

# 琉球大学理学部講義「熱力学」

前野 昌弘

令和2年4月8日

琉球大学理学部物理系

# はじめに

## 1 本講義における熱力学へのアプローチ

熱力学の理解の筋道にはいくつかの「流儀」があるが、本講義は

熱力学は「力学」の続きである

という姿勢で進めていく。

初等力学の導入においては、まず「運動の法則」を考え、それから「エネルギー保存則」を導いて、エネルギーという概念を使って問題をわかりやすくしていくという手法がよく取られる。エネルギー保存則（あるいは運動量や角運動量の保存則でもよいが）のおかげで複雑な問題が易しくなったという経験を何度もしたはずである。


初等力学では力から「仕事」が定義され、その仕事により増減する物理量として様々な「エネルギー」が定義されていく。熱力学ではこの「エネルギー」および「仕事によってエネルギーが増減する」という概念を熱現象が現れる場合に広げていく。こうして熱力学で定義される「エネルギーに対応する量」のことを「熱力学関数」と呼ぶ。

熱力学では初等力学に比べ仕事が行われる状況について考慮すべきポイントが増えることに注意が必要で、それがゆえに「エネルギーのようなもの」である熱力学関数も初等力学のエネルギーに比べて注意深く定義していく必要がある。

熱力学を勉強する物理学徒の悩みは「熱とはなにか?」「エントロピーとはなにか?」という疑問であろう。その「悩み」を解消するため、まずは力学で

の「仕事→エネルギー」という流れの先に続く概念として（新しいものではなく「力学の思想の続きにあるもの」として）熱、そしてエントロピーを導入していこうというのが本講義での流れである。このあたりの熱力学へのアプローチの仕方は『熱力学—現代的な視点から』（田崎晴明著、培風館）に準拠している<sup>†1</sup>。熱は目に見えないが、「力」は目には見えなくとも感じることはできるし、「仕事」は実感することができる。そのような「目に見えるもの」「操作できるもの」さらに言えば「手応えを感じられるもの」を使って熱力学という「物理」を知っていこう、というのがこの本でやりたいことだ。

本講義では、前提として読者は力学の知識はあるものとする（できれば解析力学も知ってた方がいいだろうが、必須ではない）。また、微分や偏微分の計算にはある程度慣れているものとする（付録Aにまとめてある）。電磁気学、量子力学、統計力学は知っていればその分楽なことや嬉しいことはあるだろうが、知っていなくても大丈夫である（これらに関係する部分は後で向こうを勉強してから理解してくればよい）。

 「なんで仕事やエネルギーから熱力学に入るの？—そんなことして何がうれしいの？」という疑問を持った人のために、第1章で「そもそも、なぜ熱力学は難しいと言われるのだろうか？」という疑問について考えていこう。

## 2 本書での書き方のルール

本書では、少しだけ世間の他の本とは違う表記方法を使っているところがあるので、その点をここでまとめておく<sup>†2</sup>。

文中に式を書くときは  $F = ma$  のように四角でくくって目立つようにしたが、間違えた式をあえて書くときは  $F = mv$  のように灰色の背景とした。この枠が出てきたら「間違った式だぞ」と注意して欲しい。

微分を表現する  $d$  はイタリック体 ( $d$ ) ではなく立体  $d$  を使い、 $dx$  のように微分されている文字とつなげて書く。これは  $dx$  を「 $d \times x$  の掛算記号が省略されたもの」と勘違い<sup>†3</sup>しないように、という老婆心からである。誤解を

<sup>†1</sup> 流れは似ているが、より基本的なところから（具体的には力学から）固めていく形で執筆した。

<sup>†2</sup> とはいえ、あまり新奇な書き方をすると他の本を読むときに困るかもしれないので「世間での表記の仕方」から大きく逸脱しない程度に変えてあるつもりである。

<sup>†3</sup> 「そんな奴はいねえ！」と言いたくなる気持ちはわかるのだが、実際  $\frac{dx}{dt} = \frac{x}{t}$  という計算をする

受けそうな表記はなるべく減らしたい（しかしあまり従来のものと違う表記を使うのははばかれる）のでこの書き方を採用している<sup>†4</sup>。

関数の括弧は、 $f(x)$  のように、薄い灰色で書くことにする（掛算の括弧と区別が付くように）<sup>†5</sup>。

$V_1, V_2, \dots$  のように「複数個の  $V$ 」の関数  $F(V_1, V_2, \dots)$  の省略形として、 $F(\{V\})$  と書く。

偏微分係数の記号としては  $\left(\frac{\partial f(x, y, z)}{\partial x}\right)_{y, z}$  のように（少々冗長ではあるのだが）微分にあたって固定した変数を後ろにつけて表した。固定する変数や引数を省略して  $\frac{\partial f(x, y, z)}{\partial x}$  や  $\frac{\partial f}{\partial x}$  のように書かれることも多いが、本書では省略記法を使うときはその旨断るようにしている。

$f(x(t), y)$  のような関数を  $t$  で微分するという操作を行うとき、「まず  $f(x, y)$  を  $x$  で微分してから、 $\frac{dx}{dt}$  を掛ける」という操作を行うものだが、このとき最終結果は  $x(t)$  と  $y$ （つまり  $t$  と  $y$ ）の関数だから「 $x$  に  $x(t)$  を代入する」という操作が必要になる。この操作を本書では  $\underbrace{f(x, y)}_{x=x(t)}$  と表現（多くの本では  $f(x, y)|_{x=x(t)}$  と書いているが横幅が小さくなる表記を選んだ）して、

$$\frac{d}{dt} (f(x(t), y)) = \left( \underbrace{\frac{\partial f(x, y)}{\partial x}}_{x=x(t)} \right)_y \frac{dx(t)}{dt}$$

と表現することにした。

本書においてもそうだが、熱力学を勉強するときは「ある特定の系（特に理想気体）で成り立つ式」と「一般的に成り立つ式」を区別しておいた方がよい<sup>†6</sup>。そこで、

人はいる。まあそういう人は、 $\frac{dx}{dt}$  と書いてあったって  $\frac{x}{t}$  にしちゃうかもしれないのだが。

<sup>†4</sup> 偏微分記号の方もつなげるべきかは少し迷ったが、偏微分の方は単独で  $\partial$  が使われることはないので誤解は少ないだろうと判断した。

<sup>†5</sup> これも「そんな奴はいねえ！」という声が聞こえてきそうだが、 $\boxed{\frac{d}{dx} f(x) = f(1)}$  という式を見

たことがある。まあそういう人は  $f(x)$  と書いてあったって（以下略）

<sup>†6</sup> p109 にも書いたが、「理想気体でしか使えない式を使ってしまう」間違いは頻出する。



一般論。

<具体例>.....

具体例を記すときは、このように行の左横に縦線を書く。

ここまでが具体例。

ふたたび一般論。

のように、具体例を書く部分は横に線を引いて区別しておくことにする。

## 2.1 アニメーションについて

<http://irobutsu.a.la9.jp/mybook/ykwkrTD/sim/> に、本講義の図などがインタラクティブなアニメーションプログラムとして収録されているので、学習の手助けにすること。授業内でも Android タブレットを使って動かして学習してもらう予定。

はじめに	2	3.6 示量変数を変化させる操作	65
1 本講義における熱力学へのア プローチ	2	3.6.1 断熱操作	
2 本書での書き方のルール	3	3.6.2 等温操作	
2.1 アニメーションについて		3.6.3 体積変化と仕事	
		3.6.4 等温準静的操作にお ける仕事についての 予想	
		3.6.5 熱伝導現象は準静的 に行えるか	
		3.7 章末演習問題	74
<b>第1章 熱力学とは</b>	<b>1</b>		
1.1 熱力学は何が難しい?	1		
1.1.1 Stock or Flow?			
1.1.2 エネルギーって何?			
1.2 分子運動のエネルギーの移動と しての「熱」	7		
1.3 熱力学の考え方	9		
1.4 章末演習問題	10		
<b>第2章 熱力学への準備としての力学</b>	<b>11</b>	<b>第4章 二つの操作と熱力学第二法則</b>	<b>75</b>
2.1 エネルギーの定義	11	4.1 示量変数が変化しない操作	75
2.1.1 エネルギーが定義で きる条件		4.1.1 示量変数が変化しな い断熱操作で系のす る仕事と不可逆性	
2.1.2 相互にする仕事		4.1.2 示量変数の変化しな い等温操作で系のす る仕事	
2.1.3 仕事をロスする例		4.1.3 示量変数が変化しな い等温操作と最大仕 事	
2.1.4 位置エネルギーの定義			
2.1.5 初等力学の簡単な例		4.2 熱力学第二法則	80
2.1.6 力が保存力である条件		4.2.1 Kelvin の原理	
2.2 位置エネルギーと一般化力	21	4.2.2 平和島は Kelvin の原 理を破る?	
2.2.1 一般化力		4.2.3 Planck の原理	
2.2.2 つりあいと変分原理		4.2.4 Kelvin の原理から Planck の原理を導 く	
2.2.3 例: 糸と滑車			
2.2.4 曲線に乗った小球		4.3 二種の「エネルギー」	88
2.3 例: コンデンサの電荷	29	4.3.1 二種の操作それぞ れの「エネルギー」	
2.3.1 孤立したコンデンサ		4.3.2 エネルギーが定義で きる条件	
2.3.2 電池をつないだコン デンサ			
2.4 Legendre 変換とその物理的意 味	34	4.4 章末演習問題	90
2.4.1 独立変数を変更して も情報を失わない変 換			
2.4.2 Legendre 変換の図 形的意味		<b>第5章 断熱操作と内部エネルギー</b>	<b>91</b>
2.5 章末演習問題	43	5.1 可能な断熱操作	91
		5.1.1 温度を上げる断熱操 作の存在	
		5.1.2 断熱操作の存在	
<b>第3章 熱力学の状態と操作</b>	<b>45</b>	5.2 断熱仕事と内部エネルギー	94
3.1 状態の記述	45	5.2.1 断熱仕事の一価性	
3.2 変数の示量性・示強性	48	5.2.2 内部エネルギーの定義	
3.2.1 示量変数と示強変数		5.3 内部エネルギーと温度の関係	99
3.2.2 Euler の関係式		5.3.1 Planck の原理と温度	
3.3 平衡と非平衡	52	5.3.2 内部エネルギーの温 度依存性	
3.3.1 平衡状態・非平衡状態 とは		5.3.3 定積熱容量とエネ ルギー保存則	
3.3.2 準静的操作と平衡状態			
3.3.3 単純系		5.4 系の具体例	104
3.4 平衡状態と温度	55	5.4.1 理想気体	
3.4.1 平衡状態と環境		5.4.2 理想気体の断熱準静 的操作	
3.4.2 温度の導入と平衡状 態に対する要請		5.4.3 van der Waals 気体	
3.5 熱力学で扱う変数と状態方程式	62	5.4.4 光子気体	

5.4.5 系の分割と Planck の原理	
5.5 Planck の原理と断熱操作の不可逆性	114
5.5.1 断熱操作による到達可能性	
5.5.2 新しい変数 (予告のみ)	
5.6 章末演習問題	119
<b>第 6 章 等温準静的操作と Helmholtz 自由エネルギー</b>	<b>122</b>
6.1 等温準静的操作における仕事	122
6.1.1 等温準静的なら仕事は一つに決まる	
6.1.2 準静的なときが最大仕事である	
6.2 Helmholtz 自由エネルギー	125
6.2.1 Helmholtz 自由エネルギーの定義	
6.2.2 理想気体の場合	
6.2.3 van der Waals 気体の場合	
6.2.4 光子気体の場合	
6.3 系の分割と Kelvin の原理	131
6.3.1 理想気体の場合	
6.3.2 Kelvin の原理と $F$ が凸関数であること	
6.4 章末演習問題	134
<b>第 7 章 熱</b>	<b>135</b>
7.1 二つのエネルギー	135
7.2 熱	137
7.3 等温操作における吸熱	139
7.4 等温線と断熱線	145
7.5 章末演習問題	147
<b>第 8 章 Carnot の定理と Carnot サイクル</b>	<b>148</b>
8.1 Carnot サイクルとは	148
8.2 Carnot の定理の前半の一般的証明	153
8.2.1 吸熱比が普遍的であること	
8.2.2 熱の正味の出入りのない等温準静的操作は断熱準静的操作に置換可能	
8.3 Carnot の定理後半と温度の定義	159
8.3.1 Carnot サイクルの結合と吸熱比	
8.3.2 理想気体で動かす Carnot サイクル	
8.3.3 熱力学的温度	
8.4 少し一般的なサイクルの効率	162
8.5 Clausius による熱力学第二法則の表現	165
8.6 章末演習問題	167
<b>第 9 章 エントロピー</b>	<b>168</b>
9.1 エントロピーの定義	168
9.1.1 断熱準静的操作で変化しない物理量	
9.1.2 エントロピーを定義する	
9.1.3 $F$ の温度依存性を決定する	
9.1.4 積分分母としての温度	
9.1.5 Clausius の不等式	
9.2 エントロピーと熱力学第二法則	181
9.2.1 エントロピーの性質	
9.2.2 エントロピー増大の法則	
9.2.3 温度が違う区画を持つ系のエントロピー増大の法則	
9.3 熱の移動	186
9.4 エントロピーが増大する現象	188
9.4.1 力学的エネルギーの損失とエントロピー	
9.4.2 熱の移動とエントロピー最大	
9.4.3 体積も変化可能な場合のエントロピー最大	
9.5 章末演習問題	194
<b>第 10 章 完全な熱力学関数としての <math>U</math> と <math>H</math></b>	<b>196</b>
10.1 完全な熱力学関数	196
10.1.1 ここまで使った「変数」	
10.1.2 $U(T; V, N)$ は完全な熱力学関数ではない	
10.2 完全な熱力学関数としての $U[S, V, N]$	202
10.2.1 $U(T; V, N)$ と $U[S, V, N]$	
10.2.2 $S[U, V, N]$ とその凸性	
10.3 $U - TS$ の物理的意味	206
10.4 Maxwell の関係式	207
10.5 エントロピー的な力とエネルギー方程式	210
10.6 平衡の条件と変分原理	213
10.6.1 内部エネルギー最小とエントロピー最大	
10.6.2 熱浴内の体積一定の系の安定条件	
10.7 変分原理と平衡条件の例	217
10.7.1 二つの領域に分けられた気体の平衡	

10.7.2	空気は積もらない	
10.8	章末演習問題	223
<b>第 11 章</b>	<b>物質量と化学ポテンシャル</b>	<b>225</b>
11.1	変数としての $N$	225
11.1.1	熱力学関数を $N$ で微分する	
11.1.2	Euler の関係式と化学ポテンシャル	
11.2	物質量の平衡条件と化学ポテンシャル	230
11.3	多成分気体の混合とエントロピー	232
11.3.1	気体の混合と Helmholtz 自由エネルギー	
11.3.2	分圧	
11.3.3	密度が変化しない場合の混合によるエントロピー変化	
11.3.4	半透膜を使った混合の思考実験	
11.3.5	半透膜を使った混合の思考実験その 2	
11.4	章末演習問題	243
<b>第 12 章</b>	<b>いろいろな熱力学関数</b>	<b>244</b>
12.1	独立変数の組み合わせ	244
12.2	エンタルピー	245
12.2.1	エンタルピーの物理的意味	
12.2.2	定圧熱容量	
12.3	Gibbs 自由エネルギー	249
12.4	圧力と温度が一定である環境での変分原理	252
12.5	Maxwell の関係式	254
12.5.1	Maxwell の関係式 ( $G$ と $H$ から)	

12.5.2	Maxwell の関係式 (3 変数)	
12.6	Joule-Thomson 過程	256
12.7	章末演習問題	258
<b>第 13 章</b>	<b>相転移</b>	<b>260</b>
13.1	相転移	260
13.1.1	凸関数でない Helmholtz 自由エネルギー	
13.1.2	相とその共存	
13.1.3	潜熱	
13.2	van der Waals 気体の相転移	266
13.3	温度変化と相転移	270
13.4	Clapeyron の式	272
13.5	Gibbs の相律	274
13.6	磁性体の相転移	277
13.7	章末演習問題	278
<b>付録 A</b>	<b>熱力学で使う数学など</b>	<b>279</b>
A.1	対数関数の引数について	279
A.2	偏微分と全微分	280
A.2.1	常微分の復習	
A.2.2	偏微分の計算	
A.3	偏微分の相互関係	286
A.4	多変数関数の変数変換	287
A.5	全微分と積分因子	290
A.5.1	全微分と積分可能条件	
A.5.2	積分因子・積分分母	
A.5.3	積分因子・積分分母が見つかる条件	
A.6	Lagrange の未定乗数	295
<b>付録 B</b>	<b>問いのヒントと解答</b>	<b>297</b>
<b>索 引</b>		<b>326</b>

## 第 1 章

# 熱力学とは

最初に「熱力学」とはどんな学問なのか、を見ておこう。

### 1.1 熱力学は何が難しい？

#### 疑問

「熱」とは何か？

この問いを熱力学を勉強しかけの学生さんに聞いてみたとなると、以下のようないろんな答えが返ってくるだろう。

- (1) 暖かかったり、冷たかったりを表すもの
- (2) エネルギーの一つの形態
- (3) 分子の振動のエネルギー
- (4) エネルギーの移動
- (5) 温度を上げるもの

(↑には、間違いも入っているので注意：この先で解説する)

これらの答の中には部分的に正しいものもあるが、なかなか満足できる説明にはなっていない。たとえば(1)の「暖かかったり、冷たかったりを表す」のは、むしろ「温度」に対する解答（それも、中途半端な解答）だろう。

### 1.1.1 Stock or Flow?

注意すべきことは、

熱は stock (貯蔵量) なのか、flow (変化量 = 流れ) なのか。

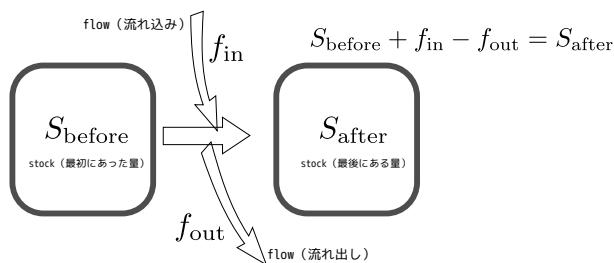
という点が曖昧な、あるいは間違っている説明が実に多いことである。stock と flow はペアとして定義される量で、ある状態 (始状態) から別の状態 (終状態) への変化が起こったときに、stock がその間の flow に応じて増減する。

つまり、 $\left\{ \begin{array}{l} \text{flow が入ってきたら stock がその分増える} \\ \text{flow が出ていったら stock がその分減る} \end{array} \right.$  という対応を持つペア

の物理量が定義できるとき、その量を stock と flow と呼ぶ。

stock と flow の例

stock	flow
貯金	預入／引出額
ダムの貯水量	流入／流出量
力学的エネルギー	仕事
運動量	力積
角運動量	トルク積 <sup>†1</sup>



最初に  $S_{\text{before}}$  という stock (貯蓄) があり、 $f_{\text{in}}$  という流れ込みがある一方、 $f_{\text{out}}$  という流れ出しがあれば、stock (貯蓄) の値は  $S_{\text{before}} + f_{\text{in}} - f_{\text{out}}$  に変化する。 $S_{\text{before}}$  を貯金額、 $f_{\text{in}}$  を預入額、 $f_{\text{out}}$  を引き出し額と考えれば「10万円貯金を持っていて5万円預け入れたが3万円引き出した。現在の貯金額は  $10 + 5 - 3 = 12$  万円」という状況である<sup>†2</sup>。

<sup>†1</sup> 力積が (力) × (時間) であるように、(トルク) × (時間) を「トルク積」と書いた。こういう言葉はあっていいはずだが、あまり使われていない。

<sup>†2</sup> こういうのはお金で考えるのが一番わかりやすいらしい。

stock は、ある瞬間の「状態」に対して定義されている量。flow の方はある状態から別の状態へと変化する際にその系から流れ出たりその系に入ってきたりした量である。  
→ p45

実は熱は変化量＝流れ (flow) の方なのだ。たとえば

- 熱が伝わった。
- 熱を放出して温度が下がった。
- 摩擦で熱が発生した。

などの「例文」でわかるように、「熱」というのはなんらかの変化が起こったときに、出たり入ったり発生したりする量である。

一方、上で挙げられた「熱って何？」の答えのうち、(3)「分子の振動のエネルギー」は stock を表現した言葉で、flow である熱の表現としては正しくない。(2)「エネルギーの一つの形態」も stock かどうかの区別が曖昧だが、「一つの形態」の中に「流れている」という意味を入れているなら、かろうじて正しい。物理量は stock とそれに対応する flow との二つがペアになっていることがよくある<sup>†3</sup>。この二つは明確に違う量なので、どちらが stock でどちらが flow か、この区別がつかないままで話をするのは危険である。

「熱」は flow である。(4)「エネルギーの移動」はこの概念が入っているという点では正しい。また、「熱」を(5)「温度を上げるもの」と呼ぶのも間違っていない(ちゃんと flow であるという概念は入っている)。しかしこの二つも、まだ説明不足である。まずエネルギーの移動も、温度を上げる原因も、(この後で厳密に定義するところの)「熱」以外のものがある。そしてもっと大事なことは物理量としての定義においては、「物体の温度が  $1^{\circ}\text{C}$  上がったとき、どれだけの熱が入ってきたのか」をちゃんと示す必要がある<sup>†4</sup>。

同量の  $0^{\circ}\text{C}$  の水と  $100^{\circ}\text{C}$  の水を熱を通す壁で間をしきって接触させ、周りを断熱材で囲む。しばらくすると温度は平均である  $50^{\circ}\text{C}$  になる。

という現象が起きたとき、我々は「熱が  $100^{\circ}\text{C}$  の水から  $0^{\circ}\text{C}$  の水に向けて移

<sup>†3</sup> どちらにも属してないようなものももちろんある。

<sup>†4</sup> たとえばエネルギーなら「 $100\text{J}$  の仕事をすればエネルギーは  $100\text{J}$  減る」となっているが、温度と熱に関しては「 $100^{\circ}\text{C}$  の熱が入ってきたら  $100^{\circ}\text{C}$  温度が上がる」とはなっていない(そもそも熱の単位は  $^{\circ}\text{C}$  じゃない)。「定義」というのは「それを聞いたら、その量がちゃんと計算できる」ものであるべきである。

動した」と言う<sup>†5</sup>。が、これだけでは「いくら熱が移動したか？」という問いに答えられないから、まだ定量的な定義になっていない<sup>†6</sup>。

エネルギーという stock が「外部に移動する」または「外部から移動してくる」とき、その移動量 (flow) が熱である。注意して欲しいことは「熱」という stock はないことである。熱の正体が「エネルギーの flow の一形態」であることが明確になる前は、『熱 (flow)』によって増えたり減ったりする『熱 (stock)』を考えたり、それが「カロリック (熱素)」と呼ばれる一種の物質であると考えたりもした。しかし、そのような stock を考えることは熱が関与する物理現象を解釈するには不要 (むしろ有害) であることがわかった<sup>†7</sup>。

エネルギーの flow としては (先に表で示したように) 「仕事」もある (むしろ仕事の方が先にあった)。エネルギーの移動量のうちのどの部分が「仕事」で、どの部分が「熱」なのか、を判定し選り分ける必要がある。

このように考えるときには温度に関係する「目には見えないエネルギー」の存在を暗黙に仮定しているのだが、このエネルギーを「内部エネルギー」と呼ぶ。

よって、stock か flow か曖昧な言葉である「熱エネルギー」という言葉は使わない方がいい。熱現象に関係する stock という意味なら、「内部エネルギー」を使うべきだし、移動量なら単に「熱」と呼ぶべきだ。残念ながらきっちりとこの辺りを区別してない人もいて、「物体が熱を持っている」のような言い方をする人もいる (これは「内部エネルギーを持っている」と言い直すべき)。

この、何が stock で何が flow か？ をしっかり認識しなくてはいけない、というのが熱力学の難所その 1 である (「難所」とは書いたが、考えてみれば当たり前のことであるし、その重要さは熱力学に限ったことではない)。

### 1.1.2 エネルギーって何？

さて、こうなると次の質問もしたくなる。

<sup>†5</sup> このように初等的な理科および物理では習うのだが、実は水の比熱は温度によらず一定ではないので、厳密にこうはならない。

<sup>†6</sup> 中学理科では (質量)  $\times$  (比熱)  $\times$  (温度差) で熱が計算できたことを覚えているだろう。

<sup>†7</sup> 「熱量保存の法則」なども、この時代の名残であって、「保存する (stock である) 熱量」などというものはないのである、この名前もよろしくない。



## 疑問

「エネルギー」とは何か？

こちらも、曖昧だったりなかなかぴたりした答が返ってこないことが多い問いであり、聞いてみると返ってくる答えは

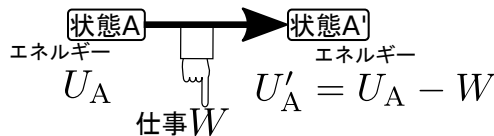
- 物体が持っているもの
- 仕事をする能力
- 物体の中にたまっていて、移動するもの

のような感じであろうか（力学をちゃんと勉強した人にとっては何てことない問いのはずだが）。

エネルギーの定義をちゃんと（短く）説明することは難しいのだが、「持っているもの」とか「たまっていて移動するもの」では何も説明したことにはならないだろう。また「仕事をする能力」というのはある程度正しいが、これだと「一晩寝たらエネルギーが回復してまた仕事ができるようになる」というふうに誤解するかもしれない（人間の場合は寝ることでまた仕事ができるようになるかもしれないが、物理用語としての仕事はそういうものではない）。


具体的には、エネルギーは以下の図で定義される<sup>†8</sup>。

## エネルギーの定義



のように「仕事をしたらその分だけ減少する物理量<sup>†9</sup>」がエネルギーである。

「そんなにうまくいくの？」と疑問に思う人もいるだろう。その感覚は大事である。先人たちが自然を観察した上で、どのような量を定義したら自然をうまく理解できるかを考えた結果がこの仕事およびエネルギーの定義なのだから、どのように「うまくいく」ようにやるかというところに工夫がある。

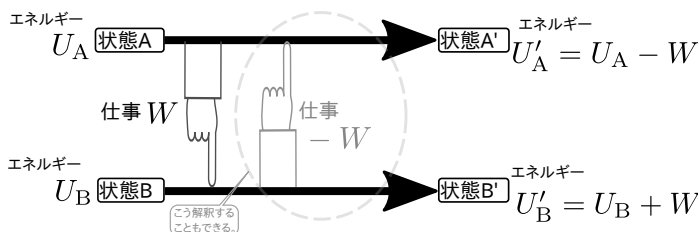
<sup>†8</sup> 以下、状態変化の間に系が外界に  $W$  の仕事をするを  と表現する。

<sup>†9</sup> 「負の仕事」をした場合は負の量だけ減少するので「増える」ことになる。

実際のところ、エネルギーが定義できるためにはいくつかの条件が必要であり、それらの条件が幸いにも満たされているときに限る。すぐにわかる条件は「まず仕事ができること」である<sup>†10</sup>。さらにその仕事がある性質を持っていなくてはならないが、それについては2.1.1項で考える。

→ p11

とりあえず、仕事がちんと定義できて、かつその仕事が決ののように、ある系Aがある系Bに仕事 $W$ をしたときは、系Bは系Aに仕事 $-W$ をする、という関係になっていたとしよう<sup>†11</sup>。



この結果、仕事をした系Aは $W$ だけエネルギーを失い、仕事をされた系Bはエネルギーが $W$ 増える。よって全体のエネルギーは保存する（上の図の場合 $U_A + U_B = U_A' + U_B'$ が成り立つ）というのがエネルギー保存則の導出である（仕事をする／されるの関係についての注意は2.1.2項を参照）。

→ p15

注意して欲しいのは、「エネルギー保存則があるから」ではなく、こうなるような量として「エネルギー」を定義し求めたがゆえにエネルギーが保存するようになったことである。別の言い方をすれば、エネルギーは人間が、自然を考察するにあたっての便利さを追求する過程の中で作り出した（あるいは、発明した）概念である<sup>†12</sup>。自然界に実体として「エネルギー」なるものが存在しているのではなく、「人間が作った」のである。

たとえば運動エネルギー $\frac{1}{2}mv^2$ 、重力の位置エネルギー $mgh$ 、バネの弾性

<sup>†10</sup> 物理を学ぶにおいてはそれぞれの物理量の「定義」をきっちりと知ることがまず大事である。そこが曖昧のまま勉強を進めても実りが無い。「定義を知る」ことはつまり「その量を計算する方法を知る」ことである。たとえば「エネルギーの定義は？」と言われて「物体が持っているもの」では（計算の仕方がまるでわからないから）定義にならない。「自分は物理ができない」と思っている人の多くが、まずここができなくて勉強が進まない状況にある。物理が得意になりたかったら定義を知ろう。それは難しい話ではなく、「自分が今から何を考えるのかをはっきりさせてから前に進め」ということである。物理に限らず、何だってそうでしょ？

<sup>†11</sup> 初等力学の場合であっても、摩擦や物体の変形などによりロスが発生する場合はこうならないが、ここではロスがない場合のみを考えていることにする。

