無数集まって有限の長さの曲線を形成する—— $1/\infty \times \infty = 1$ とみなせる. たとえば, デルタ関数の議論に似ている (2 年秋 ABC: 応用数学 A).

^{†738} [注意] 等温線と異なり, 断熱線の長さは有限であり続ける. ただし, この極限操作にともなって, 長さは変化する.

簡単のため、右辺では、高温を意味する添え字 H を略し、同時に、 $d'Q$ が入熱も放熱も表現できるようにした。つまり、正負どちらもとりうる^{†739}。積分経路は、左端の状態 A (始点) から“状態 I を経由して”右端の状態 B まで至る過程 $A \rightarrow I \rightarrow B$ であった^{†740†741}。

いっぽう、右辺は、右端の状態 B から“状態 II を通り”左端の状態 A まで至る過程 $B \rightarrow II \rightarrow A$ に沿う線積分となる^{†742}：

$$-\lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^N \frac{Q_{Li}}{T_{Li}} = - \int_{B \rightarrow II \rightarrow A} \frac{d'Q}{T} \quad (8.8)$$

(8.7) から (8.8) を引くと、左辺は (8.6) よりゼロとなる。右辺は、

$$\int_{A \rightarrow I \rightarrow B} \frac{d'Q}{T} + \int_{B \rightarrow II \rightarrow A} \frac{d'Q}{T} = \left(\underbrace{\int_{A \rightarrow I \rightarrow B} + \int_{B \rightarrow II \rightarrow A}}_{A \rightarrow I \rightarrow B \rightarrow II \rightarrow A \text{ (一周)}} \right) \frac{d'Q}{T} = \underbrace{\oint \frac{d'Q}{T}}_{\text{Clausius 積分}} = 0 \quad (8.9)$$

可逆サイクルの Clausius 積分

可逆過程から構成されるサイクルでは Clausius 積分 $\oint \frac{d'Q}{T}$ がゼロとなる：

$$\oint \frac{d'Q}{T} = 0 \quad (8.10)$$

ここまでの要点と注意事項をまとめておこう^{†743†744}：

^{†739} dU や $d'Q$ なる記号は、微分であるから、必ず正負両方の値をとる。したがって、われわれが何も考えずとも、自動的に正負すなわち入熱か放熱かを判定してくれる。そして、本節はじめで、有限量としての Q が正負どちらもとりうるように定義し直したことも思い返そう。これがないと、微小入熱 $d'Q$ なる記号 1 つでは表現できない。

^{†740} ここで、決して、 $A \rightarrow B$ と書いてはならない。理由はすぐにわかる。

^{†741} [数学] これはベクトル解析でいうところの線積分である。

^{†742} 左辺と右辺でそれぞれ経由点が状態 I と状態 II で異なることに注意せよ。一周したかったから、こう決めたのである。

^{†743} 周回積分の定義は天下りとした。ベクトル解析における線積分の考え方にしよう。

^{†744} [後に詳述] 不可逆サイクルに対しては、次式が成立する：

$$\oint \frac{d'Q}{T} < 0 \quad (8.11)$$

- 1) 小さな Carnot サイクルの各等温線の長さをゼロに近づける極限において、全ての Carnot サイクルの総和は、元のサイクルへと収束する。
- 2) 等温線の長さは微小であるが、断熱線の長さは有限である。それゆえ、全ての入熱と放熱は微小量である^{†745}。
- 3) 断熱線の全てが相殺される^{†746}。

§ 8.2 エントロピーの(再)定義

Clausius 積分の考え方を逆に辿ると、ただちに、エントロピーが定義される。

やはり、熱平衡状態 A から状態 I を経て状態 B に至り、状態 II を経て状態 A へと戻る可逆サイクル $A \rightarrow I \rightarrow B \rightarrow II \rightarrow A$ を考える。可逆サイクルであるがゆえに、Clausius 積分がゼロとなる。すなわち、

$$\oint \frac{d'Q}{T} \stackrel{\text{可逆より}}{=} 0 = \left(\int_{A \rightarrow I \rightarrow B} + \int_{B \rightarrow II \rightarrow A} \right) \frac{d'Q}{T} \quad (8.12)$$

が成立するが、最右辺第 2 項について、負号を用いて、積分経路を書き換えることができる^{†747}。

$$\left(\int_{A \rightarrow I \rightarrow B} + \int_{B \rightarrow II \rightarrow A} \right) \frac{d'Q}{T} = - \left(\int_{A \rightarrow I \rightarrow B} - \underbrace{\int_{A \rightarrow II \rightarrow B}}_{\text{逆向き}} \right) \frac{d'Q}{T} \quad (8.13)$$

以上より、次式をうる：

$$\int_{A \rightarrow I \rightarrow B} \frac{d'Q}{T} = \int_{A \rightarrow II \rightarrow B} \frac{d'Q}{T} \quad (8.14)$$

ゆえに、 $d'Q/T$ は経路(過程)に依存しない^{†748}。 $d'Q/T$ は状態量の性質を満た

^{†745} **[重要]** これが、エントロピーの定義式の分子の $d'Q$ の出所である。

^{†746} **[注意]** 左端の状態 A 近傍の断熱圧縮線、および、右端の状態 B 近傍の断熱膨張線を除く。

^{†747} **[重要]** (問) なぜ書き換えてよいのか。許されるのか。(答) 許される。可逆サイクルだからである。

^{†748} 途中中継点として、状態 I を選んでも、状態 II を選んでも、線積分の値が同じなのだから、経路に依存しないことは明らかである。

す. そこで, 完全微分記号 d を用いて

$$\frac{d'Q}{T} \equiv dS \quad (8.15)$$

と書き換えてあげよう. 新たな状態量 S は, 実は, § 6 で既に定義したエントロピーそのものと一致した.

エントロピー S の定義式に, 再度の対面を果たすこととなった.

問題 59. 変数 f が

$$\oint df = 0 \quad (8.16)$$

を満たすならば, f は状態量である. これを示せ.

[ヒント] 前回板書にしたがい, (i) 周回積分を分解し, (ii) 片方の経路を逆行せよ.

問題 60. f が状態量ならば

$$\oint df = 0 \quad (8.17)$$

を満たす. これを示せ.

§ 9 不可逆過程とエントロピーへの道

一言でいえば、エントロピーとは、不可逆性の度合いを定量化するための道具である。元通りに戻ることができる可逆過程など、理想に過ぎない。この理想からどれだけ離れているのかという現実を、われわれに突きつけてくれる役目を果たすのが、エントロピーに他ならない^{†749}。

§ 8.2 ですでに定義したエントロピーには、(やや天下りに)“可逆”過程という大きな前提があった。本節では、可逆の仮定という障壁を取り払い、不可逆過程におけるエントロピーへと踏み込む。その結果、不可逆過程のエントロピーは、物理法則としては極めて異端な“不”等式で表現されることが重要となる。

まずは、可逆サイクルに対する Clausius 積分 (§ 8.1) を、不可逆サイクルへと拡張することから始める。この拡張は大きな困難はない。

§ 9.1 Clausius の不等式

そもそも、不可逆サイクルとは、サイクルの中に一箇所でも不可逆過程を含むサイクルであった^{†750}。

§ 9.1.1 不可逆性の増加に伴う熱効率の低下

§ 7.5 の Carnot の定理 (7.53) を認めるならば、不可逆サイクルの熱効率 η は、Carnot サイクルの熱効率 (Carnot 効率) η_C よりも小さかった^{†751}。数式表現すれば、

$$\eta < \eta_C \quad (9.1)$$

であった。ここで、不等号 (等号含まず) が出現したことが何より重要である^{†752}。

^{†749} [この意味で] 熱力学に限らず、エントロピーは有用極まりない。誰もが何かしらの「理想」を描く。その「理想」からどれだけ遠いのか、どれほどを縮めればよいのかを、わかりやすい数値として教えてくれるからである。応用先は、理工学に留まらないが、ここでは深い言及は控える。

^{†750} [復習 & 戦略] 不可逆サイクルの定義に臨むよりも、可逆サイクルを定義してから、その対義語としての不可逆サイクルを定義する方が、手間は削減されるかもしれない。可逆サイクルは、不可逆過程を一切含まない。僅かでも不可逆過程を含むサイクルが、不可逆サイクルである。なお、サイクルを構成する曲線のうち、不可逆過程の長さは微小でも有限でもいづれでも構わない。

^{†751} 不等式 (7.53) は、Carnot の定理 (§ 7.5) の一部であって、本資料では、まだ証明していない。天下りに受け入れている。

^{†752} [重要] とにかく、これ以降の議論の全てが不等式に支配されるのである。不等号そしてその向きに注意を払わねばならない。その詳細な理由には後に気づくだろう。

さて、熱効率 η は、いかなるサイクルにおいても^{†753},

$$\eta = 1 - \frac{Q_L}{Q_H} \quad (9.2)$$

なる熱量比で表現された(式(7.11))^{†754}. その一方で、 η_C は、Carnot サイクルでありさえすれば、

$$\eta_C = 1 - \frac{T_L}{T_H} \quad (9.3)$$

と温度比で表現された(式(7.19))^{†755}. したがって、次式をうる:

$$1 - \frac{Q_L}{Q_H} < 1 - \frac{T_L}{T_H} \quad (9.4)$$

つづいて、不等号の向きに注意して、次式をうる:

$$\frac{T_L}{T_H} < \frac{Q_L}{Q_H} \quad (9.5)$$

ここからの式変形は誤りやすいので、甘く見ずに、注意深く行うべきである。すなわち、絶対温度 T_H および T_L での乗算と除算は、不等号の向きを変えないことが極めて重要である。ここに、正值しかとらない、絶対温度の最大の恩恵がある。セルシウス度のように、零度を境に、不等号の向きがコロコロ変わらない。絶対温度が、熱力学の理論構築において、強靱な伏線を演じる^{†756†757}. ただちに、次の不

^{†753} [復習] 可逆サイクルでなくてもよい。不可逆サイクルであってもよい。準静的でなくても、理想気体でなくても、何でもよい。本当か。これらを注意深く確かめよ。一定数の者が式変形だけに囚われているように見受けられるが、単に式(7.11)の導出過程を記憶しているだけでは試験では確実に失敗する。

^{†754} 放熱を(一時的に)正值で定義したこと—— $Q_L > 0$ を忘れてはならない。

^{†755} [補足] (i) Carnot サイクルは可逆サイクルであるので、Carnot サイクルという用語の中には“可逆”というキーワードが隠されている。とはいえ、Carnot サイクルが可逆サイクルであることを強調したいときには、「可逆 Carnot サイクル」と二重強調することも多い。(ii) § 7.4.2 や § 7.4.4 の Carnot 効率 η_C の導出においては、理想気体の準静的かつ可逆的過程を仮定した。しかし、Carnot の定理 (§ 7.5) より、作動流体が理想気体でなくとも、Carnot 効率が η_C に等しいことが示されている。したがって、 η_C は理想気体には限定されない。(iii) われわれの論法では、すでに Carnot の定理を認めたくて議論を展開している。逆にいえば、Carnot の定理を後々に証明せねばならないという宿題を抱え込んでいる。

^{†756} この式変形は、単なる数学的演算が重要なのではない。不等式に温度を掛ける作業には、大きな物理的意味を有するといえる。

[補足] セルシウス度のままならばどうだろうか。氷点下、真夏、季節に応じて、不等号の向きが定まらないではないか。これは、物理法則を不等式で表現するにあたり、致命的である。

^{†757} 同時に、放熱も正值 ($Q_L (> 0)$) と定義したことを注意しておく。これにも意味がある。入熱 Q_H

等式をうる^{†758†759}:

$$\frac{Q_H}{T_H} < \frac{Q_L}{T_L} \quad (9.6)$$

式変形だけならば中学生レベルであるが、導出過程に潜む物理の奥深さを強調する。

§ 9.1.2 Clausius の不等式 (1)—— 無数の (Carnot に似た) 不可逆サイクルへの分割

(9.6) をもとに、Clausius の “不” 等式を導く。その処方箋は、**等号が不等号にかわることを除いて、可逆過程の場合 (§ 8.1) と全く同一である。**

先に結論から述べよう—— 任意の不可逆サイクルにおいては、Clausius 積分は負値を取る。**不等号の向きを間違える者が続出するので注意せよ^{†760}：**

$$\oint \frac{d'Q}{T} \underbrace{\leq 0}_{\text{注意!!}} \quad (9.7)$$

問題 61. ある不可逆サイクルを p - V 線図に描き、それを無数の不可逆サイクルに分割し、§ 8.1 と同様の論法—— すなわち、今回は不等式 (9.6) を駆使することによって、(9.7) を導け。

[処方箋] いうまでもないが、**Carnot サイクルは、可逆サイクルゆえに使えない。** しかし、Carnot サイクルに極めてよく似た形の無数の不可逆サイクルを用いて^{†761}、題意の不可逆サイクルを近似することが有用であろう。

が正值であることは言うまでもないだろう。

^{†758} 暗記しないことを推奨する。すぐさま導ける反面、不等号の向きを誤りやすいからである。

^{†759} [用語] Clausius の関係式 (7.21) の等号を不等号におきかえたものであるが、とくに名称が与えられていないように見受けられる。

^{†760} **[重要注意]** この原因は明らかである。実は、(9.7) を基に、不可逆過程のエントロピーが定義され、エントロピー “増大” 則なる法則が議論される。この「増大」の響きからか、**安易に、Clausius 積分も正であると誤解する者が多いのである。**

^{†761} [コツ] サイクルを構成する過程のうち、99.999...% が可逆過程である不可逆サイクルを考えよう (このサイクルが、不可逆サイクルの定義に反しないことを確かめよ)。すると、限りなく Carnot サイクルに似た不可逆サイクルを利用できる。結果、前節と限りなく同じ論法で議論を進めることができる。

§ 9.1.3 Clausius の不等式 (2)——可逆と不可逆の集約

せっかくだから、可逆サイクル (7.21), 不可逆サイクル (9.7) のそれぞれに対して Clausius 積分が満たす関係式を、1つの数式にまとめておこう:

$$\oint \frac{d'Q}{T} \leq 0 \quad (9.8)$$

ここに、等号が可逆サイクルにおいて、不等号が不可逆サイクルにおいて、それぞれ成立する。(9.7) あるいは (9.8) を、クラウジウスの不等式 (Clausius inequality) という^{†762}.

集約表現としての Clausius の不等式 (9.8) は、可逆と不可逆を問わず、任意のサイクルにおいて成立する。

問題 62. Clausius の不等式は、本当に、任意のサイクルにおいて成立するのか。すなわち、余計な仮定を持ち込んではいないか。導出過程、置いた根拠、各等号と不等号の理由を注意深く確かめよ。

問題 63. ある系が可逆等温サイクルを行う。このとき、サイクルの正味のする仕事がゼロとなる^{†763}。第一法則と Clausius 積分に即して、これを示せ。

[解] 何も考えることなく、とにかく、サイクル1周に対して第一法則を立てよ^{†764}:

$$\underbrace{\oint dU}_{\text{状態量の周回積分}} = \oint d'Q - \oint d'W \quad (9.9)$$

ここで、周回積分の記号を全項につけた。簡単な項から眺めよう。左辺は、状態量の周回積分であるがゆえに (完全微分の周回積分であるがゆえに)、ゼロであるから、

$$\oint d'Q = \oint d'W \quad (9.10)$$

をうる。つまり、**サイクルへの正味の入熱量は、サイクルがする正味の仕事と等しい**。したがって、いずれかがゼロであることがわかれば、題意が証明できる。

ここまで考えても、手詰まりであるがゆえに、Clausius 積分を書き下して、眺

^{†762} [用語] 「Clausius “不”等式」という用語に、等号まで含めるか否かは、書物によって異なる。どちらも、概ね 1:1 で受け入れられているように見受けられる。それゆえ、本講義ではこだわらないこととする。試験でも、この用語の使い分けを問うことはしない。

^{†763} [用語] Moutier (ムティエ) の定理ということがある。

^{†764} [注意] 準静的であると理想気体であるとかは、どこにも書かれていない。仮定に注意せよ。

めてみよう. すると, 等温であるがゆえに,

$$\oint \frac{d'Q}{T} \underbrace{= 0}_{\text{可逆}} \implies \oint \frac{d'Q}{T} = \frac{1}{T} \oint d'Q = 0 \quad (9.11)$$

と温度を積分記号の外に出せるではないか. ここで, 絶対温度は非零 ($T \neq 0$) であることがやはり重要極まりない. これゆえ

$$\oint d'Q = 0 \quad (9.12)$$

をうる. したがって, 題意が示された^{†765}:

$$\oint d'W = 0 \quad (9.13)$$

可逆等温サイクルにおいては, 正味のする仕事も正味の入熱もいずれもゼロとなる.

§ 9.2 不可逆過程のエントロピー $dS > d'Q/T$ への道

§ 9.2.1 可逆過程と不可逆過程からなるサイクル

§ 8.1.2 と同じく, 熱平衡状態 A から状態 I を経由し状態 B に辿り着き, そして, 状態 B から状態 II を経由し状態 A まで戻る——このようなサイクル $A \rightarrow I \rightarrow B \rightarrow II \rightarrow A$ を考える. ただし, 今回は, 過程 $A \rightarrow I \rightarrow B$ は不可逆過程で, 過程 $B \rightarrow II \rightarrow A$ は可逆過程であるとする. サイクル全体で見れば不可逆サイクルであることが, 極めて重要である^{†766}.

不可逆サイクルの往路と復路を, 可逆過程と不可逆過程にわけるといふ論法は, 天下りと感じるかもしれない. しかし, この発想は当然極まりない^{†767†768}.

^{†765} [別解] 可逆過程であるがゆえの関係式 $d'Q = TdS$ を用いての証明も可能である. すなわち, 等温であることと, エントロピーが状態量であること (周回積分の利用) を用いる. やってみよ.

^{†766} [問] 本当に不可逆サイクルの定義に反しないか. [注意] サイクルを構成する過程の中に, わずかでも (微小過程であっても), 不可逆過程が含まれておれば, それは, 不可逆サイクルであって, 可逆サイクルではありえない.

^{†767} [重要] 不可逆サイクルの定義にしたがえば, サイクルを構成する全過程が不可逆でなくてもよかった. 一部だけが不可逆でありさえすれば, 不可逆サイクルということができた. これを逆手にとって, あえて可逆過程を持ち込んだのである. なぜか. 可逆過程の方が理解が容易で, 事実, 可逆過程においては, エントロピーの導入にも既に成功しているからである. 以上の意味で, 任意の不可逆サイクルの往路を不可逆過程, 復路を可逆過程にする設定は, 極めて合理的といえる.

^{†768} [重要] ここからわかることは, やはり, 定義の重要性に尽きる. 不可逆サイクルとはどのようなサイクルであるかをきちんと理解して, 初めて, 可逆過程と不可逆過程に分割するという発想に

ゆえに、この不可逆サイクルに対しては、Clausius の不等式 (9.7) が成立する:

$$\oint \frac{d'Q}{T} = \int_{A \rightarrow I \rightarrow B \rightarrow II \rightarrow A} \frac{d'Q}{T} \underbrace{\leq 0}_{\text{不サイ}} \quad (9.14)$$

決して、等号付き不等号 \leq ではなく、不等号 $<$ であることに注意を要する^{†769}.

さて、周回積分の記号を分割しよう。まず、不可逆過程と可逆過程に分割する:

$$\oint \frac{d'Q}{T} = \left(\underbrace{\int_{A \rightarrow I \rightarrow B}}_{\text{不可逆}} + \underbrace{\int_{B \rightarrow II \rightarrow A}}_{\text{可逆}} \right) \frac{d'Q}{T} < 0 \quad (9.15)$$

つぎに、**可逆過程においては逆行可能**であるがゆえに、積分経路 (過程の進行方向) を逆向きにする。すなわち、過程 $B \rightarrow II \rightarrow A$ から過程 $A \rightarrow II \rightarrow B$ へと入れ替えよう^{†770}。逆向きゆえに負号がついて、次式をうる:

$$\left(\int_{A \rightarrow I \rightarrow B} - \int_{A \rightarrow II \rightarrow B} \right) \frac{d'Q}{T} < 0 \quad (9.16)$$

ここで重要なことは、**サイクル (循環過程) という束縛から解放されたこと**にある。この式変形ゆえに、A から B に至る任意の過程を論ずることができるようになった^{†771}。さて、

$$\underbrace{\int_{A \rightarrow I \rightarrow B} \frac{d'Q}{T}}_{\text{不可逆 (未知)}} < \underbrace{\int_{A \rightarrow II \rightarrow B} \frac{d'Q}{T}}_{\text{可逆 (既知)(逆行可能)}} \quad (9.17)$$

と書けるが、両辺の重要な違いを述べる—— 左辺も右辺も、 $d'Q/T$ の線積分 (経路に沿った積分) である。左辺は経路に依存する**非状態量**であるが (後述)、右辺は**状態量**としてのエントロピーとしてすでに表現可能であった (§ 8.2)。したがって、右

至ることができる。とにかく**定義が重要**である。

^{†769} たとえ可逆過程を含んでも、**サイクル全体が不可逆であるがゆえに、決して等号を含まない**点に注意を要する。ここでも**定義が重要**である。“サイクル”と“過程”の差異をきちんと理解できているだろうか。

^{†770} **[重要]** この向きに入れ替えこそが重要である。**あえて可逆過程をもちこんだ意図**がここにある。不可逆過程ならば、その名の通り、もちろん、向きを入れ替えることなどできない (それにもかかわらず、そのような誤答が後を絶たないので、初学者は特に注意すべきである)。

^{†771} そもそも、不可逆“過程”におけるエントロピーを知りたかったのだから、サイクルのままではどうしようもない。サイクルを過程にばらすことは必然といえる。

辺は、経路(中継点としての熱平衡状態 II)には依存せず、終点 B におけるエントロピー S_B から始点 A におけるエントロピー S_A を引いたもの——すなわちエントロピーの変化量に等しい^{†772}:

$$\int_{A \rightarrow II \rightarrow B} \frac{d'Q}{T} = \underbrace{\int_{A \rightarrow II \rightarrow B} dS}_{\text{可逆(状態量)}} = \underbrace{\int_A^B dS}_{\text{中継点省略}} = [S]_A^B = S_B - S_A \quad (9.18)$$

これを (9.17) に代入すると

$$S_B - S_A > \underbrace{\int_{A \rightarrow I \rightarrow B} \frac{d'Q}{T}}_{\text{非状態量}} \quad (9.19)$$

と書ける。右辺は、非状態量であって、たとえ始点と終点が与えられていても、中継点がどこにあるかに応じて、縦横無尽にその値を変える。

微分形でかこう(確かめよ):

$$dS > \frac{d'Q}{T} \quad (9.20)$$

右辺がゼロのとき、可逆過程への極限を意味する。すなわち、右辺とは、不可逆性の度合いを意味する。

—— [まとめ] 可逆過程と不可逆過程のエントロピー ——

等号が可逆過程において、不等号が不可逆過程において、それぞれ成立する:

$$dS \geq \frac{d'Q}{T} \quad (9.21)$$

問題 64. 微分形 (9.20) から出発して積分形 (9.19) を導け。逆に、積分形 (9.19) から出発して微分形 (9.20) を導け。[後者のヒント] $S_B - S_A$ を dS の積分で書き直し、中継点を II から I に変更すればよい。

問題 65. 可逆断熱過程においてはエントロピーが不変であるが、不可逆断熱過程においてはエントロピーが増大する。これを示せ。

^{†772} [補足] (i) $\Delta S = S_B - S_A$ と差分記号を用いて書いてもよい。ここでは、始点 A と終点 B を前面に出す表現を用いた。(ii) 状態量は経路によらないのだから、中継点 II を省略して書いてもよい。しかし、不可逆過程 ((9.17) 左辺) との混同を防ぐべく、あえて、中継点 II を明示した。(iii) 不可逆過程の場合、すなわち (9.17) 左辺の積分において、中継点を省略してはならない。この積分は、非状態量であるがゆえに、経路に依存するからである。たとえば、 $A \rightarrow a \rightarrow B$ と $A \rightarrow b \rightarrow B$ は異なる。

§ 10 熱力学第二法則

これまでに、諸君は、不等式で表現される物理法則に出会っただろうか。また、「…はできない」と、不可能性を主張する法則に出会っただろうか。

第二法則とは、まさに唯我独尊な物理法則に属する。「できる」ことではなく「できない」ことを主張するからである^{†773}。否定を主張するという特異性ゆえに、われわれの理想とは、どれくらい不可能に近いのか、どこまで現実に近いのかに、定量的な示唆を与えてくれるのである。

第二法則の数式表現において主役を演ずるのは、エントロピーに他ならない^{†774}。エントロピーがいかなる変化を遂げるのか——これを“不”等式の形で教えてくれるのが第二法則である。そのための役割を果たす数学記号が“不”等号である。

§ 10.1 永久機関への夢と挫折^{†775}

地球上の海水や大気が持つ熱は、膨大極まりない^{†776}。ある推定によれば、世界中の海水が保有する熱量は、 8.8×10^{25} J といわれ、不謹慎な例えではあるが、これは広島に投下された原爆の10兆個分のエネルギーに等しい^{†777}。

海水がこれほどまでに膨大な熱を秘めるのなら、それを、たとえば船の動力に変換したくなるのが自然な感情である。なぜならば、**熱力学第一法則によれば、熱と仕事は等価だから**である。事実、船が海水から熱を奪い、その熱を船のスクリューを回す力学的仕事へと変換すればよいではないか^{†778}。そして、海水からいくら熱を奪ったとしても、摩擦の観点から、熱を海水へと戻すことが可能であって^{†779}、海

^{†773} 熱力学第一法則は、熱を仕事に変換することが「できる」ことを教えてくれた。Newtonの運動の第二法則も、運動量を力積に変えることが「できる」ことを教えてくれた。

^{†774} 本資料では、エントロピーよりも後に第二法則を議論する。しかしながら、第二法則を述べてからエントロピーに辿り着く書物の方が多数派にも見受けられる。

^{†775} [参考文献] 小暮, なっとくする演習・熱力学 (講談社, 1997).

