目 次

§ 0 力学と熱力学——保存法則の観点から **10**
§ 0.1 力学と運動方程式 10
§ 0.2 運動方程式の物理的意味——運動量保存則 11
§ 0.3 保存量 14
§ 0.4 保存則の必要性——(A2) に迫る 15

§ 1 準備——系, 熱平衡と第 0 法則, 状態量 **17**
§ 1.1 注意——熱に関連する話し言葉がもたらす落とし穴 17
§ 1.2 系と外界と境界 17
§ 1.2.1 系 (system) 17
§ 1.2.2 外界 (surroundings) 18
§ 1.2.3 境界 (boundary) 18
§ 1.2.4 壁 (wall) 18
§ 1.2.5 閉じた系 (closed system) 19
§ 1.2.6 孤立系 (isolated system) 19
§ 1.2.7 例——風船の膨張 19
§ 1.3 熱平衡と熱力学第 0 法則, そして温度 20
§ 1.3.1 熱平衡 (thermal equilibrium) 20
§ 1.3.2 熱力学第 0 法則 21
§ 1.3.3 温度計 (thermometer)——熱平衡の尺度としての温度 22
§ 1.3.4 まとめ——熱平衡, 第 0 法則, 温度 23
§ 1.4 状態量 24
§ 1.4.1 状態 (state) 24
§ 1.4.2 状態量 (quantity of state) 25
§ 1.4.3 代表的な状態量——温度と圧力と容積 25
§ 1.4.4 強度変数 (intensive variable) と示量変数 (extensive variable) 27
§ 1.4.5 強度変数として強力な比状態量 (specific state quantity) . . . 27
§ 1.4.6 状態方程式 (equation of state) 29
§ 1.5 過程 30
§ 1.5.1 状態と点, 過程と曲線 30
§ 1.5.2 状態量は経路に依存しない 30
§ 1.5.3 例——爆発現象と非平衡 31
§ 1.6 単位 32

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

§ 1.6.1 SI 単位 32
§ 1.6.2 基本単位の強力さ—— kg, m, s への変換の推奨 33

§ 2 熱力学第一法則 **34**
§ 2.1 第一法則——内部エネルギーの保存法則 34
§ 2.1.1 仕事, 熱, 内部エネルギー 35
§ 2.1.2 符号の注意 35
§ 2.1.3 仕事と熱の等価性 [補足] 36
§ 2.2 内部エネルギー 36
§ 2.2.1 熱力学の立場 36
§ 2.2.2 内部エネルギーの定義を既知とする 37
§ 2.3 第一法則の数式表現 [重要] 38
§ 2.3.1 仕事と熱は非状態量 (経路依存量) 39
§ 2.3.2 微小量と有限量の表現と相互関係 40
§ 2.3.3 微分, 微分係数, 全微分 42
§ 2.3.4 有限と微小の意義と応用 44
§ 2.3.5 微小変化は非状態量 [発展] 44
§ 2.4 準静的過程 (quasi-static process) 46
§ 2.4.1 準静的仕事 $p\,\mathrm{d}V$ の導出 46
§ 2.4.2 導出の方針と方法のまとめ 48
§ 2.5 p–V 線図と仕事 49
§ 2.5.1 仕事の積分 50
§ 2.5.2 p–V 線図という幾何学的な仕事算出法 50
§ 2.6 エンタルピー 52
§ 2.6.1 エンタルピーの意味 52
§ 2.6.2 状態量の積の微分演算 53
§ 2.6.3 第一法則のエンタルピーによる表現 54
§ 2.7 定圧過程と定容過程 56
§ 2.8 熱機関とサイクル 58
§ 2.8.1 サイクルにおける状態量 58
§ 2.8.2 第一種永久機関 58
§ 2.9 計算問題とその解法 59

§ 3 理想気体の状態方程式 **63**
§ 3.1 理想気体 (ideal gas) 63

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

§ 3.2 Boyle–Charles の法則 63
§ 3.2.1 Boyle (ボイル) の法則 64
§ 3.2.2 Charles (シャルル) の法則 64
§ 3.2.3 Boyle–Charles の法則 64
§ 3.3 理想気体の状態方程式 65
§ 3.3.1 質量ベース気体定数 66
§ 3.3.2 気体定数の次元 (単位) 67
§ 3.3.3 強度変数による表現 68
§ 3.4 モルベースと質量ベースの気体定数 69
§ 3.4.1 モル数とモルベース気体定数 69
§ 3.4.2 気体定数の求め方 71
§ 3.5 練習問題 72

§ 4 熱容量 **75**
§ 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 75
§ 4.1 理想気体の熱容量 76
§ 4.1.1 定圧過程と定圧熱容量 C_P 77
§ 4.1.2 定容過程と定容熱容量 C_V 79
§ 4.2 理想気体の比熱 80
§ 4.2.1 比熱の定義と意義 80
§ 4.2.2 熱力学第一法則の単位質量あたりの表現 80
§ 4.2.3 定容比熱 c_V と定圧比熱 c_P 81
§ 4.3 定圧熱容量と定容熱容量の差は気体定数 82
§ 4.4 比熱比 κ 84
§ 4.4.1 理想気体の比熱比 84
§ 4.4.2 理想気体の比熱を計算する式 85
§ 4.4.3 なぜ理想気体なのか 86
§ 4.5 練習問題 86

§ 5 理想気体の等温過程と断熱過程 **89**
§ 5.1 等温過程 (isothermal process) 89
§ 5.1.1 理想気体の等温過程 89
§ 5.1.2 仕事と熱の積分計算 91
§ 5.2 断熱過程 (adiabatic process) 94

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

§ 5.2.1 変数分離形の微分方程式への帰着 95
§ 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) . . 97
§ 5.2.3 断熱仕事の計算 100
§ 5.3 等温線と断熱線の比較 104
§ 5.3.1 等温線の傾き 104
§ 5.3.2 断熱線の傾き 105
§ 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 105
§ 5.4 注意: 断熱と等温は同値ではない 107

§ 6 エントロピー 108
§ 6.1 可逆過程と不可逆過程 108
§ 6.2 熱力学第二法則への関門とエントロピー 109
§ 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 110
§ 6.3.1 割り算と変数分離形への着目 111
§ 6.3.2 可逆過程のエントロピー 112
§ 6.3.3 エントロピーの “変化” ΔS 113
§ 6.3.4 “比” エントロピー (specific entropy) 113
§ 6.3.5 等温過程と断熱過程のエントロピー変化 114
§ 6.4 理想気体のエントロピー変化 115
§ 6.4.1 (T, v) 表現 115
§ 6.4.2 (p, v) 表現 116
§ 6.4.3 (T, p) 表現 117
§ 6.5 理想気体の状態方程式のエントロピー表現 117
§ 6.6 熱と仕事の対応——強度変数と示量変数 119
§ 6.6.1 熱力学第一法則の新たな形 119
§ 6.6.2 強さと量の対応関係—— p, V, T, S 119
§ 6.7 T–S 線図—— 熱の幾何学的計算法 121

§ 7 サイクルとその効率 122
§ 7.1 サイクル n 周では状態量変化はゼロ 122
§ 7.2 周回積分 123
§ 7.3 熱効率 (thermal efficiency) 124
§ 7.3.1 入力と出力 124
§ 7.3.2 熱効率と第一法則—— 熱量の比だけによる表現 124
§ 7.4 Carnot サイクル 126

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

§ 7.4.1 等温過程と断熱過程—— p–V 線図と T–S 線図 126
§ 7.4.2 T–S 線図の利用による熱効率導出 127
§ 7.4.3 Clausius の関係式 130
§ 7.4.4 p–V 線図の利用による熱効率導出 131
§ 7.5 Carnot の定理 138

§ 8 Clausius 積分 $\Longrightarrow$ エントロピーとの対面 140
§ 8.1 無数の微小な Carnot サイクルの考え方 140
§ 8.1.1 復習—— Carnot 効率から導かれる Clausius の関係式 140
§ 8.1.2 大きなサイクルを小さな Carnot サイクルへと分割 141
§ 8.1.3 断熱線の共有と相殺 142
§ 8.1.4 微小等温線への極限—— Clausius 積分の登場 142
§ 8.2 エントロピーの (再) 定義 144

§ 9 不可逆過程とエントロピーへの道 146
§ 9.1 Clausius の不等式 146
§ 9.1.1 不可逆性の増加に伴う熱効率の低下 146
§ 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 148
§ 9.1.3 Clausius の不等式 (2)——可逆と不可逆の集約 149
§ 9.2 不可逆過程のエントロピー $\mathrm{d}S > \mathrm{d}'Q/T$ への道 150
§ 9.2.1 可逆過程と不可逆過程からなるサイクル 150

§ 10 熱力学第二法則 153
§ 10.1 永久機関への夢と挫折 153
§ 10.2 第二法則のさまざまな表現 154
§ 10.2.1 エントロピーによる数式表現 155
§ 10.2.2 孤立系とエントロピー 155
§ 10.2.3 エントロピー増大の法則 156
§ 10.2.4 第一法則と第二法則の主張の融合 156
§ 10.3 Carnot サイクルから第二法則そしてエントロピーへ 157
§ 10.4 言葉による第二法則の二大表現 158
§ 10.4.1 Kelvin の原理 158
§ 10.4.2 Clausius の原理 160
§ 10.5 Kelvin と Clausius の原理の等価性 161
§ 10.5.1 Kelvin と Clausius の原理の否定 161

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

§ 10.5.2 Clausius を否定し, Kelvin を否定する 162
§ 10.5.3 Kelvin を否定し, Clausius を否定する 164
§ 10.5.4 ヒートポンプ 165

§ 11 不可逆過程のエントロピーの計算法 166
§ 11.1 可逆ならば経路によらない 166
§ 11.2 不可逆では “経路によらない” を逆手にとる 166
§ 11.3 結局はエントロピーは増大する 167
§ 11.4 例題とエントロピー増大則の実感 168

§ 12 Carnot の定理, そして第二法則 170
§ 12.1 少年と謎のエンジン A 170
§ 12.2 合成サイクルへの着眼 170
§ 12.3 問題設定 171
§ 12.4 示したい 3 点 174
§ 12.5 証明 (i)「$\eta_A > \eta_C$ は誤り」 174
§ 12.6 証明 (ii)「$\eta_A = \eta_C$」 175
§ 12.7 証明 (iii)「$\eta_A < \eta_C$」 176

§ 13 熱力学的温度 (thermodynamic temperature) 177

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

2019 年度 熱力学 I 講義資料

担当教員: 金川哲也[†1†2†3]
3F305 教員室, 内線 5254
kanagawa♣kz.tsukuba.ac.jp

最重要事項でもある成績評価方針から述べる. 計 105 点満点のうち, 60 点以上の場合に, 単位取得が可能となる (シラバス)[†4†5]:

成　績　評　価

1) アンケート [**5 点**](ボーナス点, 後述) 4 月 **26 日 (金) 23:59 締切**

2) 小テスト [**計 40 点**] $\Longleftarrow$ 計 8 回実施

3) 期末試験 [**60 点**] **6 月 28 日 (金) 12:15–15:00** 実施 (春 B 定期試験期間)

1. 小テストと期末試験の実施方針・要領:

   1–1) 小テスト実施日と配点 (5 点 × 8 回 = 計 40 点):
   4/26, 5/10, 17, 24, 31, 6/7, 14, 21 の計 8 回[†6†7†8]

   1–2) 講義冒頭に実施—— **12:15 問題配布** $\Longrightarrow$ **遅刻厳禁** (遅刻者受験不可)[†9]

[†1] 熱力学 II (2 年秋 B, 環境開発およびエネルギー工学主専攻必修) と応用数学 A (2 年秋 ABC, 4 主専攻共通) も担当する.

[†2] 本資料では, 以後, 環境開発工学主専攻を "環境" と, エネルギー工学主専攻を "エネルギー" と, それぞれ略す.

[†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] [重要] 小数点込みで細かく評価するが, 小数点以下は切り捨てる. **59.9999 点は不合格**となる.

[†5] 本資料では, コロン記号 ":" は, 「以下に ♣♡♠ を述べる ⋯ 」という意味で用いている.

[†6] 進捗の都合上, 第 2 回 (4 月 19 日) には実施しない.

[†7] 熱力学 I は, 期末試験も含め, 全て金曜日に行う. 5 月 3 日の祝日を除き, **時間割変更や休講はない**. また, 15:00 以前に早く終わることもなければ, 12:15 を過ぎた遅刻者の小テスト・期末試験受験も認めない.

[†8] 授業中, 出席を不定期に取るが, **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] [注意] 小テストおよび期末試験に対する追試験は原則行わないが, **公欠による正式な欠席届が各試験日の 12:15 以前に提出**された場合に限り, 実施を検討する (同じ問題は出題しない).

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

1–3) **持ち込み不可**, 相談等不可

1–4) 小テストの**解答所要時間は毎回 20 分程度**を想定して出題するが, 解答・正答状況を見て適宜延長する. **素早く解けるよう準備する必要はない**[†10].

1–5) 小テストの答案は, 金川が, 隅々まで採点・添削の上で返却する. **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[†11].

1–6) 試験 (小テスト[†12]と期末試験) の**得点だけを根拠に成績評価を行う**[†13].

1–7) 過去に実施した小テストと試験の問題を本日配布資料の末尾に添付した[†14]. これを参考に学習することも望ましい[†15].

2. アンケート **(5 点)**[†16] $\Longrightarrow$ manaba 上で要回答. 詳細は追って連絡.

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 と熱力学 II) 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

[†10] 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). また, 勉強して来なかった者は, 延長された時間の中でいくら考えても正答できない.

[†11] [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, これを見過ごして得点を与えることはできない.

[†12] 小テストの実施の狙いは, **基礎力の定着と復習の習慣化**を図ることにある. 平常演習点の意味合いも兼ねて実施する. この得点が, 40 %の配点を占める意味を理解して, 平常的な学習を怠ってはならない (とくに再履修生).
[注意] 試験の得点の不足を, レポートなどで補うことはありえない.

[†13] 成績評価に主観が入ってはならないと考える意味で, **最も客観的な評価が可能である試験の形式をとる**.

[†14] 2015 年度および 2016 年度は, 前半 (中間試験まで) を金川が担当した. 2017 年度以降, 担当教員が切り替わるタイミングで実施していた中間試験を廃止した. 春 AB の多数の科目の中間試験が同時期に集中することも理由であるが, むしろ, 毎回の小テストが中間試験に相当すると捉えるべきである.

[†15] [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.

[†16] この 5 点はボーナス点相当である. 例年提出率は 100 % に近いので, 提出を強くすすめる. **詳細は, 本日 4 月 12 日中に, 追って manaba に掲示する. リマインダも流すので注意されたい.**

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

ない[†17]. そうではなく, **「講義後にいかにきちんと復習を行い理解したか」だけで評価**する. したがって, 講義後の復習が全てであり[†18], それを点数化する意味で, 毎回の講義冒頭で小テストを行う.

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**[†19][†20]. 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[†21], 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[†22].

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[†23]. 諸君の**知識量ではなく,**

[†17] 講義内で, 適宜, 演習も実施予定だが, 演習の出来不出来は成績評価には一切影響しない. ただし, 隅々まで添削して返却するし, 出席確認の役割も兼ねるので, きちんと提出のこと.

[†18] 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**.

[†19] 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**.

[†20] 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.

[†21] [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.

[†22] 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.

[†23] [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にあり, 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).

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

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[†24].

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[†25].

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)[†26]. **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[†27][†28]. 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[†29].

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[†30]. 初学者の混乱を招く一因もここにある[†31]. つ

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

[†25] 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.

[†26] 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.

[†27] 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.

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

[†29] 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.

[†30] 事実, 後述科目「熱力学 II」新しく登場する物理量は, たった 2 つほどに過ぎない. あとは「熱力学 I」の序盤で既出である. つまりは, **学び始めの段階における整理が重要**なのである.

[†31] [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).

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

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[†32]. その意味で, **本講義 (小テストと期末試験) に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[†33]. 本資料に沿って板書を行う[†34].
   - 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[†35]. 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[†36][†37]. これを助ける意味で, **板書の画像を manaba で公開**する[†38].
   - 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[†39].
5. manaba を運用—— 講義資料 (や演習問題解答) の PDF 配布[†40], 演習問題のヒントの提示, 板書の画像の掲載, 小テストの得点の個別開示などを行う.

[†32] [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.

[†33] 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.

[†34] 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.

[†35] 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**と考えるからである.

[†36] [**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.

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

[†38] 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.

[†39] 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.

[†40] 本講義資料の PDF を, タブレットなどに入れて読むとよい.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

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」**[†41]. 履修済の数学も基本的に前提としない[†42]. **積み重ね型の必修基礎科目であるので, 熱力学 I で躓くと熱力学 II (環境・エネルギー必修) まで引きずる**ことに注意を要する.

7. 質問—— メールでも来室でも常時歓迎する[†43]. 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[†44].

8. 講義内容の概観:

   8–1) (主に 5 月末までの) 講義内容を一言で述べる[†45][†46]:

   > **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[†47] と同じではないのか」と穿った

[†41] 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**忘れてしまう方が良い** (後述).

[†42] [数学] 熱力学 I では, 数学 (線形代数・解析学) は多用しないし, 必要な数学は, 講義内で適宜補う. ただし, 熱力学 II においては, 相当数の偏微分記号が現れ, 解析学 II, III の知識を多用する.

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

[†44] **[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となってしまう).

[†45] §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「熱力学 II」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.

[†46] こう書くと, 6 月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, 期末試験まで, さらには熱力学 II の最後まで, **熱力学の全てが熱力学第一法則に支配される**ことを強調しておく. さらにいえば, 熱力学第二法則は, よく熱力学第一法則と並記されることから, 似た位置付けにある法則と勘違いしされがちであるが, これも誤りである. **熱力学第一法則は必ず使うが, 熱力学第二法則はいつでも使うとは限らない** (後に理解できるだろう).

[†47] **[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

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

り，「エントロピーなどの新しい概念の学習に力を注ぐのではないのか」と意欲を削がれるかもしれない．後者について，それらは，実は枝葉に過ぎないと回答する[†48]．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[†49]．**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**[†50]．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[†51]．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[†52]．この「わかりにくさ」を放置しておくと，高校物理

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．**

†48 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**ことの方が，遥かに重要なのである．

†49 [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．

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

†51 完成されていないどころか，むしろ，“古典”熱力学は完成している (といってよい—— と，金川は個人的に考えているが，むろん，断言はできない)．†50 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．

†52 [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．

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

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, さらには, 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[†53]. **「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」**[†54], **最小限の知識だけを頼りに**, 熱力学を構築してゆく.

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[†55]. 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[†56], **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[†57].

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[†58], 数割は "工業熱力学" の視点を織り交ぜ

[†53] [方針] 初学者にとって初めての「熱力学」として, 最も古典的かつ常套的な解釈に従いながら講述する. その意味で相当数の脚注を用意している. **見過ごしがちな注意や見落としがちな仮定**などを, くどいほど, 繰り返し強調するように努めた. 取捨選択して利用してほしい. 余力がなければ, まずは本文だけを読むに留めることも得策だろう. 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.

[†54] 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.

[†55] 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.

[†56] 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, 理解不十分なまま電卓がはじき出した無機質な数値は評価に値しない. [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.

[†57] [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.

[†58] **[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.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

る[†59][†60].

[†59] [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.

[†60] [重要] とはいえ, †58 や †59 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 I 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, **熱力学 II 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. その熱力学 II は, 熱力学 I 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 I と熱力学 II が環境開発工学およびエネルギー工学の両主専攻の全学生の共通必修科目**であることの意味を, 適宜考えながら, 熱力学 I の学習に臨んでほしい.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

§ 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[†61], 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)[†62]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**[†63]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[†64]. 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.」

[†61] 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.

[†62] [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. むろん, 英単語を記憶することは主目的にはないが, 現在の技術および科学に関する情報のほぼ全てが, 英語を言語として流通していることを強調しておきたい. 本科目に限らず, 出会った用語の英訳を含め覚えてゆけば, 「論文が読む速度が上がった」などの狭い視野ではなく, 科学・技術・工学畑である限り, 自身の財産になる.

[†63] 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.

[†64] 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.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

§ 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[†65]:

(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[†66], 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[†67][†68].

(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**[†69]. 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[†70].

[†65] [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.

[†66] [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.

[†67] [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**.

[†68] [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).

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

[†70] 「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, その中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.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

「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,

$$\underbrace{m\frac{\mathrm{d}^2x}{\mathrm{d}t^2}}_{\text{質量×加速度}} = \underbrace{F(t)}_{\text{力}} \tag{0.1}$$

とかけた[†71][†72][†73]. あるいは, 速度 v を使って,

$$m\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t} = F(t), \quad \text{ここに, } v \equiv \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} \equiv \lim_{\Delta t\to 0}\frac{x(t+\Delta t)-x(t)}{\Delta t} \tag{0.2}$$

ともかける[†74]. ここに, $x(t)$ が位置 (position)[†75], 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[†76].