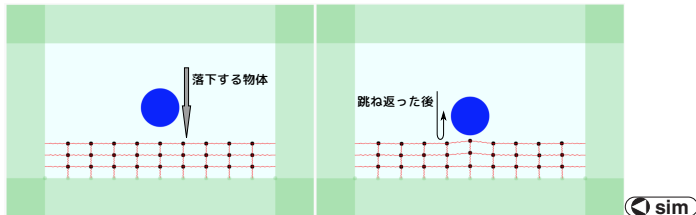
<sup>†12</sup> これは後で出てくるエントロピーだって同じだ。

エネルギー  $\frac{1}{2}kx^2$ 、その他いろんなエネルギーは全て「仕事をしたらその分だけ増減する量」となるように定義されている（動いている物体は何かにつかって押すことで仕事ができるが、止まるまでどれだけ仕事ができるかを計算するとちゃんと  $\frac{1}{2}mv^2$  になる）。これについては第2章でもう少し説明するが、ここで「そうっけ？」と思った人は力学の本を読み返しておこう。  
→ p11

物理を勉強するとき<sup>†13</sup>、「これはこういう定義なんだから」で思考停止してはいけない。定義は誰か人間（物理学者なり数学者なりの御先祖様のどなたか）が与えたのだから、「こう定義することによる御利益」がなにかあってそうしているはずである。その部分を考えずに「そういうことになってんだからそうしておこうや」（←こういう態度を「天下り」と言う）と定義を丸呑みしていると、本質がわからないままに勉強が進むことになってよろしくない<sup>†14</sup>。この後、熱力学の話が進んでいく中で新しい物理量を定義していくことになるが、 $F$  だの  $S$  だの、それら新しい物理量の定義について、それぞれ「なぜこう定義するといいいのか？」をいちいち確認しながら理解していこう。むしろ「俺が熱力学を自分で作る！」ぐらいの気持ちで読み進めて欲しい。

## 1.2 分子運動のエネルギーの移動としての「熱」

ここまで当然のように「エネルギーは保存する」という話をしてきたが、物理現象を見ていると、エネルギーが保存するようにはちっとも見えない。たとえば物体を落下させると床にあたり跳ね返るが、けっして元の高さまで戻ってこない（位置エネルギー  $mgh$  がどこかへ行ってしまった）。



これを「物体が原子・分子でできていること」に注意して考えると落ちた結果分子が（目には見えない）振動を始め、その振動のエネルギーに「食わ

<sup>†13</sup> いや、何を勉強しているときだってそうか。

<sup>†14</sup> とはいえ、ときには先人の整理した「天下りの定義」を飲み込んで勉強していく方が近道なことも、あるかもしれない。このあたりは柔軟に対処しよう。

れた」と思えば位置エネルギー  $mgh$  がどこに行ったかが説明できる。

上の図の右で、分子にみたてたバネ振り子の集団が振動を始めていることに注意しよう。バネ振り子の振動はどんどん大きくなりエネルギーが物体からバネ振り子の方へと移動していく。

さて、以上のような説明を聞いて、

ははあ、熱力学というのはこういう分子運動によるエネルギーの変化（散逸）を考える学問なのだな。

と、思う人もいるかもしれないが、そうではない。ここで分子運動の話をしたのは、あくまで熱力学の背後にある物理を「ちょっと覗いてもらう」ため、いわば「カンニング」である。上の例は「分子を見る目」があれば「エネルギーは散逸する（広がっていく）だけでなくってはいない」ことがわかる。しかし、分子の存在が確立するのは熱力学ができてからずっと後である。熱力学は分子運動のエネルギーの存在を仮定しなくても成立するものである。

力学の授業の中で（いや、もしかしたら力学に限らずあらゆる学問の授業の中で）「エネルギーの低い状態が実現する」という言葉を聞いているかもしれない。だがこの言葉は「エネルギーは保存する」というもうひとつのよく聞く話と矛盾しているように思えるかもしれない（が、もちろん両方正しいと考えていい）。両方が正しいなら、我々の目に見えるところから目に見えないところへと、「エネルギーの抜け出し」が起きていることになる。それはなにか？（何処へか？）—その「エネルギーの抜け出し」をマクロな目で見えていくことが熱力学の始まりである。

そして、ここに「エネルギー保存」以外のもうひとつの大事な物理法則が隠れている。先に答えを書いておくとそれが「熱力学第二法則」または「エントロピー増大則」である。

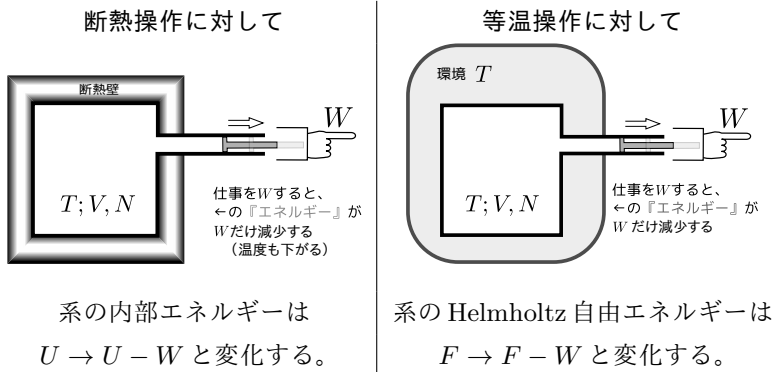
我々は今から熱力学を勉強するなかで（ちょうど力学を勉強するなかで「エネルギー」という概念を獲得していったように）、「エントロピー」という概念を獲得することになる。エントロピーは、熱力学第二法則という新たな物理法則を表現するための新たな物理量である<sup>†15</sup>。

<sup>†15</sup> 物理を勉強するときは「自分で法則を導く」つもりでやろう。「このような物理現象をどのように理解していけばいい？」と自問自答していく。それは先人たちが通った道であり、いわば「車輪の再発明」なのだが、そのような思考の訓練をすることは物理を理解していくうえで大いに役立つ。

### 1.3 熱力学の考え方

眞面目なほどに潔癖に計算するならば、コップ一杯の水の物理を考えるだけでも Avogadro 数 ( $6 \times 10^{23}$ ) 個<sup>†16</sup>程度の変数をあつかわなくてはいけない（多分不可能）が、熱力学では「温度  $T$ 、体積  $V$ 、圧力  $P$ 」というふうに、全体を見てわかる変数（マクロな変数）だけを相手にする。「ミクロ」<sup>細かいこと</sup>を考えるのではなく、「マクロ」<sup>目に見える現象</sup>だけを追いかけて物理をしよう、というのが熱力学である<sup>†17</sup>。ただし、「マクロな変数を追いかける」といいつつ、その時間的変化を計算することは、熱力学にはできない（運動方程式に対応する  $\frac{d}{dt}$  (力学変数) = ?? のような式はない）。できるのは「どのような状態に落ち着くか」を計算することである（そういう意味で、熱力学は動力学というよりは静力学に近い）。

だが、熱力学は「力学」とは全く別個のものではない。特に力学で使った「ポテンシャルエネルギー」の概念と「変分原理」の手法は熱力学でもそのまま使われる。本講義ではまず、ポテンシャルエネルギーにあたるものの定義を二通り用意する。以下にその概念図を載せておく<sup>†18</sup>。



内部エネルギーと Helmholtz 自由エネルギー<sup>†19</sup>は違うものになる（環境と

<sup>†16</sup> Avogadro (アボガドロ) は「同温同圧の気体は同じ数の分子を含む」という Avogadro の法則を唱えた 19 世紀イタリアの化学者。なお、Avogadro 数の正確な値は p46 の脚注†7 を見よ。

<sup>†17</sup> 分子運動のエネルギーをちゃんと計算して物理現象を知ろう、というのは「統計力学」の方の守備範囲である。もっとも、その統計力学だって分子一個一個の運動を追いかけるような計算はしない。

<sup>†18</sup> 具体的な説明は後でじっくりやるので今は雰囲気だけを図でつかんで欲しい。「断熱操作」「等温操作」などの言葉の意味も、後で説明する。また、 $T; V, N$  のセミコロンの意味も、後で説明する。

<sup>†19</sup> Hermann Ludwig Ferdinand von Helmholtz (カタカナ表記は「ヘルムホルツ」) は、19 世

のつながり方という状況の違いにより、できる仕事も変わってくるので、それに対応するポテンシャルエネルギーも変わる)<sup>†20</sup>。

二つの「周囲の状況が違う気体」に仕事をさせて、その違いを考えるのだが、その違いは「熱」が関与するか否かという差から生まれる。よって、この二つの差から「熱」に関係する量（熱そのものではない）を定義することができるようになる（どうできるのか、後の楽しみである）。ここで気体などの「系」の持つエネルギーと関係する変数として「温度」というものがあることにも注意しなくてはならない。温度をどう定義するのかというのもややこしい問題だが、本講義では力学とのつながりを重視した結果、温度の定義が明確になるのがかなり遅くなる点には注意願いたい。



本書では力学の基礎の踏み固めをじっくりとやり直しつつ、熱力学を攻略していこう。まずは次の章で、熱力学で使う力学の手法を整理しておこう。

## 1.4 章末演習問題

### ★【演習問題 1-1】

以下の文章は正しく「物理用語としての『熱』」を表現しているか、論じよ。

- (1) 今日は風邪を引いて熱がある。
- (2) 物体の温度を上げると物体の熱が増加する。
- (3) よい燃料であるガソリンは、高い熱を保持している。

### ★【演習問題 1-2】

以下の文章は正しく「物理用語としての『エネルギー』」を表現しているか、論じよ。

- (1) 原子核の周りを公転する電子は、回転のエネルギーを発し続けている。
- (2) 一晩よく眠ればエネルギーは回復する。
- (3) あなたの言葉には私を勇気づけるエネルギーがある。
- (4) 相対性理論によれば、エネルギーは物質に転換される。

紀の物理学者。熱力学第一法則の確立のほか、物理のいろんな分野で業績を残している。

<sup>†20</sup> この「仕事」は、どう行うか（すばやく行うかゆっくり行うかなど）によって変わってくるので、「最大仕事」を定義しなくてはならないのだが、これについても、後でじっくり説明しよう。

## 第 2 章

# 熱力学への準備としての力学

力学における「仕事」と「エネルギー」の関係を振り返ろう。  
と同時に、後で使う「Legendre 変換」という計算を、力学の場合で体験しておこう。



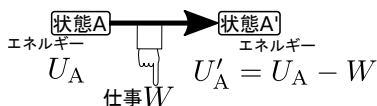
この章の目的は「熱力学で使うために力学を整理しておく」ことなので、「私は力学は大丈夫」と思う人はこの章を飛ばしてもかまわない。力学は大丈夫でも「Legendre 変換って何?」と思う人は2.4 節だけでも読んでおいた方がよい。

→ p34

## 2.1 エネルギーの定義

### 2.1.1 エネルギーが定義できる条件

エネルギーの定義<sup>†1</sup>は右の図のようなものであった。つまり、「エネルギー変化」が「仕事」であるように、別の言い方をすれば、



——— 仕事とエネルギーの関係 ———

エネルギーという stock に対する flow が仕事である。

となるように、エネルギーを定義する。ここで、

<sup>†1</sup> この章で取り上げる「エネルギー」はいわゆる「位置エネルギー」または「ポテンシャルエネルギー」（省略して「ポテンシャル」と呼ぶこともある）である。「運動エネルギー」との関係については【演習問題2-6】を見よ。

→ p44

## 疑問

どうして「エネルギー」の定義に、「仕事」を使うのだろうか？

という疑問をまず考えよう。

力学というと主役は「力」かと思いきや、エネルギーの話をする時には主役は力そのものではなく、それに移動距離を（内積の意味で）掛算した「仕事」になる。それはなぜかという、こう定義された仕事を使うと、

## 保存力

その力のする仕事の大きさが出発点と到着点を決めれば移動の仕方（経路やどれだけ時間を掛けたかなど）に依存せずに決まる場合、その力は「保存力」である。

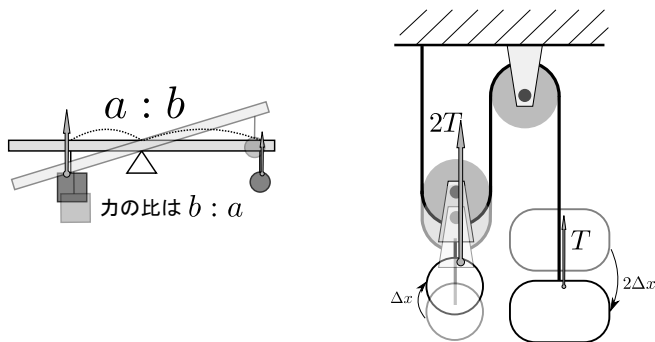
という力のカテゴリーが定義できるからである。力学で登場する重要な力の多く（重力、万有引力、バネの弾性力など）が「保存力」に分類される。もう一つの仕事に関係する力のカテゴリーが「束縛力」（こちらの例は垂直抗力）で、こちらは仕事を一切しない<sup>†2</sup>。

仕事が便利な物理量になるのは

## 仕事の原理

道具を使っても仕事の量は変わらない。

があるからである。下の図は、道具を使って力の大きさを変える例である。

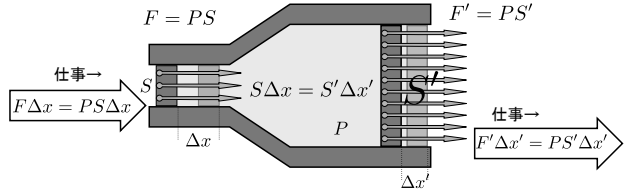


右図のように、左側で面積が  $S$ 、右側で面積が  $S'$  と、面積が違うピス

<sup>†2</sup> というのは言い過ぎなのだが、そのあたりは力学の教科書を参照して欲しい。



トンの場合も同じで、ピストンをゆっくりと押す場合を考えると、中の気体の



圧力  $P$  および体積  $V$  は変化せずに左右のピストンが移動する。

(力) = (圧力) × (面積) なので左右のピストンにかかる力は面積に比例するが、(体積変化) = (移動距離) × (面積) であるため移動距離がちょうど面積に反比例し、(仕事) = (力) × (移動距離)<sup>†3</sup> は変わらない。

ここで挙げた例では全て、移動距離に反比例して力が変わるので (力) × (移動距離) である仕事は変化しない。このような道具を使うと、力を増幅することはできる。しかし、仕事は「道具による増幅」ができない。だからこそエネルギーを考えるとときは力学の主役は「仕事」になる。

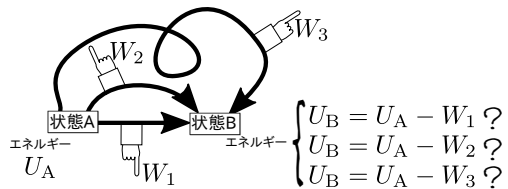
上で述べたようにエネルギーを「仕事という flow によって増減する量」と定義したいのだが、一般的に「flow によって増減する量」は

— stock であるための条件 —

ある状態から別の状態へ変化させるときの変化量 (flow) が途中経過によらず、始状態と終状態だけで決まる。

が成り立っていないと stock として定義できない。

エネルギーの場合で、次の図のように状態 A から状態 B へと変化させる方法が複数個ある場合を考えよう。



このとき、 $W_1, W_2, W_3$  が違う値であれば、状態 B でのエネルギー  $U_B$  が一つに決まらない。仕事が途中の経過によらない場合 (保存力である場合)、対応する位置エネルギーを定義することができる。

重力、万有引力、バネの弾性力などは保存力であり、摩擦力、垂直抗力などは保存力ではない (対応するエネルギーが定義できない)。

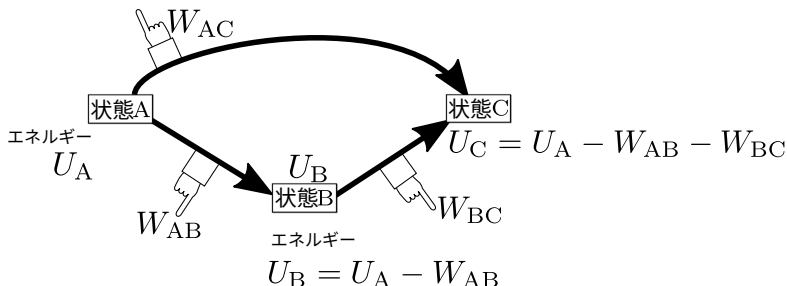
<sup>†3</sup> 体積変化を  $\Delta V$  と書くとこの仕事は  $P\Delta V$  と表現することができることに注意しよう。

重力の場合、右の図のようにどのような経路で積分しても、A 地点から B 地点へと積分すれば結果は

$$\int_A^B d\vec{x} \cdot (-mg\vec{e}_z) = -mgh \quad (2.1)$$

である（確認してみよう）。これが「A から B までの移動の間に重力のする仕事」である。重力は  $-mgh$  の仕事をするので、仕事をした系、つまり「物体と重力場を含めた系」のエネルギーが  $mgh$  増加する。この増加量は経路によらないから、基準点を A として A での位置エネルギーを 0 とすれば、「重力の位置エネルギーは  $U = mgh$  である」と（安心して）言うことができる。

なお、上の条件が満たされているならば、



のように三つの状態を考えたとき、 $W_{AB} + W_{BC} = W_{AC}$  が成り立つ（逆にこれが成立していなければ「経路に依らない」に反する）。

質点の力学における仕事の定義を確認しておこう。

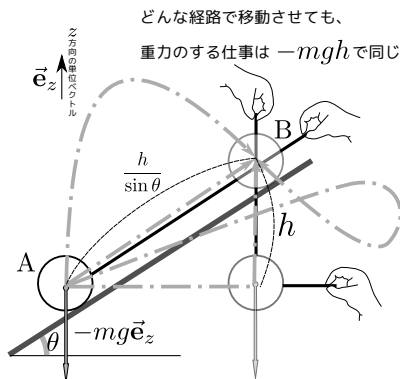
#### 微小変位による仕事の定義

他の系から力  $\vec{F}$  を及ぼされつつ、微小変位  $d\vec{x}$  だけ移動した質点は、

$$\vec{F} \cdot d\vec{x} = F_x dx + F_y dy + F_z dz \quad (2.2)$$

だけの仕事をその系からされた。

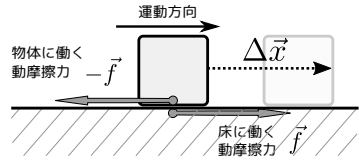
のようにして、質点の位置が微小変位したときにされた微小な仕事を定義する。変位が微小でない場合、仕事は  $\int \vec{F} \cdot d\vec{x}$  のように積分で定義する。



## 2.1.2 相互にする仕事 ++++++ 【補足】

ここで「仕事をする／される」という言葉について確認しておく<sup>†4</sup>。

例として、右に書いたような、床の上を動摩擦を受けつつすべっている物体を考える。このとき、物体は動くが床は動かない。仕事は力×移動距離であるが、その「移動距離」は力の作用点がある物体の移動距離である。床に働く摩擦力の作用点がある物体（床の一部）は動かず<sup>†5</sup>、物体に働く摩擦力の作用点（物体）は動く。この二つの力は作用・反作用なのだが、作用点がある物体の運動が違うことが、問題を複雑にする<sup>†6</sup>。

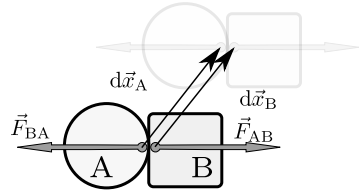


「床が物体にする仕事」は  $-f \cdot \Delta x$  になるのである。「作用・反作用の法則」は「物体が床にする仕事」は 0

あるが「仕事・反仕事の法則」はない（多くの場合、あたかも「仕事・反仕事の法則」と呼ぶべきものが成立しているような状況を考えているのは確かであるが、常に成り立つと思ってはいけな）。い

この後も何度も使うことになるので、ここで「AがBにする仕事」とはどういう量なのかを確認しておこう。右の図のように、

「AがBに  $\vec{F}_{AB}$  の力を及ぼし、  
BがAに  $\vec{F}_{BA}$  の力を及ぼし合いつつ、



二つの物体が移動したとする。「AがBにする仕事」は、「AがBに及ぼす力  $\vec{F}_{AB}$ 」と「 $\vec{F}_{AB}$  の作用点（Bの中にある）の変位  $d\vec{x}_B$ 」の内積である  $\vec{F}_{AB} \cdot d\vec{x}_B$  である、と定義するのが自然であろう。「BがAに及ぼす力  $\vec{F}_{BA}$ 」と「 $\vec{F}_{BA}$  の作用点（Aの中にある）の変位  $d\vec{x}_A$ 」も含めて考えると、この他に  $\vec{F}_{AB} \cdot d\vec{x}_A$ ,  $\vec{F}_{BA} \cdot d\vec{x}_A$ ,  $\vec{F}_{BA} \cdot d\vec{x}_B$  と、合計4種類の仕事として使える量が定義できそうに思える。しかし作用反作用の法則により、どんな場合でも  $\vec{F}_{AB} = -\vec{F}_{BA}$  であるから、独立なのは  $\vec{F}_{AB} \cdot d\vec{x}_B$  と  $\vec{F}_{BA} \cdot d\vec{x}_A$  の二つである。後者は「BがAにする仕事」である。

仕事の原理により道具を使ってさえ仕事が増えることはないが、状況設定によっては

<sup>†4</sup> 力学において「負の仕事  $-W$  をする」ことを「仕事  $W$  をされる」と表現することがある。この表現自体は間違っていないが、そういう習慣があるからといって、「仕事  $W$  をする」というときの  $W$  は正であると決めつけるのはよくない。「仕事をする」と表現しているときも、仕事には負の量もあると考えておいた方が一般的な状況に対応できる（本講義でも「負の仕事をする」状況はたくさん出てくる）。

<sup>†5</sup> このとき、「作用点」という場所自体は移動しているが、床の中で位置を変えているのであって、床という物体は動いてない。

<sup>†6</sup> ここに「摩擦」が関与していることからわかるように、この現象は初等力学の中に入り込んでいる熱力学的現象である。初等力学で「力学的エネルギーが保存しない」ときは、なにか他の状態量（たとえば、温度）が変化している。その変化も取り入れた「エネルギー」を考えようというのが、本講義の目指す「力学の続きとしての熱力学」である。

(道具のあるなしとは関係なく) 減ることは様々な理由によって起こる。次の項でその例について述べよう。

### 2.1.3 仕事をロスする例 ++++++ 【補足】

「仕事・反仕事の法則はない」ことを納得した上で、力学において仕事の損失が起きるのはどのような場合かを復習しておこう。

一般の場合、 $d\vec{x}_A$  と  $d\vec{x}_B$  は一致するとは限らない。二つの  $d\vec{x}$  の違いが  $\vec{F}$  と垂直な場合であれば、 $d\vec{x}_A \neq d\vec{x}_B$  であっても  $\vec{F}_{BA} \cdot d\vec{x}_A = -\vec{F}_{AB} \cdot d\vec{x}_B$  になる。これは、物体が変形することなく摩擦もなく、接触面が滑っている場合である。この場合には「AがBにする仕事」と「BがAにされる仕事」は逆符号で同じ絶対値である。

右の図は、 $d\vec{x}$  が同一でないがゆえに仕事に損失が生じる例である。このときは物体に変形が起こっている。こういう状況では仕事にロスが生じて力学的エネルギーが保存しなくなる。

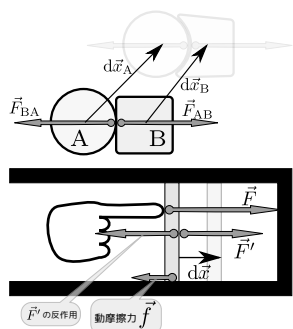
次に、動摩擦力が働く例をもう一つ挙げよう。

右図のように、シリンダーにはめたピストンを指で力  $\vec{F}$  で押したとする。このとき気体に働く力は  $\vec{F}$  より小さい、 $\vec{F}'$  になる。なぜなら、ピストンには動摩擦力  $\vec{f}$  も働いていて、ピストンに関してつりあいの式  $\vec{F} - \vec{F}' + \vec{f} = 0$  が成り立つからである<sup>†7</sup>。手

とシリンダー内の気体だけを考えてピストンを見ないと、手が仕事  $\vec{F} \cdot d\vec{x}$  をしているのに気体は  $\vec{F}' \cdot d\vec{x}$  しか仕事をされないの、仕事の損失が起きているように思ってしまう。

以上のべてきた「仕事がロスする過程」は質点や剛体では(摩擦の場合を除くと)起きない。動摩擦によって仕事をロスする場合は「摩擦熱」が発生する。つまり熱もしくは物体の変形のような現象が起きるときに仕事がロスしていることになる。

力学において「仕事がロスする過程」というのは実は、熱力学的な過程(摩擦の場合「温度が上がる」という点がまさにそれであるし、物体が変形したときも同じことが言える)が紛れ込んでいる場合だと言えそう。 「エネルギーは保存する」と力学では言うのだが、そう聞いたとき、「現実是这样もいかな場合がある」と思った人も多いのではなからうか。その「そうもいかな現実」を記述するために熱力学は必要なのである。よってこの後、力学における「ポテンシャルエネルギー」に対応する量としての「熱力学におけるポテンシャル(熱力学関数)」を考えていくが、それは力学に比べて、「堅固に保存するエネルギー」にはなっていない。そのあたりをしっかりと見定めるため



<sup>†7</sup> ピストンに働く力は、手の力  $\vec{F}$ 、気体に働く力の反作用  $-\vec{F}'$  と、動摩擦力  $\vec{f}$  の三つがある。ピストンの質量を  $m$  とすると、この三つの力はつりあわなくてははいけない。

に、この章では力学でのエネルギーと仕事の関係を復習しておきたい<sup>†8</sup>。

### 2.1.4 位置エネルギーの定義

仕事 that 定義できたので、以下のようにして系の位置エネルギーを定義する。

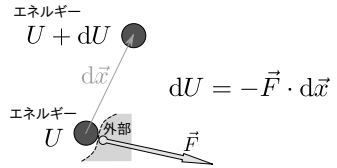
—— 微小変位を使った位置エネルギーの定義 ——

質点が力  $\vec{F}$  を他の物体に及ぼしつつ微小変位  $d\vec{x}$  だけ移動したときに

$$dU = -\vec{F} \cdot d\vec{x} = -F_x dx - F_y dy - F_z dz \quad (2.3)$$

のような微小変化を起こす物理量  $U$  が定義できたとき<sup>†9</sup>、系の持つ位置エネルギーは  $U$  である。

図に示すと右のようになる。移動前の位置エネルギーが  $U$  ならば移動後の位置エネルギーは  $U + dU$  である（この場合仕事をした分位置エネルギーが「減る」のだが、それは  $dU = -\vec{F} \cdot d\vec{x}$  の右辺のマイナス符号によって表現されている<sup>†10</sup>）。



【補足】++

偏微分記号（偏微分に慣れてない人はA.2節を見よ）を使うと(2.3)を

$$\begin{aligned} dU &= \left( \frac{\partial U(x, y, z)}{\partial x} \right)_{y, z} dx + \left( \frac{\partial U(x, y, z)}{\partial y} \right)_{x, z} dy + \left( \frac{\partial U(x, y, z)}{\partial z} \right)_{x, y} dz \\ &= -F_x dx - F_y dy - F_z dz \end{aligned} \quad (2.4)$$

と表すこともできる。ここで出てきた偏微分係数  $\left( \frac{\partial U(x, y, z)}{\partial x} \right)_{y, z}$  を、しばしば省略

<sup>†8</sup> 勉強がある程度進んでしまうと、力学でエネルギーを導入するときにこれだけの下準備（仕事の原理だとか、仕事に損失が生じない条件だとか）が必要であったことをころっと忘れてしまっている人もよくいる（最初から意識していない場合もあるかもしれない）。だがエネルギーはいろいろな条件が満たされたことによって定義可能になったことを忘れてはいけない。それはこれからの熱力学で様々な物理量が定義できる条件についても同様だ。「慎重にエネルギーを定義するぞ」という気持ちを持って先へ進もう。

<sup>†9</sup> 「できたとき」であって、できない場合もあることに、注意。

<sup>†10</sup> よくある間違いは「減っているから」と移動後の位置エネルギーを  $U - dU$  にしてしまうことだが、減っているときは  $dU$  が負になるので、マイナス符号をつけるのは、大きなお世話で大間違いである。

して  $\frac{\partial U}{\partial x}$  のように書く。省略形を使いつつ、 $dx, dy, dz$  の前の係数を比較し、

$$\frac{\partial U}{\partial x} = -F_x, \quad \frac{\partial U}{\partial y} = -F_y, \quad \frac{\partial U}{\partial z} = -F_z \quad (2.5)$$

という三つの式ができる。まとめて書くと

$$\underbrace{\frac{\partial U}{\partial x} \vec{e}_x + \frac{\partial U}{\partial y} \vec{e}_y + \frac{\partial U}{\partial z} \vec{e}_z}_{\text{grad } U} = \underbrace{-F_x \vec{e}_x - F_y \vec{e}_y - F_z \vec{e}_z}_{-\vec{F}} \quad (2.6)$$

となり、以下のように書くこともできる。

$$dU = -\vec{F} \cdot d\vec{x} \quad \leftarrow (\text{同じことの別の表現}) \rightarrow \quad \vec{F} = -\text{grad } U \quad (2.7)$$

この後の熱力学では、 $dU = -\vec{F} \cdot d\vec{x}$  に似ている形をよく使う。この形の式、たとえば  $dU = -F_x dx$  を見たら「 $x$  が変化したときの  $U$  の変化の割合が  $-F_x$  である」という情報を読み取るようにしよう。