^{†776} 海水は低温ではないか、熱を持たないのではないか、などと思うかもしれない。しかし、温度は本質ではない。繰り返すが、「暖かい」や「冷たい」などといった日常生活の延長線上で考えてはならない。

^{†777} 同様に、地球上の空気が保有する熱の総量も計り知れない。

^{†778} 同様に、大気や地面から熱をもらって走行する自動車も実現可能である。これが実現すれば、ガソリンや軽油は不要であるし、何より絶大な省エネの効果が期待される。

^{†779} [厳密にいうと] スクリューでかき回された海水の運動は、やがて、摩擦熱によって減衰する。すると、はじめに船舶が吸収した熱量と等量の熱を再び海水に返還することとなる。その結果、海水の温度は変わらない。

水の熱は尽きることがない。そうすれば、何と、100%の熱効率が実現できる^{†780}。したがって、**世界が終わるまで、一切の燃料が不要で、永久に動き続ける船の創成が可能**なのである^{†781}。そして、それを支えてくれるのは、これまで強調し続けてきた熱力学第一法則という強靱な物理法則にある。

しかしながら、経験的、社会的、歴史的に知っているように、船舶に限らず、このようなエネルギー変換は実現不可能であるし、すでに100%の熱効率が実現されているのならば、理工系のわれわれがすべきことなど何もないだろう。単一の熱源から熱をもらって、その全てを仕事に変換することは不可能なのである^{†782}。ここから何がわかるだろうか——そう、**第一法則だけでは不十分**なのである。現実的に考えて、熱(燃料)の全てを仕事に変換するなど、虫が良すぎるとは思わないか。**第一法則とは別の制約“も”過程に課されると考えるのが自然**である。

熱は、高温側から低温側に移動するのが自然である。力学や電磁気学とは異なり、**熱力学では方向性が重要な役目を果たす**ことに熱の特異性がある^{†783}。

どのような熱機関ならば実現可能なのか。どのような熱の移動の方向ならば許されるのか——熱力学第二法則は、これらの疑問に明確な回答を与えてくれる。そして、第二法則を定量的に表現してくれるのが、エントロピーという強力な状態量である^{†784}。

§ 10.2 第二法則のさまざまな表現

第二法則は、その表現が、科学者によっても、文献によっても、多岐にわたることが、初学者の理解の妨げとなっている。

^{†780} [数式表現] $W = Q_H$ もしくは Q_L だからである。[用語] これを第二種永久機関という(後述)。第二種永久機関は、第一法則は満たすが、第二法則に反する。なお、第一種永久機関は、第一法則に反するものであった(復習せよ)。

^{†781} 無尽蔵の熱源といえる海水から熱をもらい、地球上の工場の機関を動かすことを考える。すると、2000年間も働かせ続けて、はじめて、海水の温度が0.01 K低下するという計算結果がある。

^{†782} § 10.4 で詳述する。

^{†783} [熱は低質で電気は高質] 寒い日に手をこすれば熱が生ずるが、人間の力だけで電気を作ることはできない。力学的仕事を熱に変換することは容易だが、逆は困難なのである。エネルギーの中でも電気は高級品に属する。電気を熱に変換するのは容易いが(安価な家庭用ストーブ)、熱を電気に変換するのは困難である(巨大な発電所)。

[注意](本講義の)熱力学では、電気を扱わない。力学的仕事と熱の変換以外には踏み込まない。

^{†784} 第一法則を定量的に表現してくれる状態量は、内部エネルギーであった。内部エネルギーは保存量であったが、エントロピーは保存量ではない。エントロピーは必ず増大する。

§ 10.2.1 エントロピーによる数式表現

金川個人は、エントロピーを使って数式表現することが最も易しいと感じる。

熱力学第二法則のエントロピーによる表現

任意の過程は、外界からの入熱に関する量 $d'Q/T$ よりも大きくなる方向に、すなわち、エントロピーが増大する方向に進む：

$$\Delta S \geq \int_1^2 \frac{d'Q}{T}, \quad \text{あるいは,} \quad dS \geq \frac{d'Q}{T} \quad (10.1)$$

熱平衡状態 1 から 2 までの積分である^{†785}。等号が可逆過程を、不等号が不可逆過程をそれぞれ意味する。 $d'Q/T$ の大きさこそが、不可逆性の度合いを教えてくれる。自発的に起こる (自然界の全ての) 過程の全ては不可逆過程である。これが第二法則の数式表現である。

§ 10.2.2 孤立系とエントロピー

外界と隔離された孤立系ならば^{†786}、外界と系の間で熱のやり取りはないので

$$dS \geq 0 \quad (10.2)$$

である。すなわち、エントロピーは増加する方向に過程は進む。可逆過程ならばエントロピーは一定 (定数) であり^{†787}、不可逆過程ならばエントロピーは増加する。

孤立系というと、対象を狭めている印象を与えかねないが、これは決して大胆な仮定ではない^{†788}。たとえ、系と外界の間で熱や仕事の授受をなす場合であっても、過程に関与する全ての系を包含する巨大な系を考えれば、これを孤立系とみな

^{†785} (9.20) から積分範囲の記号を変更したが、大きな意味はない。

^{†786} もう少し一般的に言おう。「孤立系あるいは孤立断熱系 (isolated adiabatic system) においてエントロピーが増大する」という表現が良く使われる。孤立系とは系と外界が隔離された系である。隔離ゆえに、系と外界の間で仕事と熱のやりとりがなく、それゆえ、内部エネルギーが一定の系である。

[頻出ミス] 決して内部エネルギーはゼロではない。内部エネルギー“変化”はゼロであるが、「内部エネルギーがゼロ」という誤答に潜む致命的欠陥を指摘せよ。

^{†787} エントロピーがゼロという誤答がある (矛盾を指摘せよ)。エントロピー“変化”はゼロだが、エントロピーがゼロということはない。

^{†788} [重要例] 宇宙からみれば地球は孤立系である。同様に、地球からみれば日本は孤立系、東京都からみればつくば市は孤立系、筑波大学からみれば本教室は孤立系である。こう考えると、孤立系という響きは、一見特殊極まりない条件を課すように思えるが、広範に適用可能な仮定という前向きな期待をさせる。

すことが可能である^{†789}。このような巨大な系では、系を構成する個々の系のエントロピーには増減はある^{†790}。しかしながら、エントロピー変化の総和は増加する方向に過程が進行する^{†791†792}。そして、エントロピーの総和が最大値に到達したときに、過程が止まり、熱平衡状態に至るのである。

§ 10.2.3 エントロピー増大の法則

エントロピーの増加量は、過程の不可逆性の度合いを意味する。そして、第二法則とは、不可逆過程の存在を示すと同時に、エントロピーが増加することを主張するものである^{†793†794}。現実には、可逆過程は起こりえないが、**可逆過程の実現可能性を定量的に教えてくれるのがエントロピーである。**

—— 第二法則 (エントロピー増大則あるいは最大則) ——

孤立系のエントロピーは、

- (i) 可逆過程ならば不変であるが、
- (ii) 不可逆過程が生ずれば増加する。

§ 10.2.4 第一法則と第二法則の主張の融合

いかなる過程においても、系を構成する全ての物質に対して、次の主張が成立する:

^{†789} [お金の例 1] 工学システム学類生 140 名でパーティを行う。このような場合、10 名程度のズボラな者が、決まって財布を忘れる。したがって、会費の貸し借りは免れない。しかしながら、宴会会場の定員からすれば、あるいは 140 名という団体規模で眺めれば、数名の貸し借りなど、誰の知る由もない—— そのようなイメージである。

[ついでながら] 趣味が少なく、財布の紐も固い金川は、財布を忘れることなどありえず、専ら貸す側に回っている。

^{†790} [お金の例 2] 財布を忘れた A 君と金持ちの B 君の間には、亀裂が走る。

^{†791} [お金の例 3] 金銭の貸し借りでいえば、エントロピーは「不信用」の度合いである。お金を借りてばかりの A 君は、たとえ、借金を返済したとしても、B 君からの信用を失い続ける。「**お金 (内部エネルギー)**」は**保存量**である。しかしながら、**非保存量の「不信用度 (エントロピー)**」は、増加するばかりであって、B 君がどれほど改心しようとも、決して減少することはない。

^{†792} [まとめ] お金 (内部エネルギー) という保存量だけでは不十分で、信用度 (エントロピー) も重要となる。他にも、試験の得点を内部エネルギー、学習時間をエントロピーと例えることも可能だろう。

^{†793} ここでのエントロピーとは、過程に関与した全ての系 (物体) の総和である。

^{†794} いかなる場合でも、エントロピーが減少することはない。**必ず増加する。**

内部エネルギー (熱と仕事を含む) は一定である (第一法則).
 エントロピーは増加する (第二法則).

問題 66. エントロピーを縦軸にとり, (i) 何等かの状態量を横軸にとったグラフ, (ii) 過程の進行の度合い^{†795} を横軸に撮ったグラフをそれぞれ描け. $dS = 0$ あるいは $dS > 0$ となるのは, それぞれ, どのようなときか. 過程が終わるのはどのようなときか. [答] 板書する.

§ 10.3 Carnot サイクルから第二法則そしてエントロピーへ

Carnot の熱機関の理論の成果——とくに理論最大熱効率 (7.19) は, 100 という熱のうち, いかほどを仕事へと変換できるのかを教えてくれる意味で, 重要極まりない. しかしながら, 真に重要なのは, その背後にある“物理法則”としての熱力学第二法則と, それを定量化するための状態量としてのエントロピーである^{†796}.

次節では, Kelvin と Clausius による熱力学第二法則の言葉による表現の2つを示す^{†797}. 2つの原理はそれぞれ特定の過程に着目して表現されているがゆえに, 一見, 適用範囲の狭い特殊な印象を与えかねない. しかし, 実は, 一方の原理から他方の原理が導かれる意味で, 両原理は等価なのである. その意味で, 極めて広範の過程について, それが自然界で起こりうるか否かをも判定可能な守備範囲の広いものである.

^{†795} たとえば, 仮想的な時間でもよい. 熱力学には, 原則として, 時間を論じないことに注意せよ.

^{†796} Carnot サイクルはもちろん重要ではあるが, Carnot サイクルは可逆サイクルすなわち全ての過程が可逆過程であることを要求する. ここで, 可逆過程は実現不可能であることが重要である. ならば, Carnot サイクルからの“ずれ”を知ることこそが, 応用上の本質であると気づく. そのために信頼できる法則が第二法則であって, それを数式表現するための道具がエントロピーである.

^{†797} Kelvin と Clausius が, Carnot サイクルに潜む本質を抽出し, 言葉による第二法則に到達し, さらに, その数学的表現としてのエントロピーなる新たな状態量へと到達するまでには, 実に 40 年を要した.

§ 10.4 言葉による第二法則の二大表現

§ 10.4.1 Kelvin の原理^{†798}

まず1つ目である^{†799†800}. Kelvin は, Carnot の熱機関の理論に際立って関心を持ったといわれる. Carnot 効率が機関の構造や作動流体に依存しないのならば^{†801}, 何が決定打となるのかを調べた. やがて, Kelvin は, 熱効率が 100 % の熱機関を作ることができないか——高温熱源からの入熱の全てを仕事に変換できないか——と夢想したのだが, 低温熱源なしには不可能であるという結論に達し, 以下の命題を提示するに至った:

———— Kelvin の原理 (詳細版) ————

単一熱源から熱を取り出し, これを仕事に利用して動き続けるだけで, 自然界に何の影響も残さない熱機関 (第二種永久機関) は実現不可能である.

少々格調高く, 難解な印象を受けるので, より易しく簡潔に述べる:

———— Kelvin の原理 (簡易版) ————

熱効率 100 % の熱機関 (第二種永久機関) の実現は不可能である.

熱効率が 100 % の熱機関を, 第二種永久機関という^{†802†803}. ここで重要なことは, **第二種永久機関は, 第一法則を満たしているが^{†804}, 第二法則は満たさない点**にある. 第二種永久機関に異を唱えたのが, Kelvin の原理である.

もしも, 第二種永久機関が創成されたならば, たとえば, **無限大の熱容量をもつ海水を熱源にして船を動かしたり, 空気あるいは地面を熱源にして自動車を走行**

^{†798} Planck (プランク) の原理または Thomson (トムソン) の原理ということもある.

^{†799} [一言でいおう] 「熱効率が 100 % の熱機関を作ることはいできない」.

^{†800} [お金の例] 収入の全てを支出へと変換することはありえない (よほどの冒険家でなければ, 所持金をゼロにすることは危険極まりない). 一定額のお金を保有しておくことが自然かつ常識的である.

^{†801} これは Carnot の定理の主張である. 本資料ではまだ未証明である.

^{†802} [永久機関 (perpetual motion)] 第一種永久機関とは, 熱源なしに仕事をし続ける機関であった. 熱の補給なしに, 仕事をし続けることは不可能である. すなわち, 熱力学第一法則に従えば, 第一種永久機関は実現不可能といえる.

[注意] サイクルでは, 内部エネルギーの変化はゼロであるから, 「1 周すれば元通りに戻るではないか」と思うかもしれないが, それは, あくまで, 熱の供給があつての話である. 熱の供給なしに仕事をすれば, 系の内部エネルギーは減少し続け, やがてサイクルはストップする.

^{†803} 第二種永久機関で厄介なところは, 第一法則は満たすが, **第二法則を満たさない点**にある.

^{†804} 100 の熱の全てを, 100 の仕事に変換することは, 第一法則に何ら反しない.

させることが可能となり^{†805}, われわれがすべきことなど何もないだろう. そのような虫が良い話などありえない.

さて, 第二種永久機関が存在しえないことを, 既に導出したばかりの, 熱力学第二法則のエントロピーによる表現を用いて, 示すこととしよう.

問題 67. Kelvin の原理が正しいこと, すなわち, 第二種永久機関が不可能であることを証明せよ.

[証明] 任意のサイクルに対して, 第二法則 (10.1)

$$d'Q \leq TdS \quad (10.1)$$

が成立する^{†806}. それゆえに, 第二法則の周回積分も成立する:

$$\oint d'Q \leq \oint TdS \quad (10.3)$$

ここで, 第二種永久機関は, (高温) 熱源から熱をもらうことを思い返す. **熱源ならば温度は一定**であるので^{†807}, これは**等温受熱**であって, 右辺に含まれる T を, 早速, 積分記号の外に出したくなるのが, 極めて自然な感情である:

$$\oint TdS = T \underbrace{\oint dS}_{\text{状態量}} = T \times 0 = 0 \quad (10.4)$$

最右辺では, 状態量 S の周回積分がゼロであることを用いた.

したがって, サイクルにおいて, 熱量は,

$$\oint d'Q \leq 0 \quad (10.5)$$

^{†805} 地面とタイヤの摩擦によって生じる熱を使って車を走らせ, 再び地面とタイヤの摩擦を生じさせて, 熱を地面へと返還すればよい.

^{†806} “絶対”温度 T を掛けても, 不等号の向きは変わらない.

^{†807} 受熱時には, 高温熱源は第二種永久機関 (サイクル) と接触しているがゆえに, 熱源とサイクルの温度は等しい.

[熱源の定義] 思い返そう. どれだけ熱のやり取りをしても温度が不変な理想的な外界であった.

を満たす。ここで、**第一法則も立ててみよう**^{†808}。

$$\oint d'Q = \underbrace{\oint dU}_{\text{状態量}} + \oint d'W = 0 + \oint d'W = \oint d'W \leq 0 \quad (10.6)$$

したがって、(正味の) する仕事が負になってしまう:

$$\oint d'W \leq 0 \quad \text{あるいは} \quad W_{1 \rightarrow 2 \rightarrow \dots \rightarrow 1} \leq 0 \quad (10.7)$$

すなわち、第二種永久機関は、仕事をされること (および、仕事がゼロになること) はあっても、仕事をするにはできない^{†809†810}。言い換えれば、高温熱源という単一の熱源だけからサイクルを構成することは不可能なのである。

問題 68. (10.1) を使うことなく、Kelvin の原理を示せ^{†811}。

§ 10.4.2 Clausius の原理

2 つ目の第二法則の言葉による表現を与える。日常生活との対比からいえば、クーラーや冷凍機と密接な関係がある^{†812†813}。

Clausius の原理 (詳細版)

自然界 (外界) に何の変化も残さずに、熱を低温から高温の物体に継続的に移動させる装置を作ることは不可能である。

^{†808} いかなる問題や証明においても第一法則は必ず立てることを強調し続けた。なお、準静的とも理想気体とも限らない。できる限り広範のサイクルに適用可能とすべく、仮定は可能な限り排除している。

^{†809} 等号付き不等号に注意せよ。

^{†810} いうなれば、電源から電気をもらい、電気代を圧迫するばかりでありながら、電気をつけることができない、無能な電気機器といえる。

^{†811} 別の証明方法もある。すなわち、第二法則のエントロピーによる表現 (10.1) を既知としない方法であって、有限量としてのエントロピーを計算すればよい。次節以降に譲る予定である。

^{†812} [一言でいおう] 「**“無電源”**でクーラーや冷蔵庫を作動させることはできない」。

^{†813} [お金の例] 低所得者から高所得者へと、自然にお金が行くことはありえない (よほど醜悪な高所得者でなければ、低所得者のお金を奪うことはありえない)。高所得者から低所得者へのお金の流れこそが自然である。

やはり、より易しく簡潔に述べる:

Clausius の原理 (簡潔版)

熱が低温側から高温側に自然に流れることはない。

Clausius の原理が正しいことの直感的理解は、Kelvin の原理の証明よりも容易いかもしれない。たとえば、クーラーを思い浮かべれば、感覚的理解は容易い。涼しい部屋 (低温熱源) の熱を奪い、それを屋外 (高温熱源) に捨て続けることができるだろうか。無茶である。連続的な電気の供給——すなわち (電氣的) 仕事の注入がなければ、クーラーが動くはずがない^{†814}。

Kelvin と Clausius の両表現は、それぞれ、**熱機関と熱の移動**という、全く異なる側面に着目していると誤解されがちである。しかし、Clausius の原理と Kelvin の原理は、実は全く等価である。それゆえ、**どちらか片方が正しいことを示せば、もう片方も正しいことを示すことができる**。その意味で、現時点では、Clausius の原理の証明はあえて割愛する^{†815}。

問題 69. Clausius の原理を証明せよ^{†816}。

§ 10.5 Kelvin と Clausius の原理の等価性

両原理の主張するところは、実は等価であることを示そう。

§ 10.5.1 Kelvin と Clausius の原理の否定

Kelvin の原理を K とし、Kelvin の原理の否定を \bar{K} とかく^{†817†818}。

^{†814} 高温熱源 (屋外) から低温熱源 (屋内) には、自然と熱が流れており、実際に、本教室も蒸し暑い。この熱の流れの向きは自然であって、電力も不要である。いま、諸君が望んでいるクーラー設置は、真逆の熱の移動であって、熱の自然な流れに逆らうがゆえに、電気代を要するのである。

^{†815} その理由は次節で明らかとなる。また、追って、エントロピーを用いて、Clausius の原理が正しいことの証明を与えることも検討している。

^{†816} 割愛するといったばかりに手のひらを返すようだが、エントロピーを用いれば、有限量と微量のいずれを用いても、証明可能である。次節以降で示す予定である。

^{†817} 少々ややこしいかもしれない。議論を簡潔にすべく、命題を表す記号を導入してみよう。Clausius の原理を C 、Kelvin の原理を K 、それらの否定をそれぞれ \bar{C} 、 \bar{K} とする。いま「 $\bar{K} \Rightarrow \bar{C}$ 」が真であることを示したい。すると、対偶「 $C \Rightarrow K$ 」も真であるといえる。論証を行うため、命題の記号を付記するが、一見の格調高さから、かえって混乱が危惧されるので、使わなくともよい。

^{†818} [記号の復習] (i) 仮定 (assumption) P ならば結論 (conclusion) Q が得られることを、日本語では「 P ならば Q 」と書き、数式では「 $P \Rightarrow Q$ 」と書く。これを命題 (proposition) という。(ii) 条件 P の否定 (negation) を \bar{P} と書く。(iii) 命題が正しいことを真 (true) といい、誤りである

— Kelvin の原理の否定 \bar{K} —

熱のすべてを仕事に変換することが可能である。

いいかえれば、熱効率 100% の第二種永久機関が創成可能である。

Clausius の原理 C の否定 \bar{C} は以下で与えられる:

— Clausius の原理の否定 \bar{C} —

熱は低温側から高温側へと自然に移動する。

いいかえれば、無電源冷凍庫や無電源クーラーが実現可能である。

第二法則は、大元は「できない」ことを主張するという、いわば後ろ向きの特異的な法則であった。それゆえ、否定を考えて、はじめて「できる」という前向きな表現が現れる点に、第二法則の特異性を感じる^{†819}。

§ 10.5.2 Clausius を否定し、Kelvin を否定する

— 示すべきこと — 「 $\bar{C} \Rightarrow \bar{K}$ 」

熱は低温側から高温側へと自然に流れるならば、熱効率 100 % の第二種永久機関が創成可能である。

この命題「 $\bar{C} \Rightarrow \bar{K}$ 」が真であることを示す。すなわち、Clausius の原理の否定が成立するならば、Kelvin の原理の否定も成立することを示したい。すると、その対偶として「 $K \Rightarrow C$ 」も真となる。すなわち、Kelvin の原理が正しいならば、Clausius の原理も正しいといえる^{†820}。いま、Kelvin の原理は既に証明されているので、それを利用すれば、Clausius の原理が正しいことを間接的に示すことができる。

ことを偽 (false) という。(iv) 命題において、 P と Q を入れ替えたもの、すなわち「 $Q \Rightarrow P$ 」を逆 (conversion) の命題という。(v) P と Q をそれぞれ否定に変えたもの、すなわち、「 $\bar{P} \Rightarrow \bar{Q}$ 」を裏 (inversion) の命題という。(vi) P と Q をそれぞれ否定に変えて、かつ、入れ替えたもの、すなわち「 $\bar{Q} \Rightarrow \bar{P}$ 」を対偶 (contraposition) という。(vii) 命題の真偽と対偶の真偽は一致する。[復習] 諸君は、高校数学の教科書を参照し、具体例をとおして、以上を全て復習されたい。

^{†819} 本資料も、前向きに進むことよりも、後ろ向きに、矛盾などが無いかを精査して出来上がっている。そのような姿勢は、決して、前向きではなく、後ろ向きといえるだろう。ネガティブキャンペーンではダメで、熱力学を前向きに語らねばならないと常々感じているが、金川のスタイルを鑑みるに、厳しいものがある。

^{†820} 論証的な表現には、頭が痛くなるかもしれない。ここの表現は深入りしなくともよい。何が目的なのかを、頭を使うのではなく、機械的に判断してほしい。

準備として、低温熱源と高温熱源を用意する^{†821†822}。さて、Clausius の原理を否定する。すなわち、低温熱源から高温熱源へと、自然に $Q_L (> 0)$ なる熱が絶えず流れるとしよう^{†823}。折角の入熱があるのならば、高温熱源の人情として、何かに利用したくないか^{†824}。そこで、折角の熱を無駄にせぬよう、あるサイクルを回すことにする^{†825}。サイクルを作動させるために、高温熱源はサイクルに Q_H という熱を受け渡す。サイクルは、低温熱源へと Q_L の熱を捨てる^{†826}。ここで、絶えず Q_L の熱を捨て続けることが重要である。さもなくば、低温熱源は、高温熱源に熱を渡せなくなるからである。

やはり、**サイクルに対して第一法則**を立てる。サイクルは、

$$W = Q_H - Q_L \quad (10.8)$$

の仕事をする。サイクルでは $\Delta U = 0$ だからである。なお、 $W > 0$ すなわち $Q_H > Q_L$ であることに注意を要する^{†827}。以上をまとめる：

- 1) 低温熱源は、高温熱源へと Q_L の熱を供給し続けると同時に、サイクルからの放熱 Q_L の受け皿となる。したがって、低温熱源の正味の入熱はゼロであるので^{†828}、**実は損も得もしていない**、不生不滅といえる。
- 2) 高温熱源については注意を要する。サイクルに Q_H の熱を与え続けると同時に、低温熱源から汲み上げた Q_L を受け取り続けているからである。したがって、サイクルに、“**正味の**”熱として $(Q_H - Q_L)$ を供給していることとなる^{†829}。
- 3) サイクル全体でみると、 $(Q_H - Q_L)$ の正味の仕事をし続けている。

^{†821} 現時点では、まだ、サイクルは用意しなくてよい。

^{†822} [復習] 熱源の温度は一定であった。熱源とはどれだけでも熱を供給も吸収もできて、それでいて温度を一定に保つという理想的な外界であった。

^{†823} 引き続き、サイクルの議論の慣例に倣い、熱は全て正值とする。入熱を正とおくのではなく、**放熱も入熱も正とおく**。すなわち、絶対値で議論する。深い理由はない。単に、不等号が現れる面倒を省きたいからである。また、符号は証明の本質にほぼ全く影響しないからである。

^{†824} 貧乏人 (低温熱源) に、お金 (熱) を寄付したくなることが自然な感情である。

^{†825} Carnot サイクルでも何でもよい。

^{†826} 熱は捨てねばならない。第二種永久機関の話と混同してはならない。

^{†827} W の値が負になる場合も議論できるだろうが、本節の動機を鑑みるに、ここに踏み込む重要性は低いといえる。

^{†828} 正味の放熱もゼロである。

^{†829} [重要] Q_H と勘違いしてはならない。

まとめる—— 低温熱源の関与がないことがわかった。そして、高温熱源は $(Q_H - Q_L)$ なる熱をサイクルに与え、その全てを仕事に変換していることがわかる—— これは第二種永久機関の創成—— そう、Kelvin の原理の否定に他ならない。

したがって、対偶をとれば、Kelvin の原理が成立するならば、Clausius の原理が成立することがわかった。前節で Kelvin の原理の正当性は既に示されているので、Clausius の原理の正当性も間接的に示された。

§ 10.5.3 Kelvin を否定し、Clausius を否定する

示すべきこと—— 「 $\bar{K} \Rightarrow \bar{C}$ 」——

熱効率 100 % の第二種永久機関が実現可能であるならば、熱は低温側から高温側へと自然に流れだす。

命題 「 $\bar{K} \Rightarrow \bar{C}$ 」 が真であるならば、その対偶として 「 $C \Rightarrow K$ 」 も真となる。すなわち、Clausius の原理が正しいならば、Kelvin の原理も正しいといえる。

Kelvin の原理の否定にあたり、サイクルとしての第二種永久機関を持ち込む必要がある^{†830}。すなわち、高温熱源からの入熱 Q_H の全てを仕事 $W = Q_H$ に変換できるという^{†831}、夢のような第二種永久機関の創成に成功したとする。

ならば、その折角得られた仕事を、何かに用いたくなるのが人情である^{†832}。そこで、ヒートポンプ(後述)を回すことにする^{†833}。ヒートポンプが、低温熱源から奪う熱を Q_L とする。すると、ヒートポンプは、第一法則より、 $(Q_L + Q_H)$ の熱を高温熱源に捨てる^{†834}。以上をまとめるとどうなるか。

- 1) サイクルとして、第二種永久機関とヒートポンプの2つがある。いずれも、周り続けるだけであって、一周後には元通りに戻っている。
- 2) 低温熱源は、 Q_L の熱を奪われ続けるだけである。

^{†830} Kelvin の原理はそもそもサイクルに言及するものだからである。

^{†831} 記号が少ない方がよいので、以後、記号 W を使わずに Q_H を前面に出す。

^{†832} 当然である。仕事は高級な貴重品だからである。無料タクシーが走行しているのに、乗らない手はない。本教室のクーラーに使わない手はないではないか。

^{†833} [ヒートポンプ(逆サイクル)] 日常生活でいえば、冷凍庫やクーラーと思えばよい。すなわち、低温熱源から熱を吸い取り、それを高温熱源に捨てるのである。そのためには、(たとえば電氣的な)仕事を要するので、する仕事ではなく、される仕事が必要となる。ついでながら、Carnot サイクルは可逆サイクルであるので、逆 Carnot サイクルとして回せば、ヒートポンプになりうる。

^{†834} やはり、ヒートポンプサイクルでは、状態量たる内部エネルギー変化がゼロであることを用いた。

- 3) 高温熱源については注意を要する。 Q_H の熱を第二種永久機関に与えると同時に、低温熱源から汲み上げた Q_L と第二種永久機関から得た仕事 $Q_H (= W)$ の和、すなわち、 $(Q_L + Q_H)$ の熱を受け取り続ける。すると、 Q_H 分の授受が相殺されて、高温熱源には、正味の熱として、 Q_L だけが流れ込む。

以上をまとめると、低温熱源から高温熱源へと自然に Q_L なる熱が流れることとなる。これは、 Clausius の原理の否定そのものである。

したがって、 Kelvin の原理の否定を認めるならば、 Clausius の原理の否定が示された。この対偶をとろう。 Clausius の原理が成立するならば、 Kelvin の原理が成立することがわかった。また、 Kelvin と Clausius の両原理が等価であることが示された。

§ 10.5.4 ヒートポンプ

Carnot サイクルは準静的かつ可逆的に進む。ゆえに、逆行することが可能である。そのとき、作動流体は、低温熱源から熱を奪い、外界から仕事をされて、高温熱源へと熱を捨てる^{†835}

このようなサイクルを、ヒートポンプという。

^{†835} [エアコン] 涼しい室内から熱を奪い、電源から仕事をもらい、蒸し暑い屋外に熱を捨てる。エアコンは、電気なしでは動かない。すなわち、必ず外界からの仕事を要することが重要である。

§ 11 不可逆過程のエントロピーの計算法^{†836}

§ 11.1 可逆ならば経路によらない

可逆過程のエントロピー S は状態量に他ならない。状態量は経路に依存しなかった。可逆過程 $1 \rightarrow A \rightarrow 2$ に沿うエントロピーの変化を、有限量で表現すると、

$$\Delta S = \int_{1 \rightarrow A \rightarrow 2} \frac{d'Q}{T} \quad (11.1)$$

と書けた。ここに、左辺は、

$$\Delta S = S_2 - S_1 \quad (11.2)$$

であって、右辺は、経路によらないのだから、

$$\int_{1 \rightarrow A \rightarrow 2} \frac{d'Q}{T} = \int_{1 \rightarrow B \rightarrow 2} \frac{d'Q}{T} = \dots = \int_1^2 \frac{d'Q}{T} \quad (11.3)$$

すなわち、状態 1 と状態 2 の間の経由点は、状態 A ではなくても、状態 B でもどこでもよい。そして、始点と終点さえわかればよいのであった。結論を書こう：

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{d'Q}{T} \quad (11.4)$$

§ 11.2 不可逆では“経路によらない”を逆手にとる

結論からいおう—— 不可逆過程では状態量としてのエントロピーは定義されない^{†837}。それゆえ、可逆過程を仮定してエントロピーを計算することとなる。そのために、着目している不可逆過程と等価な可逆過程を見つけるのである。

熱力学第二法則は、不可逆過程に対して、つぎの事実を教えてくれた^{†838}：

$$\Delta S > \int_{1 \rightarrow A \rightarrow 2} \frac{d'Q}{T} \quad (11.5)$$

不可逆過程は、その定義から、逆行することができない。ゆえに、右辺は経路に依存

^{†836} 小テストや期末試験で出題する場合には予告する。難解さゆえに、講義では軽く触れるに留める予定。

^{†837} いかなる場合でも、エントロピー S は状態量に他ならない。

^{†838} 等号付き不等号 \geq で議論してもよいが、不可逆の場合に限定したいので、不等号 $>$ を用いた。

する。したがって、ここで、**右辺の経路を変更してはならない (経路 $1 \rightarrow A \rightarrow 2$ こそが絶対である)** ことをおさえておこう。

右辺を求めることはできない。ならばどうするのか—— 求めるのは、左辺だけでよいのである。ならば、左辺をどう求めるのか—— **不可逆過程 $1 \rightarrow A \rightarrow 2$ に対応する可逆過程 $1 \rightarrow R \rightarrow 2$ を見出せばよい**。その経路はただ一つに定まる^{†839}。可逆過程のエントロピーを求めてみる：

$$\Delta S = \int_{1 \rightarrow R \rightarrow 2} \frac{d'Q}{T} \quad (11.6)$$

したがって、異なるのは、積分経路だけ、もっといえば、経路点だけである：

$$\underbrace{\Delta S = \int_{1 \rightarrow R \rightarrow 2} \frac{d'Q}{T}}_{\text{可逆 (状態量)}} > \underbrace{\int_{1 \rightarrow A \rightarrow 2} \frac{d'Q}{T}}_{\text{不可逆 (非状態量)}} \quad (11.7)$$

右辺は非状態量ゆえに計算できないが、左辺は状態量ゆえに計算できる。

§ 11.3 結局はエントロピーは増大する

ほぼ全ての場合は、系に、熱源とサイクルの双方を含める。したがって、系はたいてい孤立系とみなせてしまうのである。ゆえに、系と外界の間で熱のやり取りはなく、右辺の非状態量はゼロとなる^{†840}：

$$\Delta S > 0 \quad (11.8)$$

ゆえに、実質的にすべきことは、左辺の計算である。そのためには、(i) 不可逆過程に相当する可逆過程を見出して、(ii) 可逆過程と仮定したエントロピーを計算し、(iii) それが正值であることを確かめる^{†841}：

$$\Delta S = \int_{1 \rightarrow R \rightarrow 2} \frac{d'Q}{T} > 0 \quad (11.9)$$

^{†839} 可逆過程 (reversible process) の R を用いた。異なる定義の書物もある。

^{†840} この右辺は、全体系として眺めたならば、熱の出入りはないと思うとよい。

^{†841} $d'Q$ は細部としての熱と思うとよい。

§ 11.4 例題とエントロピー増大則の実感

問題 70. 命題「Clausius の原理が成立するならば, エントロピー増大則も成立する」を示せ.