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[†77].

(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,

$$\frac{\mathrm{d}(mv)}{\mathrm{d}t} = F(t) \tag{0.3}$$

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

[†72] **[注意 (微分演算子)]** $\dfrac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}t^2} = \dfrac{\mathrm{d}^2}{(\mathrm{d}t)^2} = \left(\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\right)^2 = \left(\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\right)\left(\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\right)$ であって, 決して, $\dfrac{\mathrm{dd}}{\mathrm{d}\mathrm{d}t^2}$ ではない. **分母の** $\mathrm{d}t^2$ **とは,** $(\mathrm{d}t)^2$ **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.

[†73] [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).

[†74] 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].

[†75] [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.

[†76] [解析学] x を未知変数 (unknown variable) あるいは従属変数 (dependent variable), t を独立変数 (independent variable) という. また, F を非同次項あるいは非斉次項 (inhomogeneous term) とよぶ. $F = 0$ のとき, 斉次方程式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.**

[†77] [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).

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

とかける[†78]. 両辺に $\mathrm{d}t$ を掛けて, 区間 $[t_0, t]$[†79] で定積分すると[†80],

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

となる (確かめよ)[†81]. デルタ Δ は, **熱力学で多用する, 差をあらわす記号**であり[†82],

$$\Delta(mv) = mv(t) - mv(t_0) \tag{0.5}$$

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 (impluse) 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[†83][†84].

(B) 力積の寄与がないならば, 運動量が変化することはありえない[†85].

[†78] 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.

[†79] [記号] 定義域 (domain) や値域 (range) を, $a \le t \le b$ 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.

[†80] [基礎] 両辺に $\mathrm{d}t$ を掛けて, 単にはらったという理解で済ますべきではない. 置換積分法 (integration by substitution) にしたがった. 厳密に理解しておくとよい.

[†81] [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, $\int_{t_0}^{t} F(\xi)\mathrm{d}\xi$ のような表記の方が好ましいだろう.

[†82] **[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.

[†83] **[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.

[†84] [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.

[†85] (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.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

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[†86]によって力学的エネルギー[†87]の保存則が導かれる. 簡単のため, 単振動[†88]を例にして, これを確かめよ[†89].

§ 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, そのようなことはない. 実は, **保存量は多くはない**. 学類レベルの力学においては, **質量 (mass), 運動量 (momentum), エネルギー (energy) のたった 3 つ**といってよく[†90], これだけで力学[†91]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[†92].

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

[†86] [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).

[†87] [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.

[†88] [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:

$$\frac{1}{2}m\left(\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}\right)^2 + \frac{1}{2}kx^2 = \text{const.}$$

[†89] **「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.

[†90] [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いってよいが, 現時点で知る必要性は低い.

[†91] [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いってよい. 量子力学 (quantum mechanics) の対極と考えても間違いではない.

[†92] 6 月末までの熱力学 I の講義において, 金川は, 保存という言い回しを, 1000 回は連呼する.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

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)[†93] というエネルギー「だけ」を考える[†94].

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[†95].

§ 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[†96]. 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[†97]. 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[†98].

(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[†99].

[†93] § 2 で定義する. 内部エネルギーというと, 諸君は, 高校物理の気体分子運動論を—— 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 (熱力学 II で詳述).

[†94] [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.

[†95] 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.

[†96] 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 $\Longleftrightarrow$ 運動方程式」とは言い過ぎかもしれない).

[†97] 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.

[†98] [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**.

[†99] **[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.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

保存量とは, **形を変えながら**[†100], 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も, 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. もっというと, **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[†101][†102].

§0 のまとめ

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

[†100] [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.

[†101] 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.**

[†102] **[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. 全く位置付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.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

§ 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[†103].

§ 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**[†104]. それゆえ, 誤った理解に陥りやすい[†105].

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

系や外界というと, 極めて抽象的な概念に聞こえる[†106]. 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[†107], 一言でいえば, 熱力学の**対象の物質** (matter) である.

[†103] [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.

[†104] 「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.

[†105] [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.

[†106] [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.

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

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

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 I の多くの単元では, **系として「理想気体」**というものを扱う[†108].

§ 1.2.2　外界 (surroundings)

系の周りを**外界**という[†109]. **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[†110].

§ 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)[†111]

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[†112].
- 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.

[†108] [注意] 熱力学 II 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.

[†109] [用語] 外界を, **環境** (environment) あるいは**周囲**とよぶこともある.

[†110] [用語] **熱浴** (heat bath) とよばれることもある.

[†111] [先取り]「壁」は熱力学 II で登場する. 熱力学 I では基本的には現れないが, 予め定義しておこう.

[†112] 「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.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

§ 1.2.5　閉じた系 (closed system)[†113][†114]

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[†115]. 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**[†116].

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)[†117].

[†113] [先取り] 熱力学 I では「閉じた系」のみを扱うが, 熱力学 II の中盤で「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.

[†114] [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 (熱力学 II) を議論することは不可能であるので, 熱力学 I では, **閉じた系の理解**に力を注ぐ.

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

[†116] § 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.

[†117] [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.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

§ 1.3　熱平衡と熱力学第 0 法則, そして温度

熱平衡[†118]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[†119].

§ 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かも, 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)**[†120]**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[†121]. **時間と空間という概念がない**ことは注目に値する[†122][†123].

[†118] [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 I では「熱平衡」のみを扱い**, 熱力学 II において「熱力学的平衡」にも踏み込む.

[†119] [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).

[†120] 厳密には, まだ「状態」という用語 (§ 1.4) を定義していない.

[†121] **[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.

[†122] [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. 熱力学 II の最後まで意識せねばならない.

[†123] [†122 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 $[\mathrm{m}^2/\mathrm{s}]$ 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

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

2 つの異なる系を接触させると, 2 つの系の状態[†124]は変化する. これら 2 つの系[†125] が外界から隔離されていれば[†126], **「十分に時間が経った」**後に[†127], 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[†128]. **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).

[†124] [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がちな用語ばかりが登場するので, 定義に注視してほしい.

[†125] [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.

[†126] **[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 つの系の間のやり取り以外, すなわち, 外界から 2 つの系への寄与が存在するならば, 議論も結果も複雑になる. そこから, 本質を見出すまでに要するであろう膨大な労力を避けたかったからである.

[†127] [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.

[†128] [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.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

§ 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[†129][†130][†131]. 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.

[†129] [発展 (1/2)] なぜ, あえて "はず" と書いて一歩後退したのか. 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.

[†130] [発展 (2/2)] †129 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).

[†131] †129†130 のように, (a) まず, 自身の理解を批判的に検討して, (b) そこに含まれる曖昧さや理解不十分な箇所に (自力で) 気づくことができて, (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.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

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[†132].

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[†133].

§ 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[†134]. 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[†135].

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[†136][†137].

[†132] [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, 誰しもが生まれつき実感している.

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

[†134] 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**ことは, 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.

[†135] [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.

[†136] [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.

[†137] 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. 熱力学 II の中盤での活躍を待っていただくこととなる.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

§ 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[†138]. 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[†139].

§ 1.4.1　状態 (state)

熱平衡状態 (あるいは単に**状態**)[†140] 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[†141]. 熱平衡状態とは, いわば, 平面内の **1 点**である[†142][†143]. **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[†144], 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.

[†138] 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, 退屈に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.

[†139] [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.

[†140] [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.

[†141] [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.

[†142] p–V 線図 (§ 2.5) や T–S 線図 (後述) の中の 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 $\boldsymbol{x} = (0, 2, -1)$ 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**.

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

[†144] [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**.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

§ 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[†145].

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)[†146][†147][†148].

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[†149]. 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[†150].

§ 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—— § 1.3 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 [°C] であって, 絶対温度

[†145] [事実] 例年の熱力学 I 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**.

[†146] [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 (熱力学 II で多用).

[†147] [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.

[†148] [発展 (続き)] 軸には無数の点が対応するので, 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.

[†149] **[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.

[†150] [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, これの説明は先走りでもある. しかしながら, 熱力学 II の最後まで重要な箇所なので, 予め述べておく. [ついでながら]「仕事と熱の 2 つは状態量ではない (非状態量)」なる性質も重要である (§ 2 で詳述).

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

(absolute temperature) T [K] (ケルビン) と関係づけられる[†151]:

$$T\,[\mathrm{K}] = t\,[^\circ\mathrm{C}] + 273.15 \tag{1.1}$$

この定義ゆえに, **0 K を理論上の最低温度**にできる[†152]. 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[†153][†154].

(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[†155]. Pascal (パスカル) にちなんで, Pa を単位に使う[†156][†157].

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)[†158], これら 3 つが, 代表的な状態量に属する[†159].

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[†160].

[†151] [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, 6 月に, 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.

[†152] [由来] 熱力学 II 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.

[†153] [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.

[†154] 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).

[†155] [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.

[†156] [復習] $\mathrm{Pa} = \mathrm{N/m^2} = (\mathrm{kg \cdot m/s^2})/\mathrm{m^2} = \mathrm{kg/(m \cdot s^2)}$ 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.

[†157] 1 気圧を 1 atm とかく. 1 atm = 101325 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.

[†158] [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.

[†159] [状態量] ほかにも, 表面積 (幾何学的状態量), 位置エネルギー (力学的状態量), 速度 (運動学的状態量), 質量や物質量なども, 状態量に挙げられる. これらは, 本当に「動かない」かを考えよ.
[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.

[†160] [重要] この意味で, x や t の代わりが, 状態量 p, T, V と思えばよい.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

§ 1.4.4　強度変数 (intensive variable) と示量変数 (extensive variable)[†161]

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[†162][†163].

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 (§ 2.2), 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. 諸君周りと教室の温度は等しいし (気温), 圧力も等しい (大気圧: atmospheric pressure). 一方で, 諸君周囲の容積と教室の容積は大きく異なるし, 内部エネルギーも教室の容積 (あるいは質量) に応じて変化する[†164].

§ 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)**[†165]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[†166]. 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

---

[†161] 初回講義では深入りしない. 熱力学 I の § 4 以降および熱力学 II において, この区別は極めて重要となる.

[†162] [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.

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

[†164] [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.

[†165] [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.

[†166] 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.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

volume) v とよび[†167]

$$v \equiv \frac{V}{m}\ [\mathrm{m}^3/\mathrm{kg}] \tag{1.2}$$

と定義する．ここに, V [m^3] は容積, m [kg] は系の質量である．容積を単位質量でわると, もはや, 系の量によらない**強度変数となる**．示量変数を強度変数に変換したことが本質である[†168].

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[†169]:

$$\rho \equiv \frac{m}{V} = \frac{1}{v}\ [\mathrm{kg}/\mathrm{m}^3] \tag{1.3}$$

比容積 v [m^3/kg] のように単位質量あたりで, あるいは, 密度 ρ [kg/m^3] のように単位体積あたりで考えることで, **系の量によらない変数を作る**ことができる．熱力学 I では, 多くの場合, 単位質量あたりの状態量 (比状態量) を用いる[†170]. **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としよう.

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.

[†167] [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).

[†168] [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.

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

[†170] [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.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

§ 1.4.6　状態方程式 (equation of state)[†171][†172]

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:

$$f(p, T, V) = 0 \tag{1.4}$$

これは, たとえば p について解く ($p = \cdots$ の形へと変形する) ことができる[†173]:

$$p = g(V, T) \tag{1.5}$$

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[†174].

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[†175].

[†171] 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.

[†172] [用語] 状態方程式 (Equation Of State) を EOS と略記することがある.

[†173] [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.

[†174] 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.

[†175] [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.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

§ 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[†176]. このような変化を**過程**とよぶ[†177]. 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[†178].

熱力学は**結果主義の力学であって, 途中を見ない** (§ 1.3) 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[†179][†180], 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[†181], **点 1 と点 2 を矢印で結ぶ**. 結ばれた**曲線** $1 \to 2$ **こそが過程**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ことがわかる[†182]. 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[†183], 始点と終点は同一であって, 動くことはありえない.

[†176] [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.

[†177] [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.

[†178] $(p_1, V_1, T_1) \to (p_2, V_2, T_2)$ と数式表現できる. 1 から 2 へと至る矢印 “ $\to$ ” は, 過程の「途中」を意味し, ここは熱平衡でなくてもよい. $\to$ を, 系がたどる状態変化の**経路** (path) とよぶ.

[†179] [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.

[†180] [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.

[†181] 同時に, 各状態に対応する状態量 (点の座標) も図示しておくと, 理解が進む.

[†182] **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.

[†183] p–V 線図を無数の過程で埋め尽くすことができる.
[解析学] 微分方程式の一般解と曲線群の議論と類似する.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

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**[†184][†185][†186].

§ 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[†187], 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[†188] 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[†189].

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すらない**. 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.

[†184] 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」.

[†185] [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.

[†186] [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.

[†187] [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).

[†188] [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.

[†189] ただし, 後述する準静的過程 (§ 2.4) の熱力学は適用できない.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

§ 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)[†190] 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[†191].

- 長さ (length): m (メーター, meter)
- 時間 (time): s (秒, second)[†192]
- 質量 (mass): kg (キログラム, kilogram)[†193]
- 物質量 (モル数; mole number): mol (モル, mole)
- 絶対温度 (absolute temperature): K (ケルビン)[†194]

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

基礎 3. 上記 4 つの組立単位を, SI 基本単位だけで表せ.

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

[†190] 平面角をあらわす SI 補助単位というものもある.

[†191] [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.

[†192] [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.

[†193] [注意] g (グラム) ではない.

[†194] Kelvin は, 人名ゆえに大文字を使う.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

§ 1.6.2　基本単位の強力さ—— kg, m, s への変換の推奨

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

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

$$\frac{F}{g} = m \quad \Longrightarrow \quad \frac{1\,\mathrm{N}}{9.8\,\mathrm{m/s^2}} \approx 100\,\mathrm{g} \tag{1.6}$$

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かを判定できる[†195].

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[†196].

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[†197], 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.

[†195] [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.

[†196] [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.

[†197] [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.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

§ 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 § 2.2 で定義) の保存則である. 最も簡潔な表現から出発しよう.

表現 1

内部エネルギーは**保存**される (内部エネルギーは**保存量**).

保存と保存量とは, **“形を変えてもなお”その総量が一定**[†198] であることを意味した[†199]. 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[†200]:

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**[†201][†202].

[†198] [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).

[†199] [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.

[†200] 小テストでよく出題する.

[†201] [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).

[†202] [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

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

§ 2.1.1　仕事, 熱, 内部エネルギー

天下り的に, 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[†203].

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[†204].

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[†205].

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[†206]. **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**[†207]**, 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.

[†203] [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.

[†204] [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.

[†205] [**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.

[†206] もちろん, 頻度に過ぎない.

[†207] 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).

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

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[†208]．

大学受験の熱力学の符号で苦しんだ者がいるだろうが[†209][†210]，実は困難はない．

§ 2.1.3　仕事と熱の等価性 [補足][†211]

「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[†212]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[†213]:

$$1\,\mathrm{cal} = 4.186\,\mathrm{J} \tag{2.1}$$

§ 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[†214]．

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[†215][†216]．したがって，以後，**分子のような細部は忘れてよい**．

[†208] [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)．

[†209] 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．

[†210] [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．

[†211] 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．

[†212] [発展 (熱力学 II で詳述)] 水を入れた容器内で羽根車を回転させて，撹拌 (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))．

[†213] [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．

[†214] 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．

[†215] 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．

[†216] 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

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

§ 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[†217][†218]. 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[†219][†220][†221].

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[†222]. **"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[†223]. 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[†224].

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[†225].

力学は, ある意味で, **不真面目な力学**ともいえるだろう.

[†217] [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.

[†218] [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).

[†219] [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.

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

[†221] [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.

[†222] 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.

[†223] [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 (§ 0.3 で述べた).

[†224] [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.

[†225] [発展] Joule の実験 (熱力学 II) によって, 内部エネルギーが, (i) 巨視的に測定および操作可能

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

§ 2.3　第一法則の数式表現 [重要]

熱平衡状態 1 (点 1)[†226] 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 $Q_{1\to 2}$, 系が外界へとする仕事を $W_{1\to 2}$ とする[†227][†228].

すると, 熱力学第一法則は,

$$U_2 - U_1 = Q_{1\to 2} - W_{1\to 2} \tag{2.2}$$

と数式で書き下される. あるいは, つぎの表現でもよい[†229]:

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

(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:

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

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[†230]

$$\Delta U = Q_{1\to 2} - W_{1\to 2} \tag{2.5}$$

とかいてもよい[†231]. 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**仕事の量のみに依存**することが判明した. すなわち, **過程に依存しない**.

†226 [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.

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

†228 **[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, $1 \to 2$ のように添え字の数字が 2 つ**となる.

†229 [注意] ここまでは, 高校物理の熱力学の表現と同一である.

†230 **[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.

†231 **[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

$$U = Q - W$$

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

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[†232].

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[†233]:

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

括弧の中の矢印 (経路) に依存するという意味である[†234]. **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[†235].

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.**

[†232] [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,

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

となる．このような単純な例を馬鹿にすべきではない.

[†233] 「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)

[†234] [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.

[†235] **[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

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

やや発展的事項を述べる[†236]—— 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[†237][†238]. 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 $Q_{1\to2} - W_{1\to2}$ 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, $Q_{1\to2}$ と $W_{1\to2}$ 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[†239][†240].

§ 2.3.2 微小量と有限量の表現と相互関係

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

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

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.

†236 理解できなくてもよい.

†237 [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:

$$W_{1\to2A} \neq W_{1\to2B} \neq W_{1\to2C} \neq \cdots, \quad Q_{1\to2A} \neq Q_{1\to2B} \neq Q_{1\to2C} \neq \cdots \tag{2.7}$$

†238 [例] ダッシュを経路 A, 徒歩を経路 B と例示するならば, 仕事が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 $W_{1\to2}$ 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 $Q_{1\to2}$ 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. †239 を参照.

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

$$\Delta U = Q_{1\to2} - W_{1\to2} = \underbrace{60 - 20}_{\text{経路 A}} = \underbrace{150 - 110}_{\text{経路 B}} \underbrace{= 40}_{\text{結果は同じ}}$$

入熱 $Q_{1\to2}$ とする仕事 $W_{1\to2}$ 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.

†240 [お金] †239 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.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

か．実は, **微小な過程の無限個の積み重ねとして**[†241], **有限の過程を表現**している．極めて大雑把にいえば, 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[†242]．有限の変化ではなく微小な変化を導入するために, われわれは, 微分の概念に頼ることとなる．

U_2 を限りなく U_1 に近づけるとする (すなわち $\Delta U \to 0$)[†243]．このとき, 状態 2 は限りなく状態 1 に近づき[†244], **微小量 (微分形) の熱力学第一法則**は,

$$\mathrm{d}U = \mathrm{d}'Q - \mathrm{d}'W \tag{2.8}$$

とかける．左辺は**内部エネルギーの微小変化**[†245]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**微小なする仕事**である[†246]．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[†247]．

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

---

[†241] [数学] 微小 (infinitesimal) と無限小は同義とする．

[†242] [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．

[†243] [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．

[†244] [数学] $\Delta U \to 0$ 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, $W_{1\to 2}$ はこの極限に連動して $\mathrm{d}'W$ という微小量に近づく．$Q_{1\to 2}$ も同様に $\mathrm{d}'Q$ に近づく．

[†245] [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)．

[†246] **[重要補足]** $\mathrm{d}U$ は微小 “変化” あるいは微小な “差”である．いっぽう, 熱 $\mathrm{d}'Q$ と仕事 $\mathrm{d}'W$ 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．

[†247] [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．

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

integral) にしたがって, つぎのように計算できる[†248]:

$$\int_1^2 \mathrm{d}U = [U]_1^2 = U_2 - U_1 \tag{2.9}$$

さて, 右辺はどうすればよいのだろうか. 微小仕事 $\mathrm{d}'W$ の積分など, われわれには不可能である[†249]. 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 $W_{1\to2}$ 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[†250]:

不完全微分と熱と仕事: **暗記のこと!!!**

$$\int_1^2 \mathrm{d}'Q \equiv Q_{1\to2}, \quad \int_1^2 \mathrm{d}'W \equiv W_{1\to2} \tag{2.10}$$

(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)[†251].

§ 2.3.3 微分, 微分係数, 全微分

実は, 熱力学 I 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] 解析学 I で定義したのは, **「微分」ではない. 以下の「微分係数 (導関数あるいは微分商)」**である:

$$\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}x} \equiv \lim_{\Delta x\to0} \frac{y(x+\Delta x)-y(x)}{\Delta x} \tag{2.11}$$

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.