+++++ 【補足終わり】

ここではある微小な仕事  $F_x dx$  が、対応する位置エネルギーの微小変化  $dU$  で表せるとしたが、そうできない場合もある。微小仕事が決めた全微分になっているかどうかは「状況による」ので、一般の微小仕事は  $dW$  のような記号を使って  $dW = -F_x dx$  のように書く<sup>†11</sup>。上では「微分形」で表現したが、

#### —— 積分形の位置エネルギーの定義 ——

質点が  $\vec{x}_0$  から  $\vec{x}_1$  まで、途中の点で  $\vec{F}(\vec{x})$  なる力を外部に及ぼしながら移動したときの変化量が

$$U(\vec{x}_1) - U(\vec{x}_0) = - \int_{\vec{x}_0}^{\vec{x}_1} \vec{F}(\vec{x}) \cdot d\vec{x} \quad (2.8)$$

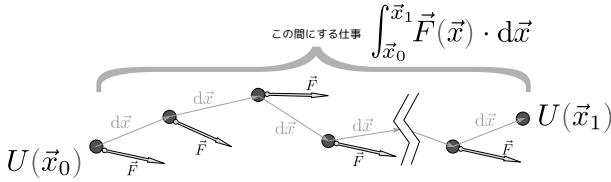
で表される物理量が位置エネルギー  $U(\vec{x})$  である。

のように積分形で表現してもよい。微分形の式(2.3)と積分形の式(2.8)の示

→ p17

<sup>†11</sup> 記号  $d$  は「微小量であるが何かの全微分ではない（かもしれない）」量の前につく。これを  $dW$  と書かないのは、何かの全微分という形にはなっていないとは限らないからである（全微分については付録のA.5.1項を参照）。 $d$  に似た記号を使っているが微分とは別なので「 $dW$  ってことは  $W$  の微分だな」と誤解しないように。そういう意味では新しい記号を作るべきなのだが、世間では  $dW$  または  $d'W$  という記号が使われている場合が多い（特に記号をつけない場合もある）。

す物理的内容は同じである。上のようにして定義できるのは、p17に書いたように  $U$  が定義できる場合に限る。その条件については2.1.6項で述べる。



### 2.1.5 初等力学の簡単な例

#### 一様な重力

地面（どこかの基準点）からの高さを  $z$  座標になるように（結果、 $x$  と  $y$  は水平方向の座標となる）座標を置くと、 $z$  が増える方向は「上」だから、下向きであるところの重力は  $F_x = F_y = 0, F_z = -mg$ （一つにまとめて書く）と  $\vec{F} = -mg\vec{e}_z$  で表現される。重力が保存力であることは前に示した。この場合の位置エネルギーは  $U(z) = mgz$  である<sup>†12</sup>。こうしておけば、

$$\vec{F} = -\text{grad}(mgz) = -\vec{e}_z \frac{\partial}{\partial z}(mgz) = -mg\vec{e}_z \quad (2.9)$$

$$dU = mg dz = - \underbrace{(-mg)}_{F_z} dz \quad (2.10)$$

となる（ $\vec{F} = -\text{grad } U$  と  $dU = -\vec{F} \cdot d\vec{x}$  がちゃんと成り立っている）。

#### 弾性力

今度は逆に、位置エネルギーから力を求めるという手順で行こう。フックの法則に従う弾性力の位置エネルギーは

$$U(x, y, z) = \frac{1}{2}k(x^2 + y^2 + z^2) \quad (2.11)$$

である。これによって発生する力を求めるには、これを微分して<sup>†13</sup>

$$dU = k(x dx + y dy + z dz) \quad (2.12)$$

<sup>†12</sup> この  $U$  は  $x, y$  に依らないので  $U(z)$  と書いたが、 $U(x, y, z) = mgz$  と書いても問題はない。

<sup>†13</sup> 「微分する」という言葉は「微係数を求める」という意味（ $f(x) \rightarrow f'(x)$ ）にも、「微小変化を考える」という意味（ $f(x) \rightarrow df(x)$ ）にも使う。ここでの「微分する」は後者。よって  $U$  を微分すると  $dU$ 、 $\frac{1}{2}kx^2$  を微分すると  $kx dx$ 、 $\frac{1}{2}ky^2$  を微分すると  $ky dy$ （ $\frac{1}{2}kz^2$  も同様）となる。

より

$$F_x = -kx, \quad F_y = -ky, \quad F_z = -kz \quad (2.13)$$

を読み取る。もちろん、 $\vec{F} = -\text{grad } U$  で計算しても結果は同じである。

### 万有引力

原点に質量  $M$  の質点（こちらは不動点とする）があるときにそこから距離  $r$  の位置（直交座標で  $(x, y, z)$  の点）にある質量  $m$  の質点の持つ万有引力の位置エネルギーは、極座標なら  $U(r) = -\frac{GMm}{r}$  直交座標なら

$U(x, y, z) = -\frac{GMm}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}$  である（万有引力定数を  $G$  とした）。微分して

$$dU = \frac{GMm}{r^2} dr = \frac{GMm \overbrace{(x dx + y dy + z dz)}^{r dr}}{\underbrace{(x^2 + y^2 + z^2)^{\frac{3}{2}}}_{r^3}} \quad (2.14)$$

となり<sup>†14</sup>、極座標なら  $\vec{F} = -\frac{GMm}{r^2} \vec{e}_r$  ( $r$  方向に  $-\frac{GMm}{r^2}$ )、直交座標なら

$$\vec{F} = -\frac{GMmx}{(x^2 + y^2 + z^2)^{\frac{3}{2}}} \vec{e}_x - \frac{GMmy}{(x^2 + y^2 + z^2)^{\frac{3}{2}}} \vec{e}_y - \frac{GMmz}{(x^2 + y^2 + z^2)^{\frac{3}{2}}} \vec{e}_z \quad (2.15)$$

であることがわかる。

#### 2.1.6 力が保存力である条件

対応する位置エネルギー  $U(\vec{x})$  を持つ（つまり  $dU(\vec{x}) = -\vec{F}(\vec{x}) \cdot d\vec{x}$  となるような  $U$  が存在する）力を保存力と呼ぶ。 $\vec{F}$  が保存力であるための条件は「積分可能条件」と呼ばれていて、

→ p291

$$\left( \frac{\partial F_x(x, y, z)}{\partial y} \right)_{x, z} - \left( \frac{\partial F_y(x, y, z)}{\partial x} \right)_{y, z} = 0 \quad (2.16)$$

$$\left( \frac{\partial F_y(x, y, z)}{\partial z} \right)_{x, y} - \left( \frac{\partial F_z(x, y, z)}{\partial y} \right)_{x, z} = 0 \quad (2.17)$$

<sup>†14</sup>  $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$  を微分すると  $2r dr = 2x dx + 2y dy + 2z dz$  になることに注意。



$$\left(\frac{\partial F_z(x, y, z)}{\partial x}\right)_{y, z} - \left(\frac{\partial F_x(x, y, z)}{\partial z}\right)_{x, y} = 0 \quad (2.18)$$

と書くことができる。 $F_x, F_y, F_z$  が一つの関数  $U(x, y, z)$  の偏微分係数で

$$F_x = -\left(\frac{\partial U(x, y, z)}{\partial x}\right)_{y, z}, F_y = -\left(\frac{\partial U(x, y, z)}{\partial y}\right)_{x, z}, F_z = -\left(\frac{\partial U(x, y, z)}{\partial z}\right)_{x, y} \quad (2.19)$$

のように表現されればこれが満たされる（十分条件である）ことはすぐにわかるし、逆（必要条件であること）も計算できる（付録のA.5.1項を見よ）。  
→ p290

### 練習問題

【問い 2-1】 (2.15)が積分可能条件 (2.16)～(2.18) を満たすことを確認せよ。  
→ p20

解答 → p302 へ

【補足】 ++++++++++

(2.16)～(2.18) は  $\text{rot } \vec{F} = 0$  という式である。静電気現象における電場  $\vec{E}(\vec{x})$  の定  
→ p20

義は、「単位試験電荷をその場所においたときに受ける力」であり、 $\vec{E}(\vec{x}) = -\text{grad } V(\vec{x})$  のように対応する、単位電荷あたりの位置エネルギーを持つ（よって保存力である）。保存力であるための条件は  $\text{rot } \vec{E}(\vec{x}) = 0$  で、Maxwell 方程式の一つである

$$\text{rot } \vec{E}(\vec{x}, t) = -\frac{\partial \vec{B}(\vec{x}, t)}{\partial t} \text{ の時間変化がない場合である }^{\dagger 15}.$$

+++++++++ 【補足終わり】

## 2.2 位置エネルギーと一般化力

### 2.2.1 一般化力

$U(x_1, x_2, \dots)$  のように複数の変数を持つ位置エネルギーがあれば、その全微分は

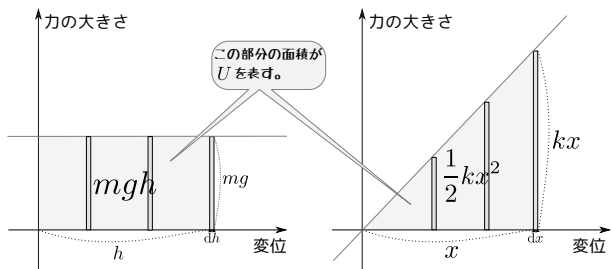
$$dU = \left(\frac{\partial U(x_1, x_2, \dots)}{\partial x_1}\right)_{x_2, x_3, \dots} dx_1 + \left(\frac{\partial U(x_1, x_2, \dots)}{\partial x_2}\right)_{x_1, x_3, \dots} dx_2 + \dots \quad (2.20)$$

<sup>†15</sup> 時間変化がある場では電位が定義できないかということ、そうではない。その場合は、電位（スカラーポテンシャル）の他にベクトル・ポテンシャルにも登場してもらわなくてはいけない、ということである。

である。この式を解釈しよう。 $U$ が「 $x$ 座標」などの距離を直接表現する座標の関数 $U(x, y, z)$ である場合は第1項は $\left(\frac{\partial U(x, y, z)}{\partial x}\right)_{y, z} dx$ となり、これは仕事すなわち(力)×(移動距離)である<sup>†16</sup>。 $U$ が「角度座標 $(\theta, \phi)$ 」やあるいは「面積」や「体積」のような一般化座標<sup>†17</sup>の関数である場合でも

$$(\text{仕事}) = (\text{一般化力}) \times (\text{一般化座標の変化}) \quad (2.21)$$

と考えれば、偏微分係数にマイナス符号をつけた<sup>†18</sup>もの $\left(-\left(\frac{\partial U(x, y, z)}{\partial x}\right)_{y, z}\right)$ は「系が外部に及ぼす、 $x$ 方向の一般化力」を表す(これが「一般化力」という言葉の定義であると言ってもいい)。 $x$ が普通の座標なら「一般化力」は「力」そのものである。 $x$ が角度変数ならその場合の「一般化力」は「力」ではなく「トルク(力のモーメント)」となる<sup>†19</sup>。また、この後よく出てくる仕事は(圧力)×(体積変化)であり、この場合一般化座標は体積、一般化力は圧力となる<sup>†20</sup>。



重力の位置エネルギー  $U = mgh$  と弾性力の位置エネルギー  $U = \frac{1}{2}kx^2$

は、上のグラフの灰色に塗った部分の面積になる。 $h$ または $x$ という座標(変数)を変化させると、それに応じて位置エネルギー $U$ (グラフの灰色部分の面積)も変わる。その変化部分をⅡのように示した。この長方形の面積が $dU$

<sup>†16</sup> 「この変化のときに系がする仕事」はこれの逆符号となることに注意。この後は系の一般化力を $-\frac{\partial U}{\partial x}$ で表すことが多い。

<sup>†17</sup> 物体の状態を表現する物理量であれば、位置を指定する変数でなくても「一般化座標」と呼んで座標扱いする。解析力学でよく使われる。

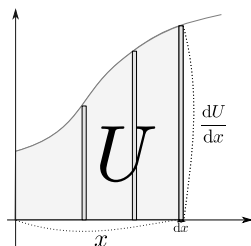
<sup>†18</sup> マイナス符号をつける理由は、 $dU$ が「系の位置エネルギーの変化」であり、系の位置エネルギーは系のした仕事の分減少するから。 $-\left(\frac{\partial U(x, y, z)}{\partial x}\right)_{y, z}$ が正なら、力は「 $x$ が増える方向」を向く。

<sup>†19</sup> (トルク)×(角度)で仕事になる。

<sup>†20</sup> 面積変化に対する一般化力は表面張力になる。

であるが、それぞれ  $dU = mg dh$ 、 $dU = kx dx$  と書くことができる（図からもわかるし、微分してもわかる）。

右に示した  $U$  が面積になるような二次元領域のグラフの  $\left\{ \begin{array}{l} \text{横軸 } x \text{ が } (一般化座標) \\ \text{縦軸 } \frac{dU}{dx} \text{ が } ((-1) \times \text{一般化力}) \end{array} \right.$  になる。ポテンシャル  $U(x)$  があるときに  $x \leftrightarrow \frac{dU}{dx}$  のように対応する二つの変数を「共役な変数」と呼ぶ（熱力学でも出てくる）。後でこの縦



軸  $\frac{\partial U}{\partial x}$  と横軸  $x$  を入れ替えるような変換も出てくる<sup>†21</sup>。

### 2.2.2 つりあいと変分原理

いろいろな保存力が働いていて、それぞれの保存力に対して位置エネルギー  $U_i(\vec{x})$  が定義されている場合、合力は

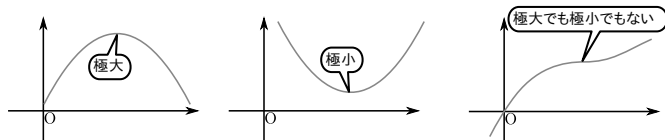
$$\vec{F}(\vec{x}) = -\text{grad} \left( \sum_i U_i(\vec{x}) \right) \quad \text{または} \quad d \left( \sum_i U_i(\vec{x}) \right) = -\vec{F}(\vec{x}) \cdot d\vec{x} \quad (2.22)$$

で求めることができる。力がつりあう（合力が0になる）点では、

$$\text{grad} \left( \sum_i U_i(\vec{x}) \right) = 0 \quad \text{または} \quad d \left( \sum_i U_i(\vec{x}) \right) = 0 \quad (2.23)$$

となる<sup>†22</sup>。つまり、位置エネルギーの和  $\sum_i U_i(\vec{x})$  の微分が0であることからつりあいの位置や条件を求めることができる。

実際には、微分（変化量）が0というだけでは、

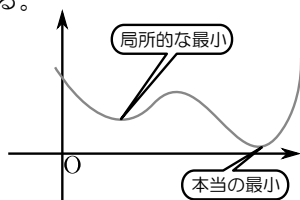


<sup>†21</sup> 解析力学では正準変換により座標と運動量という「共役な変数」のペアを入れ替えることもできる。

<sup>†22</sup> この式は「力がつりあっているならば、考えている物体を仮想的に  $d\vec{x}$  だけ移動させたときに仕事」が0である」と読み取ることができる。これを「仮想仕事の原理」と呼ぶ。

のようないろいろなケースが有り得る（ここでは1変数で考えているが、多変数の場合「 $x$ 方向は極大だが $y$ 方向には極小」というようなこともある）。極大・極小のどれになっているかを指定せず、単に微小変化量が0になっている状況は「停留」していると言う。極小になっている時は「安定なつりあい」、極大になっている時は「不安定なつりあい」（少しでもそこを外れると転がり落ちてしまう状況になっている）と表現する。

なお、極小（または極大）だとわかっていても、それが最小（または最大）とは限らない場合もある。右の図の「局所的な最小」(local minimum)と書いている部分は、極小だが最小ではない。



変化量 = 0 という条件を満たしても、その状態が考えている状況にあっているかどうか調べる必要がある。

ある物理量（今の場合は位置エネルギー  $U$ ）の微小変化が0になる点を探して平衡の条件を求めるこの手法は物理のあらゆるところで使われていて、「変分原理」と呼ばれる<sup>†23</sup>。以下で力学の例で変分原理の練習をしてみよう。

### 2.2.3 例：糸と滑車

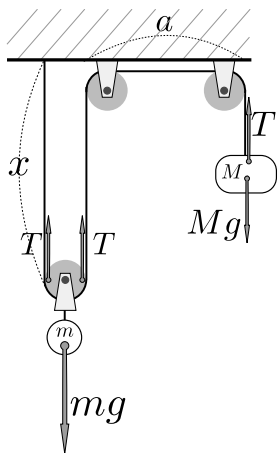
図のように、天井から掛けた糸、動滑車と定滑車（滑車や糸の質量は無視できる）を使って質量  $m, M$  の二つの荷物を吊り下げる。 $m, M$  が満たすべき条件を変分原理を使って求めよう。

質量  $m$  の物体の位置エネルギーを  $-mgx$  と書く（基準を天井に置いている）。糸の長さを全部で  $\ell$ 、定滑車間の距離を  $a$  とすると、天井から質量  $M$  の物体までの距離は  $\ell - a - 2x$  となり<sup>†24</sup>、

$$U = -mgx - Mg(\ell - a - 2x) \quad (2.24)$$

が全位置エネルギーである<sup>†25</sup>。この式を微分すると、

$$dU = -mgdx - Mg(-2dx) = (-m + 2M)gdx \quad (2.25)$$



<sup>†23</sup> 「変分」は微分などの微小変化をもっと一般的にした概念で、「ある積分の積分経路を少し変形する」というような操作も変分と呼ぶ。

<sup>†24</sup> 滑車の大きさは（図では結構大きい）が無視して考える。滑車の大きさは  $U$  に定数を付け加えるだけの変化しかもたらないので、本質は変わらない。気になる人は実際にやってみること。

<sup>†25</sup> 位置エネルギーの定数部分は無視していいので、 $U = -mgx + 2Mgx$  としても結果は同じ。

となり、これが0となるべきだから、 $m = 2M$ がつりあいの条件<sup>†26</sup>となる。

この問題の場合、変分原理を使っても使わなくても難しさはそう変わらないだろう（変分原理では張力  $T$  を導入する必要がない分だけ、楽）。

【補足】 ++++++

この  $x$  は「座標」ではない。質量  $m$  の物体の位置は単純に  $x$  では表現できないし、質量  $M$  の物体の位置は「天井から  $\ell - a - 2x$  低い場所」であって、 $x$  は「2倍して  $\ell - a$  から引く」という操作をして初めて位置を表現できる。よって  $dU = -F dx$  と考えたときの  $F$  も、通常の意味の「力」ではなく、「一般化力」である。

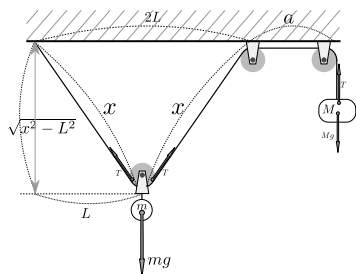
++++++ 【補足終わり】

### 練習問題

【問い2-2】

質量  $m$  のおもりをつるす糸が鉛直でない場合を考えよう。図のように、天井の糸の固定点と左側の定滑車が  $2L$  だけ離れている<sup>†27</sup>。つりあいの条件を

- (1) 変分原理から求めよ。
- (2) 力のつりあいから求めよ。



ヒント → p297へ 解答 → p302へ

### 2.2.4 曲線に乗った小球

摩擦のない曲線の上に乗った小球<sup>†28</sup>を考えよう。曲線が平坦な場所では、重力  $mg$  と垂直抗力  $N$  がつりあう（合力が0となる）が、斜面では重力と垂直抗力  $\tilde{N}$ （文字を変えた）の合力は斜面をすべりおろす方向へと向く。斜面の傾きを  $\theta$  とすれば、 $\tilde{N}$  は鉛直に対して  $\theta$  傾いている。このことから合力の大きさは  $mg \sin \theta$  となる。図から見ても、 $\theta = 0$  が「つりあい点」なのは確かである。

<sup>†26</sup> この例の場合、 $U$  が  $x$  の1次式なので、 $m \neq 2M$  なら「つりあいの位置」がない。 $m = 2M$  のときだけは  $U$  が平坦なので、（任意の場所で）つりあう条件となる。

<sup>†27</sup>  $L = 0$  にすると先の問題に戻る。

<sup>†28</sup> 「小球」というのは「こう書いているときは大きさを無視してね」という符牒。

曲線を  $y = f(x)$  とするとき、物体の位置エネルギーは  $U(x) = mgy = mgf(x)$  と書いて、つりあいの位置の条件は

$$\frac{dU(x)}{dx} = mgf'(x) = 0 \quad (2.26)$$

である。この場合の水平方向に働く

力は  $F = -\frac{dU}{dx}$  であるから、「力が

0」すなわち「 $U(x)$  の傾きが0」がつりあいの条件である。あるいは

$$dU = mgf'(x) dx \quad (2.27)$$

という  $U$  の全微分 を考えて、各項（今は項は一つしかないが）の係数が0になるのがつりあいの条件と考えてもよい<sup>†29</sup>。

ここでこの小球が電荷  $q$  を持っていて、この場所に  $x$  方向に電場  $E$  が掛かっているとしよう。その場合、物体には三つの力（これまでの重力と垂直抗力に加えて、電場によるクーロン力）が働く。

三つの力のベクトル和が0というのがつりあいの式である（図に描き込まれている三角形が閉じることが力のベクトル和が0であることを表現している）が、この図を見ると三角形の相似から

$$qE = mg \tan \theta \quad (2.28)$$

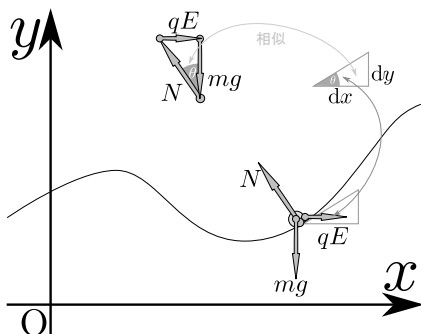
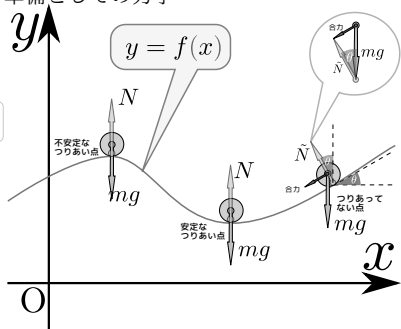
がわかる。  $\tan \theta = f'(x)$  だから

$$mgf'(x) = qE \quad (2.29)$$

という式がつりあいの式となる。

クーロン力  $qE$  が働かないときなら


$f'(x) = 0$ （傾きが0）がつりあいの式だが、クーロン力があると傾きが



<sup>†29</sup> つりあっている条件  $\frac{dU}{dx} = 0$  だけでは「安定なつりあい点」か「不安定なつりあい点」かはわ

からず、二階微分  $\frac{d^2}{dx^2} U$  の符号を見て判断する必要がある。  $\frac{d^2}{dx^2} U > 0$  なら安定なつりあい点、

$\frac{d^2}{dx^2} U < 0$  なら不安定なつりあい点である。物理的に実現するのは「安定なつりあい点」である。

$\frac{qE}{mg}$  のときにつりあう。この場合、のような図を描いて力のベクトル

ルの和を考えなくてはいけない分だけ、つりあいの式が複雑になっているが、

$$U_{\text{全}}(x) = \underbrace{mgf(x)}_{U(x)} \underbrace{-qEx}_{qV(x)} \quad (2.30)$$

傾き  $-qE$  の関数 → p26

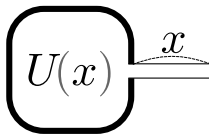
を微分して0になる条件（停留条件）がまさに(2.29)である。

つまり、重力の位置エネルギー  $U(x) = mgf(x)$  と、電場による位置エネルギー  $U_V(x) = qV(x)$  の和である  $U_{\text{全}}(x)$  が停留値を取るという条件

$$\frac{dU_{\text{全}}(x)}{dx} = 0 \text{ から自動的につりあいの式が出てくる。}$$

変分原理を使って考えると、以上のように計算が自動的に行われて楽になる。これは変分を取っている関数 ( $U(x)$  だったり  $U_{\text{全}}(x)$  だったり) がスカラーであって、力という、向きのあるベクトル量を使って考えるより（成分というものが無い分）楽になっていると考えることもできる。

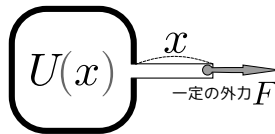
系が  $U(x)$  という位置エネルギーを持っていて、その変数  $x$  を外部から力を加えることによって変えられるようになっているとき、外力がないならば  $\frac{dU(x)}{dx}$  が0になるところがつりあい点だが、外力があればつりあいの条件もつりあいの位置も変わる。一般的な「位置エネルギー  $U(x)$  を持つ系」のつりあいを求める式の出し方として図に表すと以下のようなになる。



$U(x)$  の停留点

$$\frac{dU(x)}{dx} = 0$$

がつりあいの位置



$U(x) - Fx$  の停留点

$$\frac{d(U(x) - Fx)}{dx} = 0$$

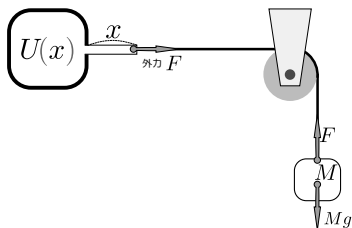
すなわち  $\frac{dU(x)}{dx} = F$  がつりあいの位置

図の  $x$  は外部から操作できる「ハンドル」を表す（このハンドルを操作することで、変数  $x$  を調整することができるとする）。

変分すべき位置エネルギーが  $U(x)$  から  $U(x) - Fx$  に変わること、一定の外力  $F$  が式に導入されている。いわば、 $U(x) - Fx$  は「外力を発生させるメカニズムの持つ位置エネルギー」も含めた「全エネルギー」になっている。

外力を発生させるメカニズムとして、次のような定滑車とおもりの組み合わせを考えよう。おもりが重力により下に引っ張られた結果、糸に掛かる張力  $F$  が外力となっている。この仕掛けにより外力は  $F = Mg$  の一定値に保たれる。このおもりの持つ位置エネルギーは、「 $x$  が増加するとそれだけ質量  $M$  の物体が下に移動する」ことを考えると、 $-Mgx$ 、つまり  $-Fx$  である。

$$\underbrace{U(x)}_{\text{系のエネルギー}} \quad \underbrace{-Mgx}_{\text{おもりの位置エネルギー}} \quad (2.31)$$



が  $U(x) - Fx$  なのだ、と解釈できる<sup>†30</sup>。

ここでは「引っ張る方向の外力」が掛かっているとしたので  $-Fx$  が付加項となったが、これが「押す」方向の外力であったならば  $+Fx$  が付加項となる（ $F$  は正の数とする）。そのときはつりあいの式も  $\frac{dU(x)}{dx} = F$  ではなく

$$-\frac{dU(x)}{dx} = F \quad \text{になる。外力が押す場合でも引く場合でも、} U(x) - \frac{dU(x)}{dx} x$$

という形にまとめることができる。このように、考える関数（今の場合位置

エネルギー）を  $U(x) \rightarrow U(x) - \frac{dU(x)}{dx} x$  と変更する手続きは「Legendre 変換」と呼ばれる一般的な数学的手続きである（2.4節で詳しく説明する）。不

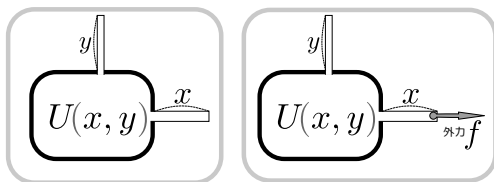
思議な数学的手続きをしているように思われるが、<sup>p34</sup>熱力学で行う Legendre 変換は結局、今ここで考えたような「外部とつながった状態の位置エネルギー」を考えると、『外部の位置エネルギー』も勘定に入れよう」という操作を数式の上で行うテクニックである。

この付加項  $-Fx$  は、特に系が  $x$  以外にも変数を持っているときに重要となる。次の図のようにもう一つの変数  $y$  を変化させることでこの系が仕事か

<sup>†30</sup> この解釈は必要なものではない。何かのメカニズムを仮定しなくても、外力  $F$  がある場合には位置エネルギーに  $-Fx$  のような項を付け加えておけばよい、という部分の理屈がわかっていればよい。




できる（よって位置エネルギーは  $x, y$  の2変数関数になる）場合、外力が働



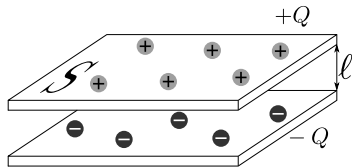
いている場合とそうでない場合で、「 $y$ を変化させることによる影響」が違ってくる。

## 2.3 例：コンデンサの電荷

 「状況によって変数を変化させたときの影響が異なる」具体例として、コンデンサを考えよう。

### 2.3.1 孤立したコンデンサ

静電容量  $C$  で電荷  $Q$  が溜まっているコンデンサの持っているエネルギーは  $\frac{Q^2}{2C}$  である。面積  $S$  で極板間距離が  $\ell$  で、誘



電率  $\varepsilon$  の誘電体が詰まった平行平板コンデンサの静電容量は  $C = \frac{\varepsilon S}{\ell}$  である

から、コンデンサのエネルギーは  $U(Q, \ell) = \frac{Q^2 \ell}{2\varepsilon S}$  と書くことができる。 $Q$  と  $\ell$  を一般化座標と考えよう。 $U(Q, \ell)$  の全微分は

$$dU(Q, \ell) = \frac{Q\ell}{\varepsilon S} dQ + \frac{Q^2}{2\varepsilon S} d\ell \quad (2.32)$$