[解答] 高温熱源と低温熱源を全体系とすると, 系と外界は隔離されているがゆえに, 熱の出入りはない. したがって, 孤立系であるがゆえに, 第二法則の右辺はゼロとなり,

$$\Delta S \geq 0 \quad (11.10)$$

が成立するはずである. これを示せばよい.

[証明] Clausius の原理の主張は, 高温熱源から低温熱源へと自然に熱が流れることを認めるものであった. 高温熱源は Q の熱を低温熱源に渡す. ここで, 熱源の温度が不変であることが重要である. 等温放熱ゆえに, 積分記号は消えて, 高温熱源のエントロピーは減少する^{†842}:

$$\Delta S_H = \int \frac{d'Q}{T_H} = \frac{1}{T_H} \int d'Q = -\frac{Q}{T_H} \quad (11.11)$$

低温熱源は Q の熱を高温熱源から受け取るがゆえに, 低温熱源のエントロピーは増加する^{†843}:

$$\Delta S_L = \frac{Q}{T_L} \quad (11.12)$$

全体系のエントロピー変化は, 各過程のエントロピー変化の総和に等しい^{†844}:

$$\Delta S = \Delta S_L + \Delta S_H = Q \left(\frac{1}{T_L} - \frac{1}{T_H} \right) = Q \frac{T_H - T_L}{T_H T_L} > 0 \quad (11.13)$$

したがって, エントロピーは増加する. 増大則に適合している. すなわち, 増大則を認めるならば, Clausius の原理が成立する.

問題 71. 命題「Clausius の原理の否定を認めるならば, エントロピー増大則が破られる」を示せ.

[ヒント] 低温熱源から高温熱源へと自然と熱が流れること (Clausius の原理の

^{†842} ここでは積分範囲を省略した.

^{†843} Q を正値として取り扱う.

^{†844} エントロピーは示量変数である. 相加性が成立するともいう. 「変化」がややこしいが, 注意せよ.

否定) を認める。このとき、エントロピー変化が負であること、すなわち、エントロピーが減少すること (エントロピー増大則の否定) を示せばよい。

問題 72. 命題「Kelvin の原理の否定を認めるならば、エントロピー増大則が破られる」を示せ。

[解答] 高温熱源と第二種永久機関を全体系とするとき、系と外界は隔離されているがゆえに、熱の出入りはない。したがって、右辺はゼロとなり、

$$\Delta S \geq 0 \quad (11.14)$$

が成立する。左辺を求めて、ゼロ以上であることを示せばよい。

永久機関は、1周すれば元通りであるがゆえに、エントロピーの変化はない。したがって、高温熱源のエントロピー変化だけが問題となる。高温熱源は Q の熱を第二種永久機関に渡すがゆえに、高温熱源のエントロピーは減少する:

$$\Delta S_H = -\frac{Q}{T_H} < 0 \quad (11.15)$$

したがって、全体系のエントロピーは減少する:

$$\Delta S = \Delta S_H < 0 \quad (11.16)$$

これは増大則に反する。よって、題意は示された。

この命題の対偶も正しいことはいうまでもない。すなわち、対偶は、「エントロピー増大則が正しいならば、Kelvin の原理が成立する」である。このようにして、Kelvin の原理が正しいことが示された。

§ 12 Carnot の定理, そして第二法則^{†845}

§ 12.1 少年と謎のエンジン A

熱力学を履修中の少年が, 道端で, ある謎のエンジン (サイクル) A を拾った^{†846†847}. 少年は, A の正体, とくにその熱効率 η_A に課される制約に興味を抱いた. A の優劣を客観的に評価するためには, まず, 比較対象としての何らかのサイクルが必要である^{†848}. いったいどのようなサイクルならば, 比較対象として適切だろうか. 可能な限りその正体が明らかになっており, 代表的かつ権威もあるサイクルが望ましい. 少年は苦悩に陥った^{†849}.

やがて, 少年の脳裏に, 既習の Carnot サイクル C が比較対象に適切ではないかと浮かんだ^{†850}. そこで, C とその熱効率 (Carnot 効率) η_C を準備した^{†851}.

§ 12.2 合成サイクルへの着眼

結論からいおう——少年は, 謎のサイクル A と“逆”Carnot サイクル \bar{C} の組み合わせを考えたのである^{†852}. これを, 合成サイクルといい, $A + \bar{C}$ と書く^{†853}.

任意のサイクル A は, 高温熱源から Q_{HA} の熱をもらい, W の仕事をなし, 低

^{†845} Carnot サイクルの熱効率が理論最大熱効率であること (Carnot の定理 (§ 7.5)) は, これまで天下一りに認めてきたが, そろそろ, これを示さねばならない. これが本節の目的である.

^{†846} [記号] 本節では, このように, サイクルに記号をつけて A とよぶ. むろん, その都度, 「サイクル A 」のようによんでもよい.

^{†847} 少年が入手した A は, われわれにとっては, 任意のサイクル A (arbitrary cycle) に他ならない. A の正体を探ることがわれわれの目的でもある.

^{†848} 比較には A だけでは無理である. 相対評価が必要だからである.

^{†849} 少年は, A の効率に興味を抱き, ひとまず作動させることを考えた. しかし, いくら A の特性に関心があろうとも, 暴走や爆発などの危険性を秘めたエンジンを, 安易に分解してはならないことを, 少年は理解していた. エンジンの素人に過ぎない少年は, 一体, A をどのように動かし, どのように効率を評価すればよいか, 途方に暮れた.
[注意] 自動車やバイクのエンジンを, 素人が安易に分解することは許されない.

^{†850} 少年は, すでに, Carnot サイクルが“可逆”サイクルであることを利用するという発想にも至っていた.

^{†851} [用語] 本節では, 熱効率と効率を区別しない.

^{†852} [記号] サイクル X の逆サイクルを \bar{X} と書く. これは, 命題における, 条件の否定と同じである.

^{†853} [用語・記号] 単に議論を簡潔にするための用語であって, 必ずしも一般的な用語や表現ではない. 諸君は使わなくてもよい.

温熱源に $Q_{LA} (> 0)$ の熱を捨てる. なお, 本節では, 熱は全て正值であるとする^{†854}.

仕事 (力学的エネルギー) は熱に比べて高級品であると述べた. ならば, せっかくの仕事 W を使って, 何かおいしいことができないだろうか^{†855}—— そう, 少年は, サイクルを逆に回した (ヒートポンプを駆動させた) のである^{†856}. すなわち, W の仕事をもらって駆動する, 逆 Carnot サイクル \bar{C} を考えたのである^{†857}. ここで, \bar{C} は, 低温熱源から Q_{LC} の熱をもらい, W の仕事を受け取り^{†858}, 高温熱源へと $Q_{HC} (> 0)$ の熱を捨てる.

熱力学の講義の教えにしたがって, 少年も, **熱力学第一法則を必ず立てることが習慣**付いていた. 合成サイクル $A + \bar{C}$ として, 正味の量で考えれば, **仕事は相殺**するので, 高温熱源から低温熱源へと

$$Q_{HA} - Q_{HC} = Q_{LA} - Q_{LC} (> 0) \quad (12.1)$$

の正味の熱が絶えず流れ続けている^{†859†860}. これは, Clausius の原理を満たしている^{†861}. いいかえれば, **熱力学第二法則を満たす**.

§ 12.3 問題設定

これで舞台設定が整ったので, まとめておこう.

- 1) 高温熱源と低温熱源を各 1 つずつ用意した^{†862}.

^{†854} 表現の簡潔性のため, 入熱ならば正で, 放熱ならば負という規則は定めない. 以下の証明には支障をきたさないからである. むろん, 符号のルールにこだわりたければ, 自身で定めてもよい.

^{†855} 低質な熱ならばともかく, “高質”な仕事を何にも使わずに捨てるのは惜しすぎる. 例えるならば, 真夏日に, 電力供給がなされていれば, クーラーを付けたくなるのが自然な感情である.

^{†856} [用語] こども, たとえば「ヒートポンプ」という用語や言い回しはどうでもよい. ヒートポンプでも, 冷凍庫でも, 逆熱機関でも, 逆サイクルでもよい.

^{†857} [用語] 逆 Carnot サイクルを, Carnot ヒートポンプということもある. ヒートポンプのように, 工業製品を思わせる用語の出現に少なからず戸惑っている受講生を例年見かけるが, 軽微な用語の差異は, 現時点では気にしなくてよい. 逆にいえば, Carnot 冷凍庫でも, Carnot クーラーでも, 逆向きに回すことが伝わるならば (本講義内においては) 何でもよい.

^{†858} [日常生活] これは, クーラーや冷凍庫における電源と対応づけてよい.

^{†859} [重要な問い] 一見, 第一法則ではないように見えるが, 本当に第一法則なのか. (12.1) で一見省略されたかのように見える内部エネルギー変化と仕事を復活させよ. すなわち, A と \bar{C} それぞれに対して第一法則を立ててみよ. このような根源的な観点を試験で問う可能性は極めて高い.

^{†860} 本当に正值か.

^{†861} 逆ならば Clausius の原理に反する. 本当か. 注意深く細部まで確かめよ.

^{†862} [ポイント] 高温熱源は熱を渡すだけでなく受け取るし, 低温熱源は熱を受け取るだけでなく渡

- 2) 2つの熱機関を用意した. 1つは謎の (任意の) サイクル A で, もう1つは既知の逆 Carnot サイクル \bar{C} である^{†863}.
- 3) A がする仕事 W の全てを \bar{C} が (される仕事として) 受け取る. ゆえに, **合成サイクル $A + \bar{C}$ がする正味の仕事はゼロ**である.
- 4) A と \bar{C} はそれぞれ熱力学第一法則を満たす^{†864}:

$$A: \underbrace{\Delta_C U}_{\text{ゼロ}} = (Q_{HA} - Q_{LA}) - W \implies W = Q_{HA} - Q_{LA} \quad (12.2)$$

$$\bar{C}: \underbrace{\Delta_C U}_{\text{ゼロ}} = (Q_{LC} + W) - Q_{HC} \implies Q_{HC} = W + Q_{LC} \quad (12.3)$$

- 5) A と C の熱効率は^{†865}, それぞれ, 次式で定義された^{†866}:

$$\eta_A \equiv \frac{W}{Q_{HA}}, \quad \underbrace{\eta_C \equiv \frac{W}{Q_{HC}}}_{\text{重要!!}} \quad (12.4)$$

- 6) 混乱しかけたところで, 本節の目的を思い返す. **任意のサイクル A の正体と, A に課される制約を探りたかった**のである. 反面, C の正体は, すでに (熱力学の講義

す. しかし, トータルで考えれば, 高温熱源は熱を渡し, 低温熱源は熱を受け取る (本当か).

^{†863} [読まなくてよい][ボツにする予定であった無理やり気味の脚注 (せっかくなので掲載)] 物語風に言い換えよう—— (i) 放牧民が, 砂漠で, 正体不明の自動車 (サイクル) A を拾った. 一刻も早く都市に辿り着かねばならない放牧民は, A の正体を探るべく, 動かしてみることとした. (ii) ここで重要なことは, 自動車のエンジンをあえて逆行させて, 冷凍庫的な用途に使ったならば, 壊れるに決まっていることにある. それゆえ, 常識的にまず考えるべきは, 可逆サイクルとして, 説明書通りに動かすことにある. (iii) 動かすと, 無事, 自動車は走った. すなわち, 仕事が生じた. ある程度都市部に近づいたところで, 放牧民は別の考えが浮かんだ. 仕事を無駄にはしたくない. なぜならば, 砂漠は熱帯地であり, 放牧民の体力は尽きかけていたからである. (iv) 放牧民は, 逆 Carnot サイクルの存在そしてそれが理論最大熱効率をとることを知っていた. また, 都合よく, 逆 Carnot サイクルが手元にあった. そこで, 仕事を使って, 逆 Carnot エアコンを使うこととしたのである. (v) 省略 (各自で補完せよ).

^{†864} 両サイクルともに, サイクル1周で第一法則を立てている. それゆえ, $\Delta_C U = 0$ であって, 根拠もなしに内部エネルギー変化がゼロであるといった, **内部エネルギーの存在をないがしろにする操作は厳禁**である. なお, 表現方法は人それぞれであり, 周回積分を使ってもよいだろう. しかし, ここでは, 有限量しか現れていないので, 有限量で立てた.

^{†865} **[重要]** 「 C ではなくて \bar{C} ではないのか」——すなわち「逆 Carnot サイクルなのに C の効率でよいのか」と思うかもしれない. **Carnot サイクルは, 可逆サイクルなので, 逆に作動させても, 熱効率は等しい.** すなわち, C と \bar{C} の効率は等しい.

^{†866} 質問「 η_C を温度比で表現しなくてもよいのか」.
回答「本節の証明には不要なので, 定義式のままとしておいた. 深い意味はない」.

で)明らかであるがゆえに, 調べるまでもない^{†867}. それゆえ, A には, 可能な限り仮定を持ち込まず, 一般性の高いサイクルにしておくべきである. たとえば, A を不可逆サイクルに設定しなかった理由もここにある^{†868}.

- 7) 系は, 高温熱源, 低温熱源, 任意サイクル A , 逆 Carnot サイクル \bar{C} の4つから構成されると定義する^{†869}.
- 8) 可逆過程の定義を注意しておく——可逆過程とは, 単に, “系が”元通りに戻るだけでなく, “外界に与える変化も含めて”全てを元通りに戻すことができる過程を指す.

問題 73. もしも, この問題設定が与えられなかったならば, 諸君はどう対応するだろうか^{†870}. たとえば, $Q_{LA} = Q_{LC}$ というように, 低温熱源への正味の入熱がゼロで, その代わりに, A がする仕事 W_A と \bar{C} が受け取る仕事 W_C が等しくない ($W_A \neq W_C$) とする設定もありうる. この条件下で, 以下で示される3点と同等の証明を実行せよ.

^{†867} 諸君自身は, 本当にそのレベルに達しているだろうか. 各自検討せよ.

^{†868} **[重要質問]** 「Carnot サイクル C を逆向きにするのではなく, 任意のサイクル A を逆向きにすればよいではないか」と反論するかもしれない. しかしながら, これは大きな誤りである. 逆向きにした時点で, A の任意性の一部を排除してしまっているのではないか. 手持ちの道具のうち, 逆向きにしたり (可逆性の利用), 好き勝手に設定できるのは, Carnot サイクルだけなのである. A の任意性の限界はどこにあるのか, A に潜む拘束は何か——これらの疑問に可能な限り一般性の高い解答を得たいがゆえに, A は最も自然な形で設定する方がよい. だからこそ, 正統的な配置をしたのである. 以上の意味で, この問題設定は必然性を伴う——とはいっても, むろん, C 以外を逆向きにする証明も (面倒ではあるが) 可能だろう. ただし, A が可逆サイクルであることが示されていない限り, A を逆向きに回すことはできない. すなわち, A の逆サイクル \bar{A} 自体が存在しない. ゆえに, A とは別の逆サイクル (冷凍庫もしくはクーラー) としての B を新たに用意せねばならない.

^{†869} **[重要]** 熱源も系に含めることに注意を要する. なお, 本資料では, サイクルを動かす物質は, 作動流体 (作業物質や作動物質など) といい, 系とは別物である.

^{†870} 本節の証明を理解せぬまま, 丸暗記で来週の試験答案を誤魔化そうとする学生が一定数想定されるが, そのような学生に単位を与える気もなければ, そもそも単位取得に値しない. その意味で, 試験において, このような観点から「考えてもらう」可能性が高い.

§ 12.4 示したい3点

- (i) 「 $\eta_A > \eta_C$ が誤りであること」—— 不可逆サイクルの効率 η_A は^{†871}, Carnot 効率 η_C よりも小さい. これが示されれば, $\eta_A \leq \eta_C$ が示される^{†872}.
- (ii) $\eta_A = \eta_C$ —— A が可逆サイクルならば, その効率 η_A は, Carnot 効率 η_C に等しい. いいかえれば, 可逆サイクルでありさえすれば, それだけで, 効率はただ一つ η_C に定まる^{†873}.
- (iii) $\eta_A < \eta_C$ —— A が可逆サイクルではない, すなわち不可逆サイクルであるならば, その効率 η_A は, Carnot 効率 η_C よりも小さい.

§ 12.5 証明 (i) 「 $\eta_A > \eta_C$ は誤り」

—— $\eta_A > \eta_C$ に潜む矛盾の解消 ——

「 $\eta_A > \eta_C \implies$ 熱力学第二法則に反する」を示せ.

もしも, $\eta_A > \eta_C$ を仮定するならば, その熱効率の定義式 (12.4) より,

$$Q_{HA} < Q_{HC} \quad (12.5)$$

がしたがう. このとき, $Q_{HA} - Q_{HC} (= Q_{LA} - Q_{LC})$ が負値をとる^{†874}. したがって, 低温熱源から高温熱源へと, 正の熱 $Q_{HC} - Q_{HA} (= Q_{LC} - Q_{LA})$ が流れ続ける^{†875}.

これは, Clausius の原理 (熱力学第二法則) が許さない^{†876}. したがって, $\eta_A >$

^{†871} ここで, 天下りに, A を不可逆サイクルと仮定したことに違和感を感じる必要はない. もしも, A が可逆サイクルであったと判明したならば, そのときに手のひらを返せばよい.

^{†872} [重要・問題意識] 「なぜ (i) の証明だけでは不十分なのか」と思うかもしれない. たしかに, (i) を示せば, $\eta_A \leq \eta_C$ でなければならないことに納得がゆく. 一見, それだけで十分に思えるかもしれない. しかし, それが物理的に何を意味するのか, とくに, 等号と不等号が, それぞれいかなる条件下で成立するのか——このような無数の疑問を一つ一つ解消すべく, (ii) と (iii) の証明を行うのである. 事実, $\eta_A \leq \eta_C$ を深く考察する中で, A の正体も, 次第に明らかとなってゆく.

^{†873} [重要な結果] Carnot 効率は, 作動流体の性質などに依存しない. すなわち, Carnot サイクルを 作動させるにあたって, 空気でも水でもガソリンでも軽油でも, 何を用いてもよいのである.

^{†874} 等号付き不等号ではないことに注意せよ.

^{†875} [再注意] 本節では, 入熱も放熱も, 全て正值として定義されていることに注意せよ. これに違和感を感じる者や, 入熱を正として定義したいものは, 適宜, 記号の定義を改めればよい.

^{†876} むろん, 諸君が熱力学第二法則を認めない立場をとるのなら, $\eta_A > \eta_C$ も許容される. しかし, 本講義では, 熱力学第二法則に疑いを持たず認める立場をとる.

η_C なる前提が誤りであったのである。ゆえに、次式を認めざるを得ない^{†877}:

$$\eta_A \leq \eta_C \quad (12.6)$$

さて、次節からが本番である^{†878}。

§ 12.6 証明 (ii) 「 $\eta_A = \eta_C$ 」

———— Carnot 効率は可逆効率に等しい ————

「 $\eta_A = \eta_C \implies A$ は可逆サイクル」を示せ。

$\eta_A = \eta_C$ なる仮定—— すなわち A の効率が Carnot 効率に等しいのならば、(12.4) より、

$$Q_{HC} = Q_{HA}, \quad Q_{LC} = Q_{LA} \quad (12.7)$$

が結論である。したがって、全体系 $A + \bar{C}$ トータルで考えると、正味の入熱も正味の放熱もゼロである (図示の上で理解せよ)。

全体系 (2つの熱源および2つのサイクル) は何の変化もうけない。したがって、**任意のサイクル A は逆行可能**—— 言い換えれば、**可逆サイクル**である。

問題 74. 本証明の結果、全体系 $A + \bar{C}$ のトータルで考えれば、一見、何の変化も残していないように見える。しかし、それだけでは理解には不十分である。 A と \bar{C} に分割して、入熱、放熱、仕事をそれぞれ図示し、それぞれの出入りを注意深く観察せよ。

問題 75. 逆の命題「 A は可逆サイクル $\implies \eta_A = \eta_C$ 」を示せ^{†879}。

[ヒント] せっかく、 A が可逆サイクルなのだから、逆サイクル (ヒートポンプ) \bar{A} として動かしてみよ。そして、 \bar{A} が作動するための仕事を作るために、Carnot サイクル C を動かしてみよ^{†880}。すなわち、合成サイクル $\bar{A} + C$ を考えよ。

^{†877} 等号付き不等号であることに注意せよ。

^{†878} 前節は、大胆に言えば、当たり前の事項に、敢えて証明を与えておいたといえるだろう。

^{†879} [注意] 本節の命題の「逆」であって、「裏」でも「対偶」でもない。

^{†880} [なぜ Carnot サイクルを使うのか] 必然性はないかもしれない。しかし、その正体が明るみになっており、理論最大熱効率を取るという究極性ゆえに、比較にも有用だからである。

[まとめ] サイクルが可逆的であることと、その効率が Carnot 効率に等しいことは同値である^{†881}.

§ 12.7 証明 (iii) 「 $\eta_A < \eta_C$ 」

———— Carnot 効率に勝るものはない ————

「 $\eta_A < \eta_C \implies A$ は不可逆サイクル」を示せ.

$\eta_A < \eta_C$ なる仮定の下では,

$$Q_{HA} > Q_{HC}, \quad Q_{LA} > Q_{LC} \quad (12.8)$$

がしたがう。やはり、合成サイクル $A + \bar{C}$ のトータルで考えて図示すると、正味の入熱と放熱はともに正である。これは、Clausius の原理 (第二法則) を満足する。

すると、合成サイクル $A + \bar{C}$ は、不可逆サイクルであるといえる。ここで、**不可逆サイクルの定義を思い返そう**^{†882}。 $A + \bar{C}$ のように、「複数のサイクルからなる合成サイクルが不可逆サイクルであるための条件」は以下のいずれかである:

- a) 合成サイクル全てが不可逆サイクルから構成される。
- b) 合成サイクルが可逆サイクルと不可逆サイクルの合成として構成される。

これにしたがうと、いま、 $A + \bar{C}$ が不可逆サイクルで、 \bar{C} が可逆サイクルである。ならば、答えは1つしかない。そう—— A に残された可能性は、**不可逆サイクル以外にありえない**のである。したがって、 A は不可逆サイクルと結論づけられる。

問題 76. やはり、 A と \bar{C} に分けて、入熱、放熱、仕事をそれぞれ図示せよ。

問題 77. 命題 「 A は不可逆サイクル $\implies \eta_A < \eta_C$ 」を示せ。

^{†881} 以上の結果は、作動流体が何であるかや、熱機関の構造などには一切影響しない。

^{†882} 不可逆サイクルとは、不可逆過程を含むサイクルであり、サイクルの一部に、**可逆過程が含むことを許容**してくれるものであった。ここで述べる定義は、これまでの“不可逆サイクル”の定義を、“不可逆合成サイクル”に拡張したものである。

§ 13 後半の内容の準備

§ 13.1 自由エネルギー F と自由エンタルピー G

応用熱力学 (後半) で現れる新出の**状態変数**^{†883} は, 自由エネルギー F

$$F \equiv U - TS \quad (13.1)$$

および, 自由エンタルピー G

$$G \equiv H - TS \quad (13.2)$$

当面は**たったこれだけ**である^{†884†885}. 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^{†886}, **まずはこの2つを記憶してほしい**^{†887}. **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^{†888}.

^{†883} [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 (§ 14) 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.

^{†884} [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).

^{†885} [正確には] 講義の中盤 (§ 17) 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.

^{†886} 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, 回を重ねるにつれて徐々に明らかにするので, 今は我慢してほしい.

^{†887} よく, **第1回小テストで「(13.1)(13.2)を書き下せ」を出題した**. 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.

^{†888} 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 (13.1) 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.

§ 13.1.1 TS のかわりに pV を使うとよい

熱力学基礎で学んだ、エンタルピー H の定義式

$$H \equiv U + pV \quad (13.3)$$

を自由エンタルピー G の定義式 (13.2) に代入すると、

$$G \equiv H - TS = U + pV - TS = \underbrace{U - TS}_{F \text{ の定義}} + pV = F + pV \quad (13.4)$$

すなわち、 F と G を結びつけることが可能となった。表現 (13.4) は、表現 (13.1)(13.2) 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^{†889†890}。

(13.4) の最右辺 $G = F + pV$ は、どこかしら F, G, H の定義式 (13.1)(13.2)(13.3) 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^{†891}、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^{†892}。

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 (13.1)(13.2) の暗記に頼らずとも、これら**

^{†889} **[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。

^{†890} [力学では] 速度が理解できなければ、加速度を理解できなかった。しかし、熱力学では、エントロピーが理解できなくても、圧力や内部エネルギーを理解することは可能である。ここに熱力学 (の学び方) の自由度の広さを感じることができる。

^{†891} [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、

$$H = U + \underbrace{pdV}_{\text{誤差}} \approx U \quad (13.5)$$

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)。

^{†892} このような、積 TS と積 pV の足し引きの操作が重要となる (§ 14 で詳述)。なお、熱力学基礎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 § 14 以降で明らかとなる。

の定義が実は自然なものであることは、§ 14 以降で明らかとなる^{†893}.

問題 78. (13.4) を導け.

§ 13.1.2 状態変数の復習

(13.1)–(13.3) 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^{†894}.
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^{†895†896}、圧力 p と温度 T ^{†897} のたった 2 つだけである^{†898}.
- (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

^{†893} 残念ながら、§ 14 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。§ 18 「熱平衡条件と変化の方向」を講述する際に、さらに深い意味に迫るので、1 か月は我慢してほしい。それまでは、本講義は、 F と G の数理的取り扱いに主眼をおく (すっきりしないと思うだろうが、この方が得策なのである)。

^{†894} [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) でも既習であった。 (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 (§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った (なぜであったか)。 (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 (§ 13.2 で復習)。

^{†895} [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。

^{†896} [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。

^{†897} [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、§ 18 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。

^{†898} [発展] 第 3 の強度変数として、§ 17 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——も強度変数であった (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 (熱力学基礎)。

タルピー $H (\equiv U + pV)$ ^{†899}, エントロピー S があつた^{†900}. これに, (13.1)(13.2) 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^{†901}. なお, 示量変数は, 以上6つの組み合わせによって**無数に定義可能**である.

基礎 13. 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^{†902}. 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^{†903}. 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^{†904†905}.

^{†899} [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 (†884).

^{†900} [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).

^{†901} [記号] 強度変数の圧力 p のみを小文字で書き, 温度 T と全ての示量変数 (V, U, H, S, F, G) は大文字で書く. 書物によっては, 圧力に大文字の P を使うものもある.

^{†902} [§ 14 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.

^{†903} 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.

^{†904} 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 § 13.2.1 と § 13.2.2 で紹介する.

^{†905} [§ 14 で深く迫るが] 式 (13.1)–(13.4) 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.

§ 13.2 熱力学第一法則

熱力学第一法則の意味するところとは、

$$(\text{系の内部エネルギー変化}) = (\text{外界から系への入熱}) - (\text{系が外界にする仕事}) \quad (13.6)$$

であった^{†906}。この微分形^{†907}を書き下そう：

$$dU = d'Q - d'W \quad (13.7)$$

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^{†908†909}。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^{†910}。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^{†911}、仕事の力学的定義^{†912}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、

$$d'W = pdV \quad (13.8)$$

なる表式が導かれた。これは、定義ではなく結果である^{†913}。

^{†906} [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。

^{†907} [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。

^{†908} [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。

^{†909} 正負の定義および負号に注意せよ。

^{†910} [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。熱力学基礎で述べたように、「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。

^{†911} [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。

^{†912} [既習] 系の変位 (displacement) と、系に作用する力 (force) の積を意味する。

^{†913} (過去に実施した) 小テストなどの多くでは、“(13.8) 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。(13.8) は “結果” であって示すべき事項である。

(ii) 可逆過程^{†914} におけるエントロピー S の定義式^{†915†916†917}

$$dS \equiv \frac{d'Q}{T} \quad (13.13)$$

を変形すると、外界から系へ入る熱量 $d'Q$ は、

$$d'Q = TdS \quad (13.14)$$

^{†914} [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」。

^{†915} [復習] **不可逆過程** (irreversible process) も含めるならば、エントロピー S は、

$$dS \geq \frac{d'Q}{T} \quad (13.9)$$

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 (§ 18) と交えて復習するので、現時点では忘れてもよい。

^{†916} [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。

^{†917} [†910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:

$$S_2 - S_1 \equiv \Delta S = \int_1^2 \frac{d'Q}{T} \quad (13.10)$$

[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、

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{d'Q}{T_0} = \frac{1}{T_0} \int_1^2 d'Q = \frac{Q_{1 \rightarrow 2}}{T_0} \quad (13.11)$$

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:

$$dS = 0, \quad \Delta S = 0, \quad S_1 = S_2 \quad (13.12)$$

[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 (13.13) 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^{†918†919}。そこで、§ 13.2.1 と § 13.2.2 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 (13.7) は^{†920†921}、準静的“かつ”可逆的^{†922†923}なる仮定のもとで、次のように書き換えられる：

$$dU = TdS - pdV \quad (13.15)$$

本講義の全事項の出発点は式 (13.15) である^{†924}。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。

^{†918} [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、§ 13.2.1 と § 13.2.2 で述べる。

^{†919} どちらかといえば、変形版の (13.14) を覚える方がよいだろう (理由は § 13.2.1)。

^{†920} [用語] 熱力学第一法則という用語は、多くの場合は、式 (13.7) 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、(13.15) 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、(13.15) 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、(13.15) 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 (§ 14.2–§ 14.4)、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。

^{†921} [†920 の続き] $TdS = d'Q$ とは熱力学第二法則の一部であるから、「式 (13.15) 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 (13.15) 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、(13.15) 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、(13.15) を第一法則と第二法則の組み合わせとよんでもよい。

^{†922} [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 (不可逆的な) 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)。

^{†923} [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、§ 17 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)。

^{†924} 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、(13.15) の関連事項さえ理解できておれば、熱力学基礎の復習としては十分といえる (§ 17 以降を学ぶためには、これだけでは不十分であるが)。

基礎 14. 準静的過程において, 系が外界にする仕事を与える式 (13.8) を導け.