これに対して, 熱力学で用いるのは, $\mathrm{d}f$ なる**「微小量 "そのもの"」**であって,

[†248] [数学] 厳密には, 積分範囲を $\int_{U_1}^{U_2} \mathrm{d}U = [U]_{U_1}^{U_2}$ 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.

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

[†250] [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.

[†251] **[重要注意]** $\int_1^2 \mathrm{d}'W = W_2 - W_1$ 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.**

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

これを微分とよぶ[†252]. **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 $\mathrm{d}f$ の定義を知らない**点が重要といえる. 「形式的に $\mathrm{d}f$ で割るではないか」と反論するかもしれないし, 「置換積分や変数分離形の微分方程式で使ったではないか」と学んだように錯覚しているかもしれない. しかしながら, 実は, その定義はどこにも与えられていない[†253][†254]. 本資料では, $\mathrm{d}f$ **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[†255].

(iii) [全微分] 現時点では, 微分 $\mathrm{d}f$ のことを, 解析学 II で履修済の**全微分** (total differential) $\mathrm{d}f(X,Y)$ 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

$$\mathrm{d}f(X,Y) = \frac{\partial f}{\partial X}\mathrm{d}X + \frac{\partial f}{\partial Y}\mathrm{d}Y \tag{2.12}$$

全微分とは微分の一部であって, 厳密には同義ではない (熱力学 II で詳述). しかし, **熱力学 I の段階では, 微分と全微分を同一視したとしても, それによって理論展開が大幅に妨げられることはない**[†256].

[†252] 「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.

[†253] 少なくとも, 解析学の履修範囲においては.

[†254] 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).

[†255] [このように] 何を天下りにしたか, 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.

[†256] また, 完全微分方程式 (解析学 III) を引き合いに出すことも理解の促進に役立つ.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

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[†257]. 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[†258], 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 $\mathrm{d}V$ も状態量であるといえるだろうか. 実際, $\mathrm{d}V$ 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[†259]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[†260], **U は状態量だけども $\mathrm{d}U$ 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

[†257] [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.

[†258] [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.

[†259] [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.

[†260] [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.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

こから, **微小変化 (微小な長さの線としての "非" 状態量)** $\mathrm{d}U$ 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[†261]. 左辺 ΔU が状態量なのだから, それと等号で結ばれる右辺 $(Q_{1\to 2} - W_{1\to 2})$ も状態量でなければならない. $Q_{1\to 2}$ と $W_{1\to 2}$ それぞれが非状態量であっても, ひとまとめ $(Q_{1\to 2} - W_{1\to 2})$ 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**[†262]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[†263].
[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,

$$\mathrm{d}U = 0 \tag{2.13}$$

とかける. これを積分すると, 次式をうる[†264]:

$$U_1 = U_2 \tag{2.14}$$

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[†265][†266][†267].

[†261] [注意] 特に初学者は, $\mathrm{d}U$ 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**.

[†262] [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.**

[†263] 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).

[†264] [指針] 当たり前と思わずに, 積分計算を自身で補完せよ.

[†265] [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.

[†266] [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.

[†267] [指針] †266 のように, **細かな命題 (proposition) を設けて一つ一つを精密に丁寧に検証**してゆくことが重要である. 本講義では, 高度な数学的概念は使わないし (熱力学 I の段階では, 1 年次履修の解析学や線形代数すらほぼ使わない), 無機質な知識や公式の暗記も課さないが, このような**厳密的かつ精密的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.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

§ 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[†268].

§ 2.4.1　準静的仕事 $p\,\mathrm{d}V$ の導出

系として気体を考え[†269], これがピストンの中に密封されているとする. ピストンを押したり引いたりすると, 気体は膨張したり圧縮される. いま, 系が外界へと**する仕事**を考えたいのだから, 気体の**膨張**に例示しよう.

「力学」で学んだように, 力が作用して変位が生ずるとき[†270][†271], **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→2 において, **系が外界にする (気体がピストンにする)** 仕事 $W_{1\to2}$ を,

$$W_{1\to2} \equiv F_{\mathrm{in}}\Delta x \tag{2.15}$$

と定義する[†272]. 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)[†273].

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

[†268] [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.

[†269] [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.

[†270] [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.

[†271] [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.

[†272] 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 $\boldsymbol{F}_{\mathrm{in}}\cdot\boldsymbol{\Delta x}$ 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.

[†273] [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.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

束させる極限 $\Delta x \to 0$ を考える．すると, (2.15) において, Δx は $\mathrm{d}x$ へ, $W_{1\to 2}$ は $\mathrm{d}'W$ へとそれぞれ漸近する (近づく)[†274]．したがって, 微小仕事を

$$\mathrm{d}'W = F_{\mathrm{in}}\mathrm{d}x \tag{2.16}$$

と書くことができる[†275]．

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,

$$F_{\mathrm{out}} = F_{\mathrm{in}} \tag{2.17}$$

の成立を意味する[†276]．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, $F_{\mathrm{in}} \gg F_{\mathrm{out}}$ 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[†277]．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

$$F_{\mathrm{in}} = pA \tag{2.18}$$

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,

$$\mathrm{d}'W = pA\mathrm{d}x = p\,\mathrm{d}V \tag{2.19}$$

をうる．ここに, V は容積であり, すでに上式 (2.19) において

$$\mathrm{d}V \equiv A\mathrm{d}x \tag{2.20}$$

[†274] [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．

[†275] [重要] 有限量の (2.15) を介さずに, **いきなり微小量の** (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．

[†276] [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．

[†277] [応用] 現実の過程は, 全て, 動的であるといってよい．爆発を想像しよう．力のつりあいが成立するはずもない．$F_{\mathrm{in}} \gg F_{\mathrm{out}}$ 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．

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

と定義した. $\mathrm{d}V$ は**容積の微小増分 (微小容積)** である[†278][†279].

§ 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 まで上昇してゆくのにつれて, 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[†280]. **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[†281][†282].

(ii) **「仕事 $\mathrm{d}'W$ 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 $\mathrm{d}'W$ 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, $\mathrm{d}V$ 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 $p\,\mathrm{d}V$ 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

[†278] [基礎] 簡単な図を描き, $\mathrm{d}V = A\mathrm{d}x$ の成立を理解せよ.

[†279] **[(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, $A\mathrm{d}x = (\text{有限量}) \times (\text{微小量}) \approx A \times 1/\infty \approx 1/\infty = (\text{微小量})$ 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:

$$\underbrace{A}_{\text{有限}}\underbrace{\mathrm{d}x}_{\text{微小}} = \underbrace{\mathrm{d}V}_{\text{微小}}$$

[†280] [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.

[†281] [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.

[†282] [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正す**ことができるだろう.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

ある[†283].

(iii) 準静的過程にここまでこだわる理由はどこにあるのか. 風船を膨らませたり, お湯を沸かしたり, ふつう**過程は急激**に行われる (準静的ではなく非平衡な過程). すると, **過程の瞬時瞬時において熱平衡状態に戻ろうとする**ことがわかっている (熱力学 II). この戻ろうとする過程は, 複雑怪奇であるがゆえに, 数式で扱うのは難しい. これを避けるべく, **過程の瞬時瞬時を状態量で表現できるように**, 熱平衡の成立を仮定するのである. **状態量とは, 巨視的に (熱力学的に) 制御しやすい**強力な道具だからである.

(iv) 力のつりあいの式 (2.17) 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[†284].

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[†285].

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 $\mathrm{d}'W = -p\,\mathrm{d}V$ 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[†286]. [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.

[†283] [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.**

[†284] [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.

[†285] [指針] $\mathrm{d}'W = p\,\mathrm{d}V$ 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.

[†286] 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.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

§ 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[†287]. 有限の仕事 $W_{1\to 2}$ の定義式 (2.10) に (2.19) を代入すると,

$$W_{1\to 2} = \int_1^2 p\,\mathrm{d}V \tag{2.21}$$

となる[†288][†289]. 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) を役立たない**と批判してもよい.

準静的仕事の積分計算を具体的に実行するためには, p の関数形を与える必要がある. 今の段階では, 系に何の仮定も課していないのだから, 抽象的表現しか得られないのは当然の帰結ともいえる[†290]. 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[†291]:

$$W = \int_1^2 p(V)\mathrm{d}V \tag{2.23}$$

[†287] [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.

[†288] 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.

[†289] 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.

[†290] [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.

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

$$S = \int_{x_1}^{x_2} y(x)\mathrm{d}x \tag{2.22}$$

は, x–y 平面内の定義域 $x_1 \le x \le x_2$ 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).

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

縦軸に p を, 横軸に V をとった平面を, p–V 線図[†292][†293]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)[†294]. 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[†295]. (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[†296]] 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[†297], 準静的仕事 (2.21) はつぎのように計算できる[†298][†299]:

$$W_{1\to 2} = \int_1^2 p\mathrm{d}V = \int_1^2 p_0\mathrm{d}V = p_0\int_1^2 \mathrm{d}V = p_0(V_2 - V_1) \tag{2.24}$$

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**[†300].

[†292] **[重要注意]** ふつうは, x–y グラフというと, 縦軸に x を, 横軸に 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.

[†293] [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.

[†294] [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.

[†295] 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.

[†296] [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.

[†297] [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.

[†298] **[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.

[†299] [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.

[†300] **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 (応用数学の講義でも述べた).

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

§ 2.6　エンタルピー

まず定義を述べる[†301]. 内部エネルギー U と容積と圧力の積 pV の和が[†302], エンタルピー H である:

エンタルピーの定義を暗記せよ

$$H \equiv U + pV \tag{2.25}$$

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[†303].

§ 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[†304].

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)[†305]. 物質の流入や流出を伴う系において[†306], 気体が流れているとする. ある状態 (点) を指定すれば, 状態量として内部エネルギー U が対応する. しかしながら, その点のエネルギーは実は U だけではなく, 流れてくる気体が持ち込むエネル

[†301] 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.

[†302] **[重要注意]** $p\,\mathrm{d}V$ ではなくて pV であることに注意せよ. そもそも, 有限量 U に微小量 $p\,\mathrm{d}V$ を足しても, ほんのわずかの誤差に過ぎないので, $U + p\,\mathrm{d}V$ なる状態量を定義する意味すらない. pV と $p\,\mathrm{d}V$ 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, 間違うことはありえない. すなわち, $p\mathrm{d}V = p \times 1/\infty \approx 1/\infty \approx 0$ 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.

[†303] [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.

[†304] [方針] 定義したばかりのエンタルピー (2.25) 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 I 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, **熱力学 II 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.

[†305] [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**.

[†306] [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.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

ギーがあり, これが pV で与えられる[†307]. pV は**動くエネルギー**と捉えてよい[†308]. 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[†309]:

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

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[†310].

§ 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 I では, 状態量の微分 $\mathrm{d}f$ に厳密な数学的定義は与えないと述べた[†311]. 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:

$$\mathrm{d}(fg) \equiv f\,\mathrm{d}g + g\,\mathrm{d}f \tag{2.27}$$

[†307] [詳細] 準静的仕事 $p\,\mathrm{d}V$ と pV は何が違うのだろうか. 容積の微小変化 (非状態量) $\mathrm{d}V$ 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,

$$Fx = pAx = pV \tag{2.26}$$

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.

[†308] [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.

[†309] [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 $p\,\mathrm{d}V$ は, **時給**とでもいうべきだろう.

[†310] [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).

[†311] [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 (**??**–**??**).

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

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[†312][†313]. さっそく, (2.27) を用いて, エンタルピー H (式 (2.25)) を微分しておく (導いてみよ):

$$\mathrm{d}H = \mathrm{d}U + \mathrm{d}(pV) = \mathrm{d}U + p\,\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p \tag{2.29}$$

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

$$\mathrm{d}U = \mathrm{d}'Q - p\,\mathrm{d}V \tag{2.30}$$

を出発点とする. 式変形の**方針は (2.30) から** $\mathrm{d}U$ **を消去**することにある[†314].

(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 $\mathrm{d}U$ を

$$\mathrm{d}U \underbrace{=}_{\text{低価値}} \mathrm{d}H - p\,\mathrm{d}V - V\mathrm{d}p \tag{2.31}$$

[†312] [数学] 正しいことは判明済である (†313). [注意] 積 (product) の導関数の公式, すなわち

$$\frac{\mathrm{d}(fg)}{\mathrm{d}t} = f\,\frac{\mathrm{d}g}{\mathrm{d}t} + g\,\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}t} \tag{2.28}$$

ではない. しかしながら, 熱力学 I 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**. †313 をみると, その理由を理解できる.

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

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

なお, **独立変数が 2 つ**であることは熱力学の前提である (証明不可能. 熱力学 II で詳述).

[†314] [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れるように整備**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.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

とかける[†315]. これを第一法則 (2.30) 左辺に代入すれば, 両辺から $-p\,\mathrm{d}V$ が相殺されて, 次式をうる (導いてみよ)[†316]:

$$\mathrm{d}H \underbrace{=}_{\text{高価値}} \mathrm{d}'Q \underbrace{+V\mathrm{d}p}_{\text{注意}} \tag{2.32}$$

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[†317]. 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[†318].

これに対して, (2.30) すなわち

$$\mathrm{d}U = \mathrm{d}'Q \underbrace{-p\,\mathrm{d}V}_{\text{注意}} \tag{2.30}$$

を**「内部エネルギー型の熱力学第一法則」**とよぶ[†319]. 右辺第二項の差異に注意せよ. 両式をまとめておこう:

$$\begin{cases} \mathrm{d}U = \mathrm{d}'Q - p\,\mathrm{d}V \\ \mathrm{d}H = \mathrm{d}'Q + V\mathrm{d}p \end{cases} \tag{2.33}$$

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:

$$\varDelta U = \varDelta H - \int_1^2 p\,\mathrm{d}V - \int_1^2 V\mathrm{d}p \tag{2.34}$$

[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

[†315] [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.

[†316] 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.

[†317] [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).**

[†318] 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, くどくて冗長な言い回しを避けるためでしかない.

[†319] [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**.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

る[†320]. 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[†321].

§ 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

$$\mathrm{d}'Q = \underbrace{\mathrm{d}U + p\,\mathrm{d}V = \mathrm{d}H - V\,\mathrm{d}p}_{\text{ひとまとめに書いた}} \tag{2.35}$$

を眺めながら[†322], 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, $\mathrm{d}p = 0$ 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:

$$\underbrace{\mathrm{d}'Q|_p}_{p=\text{const.の意味}} = \mathrm{d}H \tag{2.36}$$

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[†323]:

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

(ii) **[定容過程]**[†324] 酸素ボンベのように, 容積が一定の場合は, $\mathrm{d}V = 0$ だから,

$$\mathrm{d}'Q|_V = \mathrm{d}U \tag{2.38}$$

[†320] 「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.

[†321] [補足] 差分記号に関して, 以後, 特段に注意は与えない.

[†322] [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.

[†323] [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.

[†324] [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).

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

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:

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

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**といってよい．(2.37)(2.39) は, きちんとこの欲求を満たしている[†325].

(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[†326][†327][†328][†329].

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[†330], (2.37)(2.39) を導け.

[†325] [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).

[†326] [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:

$$f_{x=\text{const.}} \equiv f_x \tag{2.40}$$

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.

[†327] [添え字と導関数 (主に熱力学 II で多用する熱力学特有の表記)] 独立変数 y を固定した偏導関数 $\dfrac{\partial f(x,y)}{\partial x}$ 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 $\left(\dfrac{\partial f}{\partial x}\right)_y$ のように, 右括弧の外の下添え字に, 独立変数が何かを明示する．いずれの表記においても, **独立変数** y **は固定されている** (確認せよ)．わからなければ, 偏微分の定義 (解析学 II 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．熱力学 II で詳述するが, 先取り学習者を想定しての脚注である.

[†328] **[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.

[†329] [注意] †326 や †328 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.

[†330] [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

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

§ 2.8　熱機関とサイクル[†331]

熱機関 (heat engine) あるいはサイクル (cycle) とは[†332], 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**[†333].

§ 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[†334]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[†335].

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[†336]. **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).

†331 現時点では省略予定だが, 後戻りする予定がある.

†332 [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. ほかにも枚挙に暇がない (熱工学で学ぶ).

†333 [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.

†334 [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.

†335 [発展] 第二種永久機関とよばれるものもある.

†336 [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.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

[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,

$$W = 0 \quad \text{あるいは} \quad \mathrm{d}'W = 0 \tag{2.41}$$

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[†337]. 外界からの熱の供給なしに, 仕事を得ることができて, 系は永久に動き続け, われわれが何も不自由しない——それは理想にすぎないことを, (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[†338].

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 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.

[†337] [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.

[†338] **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).

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

問題 10. 温度が一定の過程[†339]において, 圧力 p と容積 V のあいだに,

$$pV = \text{const.} \tag{2.42}$$

が成立し, かつ, 内部エネルギー U に対して,

$$U = \text{const.} \tag{2.43}$$

も成立する気体を考える[†340]. 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) $p_1 = 1$ atm[†341], $V_1 = 1\,\ell$[†342], $p_2 = 3$ 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[†343].

[†339] [用語] 等温過程 (isothermal process) とよぶ (§ 5).

[†340] [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 (熱力学 II で詳述). いま覚えなくともよい.

[†341] [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**.

[†342] [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. 将来的に恥をかくかもしれないが.

[†343] **[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.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

問題 11. 大気圧下[†344] p_0 [Pa] において, 質量 m [kg][†345], 比容積 v_1[m^3/kg] の水に, $Q_{1\to2}$ [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[†346]に変わった[†347]. 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[†348].

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,

$$\mathrm{d}U = \mathrm{d}'Q - mp\,\mathrm{d}v \tag{2.44}$$

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.

$$\Delta U = Q_{1\to2} - mp\Delta v \tag{2.45}$$

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[†349][†350]:

$$\Delta H = \Delta U + mp\Delta v \tag{2.46}$$

5) $Q_{1\to2} = 2257\,\mathrm{kJ}$, $m = 1\,\mathrm{kg}$, $p_0 = 0.1013\,\mathrm{MPa}$, $v_1 = 0.001\,\mathrm{m^3/kg}$, $v_2 = 1.673\,\mathrm{m^3/kg}$ であるとき, ΔU および ΔH を計算せよ[†351].

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,**

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

[†345] [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.

[†346] [補足] この水を飽和水, 蒸気を飽和蒸気とよぶことがある.

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

[†348] [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.

[†349] [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).

[†350] (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.

[†351] [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.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

エンタルピー "自体" である点に注意せよ[†352]. ただし, $U_1 = 30\,\mathrm{kJ}$ として[†353], 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[†354].

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[†355]. この表記にどのような利点があるか. どのような動機か[†356].

[†352] **[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.

[†353] これは, 計算問題のための仮想的な数値である.

[†354] [ヒント] 内部エネルギーの "増加量" を利用する.

[†355] [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).

[†356] 工学的観点から考えてみよ (出題範囲外).

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

§ 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[†357].

§ 3.1　理想気体 (ideal gas)

熱力学 I の以降の "ほぼ" 全てでは, 理想気体を扱う[†358][†359]．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**[†360], 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[†361]:

(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[†362]

§ 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．

[†357] [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．

[†358] [用語] 完全気体 (perfect gas) とよぶこともある． [注] 流体力学や流体工学 (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).

[†359] [雑学] engineer (エンジニア) の起源は, engine (エンジン) といわれている．

[†360] [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．

[†361] [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 I の段階では, 理想気体に習熟しておれば十分である．現実の気体の状態方程式の理想気体からのずれを表す展開を, ビリアル展開 (virial expansion) という．実存気体 (real gas) の状態方程式としては, 理想気体では無視された分子間の相互作用 (interaction) を取り込んだ, van del Walls (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).

[†362] 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．

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

§ 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:

$$pV = \text{const.} \tag{3.1}$$

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[†363][†364].

§ 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:

$$\frac{V}{T} = \text{const.} \tag{3.2}$$

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[†365]:

$$\frac{pV}{T} = \text{const.} \tag{3.3}$$

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

[†364] [数学] †363 のように, **1 年次の数学 (とくに解析学) は, 至る所で 2 年次以降の全科目と密接につながっている**. 数学への不理解を感じているならば, **2 年次の早期に総復習**することで, 以降の致命傷を防ぐことができる. 熱力学は, 熱力学 I の段階では, (他科目に比較するならば) 数学は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.

[†365] [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.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

これは, **Boyle–Charles の法則**とよばれる[†366].

これを熱力学的に書くとどうなるだろうか. 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 $(i-1) \to i$ において,

$$\underbrace{\frac{p_1V_1}{T_1}}_{\text{状態 1}} \underbrace{=}_{\text{過程 1→2}} \underbrace{\frac{p_2V_2}{T_2}}_{\text{状態 2}} \underbrace{=}_{\text{過程 2→3}} \cdots\cdots = \underbrace{\frac{p_iV_i}{T_i}}_{\text{状態 } i} \tag{3.4}$$

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し[†367], **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[†368].