となる（ここでは  $\varepsilon$  と  $S$  は定数とした）<sup>†31</sup>。

第1項の  $dQ$  の係数  $\frac{Q\ell}{\varepsilon S}$  ( $Q$  という一般化座標に対する一般化力にマイナス符号をつけたもの) は  $\frac{Q}{C} = V$  (コンデンサの極板間電位差) である。

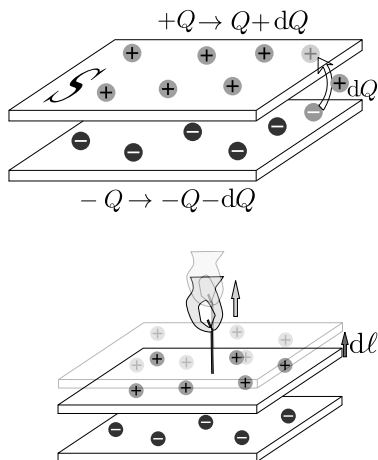
<sup>†31</sup> (2.32) を具体的に計算するには、変化後と変化前の差  $\frac{(Q + dQ)^2(\ell + d\ell)}{2\varepsilon S} - \frac{Q^2\ell}{2\varepsilon S}$  を微小量の

1 次のオーダーまでを計算してもよいし、 $U(Q, \ell)$  を  $Q$  で偏微分すると  $\left(\frac{\partial U(Q, \ell)}{\partial Q}\right)_\ell = \frac{Q\ell}{\varepsilon S}$ 、 $\ell$  で

偏微分すると  $\left(\frac{\partial U(Q, \ell)}{\partial \ell}\right)_Q = \frac{Q^2}{2\varepsilon S}$  と考えてもよい。

電位差が  $V$  であるコンデンサにさらに電荷  $dQ$  を追加する（正極板に  $dQ$ 、負極板に  $-dQ$  の電荷を追加する）には  $V dQ$  の仕事が必要だと示している<sup>†32</sup>。

第2項は「コンデンサの極板間距離  $\ell$  を  $d\ell$  だけ伸ばすには  $\frac{Q^2}{2\epsilon S} d\ell$  の仕事が必要」と示している。この係数の符号を変えた  $-\frac{Q^2}{2\epsilon S}$  は  $\ell$  に対する一般化力であり、極板間引力が  $F = \frac{Q^2}{2\epsilon S}$  であることを示している。物理的にはもっともな結果である。



### 練習問題

【問い2-3】  $S$  が定数ではなかったとすると(2.32)はどのように変わるか。

→ p29

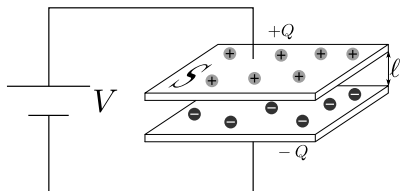
ヒント → p297 へ 解答 → p302 へ

## 2.3.2 電池をつないだコンデンサ

独立変数のうち、「実験前に決めておいて、実験を行っている間は動かさない変数」を「制御変数 (control variable)」という名前で呼ぶことにする。前項で考えたコンデンサの場合、実験開始時に与えた電荷  $Q$  は  $\ell$  を変えるという操作を行っても変化しない。つまりこの場合  $Q$  が制御変数である。 $Q$  と  $\ell$  が独立変数で、結果として変わる  $V$  が従属変数なので<sup>†33</sup>、電位差は  $V(Q, \ell)$  のように書くことができる。

コンデンサに起電力  $V$  の電池をつないでみる。こうするとコンデンサの電荷  $Q$  は  $Q = \frac{\epsilon S}{\ell} V$  のように  $V$  によって決まる従属変数となり、

「制御変数」は  $Q$  ではなく  $V$  になる。 $\ell$  が独立変数であるのは変わらないが、



<sup>†32</sup>  $V dQ$  は「電気的工作」と呼ぶこともある。一般化座標  $x$  と一般化力  $F$  が  $dU = -F dx$  のようにエネルギーと結びついていることを考えると、 $Q$  が一般化座標で  $-V$  が一般化力である。

<sup>†33</sup> 制御変数は独立変数の一部である。独立変数のうちどれが制御変数でどれが従属変数でないかは、実験者によって決められる。

制御変数であった  $Q$  が今度は従属変数になるので、 $U(Q, \ell)$  を書きなおして

$$U(V, \ell) = \frac{\varepsilon S}{2\ell} V^2 \quad (2.33)$$

となる<sup>†34</sup>。 $U$  の全微分は  $\left( d\left(\frac{1}{\ell}\right) = -\frac{1}{\ell^2} d\ell \right)$  に注意して

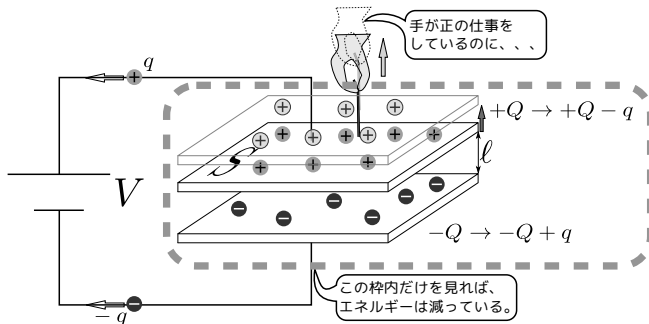
$$dU = \frac{\varepsilon S}{\ell} V dV - \frac{\varepsilon S}{2\ell^2} V^2 d\ell \quad (2.34)$$

となる。ここで  $d\ell$  の前の係数が負になっていることを疑問に思うだろうか？（思って欲しい）—前項の考え方に従い「 $d\ell$  の前の係数は極板間引力を示す」とするならば、これが負になったことは「極板間には斥力が働く」を意味するように思われる。もちろんこれは誤解なのだ。

極板間に働く力は正電荷と負電荷の力だから、引力に決まっている。上の考えはどこかで「間違えた」のである。

なお、「 $\ell$  が増加すると  $U$  が減る」という点は全く間違っていない。 $\ell$  が増加すると静電容量は小さくなる。今の場合  $V$  が一定の条件で動かしているから、 $Q = CV$  からすると、 $C$  が小さくなると電荷は減る。この電荷は電池の方へ移動する。この状況では確かに「コンデンサの持つエネルギー  $U$ 」は減少している。従って (2.34) の第2項の  $d\ell$  の係数が負なのはそれで正しい。

手が正の仕事をしているのにエネルギーが減ったとなると、どこかが間違っている。どこだろう??? —下の図を見ながらじっくり考えてみよう。

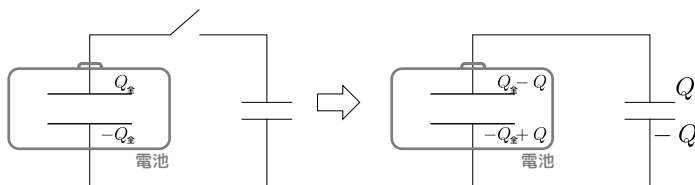


答えは次のページだが、めくる前にちゃんと「自分の答え」を見つけること！

<sup>†34</sup>  $U(V, \ell)$  と  $U(Q, \ell)$  は「何を独立変数として表現しているか」が違うが、表している値は同じである。紛らわしいが、 $U(Q, \ell)$  に  $Q = V$  を代入すると  $U(V, \ell)$  になるのではないので注意。

前の2.3.1項と本項の設定の違いは「電池をつないだ」ことである。よって  
 $\rightarrow p29$   
 「 $U(V, \ell)$  には、電池のエネルギーが考慮されてないじゃないか！」と気づいて欲しい。電池をつないだときは、コンデンサと電池のエネルギーの和を考えなくてははいけない。

電池は電位差  $V$  を作り出すメカニズムを持っており、内包している電荷  $Q_{\text{全}}$  を流しきるとそこでもう電流を流すことはできなくなる<sup>†35</sup>と考えよう。



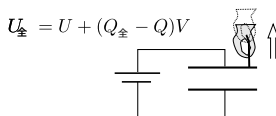
コンデンサにつながる前の電池は  $Q_{\text{全}}V$  のエネルギーを持っていたと考えることができる<sup>†36</sup>。コンデンサに電荷  $Q$  がたまった時点で電池の蓄える電気量は  $Q_{\text{全}} - Q$  変わっている。よってこの（電池も含めた）全エネルギーは

$$U_{\text{全}}(V, \ell) = \overbrace{\frac{\varepsilon S}{2\ell} V^2}^{U(V, \ell)} + (Q_{\text{全}} - Q)V = -\frac{\varepsilon S}{2\ell} V^2 + Q_{\text{全}}V \quad (2.35)$$

になる（ $Q = \frac{\varepsilon S}{\ell} V$  を代入した<sup>†37</sup>）。



コンデンサーのエネルギー  $U$  が、  
 手のする仕事  $W$  の分だけ増加する。



コンデンサーと電池のエネルギーの和  $U_{\text{全}}$  が、  
 手のする仕事  $W$  の分だけ増加する。

<sup>†35</sup> 電気回路などの「練習問題」で出てくる「起電力  $V$  の電池」はいくら電流を流してもへたることなく電流を流し続けてくれるが、現実にはそうはいかない。

<sup>†36</sup> ここで、「コンデンサのエネルギーは  $\frac{1}{2}QV$  なのに電池のエネルギーは  $QV$  なの？」と不思議に思う人もいかもしれないが、コンデンサは放電するに従い電位差も下がる。一方理想的な電池は常に電位差は  $V$  のままである（これは電池が化学的变化によって電位差を作っているからである）。この違いが係数  $\frac{1}{2}$  の原因である。

<sup>†37</sup> 今は  $U_{\text{全}}(V, \ell)$  を  $V$  と  $\ell$  の関数として求めたいのだから、 $V, \ell$  で表されている  $Q$  を残してはいけない。 $U_{\text{全}}(V, Q, \ell)$  は消すべきものを消していない、よくない表現である。

この  $U_{\text{全}}$  の全微分を求めると

$$\begin{aligned}
 dU_{\text{全}} &= \overbrace{-\frac{\varepsilon S}{2\ell} 2V dV + \frac{\varepsilon S}{2\ell^2} V^2 d\ell + Q_{\text{全}} dV}^{d\left(-\frac{\varepsilon S}{2\ell} V^2\right)} \\
 &= \underbrace{\left(-\frac{\varepsilon S}{\ell} V + Q_{\text{全}}\right)}_{Q_{\text{全}} - Q} dV + \frac{\varepsilon S V^2}{2\ell^2} d\ell
 \end{aligned} \quad (2.36)$$

となって、 $\ell$  を  $d\ell$  だけ変化させるのに必要な仕事は  $\frac{\varepsilon S V^2}{2\ell^2} d\ell$  となり、その係数は正であるからちゃんと引力になっているし、その力の大きさは

$$\frac{\varepsilon S V^2}{2\ell^2} = \frac{Q^2}{2\varepsilon S} \quad (2.37)$$

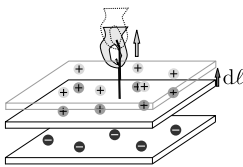
となって、電池がない場合と同じになる。そもそもこの力は「極板に溜まった電荷によるクーロン力に逆らうための力」だから、極板に溜まっている電荷が同じなら同じになることは、物理的にみて全く正しい。

こうして、状況が違えば考えるエネルギーが違う ( $U$  ではなく  $U_{\text{全}}$  になる) が、それによって計算される一般化力については、

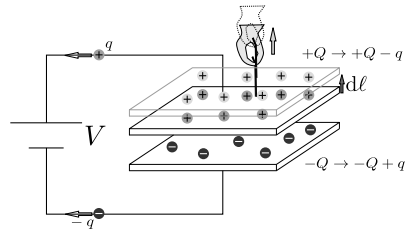
$$\left(\frac{\partial U(Q, \ell)}{\partial \ell}\right)_Q = \underbrace{\left(\frac{\partial U_{\text{全}}(V, \ell)}{\partial \ell}\right)_V}_{V=V(Q, \ell)} \quad (2.38)$$

が成り立つようになった ( $U$  を使っても  $U_{\text{全}}$  を使っても同じ結果が出た)。

次の図に示すように、(2.38) の左辺と右辺の示す物理現象は違う。



$\left(\frac{\partial U(Q, \ell)}{\partial \ell}\right)_Q$  の表す物理現象



$\left(\frac{\partial U_{\text{全}}(V, \ell)}{\partial \ell}\right)_V$  の表す物理現象

しかし、(2.38) の左辺と右辺は「極板間の引力」<sup>†38</sup> という同じ物理量だから等式が成立するのは当然 (そうあるべき) である。

<sup>†38</sup> 正確には、「極板間を広げるために必要な仕事÷ (極板間距離の増加量)」だが、それはつまり極板間の引力である。

コンデンサだけがあるとき、電荷の移動する場所がないから  $Q$  が制御変数である。一方電池をつないだ場合は電池が電位差を決めるから、 $V$  が制御変数になる（電池を取り替えたり、電圧可変の電源装置を使うなどすれば  $V$  を制御することができる）。

「エネルギーの微分はエネルギーを変化させるのに必要な仕事である」というのが前項の結果であるが、この項でわかったことは、

独立変数や制御変数を変えてしまうとエネルギーの方も変更しないと正しい一般化力が計算できない

という事実である。力学的に考えると「電池とつながっていてエネルギーのやりとりをしているんだから、電池のエネルギーとの和が保存量だよね！」という、あたりまえのことである。

熱力学では様々な「エネルギー」に対応する量が出現するが、「どの量を使うべきか」はどれを独立変数とするかによって違う。それは使うべき状況が物理的に違うためである。上の枠内の考え方に今から慣れておこう。

## 2.4 Legendre 変換とその物理的意味

前節で考えたことからわかる教訓は、

系（前節の例ではコンデンサ）が外界（前節の例では電池）となんらかの意味でつながっている場合とつながっていない場合では、状況に応じて考えるエネルギーを変更しなければいけない。

である<sup>†39</sup>。この「エネルギーの変更」を、数学的に一般的な手順としてまとめておこう。

<sup>†39</sup> 前節を飛ばしてここに来た人は、「系がなんらかの形で外部と相互作用しているときは、エネルギーの定義を変更しなくてはいけない」という点だけ抑えておこう。まあそんなこともあるんだろうな、ぐらいの感覚でいい。

### 2.4.1 独立変数を変更しても情報を失わない変換

ある物理量  $f(x, y)$  が表す物理現象を考えるときに、「独立変数を  $(x, y)$  から  $(p_x, y)$  に変えたい (ただし、 $p_x = \left( \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} \right)_y$ )」という状況がよくある。

前節で行った  $Q \rightarrow V$  の変換も、 $V = \left( \frac{\partial U(Q, \ell)}{\partial Q} \right)_\ell$  と考えるとまさにこの状況である。この後もそういう変数の取り換えをしたくなると予告しておく<sup>†40</sup>。

しかし、単に変数を書き換えるだけでは、その関数から得られる情報が失われてしまう。そうならないよう関数の形を調整しつつ独立変数を変える方法を「Legendre 変換」と呼ぶ<sup>†41</sup>。Legendre 変換がどのような計算であるかを以下で説明していこう。

$f(x, y)$  という関数の偏微分係数  $p_x = \left( \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} \right)_y$  と  $p_y = \left( \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} \right)_x$  にはそれぞれに物理的意味があって、計算できるようにしておきたい (計算する手段が失われると困る) 量であるとする<sup>†42</sup>。

計算をやっていくうちに、 $x$  を変数にするよりも  $p_x$  を変数に使った方が扱い易いことが判明し、 $(x, y)$  から  $(p_x, y)$  に変数を変えたいという事態が発生したとする (コンデンサの話で、 $Q$  ではなく  $V$  を変数にしたいとなったときと同様である)。

しかし、単に  $p_x = \left( \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} \right)_y$  を解いて  $x = x(p_x, y)$  と求めて、それを代入しただけの  $f(x(p_x, y), y)$  を<sup>†43</sup>使うことにすると、少し困った状況が生じる。この関数  $f(x(p_x, y), y)$  を  $p_x$  を一定として  $y$  で偏微分した量は、元々の  $f(x, y)$  を  $y$  で偏微分した量と違うものになってしまう。そうなる理由は、

<sup>†40</sup>  $p_x \leftrightarrow x, V \leftrightarrow Q$  は、後で出てくる「共役変数」のペアである。

<sup>†41</sup> Adrien-Marie Legendre はフランス人数学者。Legendre 変換の他にも、Legendre 多項式でも物理屋にはおなじみの人。日本語読みは「ルジャンドル」。

<sup>†42</sup>  $f(x, y)$  がエネルギーだと思えば、 $-p_x$  は  $x$  の変化に対応する一般化力、 $-p_y$  は  $y$  の変化に対応する一般化力である。

<sup>†43</sup> この、 $f(x(p_x, y), y)$  は、丁寧に書けば  $\underbrace{f(x, y)}_{x=x(p_x, y)}$  (この書き方は「 $f(x, y)$  の  $x$  に  $x(p_x, y)$  を代入した結果」という意味) である。

$f(x(p_x, y), y)$  は  $f(x, y)$  が持っていなかった  $x(p_x, y)$  を通じての  $y$  依存性 を持つてしまうからである。

$$\left(\frac{\partial}{\partial y}\right)_x f(x, y) \quad \left(\frac{\partial}{\partial y}\right)_{p_x} f(x(p_x, y), y)$$

そこで、

$$\tilde{f}(p_x, y) = f(x(p_x, y), y) - x(p_x, y)p_x \quad (2.39)$$

で  $p_x, y$  の新しい関数を定義するとよい（理由はこの後で説明する）。ただし、右辺の  $f(x(p_x, y), y)$  は  $\underbrace{f(x, y)}_{x=x(p_x, y)}$  —すなわち「 $f(x, y)$  の  $x$  に  $p_x$  と  $y$  の関数である  $x(p_x, y)$  を代入したもの—の略記である。

上の (2.39) では  $x$  は  $x(p_x, y)$  という「 $p_x$  と  $y$  の関数」であって、もはや独立変数ではない（別の言い方をすれば、「 $x$ 」は「関数の名前」であって変数ではない）ことに注意しよう。

同じ式を（すべての  $p_x$  に  $p_x(x, y)$  を代入することによって） $x, y$  を独立変数として書くならば（その場合は  $p_x$  が独立変数ではなくなる）、

$$\tilde{f}(p_x(x, y), y) = f(x, y) - xp_x(x, y) \quad (2.40)$$

となる<sup>†44</sup>。しばしば (2.39) と (2.40) は省略形を使って

$$\tilde{f}(p_x, y) = f(x, y) - xp_x \quad (2.41)$$

のように書かれるが、「この式は何を独立変数として書いた式なのか」を忘れてしまうと、(2.41) が (2.39) の意味なのか (2.40) の意味なのかわからなくなる。だから、慣れていない間は関数の引数は省略しないで、かつ左辺と右辺の独立変数の選択を揃えた形で書いた方がいい<sup>†45</sup>。

(2.39) を  $p_x$  を一定にして  $y$  で微分すると、

$$\left(\frac{\partial \tilde{f}(p_x, y)}{\partial y}\right)_{p_x} = \underbrace{\left(\frac{\partial f(x, y)}{\partial x}\right)_y}_{x=x(p_x, y)} \left(\frac{\partial x(p_x, y)}{\partial y}\right)_{p_x} + \underbrace{\left(\frac{\partial f(x, y)}{\partial y}\right)_x}_{x=x(p_x, y)} - \left(\frac{\partial x(p_x, y)}{\partial y}\right)_{p_x} p_x \quad (2.42)$$

<sup>†44</sup> 左辺の  $\tilde{f}(p_x(x, y), y)$  は  $\underbrace{\tilde{f}(p_x, y)}_{p_x=p_x(x, y)}$  の略記である。

<sup>†45</sup> 慣れるといちいち書くのが億劫になるもので、(2.41) のように書いて「文脈で判断して」と言いたくなくなってしまう。慣れていくしかない。



となるが、第1項の  $\underbrace{\left(\frac{\partial f(x,y)}{\partial x}\right)_y}_{x=x(p_x,y)}$  は  $p_x$  そのものだから、第1項と第3項は相

殺して、

$$\left(\frac{\partial \tilde{f}(p_x, y)}{\partial y}\right)_{p_x} = \underbrace{\left(\frac{\partial f(x, y)}{\partial y}\right)_x}_{x=x(p_x, y)} \quad (2.43)$$

となる。つまり、 $\left\{ \begin{array}{l} f(x, y) \text{ の } x \text{ を一定とした } y \text{ による偏微分} \\ \tilde{f}(p_x, y) \text{ の } p_x \text{ を一定とした } y \text{ による偏微分} \end{array} \right\}$  が等しくなる。

なお、(2.39)の両辺を  $\underbrace{\left(\frac{\partial}{\partial p_x}\right)_y}_{\rightarrow p_{36}}$   $y$  を一定にして  $p_x$  で偏微分すると、

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \tilde{f}(p_x, y)}{\partial p_x}\right)_y &= \underbrace{\left(\frac{\partial f(x, y)}{\partial x}\right)_y}_{\substack{x=x(p_x, y) \\ p_x}} \left(\frac{\partial x(p_x, y)}{\partial p_x}\right)_y - \left(\frac{\partial x(p_x, y)}{\partial p_x}\right)_y p_x - x(p_x, y) \\ &= -x(p_x, y) \end{aligned} \quad (2.44)$$

となる。つまり、 $\left\{ \begin{array}{l} f(x, y) \text{ を } x \text{ で偏微分すると } p_x(x, y) \\ \tilde{f}(p_x, y) \text{ を } p_x \text{ で偏微分すると } -x(p_x, y) \end{array} \right\}$  という（符号が違うが）対称な関係になっている。

まとめて表にすると、以下のようになる。

	$f(x, y)$	$\tilde{f}(p_x, y)$
$x$ で微分	$\left(\frac{\partial f(x, y)}{\partial x}\right)_y = p_x(x, y)$	$\times$
$p_x$ で微分	$\times$	$\left(\frac{\partial \tilde{f}(p_x, y)}{\partial p_x}\right)_y = -x(p_x, y)$
$y$ で微分	$\left(\frac{\partial f(x, y)}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial \tilde{f}(p_x, y)}{\partial y}\right)_{p_x}$	

このようにして、「偏微分の“何を固定するか”という条件が変化するのに対応して、関数の方を変えて偏微分の結果が変わらないようにする変換」を作ることができた。これが「Legendre 変換」の意義である。

なぜ Legendre 変換でうまく独立変数の変換ができるのかは、以下のよう  
に全微分の式を書くといわかる。

$x$  が  $dx$ 、 $y$  が  $dy$  変化した時の  $f(x, y)$  の変化量は

$$df(x, y) = \left( \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} \right)_y dx + \left( \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} \right)_x dy \quad (2.45)$$

と書ける。一方、 $\tilde{f} = f - p_x x$  の微分を考えると、

$$\begin{aligned} d\tilde{f} &= \overbrace{\left( \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} \right)_y dx + \left( \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} \right)_x dy}^{df} - \overbrace{(dp_x x + p_x dx)}^{d(p_x x)} \\ &= \underbrace{\left( \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} \right)_y}_{p_x} dx + \left( \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} \right)_x dy - dp_x x - p_x dx \end{aligned} \quad (2.46)$$

となって、第1項  $\left( \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} \right)_y dx$  と第4項  $-p_x dx$  がちょうど消えて、

$$d\tilde{f} = \left( \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} \right)_x dy - dp_x x \quad (2.47)$$

となる。これと、

$$d\tilde{f}(p_x, y) = \left( \frac{\partial \tilde{f}(p_x, y)}{\partial y} \right)_{p_x} dy + \left( \frac{\partial \tilde{f}(p_x, y)}{\partial p_x} \right)_y dp_x \quad (2.48)$$

を見比べれば、 $\left( \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} \right)_x = \left( \frac{\partial \tilde{f}(p_x, y)}{\partial y} \right)_{p_x}$  が確認できる<sup>†46</sup>し、これから

も、 $\left( \frac{\partial \tilde{f}(p_x, y)}{\partial p_x} \right)_y = -x$  となっていることがわかる。

コンデンサーの場合で  $(Q, \ell) \rightarrow (V, \ell)$  と変数を変える Legendre 変換を実行すると、

$$\tilde{U}(V, \ell) = \underbrace{U(Q, \ell) - \left( \frac{\partial V(Q, \ell)}{\partial Q} \right)_\ell}_{Q=Q(V, \ell)} = \underbrace{\frac{Q^2 \ell}{2\varepsilon S} - \frac{Q^2 \ell}{\varepsilon S}}_{Q=\frac{\varepsilon S V}{\ell}} = -\frac{\varepsilon S V^2}{2\ell} \quad (2.49)$$

<sup>†46</sup> この式を見て、「左辺が  $x, y$  の関数なのに右辺が  $p_x, y$  の関数??」と戸惑ってしまう人がいるかも知

れないので書いておくが、この等式は  $\begin{cases} \text{左辺の } x \text{ に } x(p_x, y) \text{ を代入} \\ \text{右辺の } p_x \text{ に } p_x(x, y) \text{ を代入} \end{cases}$  のどちらかを行うと、同じになる、という意味である。

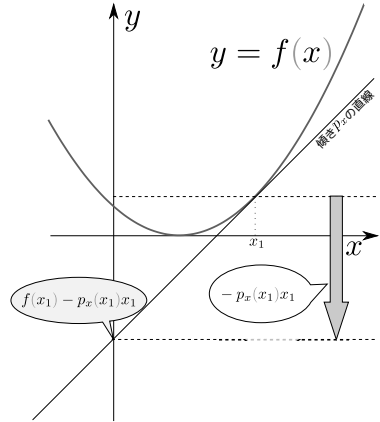
となる。 $\tilde{U}(V, \ell)$  は(2.35)の  $U_{\text{全}}$  とは  $Q_{\text{全}}V$  の違いがあるが、これは定数項である。  
→ p32  
 り、位置エネルギーは定数項を付加しても物理的内容は変わらない。

### 2.4.2 Legendre 変換の図形的意味

少し  $y$  を忘れて1変数関数  $f(x)$  を考えることにして、Legendre 変換はグラフの上の図形的操作としてはどのようなものになるのかを確認しておこう。1変数の場合の Legendre 変換は

$$p_x = \frac{df}{dx} \text{ として } \tilde{f} = f - p_x x$$

であるが、 $p_x$  の意味は「グラフの傾き」だから、 $f$  から  $p_x x$  を引算することは、右の図のようにその点で接線（傾きが  $p_x$  の線）を引いて、その  $y$  切片を求めることに対応する。



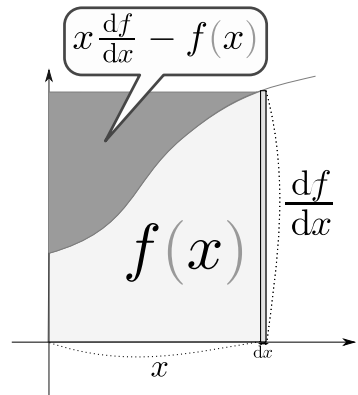
Legendre 変換は

「 $x \rightarrow f(x)$  の対応関係」

から

「 $x$  における接線の傾き」 $\rightarrow$ 「 $x$  における接線の切片」の対応関係への変換と見ることもできる。

p23に「 $x$ を横軸、 $\frac{dU}{dx}$ を縦軸」としたグラフで、 $x$  軸との間の面積が  $U(x)$  になる、と書いたが、上で求めた Legendre 変換の結果というのは右のグラフに示した  $x \frac{df}{dx} - f(x)$  の符号を反転させた関数である。Legendre 変換は「グラフと  $x$  軸の間の面積」を考えるか「グラフと  $\frac{df}{dx}$  軸との間の面積」を考えるかを取り替える変換だとも言える。 $f(x)$  を使っても  $f(x) - x \frac{df}{dx}$  を使っても、現象を記述することができる。



Legendre 変換は「情報を失わない変換」なので、

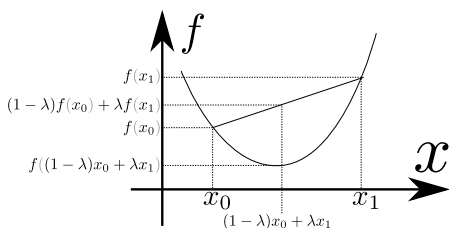
$$\underbrace{\tilde{f}(p_x) = f(x) - x \frac{df}{dx} \left( p_x = \frac{df}{dx} \right)}_{\text{Legendre 変換}}, \quad \underbrace{f(x) = \tilde{f}(p_x) - p_x \frac{d\tilde{f}}{dp_x} \left( x = -\frac{d\tilde{f}}{dp_x} \right)}_{\text{逆 Legendre 変換}} \quad (2.50)$$

と同じ形 ( $x \leftrightarrow p_x, f \leftrightarrow \tilde{f}$  と取り替えた形) の変換を2回やると元に戻る。

ここまでではある意味「危なくない状況」を選んで考えたが、目ざとい人ならば「同じ  $p_x$  に対して二つ以上  $\tilde{f}$  の値があったら？」という点が心配になるのではないかと思う (たとえば右のような状況では、 $\tilde{f}$  が一つに決まらない)。こうならないためには、グラフは常に「凸関数」<sup>†47</sup>でなくてはならない。

関数が下に凸であるとは、任意の点  $x_0, x_1$ 、任意の0から1までの実数  $\lambda$  に対して

$$f((1-\lambda)x_0 + \lambda x_1) < (1-\lambda)f(x_0) + \lambda f(x_1) \quad (2.51)$$