問題 79. 準静的な可逆過程に対して成立する式 (13.15) を導け^{†925}.

問題 80. 準静的な可逆過程に対して成立する次式を導け.

$$d\left(\frac{F}{T}\right) = -\frac{U}{T^2}dT - \frac{p}{T}dV \quad (13.16)$$

$$d\left(\frac{G}{T}\right) = -\frac{H}{T^2}dT + \frac{V}{T}dp \quad (13.17)$$

[解] 定義 (13.1)(13.2) を左辺に代入して, 積の微分公式 (13.18)^{†926}を援用し, 第一法則 (13.15) を代入する. (13.16) の解答のみ示す^{†927†928}:

$$\begin{aligned} (\text{左辺}) &= d\left(\frac{F}{T}\right) = d\left(\frac{U}{T} - S\right) \\ &= UdT^{-1} + \frac{1}{T}dU - dS \\ &= \underbrace{-\frac{U}{T^2}dT}_{\dagger928} + \underbrace{\frac{TdS - pdV}{T}}_{\text{第一法則}} - dS = (\text{右辺}) \end{aligned} \quad (13.21)$$

^{†925} 第 1 回小テストで出題する可能性がある. ただし, (13.8) 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).

^{†926} 後に全微分を用いて示すように (問題 81), 次式を用いる:

$$d(fg) = f dg + g df \quad (13.18)$$

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.

^{†927} (13.17) の導出方針は (13.16) 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 (§ 14.3)

$$dH = TdS + Vdp \quad (13.19)$$

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 (14.22) の 1 つであるが, § 14 を待たずとも, 現有の知識だけでこれを導出可能である.

^{†928} 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:

$$\frac{dT^{-1}}{dT} = -T^{-2} \implies dT^{-1} = -\frac{1}{T^2}dT \quad (13.20)$$

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

§ 13.2.1 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 (13.13) あるいは (13.14)] であることに気づく^{†929}. 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 (13.14) 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^{†930}.
- (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^{†931†932†933}. すると、残った変数はエントロピー S だけである^{†934}. 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.

^{†929} 第一法則 (13.7) 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 (13.8) は結果だからである.

^{†930} [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) が強さ (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.

^{†931} 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.

^{†932} [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.

^{†933} 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.

^{†934} 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^{†935}：

$$d'W = pdV \quad (13.8)$$

$$d'Q = TdS \quad (13.14)$$

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^{†936}。結局、エントロピーさえ穴埋めができればよいのである^{†937†938}。

強度変数は“能力”で、示量変数は“努力”と例えておこう^{†939}。

§ 13.2.2 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

^{†935} [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。

^{†936} (13.14)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 (§ 13.2.2 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。

^{†937} $d'Q = Td\clubsuit$ 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。

^{†938} 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。

^{†939} [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。

[†930†931†932 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^{†940}. 第一法則 (13.7) を少々移項しておく:

$$d'Q = dU + d'W \quad (13.22)$$

“理想気体”の“準静的”過程を考えよう^{†941†942}. このとき, 右辺の2項はそれぞれ

$$dU \underbrace{= C_V dT}_{\text{理想気体 \& 準静的}}, \quad d'W \underbrace{= pdV}_{\text{準静的}} = \underbrace{\frac{mRT}{V} dV}_{\text{理想気体}} \quad (13.23)$$

とかけた^{†943}. これを用いて, 第一法則 (13.22) を書き換えてみる:

$$d'Q = C_V dT + \frac{mRT}{V} dV \quad (13.24)$$

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

$$\int C_V dT = C_V T + \text{const.} \quad (13.25)$$

のように (不定) 積分できるのではないかと反論するだろうが^{†944}, 右辺第2項は

$$\int \frac{mRT}{V} dV = mR \int \frac{T}{V} dV \quad (13.26)$$

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

^{†940} [微積分] 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.

^{†941} 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. ここでは気にしなくてよい.

^{†942} [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.

^{†943} [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, 熱力学基礎を思い出してほしい.

^{†944} [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, 熱力学基礎の範囲では系の質量 m も定数とした.
[注意] § 17 以降では, 系の質量が変化する場合を取り扱う.

る^{†945}. ゆえに「右辺は積分できない」が結論である^{†946}.

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,

$$\int d'Q = ??? \quad (13.27)$$

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

$$\int_1^2 d'Q \equiv Q_{1 \rightarrow 2} \quad (13.28)$$

とは、単なる記号の置き換えに過ぎなかったのである^{†947}.

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. (13.26)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^{†948}. 実際に、第一法則 (13.24) の両辺を $T (\neq 0)$ でわると、次式をうる:

$$\frac{d'Q}{T} = C_V \frac{dT}{T} + mR \frac{dV}{V} \quad (13.29)$$

右辺は明らかに (不定) 積分可能である^{†949†950}:

$$\int C_V \frac{dT}{T} + \int mR \frac{dV}{V} = C_V \ln T + mR \ln V + \text{const.} \quad (13.30)$$

右辺が積分できるのだから、これと等号で結ばれている「左辺も積分可能」と判断

^{†945} 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.

^{†946} 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.

^{†947} 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.

^{†948} このように、式変形を誤ったとしても、その理由を深く分析し、失敗経験を糧にすれば、すぐさま正答に近づく.

^{†949} [常微分方程式] 変数分離形 (variables separable) の微分方程式を思い浮かべよ.

^{†950} [記号] 本資料では、自然対数関数記号 \ln は、底 (base) を Napier (ネイピア) 数 $e = 2.718\dots$ とする. 熱力学では、10 を底とする常用対数関数記号 \log は多くの場合現れないので、混同の心配はない. 書物によって慣習が違うので注意を要するが、底が何であるかだけが本質であるので、大きな問題ではない.

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、

$$\frac{d'Q}{T} \quad (13.31)$$

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

$d'Q/T$ 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、

$$\frac{d'Q}{T} \equiv dS \quad (13.32)$$

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^{†951}。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^{†952}。

§ 13.3 応用熱力学 (後半) 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 (§ 16)^{†953}。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 概念 (§ 14)、および、Maxwell の関係式 (§ 15) が必須となる^{†954}。理想気体を対象としていた熱力学基礎に比べ、議論が抽象的にな

^{†951} 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。

^{†952} [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。

^{†953} 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。

^{†954} 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。

り, それゆえ, 用いる数学が必然的に高度になる^{†955}.

§ 13.4 熱力学の数学——微積分の復習と応用——

微積分 (微積分 1, 2, 3 および解析学総論) 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^{†956}, 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^{†957}.

§ 13.4.1 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^{†958}. 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^{†959}. f を x と y の**2変数関数**という^{†960†961}.

^{†955} d という微分記号だけが現れたここまでの講義とは対照的に, 偏微分記号まみれになる (過去の試験問題を参照).

^{†956} 応用数学 B の知識を要する場面もあるが, 並行履修中であるため, すべて講義内で補う.

^{†957} [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, 微積分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.

^{†958} [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いよい.

^{†959} 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.

^{†960} [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.

^{†961} [微積分] 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 (§ 13.4.6).

応用熱力学の § 16 までは 2 変数関数を扱うので^{†962†963}, その数学的取り扱い
は極めて重要である. 身近な一例として, 理想気体の状態方程式を思い返そう^{†964}:

$$p = \frac{mRT}{V} = p(V, T), \quad V = \frac{mRT}{p} = V(p, T), \quad T = \frac{pV}{mR} = T(p, V) \quad (13.33)$$

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^{†965}. なお, 力学とは異なり^{†966}, 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^{†967}.

^{†962} [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.

^{†963} [学習指針] § 16 までは 2 変数関数で話が閉じるが, § 17 以降では 3 変数関数 (や n 変数関数) も取り扱う. とはいえ, 微積分で学んだように, 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.

^{†964} [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.

^{†965} [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 (§ 17 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).

^{†966} [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, \boldsymbol{x}) で, 従属変数が速度 $\boldsymbol{u}(t, \boldsymbol{x})$ や圧力 $p(t, \boldsymbol{x})$ などであった ($\boldsymbol{x} = (x, y, z)$ 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.

^{†967} [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.

§ 13.4.2 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^{†968}, 従属変数 $f(x, y)$ はどのように変化するだろうか^{†969†970}. このとき, 全微分 $df(x, y)$ とは,

$$\begin{aligned} df(x, y) &= \underbrace{df(x \text{ だけ変化}, y \text{ 固定})}_{x \text{ の偏微分}} + \underbrace{df(y \text{ だけ変化}, x \text{ 固定})}_{y \text{ の偏微分}} \\ &= \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy \end{aligned} \quad (13.34)$$

と与えられた^{†971†972†973}. 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**^{†974} した導関数であって^{†975},

$$\frac{\partial f}{\partial x} \equiv \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \underbrace{\frac{f(x + \Delta x, y) - f(x, y)}{\Delta x}}_{y \text{ は動いていない (固定)}} \left(= \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta f}{\Delta x} \right) \quad (13.35)$$

^{†968} [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.

^{†969} [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 (13.34) の左辺と右辺に他ならない. **和なのである.**

^{†970} [式変形の動機付けが重要] 式をどう解釈するか, なぜ変形するのか, 常に疑問を持つべきである. なんとなくの式変形は厳禁である. 熱力学は, 無機質な式変形に終始する数学とは相反するからである.

^{†971} 本講義は, 当面, 全微分の表式 (13.34) の2行目に支配される. この表式を100回は書いてもらう.

^{†972} [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.

^{†973} [厳密には] (13.34) 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 (微積分). [用語] 全微分を “完全微分” ということもある.

^{†974} [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.

^{†975} [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.

と定義された^{†976†977}. ここで, $\partial f/\partial x$ は偏導関数とよばれ^{†978}, 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^{†979}. 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 (13.34) 右辺第 1 項)^{†980}.

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

$$\underbrace{\frac{\partial f}{\partial x}dx}_{x \text{ による } f \text{ の変化}} + \underbrace{\frac{\partial f}{\partial y}dy}_{y \text{ による } f \text{ の変化}} \equiv \underbrace{df(x, y)}_{f \text{ の“全”変化}} \quad (13.36)$$

- (iii) df, dx, dy の 3 つは全て微小量である^{†981†982}. 全微分 (および微分, 偏微分)^{†983}は

^{†976} [記号] ゼロに近づける記号は, Δx でなくとも, たとえば定数 a でも何でもよい. なお, Δx と書くと, 安直に“微小量”だとか“小さな変化”だとか勘違いする者が多いが, 必ずしもこれが微小量である必要などない. そもそも, ゼロに近づけてしまうのだから, その大きさは問題になるはずがないではないか. [ついでながら] Taylor 級数展開の高次の項 (higher-order terms) を議論する際などにおいても, 同種の勘違いをする者が極めて多い (確かめよ).

^{†977} 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.

^{†978} [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.

^{†979} [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.

^{†980} [理解必須] (13.34) 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 (13.35) から一目瞭然である. [なお] (13.34) 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.

^{†981} [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).

^{†982} [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.

^{†983} [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 (§ 14 で詳述).

微小量であるが、偏導関数は有限量である(確かめよ)^{†984†985}.

- (iv) 以降の議論では、全微分(13.34)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^{†986}を考えたいならば、 $dy = 0$ とにおいて、 $df(x, y)$ を、

$$df(x, y)|_{y=\text{const.}} = \frac{\partial f}{\partial x} dx \quad (13.37)$$

とかく^{†987†988}。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、それを全微分の一種に含めることができる。(13.37)は至る所で現れる (§ 16)。

問題 81. 全微分を用いて、次式を証明せよ^{†989}。

$$d(fg) = f dg + g df \quad (13.18)$$

[方針] $fg \equiv h$ とおくと^{†990}、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(13.34)を適用する。

^{†984} [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、(13.34)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。

^{†985} 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。

^{†986} 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。

^{†987} [表記] この左辺を、次のように省略して書いてもよい:

$$df|_{y=\text{const.}} = \frac{\partial f}{\partial x} dx, \quad df|_y = \frac{\partial f}{\partial x} dx \quad (13.38)$$

^{†988} [注意!!!] 式(13.37)の右辺の偏導関数を、 ∂ ではなく d を用いて、

$$df(x, y)|_y = \frac{df}{dx} dx \leftarrow \text{誤り} \quad (13.39)$$

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 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。

^{†989} 全微分を導入したことで、熱力学基礎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。

^{†990} おくまでもないかもしれないが。

基礎 15. 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 16. 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.

§ 13.4.3 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 $x(y)$ ^{†991} 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:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{1}{dx/dy} \quad (13.40)$$

これをみると, “形式的な”約分の形をしていることは,

$$\frac{dx}{dy} \frac{dy}{dx} = 1 \quad (13.41)$$

と書き換えてもわかるだろう^{†992}. 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**^{†993}.

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. 微積分で学んだように,

$$\frac{\partial f}{\partial x} \neq \frac{1}{\partial x/\partial f} \quad (13.42)$$

である^{†994}. 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^{†995},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

^{†991} [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.

^{†992} [微積分] (13.41) 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.

^{†993} [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.

^{†994} 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.

^{†995} 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.

変数関数, 2 変数関数, 3 変数関数のいずれであっても,

$$\frac{d}{dx}f(x), \quad \frac{\partial}{\partial x}f(x, y), \quad \frac{\partial}{\partial x}f(x, y, z) \quad (13.43)$$

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^{†996}.

基礎 17. 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^{†997}. 公式 (13.40) を駆使して, これらの導関数を計算せよ^{†998}.

§ 13.4.4 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 (熱力学基礎):

$$dH = C_P dT, \quad \text{あるいは} \quad C_P = \frac{dH}{dT} \quad (13.45)$$

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^{†999}, 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 (13.19) を代入して,

$$C_P = \frac{dH}{dT} = \frac{TdS + Vdp}{dT} \quad (13.46)$$

^{†996} 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:

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} = \frac{\partial^2}{\partial x^2} f = \frac{\partial^2}{(\partial x)^2} f = \left(\frac{\partial}{\partial x} \right)^2 f \quad (13.44)$$

^{†997} 逆双曲線関数なども工学において多用される.

^{†998} 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.

^{†999} 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 (§ 17 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 (§ 16.2 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よい.

と形式的に計算しても問題はない. この先の式変形は § 16 で後述する.

熱力学基礎では, 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 (§ 16.2 で詳述). たとえば, 定圧熱容量の場合,

$$C_P = \frac{\partial H(T, p)}{\partial T} \quad (13.47)$$

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^{†1000}. ならばどうするか. 有限量 H の定義式 (13.3) 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^{†1001}, (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.

§ 13.4.5 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^{†1002}. 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^{†1003}, これを認めて熱力学は発展してきた^{†1004}.

^{†1000} 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.

^{†1001} [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:

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

^{†1002} 正確には「§ 16 の範囲までは」である. § 17 以降は, 3 変数関数さらに n 変数関数へと拡張される.

^{†1003} [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.

^{†1004} 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. “独立変数の個数を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.

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

$$pV = mRT = (\kappa - 1)U \quad (13.48)$$

と書き下される^{†1005}. ここで、1つ目の等号は $p = mRT/V$ ゆえに、2変数関数

$$p = f(V, T) \quad (13.49)$$

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

$$p = g(V, U) \quad (13.50)$$

を意味する^{†1006}. これが「状態変数が無数にあるがゆえに、独立変数が目まぐるしく移り変わる」一例であって、(13.49)における T が(13.50)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、(13.49)(13.50)以外の表現もありうる^{†1007}.

(13.49)(13.50)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、

$$\underbrace{\frac{\partial p(V, T)}{\partial V}}_{T \text{ 固定}} \neq \underbrace{\frac{\partial p(V, U)}{\partial V}}_{U \text{ 固定}} \quad (13.51)$$

である. なぜならば、左辺は温度固定下 (微分時に等温過程) 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**^{†1008}. これは1例にすぎず、 p の関数形には無限個があって、**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、(13.51)の分子の引数 (括弧内) のように、**もう1つの独立変数が何であるのかを明示することが本質となる.**

ところが、偏導関数の分子に独立変数を明示すると煩雑となる. この煩雑さを

^{†1005} 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 (§ 16.2 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.

^{†1006} 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).

^{†1007} 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.**

^{†1008} 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.

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

$$\frac{\partial p(V, T)}{\partial V} \equiv \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \quad (13.52)$$

のように、下添え字にもう1つの独立変数を明示する^{†1009}。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^{†1010}という意味である^{†1011†1012}。

^{†1009} [表記] **独立変数が自明ではない熱力学特有の表記**であって、力学 (質点, 剛体, 連続体の力学) や微積分 (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って、独立変数が移り変わることは (ふつうは) ない。 (ii) 力学でも、たとえば $p(x, t)$ のように、圧力 p が時間 t と空間座標 x に依存するといえればそれだけでよい。これら (i)(ii) では、何を固定しているかは自明であって、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。

^{†1010} [重要・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 (偏微分の操作には無関心ということもできる)。 T は変数であり、決して定数ではない。

[例] $f(x, y) = x^3 y^2$ を x で偏微分すると、 $f_x = 3x^2 y^2$ である。たしかに、 y は変数であり続けるではないか。

[教訓] このような基礎を誤らないためには、“偏微分とは何か”をきちんと理解せねばならない。多数の計算問題を練習して、計算技能に習熟しても、そのような力は決して身につかない。

^{†1011} **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。

^{†1012} 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 (§ 14)。“独立変数が何か”さえ伝われば問題はない。

§ 13.4.6 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, § 16 以降で多用する^{†1013}:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = 1 \quad (13.53)$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1 \quad (13.54)$$

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_t + \left(\frac{\partial y}{\partial t}\right)_x \left(\frac{\partial t}{\partial x}\right)_z \quad (13.55)$$

$$\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = \left(\frac{\partial y}{\partial t}\right)_x \left(\frac{\partial t}{\partial z}\right)_x \quad (13.56)$$

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.

(13.53) 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 (13.41) 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.**

(13.54) 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^{†1014†1015}. (13.53) とは異なり, (13.54) の右辺 -1 の負号に注意せよ.**

両公式 (13.53)(13.54) 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:

$$f(x, y, z) = 0 \quad (13.57)$$

右辺のゼロが関数関係がないことを教えてくれている. (13.57) 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

^{†1013} [参考書] 三宅哲, 熱力学 (裳華房), pp. 185–187 (付録).

^{†1014} 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).**

^{†1015} 1変数関数の導関数の逆関数公式 (13.41) の2変数関数版に相当するとイメージできる.

公式群 (13.53)–(13.56) の熱力学における重要性もわかるだろう^{†1016}.

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 (13.55)(13.56) はその傾向が強いので、§ 16 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^{†1017†1018}.

問題 82. 相反の公式 (13.53) および循環の公式 (13.54) を証明せよ^{†1019†1020†1021}. 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**^{†1022}.

(解法 1) 系統的な方法——式 (13.53) をみると、 $x = x(y, z)$ かつ $y = y(z, x)$ であることがわかる^{†1023}. 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、

$$dx(y, z) = \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y dz \quad (13.58)$$

$$dy(z, x) = \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x dz + \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z dx \quad (13.59)$$

^{†1016} 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 (13.53)–(13.56) を理解し、知り、使いこなせるようにしておく。

^{†1017} (13.56) 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。

^{†1018} (13.55)(13.56) には 4 つの独立変数 (x, y, z, t) が現れているが、決して、**4 変数関数や 3 変数関数を扱ってはいない**。(13.53)(13.54) 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。

^{†1019} 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 (13.55)(13.56) の証明にも取り組むとよい。

^{†1020} (13.54) は、微積分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。^{†957} の小野寺の著書に詳しい。

^{†1021} 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。

^{†1022} 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。

^{†1023} [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 (13.54) 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. (13.58) の右辺第 1 項の dy に (13.59) 右辺を代入し, 整理する^{†1024}:

$$1 \times dx + 0 \times dz = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx + \left[\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \right] dz \quad (13.60)$$

これが**任意の dx および dz に対して成立**するためには^{†1025}, 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 (13.53) をうる:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = 1 \quad (13.53)$$

つぎに, 両辺の dz の係数が等しい要請より, 次式をうる:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = 0 \quad (13.61)$$

この左辺第 1 項の積を眺めると, **循環公式 (13.54) に極めて近い形**であることに気づく. そこで, (13.61) の両辺に $(\partial z / \partial x)_y$ を掛けることを思いつく:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y + \underbrace{\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y}_{(13.53) \text{ より } 1} = 0 \quad (13.62)$$

ここで, 左辺第二項に, 導いたばかりの相反公式 (13.53)

$$\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = 1 \quad (13.53)$$

を適用して, 左辺第二項を右辺に移項すると, 循環公式 (13.54) をうる:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1 \quad (13.54)$$

^{†1024} 逆に, (13.59) に (13.58) を代入してもよい. **両式 (13.58)(13.59) を組み合わせることが本質**である.

^{†1025} 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^{†1026†1027}—— 相反公式 (13.53) 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 (13.58) において、 $dz = 0$ とおくと^{†1028}

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z dy \quad (13.63)$$

をうるが、この両辺を $dx (\neq 0)$ でわると^{†1029}、次のように変形できる：

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \frac{dy}{dx} = \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_y \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z = 1 \quad (13.64)$$

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^{†1030}。全微分 (13.59) 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^{†1031}、微分 (偏微分) 操作は不可能である。

つぎに、循環公式 (13.54) を示す。全微分 (13.58) において、左辺を $dx = 0$ とおきながら^{†1032}、両辺を dz でわると次式をうる^{†1033}：

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \frac{dy}{dz} + \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y = \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x + \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y = 0 \quad (13.65)$$

注意を要するのは、やはり 1つ目の等号にある^{†1034}。あとは相反公式 (13.53) を適用

^{†1026} (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。

^{†1027} よりいっそう直観的な見方を挙げておこう：相反公式 (13.53) 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 (13.40) より、これは 1 に等しい。

^{†1028} 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。

^{†1029} $dx = 0$ 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 (13.53) も意味をなさない (それぞれを確かめよ)。

^{†1030} 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。

^{†1031} 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。

^{†1032} x 固定を考えたいからである。全微分 (13.58) 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こうおいたのである。

^{†1033} [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。さもなければ偏微分記号は現れない。

^{†1034} 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

し, (解法1) の筋道と同様である.

§ 13.4.7 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^{†1035}:

$$P(x, y)dx + Q(x, y)dy \quad (13.66)$$

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

$$dz(x, y) = P(x, y)dx + Q(x, y)dy \quad (13.67)$$

あるいは

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy = P(x, y)dx + Q(x, y)dy \quad (13.68)$$

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:

$$P(x, y) = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y, \quad Q(x, y) = \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \quad (13.69)$$

§1では, (13.69) が成立するための**必要十分条件**を多用する^{†1036†1037}. それは, 常微分方程式で学んだように, 次式で与えられた^{†1038}:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial Q}{\partial x}\right)_y \quad (13.70)$$

基礎 18. 必要十分条件 (13.70) 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).

^{†1035} [重要] 微小な2変数関数である (よく観察せよ).

^{†1036} 「(13.67) 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「(13.66) 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.

^{†1037} [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.

^{†1038} [注意] 式 (13.69) と (13.70) を混同する学生が極めて多い. 注意を要する.

基礎 19. (13.67) あるいは (13.68) をゼロとおいた微分方程式^{†1039}, すなわち,

$$dz(x, y) = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy = P(x, y)dx + Q(x, y)dy = 0 \quad (13.71)$$

の一般解は

$$z(x, y) = C \quad (13.72)$$

^{†1039} 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)^{†1040†1041†1042†1043†1044}. これを示せ.

†1040 [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.

†1041 [†1040 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 (常微分方程式, 応用数学 B. § 16 で利用).

†1042 [説明] †1041 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

$$\frac{df}{dx} = 0 \quad (13.73)$$

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. (13.73) 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):

$$f(x) = C \quad (13.74)$$

(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

$$\frac{\partial f(x, y)}{\partial x} = 0 \quad (13.75)$$

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, (13.75) の一般解は

$$f(x, y) = C(y) \quad (13.76)$$

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.

†1043 [難しく考えてはならない] 試験を行うと, (13.75) 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 (13.75) 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, †1042 では「理解できなくともよい」と書いたのである.

†1044 [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 (13.75) 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 (13.75) 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 (常微分方程式).

§ 14 熱力学ポテンシャル^{†1045}

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^{†1046}. (13.1)(13.2)(13.3) のように, F, G, H は天下一りに定義が与えられることも多いが, 本講義では, Legendre (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^{†1047}.

§ 14.0.1 方針——示量変数より強度変数 (圧力・温度) の方が扱いやすい^{†1048}

この教室の体積を知ることはさほど難しくはない^{†1049}. しかしながら, 大学キャンパス^{†1050}, 宇宙空間, 洪水, あるいはマイクロデバイス^{†1051} 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ため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^{†1052},

^{†1045} ここから一気に独学困難となる. 注意しながらの聴講を推奨する.

^{†1046} [§ 13] 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.

^{†1047} § 17 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.

^{†1048} 本節の記述は, 厳密性よりも直観的理解を優先する.

^{†1049} 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.

^{†1050} 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.

^{†1051} 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.

^{†1052} [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.

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^{†1053†1054}.

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^{†1055}. 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)^{†1056}. 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^{†1057†1058}. 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^{†1059†1060}. そのための戦略を以下で述べる.

^{†1053} [重要] このルールに則ってさえいれば、自身の都合の良いように「好き勝手に」ことを運んでよい. これこそが、熱力学の利点であると同時に難しさでもある.

^{†1054} [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.

^{†1055} 体積は第3候補に位置づけられるとあってよい.

^{†1056} 体温計を老若男女が所持していることから、計測のたやすさを理解できる(圧力計を所持する一般市民は少数派だろうが).

^{†1057} [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.

^{†1058} 「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.

^{†1059} [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ずる. 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”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.

^{†1060} [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 (§ 15) 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 (§ 14.5.4 と § 16).

§ 14.1 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 (13.15) が成立した^{†1061}:

$$dU = T \underbrace{dS}_{\text{観察}} - p \underbrace{dV}_{\text{観察}} \quad (14.1)$$

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^{†1062}. (14.1) の右辺を観察し、微分 (微小量) dS と dV の存在に気づくことが重要である. 結論からいう——内部エネルギー U の2つの独立変数を S と V と仮定するとき限り、ある恩恵を授かれるのである^{†1063}. 理由を以下に説明する——まず (14.1) の左辺は、

$$\underbrace{dU(S, V)}_{\text{独立変数決定}} = TdS - pdV \quad (14.2)$$

と書き換えられる. つぎに、§ 13.4.2 で復習した全微分 $dU(S, V)$ を書き下す^{†1064†1065}:

$$dU(S, V) = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV \quad (14.3)$$

(14.2) と (14.3) 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^{†1066}, 次式が成立する:

$$TdS - pdV = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV \quad (14.4)$$

等式 (14.4) は、任意の dS と dV に対して成立する (恒等式). したがって、 dS

^{†1061} [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 (§ 13).

^{†1062} [§ 17 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.

^{†1063} [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. § 14.1.1 以降で何度も注意する. 肝に銘じてほしい.

^{†1064} [復習 (§ 13.4.2)] 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.

^{†1065} [表記 (§ 13.4.5 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.

^{†1066} [注意] dU と $dU(S, V)$ は異なる. 小テストできちんと説明のこと.

と dV の係数が等しくなければならず^{†1067}, 次式の成立が要請される:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T(S, V) \quad (14.5)$$

$$p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = p(S, V) \quad (14.6)$$

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^{†1068†1069}. 先に, 内部エネルギー U の独立変数の依存性を $U(S, V)$ 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^{†1070}. 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」^{†1071}.

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. (14.1)あるいは(14.2)を熱力学恒等式 (thermodynamical identity) とよび, (14.2)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^{†1072}.

最も厳密には, (14.2)を以下のように書き下すことができる:

$$dU(S, V) = T(S, V)dS - p(S, V)dV \quad (14.7)$$

^{†1067} 必ずしもこのとおりに書く必要はないが, 小テストできちんと説明のこと.

^{†1068} [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.

^{†1069} [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. (14.5)(14.6)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(ただし熱力学基礎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.

^{†1070} [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).

^{†1071} [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.

^{†1072} [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.