(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:

$$pV \propto T \tag{3.5}$$

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[†369].

どのように証明できるのか. できない[†370]. **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,

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

[†366] [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).

[†367] 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.

[†368] むろん, 逆の過程 2→1 と訳してもよい.

[†369] [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 (≈ 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).

[†370] [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.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

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:

$$pV = mRT \tag{3.7}$$

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:

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

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[†371], **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[†372][†373].

定数 R [J/(kg · K)] は, **質量ベース気体定数**とよばれ[†374], おのおの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[†375].

[†371] [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.

[†372] [**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.

[†373] [**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.

[†374] [**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.

[†375] [補足] 便覧あるいは高校化学の教科書などを見るとよい.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

§ 3.3.2　気体定数の次元 (単位)[†376]

質量ベース気体定数 R の次元 $[\mathrm{J}/(\mathrm{kg}\cdot\mathrm{K})]$ を記憶することはすすめない[†377]. なぜならば, 圧力, 容積, 温度, 質量の次元さえ知っておれば[†378], 理想気体の状態方程式 (3.7) を

$$R = \frac{pV}{mT} \tag{3.9}$$

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:

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

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[†379][†380].

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.

[†376] 本資料では, 用語 “次元” と “単位” は, ほぼ同義とする.

[†377] [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.

[†378] [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, それそ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.

[†379] [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にも気を配り, 神経をすり減らす困難がある.

[†380] 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簡単化する**ことが (とくに熱力学においては) 重要なのである.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

§ 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[†381][†382]．そこで，

$$p\underbrace{V}_{\text{不便}} = mRT \tag{3.7}$$

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))，

$$pv = RT \tag{3.11}$$

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

$$p = R\rho T \tag{3.12}$$

とかける[†383]．両式 (3.11)(3.12) 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[†384]，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[†385]．

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[†386]．

[†381] [§ 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)．

[†382] [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．

[†383] [数学] むしろ，$p = \rho RT$ と書くことの方が多いが，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．

[†384] [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．

[†385] [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 (熱力学 II)．

[†386] [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の関係**に立ち戻るだけで

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

§ 3.4　モルベースと質量ベースの気体定数

ここまで述べれば, 諸君は「高校の物理や化学では, **モル数 (物質量) を使ったではないか. 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[†387].

§ 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

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

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,

$$pV = nR_0T \tag{3.14}$$

とも書き直せる. ここに, n [mol] はモル数 (物質量) 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[†388][†389].

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[†390][†391]:

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

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.

[†387] **[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.

[†388] [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.

[†389] [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.

[†390] [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.

[†391] [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**.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

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**[†392]. 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[†393]. 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[†394][†395][†396].

(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[†397]. 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.

[†392] [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.

[†393] [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.

[†394] [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.

[†395] [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**.

[†396] [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.

[†397] [用語] これを開いた系といい, 熱力学 II 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 I 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.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

(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[†398], 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[†399].

質量 m [kg], モル数 n [mol], 分子量 M [g/mol] の間には[†400][†401]

$$m = nM \tag{3.16}$$

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

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

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:

$$R = \frac{R_0}{M} \tag{3.18}$$

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

[†398] [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.

[†399] [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.

[†400] [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.

[†401] [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. 10^3 を掛ければよいだけとはいえ, 具体的な数値を代入する際には注意を要する.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

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[†402]. 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[†403][†404].

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[†405].

§ 3.5 練習問題[†406]

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[†407]. 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[†408].

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[†409].

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 $M = 29\,\mathrm{g/mol}$ とし, モルベースの気体定数 (一般気体定数) の値は (3.15)[†410] を用いよ.

[†402] [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.

[†403] [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.

[†404] [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.

[†405] [注意] 実際に具体的な数値を代入するときには注意せよ.

[†406] **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.

[†407] 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.

[†408] 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).

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

[†410] [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.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

2) 圧力 $p = 0.1013$ MPa, 温度 $T = 25\,°\mathrm{C}$ において, 容積 $V = 250\,\mathrm{m}^3$ を占める空気の質量 m を求めよ[†411].

問題 17. 内容量 $V_1 = 47\,\ell$ の高圧酸素容器内において[†412], 圧力 $p_1 = 14.7$ MPa, 温度 $T_1 = 20\,°\mathrm{C}$ 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 $M = 32\,\mathrm{g/mol}$ 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 $p_2 = 101.3$ kPa, 温度が $T_2 = 35\,°\mathrm{C}$ 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[†413], 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[†414]. 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[†415].

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.

[†411] [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 2B411 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.

[†412] [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.

[†413] 摩擦がないことを意味する.

[†414] 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.

[†415] **問題文に書かれていない仮定を持ち込んではならない.**

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

という 2 通りの独立な過程を考え, 両過程を比較する[†416].

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[†417].

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.

[†416] 過程 A の後に過程 B を行うという**意味ではない**.

[†417] [解] (過程 A) Q. (過程 B) $Q - p_0 \Delta V$.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

§ 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[†418].

本節で熱力学 I の道具のほぼ全てが出揃う[†419]. 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[†420].

§ 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)[†421]:

$$\mathrm{d}'Q \underbrace{= \mathrm{d}U + p\,\mathrm{d}V}_{\text{内部エネルギー表現}} \underbrace{= \mathrm{d}H - V\mathrm{d}p}_{\text{エンタルピー表現}} \tag{2.35}$$

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[†422][†423]. 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

$$\mathrm{d}'Q|_{p=\mathrm{const.}} = \mathrm{d}H \tag{2.36}$$

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

[†419] [指針] **熱力学 II 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 (熱力学 II) 程度しかない. そして, これらの状態量は全く新しい状態量ではなくて, 既出の記号を用いて定義される. **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.**

[†420] そのために, 本日 (4/26/2019) 配布した「重要数式のまとめ」を手元に置いて, 整理に努めることが望ましい.

[†421] **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 ± 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.

[†422] ここにも, 熱力学の「自由度の高さ」が象徴されている.

[†423] [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.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

が得られたし, 定容過程ならば次式が得られた[†424]:

$$\mathrm{d}'Q|_{V=\mathrm{const.}} = \mathrm{d}U \tag{2.38}$$

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[†425].

以下では, 系の質量 m は一定であるとする[†426].

§ 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[†427][†428]. 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[†429].

われわれは, 経験的に, 系に入る熱量 $\mathrm{d}'Q$ が大きいほど, 系の温度変化 $\mathrm{d}T$ も大きくなることを知っている[†430][†431]. 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[†432]

$$\mathrm{d}'Q \propto \mathrm{d}T \tag{4.1}$$

と数式で表現できる[†433]. 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**

[†424] [記号] 以後, 添え字の $V = \mathrm{const.}$ を単に V とかく.

[†425] 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.

[†426] [もっといえば] 熱力学 I の (ほぼ) 全てでは, 質量は定数と仮定する.

[†427] [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.

[†428] [補足] 理想気体の定義 (§ 3.1) に, 熱容量や比熱が定数であることを課さない書物もあるので注意を要する. 熱容量の定義にも, 書物ごとに軽微な差異が見受けられる. 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.

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

[†430] [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.

[†431] [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.

[†432] [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**.

[†433] [記号] $A \propto B$ とは, A が B に比例することを意味する.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

の度合」を定義すべきという発想に至る:

$$\mathrm{d}'Q \underbrace{\equiv}_{C\ \text{定義}} C\mathrm{d}T \tag{4.2}$$

この **“比例定数”** C [J/K] **こそが熱容量**の定義である[†434][†435]. この定義 (4.2) は理想気体に限定される[†436]. 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[†437]. ここで, **入熱** $\mathrm{d}'Q$ **よりも温度変化** $\mathrm{d}T$ **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[†438].

§ 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:

$$\mathrm{d}'Q|_P \underbrace{=}_{\text{保存 (2.36)}} \mathrm{d}H \underbrace{\equiv}_{\text{経験 }(C_P\text{定義})} C_P\mathrm{d}T \tag{4.3}$$

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[†439]. 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**

[†434] [発展] 式 (4.2) を $C \equiv \mathrm{d}'Q/\mathrm{d}T$ 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** $\mathrm{d}'Q$ **や 分母** $\mathrm{d}T$ **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**.

[†435] [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)

$$F = kx \quad \Longleftrightarrow \quad k \equiv F/x$$

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.

[†436] [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, 諸君がしっくりこなさを感じているとしても, 熱容量の一般論 (熱力学 II) の中で解消されるからである. 一般論も具体例もともに重要なのである. なお, 一般には, **熱容量は変数**である.

[†437] 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.

[†438] 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.

[†439] [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**.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

は理想気体に限定される (確かめよ)[†440].

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[†441]. すると

$$\underbrace{Q_{1\to 2} = \Delta H = C_P \Delta T}_{\text{わかりにくい} \Longleftarrow \text{わかりやすい}} \tag{4.4}$$

と計算できる. ここに, $\Delta H = H_2 - H_1$, $\Delta T = T_2 - T_1$ である[†442]. 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[†443].

「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[†444]. 「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 $Q_{1\to 2}$ 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[†445], 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[†446].

[†440] [補足] もちろん, (4.3) のようにひとまとめにしなくとも, $\mathrm{d}'Q|_P = \mathrm{d}H$ および $\mathrm{d}H \equiv C_P \mathrm{d}T$ 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).

[†441] **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いては, 工学応用など望むべくもないだろう.

[†442] **[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 $\displaystyle\int_2^1$ 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**.

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

[†444] [重要] 熱力学 II の最後まで重要なポイントとなる. **多数の記号をいかにわかりやすく論理立てて整理するかこそが熱力学**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.

[†445] [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.

[†446] [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

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

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:

$$\mathrm{d}H = C_P \mathrm{d}T, \quad \Delta H = C_P \Delta T, \quad H_2 = H_1 + C_P(T_2 - T_1) \tag{4.5}$$

§ 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,

$$\mathrm{d}'Q|_V = \mathrm{d}U \equiv C_V \mathrm{d}T \tag{4.6}$$

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:

$$Q_{1\to 2} = \Delta U = C_V \Delta T \tag{4.7}$$

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[†447].

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[†448].

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.

[†447] [重要] 第一法則と無関係と思っていたり, 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.

[†448] [試験] 資料にはこのような考察の問も付記しているが, 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.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

§ 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[†449]. 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,

$$\mathrm{d}'q = c\,\mathrm{d}T \tag{4.8}$$

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] の間につぎの関係がある[†450]:

$$q = \frac{Q}{m}, \quad c = \frac{C}{m} \tag{4.9}$$

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,

$$\mathrm{d}u = \mathrm{d}'q - p\,\mathrm{d}v \tag{4.10}$$

と与えられる[†451]. ここに, 比内部エネルギー (単位質量あたりの内部エネルギー) u [J/kg], 比容積 (単位質量あたりの容積) v [m^3/kg], 単位質量あたりの入熱 q [J/kg] は

$$u = \frac{U}{m}, \quad v = \frac{V}{m}, \quad q = \frac{Q}{m} \tag{4.11}$$

[†449] [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.

[†450] [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.

[†451] [誤答] 準静的仕事 $p\mathrm{d}V$ を m でわるとき, $(p/m)\mathrm{d}V$ 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. $p\mathrm{d}(V/m) = p\mathrm{d}v$ 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.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

で定義される[†452]. 質量で割ることで, **比内部エネルギー** u **も, 比容積** v **も**[†453]**, 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):

$$\mathrm{d}'q|_V = \mathrm{d}u \tag{4.12}$$

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

$$\mathrm{d}'q|_V = c_V \mathrm{d}T \tag{4.13}$$

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[†454]:

$$\int_1^2 \mathrm{d}'q|_V = \int_1^2 \mathrm{d}u = \int_1^2 c_V \mathrm{d}T \quad \Longrightarrow \quad q_{1\to 2} = \Delta u = c_V \Delta T \tag{4.14}$$

せっかくであるので, 少々書き換えておこう[†455]:

$$u_2 = u_1 + q_{1\to 2} = u_1 + c_V(T_2 - T_1) \tag{4.15}$$

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[†456]] (4.7) を質量 m でわる[†457]. その後に,

$$q = \frac{Q}{m}, \quad u = \frac{U}{m}, \quad c_V = \frac{C_V}{m} \tag{4.16}$$

[†452] [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, 等号で結ばれえないからである.

[†453] 密度 $\rho = 1/v\,[\mathrm{kg/m^3}]$ もである.

[†454] [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.

[†455] **[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.

[†456] (i) の解答は, 本項で述べたそのままである.

[†457] [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.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

を導入すれば[†458], 速やかに題意をうる[†459].

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:

$$\mathrm{d}h = c_P \mathrm{d}T \tag{4.17}$$

(iii) 有限の温度変化 $\varDelta T\,(= T_2 - T_1)$ から, 有限のエンタルピー変化 $\varDelta h\,(= h_2 - h_1)$, および, 理想気体の単位質量あたりの (有限の) 入熱 $q_{1\to 2}$ を求めるための次式も導け[†460]:

$$q_{1\to 2} = \varDelta h = c_P \varDelta T \tag{4.18}$$

§ 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 $\mathrm{d}T\,(\neq 0)$ で割って[†461], 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[†462]:

$$C_P = \frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}T}, \quad C_V = \frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}T} \tag{4.20}$$

(4.20) にしたがって, 理想気体の C_P と C_V の差をとる:

$$\begin{aligned} C_P - C_V &\underbrace{=}_{\text{第一法則}} \frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}T} - \frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}T} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}(H - U) \\ &\underbrace{=}_{H\text{ の定義}} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T} pV \underbrace{=}_{\text{状態方程式}} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T} mRT = mR \end{aligned} \tag{4.21}$$

[†458] [誤答] $c_V \varDelta T$ 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.

[†459] [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): $\mathrm{d}u = c_V \mathrm{d}T$ および $\mathrm{d}h = c_P \mathrm{d}T$.

[†460] [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.

[†461] [発展] 除算は, 1 変数関数だから形式的に許されるのである. 多変数関数すなわち偏微分記号の場合には, 割り算は明らかな誤りである. 熱力学 II で詳述するが, この間違いは極めて多いので, 予め注意しておきたい.

[†462] [発展 (熱力学 II)] 理想気体に限らない, 一般的な定容熱容量と定圧熱容量は, 次式で与えられる:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V=\text{const.}}, \quad C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p=\text{const.}} \tag{4.19}$$

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

1 つ目の等号の根拠は, **熱力学第一法則に他ならない**[†463]. 3 つ目の等号 (2 行目) の根拠はエンタルピーの定義 (2.25) による[†464]. 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[†465]. 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 I においては数少ない, 覚える価値がある式に属する[†466].

問題 23. 理想気体の準静的過程の第一法則から出発して[†467], (4.21) を導け[†468].

問題 24. (4.21) の結果に頼ることなく[†469], 定圧比熱と定容比熱の差をとって,

$$c_P - c_V = R \tag{4.22}$$

を導け. 本資料では, これを**「比熱差の式」**とよぶ[†470]. 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[†471].

[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

[†463] [**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.

[†464] [**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.

[†465] [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).

[†466] 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, 熱力学 II の最後まで, 極めて強力かつ有用な道具となるからである. 高校物理でも “似たような式” を学んだことが思い起こされることからわかるように, 一般常識にも属する.

[†467] [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.

[†468] [復習] 現時点で, 準静的過程の微小仕事 $\mathrm{d}'W = p\,\mathrm{d}V$ 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.

[†469] (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.

[†470] [用語] Mayer (マイヤー) の式とよばれることもあるが (熱力学 II), そこまでは頻用されない. おそらくは, **「比熱の差は気体定数」**なる意味の簡潔さゆえに, 用語を作るまでもないからではなかろうか (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.

[†471] [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.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

か. 確かめよ)[†472].

§ 4.4　比熱比 κ

比熱比 (ratio of specific heats[†473]) κ とは[†474], 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**)[†475][†476]:

$$\kappa \equiv \frac{c_P}{c_V} \tag{4.23}$$

§ 4.4.1　理想気体の比熱比

理想気体の比熱差の式 (4.22) を眺める. R も c_P も c_V も, 全て正値だから,

$$c_P = c_V + R \quad \Longrightarrow \quad c_P > c_V \tag{4.24}$$

がわかる[†477]. 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**[†478]:

$$\kappa \equiv \frac{c_P}{c_V} \underbrace{=}_{\text{第一法則?}} \frac{c_V + R}{c_V} = 1 + \frac{R}{c_V} > 1 \tag{4.25}$$

そもそも, (4.22) は第一法則に基礎をおくものであった. その意味で, **(4.22) 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**[†479].

[†472] [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.

[†473] [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.

[†474] [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.

[†475] [ここまでは] 単なる定義ゆえに, 理想気体に限らない.

[†476] [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.

[†477] 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).

[†478] 決して, 1“以上”ではない (理由を考えよ).

[†479] [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.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

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 (4.22) に, 比熱比の定義 $c_P = \kappa c_V$ を代入すると,

$$\kappa c_V - c_V = c_V(\kappa - 1) = R \tag{4.26}$$

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[†480][†481]:

$$c_V = \frac{R}{\kappa - 1}, \quad c_P = \kappa c_V = \frac{\kappa R}{\kappa - 1} \tag{4.28}$$

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[†482]. 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.

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[†483], 測ることも容易とはいえない[†484]. 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**[†485].

[†480] [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.

[†481] [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:

$$C_V = \frac{mR}{\kappa - 1}, \quad C_P = \frac{m\kappa R}{\kappa - 1} \tag{4.27}$$

[†482] [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:

$$c_V = \frac{R_0}{M(\kappa - 1)}, \quad c_P = \frac{\kappa R_0}{M(\kappa - 1)} \tag{4.29}$$

[†483] **[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).

[†484] [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.

[†485] [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.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

問題 26. (4.28) を導け. 比熱差の式 (4.22) を既知としてよい[†486].

§ 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. むろん, 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 (とくに熱力学 II 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[†487].

熱力学第一法則を使うという大原則さえ忘れなければ, あとの道具は小手先の手段に過ぎず, 解法も諸君の頭上に自ずと生成されるだろう.

問題 27. 圧力 p, 絶対温度 T, 定容比熱 c_V, 質量 m の**理想気体**を考える. 容積を一定に保ちながら, Q の熱量を**準静的に**加えた. 過程が終わった後の温度および圧力をそれぞれ求めよ. 過程の前後で, 温度と圧力はそれぞれ増加するか減少するかも答えよ. [ヒントは脚注][†488]

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

[†486] [指針] ここで振り返るべきことは, **比熱差の式 (4.22) までもが, 熱力学第一法則を出発点においている**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ない**ことに, 自ずと気づけるだろう.

[†487] [指針] 暗記を要求していないのだから, 何を使うべきかは, もはや, 自身で見抜けるはずである.

[†488] 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.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

と, 容積が 2 倍となった[†489][†490]. 空気の定圧比熱を 1007 J/(kg · K), 質量ベース気体定数を 287 J/(kg · K) とする.

1) 加熱後の絶対温度を求めよ.

2) 空気に加えられた熱量を求めよ.

3) 空気の定容比熱を計算せよ.

4) 内部エネルギーの変化を求めよ. 増加するか, 減少するかもあわせて答えよ[†491].

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→B→C→D→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[†492][†493].

1) p–V 線図にサイクルの概形を描け.

2) 過程 A→B, B→C, C→D, D→A で, 系が外界にした準静的仕事をそれぞれ求めよ.

[†489] **[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.

[†490] [接頭辞] $\mathrm{k} = 10^3$, $\mathrm{M} = 10^6$ である.

[†491] 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.

[†492] 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.

[†493] [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かめよ. 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.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

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][†494].

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**[†495]T_0 のまま準静的に膨張する. 過程 1→2 において, 気体が外界からもらった熱 $Q_{1\to2}$ と, 気体が外界へする仕事 $W_{1\to2}$ は等しく

$$Q_{1\to2} = W_{1\to2} = mRT_0 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = mRT_0 \ln\left(\frac{p_1}{p_2}\right) \tag{4.30}$$

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.

$$\mathrm{d}'Q = \frac{p\,c_P}{R}\mathrm{d}V + \frac{V c_V}{R}\mathrm{d}p \tag{4.31}$$

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[†496].

[†494] 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**.

[†495] これを, 等温 (定温) 過程 (isothermal process) とよび, 次節で詳述する.

[†496] 理想気体ならば, $pV = mRT$, $c_P - c_V = R$, $\mathrm{d}U = mc_V\mathrm{d}T$ が成立する.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

§ 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[†497].

§ 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[†498].