が成り立つことである (不等号の向きがひっくり返ると「上に凸」)。図に示すと左のようになるが、つまりはグラフ上の2点を選んで線分でつないだとき、その線分が必ずグラフより上にある、というのが

「下に凸」の意味である。下に凸な場合、 $x$  が増加するに従い傾き  $p_x$  が増加していることになるので、常に  $\frac{dp_x}{dx} > 0$  である (上に凸なら不等号が逆)。

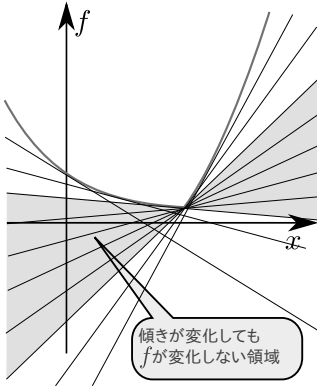
「上に凸」であれ「下に凸」であれ、 $\frac{d^2f}{dx^2} = \frac{dp_x}{dx}$  が符号を変えてはいけない (これが0になるのは直線になるときである)。

凸関数であれば、グラフの傾きは常に増加もしくは減少し続けるので、あ

<sup>†47</sup> グラフの状況は「下に凸」なので「凹関数」に近いが、この場合でも凸関数と呼ぶ。本書では「下に凸」を「凹」という創作漢字で表すことにする (他の本では使われてない独自記号である)。読み方は「つと」を推奨する。

る傾き  $p_x$  を持つのは一度しかない。そのため、 $p_x$  を決めれば  $x$  が決まり、ひいては  $f$  も  $\tilde{f}$  も一つに決まる。

凸関数であっても、微分が連続ではない場合である。



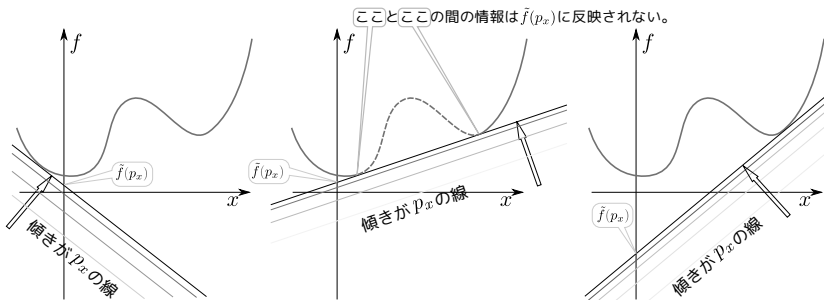
その場合は微分が連続でない点で傾きが定義できず、結果として変数  $p_x$  すなわち傾きが変わっても  $f$  が変化しない領域ができる。左図において接線が灰色に塗りつぶされた部分を動いている間は、 $p_x$  が変化しても  $f$  が変化しない。Legendre 変換後は、「 $x$  が変化しないのに  $\tilde{f}$  が変化する」という現象が起こることになる。

Legendre 変換の定義を以下のように修正すれば、凸関数でなかったり微分が不連続だったりするときでも使える操作になる（下の定義は下に凸な場合。上に凸な時は上下関係をひっくり返す）。

#### Legendre 変換のより一般的な定義

傾き  $p_x$  の直線  $y = p_x x + C$  と考えている関数  $y = f(x)$  が共有点を持つ、最小の  $C$  が  $f(x)$  の Legendre 変換  $\tilde{f}(p_x)$  である。

図形的に表現すれば、下の図のように、傾き  $p_x$  の直線を下の方から近づけていき、考えている関数に接触した時点での切片を  $\tilde{f}(p_x)$  にすることである。



このような手順で  $\tilde{f}(p_x)$  を決めると、真ん中の図に破線で示した領域の  $f(x)$  の形の情報は  $\tilde{f}(p_x)$  には伝わらない。凸でない関数を Legendre 変換した場合情報は伝わりきれない点ができる。

なお、解析力学で使ったラグランジアンとハミルトニアンを相互に変換するときの Legendre 変換は、

—— 符号が反転する Legendre 変換 ——


$$\text{Legendre 変換} \quad \tilde{f}(p_x) = xp_x - f(x) \quad \text{ただし、} p_x = \frac{\partial f(x)}{\partial x} \quad (2.52)$$

$$\text{逆 Legendre 変換} \quad f(x) = xp_x - \tilde{f}(p_x) \quad \text{ただし、} x = \frac{\partial \tilde{f}(p_x)}{\partial p_x} \quad (2.53)$$

のように、上とは符号を変えた定義になっている（解析力学のときは、 $x \rightarrow \dot{q}, p_x \rightarrow p$ ）。

コンデンサの場合に電池を考えたときのように「外部につながっている何か」の詳細を考えることをしなくても、Legendre 変換という計算は実行できる。すなわち、「独立変数（制御変数）が変わった場合のエネルギーに対応するもの」を求めるには、外部につながっている「制御変数を一定にしようとしてくれるもの」（コンデンサの場合、電池が  $V$  を一定にしてくれるので  $V$  が制御変数になった）の詳細は必要ない（もちろん知っていた方がわかりやすいだろうけど、知らなくても問題はない）。

熱力学では「何を固定して変化させるか（制御変数に何を選ぶか）」を状況により変化させる（あるときは体積固定、あるときは圧力固定、あるときは温度固定…など）。そのために Legendre 変換が各所で活躍する。

 さて、これで「(熱力学に入る前の) 力学の復習」は終わった。準備は整ったので、次の章から熱力学に進もう。

## 2.5 章末演習問題

### ★【演習問題 2-1】

1 次元調和振動子の位置エネルギーは  $U(x) = \frac{1}{2}kx^2$  である。これから

$$\vec{F} = -\text{grad} \left( \frac{1}{2}kx^2 \right) = -kx\vec{e}_x \quad (2.54)$$

または

$$dU = kx dx = - \underbrace{(-kx)}_{F_x} dx \quad (2.55)$$

となる。一方、3 次元調和振動子の位置エネルギーは直交座標を使って書くと

$$U(x, y, z) = \frac{1}{2}k(x^2 + y^2 + z^2) \quad (2.56)$$

である。

- (1)  $\vec{F} = -\text{grad } U$  を求めよ。
- (2)  $U$  の微分を求めて、上の答えと比較せよ。
- (3) 同じ位置エネルギーを極座標を用いて書き、 $-\text{grad } U$  と微分を求めよ。出てきた結果は直交座標と同じであることを確認せよ。

### ★【演習問題 2-2】

以下の関数を Legendre 変換 ( $x$  から  $p_x = \frac{\partial f(x, y)}{\partial x}$  へと独立変数を変える) し、変換の前後で「 $y$  で偏微分した結果」が変わっていないことと「 $p_x$  で偏微分すると  $-x$  になること」を確認せよ。

- (1)  $f(x, y) = x^2 y$
- (2)  $f(x, y) = e^x y$

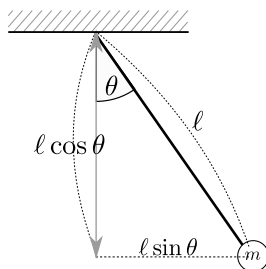
### ★【演習問題 2-3】

$\frac{d^2 f(x)}{dx^2} \geq 0$  を満たす関数 ( 凹な関数 ) を Legendre 変換した結果の関数  $\tilde{f}(p_x)$   $\left( p_x = \frac{df(x)}{dx} \right)$  は  $\frac{d^2 \tilde{f}(p_x)}{dp_x^2} \leq 0$  を満たす ( 凸な関数である ) ことを示せ。

## ★【演習問題 2-4】

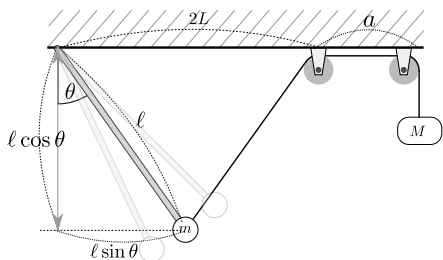
天井から長さ  $\ell$  の糸をつないで質量  $m$  の質点を吊るす。糸はたるんだりしないとする、この質点の位置エネルギーを（基準点を天井として）求め、これを  $\theta$  で微分することで力のモーメントを計算せよ。

$\theta$  で微分することによって出るのは「力」ではなく「力のモーメント（角度に対する一般化力）」であることに注意。



## ★【演習問題 2-5】

図のように長さ  $\ell$  で軽くて硬い棒<sup>†48</sup>の一端を天井に固定する（棒は天井の固定点を中心として回転できるものとする）。もう一端に質量  $m$  の質点を取り付け、それに長さ  $L_0$  の糸をつないでその先に質量  $M$  の物体を二つの定滑車（間の距離は  $a$ ）を通してつなげる。



- (1) 位置エネルギーを表す式を作れ。
- (2) つりあいの条件を求めよ。

## ★【演習問題 2-6】

この章では「運動エネルギー」は考えなかった。運動エネルギーは位置の関数ではなく、 $U(\vec{x})$  とは書けない。しかし  $K = \frac{1}{2}m|\vec{v}|^2$  とすると  $dK = \vec{F} \cdot d\vec{x}$  が成り立つ。このことを示せ。これから、力  $\vec{F}$  が保存力であるときには  $d(K + U) = 0$  が言える。

## ★【演習問題 2-7】

静電容量が  $C_1, C_2$  である二つのコンデンサを並列につないでみよう。それぞれに  $Q_1, Q_2$  の電荷が溜まったとすると、コンデンサのエネルギーの和は

$$U = \frac{(Q_1)^2}{2C_1} + \frac{(Q_2)^2}{2C_2} \quad (2.57)$$

である。 $Q_1 + Q_2 = Q_{\text{全}}$  が一定であるという条件をつけたのち、 $U$  を微分して 0 と置くとある条件が得られるが、その条件の物理的意味は何か？

<sup>†48</sup> 「軽くて硬い」は「質量と変形が無視できる」を表す符牒である。



## 第 3 章

# 熱力学の状態と操作

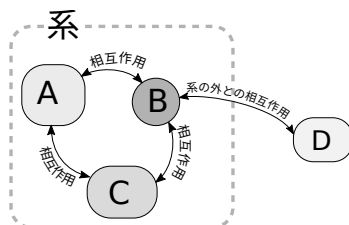
いよいよこの章から熱力学に入っていく。まず、「熱力学ではどのような『状態』と『操作』を扱うのか」からはじめよう。

### 3.1 状態の記述

物理では物体のひとつのまとまりを「系」と呼ぶ<sup>†1</sup>。系に含まれる複数の物体<sup>†2</sup>は、互いに相互作用を及ぼしあっている（何の相互作用も及ぼし合っていないならば、「系」としてまとめる意味がない）。

系の状態をどのように記述すべきかをまずまとめておこう。まず簡単のために1成分の系を考える（頭の中には、箱に入れられた気体を思い浮かべておこう）と、状態を指定する変数（状態変数）として温度  $T$ 、圧力  $P$ 、体積  $V$ 、物質質量  $N$  などが思い浮かぶ。温度や圧力は気体に限らず液体や固体<sup>†3</sup>でも、さらには電磁場などでも存在する<sup>†4</sup>。

熱力学は「力学」の続きと最初に述べたが、熱力学では純粋に力学的な



<sup>†1</sup> もっともよく使われる「系」が含まれる言葉は「太陽系」であろう。太陽系は「太陽を中心として万有引力で相互作用しているひとつのまとまり」である。

<sup>†2</sup> この「物体」は「相互作用が可能なものならなんでもよい」という、広い意味でとらえて欲しい。液体や固体も物体だし、「電磁場」のような「場」も「エネルギーや運動量を持って他と相互作用できる」という意味で、「物体」とする。

<sup>†3</sup> 固体では、体積だけでなく「ひずみ」（変形を表現するパラメータ）と、それを起こす作用（応力）も状態を表す変数なので、もっと変数が増える。

<sup>†4</sup> 実は電磁場には物質質量  $N$  が存在しない。5.4.4 項を参照。

系に比べて、状態を表す変数がいくつか増えることになる（特に温度が大事である）。ただし、このように（追加された温度などを含めても）少数の変数だけ状態が記述できるのは、状態のうちの一部、「平衡状態」と呼ばれるものだけである。平衡状態については3.3節で説明する。平衡状態が少数の状態変数で表現できて、その平衡状態について考えるだけでたくさんの物理がわかる、というのが熱力学の利点である。

温度は絶対温度を使用し、単位 K（ケルビン）で測る<sup>†5</sup>。K は日常で使われる摂氏温度の単位である「°C（セルシウス度）」と目盛り間隔は同じだが、原点が 273.15 ずれている（0 K が -273.15 °C）。

物質質量  $N$  は単位を mol（モル）<sup>†6</sup> にして測ることが多いが、粒子数を使ってもよい。その場合は単位は「個」<sup>†7</sup> になる<sup>†8</sup>。

【補足】 ++++++

熱力学は分子の存在を仮定しなくても成り立つので、これも一種のカンニングなのだが、mol という単位で測っている物質質量はすなわち  $\frac{\text{粒子数}}{\text{Avogadro 数}}$  であるか

ら、物質質量  $N$  は  $\frac{1}{\text{Avogadro 数}}$  を単位とする離散的な量である。この後（だいたい先ではあるが）「関数を  $N$  で微分する（ $N$  を微小量  $dN$  だけ変化させる）」という計算をしばしば行うので、「離散的な数値で表現されるものにそんなことをしているのか？」という疑問が湧く人も中にはいるかもしれないが、微分という操作は微小量が十分に微小なら実用上問題がないものであり、今の場合（数式上では  $\rightarrow 0$  とする） $dN$  は  $\frac{1}{6 \times 10^{23}}$  というスケールまでは小さくできるので、 $N$  の離散的な性質は効いてこない。熱力学は  $N$  が離散的か連続的かということには関係なく成立しているので安心してよい。

+++++ 【補足終わり】

<sup>†5</sup> K（ケルビン）という単位をどう決めるか—というよりは温度の測り方をどのように決めるかは実際のところ熱力学のかなり先にいかないと決まらない。

<sup>†6</sup>  $6.02214076 \times 10^{23}$  個の粒子を含む物質を「1 mol の物質」と決める。この数字  $6.02214076 \times 10^{23} = 602214076000000000000000$  は Avogadro 数と呼ばれ、2019 年の改訂以後の SI 単位系では定義値である。

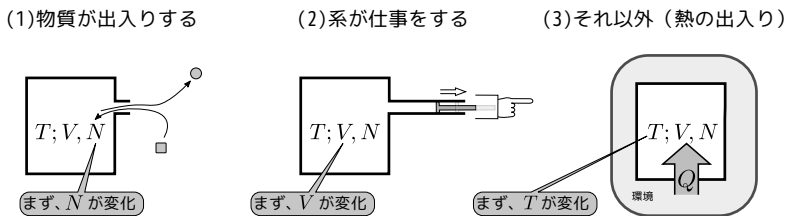
<sup>†7</sup> 物質量の単位が「個」である場合は、後で出てくる気体定数  $R$  はボルツマン定数  $k_B$  である。

<sup>†8</sup> 文字通りの「物質の量」を測る目的ならば kg（キログラム）などの質量を使ってもいいと思えるが、そんな方法を取ると気体定数  $R$  が物質の種類（水素だとか酸素だとか）に依存して不便である。幸いなことに、自然には  $R$  が物質の種類によらなくなるような決め方で物質の量を測る目安が存在する。それが「物質量」であり、分子の個数、または mol はそういう量になっている。

体積はSI単位系では $\text{m}^3$ （立方メートル）で測る。圧力 $P$ の単位はPa（パスカル）<sup>†9</sup>だが、パスカルは $\text{N}/\text{m}^2$ （ニュートン毎平方メートル）でもある。

系によっては面積や長さを使って「広がり」の大きさを表現した方がよいこともある（長方形の物体の横幅と縦幅に別の変数を使う場合もあるかもしれない）。以下の一般論では、 $V$ と書いてあっても体積そのものとは限らず、面積や長さのような量も含めた「一般化体積」とであると考えて欲しい。

さて、この「系」が内外で相互作用を行うわけであるが、この後で考えていく「系の外との相互作用（p45の図を参照）」には



の三種類がある。(1)がある系を「開放系 (open system)」、ない系を「閉鎖系 (closed system)」と呼んで区別する。また、(3)がない系を「断熱系 (adiabatic system)」、(1)から(3)の全てがない系を「孤立系 (isolated system)」と呼ぶこともある。上の図はいろいろ先走った情報を含んでいる（温度の導入はまだだし、特に「熱」の定義はずっと先である）ので、この段階では雰囲気だけわかってくれればよい<sup>†10</sup>。

ここで考えた $V$ と $N$ は次の節で説明する「示量変数」というカテゴリーに属する。これらに、後で導入する「温度」という示強変数 $T$ も含めると、状態が $T; \{V\}, \{N\}$ のように<sup>†11</sup>状態変数を使って記述することができるように

<sup>†9</sup> 天気予報で出てくる「hPa（ヘクトパスカル）」は100 Paのこと。なお、1 気圧（1 atm）は101325 Paであり、 $1 \text{ m}^2$ につき約10万 N（ $1 \text{ cm}^2$ あたりにしても約10 N）というかなり強い力が掛かっている状況を意味する。

<sup>†10</sup> 図に「まず、～が変化」と書いてあるが、その後いろんな変化が連動して起こり、最初に変化させた以外の変数が影響を受けることももちろんあるので、「～」だけ変化するという意味ではない。

<sup>†11</sup>  $\{ \}$  という記号の意味は「はじめに」で書いた通り。体積や物質量として指定しなくてはいけない  
→ p4

変数が複数個ある可能性もあるのでこう書いておく。一般的な話をしたいときにはこのような書き方を使うが、1成分のときなら「 $\{V\}, \{N\}$ は $V, N$ と同じ」と思いながら読んでくれればよい。;の意味は後で説明する。

→ p49

なるとして<sup>†12</sup>話を進めていく。次の節で、状態を記述するための変数を分類しよう。

## 3.2 変数の示量性・示強性

### 3.2.1 示量変数と示強変数

先に挙げた変数のうち体積  $V$  と物質質量  $N$  は相加的 (additive) であるという性質を持っている (たとえば体積  $V'$  の系と体積  $V''$  の系を合わせると  $V' + V''$  の系になる)<sup>†13</sup>。あたりまえと思うかもしれないが、例えば温度にはそんな性質はない (300 K の水と 300 K の水が存在している状態は「600 K の状態」ではない)。

状態を指定する変数の中で、

系全体の大きさを  $\lambda$  倍した時に同じように  $\lambda$  倍になる変数

を「示量変数 (extensive variable)」<sup>†14</sup>と呼ぶ。ある変数が示量変数であることを「この変数は示量的である」などと表現する。ここで言う「系全体の大きさを  $\lambda$  倍にする」というのは、「同じ状態の系を  $\lambda$  個持ってきて合体させる」という操作による (無理やり力で引き伸ばすような操作を意味しない)。

【補足】 ++++++

「相加的」と「示量的」の違いについて。示量性は「同じものが  $\lambda$  個ある」という状況で使われる概念であるのに対し、相加的の方は違う性質のものであっても足算可能な量に対しても使われる (鉄 1 トンと綿 1 トンは足したら 2 トン、となるのは質量が相加的だからである)<sup>†15</sup>。相加性の方が意味が広い。

+++++ 【補足終わり】

<sup>†12</sup> このようにして状態が表現できるのは、後で説明する「平衡状態」の場合だけであるので「こう記述できるのは限定された状況である」と認識しておこう。

<sup>†13</sup> なお、体積の相加性は、「混ぜる」操作 (これは状態変化を伴う) の話をしているのではない。例えば『水 1 リットルとアルコール 1 リットルを混ぜると 2 リットルにならない』(この場合、気体と違って箱に閉じ込めているわけではないので体積は変化してしまう点に注意) のような現象もある (よりわかりやすい例は『大豆 1 升とゴマ 1 升を混ぜても 2 升にはならない』) ので注意しよう。

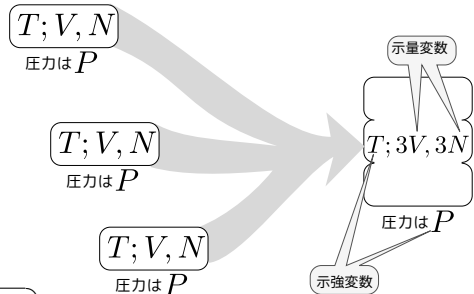
<sup>†14</sup> 読み方は「しりょうへんすう」なのだが、「じりょうへんすう」と読む人もいる。

<sup>†15</sup> 小学生の屁理屈だと「鉄 1 トンと綿 1 トンは足せない!」とか言われそうだが、もちろんそんなことはなく、質量という属性は「物質の種類が違っていても足し算できる属性」である。それが「相加的だ」ということ。

上に挙げた  $T, P, V, N$  の中では、体積  $V$  と物質質量  $N$  が示量変数である<sup>†16</sup>。

一方、**「系全体を大きくしても変化しない変数」**は「示強変数 (intensive variable)」<sup>†17</sup>と呼ぶ。圧力  $P$  や温度  $T$  はこちらに属する<sup>†18</sup>。示強変数は、「系のサイズに関係なく、系の一部の狭い領域だけの測定だけで決まる量」と考えてもよい。ただし「狭い領域の測定で決まる」ためには、系が一様な状態になっている<sup>†19</sup>必要がある（でない場所により圧力や温度が変わる）。

右の図では三つの同一の系を持ってきて合体させるという形で系全体を3倍にする例を表現した。図中でも使っているが、状態を表現する変数を並べるときには  $(T; V, N)$  のように<sup>†20</sup>、**（示強変数の並び；示量変数の並び）**と示強変数と示量変数の境目だけは；にして並べることにする。



### 練習問題

#### 【問い 3-1】

- (1) 2.3 節のコンデンサの場合、変数  $U, Q, \ell, S, V$  のうち示量変数はどれで示強変数はどれか。  
→ p29
- (2) 示量変数を全て  $\lambda$  倍すると 2.3.1 項で考えた式  $U = \frac{Q^2 \ell}{2\epsilon S}$  はどう変わるか。  
→ p29
- (3) 2.3.2 項で考えた (2.35)  $U_{\text{全}}(V, \ell) = -\frac{\epsilon S}{2\ell} V^2 + Q_{\text{全}} V$  ではどうか。  
→ p30 → p32

解答 → p302 へ

<sup>†16</sup> 系によっては面積  $S$  や長さ  $\ell$  が示量変数として使われることもあるだろう。

<sup>†17</sup> こちらも読み方は「しきょうへんすう」なのだが、「じきょうへんすう」と呼ぶ人もいる。

<sup>†18</sup> この定義だけからすると物質質量の密度  $\rho = \frac{N}{V}$  など示強変数になる。ただし、後で示量変数と示  
→ p197

強変数が「共役な変数のペア」として出てくるが、 $\rho$  にはそういうペアはいない。熱力学では示量変数とペアになっている示強変数が重要である。

<sup>†19</sup> これが実現しているのが、後で考える「平衡状態」である。

<sup>†20</sup> 後で説明する状態方程式があるので、 $P, T; V, N$  と表現するのは冗長である。後で述べるように、  
→ p62  
温度と示量変数を決めると状態は決まるので、 $P$  を消して  $(T; V, N)$  と表す ( $(P; V, N)$  を指定しても状態が決まらない場合があるので、このような表し方は避ける)。



式 (3.5) に現れた  $x \frac{\partial}{\partial x}$  は、 $x \frac{\partial}{\partial x} (x^m) = mx^m$  を満たすので、 $x^m$  の形の式にかかる

場合は、「 $x$  の次数を数える演算子」<sup>†22</sup> と考えることができる (つまり  $x \frac{\partial}{\partial x} \rightarrow$  次数  $m$

という置き換えが可能になる)。(3.5) (短く書くと  $x \frac{\partial f}{\partial x} + y \frac{\partial f}{\partial y} = f$ ) の  $x \frac{\partial}{\partial x}$  と  $y \frac{\partial}{\partial y}$

がそれぞれ  $x, y$  の次数に置き換わると  $(x \text{ の次数})f + (y \text{ の次数})f = f$  となり、これは「 $x$  の次数 +  $y$  の次数 = 1」を表している。

以上と同様に考えると、示強変数  $X_1, X_2, \dots$  と示量変数  $Y_1, Y_2, \dots$  を引数として持ち、それ自身は示量変数である関数  $f(X_1, X_2, \dots; Y_1, Y_2, \dots)$  (ここでも最初に書いた  $\rightarrow p.4$  約束の通り、引数をまとめて  $f(\{X\}; \{Y\})$  と書く) があれば

$$\sum_i Y_i \frac{\partial}{\partial Y_i} f(\{X\}; \{Y\}) = f(\{X\}; \{Y\}) \quad (3.6)$$

が成り立つ (これを「Euler の関係式」と言う) <sup>†23</sup>。  $f$  が示量変数であるなら、 $f$  に含まれる示量変数の次数は足して 1 になる。

#### 練習問題

【問い 3-3】 上で考えた  $f(\{X\}; \{Y\})$  が示強変数なら、どんな式が出るだろう？

ヒント  $\rightarrow$  p297 へ 解答  $\rightarrow$  p303 へ

【問い 3-4】 以下の式の  $x, y, f$  は示量変数である。 $f$  が Euler の関係式を満たすことを確認せよ。

$$(1) f(x, y) = \sqrt{xy} \quad (2) f(x, y) = x \log \left( \frac{x}{y} \right) \quad (3) f(x, y) = \frac{x^2}{\sqrt{x^2 + y^2}}$$

解答  $\rightarrow$  p303 へ

【問い 3-5】 コンデンサのエネルギーの式  $U = \frac{Q^2 \ell}{2\epsilon S}$  と  $U_{\text{全}} = -\frac{\epsilon S}{2\ell} V^2$  に関し

て Euler の関係式を作り、成立を確認せよ。

解答  $\rightarrow$  p303 へ

<sup>†22</sup> 別の言い方をすれば、 $x \frac{\partial}{\partial x}$  という演算子の、固有関数  $x^m$  に対する固有値が  $m$  である。

<sup>†23</sup> ここでは登場する変数は示量変数と示強変数しかないが、より一般的な場合は「系を  $\lambda$  倍すると  $\lambda^N$  倍になる変数」が一般の  $N$  で存在してもよいし、べきでないもっと複雑な変化をする変数も存在している。そのような場合は Euler の関係式は別の形になるだろう。熱力学ではほぼ、示強変数 ( $N = 0$ ) と示量変数 ( $N = 1$ ) しか現れないと置いていい。

### 3.3 平衡と非平衡

#### 3.3.1 平衡状態・非平衡状態とは

系が  $P, V, N, T$  などの少数のマクロ変数で状態を表すことができるためには、状態が「平衡状態 (equilibrium state)」でなくてはならない。平衡状態かそうでないかの区別は、今後重要になってくるので、まず「平衡状態」とは何で、平衡状態でない状態（非平衡状態）はどんなものなのかについて説明しておこう。

一つの例から説明を始める<sup>†24</sup>。気体をシリンダーに閉じ込め、さっとピストンを引いた状況を考える。特に（気体の移動速度に比べて）十分速くピストンを引いたとすると、引いた直後は気体はピストンの動きについていけない（極端な場合、そこに真空状態が発生する）。

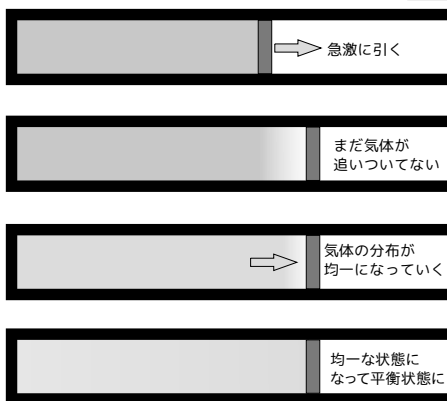


しかしその状態は長く続かない。気体の密度が小さく圧力が小さい状態にある右側（ピストン付近）に、密度が高く圧力の大きい状態にある左側から気体の流れ込み、結果として全体が均等な密度・圧力・温度になるように変化が起こるだろう。

「均一になる方向に変化が起こるだろう」<sup>†25</sup>ことは日常生活

でよく経験することであって、「そんなことはない」と思う人はあまりいないだろう（自然現象をいろいろ観察してみたい）。そして、一旦「均一な状態」に達してしまえば、それ以上は何も起こらない（すくなくとも、目に見える変化は現れない）というのも、我々の経験する事実である。

上で行った「押ししたり引いたり」という操作は、示量変数（体積）などを変更するという操作だが、その操作をしないでいれば、状態は均一な状態へと落ち着いていくだろう、と経験は告げる。そうやって状態変化が落ち着い



<sup>†24</sup> <http://irobutsu.a.la9.jp/mybook/ykwkrTD/> に「PV グラフ（等温／断熱切り替え）」というピストンを引き押ししたときに何が起こるかのアニメーションがあるので、ぜひやってみて欲しい。

<sup>†25</sup> 上で述べた変化のとき、温度も不均一になっていて、その部分も均一化へと向かう。



て、変化がなくなった状態を「平衡状態」と呼ぶことにしよう。

### 3.3.2 準静的操作と平衡状態

3.3.1 項で考えた操作で

→ p52

は急激な変化を行ったがゆ

えに右図のような「平衡状



態でない状態」を経由したが、変化が十分ゆっくりなら「平衡状態」を保ったままで状態変化を行うことができると考えよう。その操作を「準静的 (quasistatic)」な操作である、と言う。以下のことが言える。

—— 準静的操作の中間状態は平衡状態 ——

十分ゆっくり（つまり準静的に）変化するのであれば、途中の状態も全て平衡状態を保ったまま変化していくと考えてよい。

準静的操作は実現できない仮想的操作であるが熱力学を考える手がかりとして重要である。この後出てくる「変化に関係する量」に、

- (1) 始状態と終状態を決めれば途中経過によらずに決定される量
- (2) 始状態と終状態を決めて、かつ途中経過が準静的操作であるならば決定される（準静的でない途中経過では決まらない）量
- (3) 始状態と終状態を決めて、かつ準静的操作であっても、途中経過によって変わる量

の3種類がある。平衡状態のマクロな状態だけで決定できる量を「状態量」と呼ぶ。状態量は状態だけで決まる量だから stock である<sup>†26</sup>。そこで状態量を定義するには始状態と終状態だけで決まる flow を見つけたい。ゆえに、ある量が「どのような条件下であれば始状態と終状態だけで決まるか」の区別が重要となる。

【FAQ】「十分にゆっくり」の「十分」とはどういう意味？

.....