§ 14.1.1 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^{†1073}。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 (§ 14.0.1), 仮に、好き勝手に $U(p, T)$ と定めよう^{†1074}。(ii) 全微分 $dU(p, T)$ を書き下してみる。(iii) すると、第一法則 (14.1) と^{†1075}, 恒等式として比較することなどできないことに気づく^{†1076}。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^{†1077}。

§ 14.1.2 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^{†1078}, 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 (14.5)(14.6))。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

^{†1073} [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。

^{†1074} 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。

^{†1075} [注意] 決して第一法則 (14.2) ではない。(14.1) と (14.2) の左辺の差異に注意せよ。

^{†1076} $A dp + B dT = C dS + D dV$ 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。

^{†1077} 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。

^{†1078} [復習] ポテンシャルとはわかりにくい量であって、それ単体では意味をなさない。微分して初めて意味のある量を与えてくれる間接的な道具である。たとえば、力 F を与えるポテンシャル Ω , すなわち $F = -\partial\Omega/\partial x$ なる形を思い返すとよい (x は座標)。[例] 頭の良さ (測定しにくい量) をポテンシャルとするならば、試験の得点 (測定しやすく客観的な指標) が微分値に対応する。[流体力学では] 渦なし流れ (ポテンシャル流れ) に対する流れの速度ベクトル \boldsymbol{v} を導く速度ポテンシャル Φ があった ($\boldsymbol{v} = \text{grad}\Phi$)。速度ポテンシャルは、渦がないという特殊な条件下において、速度を簡便に求めるための有用な道具である。速度を知るとは、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。

計算できる^{†1079†1080†1081}. (14.5)(14.6)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^{†1082}. 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 (§ 14.0.1). 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.

§ 14.2 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 (14.1)) 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^{†1083}) の誘導まで自然とたどり着ける^{†1084}.

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^{†1085}.

^{†1079} [目的意識] われわれの (多くの者の) 目的は、純粋科学の追及よりも技術創成にあるとって間違っているのではないだろう. 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.

^{†1080} ^{†1079} 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.

^{†1081} [余談] 工学系では、学年が上がり研究室に所属するにつれて、数学を使わなくなり、基礎学力や思考力 (頭脳) よりも小手先の技術 (工作, プログラミング, 力づくの計算など) が重視される傾向が少なからずある. もちろん後者は重要である. しかしながら、大学院生も含め、残念ながら、**基礎が疎かなまま (端的にいえば大学1年生以下の学力のまま) 卒業・修了し、それでも一流企業に入社してゆく者を一定数目にしてきた (入社後に活躍できていることを願うが)**. 断言は控えるが、**工学系においても物理や数学の基礎学力は最重要であるので軽視すべきでない**.

^{†1082} 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.

^{†1083} さらに、後述する Maxwell の関係式 (§ 15), Joule の法則, Mayer の関係式, Joule-Thomson 係数など (§ 16) を含む.

^{†1084} このような状態に至ることができれば、応用熱力学の最大の山場の1つを攻略したといえる.

^{†1085} [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応用熱力学の主題**であり、本単元を学ぶ目的でもある.

§ 14.2.1 Legendre 変換——独立変数の変換—— pV と TS ^{†1086}

Legendre (ルジャンドル) 変換とは^{†1087}, 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^{†1088}. 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にはできないだろうか. もっと言うと, (14.5) 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^{†1089}.

そのような変数を, ひとまず $F(T, V)$ と書いて^{†1090}, 内部エネルギー (熱力学ポテンシャル 1) $U(S, V)$ から温度 T を導く式 (14.5)^{†1091} をつぎのように変形する:

$$T(S, V) = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \equiv \frac{U - \spadesuit}{S - 0} \equiv \underbrace{\frac{U - F}{S - 0}}_{F \text{ を定義}} \quad (14.8)$$

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:

$$U = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V S + F = \underbrace{T}_{\text{傾き}} S + \underbrace{F}_{\text{切片}} \quad (14.9)$$

^{†1086} 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).

^{†1087} 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.

^{†1088} 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.

^{†1089} なぜ温度 T を選んだのか. § 14.0.1 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.

^{†1090} 実は, これが先述の自由エネルギー (13.1) に等しい. しかし, 種明かしまでは少々待ってほしい.

^{†1091} 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.

(14.9) の 2 つ目の等号が, 自由エネルギー F の定義式 (13.1), すなわち,

$$F \equiv U - TS \quad (13.1)$$

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^{†1092}, $U - TS$ 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^{†1093}. (14.9) の 1 つ目の等号 ((14.8) 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^{†1094†1095†1096}.

TS が強度変数と示量変数の積であることに注目しよう. このように, TS あるいは pV (圧力 (強度) と体積 (示量) の積) を, “元の” 熱力学ポテンシャル (従属変数) に足し引きすることをおして, “独立変数の 1 つを置換” して “新しい” 熱力学ポテンシャルが作られる. 本講義では, この操作を Legendre 変換とよぶ.

^{†1092} (14.8)(14.9) 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.

^{†1093} 中学数学レベルの演算から, 極めて興味深い結果を得た. §13 で曖昧にした F のルーツに迫る操作をしたのだろうか. 少なくとも, F なる記号には何らかの価値を感じざるを得ない.

^{†1094} 1 次関数 (linear function) と対応づける. すなわち,

$$y = ax + b = \frac{dy}{dx}x + b \quad (14.10)$$

と (14.9) を対応付ければ簡単である:

$$U = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V S + \spadesuit = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V S + F \quad (14.11)$$

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.

^{†1095} 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.

^{†1096} [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)(この等号は理解できなくてよい), (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 (S は変更しないのだから):

$$\frac{\partial U}{\partial S} \approx \frac{\Delta U}{\Delta S} \equiv \frac{U - \spadesuit}{S - 0} \equiv \frac{U - F}{S - 0} \quad (14.12)$$

基礎 20. (13.1)–(13.4) の全てが, Legendre 変換であることを確かめよ^{†1097}.

§ 14.2.2 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 (13.1) を微分 (全微分ではない^{†1098}) する^{†1099}:

$$dF = d(U - TS) = dU - d(TS) = \underbrace{dU - TdS}_{(14.1) \text{ を代入}} - SdT \quad (14.13)$$

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 (14.1) を代入すると,

$$dF = -SdT - pdV \quad (14.14)$$

と変形できる^{†1100}. 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

^{†1097} 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.

^{†1098} [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.

^{†1099} 応用熱力学では (原則) 微小変化以外を扱わない. 考える暇があれば, 微分することが望ましい.

^{†1100} [重要] 各等号の意味合いが全く異なる点に注意のこと. (14.13) は単なる数式遊びで, (14.14) 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.

[等号は危険] このように意味合いが全く異なるのに, 1 種類の記号しか用意されていないからである (近似記号は除く). 工学 (や物理学) にとってこそ等号は重要である. 実際の現象において, 等号がきちんと成立する状況などありえないので, 等号の中に隠されている誤差こそが重要なのである. 等号に拘るのは, 数学者の趣味と考えるのは, 全くの誤りである (数学者は実学を指さないので, 等号を気にする者も気にしない者も, いずれの価値観も許されるだろう. また, 等号の物理的意味を気にしなくても, 式変形さえ正当であれば問題ないという考え方も許容されるだろう). 等号への拘りが工学においてこそ必須であることに気づくことすらできず, 「工学だから頭の痛い厳密性や細部は気にしない」などという態度の者は, 就職後に壊れるモノを作り裁判沙汰になってから後悔するのだが, すでに時が遅い.

たことが重要である^{†1101†1102}.

(14.14) は, 第一法則 (14.1) 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^{†1103}.

(14.14) 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^{†1104}. 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

$$dF(T, V) = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV \quad (14.15)$$

^{†1101} [エンタルピーの例では (§ 14.3)] pdV を Vdp と改める.

^{†1102} [復習 (§ 13)] **微小量と有限量の差異**のような基礎事項で間違っはならない. 工学や熱力学以前の数学の基礎でつまづくと, 後遺症は避けられない (実感済みの者も一定数いるだろう). 基礎へ基礎へと, 常にさかのぼって考えることが習慣づいていれば, 間違ふ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 (14.14) 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**.

^{†1103} [用語] (14.14) 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, (14.14) は, まだ正体不明な無機質な記号 F を第一法則 (14.1) 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.

^{†1104} [重要] (14.14) 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, (14.14) 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 ((14.15) 右辺) を利用することができて**, (iii) **その上で有益な表式 (14.16)(14.17) 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.

の右辺と (14.14) の右辺が等号で結ばれ^{†1105}, U のときと同様, 恒等式の考え方から

$$S(T, V) = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad (14.16)$$

$$p(T, V) = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad (14.17)$$

をうる. これらは, $F = F(T, V)$ の場合に限りて成立することに注意を要する^{†1106}.

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^{†1107}. ようやく, 測れないエントロピー S を, 熱力学ポテンシャル $F(T, V)$ から導いてくれる数式 (14.16) を得たことは賞賛に値する^{†1108}. 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 (13.1) から出発して (14.16)(14.17) 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^{†1109}.

§ 14.2.3 疑問——無意味な 3 変数関数と第一法則

(14.13) を (14.14) になぜ変形したのか. (14.13) はダメなのか. 答えは明白である.

^{†1105} (14.14) 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.

^{†1106} 独立変数依存性を $F(T, V)$ と定めたことを根拠に, (14.14) 右辺と (14.15) 右辺を等号で結んだ. その等号とは, 任意の dT と dV に対して成立せねばならない. したがって, それらの係数が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.

^{†1107} [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).

^{†1108} その意味で, (14.16) を “エントロピー計” と名付けてもよいだろう.

^{†1109} 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ばばよい. (13.1)(13.2)(13.3) 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.

(i) 熱力学の状態変数が、仮に3変数関数であるならば^{†1110},

$$dF = dU - TdS - SdT \quad (14.13)$$

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**^{†1111†1112}。

(ii) (14.13)に物理的意味はないといってよい。F = U - TSという単なる無機質な記号の定義を微分しただけだからである^{†1113}。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(14.15)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**。

§ 14.3 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^{†1114}。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

^{†1110} [§ 17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。

^{†1111} 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。

^{†1112} [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。第1項の係数からは、

$$1 = \left(\frac{\partial F}{\partial U} \right)_{T,S} \quad (14.18)$$

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):

$$F(T, S, U) = U + C(T, S) \quad (14.19)$$

^{†1113} [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。

^{†1114} [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。

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**^{†1115}.

$F(T, V)$ 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)**^{†1116}。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^{†1117}。

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(14.6)を足掛かりにして^{†1118}

$$p(S, V) = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \equiv - \left(\frac{U - H}{V} \right) \quad (14.20)$$

と記号 H を定義すると(F の場合と同様),

$$H = U + pV \quad (13.3)$$

をうる。(14.20)の段階では記号 H は無機質な切片にすぎない。しかし、(13.3)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^{†1119}。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(13.3)を微分して、そのうちの2つの項に**熱力学第**

^{†1115} この意味で、§ 14.2 の自由エネルギーと § 14.3 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(13.1)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。

^{†1116} 化学反応の実験を思い浮かべてみるとよい。

^{†1117} 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)。

^{†1118} **[理屈]** U, S, V, p の4変数を含む式を探せばよい。それは(14.6)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。

^{†1119} $U + pV$ なる一塊に何らかの意味があると考えざるをえない。

一法則 (14.1) を代入すると^{†1120}, 次式をうる:

$$dH \underbrace{=} \underbrace{dU + pdV}_{\text{数学 第一法則 (14.1)}} + Vdp \underbrace{=} TdS + Vdp \quad (14.21)$$

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,

$$dH = TdS + Vdp \quad (14.22)$$

が第3の熱力学恒等式である. これは, 熱力学基礎で学んだように, 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^{†1121}.

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

$$dH(S, p) = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S dp \quad (14.23)$$

と与えられるからである. 熱力学恒等式 (14.22) の左辺は $dH = dH(S, p)$ となる. すると, (14.22) の右辺と全微分 (14.23) の右辺が等号で結ばれる^{†1122}. 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:

$$T(S, p) = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p \quad (14.24)$$

$$V(S, p) = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S \quad (14.25)$$

以上より, エンタルピー H を, 熱力学基礎とは違う角度から眺めることにも成

^{†1120} (14.22) 最右辺に至る変形において熱力学第一法則 (14.1) 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.

^{†1121} 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. (14.22) 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.

^{†1122} 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.

功した^{†1123†1124}. 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 (13.3) 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^{†1125}.

§ 14.4 熱力学ポテンシャル (4)——自由エンタルピー

3つの熱力学ポテンシャル $U(S, V)$, $F(T, V)$, $H(S, p)$ がそろったが、未だ不満な点が残る. なぜならば、作ったばかりのエンタルピー $H(S, p)$ の独立変数を眺めると、最も扱いづらい (測りづらい) エントロピー S を含んでいるからである. さらに整備すべきと考えるのが自然な感情である^{†1126†1127}.

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 (14.24) を使う:

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p \equiv \frac{H - G}{S} \quad (14.26)$$

新しく定義された切片 G は、やはり、自由エンタルピー (13.2) に他ならない:

$$G = H - TS \quad (13.2)$$

^{†1123} [復習 (熱力学基礎)] 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.

^{†1124} [†1123 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.

^{†1125} 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.

^{†1126} [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.

^{†1127} [問] H を根拠にするのではなく、 F の定義に基づき、Legendre 変換を用いて、定義式 $G = F + pV$ を見出せ.

G の独立変数は本当に (T, p) なのか. (13.2) すなわち G の微分をとってみる^{†1128}:

$$dG \underbrace{=} \underbrace{dH - TdS}_{\text{数学 (14.22) を代入}} - SdT \underbrace{=} \underbrace{Vdp - SdT}_{\text{物理}} \quad (14.27)$$

したがって, 第 4 の熱力学恒等式として, 次式をうる:

$$dG = -SdT + Vdp \quad (14.28)$$

(14.28) 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^{†1129†1130}.

これまでと同様に, 恒等式 (14.28) の右辺を眺めて, **自然な独立変数を $G = G(T, p)$ と決定**する^{†1131}. あとは, $G(T, p)$ の全微分の表式

$$dG(T, p) = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp \quad (14.29)$$

から, ようやく, 熱力学ポテンシャルを介して求めたいと長らく望んでいた, 体積 V とエントロピー S を与える式^{†1132}をうる:

$$S(T, p) = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \quad (14.30)$$

$$V(T, p) = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T \quad (14.31)$$

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^{†1133}.

^{†1128} [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 (14.22) を代入**して, 右辺を 2 項に整えた.

[なお](14.22) は記憶しなくてよい. **その場で導ける**ようにすること.

^{†1129} (14.28) 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.

^{†1130} [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 (むろん, 全く見当外れな用語を用いてはならないが).

^{†1131} [これまで同様] この瞬間に, (14.28) の左辺も $dG = dG(T, p)$ と書き換えられる.

^{†1132} われわれが所持している温度計と圧力計を用いて測定した温度と圧力を代入すれば, エントロピーを出力してくれる. いわば **“エントロピー計”が完成した**といえる.

^{†1133} 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

基礎 21. 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^{†1134}.

§ 14.5 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^{†1135}, 定義式の微分と第一法則の代入から導かれる 4 本の熱力学恒等式を示す^{†1136}:

$$dU = TdS - pdV \quad (14.1)$$

$$dF = -SdT - pdV \quad (14.14)$$

$$dH = TdS + Vdp \quad (14.22)$$

$$dG = -SdT + Vdp \quad (14.28)$$

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^{†1137}.

- (ii) U, F, H, G は, 熱力学ポテンシャル (従属変数)^{†1138} という有用な道具になる場合

の全貌は明らかになってはいない (§ 18 で詳述).

^{†1134} [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, (ii) 失念時に備えて背景や理屈を最低 1 つ理解しておく.

^{†1135} [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てもよい. 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.

^{†1136} [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.

^{†1137} [用語] 熱力学恒等式という用語に, 後述の独立変数依存性 (14.32) 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.

^{†1138} [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

がある。そのとき、(14.1)(14.14)(14.22)(14.28) 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:

$$U(S, V), \quad F(T, V), \quad H(S, p), \quad G(T, p) \quad (14.32)$$

(14.32) を暗記すべきでは“ない”。暗記すべきは定義式 (13.1)–(13.3) である。(14.1)(14.14)(14.22)(14.28) は、定義 (13.1)–(13.3) 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^{†1139}。

- (iii) 自然な独立変数 (14.32) を選択し、(14.32) の全微分を書き下し、熱力学恒等式 (14.1)(14.14)(14.22)(14.28) と比較すると、(14.5)(14.6)(14.16)(14.17)(14.24)(14.25)(14.30)(14.31) をうる。すると、1 つの独立変数に対して 2 通りの表現 (2 通りの熱力学ポテンシャルの偏導関数) の存在に気づく。その強力さを実感すべくまとめる:

$$T = \left(\frac{\partial U(S, V)}{\partial S} \right)_V = \left(\frac{\partial H(S, p)}{\partial S} \right)_p \quad (14.33)$$

$$p = - \left(\frac{\partial U(S, V)}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial F(T, V)}{\partial V} \right)_T \quad (14.34)$$

$$V = \left(\frac{\partial H(S, p)}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial G(T, p)}{\partial p} \right)_T \quad (14.35)$$

$$S = - \left(\frac{\partial F(T, V)}{\partial T} \right)_V = - \left(\frac{\partial G(T, p)}{\partial T} \right)_p \quad (14.36)$$

たとえば、(14.33) 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^{†1140}。

- (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、(14.33)–(14.36) 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^{†1141}。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

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。

^{†1139} よほど記憶力に自信がある者でなければ、(14.32) を理屈抜きに暗記しようとは思わないだろう。

^{†1140} [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、§ 16 以降で脱落する。

^{†1141} 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 (§ 13)。

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^{†1142†1143}。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、 $U(S, V)$, $F(T, V)$, $H(S, p)$, $G(T, p)$ と唯一つに対応するのである^{†1144}。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(14.33)において、偏微分を行う独立変数(分母)が2通りの表現ともに S で同一であることや、従属変数(分子)の現れ方の規則性などに気づく^{†1145†1146}。
- (vi) (14.33)–(14.36)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、(14.36)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^{†1147}。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^{†1148}。

^{†1142} 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。

^{†1143} 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)。

^{†1144} 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**。(14.32)を見ながら丁寧に確かめよ。

^{†1145} (14.33)–(14.36)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。

^{†1146} [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えず、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。

^{†1147} [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(14.36)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(14.36)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))。

^{†1148} 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(応用熱力学)として

(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^{†1149}.

問題 83. F, H, G の定義式から出発して^{†1150}, 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 (14.1)(14.14)(14.22)(14.28) を導け^{†1151†1152}.

問題 84. 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 (14.33)–(14.36)^{†1153} を証明せよ^{†1154}.

§ 14.5.1 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^{†1155}. 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

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.

^{†1149} 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.

^{†1150} [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.

^{†1151} 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.

^{†1152} [試験で出題する場合] 熱力学基礎のときと同様に「…から出発して…までを導け」というように, 出発点 (既知) と到達点 (未知) を必ず明示する. **未知と既知を区別することは自然科学における最も基本的な態度の一つ**だからである. [なお] 本問題は, 2014 年度および 2015 年度応用熱力学中間試験 (掲載済) でともに出題済 (問題文の表現は異なるが).

^{†1153} 式 (14.5)(14.6)(14.16)(14.17)(14.24)(14.25)(14.30)(14.31) と同一である.

^{†1154} 熱力学恒等式を導けと問われたならば (問題 83), 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** (^{†1137} を参照).

^{†1155} 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.

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。

§ 14.5.2 独立変数の選び方への注意

(14.33)–(14.36)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(14.33)の場合、

$$\underbrace{T(S, V) = \left(\frac{\partial U(S, V)}{\partial S} \right)_V}_{\text{独立変数 } (S, V)}, \quad \underbrace{T(S, p) = \left(\frac{\partial H(S, p)}{\partial S} \right)_p}_{\text{独立変数 } (S, p)} \quad (14.37)$$

のように**温度の独立変数が異なる**^{†1156}。しかしながら、**温度という物理的意味に変化はない**。もっといって、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^{†1157}。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、(14.33)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^{†1158}。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 (§ 16 で詳述)^{†1159}。

^{†1156} 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。

^{†1157} 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 (§ 13.4.1)。

^{†1158} 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。

^{†1159} [(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。

§ 14.5.3 熱力学ポテンシャルは特殊例に過ぎない

(14.33)–(14.36) 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、(14.33) の最右辺と (14.35) 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^{†1160}。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^{†1161}。数式表現するならば、

状態変数 \supset 熱力学ポテンシャル

とかける。この意味で、以後、 U, F, H, G を見たときには、その「独立変数が何か」に常に注意を払わねばならない^{†1162}。

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。

§ 14.5.4 状態方程式と熱力学ポテンシャルの注意

たとえ、(14.32) 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^{†1163}。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^{†1164}。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。

^{†1160} 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。

^{†1161} 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。

^{†1162} 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。

^{†1163} G 以外の状態変数の場合も同様である。

^{†1164} [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)。

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、

$$p = f(V, T) \quad (14.38)$$

と与えられた^{†1165}。あるいは、陰関数表記では^{†1166}、

$$g(p, V, T) = 0 \quad (14.39)$$

とかける。この f や g の関数形がわからない限り、状態変数を計算することはできない。いいかえれば、関数 f や g こそが状態方程式なのである^{†1167}。

理想気体に限らず^{†1168}、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^{†1169}。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^{†1170}、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、熱力学基礎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

^{†1165} [熱力学基礎講義資料 §1.3.6 を要復習] 何度も繰り返すが、状態方程式 (14.38) において、独立変数が V と T でなければならぬ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。

^{†1166} (14.39) 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。(14.39)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。

^{†1167} これを強調すべく、 $p = p(V, T)$ ではなく、あえて $p = f(V, T)$ と書いたのである (右辺を p ではなく f と書いた)。どちらの表現も数学的に正しいことはいままでの間もない。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。

^{†1168} [熱力学基礎] 理想気体 (ideal gas) を例示するならば、 f は

$$p = f(V, T) \equiv mRT/V \quad (14.40)$$

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。

^{†1169} 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。

^{†1170} 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)。

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 (§ 1) である。

問題 85. 次の Gibbs–Helmholtz の関係式を導け^{†1171}。

$$U = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right) \right]_V [= U(T, V)] \quad (14.42)$$

$$H = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right) \right]_p [= H(T, p)] \quad (14.43)$$

熱力学ポテンシャルとしての $F(T, V)$ あるいは $G(T, p)$ を代入、偏微分して、内部エネルギー $U(T, V)$ あるいはエンタルピー $H(T, p)$ を求めるための式である^{†1172†1173†1174}。

^{†1171} 次の数学公式 (証明してみよ) を使うとよい:

$$x^2 \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{y}{x} \right)_z = x \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z - y \quad (14.41)$$

^{†1172} [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。

^{†1173} [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] (14.5) 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。

^{†1174} [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 (§ 5 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。

§ 15 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.

§ 15.1 復習 (§ 13.4.7)——変数分離形と完全形の微分方程式^{†1175}

(i) 変数分離形の微分方程式^{†1176}とは

$$\frac{dy}{dx} = -\frac{P(x)}{Q(y)} \quad (15.1)$$

と与えられた^{†1177}. これに形式的に dx を掛けると

$$P(x)dx + Q(y)dy = 0 \quad (15.2)$$

と書き換えられるがゆえに^{†1178}, 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^{†1179}とは,

$$\frac{dy}{dx} = -\frac{P(x, y)}{Q(x, y)} \quad (15.3)$$

と与えられ, これも同様に

$$\underbrace{P(x, y)dx}_{x \text{ 積分できない}} + \underbrace{Q(x, y)dy}_{y \text{ 積分できない}} = 0 \quad (15.4)$$

と書き換えられる^{†1180}. しかし, (15.4) は, 明らかに積分困難ではないか. つまり,

^{†1175} [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の特徴である. 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.

^{†1176} [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.

^{†1177} [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.

^{†1178} この操作は, (15.1) 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).

^{†1179} 大雑把に言って, 熱力学の微分方程式のほぼすべては完全形である.

^{†1180} (15.2) や (15.4) 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 (15.1) と完全形 (15.3) の決定的な差異は, 右辺の引数, (x) か (x, y) かにあ

解くための工夫が望まれる。以下では、(15.4)の左辺に着目することとしよう。

微小な2変数関数^{†1181†1182}

$$P(x, y)dx + Q(x, y)dy \quad (13.66)$$

を考える。(13.66)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:

$$P(x, y)dx + Q(x, y)dy = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy = dz(x, y) \quad (13.67)$$

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^{†1183}。

ここからが重要である。§13.4.7で証明したように、(13.67)が成立するための必要十分条件は、次式で与えられた^{†1184}:

$$\frac{\partial P}{\partial y} = \frac{\partial Q}{\partial x} \quad (13.70)$$

[証明] 必要条件ならば容易に示される。(13.67)より次式が成立する:

$$P(x, y) = \frac{\partial z}{\partial x}, \quad Q(x, y) = \frac{\partial z}{\partial y} \quad (13.69)$$

る。

^{†1181} [問] 本当に(13.66)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(†1102)。

^{†1182} [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。

^{†1183} 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。

^{†1184} [微分] dx や dy を微分(differential)とよぶ。したがって、(13.66)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。

P を y で偏微分し、偏微分の順序交換を行えば^{†1185}、速やかに必要条件が示される:

$$\frac{\partial P}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right) = \frac{\partial Q}{\partial x} \quad (15.6)$$

§ 15.2 Maxwell の関係式^{†1186†1187†1188}の導出

§ 15.2.1 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^{†1189†1190}:

$$d\underbrace{U(S, V)}_{\text{決定}} = \underbrace{T(S, V)}_{\text{決定}} dS - \underbrace{p(S, V)}_{\text{決定}} dV \quad (15.7)$$

$$dF(T, V) = -S(T, V)dT - p(T, V)dV \quad (15.8)$$

$$dH(S, p) = T(S, p)dS + V(S, p)dp \quad (15.9)$$

$$dG(T, p) = -S(T, p)dT + V(T, p)dp \quad (15.10)$$

^{†1185} [数学基礎] 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:

$$\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x} \quad (15.5)$$

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。

^{†1186} [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。

^{†1187} [人名] 応用数学 A 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。

^{†1188} その利便性と強力性を実感するのは、§ 16 まで待っていただくこととなる。

^{†1189} [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 § 14 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。

^{†1190} [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。

(15.7)–(15.10) 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^{†1191}、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 (15.7)–(15.10) 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^{†1192}。

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。

たとえば、(15.7) の微小量 dS の係数は、全微分 $dU(S, V)$ を書き出せば、

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = \underbrace{T(S, V)}_{\text{独立変数注意}}, \quad p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = \underbrace{p(S, V)}_{\text{独立変数注意}} \quad (15.11)$$

であった^{†1193}。これを決して省略してはならない^{†1194}。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^{†1195}。矛盾はない。

§ 15.2.2 [導出法 A] 全微分の必要十分条件に頼る

§ 15.2.1 より、熱力学恒等式 (15.7)–(15.10) の右辺のそれぞれに対して、必要十分条件 (13.70) が満たされねばならない^{†1196}。たとえば、(15.7) の左辺は全微分であるのだから、

$$dU(S, V) \underbrace{=}_{\text{恒等式}} T(S, V)dS - p(S, V)dV \underbrace{=}_{\text{全微分}} \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV \quad (15.12)$$

^{†1191} [復習] (15.7)–(15.10) の左辺において、独立変数を明示したことには意味がある。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 (§ 14.5.3)。

^{†1192} 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だけ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。

^{†1193} [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。

^{†1194} [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。

^{†1195} 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。

^{†1196} 突拍子と感じるかもしれないが、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。

とかける. 2つ目の等号成立の必要十分条件 (13.70) より, 次式の成立が要請される:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \quad (15.13)$$

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 (15.8)–(15.10) のそれぞれに対しても条件 (13.70) 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:

———— **Maxwell の関係式** (1 階線形偏微分方程式) ————

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \quad (15.13)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \quad (15.14)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \quad (15.15)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \quad (15.16)$$

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^{†1197†1198†1199†1200}.

(15.14) と (15.16) は道具として多用するが、実は (15.13) と (15.15) はあまり使わない (§3 を学ぶ中で気づく). (15.13)–(15.16) 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 22. (15.13)–(15.16) を見ながら、上記 (i)(ii)(iii) の成立を確かめよ.

^{†1197} [重要・意義] 大学の熱力学 (もっというと力学全般) 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、微小量 (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] § 16 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 (微積分, 複素解析).

^{†1198} [発展] [微積分 (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、(15.13)–(15.16) をひとまとめにして表現できる (確かめよ):

$$J \equiv \frac{\partial(T, S)}{\partial(p, V)} \equiv \begin{vmatrix} \partial T / \partial p & \partial T / \partial V \\ \partial S / \partial p & \partial S / \partial V \end{vmatrix} = 1 \quad (15.17)$$

^{†1199} [†1198 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):

$$J \equiv \frac{\partial(T, S)}{\partial(p, V)} \equiv \begin{vmatrix} \partial T / \partial p & \partial S / \partial p \\ \partial T / \partial V & \partial S / \partial V \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \partial T / \partial p & \partial T / \partial V \\ \partial S / \partial p & \partial S / \partial V \end{vmatrix} \quad (15.18)$$

^{†1200} [†1198 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:

$$\iint dT dS = \iint J dp dV \quad (15.19)$$

§ 15.2.3 [導出法 B] 偏微分の順序交換に頼る方法^{†1201}

[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^{†1202}. たとえば, (15.12) 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, (14.5)(14.6) が改めて導かれる:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \quad (14.5)$$

$$p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \quad (14.6)$$

ここで, (14.5) の両辺を, S を固定しながら V で偏微分すると,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \stackrel{(14.5)}{=} \frac{\partial}{\partial V} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \right]_S = \frac{\partial}{\partial S} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \right]_V \stackrel{(14.6)}{=} - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V \quad (15.20)$$

順序交換 (添字注意!!)