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:

$$\mathrm{d}U = \mathrm{d}'Q - p\,\mathrm{d}V \tag{2.30}$$

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,

$$\mathrm{d}T = 0 \quad \Longleftrightarrow \quad T = \mathrm{const.} \tag{5.1}$$

を代入できそうな見通しは立たない[†499].

§ 5.1.1　理想気体の等温過程

理想気体を仮定するならば[†500], 内部エネルギー U は, 定容熱容量 C_V (ある

[†497] [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よいだろう.

[†498] [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.

[†499] 数式 $\mathrm{d}\clubsuit = 0$ 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. 簡単化は, 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.

[†500] [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.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

いは定容比熱 c_V) を用いて

$$\mathrm{d}U = C_V \mathrm{d}T = m c_V \mathrm{d}T \tag{5.2}$$

と書けた (式 (4.6)). いま, (5.1) の等温過程 ($\mathrm{d}T = 0$) を考えるのだから,

$$\mathrm{d}U = 0 \quad (U = \mathrm{const.}) \tag{5.3}$$

をうる[†501]. 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[†502].

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,

$$\mathrm{d}'Q = p\,\mathrm{d}V = \mathrm{d}'W \tag{5.4}$$

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:

$$Q_{1\to 2} = \int_1^2 p\,\mathrm{d}V = W_{1\to 2} \tag{5.5}$$

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 ($\mathrm{d}'Q|_{V=\mathrm{const.}} \equiv C_V \mathrm{d}T$), および, 第一法則 ($\mathrm{d}'Q|_{V=\mathrm{const.}} = \mathrm{d}U$) 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,** $\mathrm{d}'Q|_{V=\mathrm{const.}}$ **など含まないではないか**[†503].

(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,

$$U = f(T) \tag{5.6}$$

[†501] [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.

[†502] [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.

[†503] **[重要 (基礎)]** 同様の意味で, $\mathrm{d}H = C_P \mathrm{d}T$ は定圧過程に限らず適用できる (**確かめよ**).

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

のように書ける[†504][†505]. 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[†506].

(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[†507]. 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 $W_{1\to 2}$ 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のか) にあった. しかし, いまは, すでに理想気体に限定しているのだから, **系の状態を定める理想気体の状態方程式 (3.7) を具体的に課すことができる**:

$$p = \frac{mRT}{V} = f(V,T) \underbrace{= \tilde{f}(V)}_{\text{等温ゆえ}} \tag{5.7}$$

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,

[†504] [発展] (5.6) は Joule の法則とよばれ, 実験的にも確認されている (熱力学 II では理論的に導く).

[†505] (5.6) は, $C_V = \mathrm{d}U/\mathrm{d}T$ からも明らかである. なぜならば, $\mathrm{d}U/\mathrm{d}T = \mathrm{d}U(T)/\mathrm{d}T = C_V(T)$ 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 I の現時点では, 深入りする必要はない.

[†506] **「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, 天下り的に, あるいは, 現象論的 (phenomenological) になることは致し方ない.

[†507] **[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.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

準静的な等温過程において理想気体がする仕事が, 一直線で求められる:

$$W_{1\to 2} = \int_1^2 p\,\mathrm{d}V = \int_1^2 \frac{mRT}{V}\mathrm{d}V = \underbrace{mRT}_{\text{定数}} \int_1^2 \frac{\mathrm{d}V}{V} = mRT[\ln V]_{V_1}^{V_2} = mRT\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \tag{5.8}$$

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[†508].

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[†509]. 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**:

$$W_{1\to 2} = mRT\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = mRT\ln\left(\frac{p_1}{p_2}\right) = p_1V_1\ln\left(\frac{p_1}{p_2}\right) = \cdots \tag{5.9}$$

問題 33. 系が膨張するならば, 系がする仕事は正値である. 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値)** となる. 仕事の表式 (5.8) に基づいて, これらを確かめよ[†510].

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:

$$p = \frac{C}{V} \tag{5.10}$$

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[†511]. ただし, 状態 1 の状態量が既知である場合[†512], 任意定数を $C = p_1V_1$

[†508] [記号] 対数関数 ln の底 (base) は, 10 ではなく, Napier (ネイピア) 数 $e = 2.718...$ 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.

[†509] 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.

[†510] [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.

[†511] [解析学 III] 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 (arbitraty constant) と, 曲線群 (family of curves) の考え方と関連付けるとよい.

[†512] **状態 1 すなわち "変化前" は既知 (定数) とみなす**場合が多い.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

と定めることができたので[†513]

$$p = \frac{p_1 V_1}{V} \tag{5.11}$$

と定めることができる[†514]. 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[†515].

   [解] Boyle の法則より[†516], 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[†517][†518].

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[†519].

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).

[†513] 問題 10 の 3) を復習せよ.

[†514] [解析学 III] (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.

[†515] イメージと数式の両観点から考えることが望ましい.

[†516] [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.

[†517] [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 (実際ほとんどの答案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.

[†518] **[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.

[†519] [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.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

§ 5.2　断熱過程 (adiabatic process)[†520]

外界と系の間で, **熱の授受がない過程**が[†521][†522][†523], 断熱過程であって, 次式で定義される:

$$\mathrm{d}'Q = 0 \quad (\text{積分すると } \underbrace{Q_{1\to 2} = 0}_{\text{定数ではない}}) \tag{5.12}$$

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[†524].

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[†525]. すなわち,

$$\mathrm{d}U = \mathrm{d}'Q - p\,\mathrm{d}V \tag{2.30}$$

(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:

$$\mathrm{d}U = -p\,\mathrm{d}V \tag{5.13}$$

ここまでは, **理想気体に限らない**[†526].

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,

[†520] 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.

[†521] [補足] 系内部の摩擦による熱の発生も無視する.

[†522] [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.

[†523] [工学応用] 大型のトラックや船舶に搭載される (あるいは発電用など), 大型かつ低速回転エンジンの Diesel **(ディーゼル) サイクル**が挙げられる. シリンダ内で, **空気を約 30 atm まで断熱圧縮させて, 空気の温度を 400 から 800 °C まで上昇**させる. この高温高圧の空気中に, 重油 (heavy oil) や軽油 (light oil) などの燃料 (fuel) を噴射すると, **自ずと着火** (ignition) に至り, 燃焼 (combustion) を招くことができる. これは, 空気の圧縮が, 極めて短時間で行われるがゆえに, 熱のやりとりが無視できる (断熱) ほどに速やかな過程であるとイメージして差し支えない. [参考] 小暮陽三, なっとくする演習・熱力学 (講談社, 1997); 山本春樹, 江頭 竜, 工業熱力学入門 (森北出版, 2013). 詳細は, 熱工学 (2 年秋 C) にゆずる.

[†524] [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.

[†525] [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.

[†526] [補足] 本当か. 確かめよ. 何を仮定したか, 仮定しなかったか.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

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→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] $U_2+p_0V_2=U_1+p_0V_1=C$ (C は任意定数). あるいは, $\varDelta U+p_0\varDelta V=0$ (任意定数は, 状態 1 から 2 への変化を与える差分記号 $\varDelta$ 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**[†527]. 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[†528][†529]. したがって, 微分方程式 (5.13) の解に迫るには[†530], 変数を削減

[†527] [解析学 III] 変数分離形の微分方程式, および, 完全形の微分方程式 (完全微分方程式) の復習が望ましい. なお, **熱力学は完全微分方程式に支配される** (熱力学 II).

[†528] **[重要 (数学基礎)]** これは, 微分方程式

$$\mathrm{d}y=z\,\mathrm{d}x \tag{5.14}$$

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,

$$\mathrm{d}y=z(x,y)\mathrm{d}x \tag{5.15}$$

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,

$$\mathrm{d}y=xy\,\mathrm{d}x \tag{5.16}$$

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.

[†529] †528 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.

[†530] [解析学 III] 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.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

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[†531], 左辺の内部エネルギーは,

$$\mathrm{d}U = mc_V \mathrm{d}T \tag{5.2}$$

と書けた[†532][†533]. 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[†534].

いっぽう, 右辺の圧力 p は, 状態方程式より

$$p = \frac{mRT}{V} = p(V, T) \tag{5.18}$$

とかける. これらを, 第一法則 (5.13) に代入すると,

$$c_V \mathrm{d}T = -\frac{RT}{V}\mathrm{d}V \tag{5.19}$$

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[†535].

[†531] [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.

[†532] **[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, $\mathrm{d}'Q|_V$ が含まれていれば, 定容に限定されてしまう (強調済).

[†533] **[考え方・重要]** これを代入すると,

$$mc_V \mathrm{d}T = -p\,\mathrm{d}V \tag{5.17}$$

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**.

[†534] **[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.

[†535] [数学] こう言われて理解できないならば, 解析学 III の全てを総復習せねば致命傷に至るだろう.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

§ 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[†536][†537]:

$$\int_1^2 \frac{\mathrm{d}T}{T} = -\int_1^2 \frac{R}{c_V}\frac{\mathrm{d}V}{V} \tag{5.20}$$

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

$$\ln\frac{T_2}{T_1} + \frac{R}{c_V}\ln\frac{V_2}{V_1} = 0 \tag{5.21}$$

対数関数の諸公式を援用して[†538], 少し変形すると次式をうる:

$$\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{R/c_V} = 0 \tag{5.22}$$

ここで, $c_P - c_V = R$ を思い返して[†539], 指数 R/c_V を便宜上書き換えておく[†540]:

$$\frac{R}{c_V} = \frac{c_P - c_V}{c_V} = \kappa - 1 \tag{5.23}$$

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[†541].

[†536] [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.

[†537] [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 (†536 に関連).

[†538] [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.

[†539] [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.

[†540] [補足] もちろん, 積分前に書き換えてもよい.

[†541] [補足] 逆にいえば, 単にそれだけの理由でしかないので, 別に, κ にまとめなくともよい. 指数が極めて煩雑になることは避けられないが.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

(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[†542]:

$$\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\kappa-1}\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = e^0 = 1 \tag{5.24}$$

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[†543]:

$$\underbrace{T_1V_1^{\kappa-1}}_{\text{状態 1}} \underbrace{=}_{\text{過程 1→2}} \underbrace{T_2V_2^{\kappa-1}}_{\text{状態 2}} = \cdots = TV^{\kappa-1} = \text{const.} \tag{5.25}$$

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[†544]. 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[†545].

さて, 理想気体の状態方程式 $pV = mRT\,(= g(T))$ を代入すれば[†546], 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:

$$TV^{\kappa-1} = \text{const.} \tag{5.26}$$

(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:

$$T^{\kappa}p^{1-\kappa} = \text{const.} \tag{5.27}$$

(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

[†542] [用語] Poisson (ポアソン) の状態方程式とよばれることもある.

[†543] 最左辺は, (5.24) 右辺の 1 に状態量 1 を掛けただけである.

[†544] **[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てはならない. **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りない物理的解釈**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.

[†545] 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, 計算ミスを避けづらいので, 自身のやりやすい方法で導くべきである.
[さらに] 定積分ではなく, 不定積分でもよい. 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.

[†546] [補足] あるいは, Boyle–Charles の法則 $pV/T = \text{const.}$ を代入してもよい.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

る[†547][†548]:

$$pV^{\kappa} = \text{const.} \tag{5.30}$$

(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[†549]:

$$\text{つまり}, \ \frac{pV}{T} = \text{const. が}, \ pV^{\kappa} = \text{const. に簡単化された.}$$

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.

[†547] 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

$$pV = \text{const.} = p_1V_1 = p_2V_2 = \cdots \tag{5.28}$$

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:

$$pV^{\kappa} = \text{const.} = p_1V_1^{\kappa} = p_2V_2^{\kappa} = \cdots \tag{5.29}$$

[†548] mR を使わずとも (すなわち状態方程式を使わずとも), $T = pV \times$ (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.

[†549] [解析学 I, II] 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.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

§ 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[†550].

ここからの計算はやや煩雑である[†551]. 第一法則 (5.13) を積分して[†552],

$$W_{1\to 2} = -\Delta U = U_1 - U_2 \tag{5.31}$$

をうるが[†553], その一方で, $W_{1\to 2}$ は準静的仕事なのだから

$$W_{1\to 2} = \int_1^2 p\,\mathrm{d}V \tag{5.33}$$

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[†554].

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 $W_{1\to 2}$ は等しかった**[†555][†556]. 準静的仕事 $W_{1\to 2}$ 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[†557], 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

[†550] 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.

[†551] [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.

[†552] [復習] そもそも, なぜ積分するのであったかを振り返る. **数学的基礎が確立している微分形で議論しておき, 最後に積分することで, 応用上有用な有限量を作る戦略**であった.

[†553] [復習 (基礎)] 念のため, 右辺の諸表現を補足しておく:

$$-\Delta U = -(U_2 - U_1) = -\int_1^2 \mathrm{d}U = \int_2^1 \mathrm{d}U \tag{5.32}$$

[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.

[†554] 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.

[†555] [注意] 負号に注意せよ. する仕事とされる仕事も区別せよ.

[†556] [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).

[†557] 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).

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

から, **代数的に**計算する:

$$W_{1\to 2} = U_1 - U_2 = mc_V(T_1 - T_2) = \frac{c_V}{R}(p_1V_1 - p_2V_2) = \frac{1}{\kappa - 1}(p_1V_1 - p_2V_2) \tag{5.34}$$

ここで一休止する. 2 つ目の等号は, 理想気体ならではの内部エネルギーの状態方程式 (5.2) に頼った[†558]. 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[†559]. 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[†560]:

$$W_{1\to 2} = \underbrace{\frac{p_1V_1}{\kappa - 1}\left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\kappa-1}\right]}_{\text{容積表現}} = \underbrace{\frac{p_1V_1}{\kappa - 1}\left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right)}_{\text{温度表現}} = \underbrace{\frac{p_1V_1}{\kappa - 1}\left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{(\kappa-1)/\kappa}\right]}_{\text{圧力表現}} \tag{5.35}$$

「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[†561], 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[†562]. (5.35) の 3 表現は, すぐさま変形できるので[†563], 網羅的に記憶する必要はない.

[†558] [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.

[†559] [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, **いくつもの解法と逃げ道があるのが, 熱力学の特長**なのである.

[†560] 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と見やすい): $\dfrac{p_1V_1}{\kappa - 1}\left[1 - \left(\dfrac{V_2}{V_1}\right)^{1-\kappa}\right]$

[†561] [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.

[†562] [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.

[†563] 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.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

(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**[†564]. **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[†565].
[**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,

$$W_{1\to 2} = \int_1^2 p\,\mathrm{d}V = \underbrace{\int_1^2 \frac{mRT}{V}\mathrm{d}V = \int_1^2 p(V,T)\mathrm{d}V = \cdots}_{\text{積分不可能!!}} \tag{5.36}$$

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[†566].
[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[†567]:

$$pV^\kappa = p_1 V_1^\kappa\,(= \text{const.}) \tag{5.37}$$

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:

$$\begin{aligned} W_{1\to 2} &= \int_1^2 p\,\mathrm{d}V = \int_1^2 p(V)\mathrm{d}V = \int_1^2 p_1 V_1^\kappa V^{-\kappa}\mathrm{d}V = p_1 V_1^\kappa \int_1^2 V^{-\kappa}\mathrm{d}V \\ &= \frac{p_1 V_1^\kappa}{1-\kappa}[V^{1-\kappa}]_{V_1}^{V_2} = \frac{p_1 V_1}{1-\kappa}\left[\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{1-\kappa} - 1\right] \end{aligned} \tag{5.38}$$

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).

[†564] 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.

[†565] 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**.

[†566] 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 に依存するかがわからないので, これ以上の計算が不可能なのである.

[†567] 理想気体の状態方程式 (Boyle–Charles の法則) $pV/T = p_1V_1/T_1$ ではなくて, 理想気体の断熱過程の状態方程式 $pV^\kappa = p_1V_1^\kappa$ 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.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

[補足] このように, **別の手法へといくつもの逃げ道が用意されているのが熱力学の特長**である[†568]. 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 $1 \to 2$ 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**, $\Delta U = U_2 - U_1 = -W_{1\to 2}$.

[†568] [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.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

§ 5.3　等温線と断熱線の比較

p–V 線図において[†569], 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[†570]:

$$p(V) = \frac{C}{V} = CV^{-1} \tag{5.39}$$

ここに, C は任意定数であって[†571], 任意の熱平衡状態の状態量を用いて,

$$C = pV = p_1V_1 \underbrace{=}_{\text{過程 } 1\to 2} p_2V_2 = \cdots \tag{5.40}$$

などと書くことが可能である[†572][†573].

[†569] [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る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. むろん, **なぜ縦軸に** p **をとるのか, なぜ横軸に** V **をとるのかの意義と利点を理解した上で覚える**べきである. その意味で, 深い考えもなく, 受動的に縦軸に p を, 横軸に V をとっているだけの者がいるならば, それは V–p 線図を描いている者と同レベルであって, p–V 線図の意義を見直すべきである.

[†570] [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.

[†571] 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).

[†572] 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.

[†573] [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.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

いっぽう, 傾きは[†574], 以下のように計算される:

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}V} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}V}CV^{-1} = \underbrace{-CV^{-2} =}_{C=pV\text{ を代入}} -\frac{p}{V} \tag{5.41}$$

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[†575].

§ 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,

$$p(V) = \frac{D}{V^\kappa} = DV^{-\kappa} \tag{5.42}$$

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**[†576],

$$D = pV^\kappa = p_1V_1^\kappa = p_2V_2^\kappa = \cdots \tag{5.43}$$

とかけるがゆえに, 断熱線の傾きは次のように導かれる:

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}V} = -D\kappa V^{-\kappa-1} = -pV^\kappa\kappa V^{-\kappa-1} = -\frac{\kappa p}{V} \tag{5.44}$$

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).

注意すべきは, 圧力 p も容積 V も, もちろん正値であるが, **傾き $\mathrm{d}p/\mathrm{d}V$ 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

[†574] [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 $\mathrm{d}y/\mathrm{d}x = 2x$ 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でよいのだが, たとえば, $y = x$ の場合には, たまたま, $\mathrm{d}y/\mathrm{d}x = y/x = 1$ と等しくなってしまうので, 注意を要する.

[†575] 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.

[†576] **[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.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

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[†577],

$$\underbrace{\frac{p_0}{V_0}}_{\text{等温}} < \underbrace{\frac{\kappa p_0}{V_0}}_{\text{断熱}} \tag{5.45}$$

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[†578]．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[†579]．

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, 断熱と等温での大小を比較せよ: (i) 状態 2 の圧力 p_2, (ii) 気体がする仕事 $W_{1\to2}$, (iii) 内部エネルギーの変化 $U_2 - U_1$, (iv) 気体への入熱 $Q_{1\to2}$.
[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．
[略解] (i) 等温の方が高圧[†580]．(ii) 等温の方が大きい[†581][†582][†583]．(iii) 等温はゼロ．断熱は減少 ($U_1 > U_2$) する[†584]．(iv) 断熱はゼロ．等温は, する仕事と同じだけの熱

[†577] 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．

[†578] [復習] $\kappa > 1$ に対する意識がまだ浅いかもしれないが, **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)．

[†579] この事実を, 次節以降, Carnot サイクル (§ 7) や理論最大熱効率を学ぶ上で, すぐさま活用する．

[†580] p–V 線図に, 等温線と断熱線を描き, 傾きに着目する．比熱比の性質 $\kappa > 1$ を思い返す．

[†581] 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”．

[†582] **[重要]** 同じ容積を膨張させたいときに, 等温よりも**断熱的に膨張させる方が仕事が少なくて済むことは, エネルギーの損失を減らす (エネルギーを有効に使う) という意味において, 応用上極めて重要な性質**である．実際に, Carnot サイクル (§ 7) において, 早速この性質が多用される．

[†583] [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．

[†584] [等温] 幾度となく現れた, 理想気体の等温過程の第一法則 $\mathrm{d}U = C_V \mathrm{d}T$ 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．

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

を外界から受け取る[†585].

§ 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

$$\mathrm{d}'Q = C\mathrm{d}T \tag{5.46}$$

において, 等温過程の定義式 $\mathrm{d}T = 0$ を代入すると, 右辺がゼロとなるがゆえに,

$$\mathrm{d}'Q = 0 \tag{5.47}$$

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.

[†585] **[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.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

§ 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[†586]. 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[†587], 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[†588], 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[†589] .

[†586] 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.

[†587] 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.

[†588] [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.

[†589] [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).

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

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[†590].

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[†591][†592][†593].

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[†594][†595][†596].

§ 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[†597] ——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**[†598]．本節では, いきなり第

[†590] 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.

[†591] 人為的にエネルギーの供給でもない限り不可能である.

[†592] (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.

[†593] **[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.

[†594] [**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.

[†595] [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.