当たり前というか、定義そのままなのだが、「平衡状態を保っている」とみな

<sup>†26</sup> 状態で決まる量を「stock」と呼ぶのだが、さらに「マクロな状態だけで」という条件も満たしている場合「状態量」になる。

していいほどにゆっくり」というのが「十分にゆっくり」の意味である。「十分ゆっくりでない」場合は系が平衡状態ではない「乱された状態」になっている。その乱され具合が平衡状態と近似していい程度に小さいなら「十分ゆっくり」と言ってい

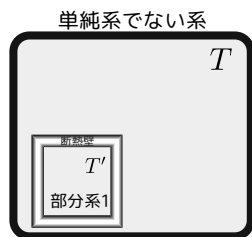
### 3.3.3 単純系

自然を観察するとわかるが、この世界に存在する系は、必ずしも「均一な状態」ではない。大きなスケールを話すると、「地球の温度は?」「地球大気の圧力は?」と聞かれても「地球のどの辺りの?」と聞き返さなくてはいいだろう。そこまで大きいスケールでなくても、一つの系が均質でない可能性は十分にある。この世界の「系」の多くが均一でない理由は「まだ平衡状態に達してないから」の他に

様々な、系内を均一でなくする外的メカニズムがあるから

が考えられるが、まずはそうではない、「系内を均一でなくする外的メカニズム」のない<sup>†27</sup>シンプルな系を相手にしよう。そのような系を「単純系 (simple system)」と呼ぶことにする。なお、上に挙げたような外的な要因なしに自発的に均一でなくなっているような系<sup>†28</sup>は、単純系に含める。

単純系でない系の簡単な例は、系の一部が系の他の部分から完全に切り離されてしまっている状況である。この場合、その一部(図の「部分系1」)の状況(温度や圧力など)はそれ以外の部分とは関係なく、別に決まり、均一ではなくなる。この場合は部分系1の部分とそれ以外を切り離してそれぞれを単純系として扱う。この場合は図に描かれた「断熱壁」が「系内を均一でなくする外的メカニズム」<sup>†29</sup>になっている。



<sup>†27</sup> サイズが大きく、いろんなメカニズムを擁している系は(少なくとも最初は)相手にしないということ。一方、あまりにサイズが小さい(原子スケールの)系は、やはり熱力学の相手にならない。

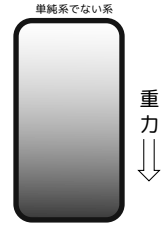
<sup>†28</sup> 後で出てくるので今はとりあえず「そんなものもあるのか」程度に心に留めておいてくれればよいが、互いに混じり合わない物質の例、相転移により複数の相が共存する場合など。平衡状態はマクロ

な変数に変化がなくなった状態であり、均一である必要はない。

<sup>†29</sup> 断熱壁は内側にあるので「外的メカニズム」に分類するのは変だ、と思うかもしれないが、今は部分系1やそのほか、系内に入っている気体などの物質が「系」に属していて、壁などの「舞台設定」は「系」に入れてない、と解釈する。

他にも地球上の大気のように、重力の影響によって高度により密度が（圧力も）違っている気体の系は単純系とは言えない。この場合の「系内を均一でなくする外的メカニズム」は地球の重力である。この系は高度ごとに切り出すことで均一とみなせる小さな単純系に分けて考えることはできる。具体的には10.7.2項でこの系を考察する。

→ p220



次の3.4節から、単純系に対して、どのような現象が起こるのかを考察した上で、いくつかの要請をしていくことにする。

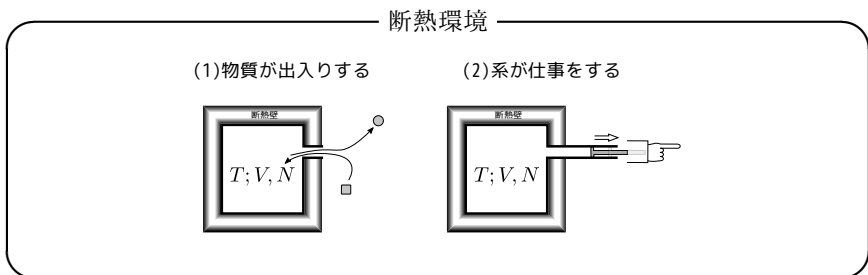
### 3.4 平衡状態と温度

#### 3.4.1 平衡状態と環境

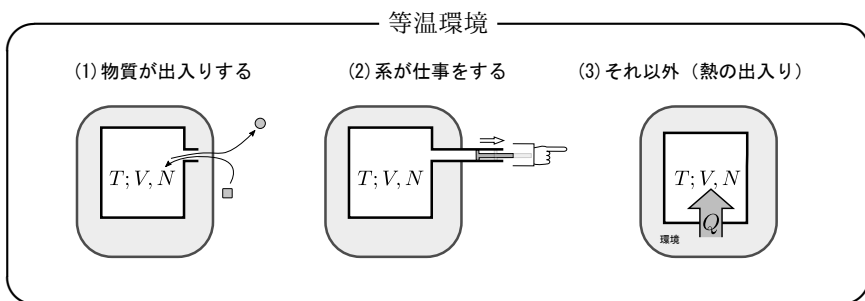
単純系に起こり得る変化として、p47の図に描いた(1)～(3)を考える。(1)と(2)が（マクロな意味で）外から見える変化なのに対し、(3)の「熱の移動」はマクロな観測がしにくい（温度やその他の変数が変化していることによって伺い知ることができる）。そこで熱力学的現象を調べるために、「(3)を行う系」と「行わない系」（断熱系）を用意する。

→ p47

具体的には「p47の図の(1)(2)で表される状態変化だけが可能な環境」である



と「周囲をある温度の環境に取り囲まれて、(3)の変化も起こる場合」である



を別々に考えていくことにする。

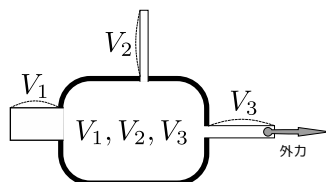
【補足】 ++++++

ここで「断熱」という言葉を使った（まだ我々はまだ「熱」を定義していない段階であるにもかかわらず）。「断熱」は「adiabatic」の和訳であるが、「adiabatic」自体は「渡って行かない」という意味のギリシャ語が語源であって、「断」の意味は入っている<sup>†30</sup>が「熱」という意味は入っていない。英語で熱力学を勉強している人にとっては「熱」を定義するまえに「断熱」が定義されるのは不思議なことではない。日本語で勉強している人は損しているかというと、ある程度勉強が進んだあとなら「断熱」という言葉を見れば「ああ熱を断つのだな」と連想できるというのはメリットであるから、どっちが得とも言い切れまい。

++++++ 【補足終わり】

「熱」のみならず、我々はまだ「温度」が何なのかという点も明確にはしていないが、とりあえずしばらくの間、温度というパラメータは平衡状態に付随する状態変数（示強変数）であって、等温環境内にいれば環境と一致するという性質を持っていると考えていこう。

ここで、温度以外の「操作する変数」である、 $V$  と  $N$  について注意しておく。系に対して仕事をするとは、系が持っている「体積に対応する変数  $V$ （体積そのもの



とは限らないし、一つの系で複数の変数がある可能性もある<sup>†31</sup>」を外力を

<sup>†30</sup> 解析力学で「断熱不変量」という言葉があり、量子力学でも「断熱過程」という言葉があるが、どちらも「状態が飛び移らない」という意味に使われている。というわけで解析力学や量子力学の場合で「adiabatic」を「断熱」と訳すのは少し筋が悪い（でも使われている）。同じ「adiabatic」を状況に応じて訳し分けるといっても面倒だし、今や定着しているからこれでいいのだろう。

<sup>†31</sup> たとえばゴム膜の縦の長さ  $L_x$  と横の長さ  $L_y$  は、それぞれ別々に変化させることができる「体積に対応する変数」となる。

使って変更するという操作である。図の  $V_i$  のどれかを外から操作して変更すると、それに応じて系が仕事をし、結果として系の状態が変化する。

先に行くと系が二種類以上の物質を含む場合<sup>†32</sup>も考えるので、そのような場合の状態の表記方法を確認しておこう。系が複数種類の物質を含む場合、それぞれの物質について  $N_1, N_2, \dots$  のように物質の変数を用意する。一つの体積  $V$  の中に2成分が共存している（混合気体など）場合は  $T; V, N_1, N_2$  のように表す。それぞれの成分が存在している空間がなんらかの理由で分離している場合は  $T; V_1, N_1, V_2, N_2, \dots$  のように体積を表す変数も増やす。



$V_1, V_2, \dots$  はまとめて  $\{V\}$  と、 $N_1, N_2, \dots$  はまとめて  $\{N\}$  と表記する。

二つの環境（断熱環境と等温環境）で起こる現象の違いを観察し考えることで「熱」の正体に迫っていきたい—というのがこの後の戦略である。

断熱環境では（p55の図では「断熱壁」と書いている）「熱を通さない壁」で周りを覆う。具体的には、魔法瓶のような状況を考える<sup>†33</sup>。

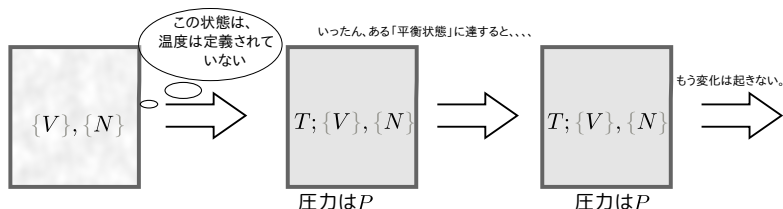
等温環境における周囲の「環境」は十分に大きくて、今考えている系の状況が変化した程度では温度変化を起こすことはないことを仮定する。このような性質を持つ環境を「熱浴 (heat bath)」と呼ぶ。

ここでも p56 の図には描いたが「熱」という量の定義はまだ行っていない。今の段階では、「周囲の環境（熱浴）と接しているかどうかで系に起こる状態変化は違う」ことだけを把握しておいて話を進めよう。

これまた自然の観察からわかることであるが、断熱環境内であろうが等温環境内であろうが、平衡状態でない状態から出発しても、時間が経過するとともに平衡状態に達する。

<sup>†32</sup> たとえば空気は窒素と酸素とその他の気体の混合である。

<sup>†33</sup> 魔法瓶—あるいは現実にある類似の実験器具—は実際には完全な断熱を実現していないが、近似的な状況として実現できると考えよう。



そして、平衡に達した単純系の状態は  $T; \{V\}, \{N\}$  だけで指定される一つの状態となる。これを後で要請 (postulate)<sup>†34</sup> とする。熱力学は本来 Avogadro 数ぐらいの自由度のある系を、少数のマクロな示量変数と温度だけで指定できると考える。この要請は「できるものとする」という約束である。ミクロな目で（原子一個一個の運動を追いかけるような目で）見ればもちろん平衡状態は「一つ」などではない。しかしそれは熱力学で扱わない部分なのだ。

断熱環境下でも等温環境下でも平衡状態に達するが、等温環境中では、平衡状態では系の温度と環境（熱浴）の温度が一致する。これもまた、経験から得られる法則として妥当だから、要請として置くことにしよう（次の項でまとめる）。

「平衡状態」とは「系の置かれる状況を変えずに放っておくと最終的に到達する状態」である。こう書くと「最終的に到達する状態を平衡状態と呼ぶのなら、当たり前のことを言っているのではないか」と誤解する人もいるかもしれないが、この要請は「必ず平衡状態に達する」と言っているのであり、平衡に達しないままいつまでも変化し続ける（振動や周回を続ける）ようなことはないことをも主張している。

平衡状態  $T; \{V\}, \{N\}$  は「温度は  $T$  です」と語ることができるが、平衡でない状態  $\{V\}, \{N\}$  では状態が温度で表現しきれない<sup>†35</sup>。つまり、平衡状態の方が使

<sup>†34</sup> 今考えている体系（つまり熱力学）の中では証明できないので「これは成り立つことにして話を始めよう」と置かれる仮定を「要請」と呼ぶ。数学で言う「公理」に相当する。ニュートン力学においては「運動の三法則」が要請になる（解析力学なら最小作用の原理の方を要請にする場合もあるだろう）。どのような物理理論にも要請は必要である。熱力学での要請は力学などに比べ文章で表現されることが多くて、飲み込みにくいかもしれない。

<sup>†35</sup> 場所の関数である温度変数  $T(\vec{x})$  を使えば？と思うかもしれない。温度が場所により激しく変化していても、「その領域内では温度が一定とみなしてよいほどに狭い領域」を切り出すことができたならば、その領域の場所  $\vec{x}$  の温度を  $T(\vec{x})$  と書いていだろう。しかし場所による変化が激しすぎてそんな領域が切り出せないならば、 $T(\vec{x})$  を考えることすらできなくなるので、そういう考えもあきらめて

う変数が少なくて済む。よって熱力学では最初の状態（始状態）と最後の状態（終状態）は平衡状態に限って考えることが多い<sup>†36</sup>。

こう言うと、楽だからとズルをしているように思えるかもしれない。しかし大事なことは、「考える始状態と終状態を平衡状態に限る」という（「ズル」に見えかねない）簡単化をしてもなお、熱力学という学問はとても役に立つことだ。たとえば力学における「摩擦がないとする」も、「ズル」っぽいと言えば「ズル」だが、摩擦がないという簡単化をしてもなお、力学は豊富な内容と実用性を持っている。「始状態・終状態は平衡状態」を考える熱力学も、十分に豊富な内容と実用性を持っている。

### 3.4.2 温度の導入と平衡状態に対する要請

以上のような自然に対する観察から、単純系が平衡状態に達すること、その状態が温度と示量変数で指定されると考えられるので、これらを要請とする。

#### 要請 1: 温度の存在と平衡状態の唯一性

単純系の状態を指定する変数として、「温度」という実数パラメータがある。温度  $T$  と示量変数  $\{V\}$ ,  $\{N\}$  を指定すると、平衡状態はただ一つに決まる<sup>†37</sup>。

上の要請は同時に「**とりあえずの**」温度の定義になっている。この要請だけでは、温度を定義するには全く足りない。まだ実数のパラメータであるとして指定していない。議論が進むにつれて、温度が正の実数でなくてはいけないことも、その目盛りをどのように取るべきかについてもわかってくる。

おこう。なお、平衡状態でない場合、圧力も一つの変数では表せない。

<sup>†36</sup> 中間状態も平衡状態とするのが準静的操作だが、準静的でない操作を考える場合は、「途中で平衡状態ではない状態を通過している」と考える。「熱力学は平衡状態しか考えない」というわけではないので注意しよう。  
→ p53

<sup>†37</sup> この後何度か注意することになるが、第 13 章で考える相転移と呼ばれる現象が起これと、「変数を指定したのに状態が一つに決まらない」という状況が現れる。三重点と呼ばれる状況では温度と示量変数を指定しても状態が決まらない。その場合は「要請 1」の「温度」を「内部エネルギー」に変更するとよいのだが、内部エネルギーはまだ定義を行っていないのでこの要請はこの形にしておく。  
→ p260

→ p275

続けて、断熱環境下と等温環境下における平衡状態に関する要請をする。

#### 要請 2: 断熱環境下の平衡

示量変数  $\{V\}, \{N\}$  を固定し、周りからの影響を受けない状態にした（断熱環境にした）単純系は十分な時間がたてば平衡状態に達し、そのまま変化することはない。

#### 要請 3: 等温環境下の平衡

一様で一定の温度にある環境の中で示量変数  $\{V\}, \{N\}$  を固定した単純系は十分な時間がたてば平衡に達し、そのまま変化することはない。そのときの単純系の温度は環境温度と同じになる。

どちらの場合も終状態は  $[T; \{V\}, \{N\}]$  と指定される一つの平衡状態になる。

上の二つの要請で述べている示量変数は、p47 の図に記した  $V, N$  である。複数個の  $V, N$  がある可能性を考えて  $\{V\}, \{N\}$  と書く。これらが固定されるということは、物質が出入りしたり、系が仕事をしたりすることはないようにする、ということである。

#### 【FAQ】示強変数—たとえば圧力を指定しては駄目ですか??

.....

実は、体積の代わりに圧力を指定する ( $[T, P; N]$  という指定の仕方) と、状態が一つに決まらない場合が、後で出てくる<sup>†38</sup>。それは「相転移」という興味深い現象が起こるときである（第13章をお楽しみに）。 $[T; V, N]$  なら、相転移の中でもさらに特殊なケースである三重点の場合を除けば（p59の脚注<sup>†37</sup>を参照）一つに決まるので、それを要請としている。

**要請 2** で考えたのは「系を周りからの影響を受けない状態にして（断熱状態にして）」の平衡であったが、**要請 3** では、周りから「熱が出入りする」という形の影響を受けている場合の平衡を考えた。この状況では考えている系

<sup>†38</sup> 後で出てくるのを先取りして要請を決めるというのを変に思う人もいるかもしれないが、どういう原理・法則を要請として選ぶかは自然の観察の結果により決まるものであり、自然現象にそぐわない要請を置くわけにはいかない。力学の例で言うと「慣性の法則」という要請を置くべきであると人類が理解するには、長い時間と自然に対する慎重な観察が必要だった。様々な物理における要請は、物理の先人たちがどのような状況でも使える原理・法則を（注意深く自然を観察することにより）選んでくれた結果なのである。



は「物質の出入りと仕事以外でのエネルギーのやりとり」ができる（このことを「熱的に接触している」と表現する）。

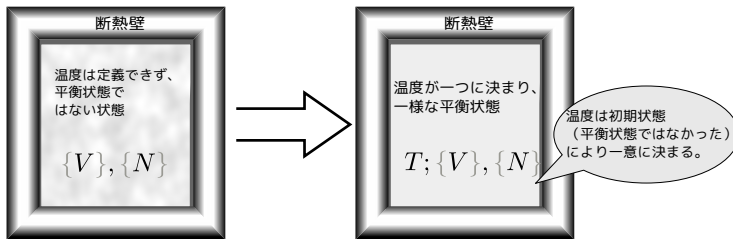
「温度とは何か？」と小学生に聞いたら「温度計で測るもの」という答えが返ってくるかもしれない。実は温度計で温度を測ることができるのは、上の要請があるからである。温度計が実際に「測って」いるのは自分自身の温度である<sup>†39</sup>。それが周り（空気だったり人間の身体だったり）の温度と等しいのは、上の「要請3」の通り、周りと温度計が平衡状態に達して<sup>†40</sup>温度が等しい状態になっているおかげである。よく使われる温度計は液体（アルコールや石油など）が温度によって膨張・収縮することを利用している<sup>†41</sup>。

「要請2」で要請した断熱環境下での単純系の平衡状態では、温度も一つに決まるが、その温度に関して

#### 要請4: 断熱平衡状態での温度

単純系の示量変数  $\{V\}, \{N\}$  を固定して周囲の環境の影響を受けない状態で平衡に達したとき、系の温度は系の最初の状態にのみ依存する。

のように要請を置く。最初どんな（温度も定義できないようなぐちゃぐちゃな状態も含めて<sup>†42</sup>）状態から変化しても最後は平衡状態に落ち着くが、どんな温度で平衡に落ち着くかは、始状態だけで決まっているとするのである。



<sup>†39</sup> 理想的温度計は示量変数（出し入れできる物質質量  $N$  や、押したり引いたりして仕事ができる  $V$ ）を持たず、状態が  $T$  のように、温度だけで指定されるような一つの系である。

<sup>†40</sup> だから体温計が体温を示すようになるまではしばらく待たなくては行けない。

<sup>†41</sup> 後で定義する理想気体は  $PV = NRT$  が成り立ち、 $P; V, N$  を測れば温度がわかるので、温度計に使うこともできる。

<sup>†42</sup> なお、このような「平衡状態でない状態」はマクロな変数では指定できないので、「最初の状態」を指定することは難しい。

断熱操作であれ等温操作であれ、平衡状態は「十分な時間がたった後」に実現することに注意しよう。「等温操作」は環境の温度が変わらない条件で行うが、途中で系の温度が変わらないわけではない（そもそも途中が平衡状態ではない場合も多い）。ただ、始状態と終状態は平衡状態で系の温度は環境の温度に等しい。

### 3.5 熱力学で扱う変数と状態方程式

ここまでで説明したように、熱力学では状態が平衡状態であるという制約を置くことで変数の数を減らしている。ミクロな視点で見れば気体は  $6 \times 10^{23}$  個ぐらいの分子の集まりだから、状態を完全に指定するには分子一個一個の運動を指定するわけにはいけない。そんなことは誰にもできないのだから、実用を考える限りこのような「簡単化」を行う必要がある。

熱力学は、「 $6 \times 10^{23}$  程度の自由度がある系をまじめに考える」という方向の学問ではなく、むしろ、「外部からする操作の種類程度の数の変数だけで系を代表させて」考えていく学問である。

1成分の状態を考えよう。変数の  $T, P, V, N$  の四つは独立ではなく、状態方程式と呼ばれる方程式（たとえば、 $f(T, P, V, N) = 0$ ）で関係付けられている。我々は特定の物質をある物質質量だけ取り出し、温度、圧力、体積を測ってその関係を知るという作業を行うことで実験的に状態方程式を得る。状態方程式は、この後で出てくる内部エネルギーやエントロピーに関する式と比べると、より我々が直接「見る」ことができる関係式であると言える。熱力学現象を知るための最初の実験の手がかりと言ってもいい。

状態方程式により、四つの変数のうち一つが従属変数となる（残る三つが独立変数になる）。どの変数を独立にするかによって、体積を  $V = V(T, P, N)$  と<sup>†43</sup>表したり、圧力を  $P = P(T, V, N)$  と表したりもできそうである<sup>†44</sup>。本講義では圧力  $P$  を消去して独立変数から外す立場で考え、状態を  $T, V, N$  の

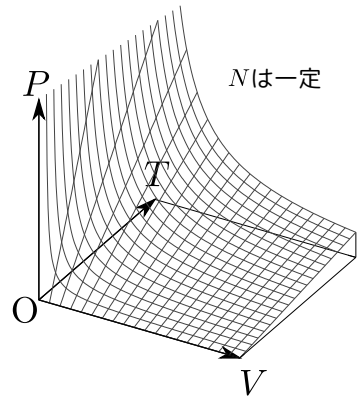
<sup>†43</sup> この書き方では、「 $T, P, N$  を決めると  $V$  が決まる」ことを表している。

<sup>†44</sup> ここで「状態方程式を解いたら、圧力が決まっても体積が一つに決まらないことはないのだろうか?」と思った人は、p60のFAQを見ること。「相転移」という現象（→第13章）が起こる場合はある圧力に対し体積が一意に決まらない。だから「できそうである」という書き方をしたが、できないこともある。たとえば、この後出てくる理想気体は相転移を起こさない。

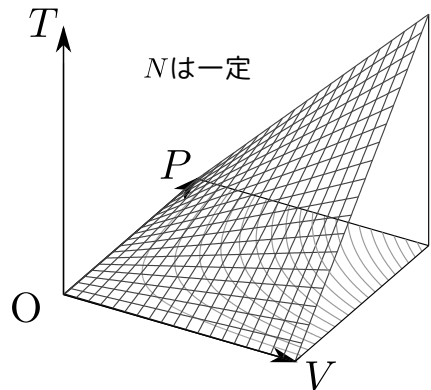
ように三つの独立変数<sup>†45</sup>で表す (要請1参照)。

以下は簡単な場合として、1成分で、 $N$ は変化しない定数扱い<sup>†46</sup>して考えよう。その場合独立変数は $T; V$ となるから自由度は2である。つまり系の取り得る状態は面で表現できる。

右の立体グラフの面は、 $(V, T, P)$ の3次元空間の中である状態方程式が成立する状態を示している。 $T; V$ を指定 ( $N$ は最初から指定済みと考える) すると圧力が決まる。別の言い方をすれば、ここでは $T; V$ が独立変数で $P$ が従属変数である ( $N$ は定数)。物質の種類により曲面の形は変わる (たとえば固体など、あまり体積が変化しない物質なら $V$ が変化したときの傾きが大きくなるだろう) が、「状態方程式が成り立つ状態」が面で表現できるのは同じである。右の図は理想気体の場合であるが、ここでは詳細を気にしないでいいので、「温度が上がると圧力が上がる」「体積を増やすと圧力が減る」のような傾向があるのだな、程度の感想だけを持って進んで欲しい。



上では $T; V$ を指定して状態を決めたが、右のグラフは、 $P; V$ を指定し、 $T$ を従属変数として表現した立体グラフである<sup>†47</sup>。このグラフは上に書いた「 $T; V$ を決めれば $P$ が決まるグラフ」の $T$ 軸と $P$ 軸を入れ替えたもの (スケールは変わっている) になっていて、「 $P; V$ を決めれば $T$ が決まるグラフ」になっている。温度 $T$ を高さ



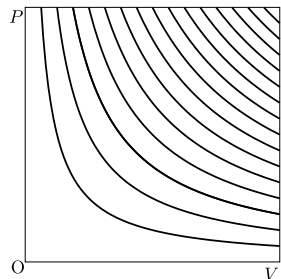
<sup>†45</sup> ただし、変数は他の選び方をしてもよかったことが後になってわかる。

<sup>†46</sup> 本講義ではだいたい後にならないと物質量が変化する過程を扱わない。

<sup>†47</sup> 脚注<sup>†44</sup>で述べたような、「 $P; V$ を決めても $T$ が一つに決まらない」などということが起きてない例である。

と見て、その等高線にあたる線も立体グラフに描き込んである。「任意の状態」を考えるとこれはこれらグラフの曲面上を ( $T; V$  ともに正の範囲であれば) 自由に動き回れるが、操作を限定すると特定の曲線群の上しか動けなくなる (自由度が1減る)。たとえば等温準静的操作に限れば  $T$  が一定の方向 (ある等高線上) しか動けない。

その「等高線」を示した、言わば「上の立体グラフを上から見た図」が右のグラフである。この等高線は「温度一定の変化を起こしたときに理想気体がたどる経路」であり、「等温線」と呼ぶ。等温線の一本一本に「この線上なら温度は  $T = T_1$ 」のような条件がついている。別の言い方をすれば、この曲線を分類する「ラベル」が温度になっている<sup>†48</sup>。



変数が三つあるように見えて自由度が2なので、変数の変化に条件がついている<sup>†49</sup>。状態方程式が  $f(T, P; V, N) = 0$  という式ならば、その微分から、

$$\left( \frac{\partial f(T, P; V, N)}{\partial T} \right)_{P, V, N} dT + \left( \frac{\partial f(T, P; V, N)}{\partial P} \right)_{T, V, N} dP + \left( \frac{\partial f(T, P; V, N)}{\partial V} \right)_{T, P, N} dV = 0 \quad (3.7)$$

が成り立つ ( $dN$  の項はないとした)。三つの変数の間に一個の関係があるので、それぞれの変化 ( $dT, dP, dV$ ) は独立ではない。

たとえば、温度一定で圧力を微小変化させたときの体積の変化は上の式で  $dT = 0$  にすることで、

$$dV = - \left( \frac{\partial f(T, P; V, N)}{\partial P} \right)_{T, V, N} dP \quad (3.8)$$

のように求めることができる<sup>†50</sup>。右辺の  $dP$  の係数  $-\left( \frac{\partial f(T, P; V, N)}{\partial P} \right)_{T, V, N}$

<sup>†48</sup> 後で、等温線同様に重要な線として「断熱線」が出てくる。断熱線につけるべきラベルとなる物理量 → p115

は何なのか？—が、この後の問題になるだろう。

<sup>†49</sup> 後で、状態を表す変数がもう一個加わるが、その場合でも自由度が2であることは変わらない。 → p168

<sup>†50</sup> ここでの計算は付録の(A.43)の導出と同じ。 → p287

は「 $T; N$  を一定にして  $P$  を変化させたときの  $V$  の変化の割合」すなわち  $\left(\frac{\partial V(T, P; N)}{\partial P}\right)_{T; N}$  である。

### 練習問題

【問い 3-6】 以下の三つの量にどのような関係があるかを求めよ。


等温圧縮率  $-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V(T, P; N)}{\partial P}\right)_{T; N}$  (温度一定で圧力を変えたときの圧縮の割合)

体膨張率  $\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V(T, P; N)}{\partial T}\right)_{P; N}$  (圧力一定で温度を変えたときの膨張の割合)  
†51)

圧力係数  $\left(\frac{\partial P(T; V, N)}{\partial T}\right)_{V, N}$  (体積一定で温度を変えたときの圧力変化)