となる. すなわち, 偏微分の順序交換を経て^{†1203}, (14.6) を代入することで, Maxwell の関係式の 1 つ目 (15.13) が導かれた^{†1204}.

§ 15.3 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.

^{†1201} 必要十分条件 (13.70) の必要条件の証明 (§ 15.1 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).

^{†1202} § 17 で扱う 3 変数関数の場合には [導出法 B] を用いる.

^{†1203} 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.

^{†1204} (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.

§ 15.3.1 式の構造

(14.33)–(14.36) 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^{†1205}, 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, (15.13)–(15.16) 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^{†1206}.

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 や自由エントロピー 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^{†1207}.

(15.13)–(15.16) 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^{†1208}, 式の本数は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^{†1209†1210†1211}.

^{†1205} [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.

^{†1206} [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.

^{†1207} 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. 状態変数から一步進んで, 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 …).

^{†1208} [重要・例] (15.13) 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, (15.14) 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, (15.13)–(15.16) 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.

^{†1209} [例] つぎの連立1次方程式が解けないことと同じである: $x + y + z = 0, x + y - z = 1$.

^{†1210} [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.

^{†1211} [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, 100万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] 金川の本場の専門は, 熱力学というよりも流体力学である.

(15.13)–(15.16)^{†1212}は“定数係数”の“1階”“線形”偏微分方程式である^{†1213†1214†1215}.

§ 15.3.2 物理的意味と用法

(15.13)–(15.16) 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) (15.13) と (15.15) 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”断熱過程^{†1216†1217†1218}を

^{†1212} [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.

^{†1213} [用語] 応用数学 A でも述べるが, 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.

^{†1214} [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 A の講義で述べる予定). 実際には, 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 (†1211).

^{†1215} [応用数学 B] 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) と分類する. 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.

^{†1216} [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).

^{†1217} [†1216 の続き] いま, S を固定した偏導関数を考えていることは, (15.13) と (15.15) 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. むろん, 準静的な可逆過程とは机上の空論である.

^{†1218} [†1217 の続き] § 14 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

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^{†1219}。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) (15.14) と (15.16) 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^{†1220}。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、(15.14) の両辺を不定積分すると

$$S(T, V) = \int \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV + S_0 \quad (15.21)$$

をうる (S_0 は積分定数)^{†1221}。(15.21) 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^{†1222}。

実際には、**道具として活躍および多用するのは (15.14) と (15.16) であって、(15.13) と (15.15) 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 (13.1) と (13.2) への**必然性と意義を予感させる**。

§ 16 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 (15.14)(15.16) 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**。

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、より現実に即した不可逆過程も扱うので、注意を要する。

^{†1219} (15.15) 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。

^{†1220} (15.14) 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。

^{†1221} [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。

^{†1222} 理想気体の状態方程式を例示して考察してみよ。
[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 (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 (§ 16.2 で導く)。

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^{†1223}.

問題 86. (15.21) の右辺に理想気体の状態方程式を代入して、次式を導け.

$$S = mR \ln V + C \quad (15.27)$$

ここに、 C は積分定数である.

問題 87. 理想気体を例示して Maxwell の関係式 (15.13)–(15.16) の成立を確かめよ^{†1224}.

^{†1223} [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 ((15.14) 左辺) と体膨張率 α (式 (15.16) 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):

$$\text{音速: } a \equiv \sqrt{\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_S} \quad (15.22)$$

$$\text{等温圧縮率: } \kappa_T \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad (15.23)$$

$$\text{等温体積弾性率: } k_T \equiv -V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{\kappa_T} \quad (15.24)$$

$$\text{体膨張率: } \alpha \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (15.25)$$

$$\text{熱圧力係数: } \beta \equiv \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (15.26)$$

^{†1224} [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.

問題 88. 準静的な可逆過程において成立する次式を示せ^{†1225}.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{p}{T}\right)\right]_V \quad (15.28)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V = -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{V}{T}\right)\right]_p \quad (15.29)$$

問題 89. 準静的な可逆過程において成立する Maxwell の関係式 (15.13)–(15.16) を導け^{†1226†1227}.

^{†1225} [ヒント 1] なぜ本章でこれを出題したのか. [ヒント 2] 問題 80 (§ 13.2) を利用するとよい (まず問題 80 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] 小難しげな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.

^{†1226} 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.

^{†1227} 示したばかりの (15.13)–(15.16) 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 § 16 の主題である.

§ 16 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^{†1228†1229}、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 (14.1) 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^{†1230}。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 (15.14) と (15.16) を利用すると^{†1231}、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^{†1232†1233}。

§ 13.4 で準備した数学を多用する。その中でも、全微分 (微積分) に留まらず、偏微分方程式 (応用数学 B) に関する知識も重要となる^{†1234}。

†1228 [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。

†1229 [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。

†1230 [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。

†1231 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 (14.33)–(14.36) をも利用する。

†1232 理想気体への帰結は諸君に馴染み深いだろう (熱力学基礎)。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] 熱力学基礎で学んだのは、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 (§ 16.3)。

†1233 エネルギーの方程式 (§ 16.1)、Mayer の関係式 (§ 16.2)、Joule–Thomson 係数 (§ 16.3) 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。

†1234 [微積分と応用数学] 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 A の講義中でも再三強調するが、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。

§ 16.0.1 理想気体——状態方程式と独立な 2 変数

上述の「理想気体への帰結」を議論する下準備として、§ 14.5.4 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)

$$pV = \underbrace{mRT = f(T)}_{T \text{ だけの関数}} \quad (16.1)$$

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^{†1235}。

基礎 23. [復習] 理想気体の状態方程式 (16.1) を、つぎの形に書き換えよ^{†1236}。

$$pv = RT \quad (16.2)$$

$$p = R\rho T \quad (16.3)$$

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^{†1237}。

基礎 24. [復習]^{†1238} 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。

$$p = f(V, T) \quad (14.38)$$

$$g(p, V, T) = 0 \quad (14.39)$$

[略解] (14.38) 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^{†1239}。(14.39) の右辺のゼロは、

^{†1235} [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。

^{†1236} 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。

^{†1237} [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。

^{†1238} 熱力学基礎講義資料の § 1.3.6 と本講義資料の § 14.5.4 を復習のこと。

^{†1239} [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。

3変数が独立では“ない(ゼロ)”ことを主張している^{†1240}.

ここでは、 f も g も、どのような関数であってもよい^{†1241}.

§ 16.1 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^{†1242}。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、天下りのだけけれども簡便な方法で導くことから始めよう。

§ 16.1.1 [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 (14.17)

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad (14.17)$$

から出発しよう^{†1243†1244}。右辺に F の定義を代入し、偏微分の計算を実行すると、

$$\begin{aligned} p &= - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = - \left(\frac{\partial(U - TS)}{\partial V} \right)_T \\ &= - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + \underbrace{\left(\frac{\partial(TS)}{\partial V} \right)_T}_{T \text{ 固定の } V \text{ 偏微分}} = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \end{aligned} \quad (16.4)$$

^{†1240} [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] (14.39) 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。微積分で学んだと想像する。

^{†1241} 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。

^{†1242} 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)。

^{†1243} [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。

^{†1244} (14.17) 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。

まで変形できた^{†1245}. 移項すると, 次式をうる:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p \quad (16.5)$$

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 $U(S, V)$ とは異なることを激しく注意しておきたい**^{†1246}.

(16.5) は, 準静的な可逆過程に対する**熱力学第一法則 (14.1) に “どことなく” 似ていると感じないだろうか**. (16.5) の両辺に “なんとなく” dV を掛ければ, (14.1) に “なんとなく” 帰着しそうではないか^{†1247†1248}. これは, **極めて当然である**. (14.17) 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^{†1249†1250}.

(16.5) を眺めると, 右辺第1項に計測困難なエントロピー S が含まれているではないか. **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 (15.13)–(15.16) を眺めるのである. すると, (15.14) を代入すればよ

^{†1245} 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.

^{†1246} [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**.

^{†1247} [注意!!] 決して, (16.5) 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.

^{†1248} [†1247の数学 (§ 13.4.3–§ 13.4.4)] 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).

^{†1249} [もっと遡ろう (§ 14.2)] (14.17) 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. (14.17) 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.

^{†1250} [問] †1249 を実際に自身で確かめよ. すなわち, (14.17) 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**.

いことに気づき^{†1251}, 次式をうる:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \underbrace{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V}_{\text{計測可能}} - p \quad (16.7)$$

エントロピーを消去できたことが極めて重要である^{†1252†1253}.

§ 16.1.2 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 (16.7) 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 (16.1) にしたがって, (16.7) 右辺第 1 項の偏微分演算を実行する:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial(mRT/V)}{\partial T}\right)_V = \frac{mR}{V} \left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_V = \frac{mR}{V} \times 1 = \frac{p}{T} \quad (16.8)$$

これを (16.7) 右辺に代入すると, 右辺がゼロとなり, 重要な結果をうる:

$$\left(\frac{\partial U(T, V)}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (16.9)$$

^{†1251} [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,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \spadesuit \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (16.6)$$

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 ♠ 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「♠ = +」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.

^{†1252} なぜ (15.14) 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.

^{†1253} [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.

これは最も簡単な1階偏微分方程式である^{†1254}。両辺を V で積分すれば、一般解は

$$U = \underbrace{f(T)}_{\text{注意}} \quad (16.10)$$

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、 $f(V)$ と書く者が例年多いので注意を要する^{†1255†1256†1257†1258}。

結果をまとめよう——(16.10) は理想気体の Joule の法則とよばれ^{†1259}、「理

^{†1254} [用語 (応用数学 B)] 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るか (応用数学 B)。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種類に分類される。

^{†1255} [極めて重要 (応用数学の予習復習を兼ねて †1040–†1044 も読んでほしい)] 一般解 (16.10) 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 (16.9) 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 (16.9) から一般解 (16.10) 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。

^{†1256} [†1255 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 B] 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。

^{†1257} [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。

^{†1258} [微分方程式 (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。

^{†1259} 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。

「**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^{†1260}。実は、Joule は、**実験で式 (16.10) を得た**^{†1261†1262†1263†1264}。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^{†1265}、もっといえば、その前提の第一法則のおかげである。

^{†1260} 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 (熱力学基礎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)。

^{†1261} [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。

^{†1262} [†1261 (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。

^{†1263} [†1261 (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：

$$U(T, V_A) = U(T, V_A + V_B) \implies U = f(T) \quad (16.11)$$

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 (16.9)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (16.9)$$

に他ならない。(16.11) を偏微分して確かめてみよ。(16.11) よりも (16.9) 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.

^{†1264} [†1261 (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 (熱力学基礎)。

^{†1265} 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。(16.5) 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れば、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。

§ 16.1.3 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 (16.7) 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^{†1266†1267}、その由来を以下に述べる——(16.7) 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、(16.7) 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、(16.7) 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^{†1268}。だからこそ、左辺の U が計算できるのである。

§ 16.1.4 [導出法 B] 第一法則に忠実にしたがう

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^{†1269}。

準静的な可逆過程に対して成立する第一法則 (14.1) から出発しよう：

$$dU = TdS - pdV \quad (14.1)$$

天下りながら、(14.1) 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^{†1270†1271}。温度 T を固定しながら両辺を体積 dV ($\neq 0$) でわ

^{†1266} [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 (16.5) 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。

^{†1267} 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。

^{†1268} 繰り返すが、これも、Maxwell の関係式 (15.14) のおかげである。

^{†1269} 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 (16.7) 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。

^{†1270} (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!!**

^{†1271} (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。

る^{†1272}.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p \quad (16.5)$$

すると、偏微分記号が自然と現れた^{†1273}.

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 (15.14) を代入するためである. 2つ目に T を選んだのも、やはり (15.14) の添え字を眺めて逆算したのである^{†1274†1275†1276}. つまりは、**全ては Maxwell の関係式 (15.14) を代入するためのお膳立てだったのである**. 代入すれば、§ 16.1.1 と同様に、(16.7) が得られる.

微分形の第一法則 (14.1) のままでも、また、エントロピーを含む形 (16.5) 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 (16.7) の方が有**

^{†1272} [微積分] 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.

^{†1273} [重要注意] (16.5) を、偏微分記号 ∂ ではなく、常微分記号 d を使って

$$\frac{dU}{dV} = T \frac{dS}{dV} - p \quad (16.12)$$

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.

^{†1274} [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、(14.1) 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 (16.5) に帰着させたい目論見ゆえにである.
[発展 (??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 $U(V, \xi)$ に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.

^{†1275} [†1274 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. § 16 で、3 つもの例を取り上げる意図の 1 つもここにある.

^{†1276} [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.

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^{†1277†1278}.
 いずれの式も, **準静的かつ可逆的という共通の仮定**^{†1279} 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.

[導出法 B] の (16.7) (あるいは (16.5)) 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^{†1280}.
 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.

§ 14.1 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^{†1281}. 全微分 (14.3) 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

^{†1277} [微小と有限の区別と意義] (14.1) 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 (16.7) 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 (15.13)–(15.16) の両辺も有限量であった. これを確認せよ.

^{†1278} なぜいまさら ^{†1277} を述べたのか. それは, 熱力学基礎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かれるがゆえに, 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.

^{†1279} 厳密には, (14.1) から (16.5) に至る式変形において, 独立変数依存性を (T, V) に限定したの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こと” 自体が仮定であった (§ 13.4.5). 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うのである.

^{†1280} 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 (§ 13.4.2), § 16.1.4 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 (§ 13.4.3). 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.

^{†1281} [復習] 全く同様である. 第一法則 (13.15) 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:

$$dU(S, V) = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV \quad (14.3)$$

このとき, 第一法則 (14.1) の左辺も同時に $dU = dU(S, V)$ とみなされるので, (14.3) と (14.1) 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:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V, \quad p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \quad (14.5)$$

し, $S = S(V, \xi)$ とみなす^{†1282}. S の独立変数として, 1つ目には S と U 以外の変数である V を選び, 2つ目には一般性を持たせるべく ξ とおいた^{†1283†1284}. $S(V, \xi)$ の全微分は,

$$dS(V, \xi) = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{\xi} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{V} d\xi \quad (16.14)$$

である. これを (14.3) の右辺の dS に代入する:

$$dU(S(V, \xi), V) = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S} + \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{\xi} \right] dV + \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V} \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{V} d\xi \quad (16.15)$$

さて, ここで, **独立変数の引数 (括弧の中) への注視**

$$dU(S, V) = \underbrace{dU(S(V, \xi), V)}_{V \text{ と } \xi \text{ のみに依存}} = dU(V, \xi) \quad (16.16)$$

が重要である. (16.16) が教えてくれるように, (16.15) 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 $dU(V, \xi)$

$$dU(V, \xi) = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{\xi} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{V} d\xi \quad (16.17)$$

^{†1282} [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, (16.5)(16.7) 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,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{\xi} = T - p \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_{\xi} \quad (16.13)$$

をうる. この両辺に $(\partial S / \partial V)_{\xi}$ を掛けて, 相反公式 (13.53) で相殺して整理すれば, (16.5) 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.

^{†1283} 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.

^{†1284} [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.

の右辺と (16.15) の右辺は, 任意の dV と $d\xi$ について等しくなるので,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\xi = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S + \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_\xi \quad (16.18)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_V \quad (16.19)$$

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, しばしば天下りのにも用いられがちな**第3と第4の偏微分公式 (13.55)(13.56)**が, **エネルギーの方程式の導出を行う中で自然と現れた.**

(14.5) と (14.6) を (16.18) の右辺に代入すると,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\xi = -p + T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_\xi \quad (16.20)$$

が導かれる. あとは, $\xi = T$ とおくと, エネルギー方程式 (16.5) 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^{†1285}.

問題 90. 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 (16.5) と (16.7) を導け.
- (ii) 系が理想気体であるとき, (16.7) から出発して, Joule の法則 (16.9) と (16.10) を導け.

問題 91. 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.

$$T = f(V)p \quad (16.21)$$

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 (16.10) にしたがうことを示せ.
- (ii) 系が理想気体ならば (16.21) が成立するが, (16.21) 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 (16.7) の右辺第1項に, 題意の状態方程式 (16.21) 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 (16.10) に帰結する.

^{†1285} 3つ目の偏微分公式 (13.55)(あるいは (16.18)) 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.

[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^{†1286}. だから, 理想気体に限定されない.

問題 92. 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 (14.22) から出発して, 次式を導け^{†1287†1288}:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V \quad (16.22)$$

(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^{†1289}, 最右辺まで変形せよ. [導出法 A] を用いる場合, (14.31) を用いればよい.

問題 93. 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) (16.22) 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, (16.22) 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:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0 \quad (16.23)$$

両辺を p で不定積分すれば, 一般解 $H = g(T)$ をうる^{†1290}. 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) (16.22) に頼ることなく証明せよ^{†1291}.

^{†1286} 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.

^{†1287} 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 (16.5)(16.7) 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.

^{†1288} [注意] 熱力学ポテンシャルとしての $H(S, p)$ に対する (15.9) から出発してはならない. そもそも, (15.9) と (14.22) 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.

^{†1289} [重要] (15.14) と (15.16) 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] に頼るのならば, 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.

^{†1290} 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.

^{†1291} (16.22) に頼らずとも, 導いたばかりの理想気体の Joule の法則 (16.10) 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.

[略解] エンタルピーの定義式 (13.3) に, Joule の法則 (16.10) および理想気体の状態方程式 (16.1) を代入すればよい:

$$H \equiv U + pV = \underbrace{f(T) + mRT}_{T \text{ だけの関数}} = g(T) \quad (16.24)$$

§ 16.2 熱容量^{†1292}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。

§ 16.2.1 状態“変数”としての熱容量^{†1293}

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^{†1294}。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、

$$C = C(T, \spadesuit) \quad (16.25)$$

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):

$$C_P = C_P(T, p), \quad C_V = C_V(T, V) \quad (16.26)$$

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

$$d'Q = C \underbrace{(T, \spadesuit)}_{\text{注意!!}} dT \quad (16.27)$$

と定義される^{†1295†1296}。

^{†1292} [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 (熱力学基礎)。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。

^{†1293} 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。

^{†1294} 熱力学基礎講義資料 §4.1 を参照。

^{†1295} [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。

^{†1296} [発展 (§ 13.4.3–§ 13.4.4)] 定義式 (16.27) をつぎのように書いても、間違いとはいえない:

$$C = \frac{d'Q}{dT} \quad (16.28)$$

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

熱力学基礎 (§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))^{†1297}. これを一般化するとどうなるのか.

§ 16.2 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^{†1298}, つぎの “一般的な” Mayer の関係式が成立する:

$$C_P - C_V = T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (16.29)$$

§ 16.2.2 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^{†1299}. 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:

$$d'Q = C(T, \spadesuit) dT \quad (16.27)$$

(道具2) 準静的過程^{†1300} に対する第一法則を書き下す:

$$d'Q = dU + pdV \quad (16.30)$$

て、単なる商である. § 13.4.3 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.

^{†1297} [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.

^{†1298} 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.

^{†1299} 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.

^{†1300} 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).

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 (16.27) 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 (16.30) 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^{†1301}。

(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^{†1302}。その動機は単純極まりない: (i) 熱容量の定義 (16.27) 右辺の dT を見て、 T を選んだ。(ii) 第一法則 (16.30) 右辺第 2 項の dV を眺めて、 V を選んだ^{†1303†1304}。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^{†1305}。さて、全微分を書き下しておく:

$$dU(T, V) = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (16.32)$$

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、(16.27)(16.30) 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、(16.27)(16.30)(16.32) それぞれの両辺の各項に、定容すなわち “ V を固定”^{†1306}する条件を課して、どのようになるかを調べてゆく^{†1307}。

^{†1301} 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、

$$d'Q = CdT = TdS \implies CdT = TdS \quad (16.31)$$

が成立する。しかし、本講義ではこの式を用いることはない。

^{†1302} [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。

^{†1303} [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。

^{†1304} [うっかりと] 「(16.30) 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。

^{†1305} [要約] dT と dV しか現れていないのだから、 $U(T, V)$ 以外の選び方はありえない。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。

^{†1306} [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:

$$dV \rightarrow 0 \implies U(T, V) \underbrace{\rightarrow U(T)}_{\text{誤り}} \quad (16.33)$$

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。

^{†1307} 熱力学基礎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, (16.27) の両辺に添え字 V がついて, C が C_V となるだけである:

$$d'Q|_V = C_V dT|_V \quad (16.34)$$

(定容2) 第一法則 (16.30) からは, 右辺第2項の dV が消えるだけである^{†1308}:

$$d'Q|_V = dU(T, V)|_V \quad (16.35)$$

ここで, (16.32) 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^{†1309†1310}.**

^{†1308} 熱力学基礎講義資料 (§4) では, 右辺の U につける添え字 (V 固定) を省略した.

^{†1309} ここを勘違いしてはならない. 以下の偏導関数の定義 (^{†1310}) と類似の考え方である.

^{†1310} [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, 以下の偏導関数の定義式を数時間眺めよ (§ 13.4.2):

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y \equiv \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \underbrace{\frac{f(x + \Delta x, y) - f(x, y)}{\Delta x}}_{y \text{ は動いていないが, 定数ではなく変数}} \quad (13.35)$$

(定容3) U の全微分 (16.32) に V 固定を課すこと^{†1311†1312†1313}が肝である:

$$dU(T, V)|_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT|_V \quad (16.36)$$

これら (16.34)–(16.36) を組み合わせると、**定容熱容量を状態変数だけ**^{†1314}で表現する式をうる^{†1315†1316}:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = C_V(T, V) \quad (16.37)$$

(16.26) 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。(16.37) 自身を定容熱容量の定義とみなすこともある^{†1317}。ここまでは、過程が準静

^{†1311} [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:

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

^{†1312} [数学 (§ 13.4.2)] 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 (1 年次微積分の全微分と偏導関数, 応用数学 B 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。

^{†1313} [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:

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

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 (§ 13.4.2)。[補足] 偏導関数の定義 (§ 13.4.2) 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。

^{†1314} [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。

^{†1315} 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、(16.37) 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。

^{†1316} (16.37) 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 § 13.4.3)。

^{†1317} (16.37) 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。(16.37) 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

的であること以外に仮定を課してはいない^{†1318}.

問題 94. 系が理想気体の場合は, Mayer の関係式 (16.29) の右辺はどうなるか.

[解] 理想気体の状態方程式 (16.1) にしたがって, 右辺の2つの偏導関数を計算する:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{mR}{V}, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{mR}{p} \quad (16.38)$$

これを (16.29) の右辺に代入すると, 熱力学基礎で導出済の次式に帰着する^{†1319†1320}:

$$C_P - C_V = mR \quad (16.41)$$

問題 95. 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.

$$C_P(T, p) = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \quad (16.42)$$

[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)

$$d'Q = dH - Vdp \quad (16.43)$$

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きな理由である.

^{†1318} 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.

^{†1319} 右辺 mR が定数 (物性値) となったことが重要である. **出発点 (16.29) 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, それらに関係付ける式——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, (16.1) 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.

^{†1320} [補足] 熱力学基礎でも示したように, 定圧比熱 $c_P = C_P/m$ と定容比熱 $c_V = C_V/m$ についても, (16.29) 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,

$$c_P - c_V = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \quad (16.39)$$

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:

$$c_P - c_V = R \quad (16.40)$$

以上を, (16.29) や (16.41) 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^{†1321}

$$dH(T, p) = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp \quad (16.44)$$

を用いること以外に差異はない^{†1322}。よく見ると、答えらしき偏導関数が、すでに上式(16.44)右辺第1項に現れていることに気づくだろう。

問題 96. 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^{†1323†1324}。

$$C_V(T) = \frac{dU}{dT}, \quad C_P(T) = \frac{dH}{dT} \quad (16.45)$$

- (i) 定容熱容量および定圧熱容量の一般的表式(16.37)(16.42)に、理想気体の仮定を課すと、(16.45)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) (16.45)から出発して、次式を導け^{†1325}。

$$U(T) = \int_{T_0}^T C_V(T) dT + U_0, \quad H(T) = \int_{T_0}^T C_P(T) dT + H_0 \quad (16.47)$$

^{†1321} [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。(16.43)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。

^{†1322} 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。

^{†1323} [発展] 熱力学基礎では、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、(16.45)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。

^{†1324} [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、(16.45)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(16.50)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、熱力学基礎の時点では定数であると述べたのである。[ただし]繰り返しすが、(16.45)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。

^{†1325} [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、

$$\int_{T_0}^T C_V(\theta) d\theta \quad (16.46)$$

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^{†1326}.

(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^{†1327†1328}:

$$U(T) = C_V T + U_0, \quad H(T) = C_P T + H_0 \quad (16.50)$$

[解 (i)] 理想気体の Joule の法則 (16.10), すなわち $U = U(T)$ ^{†1329} なる 1 変数関数の表記を (16.37) 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^{†1330}. つぎに, エンタルピーの定義式 (13.3) に, 理想気体の状態方程式と Joule の法則を代入すると,

$$H \equiv U + pV = \underbrace{U(T) + mRT}_{T \text{ のみに依存}} = H(T) \quad (16.51)$$

だから, これを用いると, 後者も同様の論理で示される.

^{†1326} 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 (16.51) 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

$$H(T_0) = U(T_0) + mRT_0 = 0 + mR \times 0 = 0 \quad (16.48)$$

だから, 初期内部エネルギー $U(T_0)$ と同じくゼロとなる.

^{†1327} [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.

^{†1328} [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:

$$u = c_V T + u_0, \quad h = c_P T + h_0 \quad (16.49)$$

^{†1329} [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.

^{†1330} [Joule の法則の有用性] このように, **理想気体の Joule の法則 (16.10) が強力となるからこそ**, エネルギー方程式と Joule の法則 (§ 16.1) を, 熱容量 (§ 16.2) 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)] (16.45) 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^{†1331}

$$\begin{aligned} \text{(右辺の積分)} &= \int_{T_0}^T \frac{dU}{dT} dT \stackrel{\text{置換積分}}{=} \int_{T_0}^T dU = U(T) - U(T_0) \\ &= U(T) - U_0 = \int_{T_0}^T C_V(T) dT = \text{(左辺の積分)} \end{aligned} \quad (16.52)$$

と定積分できて、移項すれば (16.47) 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):

$$U(T) = C_V \int_{T_0=0}^T dT + U_0 = C_V T + U_0 \quad (16.53)$$

問題 97. 理想気体の準静的な可逆過程において、エントロピー S ^{†1332}, 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。

$$S = C_V \ln T + mR \ln V + S_0 \quad (16.54)$$

$$F = C_V T + U_0 - T(C_V \ln T + mR \ln V + S_0) \quad (16.55)$$

$$G = C_p T + H_0 - T(C_V \ln T + mR \ln V + S_0) \quad (16.56)$$

ここに、 S_0, U_0, H_0 は積分定数である^{†1333†1334}。

問題 98. 理想気体の状態方程式 (16.1) 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^{†1335}。

$$pV = \frac{\kappa - 1}{\kappa} H = (\kappa - 1)U \quad (16.57)$$

^{†1331} [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。

^{†1332} [熱力学基礎の復習] 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。

^{†1333} [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] (16.54) 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。

^{†1334} [(16.54) 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 (14.1) であって、これと理想気体の状態方程式 (16.1) 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、熱力学基礎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。

^{†1335} 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。(16.1) のつぎに重要な表現が (16.57) 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^{†1336†1337}.

[方針] (16.50) で $U_0 = H_0 = 0$ とおいて T について解き, (16.1) の T に代入する^{†1338}.

§ 16.2.3 Mayer の関係式の導出

過程が準静的 “かつ可逆的”^{†1339} に進む仮定の下で, 先述の “一般的な” Mayer の関係式 (16.29) 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 (16.37)(16.42) から出発して, (i) 合成関数の偏導関数の公式 (13.56) を適用し^{†1340}, (ii) 熱力学ポテンシャルとしての $H(S, p)$ と $U(S, V)$ ^{†1341} から温度 $T(S, p)$ を与える式 (14.33) を代入すれ

^{†1336} [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, (16.57) あるいは (16.50) に既知の T を代入すれば求まる. (iii) エントロピー S は, (16.54) 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, (16.55)(16.56) 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っ

^{†1337} 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 (熱力学基礎講義資料 § 4.4). [ついでながら (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.

^{†1338} 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:

$$U = C_V T = \frac{mR}{\kappa - 1} T, \quad H = C_P T = \frac{m\kappa R}{\kappa - 1} T \quad (16.58)$$

^{†1339} [重要] なぜ, ここで可逆的な仮定を課すのか. 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 (§ 15.2) で課した仮定を振り返ってみよ.

^{†1340} [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 (16.70)). 現時点では, 1 変数関数の合成関数の導関数の公式

$$\frac{dy}{dx} = \frac{dy}{dt} \frac{dt}{dx} \quad (16.59)$$

の 2 変数関数版とイメージするとよいだろう.

^{†1341} [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.