[†596] 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, 熱力学 I の講義のクライマックスまで待っていただくこととなる.

[†597] 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.

[†598] 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.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

二法則をトクトクと説明することは避ける[†599][†600].

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[†601].

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のりは, 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

$$\underbrace{\mathrm{d}'Q}_{\text{不満!!}} = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V \tag{6.1}$$

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 $\mathrm{d}'Q$ 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.

[†599] 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.

[†600] [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」.

[†601] [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.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

§ 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** $\mathrm{d}U$ **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,

$$\mathrm{d}U = mc_V \mathrm{d}T \tag{6.2}$$

と**温度** $\mathrm{d}T$ **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

$$p = \frac{mRT}{V} \tag{6.3}$$

である. (6.2)(6.3) を (6.1) に代入すると, 次式をうる:

$$\mathrm{d}'Q = mc_V \mathrm{d}T + mRT\frac{\mathrm{d}V}{V} \tag{6.4}$$

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[†602]. 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[†603],

$$\frac{\mathrm{d}'Q}{T} = mc_V\frac{\mathrm{d}T}{T} + mR\frac{\mathrm{d}V}{V} \tag{6.7}$$

[†602] **[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. **積分可能なわけがない**.

$$\int \frac{T}{V}\mathrm{d}V \tag{6.5}$$

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がわからないではないか. はたまた, $\mathrm{d}V$ と $\mathrm{d}T$ 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,

$$\int \frac{T}{V}\mathrm{d}V = \int \frac{pV}{mR}\frac{\mathrm{d}V}{V} = \frac{1}{mR}\int p\mathrm{d}V = ?? \tag{6.6}$$

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.

[†603] **[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.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

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:

$$mc_V \ln \frac{T_2}{T_1} + mR \ln \frac{V_2}{V_1} \tag{6.8}$$

§ 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**と感じ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

$$\frac{\mathrm{d}'Q}{T} \tag{6.9}$$

は, ある状態量の微分でかけねばならない[†604].

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 $\mathrm{d}S$ 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[†605][†606]:

可逆過程のエントロピー S の定義 (理想気体に限らない)

$$\mathrm{d}S \equiv \frac{\mathrm{d}'Q}{T} \tag{6.12}$$

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,

[†604] 奇妙と感じ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.

[†605] [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 (元通りに戻すことができる)** 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:

$$\mathrm{d}S > \frac{\mathrm{d}'Q}{T} \tag{6.10}$$

[†606] [注意] 以下のような**致命的な誤記**が見受けられる:

$$\mathrm{d}S = \frac{\mathrm{d}'Q}{\mathrm{d}T} \tag{6.11}$$

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.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

$\mathrm{d}'Q/T$ を $\mathrm{d}S$ とおくことには何の問題もないからである[†607]. 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[†608].

§ 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

$$\int_1^2 \frac{\mathrm{d}'Q}{T} = \int_1^2 \mathrm{d}S = [S]_1^2 = S_2 - S_1 = \Delta S \tag{6.13}$$

をうる. ΔS を, エントロピー "の変化" という[†609].

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

[†607] 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.

[†608] 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.

[†609] [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 $\mathrm{d}'Q/T$ を "有限" の区間で積分**しているからである.

[例] 微小量 $\mathrm{d}x$ を, 有限の区間 $1 \le x \le 3$ で定積分した結果は, $\displaystyle\int_1^3 \mathrm{d}x = 2$ という有限量となる.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

義することができる[†610][†611]:

$$s \equiv \frac{S}{m} \quad [\mathrm{J}/(\mathrm{kg}\cdot\mathrm{K})] \tag{6.14}$$

§ 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 (6.13) について, 2 つの特殊な例を考えよう[†612].

(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

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\mathrm{d}'Q}{T_0} = \frac{1}{T_0}\int_1^2 \mathrm{d}'Q = \frac{Q_{1\to 2}}{T_0} \tag{6.15}$$

と書ける. したがって, 系への入熱 $Q_{1\to 2}$ 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[†613].

(ii) **"可逆"**断熱過程ならば[†614], $\mathrm{d}'Q = 0$ であるがゆえに, $\mathrm{d}S = 0$ がしたがう. すなわち, **エントロピーは一定**である[†615]:

$$\Delta S = 0 \quad \Longleftrightarrow \quad S_1 = S_2 = \mathrm{const.} \tag{6.16}$$

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.

[†610] 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.

[†611] 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.

[†612] この 2 例も, もちろん, **理想気体に限定されない**.

[†613] [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.

[†614] [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).

[†615] [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).

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

§ 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[†616]. 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[†617]. 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[†618].

§ 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[†619]:

$$\mathrm{d}s \underbrace{\equiv}_{\text{定義}} \frac{\mathrm{d}'q}{T} \underbrace{=}_{\text{第一法則}} \frac{\mathrm{d}u}{T} + \frac{p\mathrm{d}v}{T} \underbrace{=}_{\text{理想気体}} c_V \frac{\mathrm{d}T}{T} + R\frac{\mathrm{d}v}{v} \tag{6.17}$$

したがって,

$$\mathrm{d}s = c_V \frac{\mathrm{d}T}{T} + R\frac{\mathrm{d}v}{v} \tag{6.18}$$

であり, これを熱平衡状態 1 から 2 まで定積分すれば[†620]

$$\varDelta s = s_2 - s_1 = c_V \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + R\ln\left(\frac{v_2}{v_1}\right) \tag{6.19}$$

ここに, $\varDelta s = s_2 - s_1$ である[†621].

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.

[†616] **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.

[†617] 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) が体現している.

[†618] 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.

[†619] 単位質量当たりの表式をまとめておく —— $\mathrm{d}s \equiv \mathrm{d}'q/T$, $\mathrm{d}u = \mathrm{d}'q - p\mathrm{d}v$, $\mathrm{d}u = c_V\mathrm{d}T$, $pv = RT$.

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

[†621] 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, $\varDelta s = s_1 - s_2$ と添え字 1 と 2 を書き間違える者が多いからである.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

§ 6.4.2 (p, v) 表現[†622]

(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,

$$T = \frac{pv}{R} \tag{6.20}$$

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,

$$\mathrm{d}T = \frac{\mathrm{d}(pv)}{R} = \frac{p\mathrm{d}v + v\mathrm{d}p}{R} \tag{6.21}$$

である[†623]. (6.20)(6.21) を (6.18) に代入しよう:

$$\begin{aligned}
\mathrm{d}s &= c_V \frac{p\mathrm{d}v + v\mathrm{d}p}{R}\frac{R}{pv} + R\frac{\mathrm{d}v}{v} \\
&= c_V \left(\frac{\mathrm{d}p}{p} + \frac{\mathrm{d}v}{v}\right) + R\frac{\mathrm{d}v}{v} \\
&= c_V \left(\frac{\mathrm{d}p}{p}\right) + \underbrace{(c_V + R)}_{c_P\ \text{(Mayer)}} \left(\frac{\mathrm{d}v}{v}\right) \\
&= c_V \left(\frac{\mathrm{d}p}{p}\right) + c_P \left(\frac{\mathrm{d}v}{v}\right)
\end{aligned} \tag{6.22}$$

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[†624].

ゆえに, 次式が導かれた:

$$\mathrm{d}s = c_V \frac{\mathrm{d}p}{p} + c_P \frac{\mathrm{d}v}{v} \tag{6.23}$$

そして, 定積分すれば, 次式も直ちにうる:

$$\Delta s = c_V \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) + c_P \ln\left(\frac{v_2}{v_1}\right) \tag{6.24}$$

[†622] 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.

[†623] [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 $\mathrm{d}T(p, v)$ を書きだし, (6.21) との一致を確かめよ.

[†624] 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と, 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.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

§ 6.4.3　(T, p) 表現

問題 44. 次式を導け.

$$\mathrm{d}s = c_P \frac{\mathrm{d}T}{T} - R\frac{\mathrm{d}p}{p} \tag{6.25}$$

$$\varDelta s = c_P \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) - R\ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) \tag{6.26}$$

[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.

$$\mathrm{d}S = C_V \frac{\mathrm{d}T}{T} + mR\frac{\mathrm{d}V}{V} \tag{6.27}$$

$$\mathrm{d}S = C_V \frac{\mathrm{d}p}{p} + C_P\frac{\mathrm{d}V}{V} \tag{6.28}$$

$$\mathrm{d}S = C_P \frac{\mathrm{d}T}{T} - mR\frac{\mathrm{d}p}{p} \tag{6.29}$$

§ 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

$$pv = RT \tag{3.11}$$

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[†625]. しかし, 熱力学の**状態量は無数に存在**する[†626]. 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

[†625] 比容積 v [m^3/kg] ではなくて, 容積 V [m^3] あるいは密度 ρ [kg/m^3] を用いてもよい.

[†626] [発展] とはいえ, 未習の状態量は, もはや, 熱力学 II 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.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

でに整っている. (6.23) の両辺を c_V でわって変形する[†627][†628]:

$$\underbrace{\frac{\varDelta s}{c_V}}_{\text{無次元}} = \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) + \underbrace{\frac{c_P}{c_V}}_{\kappa} \ln\left(\frac{v_2}{v_1}\right) = \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) + \kappa \ln\left(\frac{v_2}{v_1}\right) = \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right)\left(\frac{v_2}{v_1}\right)^{\kappa} \tag{6.30}$$

ゆえに, 対数を取り払う[†629]:

$$\left(\frac{p_2}{p_1}\right)\left(\frac{v_2}{v_1}\right)^{\kappa} = \exp\underbrace{\left(\frac{\varDelta s}{c_V}\right)}_{\text{無次元}} \tag{6.31}$$

両辺に $(v_1/v_2)^{\kappa}$ を掛ければ

$$\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{\kappa} \exp\left(\frac{s_2 - s_1}{c_V}\right) \tag{6.32}$$

をうる. なお, 最後は $\varDelta s = s_2 - s_1$ と書き直した[†630].

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[†631][†632]:

$$\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{\rho_2}{\rho_1}\right)^{\kappa} \exp\left(\frac{s_2 - s_1}{c_V}\right) \tag{6.34}$$

$$\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\kappa} \exp\left(\frac{S_2 - S_1}{C_V}\right) \tag{6.35}$$

[†627] 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.

[†628] [高校数学] 対数関数の基礎公式を用いた—— $\ln A + \ln B = \ln AB$, $\ln A - \ln B = \ln A/B$, $a \ln A = \ln A^a$, $\ln A = C \;\Leftrightarrow\; A = \exp(C)$.

[†629] [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.

[†630] (3.11) にはない添え字がついている煩雑さに不満を覚えるのならば, (6.32) を, たとえば,

$$pv^{\kappa} = C \exp\left(\frac{s - s_0}{c_V}\right) \tag{6.33}$$

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.

[†631] [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).

[†632] [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.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

§ 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 $\mathrm{d}'Q$ は,

$$\mathrm{d}'Q = T\mathrm{d}S \tag{6.36}$$

と表現できる[†633].

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,

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V \tag{6.37}$$

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, (6.36) 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[†634].

[†633] [注意 1] (6.36) 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.

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

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

(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[†635][†636][†637]. すると, 残った変数はエントロピー S だけである[†638]. この変化 $\mathrm{d}S$ 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, $\mathrm{d}S$ は $\mathrm{d}V$ 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[†639]:

$$\mathrm{d}'W = p\mathrm{d}V \tag{6.38}$$

$$\mathrm{d}'Q = T\mathrm{d}S \tag{6.39}$$

仕事は, 圧力 (強度) p と体積 (示量) 微小変化 $\mathrm{d}V$ 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 $\mathrm{d}S$ の積である[†640]. 結局, **エントロピーさえ穴埋めができればよい**のである[†641][†642].

[†635] 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.

[†636] [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 $-20°\mathrm{C}$ でアイスクリームを冷やしている ($-20 \sim -25°\mathrm{C}$ 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.

[†637] [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.

[†638] 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.

[†639] **[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.

[†640] (6.36) 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) $\mathrm{d}'Q$ は不完全微分ゆえに扱いにくいが, そのわかりにくさを, エントロピー (右辺) $T\mathrm{d}S$ 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 $\mathrm{d}'Q$ もエントロピー $\mathrm{d}S$ 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.

[†641] $\mathrm{d}'Q = T\mathrm{d}\clubsuit$ 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 1 K の上昇あるいは低下のために要する熱の量といえる.

[†642] 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

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

強度変数は “能力” で, 示量変数は “努力” と例えておこう[†643].

§ 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

$$\mathrm{d}'Q = T\mathrm{d}S \tag{6.40}$$

をうる. 熱平衡状態 1 から 2 まで定積分すると,

$$Q_{1\to 2} = \int_1^2 T\mathrm{d}S \tag{6.41}$$

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[†644], 熱を幾何学的に計算そして理解することが可能である[†645].

問題 47. 温度が T_0 の等温過程 1→2 を考える. 入熱 $Q_{1\to 2}$ 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:

$$Q_{1\to 2} = \int_1^2 T_0\mathrm{d}S = T_0\int_1^2 \mathrm{d}S = T_0[S]_1^2 = T_0(S_2 - S_1) \tag{6.42}$$

[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[†646].

優先しており, 厳密な説明とはいえない. $\mathrm{d}'W = p\mathrm{d}V$ 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「$\mathrm{d}'Q$ と T から無理やり $\mathrm{d}S$ を引っ張り出す」とイメージしてほしい.

[†643] [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.

[†644] [用語] 温度・エントロピー線図ということもある.

[†645] [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.

[†646] 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.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

§ 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[†647]. 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[†648].

§ 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, **始点と終点が同じ曲線 (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[†649]. **始点と終点が同じならば, 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)[†650][†651]:

$$\Delta_C f = 0 \qquad (f_{\text{始点}} = f_{\text{終点}}, \quad \text{始点} = \text{終点}) \tag{7.1}$$

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上においては, 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,

---

[†647] 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.

[†648] 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.

[†649] 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 は何であってもよい.

[†650] **[注意]** これを微分形で $\mathrm{d}f = 0$ 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 $\mathrm{d}f$ 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.

[†651] 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.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

$\cdots$ においては, 状態量は異なる値をとる[†652]:

$$f_1 \neq f_2 \neq f_3 \neq \cdots \tag{7.2}$$

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[†653].

§ 7.2 周回積分

サイクル全体を考えるとき, 任意の状態量 f の変化はゼロである[†654]. 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[†655]:

$$\oint \mathrm{d}f = 0 \tag{7.3}$$

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[†656][†657].

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[†658]:

$$\mathrm{d}U = \mathrm{d}'Q - \mathrm{d}'W \quad \Longrightarrow \quad \oint \mathrm{d}U = \oint \mathrm{d}'Q - \oint \mathrm{d}'W \tag{7.4}$$

[†652] [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.

[†653] [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. **たとえ始点と終点が同じであっても, 明らかに仕事をしている**ことが経験的にわかる.

[†654] 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.

[†655] [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 $\Delta_{1\to2\to3\to4\to1}$ 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.

[†656] [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.

[†657] 周回積分の記号 $\oint$ を以後多用するので, 慣れておくこと.

[†658] 準静的とは書いていないので, $p\mathrm{d}V$ 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.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

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,

$$\oint \mathrm{d}'Q = \oint \mathrm{d}'W \tag{7.5}$$

をうる. 積分を実行すると, 次式をうる:

$$Q_{1\to2\to3\to4\to1} = W_{1\to2\to3\to4\to1} \tag{7.6}$$

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

$$\text{真面目度} = \frac{\text{出力}}{\text{入力}} = \frac{30}{100} \tag{7.7}$$

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**[†659].

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[†660][†661]. 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.

[†659] [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.

[†660] 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).

[†661] [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, 電気的なエネルギーには立ち入らない.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

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[†662]. 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[†663][†664]. 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[†665]:

$$\eta \equiv \frac{W}{Q_H} \tag{7.8}$$

さて, **サイクル "全体"について**, 熱力学第一法則を立てよう[†666]:

$$\Delta_C U = \underbrace{(Q_H - Q_L)}_{\text{正味の入熱}} - W \tag{7.9}$$

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:

$$W = Q_H - Q_L \tag{7.10}$$

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:

$$\eta \underbrace{\equiv}_{\text{定義}} \frac{W}{Q_H} \underbrace{=}_{\text{第一法則}} \frac{Q_H - Q_L}{Q_H} = 1 - \underbrace{\frac{Q_L}{Q_H}}_{\text{重要!!}} \tag{7.11}$$

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[†667]. 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**

[†662] 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.

[†663] [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.

[†664] [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.

[†665] これが**熱力学 I で暗記を課す最後の記号 (定義式)** である.

[†666] **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.

[†667] 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.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

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[†668][†669].

§ 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[†670].

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[†671], 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[†672].

[†668] [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.

[†669] [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.

[†670] [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.

[†671] [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).

[†672] 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.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

問題 48. Carnot サイクルの p–V 線図および T–S 線図を描け[†673].

§ 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[†674]. **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[†675].

1) 温度 T_H の等温膨張過程 1→2 で "もらった" 熱は, 容易に積分計算できる[†676]:

$$Q_H = Q_{1\to 2} = \int_1^2 T_H \mathrm{d}S \underbrace{=}_{\text{等温}} T_H \int_{S_A}^{S_B} \mathrm{d}S = T_H(S_B - S_A) > 0 \tag{7.13}$$

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[†677]. 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[†678]. 困ったら, とにか

---

†673 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.

†674 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.

†675 **[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.

†676 もちろん, T–S 線図をみて, 長方形の面積を求めてもよい:

$$Q_H = \underbrace{T_H}_{\text{高さ}} \underbrace{(S_B - S_A)}_{\text{底辺}} \tag{7.12}$$

†677 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.

†678 熱をもらったのだから, $\mathrm{d}'Q > 0$ ゆえに, $\mathrm{d}S = \mathrm{d}'Q/T > 0$ 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.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

く, 考え込む前に第一法則 (準静的かつ可逆的) の助けを借りればよい[†679]:

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V \tag{6.37}$$

ここで, 理想気体の準静的過程において成立する関係

$$\mathrm{d}U = mc_V\mathrm{d}T \tag{5.2}$$

も思い返す[†680]. 等温 ($\mathrm{d}T = 0$) ならば内部エネルギーは一定 ($\mathrm{d}U = 0$) なのだから, (6.37) 左辺はゼロであって, 次式をうる:

$$T\mathrm{d}S = p\mathrm{d}V \tag{7.14}$$

ここで, T も p **もともに正であることに注意すれば**[†681]**, 膨張すなわち** $\mathrm{d}V > 0$ **ならば, エントロピー変化は正, すなわち,** $\mathrm{d}S > 0$ **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[†682].

2) (可逆) 断熱過程 2→3 で “もらった”熱は, もちろん,

$$Q_{2\to 3} = 0 \tag{7.15}$$

である[†683]. 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, $\mathrm{d}T$ 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

[†679] すでに右辺第一項に可逆過程において成立する $\mathrm{d}'Q = T\mathrm{d}S$ を代入した.

[†680] [復習] 定容でなくとも成立する.

[†681] [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.

[†682] [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).

[†683] [復習 (微小変化と有限変化)] 断熱過程の間は常に $\mathrm{d}'Q = 0$ 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 $\mathrm{d}T = 0$ 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.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

断熱過程なのだから, 第一法則は,

$$mc_V \mathrm{d}T = -p\mathrm{d}V \tag{7.16}$$

となる. 膨張すなわち $\mathrm{d}V > 0$ となるならば, 温度は低下すなわち $\mathrm{d}T < 0$ 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[†684].

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) $Q_L = -Q_{3\to4}$ は,

$$Q_L = -Q_{3\to4} = -\int_3^4 T_L \mathrm{d}S = \int_4^3 T_L \mathrm{d}S = T_L \int_{S_A}^{S_B} \mathrm{d}S = T_L(S_B - S_A) > 0 \tag{7.17}$$

と計算できて, Q_L は正値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, $Q_{3\to4}$ は $Q_{1\to2}$ と同じく入熱とした[†685].

4) 断熱過程 4→1 で "もらった"熱は, 明らかにゼロである:

$$Q_{4\to1} = 0 \tag{7.18}$$

さて, 以上より, Carnot サイクルの熱効率 η を計算しよう:

$$\eta = 1 - \frac{Q_L}{Q_H} = 1 - \frac{T_L(S_B - S_A)}{T_H(S_B - S_A)} = 1 - \frac{T_L}{T_H} \tag{7.19}$$

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**[†686]. 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**

[†684] 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.

[†685] **[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褄を合わせる**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.

[†686] [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.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

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.

問題 50. Carnot サイクル全体での入熱 $Q_{1\to2\to3\to4\to1}$ が[†687],

$$Q_{1\to2\to3\to4\to1} = Q_{1\to2} \underbrace{+Q_{2\to3}}_{\text{ゼロ}} + Q_{3\to4} \underbrace{+Q_{4\to1}}_{\text{ゼロ}} = Q_H - Q_L = (S_B - S_A)(T_H - T_L) \tag{7.20}$$

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[†688].