ヒント → p297 へ 解答 → p303 へ

## 3.6 示量変数を変化させる操作

 系が温度と示量変数で指定できることを見てきたので、次に「示量変数を変化させる」という操作を行うとどうなるかについて考えよう。この「変化」のさせ方として「断熱操作」と「等温操作」という二つの状況を考えることにする。

### 3.6.1 断熱操作

周りとの接触を断って「熱（その定義はまだ説明していない）」が出入りしないという「断熱された系」（たとえば魔法瓶では壁の中に真空を作ることによってそれに似た状況を作っている）に対する操作を考えよう。この状況で系の変数を変化させることを「断熱操作 (adiabatic operation)」と呼ぼう。

周りの環境から影響を受けないようにして、系を体積  $\{V\}$  の状態から、体積  $\{V'\}$  の状態に変化させる状態変化を

$$\boxed{T; \{V\}, \{N\}} \xrightarrow{\text{断熱}} \boxed{T'; \{V'\}, \{N\}} \quad (3.9)$$

†51 この量は常に正だと思っている人がいるかもしれないが、温度が上がると体積が減る物質の例の身近なものとして、「0°C から 4°C までの水」がある。

のように書こう。特にこれが準静的操作であった場合は、

$$\boxed{T; \{V\}, \{N\}} \xrightarrow[\text{断熱準静}]{\text{→ p127}} \boxed{T'; \{V'\}, \{N\}} \quad (3.10)$$

と書くことにする<sup>†52</sup>（後で示すが、断熱準静的操作は双方向に可能なので断熱準静という記号で表現することもある）。矢印が実線であるのが準静的な操作である。

この断熱操作は体積を変化させるという操作を行っているのだが、結果として温度  $T$  も  $T'$  に変化してしまうことに注意しよう。この場合温度は操作する側が決めることができる量(制御変数)ではない。次で出てくる等温操作とは、温度  $T$  の変数としての意味が違うことに注意しよう。

### 3.6.2 等温操作

もう一つの操作は、周りにある「熱浴」と接触している操作である。この状況で系に対して行う操作を「等温操作 (isothermal operation)」と呼ぼう。温度  $T$  の環境内に置かれた物質  $\{N\}$  の物質を含む体積  $\{V\}$  の系が、最初に平衡状態  $\boxed{T; \{V\}, \{N\}}$  にあったとする。そこから等温環境の中で  $\{V\} \rightarrow \{V'\}$  と体積を変える操作を行い、平衡状態  $\boxed{T; \{V'\}, \{N\}}$  に達した。これを

$$\boxed{T; \{V\}, \{N\}} \xrightarrow{\text{等温}} \boxed{T; \{V'\}, \{N\}} \quad (3.11)$$

のように書くことにする。

我々の目標は「等温操作におけるエネルギーを定義すること」である<sup>†53</sup>。

上で書いた「等温操作」は平衡状態に始まり平衡状態に終わるが、途中の状態は平衡状態でなくてもよい。「等温操作」と呼ぶが操作の途中の温度は一般に  $T$  ではない（どころか、温度も圧力も一様ですらない）。ゆえに、途中の状態は  $P$ - $V$  グラフには（あるいは  $T$ - $V$  グラフにも）描けない<sup>†54</sup>。

等温でかつ準静的操作ならば途中の段階も全て平衡状態だから、それぞれの温度はちゃんと定義でき、かつ常に環境の温度  $T$  に等しい（よって、この操作の過程は  $P$ - $V$  グラフに書ける！）。

<sup>†52</sup> ここでは物質量は変わらないとしたが、化学変化を起こして変わる場合もいずれ考える。

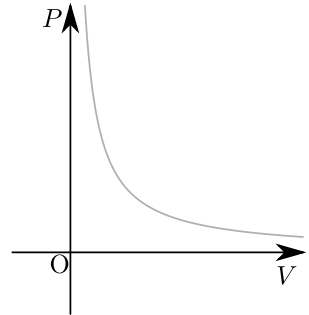
<sup>†53</sup> これは文字通りには実行できず、目標を「等温準静的操作におけるエネルギーを定義すること」に修正することになる。

<sup>†54</sup> 平衡状態でない状態は  $\boxed{T; \{V\}}$  のように表せないから、途中の状態はグラフ上にはない（非平衡状態を通過するときにグラフで考えること自体が無意味）。

このような状態変化を

$$\boxed{T; \{V\}, \{N\}} \xrightarrow{\text{等温準静}} \boxed{T; \{V'\}, \{N\}} \quad (3.12)$$

と書くことにする（等温準静的操作も双方  
方向が可能なので記号を 等温準静 にすることも  
ある）。上の図は1成分の理想気体（定義は  
5.4.1項を見よ<sup>†55</sup>）の場合の  $P$ - $V$  グラフであ  
る。このグラフの一点一点をちゃんと通りな  
→ p104



がら変化していくのが「等温準静的操作」である。準静的操作は実現できな  
い理想的なものであるが、これを手がかりとして熱力学的現象を考えていく  
ことにする。

断熱操作では  $T$  は操作のしかたによって変わる量であり、人間の手で直接  
操作できない「従属変数」であった（人間は体積  $V$  を操作し、結果として  $T$   
が変わる）が、等温操作では  $T$  は環境の温度、つまり「これから実験を始め  
ようというときの実験室の温度」であって、実験を始める時に人間が手で（エ  
アコンの調節をして）制御できる「制御変数」である。

熱力学における「断熱」とは外部の系と力学的な仕事以外の相互作用をし  
ていないことを意味する。後で言う「熱」の明確な定義は「力学的な仕事  
→ p142  
以外」によるエネルギーの移動」なので、「外部の系と【力学的な仕事以外で】  
エネルギーのやりとりをしていない」というのが「断熱されている」という  
言葉の意味である<sup>†56</sup>。等温操作では、環境との間に「仕事以外の形でのエ  
ネルギーのやりとり」が発生する。

なお、電気的なエネルギーの flow（2.3 節で  $V dQ$  と表された量<sup>†57</sup>など）  
→ p29  
や、化学変化などによって物質量が変化することによるエネルギーの flow  
（後で  $\mu dN$  という形で出てくる）は「仕事」の方に入れる（「一般仕事」と  
呼ぶべきかもしれない）。機械的に測定したり計算したりできるエネルギー  
の flow は仕事の方に入れると思えばよい。

<sup>†55</sup> ここではとりあえず、平衡状態においては温度と圧力と体積の間にこのグラフで表されるような関係がある気体を考えているのだと思っておこう。

<sup>†56</sup> さらに力学的な仕事という形のエネルギーのやりとりもない状態は「孤立している」と表現する。

<sup>†57</sup> この  $V dQ$  の  $V$  が「抵抗器の両端の電圧」であった場合はこのエネルギーは最終的に熱になる（ひらたく言えば、何かを温める）。電流  $I$  が  $I dt = dQ$  で定義されていると思えば  $V dQ = V I dt$  であり、これは「 $dt$  間に発生する Joule 熱」の式となる。

### 3.6.3 体積変化と仕事

たとえば  $V$  を変化させると（体積変化を起こすと）それによって系の持つ位置エネルギーが変化する。力学的エネルギー  $U(\vec{x})$  と力  $\vec{F}(\vec{x})$  の間に

$$dU(\vec{x}) = -\vec{F}(\vec{x}) \cdot d\vec{x} \quad \text{または} \quad \vec{F}(\vec{x}) = -\text{grad } U(\vec{x}) \quad (3.13)$$

あるいはベクトル記号を使わずに書けば

$$dU(\vec{x}) = -F_x(\vec{x}) dx - F_y(\vec{x}) dy - F_z(\vec{x}) dz \quad (3.14)$$

または

$$\vec{F}(\vec{x}) = -\frac{\partial U(\vec{x})}{\partial x} \vec{e}_x - \frac{\partial U(\vec{x})}{\partial y} \vec{e}_y - \frac{\partial U(\vec{x})}{\partial z} \vec{e}_z \quad (3.15)$$

という関係があったように、位置エネルギー  $U$  と圧力  $P$  の間に

$$dU = -P dV \quad \text{または} \quad P = -\frac{\partial U}{\partial V} \quad (3.16)$$

のような関係がある<sup>†58</sup>。ただし、操作の状況により、 $U$  に入るのは  $F$  になることもある。ここではまだ  $U$  がどんな変数の関数であるかを決めてないので、 $U$  の引数と、偏微分の際に何を固定したかは書いていない（ので、この式はあくまで雰囲気である）。

気体がピストンを押す力  $f$  は

圧力 × 面積 =  $PS$  であり、断面積

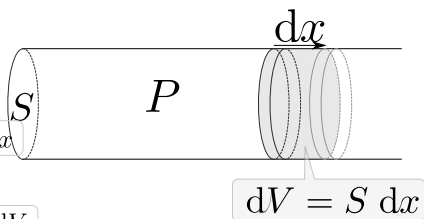
$S$  のピストンなら体積変化は  $dV = S dx$

（ $dx$  はピストンの移動距離）で

あると考えられる。よって、 $dU = -P dV$

という式は  $dU = -f dx$  と同じ式である。ここでは図のようなピストンを使って説明したが、任意の形状の領域が変形する場合（たとえばゴム風船を指で押して凹ませるなど）でも、まず境界を微小部分に分けてからその部分のする仕事を考えて積分するという方法で仕事が  $P dV$  であることは示せる。

(3.16) の  $P = -\frac{\partial U}{\partial V}$  の「微分」は「ある条件のもとでの」微分であるが、どんな条件なのかについてはだいたい後でわかる（上にも書いたように、そもそも  $U$  が何の関数かもまだ指定していない）。



<sup>†58</sup> 2.1.3 項で考えたような摩擦などによる仕事のロスについては、今は考えない。

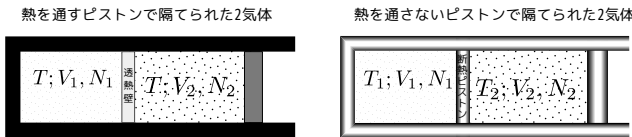


解析力学で我々が得た教訓として「何を座標とすべきか、を堅苦しく考える必要はない」がある。 $x$  座標、 $y$  座標のような「位置を表す変数」だけが座標ではなく、系の状況を表現する量なら「一般化座標」として扱ってよい。ここでは  $V$  が一般化座標（体積だって座標にしてよい<sup>†59</sup>）、 $P$  がそれに対応する一般化力になっている<sup>†60</sup>。

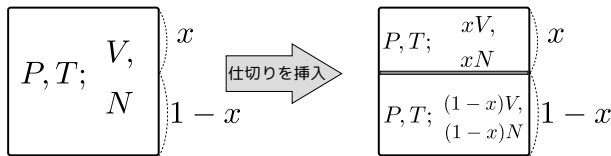
熱力学では「示量変数（上の例では  $V$ ）」と「示強変数（上の例では  $P$ ）」が上のような形でペアになって現れることが多い。なお、示強変数の方を変化させる操作も、後で出てくる。

この他に熱力学で考える操作としては、（上で示量変数の説明のところで使ったように）二つ以上の系を合わせることや、仕切りを挿入して系を二つ（あるいは三つ以上）に分ける操作もある。

系が二つ以上の「区画」を持っているような、単純系でない場合



は  $V_1, V_2, \dots$  のように体積を表す変数を複数個用意する（区画は図に示したように何らかの種類の壁で区切られているとする）。圧力や温度も物質ごとに用意するかどうかは状況によるだろう。この区画を分けるために仕切りを挿入するという操作が



である。系を  $x : (1-x)$  に分ける ( $0 < x < 1$ ) を行なうと、示量変数も同じ比で分けられる（体積  $V$  は  $xV$  と  $(1-x)V$  へ、物質質量  $N$  は  $xN$  と  $(1-x)N$ ）

<sup>†59</sup> 状況によっては面積や長さだって座標扱いしてもいいのだ。

<sup>†60</sup>  $N$  もいずれ一般化座標として扱うことになる。「 $N$  を変化させる」というのは、気体が空気なら、シリンダーに空気を吹き込むこと。それに応じてもちろん系のエネルギーは変化する。しかし偏微分という計算の中で「 $N$  を変化させる」ときは他の変数 ( $V$  や  $T$ ) が変化しないので、 $V$  の変化に比べると少し現実の操作との関連がつきにくい。

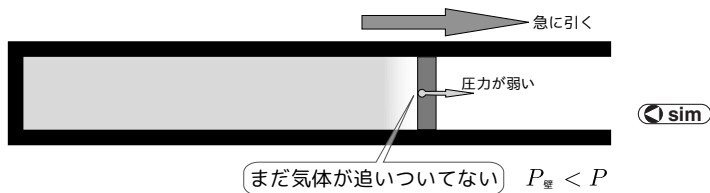
へ、というふうに)。示強変数の方は変化しない<sup>†61</sup>。

仕切りは二種類を考える。一方は「断熱壁」で、熱を通さない（熱の定義や「熱を通す」という言葉の意味はあとで）。もう一方の「透熱壁」は熱を通す（物質は通さない）。系を壁で仕切る操作は系に影響を与えることなく行える（つまり、仕切りを入れただけでは上に書いたような示量変数の変化は起こるが、示強変数に変化は生じない）とする。これは「虫のいい仮定」と思うかもしれないが、上に書いた「仕切りを挿入」の場合、仕切りとなる壁が薄い（壁に比べて分けられる区画の大きさが十分に大きい）と考えれば、その操作の間に（温度が上がったり圧力が上がったりというような）示強変数を変えてしまうような現象は起きないだろうと考えておく。

なお、逆に「仕切りを取り払う」という操作をしたときにどうなるかは状況によって違う。特に仕切りの両側で温度や圧力が違っていた場合、非常に複雑な現象が起きるであろう。最初から壁の両側で示強変数（ $T, P$ ）が等しい場合については、取り払っても（示量変数が足算されるという以外の）変化は起きない。

### 3.6.4 等温準静的操作における仕事についての予想

準静的な等温操作とそうでない等温操作で、特にそのときに系のする仕事に関して、どのような違いがあるかを、気体を閉じ込めたシリンダーのピストンを動かす例について、考えておく。準静的でない操作を行っているときにシリンダー内で何が起きているかを考えよう<sup>†62</sup>。



ピストンを急に引いたときには温度や圧力は全体が一斉に変化するのではなく、ピストンに近い部分でまず「気体が膨張する」「気体の温度が下がる」という変化が起こり、膨張による圧力変化は伝わっていくし、温度は環境の

<sup>†61</sup> 「100°Cの水を二つに分けたら 50°Cの水が二つになったりはしないよね」という話はもうしなくても大丈夫だね？

<sup>†62</sup> これもアニメーションが理解に役立つと思われる。p52の脚注†24を参照。

温度に戻っていく。しかし、それには時間がかかる。

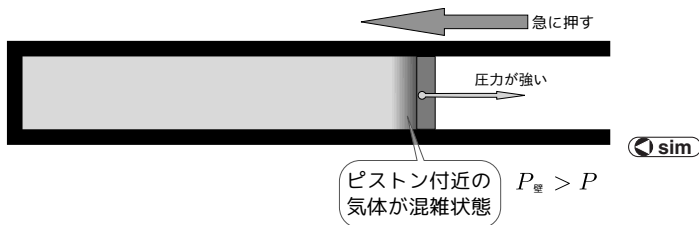
今考えている準静的でない操作の途中では気体の圧力・温度は一樣ではないので、圧力も温度も  $P, T$  という変数では表せない。実は仕事に関係するのは「ピストンに接している部分の気体の圧力」<sup>†63</sup>だから、これを  $P_{\text{壁}}$  と書くことにしよう。微小な体積変化  $dV$  による微小仕事は  $dW = P_{\text{壁}} dV$  である。

【補足】 ++++++  
p18の脚注†11に書いたように、この  $dW$  が何かの微分 ( $dW$ ) ではないことに注意。 $dW = P_{\text{壁}} dV$  という式を見てもらえば、 $dW$  が何かの微分として書かれていないことがわかる。「 $W = P_{\text{壁}} V$ 」では駄目ですか?」と思う人もいるかもしれないが、そうなら、 $dW = dP_{\text{壁}} V + P_{\text{壁}} dV$  となるので、駄目である。 $P_{\text{壁}}$  が定数だったり、 $V$  のみの関数であった場合は別だが、一般にそうではない。  
++++++ 【補足終わり】

上の例では「まだ気体が追いついていない」影響で、準静的で動かした場合の圧力を  $P$  とすれば  $P_{\text{壁}} < P$  になる。そのため、

$$dW = P_{\text{壁}} dV < P dV \quad (P_{\text{壁}} < P \text{ で } dV > 0) \quad (3.17)$$

である。



元に戻すときは、急に戻すとピストンに近い部分で気体が圧縮されるため、この付近の温度と圧力があがり、ピストンに対して及ぼす力が大きくなる。

力が強くなるから仕事は大きくなるかというと、この場合気体のする仕事は負（力の向きと移動距離が逆）であり、力が強くなることで負の値の絶対値が大きくなるのだから、やはり「仕事は準静的な場合と比べて小さくなる」のである。この場合、「混雑状態」の影響で  $P_{\text{壁}} > P$  で、 $dV < 0$  なので

$$dW = P_{\text{壁}} dV < P dV \quad (P_{\text{壁}} > P \text{ で } dV < 0) \quad (3.18)$$

<sup>†63</sup> 厳密に言えばピストンの壁の表面ですら圧力は一樣ではないかもしれないが、そこは壁に接している部分の平均を取っているものとしよう。

となっている。

以上から、準静的でない（平衡状態を崩すような）操作をしたときにする仕事は、準静的操作のときに系のする仕事より（体積変化を同じにして比較すると）小さくなりそうだ<sup>†64</sup>。そして、準静的操作を行った場合に限っては膨張時（ $dV > 0$ ）でも収縮時（ $dV < 0$ ）でも、同じ体積のときは同じ状態になる（準静的な操作であるからこれらの状態は平衡状態であり、平衡状態では要請1により、 $T; V$ を指定すれば状態は一つである）。よって圧力も一致する。結果として、仕事  $dW$  の絶対値が一致して二つの  $dW$  の和は0になる（「行き」の仕事が「帰り」の仕事と相殺する）。

上で考えたのは等温操作であるが、断熱操作の場合も同様に「行き」と「帰り」に仕事の差が出る（準静的な場合に限り出ない）ことが予想される。

【補足】 ++++++



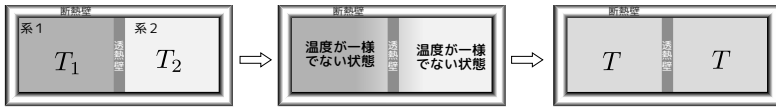
通常の力学でも動摩擦力や空気抵抗が働くときには上と同様に「行きと帰りで働く力が違う」という現象が起こる。摩擦が働く場合、逆の現象を起こしたつもりでも状態は元に戻らない。力学において「動摩擦力があること」は、熱力学において「準静的でない操作をすること」に対応している。

+++++ 【補足終わり】

### 3.6.5 熱伝導現象は準静的に行えるか

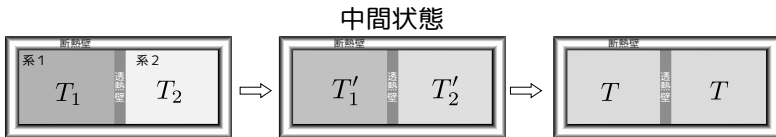
前項は動きのある場合であったが、熱力学でよく扱う（マクロな物体は動かないで、熱が伝わっていく）熱伝導現象でも、準静的でない（途中が平衡状態でない）変化が起こる。下のように熱を通す壁（透熱壁）で隔てて温度の違う系1（温度  $T_1$ ）と系2（温度  $T_2$ ）を接触させる。

<sup>†64</sup> この時点ではまだ「なりそうだ」という予想でしかないことに注意せよ。



$T_1 < T_2$  だとすれば、 $T_1$  の方は「温まり」、 $T_2$  の方が「冷める」。このとき、透熱壁との接触面に近いところから温度変化が起こる。こうして「平衡でない状態（一つの系の中で温度が場所により違う）」を通過する状態変化（準静的でない変化）が起こる。

透熱壁の熱を伝える速度が非常に遅いならば、途中の系1および系2の状態（温度がそれぞれ  $T'_1$  と  $T'_2$  になっている状態）は均一な状態となって



$$T_1 < T'_1 < T'_2 < T_2$$

のようになり中間状態も系1と系2は平衡状態とみてよい（この中間状態でさっと透熱壁を断熱壁に取り替えと系1は温度  $T'_1$  の状態を、系2は温度  $T'_2$  の状態を保つ）。このような系1と系2に起こる変化は、準静的であると考えることができる<sup>†65</sup>。

ただし、ここで考えている「透熱壁」を（単なる舞台設定ではなく）「系の一部」と考えると話が違ってくる。上の図の中間状態では、壁の左側は温度  $T'_1$ 、右は  $T'_2$  になっており、平衡状態ではない。「準静的」という言葉の意味を厳密に捉えて「透熱壁も平衡状態でなくては準静的とは呼べない」と考えるなら、この操作は準静的操作ではない<sup>†66</sup>。

<sup>†65</sup> この変化は理想的なものであり、実現しないが、準静的な操作というのはそういうものだ。

<sup>†66</sup> 曖昧さを避けるためには「透熱壁の状態も含めて準静的な操作は存在しない」「系1と系2の変化に着目すれば準静的に変化している」のように、対象を明示すべきである。「準静的」という言葉は、透熱壁などの「部分系と部分系の境界部分」を「系」に含めるかという点に注意して使うようにしよう。

### 3.7 章末演習問題

#### ★【演習問題 3-1】

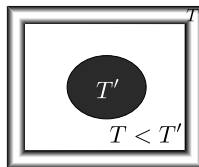
閉曲面に圧力  $P$  の気体が閉じ込められているという状況を考える。閉曲面の表面のある微小領域の面積ベクトルを  $d\vec{S}$  とする。この微小面積が  $d\vec{x}$  だけ移動したとき、する仕事が  $P dV$  になること ( $dV$  は体積の微小変化である) を示せ。

#### ★【演習問題 3-2】

以下のようなことを主張する人がいる。

断熱された冷たい真空の箱 (温度  $T$ ) の中に熱い物体 (温度  $T'$ ) が箱と接触しないように置いてあるとする (無重力の空間内にあるので、物体は落ちない)。熱伝導がないからいつまでも冷めない。これは **要請 4** に反する (温度が一定にならないから)。

→ p61



**要請 4** は現実には成り立たない (自然に反する要請を採用してしまった) と判断し

→ p61


ていいのか、それともこんな現象は実は起こらないのか、判定せよ。

## 第 4 章

# 二つの操作と熱力学第二法則

等温操作と断熱操作の不可逆性から、熱力学第二法則を要請しよう。

### 4.1 示量変数が変化しない操作

 この章では熱力学第二法則という物理法則について説明していきたい。熱力学第二法則を理解するためのキーワードは「元に戻らない」なので、「示量変数が始状態と終状態で同じになる操作」を考察することから始める。

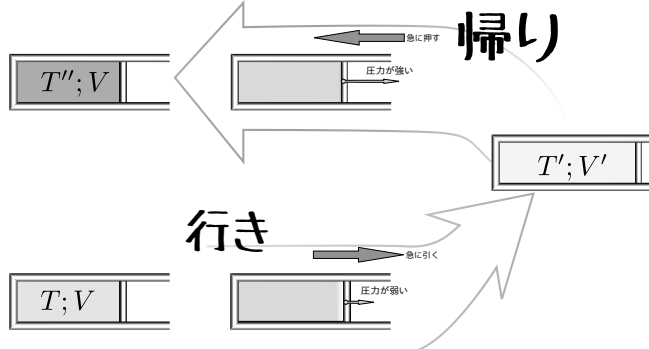
この4.1節では、シリンダーに入った気体という一つのモデルを考えて、この操作に関する一つの「予想」を立てる。一般論は次の4.2節から始める。

→ p80

#### 4.1.1 示量変数が変化しない断熱操作で系のする仕事と不可逆性

まず断熱操作から考える。3.6.4項で考えたように、

→ p70



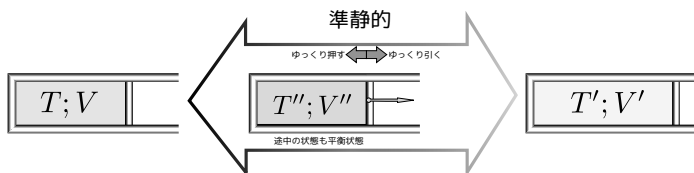
のように準静的でない操作をして系の示量変数  $\{V\}$ ,  $\{N\}$  を元の状態に戻したときは、行きと帰りの仕事が一致しない。この一連の操作の始状態と終状態では体積という示量変数<sup>†1</sup>は一致しているが温度は一致していない（断熱操作だけを行った場合、完全に元には戻せない）<sup>†2</sup>。

準静的な場合ならば、行き帰りの仕事の絶対値が一致して「元の状態に戻るまでの仕事は0」と結論できるが、仕事は常にそれより小さくなるのだから、

準静的に行わない限り、ピストンを引いて今度は押して元の体積に戻したとき、全操作において気体が外に対してする仕事の総量は負である。

ことがわかる。このように負の仕事をした結果、気体の持つエネルギーは大きくなると考えられる<sup>†3</sup>。「(示量変数が) 元に戻った」と言いながらも、温度が元に戻ってない（上がっている）ので状態は完全に元には戻っていない。

準静的に操作した場合は途中も平衡状態だから、同じ体積のときに壁にかかる圧力は「行き」でも「帰り」でも同じである。そのときは仕事が一一致し、「行き」の状態を逆にたどって、温度も含めて状態が元に戻る。



【FAQ】準静的でなくても、ピストンを引いた後押して行って、温度が同じになるところでピタッと止めれば、温度は同じになりませんか？

.....