ばよい:

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \quad (16.60)$$

$$C_V = \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V}_{\text{合成関数の導関数}} = \underbrace{T}_{(14.33)} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad (16.61)$$

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^{†1342†1343}。

C_P と C_V の差をとって、書き改めておく:

$$C_P - C_V = T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \right] \quad (16.62)$$

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^{†1344†1345}。そこで、全微分 $dS(T, p)$ および $dS(T, V)$

^{†1342} [重要・式変形理由] 熱力学ポテンシャルの式 (14.33), 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。

^{†1343} [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。

^{†1344} [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。

^{†1345} (16.62) 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:

$$\text{定圧} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \neq \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \text{定容} \quad (16.63)$$

決して (16.62) 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。

を書き下して考察しよう^{†1346}:

$$dS(T, p) \equiv \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp \quad (16.64)$$

$$dS(T, V) \equiv \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \quad (16.65)$$

(16.62) を Mayer の関係式 (16.29) 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^{†1347}. (16.64) と (16.65) の右辺で, dT が2個も登場していることに注目し^{†1348}, 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^{†1349}:

$$dp(V, T) \equiv \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dT \quad (16.66)$$

(16.66) を (16.64) の右辺第2項の dp に代入して, (16.64) を整理すると,

$$\begin{aligned} dS(T, p) &= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \left[\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dT \right] \\ &= \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \right] dT + \left[\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \right] dV \end{aligned} \quad (16.67)$$

上式 (16.67) の1行目左辺において, 重要なことは,

$$dS(T, p) = \underbrace{dS(T, p(V, T))}_{\text{よく見ると } (T, V) \text{ 依存}} = dS(T, V) \underbrace{=}_{\text{全微分}} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \quad (16.68)$$

^{†1346} [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.

^{†1347} [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.

^{†1348} [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.

^{†1349} [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.

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^{†1350†1351}。だからこそ、(16.68) 最右辺の全微分が成立するのである。

(16.67)(16.68) 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 (13.55) に相当する式^{†1352}が導かれる:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (16.69)$$

(ii) dV の係数比較から、第4の偏微分公式 (13.56) に相当する式が導かれる^{†1353}:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \quad (16.70)$$

振り返ろう。いま変形したいのは (16.62) の右辺であって、道具として得た式は (16.69) である。両者を眺めると、(16.62) 右辺を、あつという間にきれいにできる:

$$(16.62) \text{ 右辺} = T \left\{ \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p - \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \right] \right\} = -T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (16.71)$$

^{†1350} [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。

^{†1351} [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)。

^{†1352} [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:

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_t + \left(\frac{\partial y}{\partial t}\right)_x \left(\frac{\partial t}{\partial x}\right)_z \quad (13.55)$$

^{†1353} エネルギーの方程式の場合 (??) と同様に、偏微分公式 (13.55)(13.56) 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 (13.55)(13.56) 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 (付用品) 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。(13.55)(13.56) 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、(16.69)(16.70) は (13.55)(13.56) と等価か。記号が違うだけだと思わないこと。

エントロピー S が含まれていてはわかりにくい^{†1354†1355}. だからこそ, Maxwell の関係式 (15.16) を代入すると^{†1356†1357}, 一般的な Mayer の関係式 (16.29) をうる:

$$C_P - C_V = T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (16.29)$$

(16.29) 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^{†1358†1359}. 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^{†1360†1361}:

$$C_P > C_V \quad (16.72)$$

なお, 脚注にスマートな導出方法も示しておこう^{†1362}.

問題 99. 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 (16.60)(16.61)

^{†1354} **[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 (14.28) 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.

^{†1355} [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 (15.16) 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.

^{†1356} 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).

^{†1357} [自由エネルギーと自由エンタルピー] (15.16) の起源は何であったか. またしても, $G = H - TS$ であった. なお, $V = V(T, p)$ とおいて導出を進めたならば (やってみよ), (15.16) ではなく (15.14) 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.

^{†1358} 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.

^{†1359} [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.

^{†1360} 同様に, 一般に定圧比熱の方が定容比熱よりも大きい ($c_P > c_V$).

^{†1361} 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, (16.29) 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, (16.29) は極めて有用な道具といえる.

^{†1362} 第 3 の偏微分公式 (13.55) を既知として用いると (未証明ならば気持ちが悪く感じるはずであ

を導け^{†1363}.

(ii) 偏微分公式 (16.69)(16.70), および, (16.71) を導け.

(iii) Maxwell の関係式を利用して, Mayer の関係式 (16.29) を導け^{†1364}.

問題 100. 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.

$$C_P \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = C_V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S \quad (16.74)$$

$$T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V + C_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = 0 \quad (16.75)$$

問題 101. 準静的過程に対する熱力学第一法則 (16.30) を, 次の形に変形せよ^{†1365†1366}.

$$d'Q = C_V dT + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] dV = C_V dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV \quad (16.76)$$

[解] 定容熱容量 $C_V(V, T)$ の表式 (16.37) 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:

$$dU(V, T) = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + C_V dT \quad (16.77)$$

最右辺においては, 定容熱容量の表式 (16.37) を代入した. これを, 熱力学第一法則 (16.30) の右辺第一項に代入すると, 題意 (16.76) の 1 つ目の等号が示される. その

るが), 容易に導かれる:

$$\begin{aligned} C_P - C_V &= T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \right] = T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \right] \\ &= T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \end{aligned} \quad (16.73)$$

最後の等号では, Maxwell の関係式 (15.14) を用いた. これは, 本文で用いた (15.16) 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 (13.55) を用いた. **いずれにせよ, 公式 (13.55) 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.

^{†1363} [意図] この公式は, Mayer の関係式の導出に限らず多用される.

^{†1364} 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.

^{†1365} 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. 熱力学基礎で何度も注意済).

^{†1366} 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.

後, エネルギーの方程式 (16.7) を, dV の係数 $[\dots]$ に代入すると, (16.76) 最右辺に至る. [発展] (16.76) から Mayer の関係式が導かれる意図で, これを出題した^{†1367}.

問題 102. 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.

$$TdS = C_V dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV \quad (16.81)$$

$$TdS = C_P dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp \quad (16.82)$$

問題 103. 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^{†1368}.

(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^{†1369}.

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial p} \right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p \quad (16.83)$$

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V \quad (16.84)$$

^{†1367} [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 (16.76) 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, (16.76) 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):

$$dV(T, p)|_p = \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp \right]_p = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT|_p \quad (16.78)$$

つぎに, (16.76) 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 (16.78) を代入すると,

$$d'Q|_p = \left[C_V + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dT|_p \quad (16.79)$$

をうる. さて, 定圧熱容量 C_P の定義とは,

$$d'Q|_p = C_P(T, p) dT|_p \quad (16.80)$$

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 (16.29) をうる.

^{†1368} 2015 年度中間試験で出題した.

^{†1369} [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.

(ii) 系が次式を満たすとすると:

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (16.85)$$

この系の状態方程式が^{†1370}, 次式で与えられることを示せ^{†1371†1372}.

$$p(V, T) = f(V)T + g(V) \quad (16.86)$$

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] (16.84) についてのみ示す^{†1373}. 題意の左辺に定容熱容量の表式 (16.37) を代入し, 偏微分の順序交換^{†1374} の後, エネルギー方程式 (16.7) を代入し^{†1375}, 右辺

^{†1370} [この題意は]“偏微分方程式 (16.85) 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.

^{†1371} 本設問は, 応用数学 B 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.

^{†1372} [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).

^{†1373} (16.83) 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 (16.22) の最右辺を利用して, (解法 2) としては Maxwell の関係式 (15.16) を代入すればよい.

^{†1374} [†1185] 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.

^{†1375} [重要] “エネルギー” 方程式 (16.7) の導出の出発点は, 自由エネルギー F の保存則 (14.14) から導かれる式 (14.17) であった. さらに, F の保存則から導かれる Maxwell の関係式 (15.14) 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] (16.83) の証明時に用いる, “エンタルピー” 型のエネルギー方程式 (16.7) は, (15.16) 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.

へと至る方法:

$$\begin{aligned}
 (\text{左辺}) &= \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \underbrace{\frac{\partial}{\partial V} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \right]}_{(16.37) \text{ を代入}} \Bigg|_T = \underbrace{\frac{\partial}{\partial T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right]}_{\text{順序交換 (添え字注意)}} \Bigg|_V \\
 &= \frac{\partial}{\partial T} \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \right]_V = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V + T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = (\text{右辺})
 \end{aligned} \tag{16.87}$$

[解法 2]^{†1376} 定容熱容量のエントロピーによる表現 (16.61) を代入し、偏微分の順序交換を経て、Maxwell の関係式 (15.14) を代入し、左辺に至る方法:

$$\begin{aligned}
 (\text{左辺}) &= \frac{\partial}{\partial V} \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \right]_T = T \frac{\partial}{\partial V} \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \right]_T \\
 &= T \frac{\partial}{\partial T} \left[\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \right]_V = T \frac{\partial}{\partial T} \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \right]_V = (\text{右辺})
 \end{aligned} \tag{16.88}$$

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)^{†1377}.

[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、(16.84) に (16.85) を代入して、 $T \neq 0$ を考慮すると、**2 階線形偏微分方程式**

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V = 0 \tag{16.89}$$

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:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = f(V) \tag{16.90}$$

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 の任意関数**

^{†1376} 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。

^{†1377} 確かめよ。案外、間違っ者が多い (馬鹿にできない)。 V と T を混同する誤答が多い。

となる^{†1378}. もう1回, T で不定積分すると, 題意をうる^{†1379†1380}:

$$p(V, T) = \int f(V) dT + G(V) = f(V) \int dT + G(V) = f(V)T + g(V) \quad (16.91)$$

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^{†1381}. “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^{†1382}.

^{†1378} [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かめるべき操作に属する**. その方が手取り早く, 逐一の確認をとおして, **理解も進む**.

^{†1379} 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.

^{†1380} 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.

^{†1381} [重要: 数学基礎事項] 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,

$$p = V, \quad p = C_1, \quad p = C_2 T, \quad (C_1 \text{ と } C_2 \text{ は任意定数}) \quad (16.92)$$

などの解も微分方程式 (16.89) 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, (16.92) はいずれも (16.89) を満足するので (確かめよ), (16.89) 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 (16.92) ならば微分方程式 (16.89) 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**.

^{†1382} 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.

§ 16.3 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。

§ 16.3.1 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^{†1383}, 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^{†1384}:

$$\mu \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H \quad (16.93)$$

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^{†1385}:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = -\frac{1}{C_P} \left[V + T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \right] = \frac{1}{C_P} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right] \quad (16.94)$$

最右辺に至る際には、これまでと同様に、Maxwell の関係式 (15.16) を使い^{†1386}, エントロピーを消去した^{†1387}.

JT 係数の表式 (16.94) の導出はたやすい。定圧熱容量 $C_P = (\partial H / \partial T)_p$ [式 (16.42)] 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^{†1388}。なぜならば、気づけたならば、自然と、第2の偏

^{†1383} 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、慣れていう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。

^{†1384} 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 § 17 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。

^{†1385} [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。

^{†1386} つまり、自由エンタルピー G の定義とその保存則 (15.10) に起源をおく。

^{†1387} [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。

^{†1388} 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 (13.54) を書き下しているはずだからである^{†1389}:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \left(\frac{\partial p}{\partial H}\right)_T \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = -1 \quad (16.95)$$

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:

$$\mu C_P \left(\frac{\partial p}{\partial H}\right)_T = -1 \quad (16.96)$$

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 (13.53)^{†1390}を用いると,

$$\mu = -\frac{1}{C_P} \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \quad (16.98)$$

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 (16.22)^{†1391}を右辺に代入して整理すると, JT 係数 (16.94) の最右辺をうる^{†1392†1393}.

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.

^{†1389} 右辺の負号に注意せよ.

^{†1390} 1変数関数の逆関数の導関数公式 (13.40) の2変数関数版に相当する:

$$1 \text{ 変数関数: } \frac{dy}{dx} \frac{dx}{dy} = 1, \quad 2 \text{ 変数関数: } \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = 1 \quad (16.97)$$

^{†1391} [問題 92 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

$$dH = TdS + Vdp \quad (14.22)$$

の両辺を dp でわると

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_\spadesuit = T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_\spadesuit + p \quad (16.99)$$

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 ♠ だが, 好きに (任意に) 選んでよいのだから, 題意を考慮して, 添え字 T を見て, ♠ = 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).

^{†1392} 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, (16.22) 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.

^{†1393} †1392 の一方で, いかにも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.

§ 16.3.2 [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 (14.22)

$$dH = TdS + Vdp \quad (14.22)$$

をみて、わかりにくいエントロピー S を消そうと思ひ至る。 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：

$$dS(T, p) = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp \quad (16.100)$$

式 (16.100) を式 (14.22) の右辺第 1 項に代入すると

$$dH = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left[V + T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \right] dp = C_P dT + \left[V + T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \right] dp \quad (16.101)$$

となるが^{†1394}、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：

$$0 = \left\{ C_P dT + \left[V + T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \right] dp \right\}_H \quad (16.102)$$

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、(16.94) に至る：

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\frac{1}{C_P} \left[V + T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \right] \quad (16.103)$$

問題 104. Joule–Thomson 係数 (16.94) を導け。導出法は問わない^{†1395}。

§ 16.3.3 Joule–Thomson 実験——冷却と逆転温度

JT 係数の定義の形 (16.94) 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

^{†1394} 定圧熱容量のエントロピーによる表現 (16.60) を用いた。

^{†1395} 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.

熱力学基礎で学んだように, 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^{†1396†1397}を

^{†1396} [応用] クーラーの中から聞こえる“シューッ”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.

^{†1397} [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.

発見した。実施された実験の詳細は脚注に述べる^{†1398†1399†1400†1401†1402}。

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、

^{†1398} [Joule-Thomson の実験 (1) 動機] Joule の実験 (†1261) 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。

^{†1399} [†1398 (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。

^{†1400} [†1398 (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。

^{†1401} [†1398 (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) 外界は系に仕事をし、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、

$$W_A = \int_0^{V_A} p_A dV = p_A V_A \quad (16.104)$$

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、

$$W_B = \int_0^{V_B} p_B dV = p_B V_B \quad (16.105)$$

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、

$$\Delta U = -W = W_A - W_B = p_A V_A - p_B V_B \quad (16.106)$$

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:

$$H_B = U_B + p_B V_B = U_A + p_A V_A = H_A \quad (16.107)$$

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。

^{†1402} [†1398 (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)**^{†1403}。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^{†1404}：

$$\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p > \frac{1}{T} \quad (16.108)$$

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：

$$T_{\text{inv}} = V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p \quad (16.109)$$

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^{†1405}。

基礎 25. 理想気体ならば、つねに $\mu = 0$ となることを確かめよ^{†1406}。

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.

†1403 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。

†1404 当たり前ではあるが、熱容量は、つねに正値をとる。

†1405 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。

†1406 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。

§ 17 化学ポテンシャルと開いた系

これまでは^{†1407}, 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^{†1408}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^{†1409}.

§ 17.1 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基礎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^{†1410}. 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.

§ 17.1.1 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^{†1411}, **物質は分子の集合体**であると考えてもよい^{†1412}.

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.

^{†1407} 「とくに熱力学基礎においては」というべきであろう.

^{†1408} 正確には, 熱力学基礎と応用熱力学の講義範囲内に限定している.

^{†1409} 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.

^{†1410} 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.

^{†1411} 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.

^{†1412} 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 (熱力学基礎講義資料 §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.

§ 17.1.2 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**^{†1413}。

- (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^{†1414}。
- (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。

§ 17.1.3 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^{†1415}。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^{†1416}。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。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^{†1417}。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^{†1418}。

^{†1413} 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。

^{†1414} 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。

^{†1415} 「一様ではない」と言った方がわかりやすいかもしれない

^{†1416} 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。

^{†1417} [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。

^{†1418} 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。

§ 17.1.4 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^{†1419}. 氷を**固相**, 水を**液相**, 水蒸気を**気相**とよぶ^{†1420}. 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^{†1421†1422}.

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^{†1423}.

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^{†1424}, 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^{†1425}.

§ 17.1.5 相変化 (phase change)^{†1426}

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

^{†1419} 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.

^{†1420} 「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.

^{†1421} **[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.

^{†1422} **[(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 の性質が違う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).

^{†1423} 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**.

^{†1424} **[発展]** “少なくとも”と防御したのは, ^{†1422} 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.

^{†1425} **[注意]** 相の個数と成分の個数は独立である.

^{†1426} **相転移**ということもある. 英訳は同様である.

である^{†1427†1428}. 現時点では、「相変化」という用語さえ知っておればよい.

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^{†1429}.

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.

§ 17.1.6 Avogadro 数——化学の復習^{†1430}

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^{†1431}.

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^{†1432}, 次元は [個] である^{†1433}.

§ 17 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 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^{†1434}, n と N を “1 対 1” に関係づけてくれる定数にあった. つ

^{†1427} 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.

^{†1428} [例] 真夏日には、アイスクリームを急いで食べねば、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.

^{†1429} [言い回しの復習] 過程の前は 2 相系であるが、過程の後は 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.

^{†1430} 熱力学基礎講義資料の §3.4 で、本節の一部を導入済みである (復習せよ).

^{†1431} [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.

^{†1432} 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.

^{†1433} 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.

^{†1434} N_A の下添え字の A は “A”vogadro に由来する.

まり,

$$\underbrace{N}_{\text{変数}} = \underbrace{n}_{\text{変数}} N_A \quad (17.1)$$

なる関係の成立を思い出してほしい^{†1435†1436}. ここに, Avogadro 数 N_A は^{†1437},

$$N_A \approx 6.02 \times 10^{23} \quad [\text{個/mol}] \quad (17.4)$$

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, 物質量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^{†1438}. 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^{†1439}.

「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^{†1440}. 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, 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^{†1441}. 相変化とは, 本質

^{†1435} 次元からも明らかであろう.

^{†1436} [理想気体の状態方程式 (熱力学基礎資料 §3.3 を参照)] 次式の最右辺までを変形せよ:

$$pV = \underbrace{mRT = nR_0T}_{\text{既習 (熱力学 I)}} = \underbrace{\frac{NR_0T}{N_A}}_{\text{新登場}} = NkT \quad (17.2)$$

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:

$$k \equiv \frac{R_0}{N_A} \approx 1.38 \times 10^{-23} \quad [\text{J/K}] \quad (17.3)$$

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.

^{†1437} [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.

^{†1438} [基礎だが重要] N_A が定数だからである.

^{†1439} 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.

^{†1440} 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.

^{†1441} 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

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^{†1442}。

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^{†1443}。

§ 17.2 開いた系——モル数に変化する系

モル数(物質量)が変化する系を、**開いた系**とよぶ^{†1444†1445}。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^{†1446}。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^{†1447}。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^{†1448}。これは、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。

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。

^{†1442} 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。

^{†1443} 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。

^{†1444} **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。

^{†1445} 当然ながら、物質量 [mol] が変われば質量 [kg] も変わる。

^{†1446} 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。

^{†1447} [気液境界面 (gas-liquid interface)] 気相(系 A)と液相(系 B)を考えると、系 A と系 B の境界を気液(境)界面という。

^{†1448} 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 (§ 18)。

- (iii) 化学反応^{†1449}—— 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。

§ 17.3 化学ポテンシャル^{†1450}

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：

$$\mu \equiv \frac{G}{n} \quad (17.5)$$

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^{†1451}。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^{†1452}。

「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 (17.5) 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^{†1453}。

§ 17.4 Gibbs–Duhem の式

定義 (17.5) をわずかに書き改める：

$$G = \mu n \quad (17.6)$$

^{†1449} [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。

^{†1450} [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。

^{†1451} [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。

^{†1452} [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。

^{†1453} [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)^{†1454}:

$$dG = \mu dn + nd\mu \quad (17.7)$$

ここで, モル数 n が不変の場合を考える^{†1455}:

$$\underbrace{dG|_n}_{n \text{ 固定を明示}} = (\mu \underbrace{dn}_{\text{ゼロ}} + nd\mu)|_n = nd\mu \quad (17.8)$$

さて, 散々書き下してもらった, G の保存則 (熱力学恒等式)(14.28) を思い返そう:

$$dG = Vdp - SdT \quad (14.28)$$

上式 (14.28) 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, (14.28) は, 左辺を $dG = dG|_n$ と書き改めることができ,

$$dG|_n = Vdp - SdT \quad (17.9)$$

と書くことができる。

(17.8) の左辺と (17.9) の左辺は等しいことに気づき, 次式を得る:

$$nd\mu = Vdp - SdT \quad (17.10)$$

これを, **Gibbs–Duhem (ギブス・デュエム) の式**という^{†1456}。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^{†1457}。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。

^{†1454} [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。

^{†1455} 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。

^{†1456} [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。

^{†1457} [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)^{†1458}.
- (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^{†1459}.
- (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^{†1460}.

問題 105. 準静的な可逆過程において成立する式 (17.10) を導け^{†1461}.

問題 106. 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 (17.10) において、独立変数依存性を $\mu(T, p)$ とみなす^{†1462†1463}.

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial p}\right)_T = \frac{V}{n}, \quad \left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_p = -\frac{S}{n} \quad (17.12)$$

^{†1458} pV と TS に加えて、 μn も [J] の次元であることを記憶せよ.

^{†1459} [発展] これは、共存曲線や Clausius–Clapeyron 式の議論 (§ 5) において深入りする.

^{†1460} [詳しくいおう] 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.

^{†1461} 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.

^{†1462} [単位モル数あたり] 式 (17.10) の両辺を、モル数 $n (\neq 0)$ でわると、

$$d\mu = \frac{V}{n} dp - \frac{S}{n} dT = \hat{v} dp - \hat{s} dT \quad (17.11)$$

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.

^{†1463} [†1462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.

§ 17.5 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 (17.10) 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^{†1464†1465}. ここで, 開いた系に拡張された熱力学恒等式を導こう.

§ 17.5.1 G の保存則 (熱力学恒等式)

(17.10) の右辺で与えられる $nd\mu$ を, (17.7) の右辺第 2 項に代入する:

$$dG \underbrace{=}_{(17.7)} nd\mu + \mu dn = \underbrace{-SdT + Vdp}_{(17.10) \text{ 右辺}} + \underbrace{\mu dn}_{\text{開いた系}} \quad (17.13)$$

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 (14.28) との差異は, **右辺第 3 項 μdn の有無だけ**であって^{†1466}, μdn の存在こそが開いた系を考えるとということなのである^{†1467}.

(17.13) 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**^{†1468}. 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^{†1469}:

$$dG(T, p, n) = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T, p} dn \quad (17.14)$$

^{†1464} 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.

^{†1465} [用語・復習 (§ 14)] 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.

^{†1466} 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.

^{†1467} [閉じた系への帰着] モル数一定, すなわち, $dn = 0$ ならば, (17.13) は閉じた系の恒等式 (14.28) に帰着する.

^{†1468} [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.

^{†1469} [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 (微積分)] 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.

§ 17.5.2 μ を G から求める式

恒等式 (17.13) の左辺も $dG(T, p, n)$ とみなす. すると, (17.13) の右辺と (17.14) の右辺が等号で結ばれる^{†1470}. 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^{†1471}, 化学ポテンシャル μ は

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p} = \underbrace{\mu(T, p, n)}_{3 \text{ 変数関数}} \quad (17.15)$$

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^{†1472†1473}.

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^{†1474}:

$$S(T, p, n) = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{n,p}, \quad V(T, p, n) = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{n,T} \quad (17.16)$$

§ 17.5.3 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

^{†1470} 前章までと同様の理屈である.

^{†1471} 「(17.13) の右辺と (17.14) 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.

^{†1472} 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.

^{†1473} [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.

^{†1474} 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.

おこらう^{†1475}:

$$dG = -SdT + Vdp + \underbrace{\mu dn}_{\text{開いた系}} \quad (17.17)$$

$$dH = TdS + Vdp + \underbrace{\mu dn}_{\text{開いた系}} \quad (17.18)$$

$$dF = -SdT - pdV + \underbrace{\mu dn}_{\text{開いた系}} \quad (17.19)$$

$$dU = TdS - pdV + \underbrace{\mu dn}_{\text{開いた系}} \quad (17.20)$$

いずれも、右辺第3項に μdn が加わっただけである^{†1476}。

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、

$$G(T, p, n), \quad H(S, p, n), \quad F(T, V, n), \quad U(S, V, n) \quad (17.21)$$

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^{†1477}:

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T, p} = \left(\frac{\partial H}{\partial n} \right)_{S, p} = \left(\frac{\partial F}{\partial n} \right)_{T, V} = \left(\frac{\partial U}{\partial n} \right)_{S, V} \quad (17.22)$$

問題 107. (17.18)–(17.20) を導け。[略解] (17.18) 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^{†1478},

$$dG \stackrel{\text{定義}}{=} dH - TdS - SdT \quad (17.23)$$

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

$$dG \stackrel{\text{保存則}}{=} -SdT + Vdp + \mu dn \quad (17.13)$$

^{†1475} 折角なので、導出済の G についても併記しておく。

^{†1476} 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。

^{†1477} [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。

^{†1478} [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、(17.18) をうる：

$$dH = TdS + Vdp + \underbrace{\mu dn}_{\text{ここだけ新出}} \quad (17.18)$$

同様の処方箋で、定義 $H = U + pV$ を用いれば (17.18) から (17.20) が導かれるし、 $F = U - TS$ を用いれば (17.20) から (17.19) が導かれる^{†1479}。

§ 17.5.4 Maxwell の関係式—— 3 変数関数バージョン^{†1480}

Maxwell の関係式 (15.16) 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、(17.15)(17.16) を再掲しよう：

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p}, \quad S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{n,p}, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{n,T} \quad (17.24)$$

μ を、 n と p を固定しながら T で偏微分してから、(17.15) を代入し、偏微分の順序交換を行う：

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{n,p} = \frac{\partial}{\partial T} \left[\underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p}}_{\text{添え字 } T \text{ と } p \text{ に注意}} \right]_{n,p} = \frac{\partial}{\partial n} \left[\underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{n,p}}_{\text{偏微分の順序交換}} \right]_{T,p} \quad (17.25)$$

一方で、 S を、 T と p を固定しながら n で偏微分する^{†1481}：

$$\left(\frac{\partial S}{\partial n} \right)_{T,p} = - \frac{\partial}{\partial n} \left[\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{n,p} \right]_{T,p} \quad (17.26)$$

これは上式 (17.25) 最右辺と等しい。ゆえに、開いた系の Maxwell の関係式の 1 つ

^{†1479} [別解] $G = F + pV$ を用いて (17.13) から (17.19) 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。

^{†1480} § 15.2.3 の論法に従うこととなる。

^{†1481} 動機は明白である。(17.25) の最右辺から予想したのである。

をうる^{†1482}:

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_{n,p} = -\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{T,p} \quad (17.27)$$

問題 108. 同様の論法によって、残り 2 つの Maxwell の関係式を導け:

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial p}\right)_{n,T} = \left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{T,p} \quad (17.28)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{n,T} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{n,p} \quad (17.29)$$

問題 109. 開いた系の H, F, U についての熱力学恒等式 (17.18)–(17.20) から、それぞれ、つぎの Maxwell 関係式群が導かれることを示せ^{†1483†1484}:

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial p}\right)_{n,S} = \left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{S,p}, \quad \left(\frac{\partial\mu}{\partial S}\right)_{n,p} = \left(\frac{\partial T}{\partial n}\right)_{S,p}, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{n,p} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{S,n} \quad (17.30)$$

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial V}\right)_{n,T} = -\left(\frac{\partial p}{\partial n}\right)_{T,V}, \quad \left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_{n,V} = -\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{T,V}, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{n,V} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,n} \quad (17.31)$$

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial V}\right)_{n,S} = -\left(\frac{\partial p}{\partial n}\right)_{S,V}, \quad \left(\frac{\partial\mu}{\partial S}\right)_{n,V} = \left(\frac{\partial T}{\partial n}\right)_{S,V}, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_{n,V} = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,n} \quad (17.32)$$

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^{†1485}, (ii) 独立変数と添え字への注視^{†1486}, 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。

^{†1482} 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、次元が異なるとは元も子もないからである。

^{†1483} ${}_3C_1 \times 4$ エネルギー = 12 本導かれる。

^{†1484} 対称性を見出せば、導出も検算も簡単である。

^{†1485} 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。

^{†1486} 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。

§ 17.5.5 μdn の意味——第一法則に潜む化学的仕事——

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 (17.20) 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^{†1487}。結論からいうと、

$$dU = \underbrace{TdS}_{\text{入熱}} - \underbrace{pdV}_{\text{力学的仕事}} + \underbrace{\mu dn}_{\text{化学的仕事}} \quad (17.33)$$

とわけられる。 μdn は、**化学的仕事**もしくは**物質の流入・流出による仕事**とよぶことが多い^{†1488}。

(17.33) 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、

$$(\text{右辺}) = TdS - (pdV - \mu dn) \equiv d'Q - d'W \quad (17.34)$$

とおくならば、 $d'W$ を力学的仕事と化学的仕事に分割できる：

$$d'W = d'W_M + d'W_C = pdV - \mu dn \quad (17.35)$$

したがって、開いた系の第一法則 (17.33) 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 (化学的仕事) μdn 」を引いたものなのである^{†1489}。

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 × 示量変数の (微小) 変化

^{†1487} 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。

^{†1488} 化学的仕事とは、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。

^{†1489} 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。

の形をしていることに気づく。§ 13 (初回) で、圧力は仕事の強さで、温度は熱の強さであること、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、化学的工作 μdn において、化学ポテンシャル μ とは化学的工作の強さを、モル数の変化 dn とは化学的工作の量を表す^{†1490}。

基礎 26. μdn が仕事の次元 [J] を持つことを確かめよ。

問題 110. 開いた系に対する U に対する恒等式 (17.20) 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 (17.19)(17.18)(17.13) をこの順序で導け^{†1491}。

§ 17.6 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

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dn \quad (17.13)$$

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^{†1492}、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^{†1493†1494}。何が言いたいのか。それは、 G

^{†1490} 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。

^{†1491} [出題意図] 実は、この論法で、開いた系の恒等式 (17.20)(17.19)(17.18)(17.13) 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 (14.1) の右辺に、化学的工作の項 μdn を足して、 F, H, G の恒等式 (14.14)(14.22)(14.28) 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、化学的工作の項 μdn の天下りのな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 の天下りのな定義から出発し、 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 (17.20) が最後に導かれる——という逆の論法をとった。

[とはいえ] (17.20) を認めて、(17.19)(17.18)(17.13) 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 (17.20) を組み合わせるだけである。

^{†1492} 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。

^{†1493} 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。

^{†1494} 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。

が n に比例して,

$$G(\underbrace{T, p, n}_{\text{強度}}) = ng(T, p, n = 1) = n\mu(T, p) \quad (17.36)$$

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^{†1495}.
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らう. 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^{†1496†1497}.