§ 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**[†689], 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:

$$\frac{Q_H}{T_H} = \frac{Q_L}{T_L} \, (> 0) \tag{7.21}$$

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[†690].

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 $\mathrm{d}'Q/T$ 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[†691].

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[†692], ようやく, 導入されるものである.

[†687] [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.

[†688] これは, 熱効率を求めるという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.

[†689] [復習: **熱源** (thermal resorvoir)] **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ないわけではない).
[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.

[†690] 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.

[†691] **[重要]** エントロピーの定義式 (6.12) では**微小量** $\mathrm{d}'Q/T$ 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 $\mathrm{d}'Q$ を有限量 T で割ると, 微小量になるのか.

[†692] 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

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

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う, やや大胆かつ天下り的な論法でエントロピーを導入した (§ 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[†693]. 作動流体 (系) は理想気体であるとする[†694]. 全ての過程は, **準静的かつ可逆的**に進行する[†695].

1) 等温膨張過程 1→2—— **理想気体の準静的等温膨張**ゆえに, (5.2) より $\mathrm{d}U = 0$, すなわち**内部エネルギー "の変化" はゼロ**である:

$$\Delta_{1\to 2} U = U_2 - U_1 = 0 \tag{7.22}$$

ここで, 熱平衡状態 1 と 2 の変化を意味する差分記号 $\Delta_{1\to 2} f = f_2 - f_1$ を導入した[†696].

力学的温度の導入を先送りとする.

†693 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.

†694 [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.

†695 [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.

†696 [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→3, 3→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.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

有限量の形で[†697], 第一法則を立てる[†698]:

$$\Delta_{1\to2}U = Q_{1\to2} - W_{1\to2} = 0 \tag{7.23}$$

したがって, 入熱 $Q_H\,(= Q_{1\to2})$ とする仕事 $W_{1\to2}$ は等しい (§ 5)[†699][†700][†701]:

$$Q_H = Q_{1\to2} \underbrace{=}_{\text{第一法則}} \underbrace{W_{1\to2} = mRT_H \ln\frac{V_2}{V_1}}_{\text{公式 (5.9) を利用}} \underbrace{> 0}_{\text{要判断}} \tag{7.24}$$

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[†702].

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

$$Q_{2\to3} = 0 \tag{7.25}$$

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[†703]:

$$\mathrm{d}U = \underbrace{\mathrm{d}'Q}_{\text{ゼロ}} - \mathrm{d}'W = -\mathrm{d}'W (= -p\mathrm{d}V) \tag{7.26}$$

有限量で書くならば, 次式となる:

$$\Delta_{2\to3}U = U_3 - U_2 = -W_{2\to3} \tag{7.27}$$

[†697] 過程 1→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.

[†698] **困っても困っていなくとも, とにかく第一法則を立てよ**. 当たり前と思っていても立てよ.

[†699] **[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_1V_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.

[†700] 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**.

[†701] 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.

[†702] 「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.

[†703] 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.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

仕事を計算すると, 次式をうる (再導出せよ):

$$W_{2\to3} = \underbrace{\frac{mRT_H}{\kappa-1}\left(1-\frac{T_L}{T_H}\right)}_{\text{断熱仕事 (5.35) を利用}} > 0 \tag{7.28}$$

仕事は正値である. 数式を眺め, $\kappa > 1$ や $T_L < T_H$ などに着目せよ[†704].

これに負号をつければ, 内部エネルギー変化 $\Delta_{2\to3}U$ もわかる[†705]:

$$\Delta_{2\to3}U = U_3 - U_2 = -\frac{mRT_H}{\kappa-1}\left(1-\frac{T_L}{T_H}\right) < 0 \tag{7.29}$$

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 $\Delta_{3\to4}U$ はゼロである:

$$\Delta_{3\to4}U = 0 \tag{7.30}$$

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 $Q_L = -Q_{3\to4}$ とされる仕事 $-W_{3\to4}$ が等しい[†706]:

$$Q_L = -Q_{3\to4} = -W_{3\to4} = mRT_L \ln\frac{V_3}{V_4} > 0 \tag{7.31}$$

圧縮すなわち $V_3 > V_4$ ゆえに, $\ln(V_3/V_4) > 0$ である[†707].

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:

$$Q_{4\to1} = 0 \tag{7.32}$$

[†704] [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こと, 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.

[†705] [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ところまでを**, その理由にまで踏み込んで理解せよ.

[†706] 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.

[†707] したがって, $Q_L > 0$, $W_{3\to4} < 0$, $Q_{3\to4} < 0$ などがわかる.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

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:

$$\Delta_{4\to1}U(=U_1-U_4)=-W_{4\to1} \tag{7.33}$$

"する"仕事 $W_{4\to1}$ の積分計算を行うと, 次式をうる:

$$W_{4\to1}=\frac{mRT_L}{\kappa-1}\left(1-\frac{T_H}{T_L}\right)<0 \tag{7.34}$$

する仕事は負値であるから[†708], 便宜上, 改めて "される"仕事を $\widetilde{W_{4\to1}}\equiv-W_{4\to1}$ とおくと

$$\widetilde{W_{4\to1}}=\frac{mRT_L}{\kappa-1}\left(\frac{T_H}{T_L}-1\right)>0 \tag{7.35}$$

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,

$$\widetilde{W_{4\to1}}=\Delta_{4\to1}=U_1-U_4>0 \quad\Longrightarrow\quad U_4<U_1 \tag{7.36}$$

したがって, **される仕事が正で, 内部エネルギーは "増加" し**[†709]**, 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**[†710]. 放熱を正値 ($Q_L>0$) と定義した点に注意すると

$$\eta=1-\frac{Q_L}{Q_H}=1-\frac{mRT_L\ln(V_3/V_4)}{mRT_H\ln(V_2/V_1)}=1-\underbrace{\frac{T_L\ln(V_3/V_4)}{T_H\ln(V_2/V_1)}}_{\text{ここの処理に尽きる}} \tag{7.37}$$

[†708] 根拠を "数式だけから"述べよ (題意).

[†709] 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.

[†710] **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.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

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[†711]

$$\frac{V_3}{V_4} = \frac{V_2}{V_1} \tag{7.38}$$

を満たすか否かを確かめることに尽きる.

基本に立ち戻って[†712], 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:

$$TV^{\kappa-1} = \text{const.} \tag{5.26}$$

これを, 実際に両過程に適用する:

$$T_2 V_2^{\kappa-1} = T_3 V_3^{\kappa-1} \quad (\text{断熱膨張}\ 2 \to 3) \tag{7.39}$$

$$T_4 V_4^{\kappa-1} = T_1 V_1^{\kappa-1} \quad (\text{断熱圧縮}\ 4 \to 1) \tag{7.40}$$

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:

$$T_H V_2^{\kappa-1} = T_L V_3^{\kappa-1} \tag{7.41}$$

$$T_L V_4^{\kappa-1} = T_H V_1^{\kappa-1} \tag{7.42}$$

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:

$$\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\kappa-1} = \left(\frac{V_3}{V_4}\right)^{\kappa-1} \quad \Longrightarrow \quad \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} \tag{7.43}$$

これを (7.37) に代入すれば, 題意をうる:

$$\eta = 1 - \frac{T_L \ln(V_3/V_4)}{T_H \ln(V_2/V_1)} = 1 - \frac{T_L \ln(V_2/V_1)}{T_H \ln(V_2/V_1)} = 1 - \frac{T_L}{T_H} \tag{7.19}$$

[†711] 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.

[†712] [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.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

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[†713][†714], すなわち, 計算によって次式を示せ[†715]:

$$\Delta_{1\to2\to3\to4\to1}U = \Delta_{1\to2}U + \Delta_{2\to3}U + \Delta_{3\to4}U + \Delta_{4\to1}U \underbrace{= 0}_{\text{題意}} \tag{7.44}$$

問題 55. サイクル全体における正味の入熱

$$Q_{1\to2\to3\to4\to1} = Q_{1\to2} + Q_{2\to3} + Q_{3\to4} + Q_{4\to1} \tag{7.45}$$

および, 正味のする仕事

$$W_{1\to2\to3\to4\to1} = W_{1\to2} + W_{2\to3} + W_{3\to4} + W_{4\to1} \tag{7.46}$$

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

$$Q_{1\to2\to3\to4\to1} = (S_B - S_A)(T_H - T_L) \tag{7.20}$$

と等しくなることをも確認せよ[†716].

問題 56. 断熱膨張 2→3 において “する”仕事の大きさと断熱圧縮 4→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**][†717]

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.

[†713] [誤答] 決して, “過程 1→2”ではゼロにならないし, 微小過程において $\mathrm{d}U = 0$ 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**という主張なのである.

[†714] [**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 (熱力学 II). 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).

[†715] [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): $\oint \mathrm{d}U = 0$.

[†716] いうまでもなく, エントロピーを持ち込む必要がある.

[†717] Carnot サイクルとは無関係の演習問題である.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

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[†718], 正値である[†719]:

$$W_{1\to 2} = p_A(V_B - V_A) > 0 \tag{7.47}$$

2) 過程 1→2 で "した" 仕事は, ゼロである[†720]:

$$W_{2\to 3} = 0 \tag{7.48}$$

3) 過程 3→4 で "した" 仕事は, 負値である[†721]:

$$W_{3\to 4} = p_B(V_A - V_B) < 0 \tag{7.49}$$

4) 過程 4→1 で "した" 仕事は, やはりゼロである:

$$W_{4\to 1} = 0 \tag{7.50}$$

さて, 仕事の総和を計算しよう:

$$\begin{aligned} W_{1\to 2\to 3\to 4\to 1} &= W_{1\to 2} + W_{2\to 3} + W_{3\to 4} + W_{4\to 1} \\ &= (V_B - V_A)p_A + 0 + (V_A - V_B)p_B + 0 \\ &= (V_B - V_A)(p_A - p_B) \end{aligned} \tag{7.51}$$

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).

[†718] [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.

[†719] 膨張すなわち $V_A < V_B$ だからである.

[†720] 容積の変化がないからである.

[†721] 圧縮だからである. ここでは, する仕事 $W_{3\to 4}$ で計算したが, 負の量を扱いたくなければ, される仕事 $\widetilde{W}_{3\to 4} = -W_{3\to 4}$ を導入してもよい.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

§ 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[†722].

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[†723]:

(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**[†724][†725].

(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[†726].

(iii) Carnot 効率 η_C が, **理論最大熱効率**である[†727].

(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[†728], Carnot 効率 η_C に等しい[†729].

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

[†722] 以後, Carnot 効率を η_C と書く. 添え字 C は “C”arnot の C である.

[†723] 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.

[†724] 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.

[†725] 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.

[†726] 結果 (7.19) を見れば明らかである.

[†727] 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しまっているのである.

[†728] **[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.

[†729] 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.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

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[†730]:

Carnot の定理——Carnot 効率こそが最強

$$\eta = \eta_C \quad (\text{可逆サイクル}) \tag{7.52}$$

$$\eta < \eta_C \quad (\text{不可逆サイクル}) \tag{7.53}$$

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[†731].

[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**[†732]. 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.

[†730] 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.

[†731] [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.

[†732] 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.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

§ 8　Clausius 積分 $\Longrightarrow$ 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[†733], 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

$$\frac{Q_H}{T_H}=\frac{Q_L}{T_L} \tag{7.21}$$

が成立した[†734]. 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[†735]. 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,

$$\frac{Q_H}{T_L}=-\frac{\widetilde{Q_L}}{T_L} \tag{8.1}$$

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**[†736].

[†733] Carnot サイクルは可逆サイクルであった.

[†734] 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).

[†735] **[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 $\mathrm{d}'Q$ が自然と現れる.

[†736] 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.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

§ 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[†737]. 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[†738].

N 個おのおのの Carnot サイクルについて, Clausius の関係式が N 本成立する:

$$\underbrace{\frac{Q_{Hi}}{T_{Hi}}}_{\text{入熱}} = \underbrace{-\frac{Q_{Li}}{T_{Li}}}_{\text{放熱}} \quad (i = 1, 2, \cdots, N) \tag{8.2}$$

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,

$$\frac{Q_{H1}}{T_{H1}} = -\frac{Q_{L1}}{T_{L1}} \tag{8.3}$$

$$\frac{Q_{H2}}{T_{H2}} = -\frac{Q_{L2}}{T_{L2}} \tag{8.4}$$

$$\cdots$$

$$\frac{Q_{HN}}{T_{HN}} = -\frac{Q_{LN}}{T_{LN}} \tag{8.5}$$

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[†739].

両辺の総和をとると, 次式をうる:

$$\sum_{i=1}^{N} \frac{Q_{Hi}}{T_{Hi}} = -\sum_{i=1}^{N} \frac{Q_{Li}}{T_{Li}} \tag{8.6}$$

[†737] 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.

[†738] 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).

[†739] 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.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

§ 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[†740]. 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**.

$N \to \infty$ の極限をとるとき, **各断熱線が順次相殺され**[†741], 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, $N \to \infty$ 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 $\mathrm{d}'Q$ となる[†742].

(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[†743][†744].

(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[†745].

以上の結果, 左辺は, 以下のような線積分となる:

$$\lim_{N\to\infty} \sum_{i=1}^{N} \frac{Q_{Hi}}{T_{Hi}} = \int_{A\to I\to B} \frac{\mathrm{d}'Q}{T} \tag{8.7}$$

[†740] 必ず矢印をかけ. そうすれば, 相殺が視覚的にわかる.

[†741] 等温線は消えない.

[†742] 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.

[†743] 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.

[†744] 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限個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).

[†745] [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.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

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, $\mathrm{d}'Q$ **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[†746]. 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→I→B であった[†747][†748].

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→II→A に沿う線積分となる[†749]:

$$-\lim_{N\to\infty}\sum_{i=1}^{N}\frac{Q_{Li}}{T_{Li}} = -\int_{B\to II\to A}\frac{\mathrm{d}'Q}{T} \tag{8.8}$$

(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,

$$\int_{A\to I\to B}\frac{\mathrm{d}'Q}{T} + \int_{B\to II\to A}\frac{\mathrm{d}'Q}{T} = \left(\underbrace{\int_{A\to I\to B} + \int_{B\to II\to A}}_{A\to I\to B\to II\to A\ (\text{一周})}\right)\frac{\mathrm{d}'Q}{T} = \underbrace{\oint\frac{\mathrm{d}'Q}{T}}_{\text{Clausius 積分}} = 0 \tag{8.9}$$

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 $\oint\frac{\mathrm{d}'Q}{T}$ がゼロとなる:

$$\oint\frac{\mathrm{d}'Q}{T} = 0 \tag{8.10}$$

ここまでの要点と注意事項をまとめておこう[†750][†751]:

[†746] $\mathrm{d}U$ や $\mathrm{d}'Q$ 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 $\mathrm{d}'Q$ なる記号 1 つでは表現できない**.

[†747] ここで, 決して, A→B と書いてはならない. 理由はすぐにわかる.

[†748] [数学] これはベクトル解析でいうところの線積分である.

[†749] **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.

[†750] 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たがう.

[†751] [後に詳述] 不可逆サイクルに対しては, 次式が成立する:

$$\oint\frac{\mathrm{d}'Q}{T} < 0 \tag{8.11}$$

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

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[†752].

3) 断熱線の全てが相殺される[†753].

§ 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→I→B→II→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,

$$\oint \frac{\mathrm{d}'Q}{T} \underbrace{=0}_{\text{可逆より}} = \left(\int_{A\to I\to B} + \int_{B\to II\to A}\right)\frac{\mathrm{d}'Q}{T} \tag{8.12}$$

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[†754]:

$$\left(\int_{A\to I\to B} + \int_{B\to II\to A}\right)\frac{\mathrm{d}'Q}{T} = -\left(\int_{A\to I\to B} \underbrace{-\int_{A\to II\to B}}_{\text{逆向き}}\right)\frac{\mathrm{d}'Q}{T} \tag{8.13}$$

以上より, 次式をうる:

$$\int_{A\to I\to B}\frac{\mathrm{d}'Q}{T} = \int_{A\to II\to B}\frac{\mathrm{d}'Q}{T} \tag{8.14}$$

ゆえに, $\mathrm{d}'Q/T$ は**経路 (過程) に依存しない**[†755]. $\mathrm{d}'Q/T$ は**状態量の性質を満た**

[†752] **[重要]** これが, エントロピーの定義式の分子の $\mathrm{d}'Q$ の出所である.

[†753] [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.

[†754] **[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.

[†755] 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.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

す. そこで, 完全微分記号 d を用いて

$$\frac{\mathrm{d}'Q}{T} \equiv \mathrm{d}S \tag{8.15}$$

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

$$\oint \mathrm{d}f = 0 \tag{8.16}$$

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

$$\oint \mathrm{d}f = 0 \tag{8.17}$$

を満たす. これを示せ.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

§ 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. 元通りに戻す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[†756].

§ 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[†757].

§ 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[†758]. 数式表現すれば,

$$\eta < \eta_C \tag{9.1}$$

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[†759].

[†756] [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.

[†757] [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ずれでも構わない.

[†758] 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.

[†759] [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.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

さて, 熱効率 η は, いかなるサイクルにおいても[†760],

$$\eta = 1 - \frac{Q_L}{Q_H} \tag{9.2}$$

なる熱量比で表現された (式 (7.11))[†761]. その一方で, η_C は, Carnot サイクルでありさえすれば,

$$\eta_C = 1 - \frac{T_L}{T_H} \tag{9.3}$$

と温度比で表現された (式 (7.19))[†762]. したがって, 次式をうる:

$$1 - \frac{Q_L}{Q_H} < 1 - \frac{T_L}{T_H} \tag{9.4}$$

つづいて, 不等号の向きに注意して, 次式をうる:

$$\frac{T_L}{T_H} < \frac{Q_L}{Q_H} \tag{9.5}$$

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, **正値しかとらない, 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, 強靭な伏線を演じる**[†763][†764]. ただちに, 次の不

[†760] [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**.

[†761] 放熱を (一時的に) 正値で定義したこと—— $Q_L > 0$ を忘れてはならない.

[†762] [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 の定理を認めたうえで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.

[†763] 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.

[†764] 同時に, **放熱も正値** ($Q_L\,(> 0)$) 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

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

等式をうる[†765][†766]:

$$\frac{Q_H}{T_H} < \frac{Q_L}{T_L} \tag{9.6}$$

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[†767]:

$$\oint \frac{\mathrm{d}'Q}{T} \underbrace{< 0}_{\text{注意!!}} \tag{9.7}$$

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[†768], 題意の不可逆サイクルを近似することが有用であろう.

が正値であることは言うまでもないだろう.

[†765] 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.

[†766] [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.

[†767] **[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.

[†768] [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.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

§ 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:

$$\oint \frac{\mathrm{d}'Q}{T} \leq 0 \tag{9.8}$$

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[†769].

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[†770]. 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[†771]:

$$\underbrace{\oint \mathrm{d}U}_{\text{状態量の周回積分}} = \oint \mathrm{d}'Q - \oint \mathrm{d}'W \tag{9.9}$$

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,

$$\oint \mathrm{d}'Q = \oint \mathrm{d}'W \tag{9.10}$$

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

[†769] [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.

[†770] [用語] Moutier (ムティエ) の定理ということがある.

[†771] **[注意] 準静的であるとか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.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

めてみよう. すると, 等温であるがゆえに,

$$\oint \frac{\mathrm{d}'Q}{T} \underbrace{=0}_{\text{可逆}} \quad \Longrightarrow \quad \oint \frac{\mathrm{d}'Q}{T} = \frac{1}{T}\oint \mathrm{d}'Q = 0 \tag{9.11}$$

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

$$\oint \mathrm{d}'Q = 0 \tag{9.12}$$

をうる. したがって, 題意が示された[†772]:

$$\oint \mathrm{d}'W = 0 \tag{9.13}$$

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 $\mathrm{d}S > \mathrm{d}'Q/T$ 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→I→B→II→A を考える. ただし, 今回は, **過程 A→I→B は不可逆過程**で, 過程 B→II→A は可逆過程であるとする. **サイクル全体でみれば不可逆サイクル**であることが, 極めて重要である[†773].

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う論法は, 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[†774][†775].

---

†772 [別解] 可逆過程であるがゆえの関係式 $\mathrm{d}'Q = T\mathrm{d}S$ 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.

†773 [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.

†774 [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.

†775 [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

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

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:

$$\oint \frac{\mathrm{d}'Q}{T} = \int_{A\to I\to B\to II\to A} \frac{\mathrm{d}'Q}{T} \underbrace{< 0}_{\text{不サイ}} \tag{9.14}$$

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[†776].