問題 111. (17.36) だけから (17.15) を導け.

[解] (17.36) 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:

$$\left(\frac{\partial G(T, p, n)}{\partial n}\right)_{T, p} \underbrace{=}_{\text{定義}} \left(\frac{\partial n\mu(T, p)}{\partial n}\right)_{T, p} \underbrace{=}_{\text{積の微分}} n \underbrace{\left(\frac{\partial \mu(T, p)}{\partial n}\right)_{T, p}}_{\text{ゼロ}} + \mu \times 1 = \mu \quad (17.37)$$

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:

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T, p} \quad (17.15)$$

^{†1495} 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.

^{†1496} 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えば, 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.

^{†1497} 言い換えれば, 閉じた系の G に対する恒等式 (14.28) 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.

§ 17.7 理想気体の化学ポテンシャル

問題 112. 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 (17.13) をまず立てる (書き下す) ことには変わらない^{†1498}:

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dn \quad (17.13)$$

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,

$$dG = d(n_0\mu) = n_0d\mu \quad (17.38)$$

とかけて^{†1499}, $dn = 0$ とおける. さらに, 等温ゆえに, $dT = 0$ でもある^{†1500}.

以上より, つぎの微分方程式を解く問題へと帰着する:

$$n_0d\mu = Vdp \quad (17.39)$$

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^{†1501}. 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^{†1502}:

$$pV = n_0R_0T_0 \implies V = \frac{n_0R_0T_0}{p} \quad (17.40)$$

^{†1498} 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.

^{†1499} 化学ポテンシャルの定義式 $G = n\mu = n_0\mu$ にしたがった.

^{†1500} 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.

^{†1501} 左辺だけは積分できるが.

^{†1502} [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 (17.39) に代入すると, 変数分離形の微分方程式

$$n_0 d\mu = n_0 R_0 T_0 \frac{dp}{p} \quad (17.41)$$

に帰着できて, 同時に, 両辺の n_0 は相殺される^{†1503}. その一般解は, 不定積分

$$\int d\mu = R_0 T_0 \int \frac{dp}{p} \quad (17.42)$$

を実行して,

$$\mu = R_0 T_0 \ln p + C \quad (17.43)$$

であるが (C は任意定数あるいは積分定数), 題意の条件^{†1504†1505}

$$p = p_0 \text{ で } \mu = \mu_0 \quad (17.44)$$

を用いると, 定数 C が確定する:

$$C = \mu_0 - R_0 T_0 \ln p_0 \quad (17.45)$$

(17.45) を (17.43) 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^{†1506}:

$$\mu = \mu_0 + R_0 T_0 \ln p - R_0 T_0 \ln p_0 = \mu_0 + R_0 T_0 \ln \left(\frac{p}{p_0} \right) = \mu(p) \quad (17.46)$$

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^{†1507}.

^{†1503} [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.

^{†1504} [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.

^{†1505} 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.

^{†1506} 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.

^{†1507} [別解] Gibbs–Duhem の式 (17.10) 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).

§ 18 熱力学的平衡条件と変化の方向

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^{†1508}。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であった。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 § 14-§ 17 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。

§ 18.0.1 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^{†1509}。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^{†1510}。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^{†1511†1512}。本節で扱うのは、熱的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^{†1513}、そもそも何であったか。互いに接触している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

^{†1508} 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。

^{†1509} これまでは、これを熱平衡とよんできた。

^{†1510} 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。

^{†1511} 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。

^{†1512} [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。熱力学基礎において「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。

^{†1513} ここでは、熱力学基礎の「熱平衡」と本節の「熱力学的平衡」を同一視してよい。

合ったといい、これが熱力学的平衡の定義である^{†1514†1515}。

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(熱力学基礎)。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^{†1516}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^{†1517}。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」^{†1518}の問いに対する解答を数式表現する。

§ 18.1 孤立断熱系とエントロピー最大の原理

§ 18.1.1 問題^{†1519}

“断熱”材で作られた“剛体”“壁”で囲まれた系Cを考える^{†1520}。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^{†1521}。

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

^{†1514} 「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。

^{†1515} 熱力学的平衡から一歩進んだ先に、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。

^{†1516} たとえば、温度の変化 $\Delta T = T_2 - T_1$ や dT など。

^{†1517} 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。

^{†1518} 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。

^{†1519} 概念図を板書で補う。

^{†1520} 境界は断熱剛体壁で、外界はその外側である。

^{†1521} せっかく、開いた系に拡張したばかりなのだから (§ 17)、物質の移動(モル数の変化)の観点を忘れてはならない。

の移動を許すとする^{†1522}. 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**^{†1523†1524}. 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^{†1525}.

§ 18.1.2 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, 天下一りに述べておく. 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

$$T_A = T_B \quad (18.1)$$

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

$$p_A = p_B \quad (18.2)$$

^{†1522} 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.

^{†1523} [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.

^{†1524} [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.

^{†1525} [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, § 13 や熱力学基礎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

$$\mu_A = \mu_B \quad (18.3)$$

も必要である^{†1526}。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^{†1527}。

熱力学的平衡状態^{†1528}に至るとき、(18.1)(18.2)(18.3)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。

§ 18.1.3 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 (§ 18.2)、自由エンタルピー G 最小の原理 (§ 18.3) の形に帰着する^{†1529}。実は、(18.1)–(18.3) 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 (18.1)–(18.3) が導かれることである**^{†1530}。

§ 18.1.4 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

^{†1526} 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。

^{†1527} [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。

^{†1528} [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。

^{†1529} 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。

^{†1530} 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,

$$d'Q = d'W = 0 \quad (18.4)$$

が成立する。仕事には、力学的仕事のみならず化学の仕事も含むが、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^{†1531}。

全体系 C に、熱力学第一法則を適用すると、

$$dU_C = d'Q - d'W = 0 \quad (18.5)$$

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^{†1532†1533}。

$$dU_C = 0 \quad \Longrightarrow \quad U_C = \text{const.} \quad (18.6)$$

^{†1531} [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。

^{†1532} 「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。

^{†1533} [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。

§ 18.1.5 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^{†1534}。全体系 C と、部分系 A と B の間に、次式が成立する^{†1535}：

$$V_C = V_A + V_B = \text{const.} \quad (18.7)$$

$$U_C = U_A + U_B = \text{const.} \quad (18.8)$$

$$n_C = n_A + n_B = \text{const.} \quad (18.9)$$

$$S_C = S_A + S_B \underbrace{\neq \text{const.}}_{\text{注意!!}} \quad (18.10)$$

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**^{†1536}。(ii) 第一法則 (18.6) 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^{†1537}。

§ 18.1.6 独立変数依存性

(18.7)–(18.10) 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^{†1538}。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**^{†1539}。すなわち、変数は、 V_A 、 U_A 、 n_A 、 S_A 、 S_B の

^{†1534} [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 (18.1)(18.2)(18.3) 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 (17.20) 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。

^{†1535} 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。

^{†1536} [基礎] 剛体膜とは何か。弾性膜との違いは何か。

^{†1537} [問] なぜか。[答] 全体系 C が壁で囲まれているから。

^{†1538} 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。

^{†1539} **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。

わずか5つである^{†1540}.

§ 17 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、従属変数に何を选ぶかを判断して、その独立変数依存性をも決めねばならない^{†1541}. (18.7)–(18.10) 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^{†1542}、まず、

$$S_A(V_A, U_A, n_A), \quad S_B(V_B, U_B, n_B) \quad (18.11)$$

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、(18.7)–(18.9) を思い返すと、 S_B について

$$S_A(V_A, U_A, n_A), \quad S_B(V_C - V_A, U_C - U_A, n_C - n_A) \quad (18.12)$$

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、(18.10) より、

$$\begin{aligned} S_C &= S_A + S_B \\ &= S_A(V_A, U_A, n_A) + \underbrace{S_B(V_C - V_A, U_C - U_A, n_C - n_A)}_{\text{実質は } (V_A, U_A, n_A) \text{ が独立変数}} \\ &= \underbrace{S_C(V_A, U_A, n_A)}_{\text{添え字に注意}} \end{aligned} \quad (18.13)$$

となる^{†1543}. したがって、これまで通り^{†1544}、3変数関数の取り扱いで閉じる.

^{†1540} 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.

^{†1541} 「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.

^{†1542} 天下一りに述べたが、この独立変数依存性の決定が適切であることは、§ 18.1.9 で明らかとなる.

^{†1543} [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.

^{†1544} 「これまで」とは、もちろん、§ 17 で拡張した開いた系のことを指す.

§ 18.1.7 [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**^{†1545†1546}。

開いた系において、過程が準静的に進むならば、次式が成立する (導出は後述):

$$dU \leq TdS - pdV + \mu dn \quad (18.17)$$

をうる^{†1547}。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 (18.17) は、内部エネルギーに対する熱力学恒等式 (17.20) に帰着する。

孤立断熱系においては、(18.7)–(18.9), 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:

$$TdS \geq 0 \quad (18.18)$$

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^{†1548†1549},

^{†1545} [復習] 不可逆性を論ずる法則が熱力学第二法則であった。

^{†1546} [復習] 可逆過程のエントロピー変化は

$$dS \equiv \frac{d'Q}{T} \implies d'Q = TdS \quad (18.14)$$

と定義された。いっぽう、不可逆過程の場合は、

$$dS > \frac{d'Q}{T} \implies d'Q < TdS \quad (18.15)$$

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 (18.14) すなわち可逆過程と、不等式 (18.15) すなわち不可逆過程を、まとめて表現しよう:

$$d'Q \leq TdS \quad (18.16)$$

[復習] 式 (18.16) 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。“前半”の範囲において、覚える価値のある式ともいえる。

^{†1547} 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)。

^{†1548} [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。

^{†1549} [熱力学と不等式] 不等式が存在こそが、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。

次式をうる:

$$dS \geq 0 \quad (18.19)$$

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, (18.19)において等号なしの結論 $dS > 0$ をうる^{†1550†1551}.

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^{†1552}.

§ 18.1.8 [一般論] 4本の熱力学不等式の導出

本節の目的は, (18.17) および関連する不等式の導出にある.

少々面倒ではあるのだが, まずは閉じた系から再出発し, 開いた系へと拡張しよう.

^{†1550} [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.

^{†1551} [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 (18.17) の必要性——に気づく. (ii) 次節以降でも (18.17) に類似の不等式が登場する. ここでは, 右辺の $d\clubsuit$ や $d\heartsuit$ などをもつ1つ1つ消去してゆく論法に頼らざるを得ない.

^{†1552} [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.**

熱力学第二法則と、準静的過程に対する熱力学第一法則を並記する^{†1553†1554}。

$$d'Q \leq TdS \quad (18.20)$$

$$d'Q = dU + d'W \stackrel{\text{準静的}}{=} dU + pdV \quad (18.21)$$

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：

$$d'Q = dU + pdV \leq TdS \quad (18.22)$$

$d'Q$ の姿は、もはや、影を潜めた。少し移項すると、

$$dU \leq TdS - pdV \quad (18.23)$$

と書ける。すなわち、閉じた系の準静的な可逆過程に対して成立する第一法則の等号が、等号付き不等号に変わっただけとみなせる。

問題 113. 閉じた系の準静的過程に対して、次式を導け^{†1555†1556}。

$$dF \leq -SdT - pdV \quad (18.24)$$

$$dH \leq TdS + Vdp \quad (18.25)$$

$$dG \leq -SdT + Vdp \quad (18.26)$$

ここからが本番である。開いた系を象徴する化学的仕事 μdn を右辺に取り込めないか。その処方箋は、閉じた系に対する Gibbs–Duhem の式の導出方法と同様である。

問題 114. 次の Gibbs–Duhem 不等式を導け^{†1557}。

$$nd\mu \leq -SdT + Vdp \quad (18.27)$$

^{†1553} 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。

^{†1554} (18.16) において、不等号「 $<$ 」こそが不可逆過程 (第二法則) である。

^{†1555} [ヒント] F, H, G の定義式を用いるだけである。

^{†1556} [重要] 可逆か不可逆かは制限を課していない (なぜか)。

^{†1557} [ヒント] Gibbs–Duhem の式と同様に、 G の定義式を微分し、(18.26) と結合すればよい。

問題 115. 開いた系の準静的過程に対して成立する次式を導け^{†1558}.

$$dG \leq -SdT + Vdp + \mu dn \quad (18.28)$$

問題 116. 開いた系の準静的過程に対して成立する次式を順次導け^{†1559}.

$$dH \leq TdS + Vdp + \mu dn \quad (18.29)$$

$$dF \leq -SdT - pdV + \mu dn \quad (18.30)$$

$$dU \leq TdS - pdV + \mu dn \quad (18.31)$$

問題 117. [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る次式を導け^{†1560}:

$$dU \leq TdS - pdV + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \quad (18.32)$$

§ 18.1.9 [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 (18.17) の等号成立の場合を考えておく^{†1561}. (18.17) の等式の両辺を絶対温度 $T (\neq 0)$ でわる^{†1562}:

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dn \quad (18.33)$$

右辺を眺めて, 自然な独立変数を $S = S(U, V, n)$ とみなす^{†1563}. 3 変数関数の全微

^{†1558} 閉じた系の場合と同様である. (18.26)(18.27) を組み合わせよ.

^{†1559} G, H, F の定義式を用いよ.

^{†1560} 取り組む必要はないが, 実用上, 重要となる.

^{†1561} [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.

^{†1562} [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 (§ 13.2.2).

^{†1563} 今回の (18.13) を振り返っても, この選び方が自然といえるだろう.

分 $dS(U, V, n)$ を考えると

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,n} = \frac{1}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,n} = \frac{p}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{V,U} = -\frac{\mu}{T} \quad (18.34)$$

をうる^{†1564}. 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^{†1565}.

(18.33) 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^{†1566}.

問題 118. 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^{†1567†1568}.

$$\mu = -T \left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{V,U} = \mu(V, U, n) \quad (18.36)$$

§ 18.1.10 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 (18.19) が適用できる^{†1569}. 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

^{†1564} [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.

^{†1565} [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).

^{†1566} 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 $U(S, V, n)$, $F(T, V, n)$, $H(S, p, n)$, $G(T, p, n)$ 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.

^{†1567} (18.34) から自明であるが, 当たり前で済ませてはならない.

^{†1568} [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 (17.22) を思い返す). 列挙する:

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial H}{\partial n}\right)_{S,p} = \left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V} = -T \left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{V,U} \quad (18.35)$$

^{†1569} 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.

が成立する^{†1570†1571}:

$$\left(\frac{\partial S_C}{\partial U_A}\right)_{V_A, n_A} = \left(\frac{\partial S_C}{\partial V_A}\right)_{U_A, n_A} = \left(\frac{\partial S_C}{\partial n_A}\right)_{U_A, V_A} = 0 \quad (18.37)$$

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^{†1572}:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S_C}{\partial U_A}\right)_{V_A, n_A} &= \left(\frac{\partial S_A}{\partial U_A}\right)_{V_A, n_A} + \left(\frac{\partial S_B}{\partial U_A}\right)_{V_A, n_A} \\ &= \left(\frac{\partial S_A}{\partial U_A}\right)_{V_A, n_A} - \left(\frac{\partial S_B}{\partial U_B}\right)_{V_B, n_B} \\ &= \frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \end{aligned} \quad (18.38)$$

ここで (18.13) を用いた^{†1573}. これに, 条件 (18.37) を適用すると,

$$T_A = T_B \quad (18.1)$$

なる温度平衡 (熱的平衡) 条件が導かれる^{†1574}.

^{†1570} 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!!).

^{†1571} [発展] (18.34) 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.

^{†1572} [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, § 18 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 § 16 までとの統一を図る意味で, 全てに添え字をつけた.**

^{†1573} 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):

$$\left(\frac{\partial S_B}{\partial U_A}\right)_{V_A, n_A} = \left(\frac{\partial S_B}{\partial(U_C - U_B)}\right)_{V_C - V_B, n_C - n_B} = \frac{dU_B}{d(U_C - U_B)} \left(\frac{\partial S_B}{\partial U_B}\right)_{V_B, n_B} = - \left(\frac{\partial S_B}{\partial U_B}\right)_{V_B, n_B} \quad (18.39)$$

[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, $\partial S_B/\partial U_A$ と書いてしまったのは, 完全な誤りである (負号が意味をなさなくなる).

^{†1574} 温度平衡条件 (18.1) 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.

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:

$$\left(\frac{\partial S_C}{\partial V_A}\right)_{U_A, n_A} = \frac{p_A}{T_A} - \frac{p_B}{T_B} = 0 \quad (18.40)$$

ここで、導いたばかりの温度平衡条件 (18.1) を援用すると、

$$p_A = p_B \quad (18.2)$$

なる力学的平衡条件をうる^{†1575}

最後は、モル数 n_A で偏微分すればよい:

$$\left(\frac{\partial S_C}{\partial n_A}\right)_{U_A, V_A} = -\frac{\mu_A}{T_A} + \frac{\mu_B}{T_B} = 0 \quad (18.41)$$

またしても、温度平衡条件 (18.1) を援用すると、

$$\mu_A = \mu_B \quad (18.3)$$

なる化学的平衡条件をうる^{†1576†1577}。

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 (18.1)(18.2)(18.3) 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^{†1578}。これらは、経験則として暗黙の仮定 [式 (18.1)(18.2)(18.3)] 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**^{†1579†1580}。

^{†1575} 力学的平衡条件 (18.2) は、体積に関する平衡条件といえる。

^{†1576} 化学的平衡条件 (18.3) は、モル数 (物質量もしくは質量) に関する平衡条件といえる。

^{†1577} [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 (18.1)–(18.3) 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。

^{†1578} 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。

^{†1579} [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**。

^{†1580} [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

問題 119. 孤立断熱系における熱力学的平衡条件 (18.1)(18.2)(18.3) を導出せよ^{†1581}.

§ 18.2 定容等温系と自由エネルギー最小の原理

§ 18.2.1 自由エネルギーは減少する—— $dF \leq 0$

開いた系の準静的過程において成立する F に関する不等式を再掲する:

$$dF \leq \underbrace{-SdT - pdV + \mu dn}_{\text{これまでと同じ!!}} \quad (18.42)$$

(18.42) の右辺を見ると, もしも, **等温**^{†1582}, **定容**, **モル数一定**の条件下ならば^{†1583†1584}, 次式をうる:

$$dF \leq 0 \quad (18.43)$$

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^{†1585}:

(i) 過程が始まる直前 (熱力学的平衡状態 A ^{†1586}, すなわち, グラフ中の 1 点) において

る変化も起こりえない (次節 § 18.2.1). 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.

^{†1581} (18.2)(18.3) 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.

^{†1582} [注意] 前節 § 18.1 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.

^{†1583} [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.]

^{†1584} 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 § 18.1 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.

^{†1585} 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.

^{†1586} [用語] 熱力学基礎で学んだ「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.

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^{†1587}、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^{†1588}。
- (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。
- (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^{†1589}。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 § 18.2.3 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^{†1590}。

^{†1587} [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。

^{†1588} 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。

^{†1589} **[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)。

^{†1590} [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。

§ 18.2.2 定容等温系^{†1591}の熱力学的平衡条件

§ 18.1.1 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^{†1592}.

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^{†1593}。それ以外の条件は、§ 18.1.1 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^{†1594†1595}。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

$$T_A = T_B = \text{const.} \equiv T_C \quad (18.44)$$

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^{†1596}。

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 (18.42) 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^{†1597}。しかし、(18.44) 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

^{†1591} 孤立断熱系 (§ 18.1) よりも現実的な系といえる。

^{†1592} [注意] § 18.1.1 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。

^{†1593} [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、天下りの仮定と捉えてほしい。

^{†1594} [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。

^{†1595} [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。

^{†1596} $p_A = p_B$ 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。

^{†1597} [復習] あるいは、開いた系に対する (17.19) 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 (14.14) の右辺を思い返してもよい。

が成立する^{†1598†1599}:

$$\begin{aligned}
 F_C &= F_A(V_A, n_A) \underbrace{+}_{\text{相加}} F_B(V_B, n_B) \\
 &= F_A(V_A, n_A) + F_B(V_C - V_A, n_C - n_A) \\
 &= \underbrace{F_C(V_A, n_A)}_{\text{添字 } A \text{ と } C \text{ に注意}} \tag{18.45}
 \end{aligned}$$

ここで、 n_B と V_B 依存性が消えたことが重要である^{†1600}.

不等式(18.43)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。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^{†1601}:

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial F_C}{\partial V_A}\right)_{n_A} &= \left(\frac{\partial F_A}{\partial V_A}\right)_{n_A} + \underbrace{\left(\frac{\partial F_B}{\partial V_A}\right)_{n_A}}_{\text{添字 } A \text{ と } B \text{ に注意}} = \left(\frac{\partial F_A}{\partial V_A}\right)_{n_A} - \underbrace{\left(\frac{\partial F_B}{\partial V_B}\right)_{n_B}}_{\text{技巧的変形 (後述)}} \\
 &= \underbrace{-p_A + p_B}_{\dagger 1601} = 0 \tag{18.47}
 \end{aligned}$$

^{†1598} [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.

^{†1599} [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。

^{†1600} [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。

^{†1601} [復習] 不等式(18.42)の等号成立のとき、 F に対する熱力学恒等式(17.19)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):

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T, n}, \quad \mu = \left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_{T, V} \tag{18.46}$$

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。

ここで、1行目の最右辺第二項は以下のように計算した^{†1602}：

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial F_B}{\partial V_A}\right)_{n_A} &= \underbrace{\left(\frac{\partial F_B}{\partial(V_C - U_B)}\right)_{n_A}}_{\text{単なる書き換え}} = \underbrace{\frac{dV_B}{d(V_C - V_B)} \left(\frac{\partial F_B}{\partial V_B}\right)_{n_A}}_{\text{合成関数の導関数公式}} \\ &= \frac{d(V_C - V_A)}{dV_A} \left(\frac{\partial F_B}{\partial V_B}\right)_{n_A} = - \left(\frac{\partial F_B}{\partial V_B}\right)_{n_B} \end{aligned} \quad (18.49)$$

したがって、圧力の平衡条件 (力学的平衡条件) が導かれる：

$$p_A = p_B \quad (18.50)$$

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 (V_A を固定しながら) 偏微分すれば、

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial F_C}{\partial n_A}\right)_{V_A} &= \left(\frac{\partial F_A}{\partial n_A}\right)_{V_A} + \left(\frac{\partial F_B}{\partial n_A}\right)_{V_A} = \left(\frac{\partial F_A}{\partial n_A}\right)_{V_A} - \underbrace{\left(\frac{\partial F_B}{\partial n_B}\right)_{V_B}}_{(18.49) \text{ と同様}} \\ &= \mu_A - \mu_B \underbrace{= 0}_{\text{平衡}} \end{aligned} \quad (18.51)$$

となるので^{†1603}、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：

$$\mu_A = \mu_B \quad (18.52)$$

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 120. 定容等温系における熱力学的平衡条件を導出せよ。

^{†1602} [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 (高校数学と微積分) を用いてもよい：

$$\frac{dV_B}{d(V_C - V_B)} = \frac{1}{d(V_C - V_B)/dV_B} = \frac{1}{-1} = -1 \quad (18.48)$$

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。

^{†1603} [注意 1] ^{†1601} の (18.46) 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。

§ 18.2.3 “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、自由の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^{†1604}、第一法則と第二法則を組み合わせる：

$$\underbrace{d'Q}_{\text{第一}} = dU + \underbrace{d'W}_{\text{第二}} \leq TdS \quad (18.53)$$

最右辺の不等号の根拠は、第二法則 (18.16) であった^{†1605}。少し移項しておこう：

$$d'W \leq -(dU - TdS) \quad (18.54)$$

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、

$$dF|_T = (dU - TdS - SdT)|_T = dU - TdS \quad (18.55)$$

が成立した^{†1606}。(18.54) の右辺に (18.55) を代入すると、重要な関係式をうる：

$$d'W|_T \leq -dF|_T \quad (18.56)$$

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：

$$W_{1 \rightarrow 2T} \leq (F_1 - F_2)|_T \quad (18.57)$$

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

^{†1604} “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。

^{†1605} [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。

^{†1606} [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。

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^{†1607†1608†1609}。“自由”エネルギーは、ある特定の環境下で^{†1610}、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 (13.1) を眺めるよりも、移項した方がわかりやすいだろう：

$$U = \underbrace{F}_{\text{自由}} + \underbrace{TS}_{\text{束縛}} \quad (18.59)$$

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、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^{†1611†1612}。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

^{†1607} [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)。

^{†1608} [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 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ている。

^{†1609} 等温定容系に対する自由エネルギー最小の原理 (§ 18.2.1) 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

^{†1610} [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：

$$d'W|_{\text{断}} = (d'Q - dU)_{\text{断}} = -dU_{\text{断}} \implies W_{1 \rightarrow 2T} = U_1 - U_2 \quad (18.58)$$

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うい。[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。

^{†1611} [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 (熱力学基礎)。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。

^{†1612} [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

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、(13.1)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^{†1613†1614}。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^{†1615}。

§ 18.3 定圧等温系と自由エンタルピー最小の原理

§ 18.3.1 自由エンタルピーも減少する—— $dG \leq 0$

開いた系の準静的過程において、G は次式にしたがった：

$$dG \leq \underbrace{-SdT + Vdp + \mu dn}_{\text{やはり全く同じ}} \quad (18.60)$$

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、

$$dG \leq 0 \quad (18.61)$$

となり、熱力学的平衡状態において、G は極小値をとる^{†1616}。

対応すると捉えるとよい。

^{†1613} [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。

^{†1614} 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。

^{†1615} [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。

^{†1616} [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：

$$\delta S = 0, \quad \delta F = 0, \quad \delta G = 0 \quad (18.62)$$

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。(18.62) 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：

$$\delta^2 S < 0, \quad \delta^2 F > 0, \quad \delta^2 G > 0 \quad (18.63)$$

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

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^{†1617}。

§ 18.3.2 定圧等温系の熱力学的平衡条件

§ 18.1.1 の問題を § 18.2.2 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^{†1618†1619}、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^{†1620}。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

$$p_A = p_B = \text{const.} \equiv p_C \quad (18.64)$$

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^{†1621}、温度平衡条件

$$T_A = T_B = \text{const.} \equiv T_C \quad (18.65)$$

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 $G(T, p, n)$

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)。

^{†1617} 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。

^{†1618} 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。

^{†1619} 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。

^{†1620} 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 (熱力学基礎)。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。

^{†1621} 系と外界の間の境界が透熱だからであった。

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、

$$G_C = G_A(n_A) + G_B(n_B) = G_A(n_A) + G_B(n_C - n_A) = \underbrace{G_C(n_A)}_{C \text{ と } A \text{ に注意}} \quad (18.66)$$

と書いて^{†1622}、1 変数関数の取り扱いで閉じる。

G に対する不等式 (18.61) 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^{†1623}、(iii) 熱力学的平衡状態という仮定を根拠に等号で結ぶ:

$$\frac{dG_C(n_A)}{dn_A} = \frac{dG_A(n_A)}{dn_A} + \underbrace{\frac{dG_B(n_C - n_A)}{dn_A}}_{\text{合成関数公式から変形せよ}} = \mu_A - \underbrace{\mu_B}_{\text{平衡}} = 0 \quad (18.68)$$

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^{†1624}。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^{†1625}。

問題 121. 定圧等温系における熱力学的平衡条件を導出せよ。

^{†1622} [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。

^{†1623} G の n に対する微分係数は μ であった (17.15):

$$\mu = \frac{dG}{dn} \quad (18.67)$$

[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。

^{†1624} 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 (熱力学基礎)。

^{†1625} [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。

§ 18.4 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^{†1626} 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^{†1627}。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。

^{†1626} 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。

^{†1627} §14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)。

§ 19 おわりに

以上で、3単位分の熱力学の講義を終える。補講形式とオンライン小テスト形式をとったことから、演習を省くならば、2単位程度で昨年度までの講義内容を消化可能であることがわかったが、やり残した箇所を列挙する^{†1628}。なお、以下のうち多くは「熱工学 (熱力学の工学への応用)」において学ぶことからあえて略した。

- 工業仕事
- 混合気体
- 有効エネルギーとエクセルギー
- 多成分系と化学ポテンシャルの発展
- 熱力学不等式
- 相平衡条件と Clausius–Clapayron の関係式
- 変分法の活用
- サイクル論 (正確には工業熱力学の守備範囲とみなす場合が多い)
- 蒸気と湿り空気 (正確には工業熱力学の守備範囲とみなす場合が多い)
- 音波 (正確には圧縮性流体力学への応用範囲とみなす場合が多い)
- 気体分子運動論 (正確には熱力学の守備範囲ではない)

^{†1628} 資料には掲載済みだが、時間の制約上、あえて講義内で取り上げなかった箇所も多い。