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:

$$\oint \frac{\mathrm{d}'Q}{T} = \left(\underbrace{\int_{A\to I\to B}}_{\text{不可逆}} + \underbrace{\int_{B\to II\to A}}_{\text{可逆}} \right) \frac{\mathrm{d}'Q}{T} < 0 \tag{9.15}$$

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→II→A から過程 A→II→B へと入れ替えよう[†777]. 逆向きゆえに負号がついて, 次式をうる:

$$\left(\int_{A\to I\to B} - \int_{A\to II\to B} \right) \frac{\mathrm{d}'Q}{T} < 0 \tag{9.16}$$

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[†778]. さて,

$$\underbrace{\int_{A\to I\to B} \frac{\mathrm{d}'Q}{T}}_{\text{不可逆 (未知)}} < \underbrace{\int_{A\to II\to B} \frac{\mathrm{d}'Q}{T}}_{\text{可逆 (既知)(逆行可能)}} \tag{9.17}$$

と書けるが, 両辺の重要な違いを述べる—— 左辺も右辺も, $\mathrm{d}'Q/T$ 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.

[†776] たとえ可逆過程を含んでいても, **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.

[†777] [**重要**] この向きの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).

[†778] 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.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

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[†779]:

$$\int_{A\to II\to B}\frac{\mathrm{d}'Q}{T}=\underbrace{\int_{A\to II\to B}\mathrm{d}S}_{\text{可逆 (状態量)}}=\underbrace{\int_{A}^{B}\mathrm{d}S}_{\text{中継点省略}}=[S]_A^B=S_B-S_A \tag{9.18}$$

これを (9.17) に代入すると

$$S_B-S_A>\underbrace{\int_{A\to I\to B}\frac{\mathrm{d}'Q}{T}}_{\text{非状態量}} \tag{9.19}$$

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):

$$\mathrm{d}S>\frac{\mathrm{d}'Q}{T} \tag{9.20}$$

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:

$$\mathrm{d}S\geq\frac{\mathrm{d}'Q}{T} \tag{9.21}$$

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 $\mathrm{d}S$ 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.

[†779] [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→a→B と A→b→B は異なる.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

§ 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[†780]. 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[†781]. **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[†782]

地球上の海水や大気が持つ熱は, 膨大極まりない[†783]. 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[†784].

海水がこれほどまでに膨大な熱を秘めるのならば, 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[†785]. 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[†786], 海

---

†780 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.

†781 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.

†782 [参考文献] 小暮, なっとくする演習・熱力学 (講談社, 1997).

†783 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.

†784 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.

†785 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.

†786 [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.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

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[†787]. 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[†788]. 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靭な物理法則にある.

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[†789]. 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[†790].

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[†791].

§ 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.

[†787] [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).

[†788] 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.

[†789] § 10.4 で詳述する.

[†790] [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.

[†791] 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.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

§ 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 $\mathrm{d}'Q/T$ 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:

$$\Delta S \geq \int_1^2 \frac{\mathrm{d}'Q}{T}, \quad \text{あるいは,} \quad \mathrm{d}S \geq \frac{\mathrm{d}'Q}{T} \tag{10.1}$$

熱平衡状態 1 から 2 までの積分である[†792]. 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. $\mathrm{d}'Q/T$ **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[†793], 外界と系の間で熱のやり取りはないので

$$\mathrm{d}S \geq 0 \tag{10.2}$$

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[†794], 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**[†795]. 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**

[†792] (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.

[†793] 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.

[†794] 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ありえない.

[†795] [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.**

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

すことが可能である[†796]. 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[†797]. 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[†798][†799]. 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[†800][†801]. 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:

[†796] [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.

[†797] [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.

[†798] [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.

[†799] [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.

[†800] 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.

[†801] 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**.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

第一法則と第二法則

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[†802] を横軸に撮ったグラフをそれぞれ描け. $\mathrm{d}S = 0$ あるいは $\mathrm{d}S > 0$ 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[†803].

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[†804]. 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.

[†802] 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.

[†803] 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.

[†804] 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.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

§ 10.4　言葉による第二法則の二大表現

§ 10.4.1　Kelvin の原理[†805]

まず 1 つ目である[†806][†807]. 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[†808], 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[†809][†810]. 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[†811], 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**

[†805] 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.

[†806] [一言でいおう]「熱効率が 100 % の熱機関を作ることはできない」.

[†807] [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.

[†808] 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.

[†809] [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, 熱の供給があっての話である. 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.

[†810] 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.

[†811] 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.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

させることが可能となり[†812], 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)

$$\mathrm{d}'Q \leq T\mathrm{d}S \tag{10.1}$$

が成立する[†813]. それゆえに, 第二法則の周回積分も成立する:

$$\oint \mathrm{d}'Q \leq \oint T\mathrm{d}S \tag{10.3}$$

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[†814], 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:

$$\oint T\mathrm{d}S = T\underbrace{\oint \mathrm{d}S}_{\text{状態量}} = T \times 0 = 0 \tag{10.4}$$

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,

$$\oint \mathrm{d}'Q \leq 0 \tag{10.5}$$

[†812] 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.

[†813] “絶対”温度 T を掛けても, 不等号の向きは変わらない.

[†814] **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.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

を満たす．ここで, **第一法則も立ててみよう**[†815].

$$\oint \mathrm{d}'Q = \underbrace{\oint \mathrm{d}U}_{\text{状態量}} + \oint \mathrm{d}'W = 0 + \oint \mathrm{d}'W = \oint \mathrm{d}'W \leq 0 \tag{10.6}$$

したがって, (正味の) する仕事が負になってしまう:

$$\oint \mathrm{d}'W \leq 0 \quad \text{あるいは} \quad W_{1\to 2\to\cdots\to 1} \leq 0 \tag{10.7}$$

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, 仕事をすることはできない[†816][†817]．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[†818].

§ 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[†819][†820].

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．

[†815] **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．

[†816] 等号付き不等号に注意せよ．

[†817] 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．

[†818] 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．

[†819] [一言でいおう] 「**“無電源”**でクーラーや冷蔵機を作動させることはできない」．

[†820] [お金の例] 低所得者から高所得者へと, 自然にお金が流れることはありえない (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．

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

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 (電気的) 仕事の注入がなければ, クーラーが動くはずがない[†821].

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[†822].

問題 69. Clausius の原理を証明せよ[†823].

§ 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[†824][†825].

[†821] 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.

[†822] 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.

[†823] 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, 有限量と微小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.

[†824] 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.

[†825] [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

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

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[†826].

§ 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[†827]. 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.

[†826] 本資料も, 前向きに進むことよりも, 後ろ向きに, 矛盾などがな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けれ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.

[†827] 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.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

準備として, 低温熱源と高温熱源を用意する[†828][†829]. 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[†830]. 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らないか[†831]. 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[†832]. 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[†833]. 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,

$$W = Q_H - Q_L \tag{10.8}$$

の仕事をなす. 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[†834]. 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[†835], **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[†836].

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.

[†828] 現時点では, まだ, サイクルは用意しなくてよい.

[†829] [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.

[†830] 引き続き, サイクルの議論の慣例に倣い, 熱は全て正値とする. 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.

[†831] 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.

[†832] Carnot サイクルでも何でもよい.

[†833] 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.

[†834] 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.

[†835] 正味の放熱もゼロである.

[†836] [重要] Q_H と勘違いしてはならない.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

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[†837]．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[†838]，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[†839]．そこで，ヒートポンプ (後述) を回すことにする[†840]．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[†841]．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．

[†837] 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．

[†838] 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．

[†839] 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**．

[†840] [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，(たとえば電気的な) 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．

[†841] 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．

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

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[†842]

このようなサイクルを, ヒートポンプという.

[†842] [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.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

§ 11　不可逆過程のエントロピーの計算法[†843]

§ 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→A→2 に沿うエントロピーの変化を, 有限量で表現すると,

$$\Delta S = \int_{1\to A\to 2} \frac{\mathrm{d}'Q}{T} \tag{11.1}$$

と書けた. ここに, 左辺は,

$$\Delta S = S_2 - S_1 \tag{11.2}$$

であって, 右辺は, 経路によらないのだから,

$$\int_{1\to A\to 2} \frac{\mathrm{d}'Q}{T} = \int_{1\to B\to 2} \frac{\mathrm{d}'Q}{T} = \cdots = \int_1^2 \frac{\mathrm{d}'Q}{T} \tag{11.3}$$

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:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\mathrm{d}'Q}{T} \tag{11.4}$$

§ 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**[†844]. 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[†845]:

$$\Delta S > \int_{1\to A\to 2} \frac{\mathrm{d}'Q}{T} \tag{11.5}$$

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

[†843] **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.

[†844] 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.

[†845] 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.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

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→A→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→A→2 に対応する可逆過程 1→R→2 を見出せばよい**. その経路はただ一つに定まる[†846]. 可逆過程のエントロピーを求めてみる:

$$\Delta S = \int_{1\to R\to 2} \frac{\mathrm{d}'Q}{T} \tag{11.6}$$

したがって, 異なるのは, 積分経路だけ, もっといえば, 経由点だけである:

$$\underbrace{\Delta S = \int_{1\to R\to 2} \frac{\mathrm{d}'Q}{T}}_{\text{可逆 (状態量)}} > \underbrace{\int_{1\to A\to 2} \frac{\mathrm{d}'Q}{T}}_{\text{不可逆 (非状態量)}} \tag{11.7}$$

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[†847]:

$$\Delta S > 0 \tag{11.8}$$

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) それが正値であることを確かめる[†848]:

$$\Delta S = \int_{1\to R\to 2} \frac{\mathrm{d}'Q}{T} > 0 \tag{11.9}$$

[†846] 可逆過程 (reversible process) の R を用いた. 異なる定義の書物もある.

[†847] 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.

[†848] $\mathrm{d}'Q$ は細部としての熱と思うとよい.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

§ 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, 孤立系であるがゆえに, 第二法則の右辺はゼロとなり,

$$\Delta S \geq 0 \tag{11.10}$$

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[†849]:

$$\Delta S_H = \int \frac{\mathrm{d}'Q}{T_H} = \frac{1}{T_H}\int \mathrm{d}'Q = -\frac{Q}{T_H} \tag{11.11}$$

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[†850]:

$$\Delta S_L = \frac{Q}{T_L} \tag{11.12}$$

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[†851]:

$$\Delta S = \Delta S_L + \Delta S_H = Q\left(\frac{1}{T_L} - \frac{1}{T_H}\right) = Q\frac{T_H - T_L}{T_H T_L} > 0 \tag{11.13}$$

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

---

†849 ここでは積分範囲を省略した.

†850 Q を正値として取り扱う.

†851 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.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

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,

$$\Delta S \geq 0 \tag{11.14}$$

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:

$$\Delta S_H = -\frac{Q}{T_H} < 0 \tag{11.15}$$

したがって, 全体系のエントロピーは減少する:

$$\Delta S = \Delta S_H < 0 \tag{11.16}$$

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.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

§ 12　Carnot の定理, そして第二法則[†852]

§ 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[†853][†854]. 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[†855]. 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[†856].

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[†857]. そこで, C とその熱効率 (Carnot 効率) η_C を準備した[†858].

§ 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[†859]. これを, 合成サイクルといい, $A+\bar{C}$ と書く[†860].

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

[†852] 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.

[†853] [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.

[†854] 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**.

[†855] 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.

[†856] 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.

[†857] 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.

[†858] [用語] 本節では, 熱効率と効率を区別しない.

[†859] [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.

[†860] [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.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

温熱源に $Q_{LA}\,(>0)$ の熱を捨てる．なお, 本節では, 熱は全て正値であるとする[†861].

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[†862]—— 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[†863]．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[†864]．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[†865], 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

$$Q_{HA}-Q_{HC}=Q_{LA}-Q_{LC}\,(>0) \tag{12.1}$$

の正味の熱が絶えず流れ続けている[†866][†867]．これは, Clausius の原理を満たしている[†868]．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[†869].

[†861] 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．

[†862] 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．

[†863] [用語] ここも, 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．

[†864] [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．

[†865] [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．

[†866] [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．

[†867] 本当に正値か．

[†868] 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．

[†869] [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

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

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[†870].

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[†871]:

$$A: \quad \underbrace{\Delta_C U}_{\text{ゼロ}} = (Q_{HA} - Q_{LA}) - W \quad \Longrightarrow \quad W = Q_{HA} - Q_{LA} \tag{12.2}$$

$$\bar{C}: \quad \underbrace{\Delta_C U}_{\text{ゼロ}} = (Q_{LC} + W) - Q_{HC} \quad \Longrightarrow \quad Q_{HC} = W + Q_{LC} \tag{12.3}$$

5) A と C の熱効率は[†872], それぞれ, 次式で定義された[†873]:

$$\eta_A \equiv \frac{W}{Q_{HA}}, \quad \underbrace{\eta_C \equiv \frac{W}{Q_{HC}}}_{\text{重要!!}} \tag{12.4}$$

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

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)**.

†870 [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).

†871 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.

†872 **[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.

†873 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」.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

の講義で) 明らかであるがゆえに, 調べるまでもない[†874]. 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[†875].

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[†876].

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**[†877]. 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.

[†874] 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.

[†875] **[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.

[†876] **[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.

[†877] 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.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

§ 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[†878], 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[†879].

(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**[†880].

(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

「$\eta_A > \eta_C \Longrightarrow$ 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,

$$Q_{HA} < Q_{HC} \tag{12.5}$$

がしたがう. このとき, $Q_{HA} - Q_{HC}\,(= Q_{LA} - Q_{LC})$ が負値をとる[†881]. 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[†882].

これは, **Clausius の原理 (熱力学第二法則) が許さない**[†883]. したがって, $\eta_A >$

[†878] 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.

[†879] **[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.

[†880] **[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.**

[†881] 等号付き不等号ではないことに注意せよ.

[†882] [再注意] 本節では, 入熱も放熱も, 全て正値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.

[†883] 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ば, $\eta_A > \eta_C$ 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.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

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[†884]:

$$\eta_A \leq \eta_C \tag{12.6}$$

さて, 次節からが本番である[†885].

§ 12.6 証明 (ii)「$\eta_A = \eta_C$」

Carnot 効率は可逆効率に等しい

「$\eta_A = \eta_C \Longrightarrow A$ 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,

$$Q_{HC} = Q_{HA}, \quad Q_{LC} = Q_{LA} \tag{12.7}$$

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—— いいかえれば, 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 $\Longrightarrow \eta_A = \eta_C$ 」を示せ[†886].
[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[†887]. すなわち, 合成サイクル $\bar{A} + C$ を考えよ.

[†884] 等号付き不等号であることに注意せよ.

[†885] 前節は, 大胆にいえば, 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.

[†886] [注意] 本節の命題の「逆」であって, 「裏」でも「対偶」でもない.

[†887] **[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.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

[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**[†888].

§ 12.7　証明 (iii)「$\eta_A < \eta_C$」

Carnot 効率に勝るものはない

「$\eta_A < \eta_C \Longrightarrow A$ は不可逆サイクル」を示せ.

$\eta_A < \eta_C$ なる仮定の下では,

$$Q_{HA} > Q_{HC}, \quad Q_{LA} > Q_{LC} \tag{12.8}$$

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**[†889]. $A + \bar{C}$ 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 $\Longrightarrow \eta_A < \eta_C$」を示せ.

[†888] 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.

[†889] 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.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

§ 13　熱力学的温度 (thermodynamic temperature)

これまで強調してこなかったが, 実は, **絶対温度 T は理想気体依存性をもつ**[†890][†891]. Carnot 効率 η_C の導出過程を思い返そう[†892]:

$$\eta_C \equiv \frac{W}{Q_H} = 1 - \frac{Q_L}{Q_H} = 1 - \frac{T_L}{T_H} \quad (0 \leq \eta_C < 1) \tag{13.1}$$

ここで, 理想気体を仮定したことを覚えているだろうか (§ 7). η_C は高温熱源の温度 T_H と低温熱源の温度 T_L のみに依存した[†893]. そして次式が成立した:

$$\frac{Q_L}{Q_H} = \frac{T_L}{T_H} \tag{13.2}$$

このように, Carnot 効率 η_C は, 絶対温度 T で表現されるがゆえに, 強い理想気体依存性をもつ. しかしながら, 示したばかりの Carnot の定理を用いれば, η_C の理想気体依存性を排除できる. ならば, 熱効率のみならず, **絶対温度の理想気体依存性をも, 排除したくならないだろうか**. η_C の理想気体 “非” 依存性を用いれば, 絶対温度の理想気体依存性を排除できて, 新しい温度を導入することが可能である[†894].

サイクルが高温熱源からもらう熱 Q_H と, サイクルが低温熱源へと捨てる熱 Q_L の比を用いて, 新しい温度——**熱力学的温度** θ を

$$\frac{\theta_L}{\theta_H} \equiv \frac{Q_L}{Q_H} \tag{13.3}$$

と定義する[†895]. ここで, $0 \leq \eta_C < 1$ なる熱効率の値域が威力を発揮する——

[†890] 理想気体は, 実存気体や液体や固体ではもちろん使えない. それゆえ, いかなる物質に対しても適用できる熱力学にとって, **理想気体依存性の排除は極めて重要**である.

[†891] [温度の定義] (i) セルシウス度 t [°C]: 1 気圧において, 水と氷が熱平衡状態に至る温度を 0, 水と水蒸気が熱平衡状態に至る温度を 100 とし, この間を 100 等分した温度目盛である. いうまでもなく, 水という物質依存性をもつ. (ii) 絶対温度 T [K]: Carnot 以前に, Charles が, -273.15°C において気体の体積がなくなること, および理想気体の絶対零度を発見した. これを基準とする温度であって, セルシウス度と, $T = t + 273.15$ で関係づけられる. この意味で, 絶対温度を理想気体温度ということもある.

[†892] 脳内で再現できない者は, 書き下すべきである.

[†893] **[重要]** 逆にいえば, 作動流体の性質や熱機関の構造などには依存しない.

[†894] つまり, 温度の一般化を図りたいのである.

[†895] まとめて書こう:

$$\frac{\theta_L}{\theta_H} = \frac{Q_L}{Q_H} = \frac{T_L}{T_H} \tag{13.4}$$

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

$\eta_C \to 1$ の極限において $\theta_H \to \infty$ $(\theta_L \to 0)$ が対応し, $\eta_C \to 0$ の極限において $\theta_L \to \theta_H$ がそれぞれ対応する. それゆえ, 熱力学的温度の定義域は正値以外とらない—— これはまさに, 絶対温度の定義域そのものではないか:

$$0 \leq \theta < \infty \tag{13.5}$$

これで, 最大値と最小値は決まった. 残されたすべきことは, ゼロと ∞ の間の目盛りを決めるだけである.

熱力学的温度 θ は, 絶対温度 T と同じ温度目盛りを取ることとする[†896]:

$$\theta_H - \theta_L = T_H - T_L \tag{13.6}$$

これを $\theta_H T_H$ で割って, 定義 (13.3) を改めて用いると, 次式をうる:

$$\theta_H = T_H \quad \Longrightarrow \quad \theta = T \tag{13.7}$$

したがって, 熱力学的温度 θ は, 絶対温度 T と完全に一致する[†897].

熱力学 II 以後, 絶対温度 T とは, 理想気体依存性を排除した熱力学的温度を意味するものとする[†898].

謝辞

本資料の一部には, 平 久夫博士 (北海道教育大学) との議論の成果が取り入れられている. 謝意を表する.

参考文献

本講義資料の執筆にあたって参考にした, 代表的な文献を示す[†899].

[†896] [繰り返す] 絶対温度は, Boyle–Charles 則すなわち理想気体に依拠して定義された.

[†897] 本節の意義はわかりにくいかもしれない. そもそも, 絶対温度は, 理想気体によって定義される温度であった. いっぽうで, 熱力学的温度は, 作動流体の性質や熱機関の構造によらない Carnot 効率を根拠としており, もっといえば, 温度計の構造などにも依存しない. したがって, 絶対温度に潜む理想気体依存性を排除する意義がある.

[†898] セルシウス度や絶対温度では, 特定の物質で温度を決めているので, 汎用的とはいえない. そこで, 物質非依存性が示された Carnot 効率という, 極めて普遍的な原理から決めた温度こそが, 熱力学的温度なのである.

[†899] これらは, 推薦書でもある.

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp

- 三宅哲, 熱力学 (裳華房, 2008).
- 小暮陽三, なっとくする演習・熱力学 (講談社, 1997).
- 山本春樹・江頭竜, 工業熱力学入門 (森北出版, 2013).
- 山下博史, 熱力学 (機械工学エッセンス 4) (培風館, 2014).

© 2019 Tetsuya Kanagawa
http://kanagawa.kz.tsukuba.ac.jp