<sup>†1</sup> ある程度勉強した後でここを読み返した人への脚注：「示量変数が変化しない」と書いてあるがエントロピーは変わるのでは？—と思った人もいるかもしれない。実はその通りで、ここで書いている示量変数というのは状態を  $\{T; \{V\}, \{N\}\}$  と表現したときの  $T$  以外を指している。

<sup>†2</sup> 「断熱」という条件がないなら、元に戻すことはできる。

<sup>†3</sup> 気体のエネルギーが（力学的エネルギーと同様に）仕事をするとその分減るかという点についてはまだ確認していないのだが、とりあえずそうなると考えておこう（後で熱力学の要請から導かれることを示す）。なお、「系のエネルギーが増えた」を「得した」と考えてはいけない。系のエネルギーを増やしたのは外界である。つまり、「外界からエネルギーが奪われた（外界が損した）」と考えるべきである。



その操作は  $(T; V, N) \xrightarrow{\text{断熱}} (T; V', N)$  であり、体積が同じになってないから、やっぱり元には戻ってない。全ての変数が元の状態に戻らないと「戻った」とは言えない。

このように元の平衡状態に戻せるとき、「この断熱操作は可逆 (reversible) である」と言う。否定語は「不可逆 (irreversible)」である。

操作が準静的かどうかと、可逆か不可逆かは、それぞれ別に定義された概念であるが、ここで考えたような体積を変化させる断熱操作については、準静的であれば可逆であり、準静的でなければ不可逆となる。

#### 4.1.2 示量変数の変化しない等温操作で系のする仕事

等温操作の場合では準静的な操作と準静的でない操作にはどのような違いがあるのか？—「等温操作」という名前だが、準静的でない操作の間ずっと等温とはいかない。  
→ p70  
 前にも示した図のように、準静的でない操作をしたときにはピストンに近い部分は空気がついていけない。この部分の温度が下がると同時に密度が小さくなり、シリンダーの気体内に温度と密度の勾配ができる。その温度と密度の変化は

- (1) 膨張して気圧が下がったので、隣の気体がこちらに移動してくる（「高気圧から低気圧へ風が吹く」のと同じ現象）。
- (2) ピストン付近の気体の温度が下がるが、隣の気体（まだ温度が下がっていない）および環境に温められて温度が上がる。

という二つの理由で伝わっていき、平衡へと向かう。温度  $T$  の環境に接しているから、最終的には温度が  $T$  で一様、かつ密度や圧力も一様である平衡状態に落ち着くだろう。

前に考えたように、準静的でない場合の仕事は  $\delta W = P_{\text{壁}} dV$  のように、  
→ p77  
 「ピストンに接している部分の気体の圧力  $P_{\text{壁}}$ 」で決まる<sup>†4</sup>。

準静的でない場合の  $P_{\text{壁}}$  (圧力) -  $V$  (体積) のグラフを考えてみよう。準静的ならば全体の状態が一様だから気体全体の圧力とピストンに接している部

<sup>†4</sup> ピストンに接していない部分の気体の圧力は  $P_{\text{壁}}$  とは違うが、実際に気体をする仕事はそれと関係なく  $P_{\text{壁}}$  のみに依存する。より厳密には、準静的でない状況では、ピストンの壁のどの場所かによって圧力が決まらないことも大いに有り得るから、 $P_{\text{壁}}$  という一つの圧力で表現することすらできない。

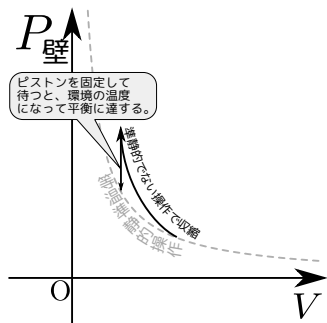
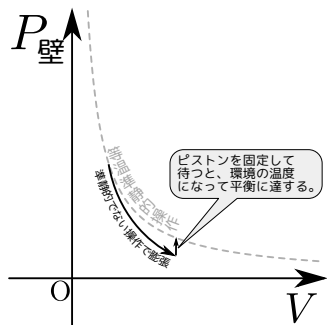
分の圧力は同じになる。

右の図の破線は、等温準静的操作で、気体全体が常に等温を保った場合（準静的な場合）の  $P_{\text{壁}}-V$  の線である。準静的でない膨張を行なうと、壁付近の温度が下がってしまう<sup>†5</sup>。温度が下がるので圧力も下がり、 $P_{\text{壁}}$  は温度が変わらない場合に比べて小さく（弱く）なる。

準静的ならば  $dW = P dV$ 、準静的でない場合は  $dW = P_{\text{壁}} dV$  であるが、 $P dV > P_{\text{壁}} dV$  となるので、系（気体）ができる仕事は準静的である場合、そうでない場合に比べて大きい。

逆に、準静的でない収縮を行ったとする。今度は準静的な等温操作とは違って温度が上がってしまうから、圧力が大きく（強く）なる。そして、系のできる仕事は準静的な場合に比べて小さくなる。「圧力が強くなるなら仕事も大きいのでは？」と思ってはいけない。力の方向と移動方向が逆なので仕事は負である。負で絶対値が大きくなることは「小さくなる」ことである。

$P < P_{\text{壁}}$  だが、 $dV < 0$  なので  $P dV > P_{\text{壁}} dV$  と考えてもよい。



#### 4.1.3 示量変数変化しない等温操作と最大仕事

以上のように等温操作では「準静的なときが最大の仕事になりそうだ」と予想<sup>†6</sup>される。この仕事を「最大仕事」と呼ぶことにしよう。

準静的に動かしたときの微小仕事は  $P dV$  と書ける。一般の微小な仕事（最大とは限らない） $dW$  は  $dW \leq P dV$  を満たす。上で考えたように

<sup>†5</sup> 「等温環境だから下がらないはず」と思ってはいけない（等温環境で「等温」なのは環境であって系ではなく、平衡でない途中の状態では環境と系の温度は一致しない）。

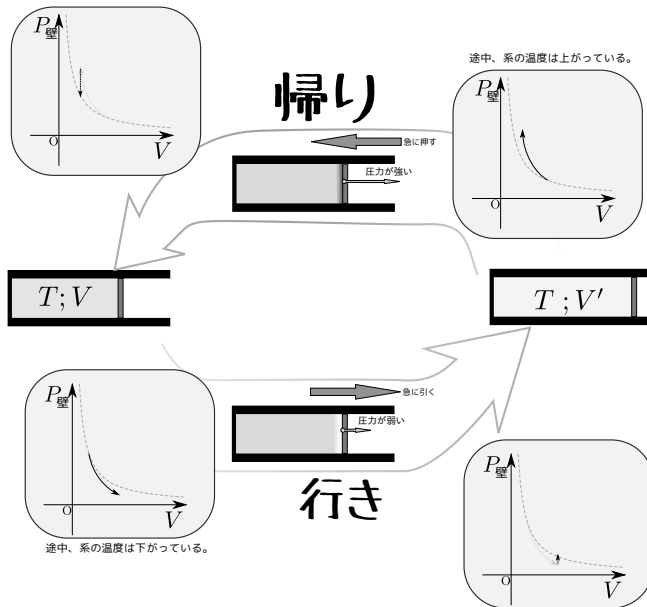
<sup>†6</sup> 現段階では気体を使った例を示したのみであり、単に「予想」である。ここで考えたような「準静的な仕事最大になる」という現象がこの場合に限りず普遍的に起こっていることが確認されたので、それを「要請」とする。後で、その要請を使って準静的なときに仕事最大であることを導く。

$dW = P_{\text{壁}} dV$  とすれば、 $P_{\text{壁}} dV \leq P dV$  すなわち  $0 \leq (P - P_{\text{壁}}) dV$  とな

るが、これは  $\begin{cases} dV > 0 & (\text{膨張時}) \text{なら } P \geq P_{\text{壁}} \\ dV < 0 & (\text{収縮時}) \text{なら } P \leq P_{\text{壁}} \end{cases}$  であることを示している

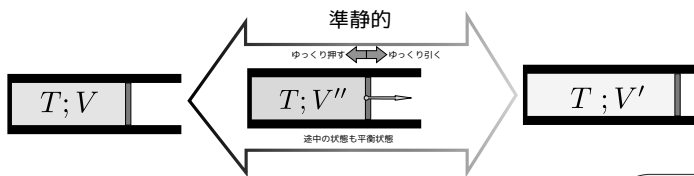
(ここまでで考察した通りである)。「ピストンを引く／押す」といういっけん「逆」に見える現象は、細かく見ると「逆」になっていない(初等力学で摩擦がある場合に同様のことが起こることについてはp72の補足を参照)。

p75の断熱操作の「行き帰り」の図に対応する図を等温操作で描くと、下の図のようになる。等温操作では戻ってきたとき、温度も戻る(熱浴が温度を決めるから)。温度も同じになる点は断熱操作とは違うが、このときに気体のした仕事が負になると予想される点は同じである。

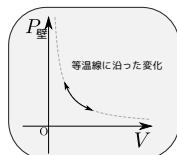


力学でエネルギー保存則が成立しているときは「元の状態に戻ってきたのだから、エネルギーも元に戻っている。だから仕事は0」と考える。しかし、この場合の気体のする仕事の和は明らかに0ではない。つまり、通常の力学と同じように「仕事の分だけ変化する物理量」としてエネルギーを定義することには無理がある。

準静的な等温操作だと、下の図のようになる。



このときは行きと帰りの間の状態も全て温度  $T$  の平衡状態であり、行きと帰りで同じ状態を通過する。 $P$ - $V$  グラフは右の図のようになり、全仕事は0になる。




【補足】 ++++++

今考えている等温操作では（準静的であろうがなかろうが）「系の状態が元に戻る」という意味での可逆性は満たされている（等温操作なので、最終的に系の温度が環境に一致する）。だから等温操作では「系の状態は元に戻っているか？」という意味での「可逆／不可逆」は問わない（問えない）<sup>†7</sup>。

ただしこのときも、環境は元には戻っていない（系＋環境は一つの「断熱された系」である）。「環境（熱浴）は十分大きくて系の状態変化による影響を受けないとみなしてよい」と考えているがゆえにその部分が見えにくくなっている。

+++++ 【補足終わり】

 ここまで上記を気体を想定して立てた「予想」として扱ったが、人類の持っている膨大な実験事実という経験が、上で述べたことが一般的に成り立つ法則であろうことを示している。そこで以上のことは熱力学を構築するための「要請」と考え、これらが成り立つものとして今後の話を進めていくことにしたい。

## 4.2 熱力学第二法則

ここまでで、気体を例に取った考察から、以下の予想ができる。

—— 成立するのではないかとという予想 ——

- (1) 断熱操作で「示量変数（主に体積）が元に戻るような操作」を行ったとき、準静的でない場合温度が上がってしまって状態が完全には元に戻らない。さらに、このときにする仕事は負である（準静的な場合に限り温度も元に戻るが、このときの仕事は0である）。
- (2) 等温操作で「示量変数（主に体積）が元に戻るような操作」を行ったとき、状態は元に戻るが、やはり仕事は0以下である。

<sup>†7</sup> 断熱操作では「体積が戻ったときに温度が戻る／戻らない」という点で「可逆／不可逆」が問える。

上の予想はどちらも「元に戻る」(ただし、元に戻るの意味が少し違う)操作では系のする仕事量が0以下であることを示している。

#### 4.2.1 Kelvin の原理

上の予想のうち、等温操作に関する予想(2)を「要請」としよう<sup>†8</sup>。

我々の御先祖様であるところの物理の先人たちは、状況証拠から、

##### 要請 5: Kelvin の原理

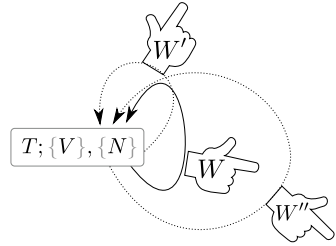
示量変数が元に戻る等温操作

$$[T; \{V\}, \{N\}] \xrightarrow{\text{等温}} [T; \{V\}, \{N\}]$$

の間に系のする仕事を  $W_{\text{cyc}}$  とすると、

$$W_{\text{cyc}} \leq 0 \text{ である。}$$

(右の図の  $W, W', W''$  は全て0以下)



が成り立っていればこの世界のいろいろな熱の関与する現象を説明できるという理解にいたった。

この「Kelvin の原理」は証明できないので、「要請」とする。

4.1.3 項ではシリンダーに入れた気体がピストンを押すという例で「元に戻る<sup>→ p78</sup>と系のする仕事は負になる」ことを説明したが、その例に限らず一般的に、どんな物質をどんなふうに操作したとしてもそうなる、と Kelvin の原理は主張している。Kelvin の原理があるため、等温環境内で自分の状態を変えることなく仕事を生み出すことは誰にも(何にも)できない。他の要請同様 Kelvin の原理は(少なくとも熱力学の範囲では)何かによって証明されたりはしないが、反例は見つかっていない。

この「系」が例えば車のエンジンだとしたら、「元に戻る等温操作」とはすなわち、「車のエンジンが元の状態に戻る<sup>†9</sup>」ことで、その結果として『車を

<sup>†8</sup> 4.1.2 項で、「等温操作では準静的なときが最大仕事となるのがもっともらしい」と説明したが、任意の状況において示したわけではない。このことは Kelvin の原理を認めれば示すことができる。  
→ p77

<sup>†9</sup> この「元に戻る」はガソリタンクの状態も含めて「元に戻る」。「ガソリンが減ってエンジンが正の仕事をする」という当たり前の現象は、もちろん Kelvin の原理によって否定されない。そして「等温でない環境下で、エンジンが正の仕事をして元の状態に戻る(後で出てくる Carnot サイクルはその例である)」ことも否定されない。  
→ p148

走らせる』という正の仕事を行うことはありえないというのが Kelvin の原理の主張である。

### 【FAQ】これってエネルギー保存則ですよね？

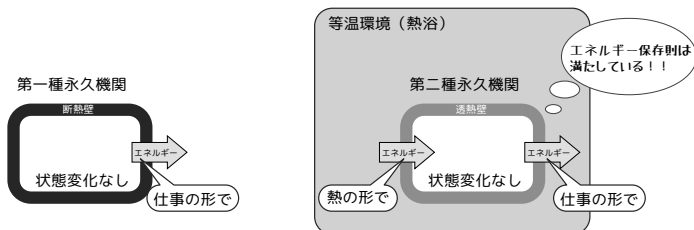
.....

違う。エネルギー保存則とは別の、新しい法則である。

たとえば  $W_{\text{cyc}} > 0$  な物が見つかったとしても、周りからエネルギーをもらってこの正の仕事をなしたのであれば、エネルギー保存則は満たしている。しかし、Kelvin の原理を満たしていない。

「たとえエネルギー保存則を満たしていようと、等温環境からエネルギーを取り出してくることはできないのだ」という主張が Kelvin の原理である。

なお、エネルギー保存則を満たさない機関を「第一種永久機関」と呼ぶが、エネルギー保存則を満たしていても Kelvin の原理（熱力学第二法則）を満たさない機関は「第二種永久機関」と呼ばれる。どちらも実在しない<sup>†10</sup>。



今考えているのは等温環境の中に置かれた系なので、周囲と熱のやりとりはできる。系が仕事  $W$  をしても、熱  $Q$  を吸収して、その吸収した熱  $Q$  を仕事にしていると考えれば、エネルギーは保存していることに注意。つまりエネルギーが保存するだけでなく、Kelvin の原理が成り立つという法則も要求しないと、この世界の記述としては不十分である。

地球上で、「仕事をし続ける」という現象が起きているときは、なんらかの形で Kelvin の原理の前提が成り立っていない。植物は光合成をしてエネルギーを（ブドウ糖や澱粉を合成するという形で）作り出し続けているが、これがなぜ許されるかという、太陽という地球（常温は約 300 K）よりも高

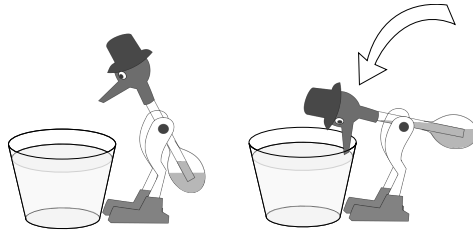
<sup>†10</sup> 正確に述べれば「存在は確認されてない」。ときどき、「永久機関を作った!」と主張する人が現れるが、そのためにはエネルギー保存則または Kelvin の原理を破っているような「未知のメカニズム」がなくては行けない。

温の熱源があるからである（太陽の表面温度は約 6000 K）。Kelvin の原理は等温環境に対する法則だから、6000 K の物体と 300 K の物体が共存しているところで仕事をし続けることを禁じない。そこに温度差があるか？は重要である。たとえば水力発電は、太陽が水を温めて蒸発させ、高いところに雨として降らせる（つまり「太陽が水を持ち上げてくれる」）から可能になる。

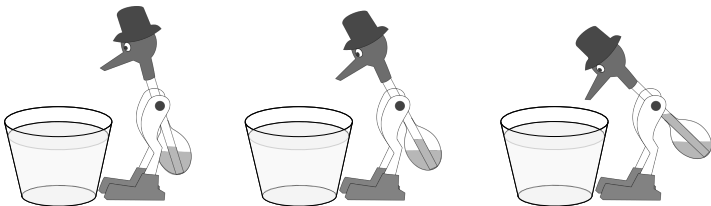
#### 4.2.2 平和鳥は Kelvin の原理を破る？

平和鳥<sup>†11</sup>というおもちゃがある。以下のように動作する。

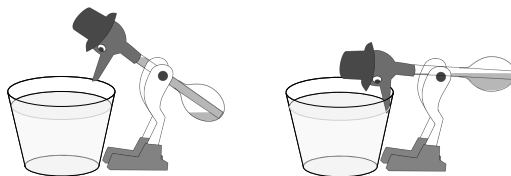
- (1) まず最初に鳥のくちばしを水につける。



- (2) しばらくすると鳥のおしりの部分にある液体が上昇するため重心が上に移動し、鳥がおじぎをしていく。



- (3) 鳥が完全におじぎした状態まで倒れる（このときに、くちばしがまた水につく）と、頭の部分の液体が尻の方に流れ落ちる。



<sup>†11</sup> 「水飲み鳥」「ドリンキングバード」などの名前もある。

- (4) 液体が流れ落ちたためにまた頭が軽くなり（尻が重くなり）、倒れた状態から鳥が立ち上がり、最初の状態に戻る。

という動きを繰り返す。

この鳥、周囲からエネルギーを取り出してサイクル運動をしているように見える。では Kelvin の原理はどうなったのか？

この鳥のおもちゃは、

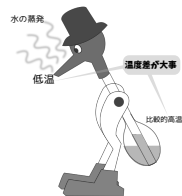
- (1) 頭部が湿っていて、水の蒸発により温度が下がる。
- (2) 温度が下がると内部の頭部付近に閉じ込められた気体（ジクロロメタンなどが使われる）が液化する。
- (3) 内部の液体が頭部に向かって登り、頭部が重くなり、倒れる。
- (4) 倒れたことでくちばしが水につかり、頭部が湿る。
- (5) 倒れた状態では液体がおしりに戻るようになっているので、最初の状態に戻る。

というサイクルで動作する。

うっかりすると、エネルギーを外界から得て動いているという意味で平和鳥は第二種の永久機関であるように思えるかもしれない。本当にそうだろうか？—このおもちゃは Kelvin の原理を破っているのか？

ここで大事ななのは「温度が下がる」という過程が入っていることである。

このおもちゃの鳥の部分で「系」として考えたとき、「系」の頭部（低温）と胴体部（比較的高温）に温度差がある（温度差がないと動かない）。この点で Kelvin の原理の「等温操作」という条件に当てはまっていない。よってこのおもちゃが動き続けても、Kelvin の原理には反しない。



ここで、もう一つの考え方として「周囲の環境は同じ温度でもこのおもちゃは動き続けているのだから、やはりこのおもちゃは Kelvin の原理に反しているのでは？」という反論があるかもしれない。その場合、「系」として鳥だけではなくコップやコップに入った水の部分も含めて考えていることになる。すると今度は「水がどんどん蒸発していく」という点で「元に戻る操作」になっていない。よってやはり、平和鳥が動いても Kelvin の原理に反しない。



(平衡状態に達すると水は蒸発しなくなり、鳥は動きを止める)。

ここで教訓として覚えておいて欲しいのは、正の仕事ができるかどうかにとって大事なのは「温度差があること」である。熱機関というと(ガソリンを燃やすなどで)高温部分を作って動くものを思い浮かべてしまいがちだが、このおもちゃの場合は水の蒸発で低温を作ることで動く。

### 4.2.3 Planck の原理

p80 に書いた予想の (1) を、以下のように一般化した法則と考えよう。

#### 結果 1: Planck の原理

示量変数を変化させない断熱操作  $T; \{V, [N] \} \xrightarrow{\text{断熱}} T'; \{V, [N] \}$  を行うと、その間に系は 0 以下の仕事をする。

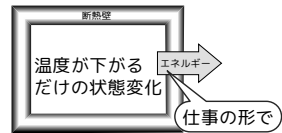
仕事 が 0 になるのは断熱準静的操作のとき<sup>†12</sup>に限る(つまり、実際問題としては実現しない)。

この「Planck の原理」は「要請 5」<sup>→ p81</sup>「Kelvin の原理」から導くことができる(証明はすぐ後の 4.2.4 項で行う)。この二つの原理はどちらも「熱力学第二法則」の表現である<sup>→ p86</sup><sup>†13</sup>。本講義では Kelvin の原理を「要請」とし、Planck の原理は Kelvin の原理から導かれる「結果」とする。

Kelvin の原理が成り立たないと「等温環境から熱をもらって仕事をする第二種永久機関」を作ることができるのであったが、Planck の原理<sup>→ p82</sup>が成り立たないと「系の温度を下げることによって仕事をする機関」<sup>†14</sup>を作ることができる(もちろん、どっちの機関も実現不可能である)。

熱力学的な系と純力学的な系<sup>†15</sup>が互いに仕事をしあっているとすると、全

Planck の原理により  
禁止される機関



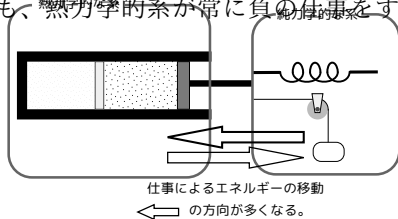
<sup>†12</sup> trivial な、「全く操作しない」操作も仕事は 0 である。

<sup>†13</sup> 熱力学第二法則には様々な表現がある。他にも Clausius の原理、Carathéodory の原理(本講義では扱わない)などの表現がある。<sup>→ p165</sup>

<sup>†14</sup> 温度はいくらでも下げるわけにはいかないだろうから、これは「永久」機関ではないが、熱力学第二法則で禁じられた機関なのは同じである。

<sup>†15</sup> ここでは、熱という形のエネルギーの flow がいない系を「純力学系」と呼んでおくことにする。

体のエネルギーが保存していたとしても、~~熱力学的系が常に負の仕事をする~~熱力学的系が常に負の仕事をするのでは、純力学的系のエネルギーは必ず減ってしまう。つまり、エネルギーの移動は「純力学的な系→熱力学的な系」という方向に偏る（逆はない）。



これが我々が普段の生活において

「どんどんエネルギーを投入しないと運動は続かない」という概念<sup>†16</sup>を持ってしまう理由である。純力学系のエネルギーが減った分熱力学的系のエネルギーが増えるという形でエネルギーは保存している<sup>†17</sup>のだが、それが「運動」という目に見える形でなくなってしまう、「エネルギーが保存する」ことが見えにくくなっている。

#### 4.2.4 Kelvin の原理から Planck の原理を導く

ここでは Planck の原理は Kelvin の原理から導かれること（よって「要請」しなくてよいこと）を述べよう。そのために、

— Planck の原理を破る操作（実在しない） —

操作  $T; V, N \xrightarrow{\text{断熱}} T'; V, N$  において系が正の仕事をする。

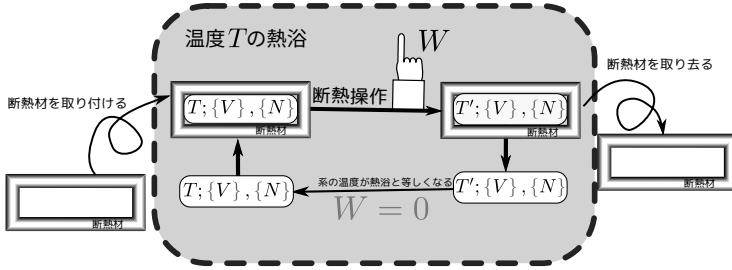
が存在したと**仮定**し、「Planck の原理が破れる  $\Rightarrow$  Kelvin の原理が破れる」ことを示そう（これが示されれば、その対偶である「Kelvin の原理  $\Rightarrow$  Planck の原理」を示したことになる）。

上の（存在しない）操作の後、断熱状態にあった系を温度  $T$  の環境（熱浴）に接触させると、再び温度が  $T$  に戻る（この段階では接触させただけだから、系は仕事を一切しない）。

以上の全操作は、

<sup>†16</sup> 誤概念である。慣性の法則（外部から影響を受けないなら等速直線運動が続く）のように、「熱力学的な系」への散逸がない場合は外部からエネルギーを投入しなくても運動が続くのが正しい物理。

<sup>†17</sup> より正確には「保存するようにエネルギーを定義することができる」である。



のように前半の操作の間は系を断熱材でできた壁で覆っていたと考えると、

$$\underbrace{T; \{V\}, \{N\} \xrightarrow{\text{断熱}} T'; \{V\}, \{N\}}_{\text{断熱壁で覆って操作}} \xrightarrow{\text{温度 } T \text{ の熱浴と接触}} T; \{V\}, \{N\} \quad (4.1)$$

という操作が等温環境の中で行われたと考えていい。これは等温サイクルであり、正の仕事をしているにもかかわらず元の状態に戻ってきたこと（つまり  $W_{\text{cyc}} > 0$ ）を意味するから、Kelvin の原理を破ってしまう。

よって Kelvin の原理を要請するならば Planck の原理の方は「結果」となり、要請として置く必要はない。

Planck の原理と Kelvin の原理はどちらも、「状態を元に戻す」（ただし、Planck の原理の方は温度は元に戻っていない）間に、「系が 0 以下の仕事しかできない」と規定している。熱力学第二法則は「系の状態を変えずに正の仕事は取り出せない」ことを決めている原理となっている<sup>†18</sup>。

では Planck の原理から Kelvin の原理を導く（つまり Planck の原理の方を要請にして、Kelvin の原理の方を結果とする）ことは可能だろうか？—以下のように考えると、可能なように思われる。

系と、周りの（温度一定とみなせる）熱浴を考える。さらに熱浴はこの系以外とは断熱されていると考える。ここで系にある操作を行うと、この操作は「系」に注目すれば等温操作であり、「系＋熱浴」に注目すれば断熱操作である。

「系＋熱浴」に「示量変数が元に戻る」操作を行い、系がある仕事  $W$  を外界に対して行ったとする。Planck の原理により、このとき  $W \leq 0$  である。

これで一見「Planck → Kelvin」ができたように思えるが、ここで実は「系＋熱浴」の温度は上昇している。つまり厳密な意味での「等温」操作になっていない。ただ熱浴は非常に「サイズの大きい系」と考えたために、

<sup>†18</sup> 「状態を変えずに」の意味が Kelvin の原理と Planck の原理では少し、違っている。

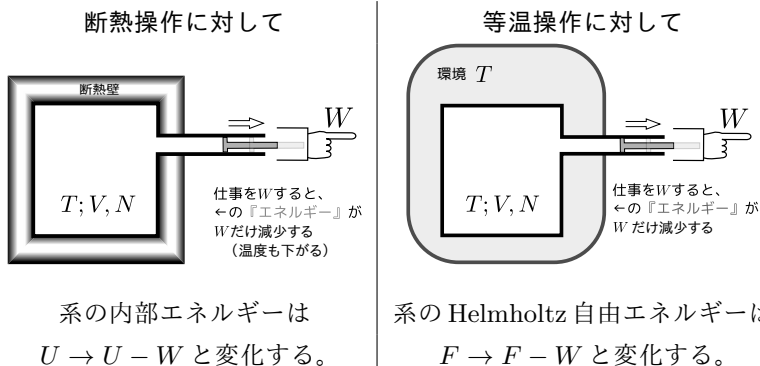
その温度上昇が無視できる（近似的な等温操作である）。ここで述べた証明は、その「熱浴のサイズ  $\rightarrow \infty$ 」という極限に依存していることには注意が必要である。【演習問題5-7】を参照せよ。

→ p121

## 4.3 二種の「エネルギー」

### 4.3.1 二種の操作それぞれの「エネルギー」

断熱操作と等温操作について考えてきたが、それぞれに対応する「エネルギー」について考えてみたい。二つの操作で仕事に応じて変化する量として、以下<sup>†19</sup>に示す2種類の『エネルギー』を定義することができそうである。



エネルギーが明確に矛盾なく定義されるためには、それに対応する「仕事」がいろんな条件を満たしていなければいけない。その条件が満たされていることは実験的に確認されており、そのことが原理（要請）としてまとめられている。それらの原理については後で説明しよう（ $U$ に関しては要請7が、 $F$ に関しては要請5から導かれる結果9が関係する）。

→ p81

→ p123

この二つのエネルギー（ $U$ と $F$ ）の定義の相違点は、その定義に用いた操作のときに、系が外部の環境とつながっているとしたかどうかである。この違いは、コンデンサの話の、 $\left\{ \begin{array}{l} \text{電池とつながっていない場合 (2.3.1 項)} \\ \text{電池とつながっている場合 (2.3.2 項)} \end{array} \right.$ の違いに似ている（p33の図と比較せよ）。等温操作の場合、『系』は『環境』

→ p29

→ p30

<sup>†19</sup> 1.3節で予告として出しておいた図が、ここで正式に登場した。

→ p9

と（熱という形で）エネルギーの出入りを行いつつ変化している。よってこの『エネルギー』（Helmholtz 自由エネルギー）は『系』と『環境』が分かち持っていると考えるべきだ<sup>†20</sup>。等温操作の方では環境から「熱」という形でエネルギーが流れ込む（コンデンサの話で電池から流れ込んだように）。この流れを考慮して、Helmholtz 自由エネルギーを定義する。

#### 4.3.2 エネルギーが定義できる条件

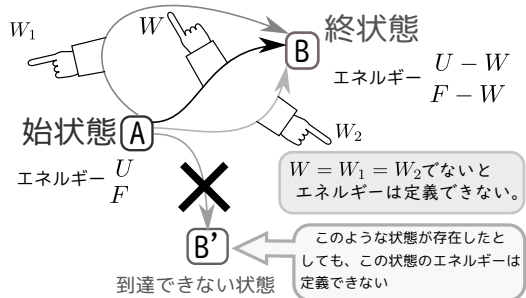
{ 次の章で断熱操作で系にする仕事  
   → p91  
 { その次の章で等温準静的操作で系にする仕事  
   → p122

を使ってそれぞれに対応するエネルギー（ $U$  と  $F$ ）を定義する<sup>†21</sup>。

しかし、そのためには、

- (1) 状態 A から状態 B への操作が実行できる。
- (2) 操作の途中経過によらず、始状態と

終状態だけで一意的に仕事の量が決定できる。



という、二つの条件が必要である。

この条件について明確にしておきたい理由は、熱力学における操作には（例えば力学で位置エネルギーを考える場合<sup>†22</sup>に比べ）少し不自由な点があるからである。

温度と体積だけで状態  $[T; V, N]$  を指定しているとする。体積  $V$  は正の値であればいくらにでも変更できるとする<sup>†23</sup>。問題は温度の方である。

<sup>†20</sup> これは電池につながれたコンデンサを考えたとき（2.3.2 項）に「電池の持つエネルギー」を忘れては

いけないかったことと同様である。

<sup>†21</sup> エネルギーは力学同様、基準点となる状態を決めて、その基準状態からエネルギーを求めたい状態に変化させたとき、系がした仕事の分だけ変化するように決める。

<sup>†22</sup> バネの弾性エネルギーを考えると、「 $x$  が大きくなりすぎるとバネが切れる」という状況から

$U = \frac{1}{2} kx^2$  という式の適用範囲が限られる、というような状況はある。

<sup>†23</sup> 体積だから 0 または負にはできない。上限があってある体積以上の状態が存在しない場合もあるだ

等温操作  $(T; V, N) \xrightarrow{\text{等温}} (T; V', N)$  では温度は変化しない（途中で変化してもいいが、始状態と終状態は同じ温度である）から、温度が変化する場合の仕事は計算できない。

断熱操作  $(T; V, N) \xrightarrow{\text{断熱}} (T'; V', N)$  では温度は変化するが、自由な変化ができるかどうかには疑問符が付く。また、どちらの操作でも仕事が操作の途中経過に依らないかどうかを明確にしていない。

これらの点について、次の章とその次の章で考えていく。

#### 4.4 章末演習問題

##### ★【演習問題 4-1】

怪しいおっさんが

宇宙に 3K の黒体輻射が満ちているという話を知ってますか。これはその輻射からエネルギーを取り出して携帯の電池を充電してくれる機械です。永久機関みたいな詐欺じゃありませんよ。エネルギーは宇宙から取り出しているんですから。

と言って怪しい機械を売っている。このおっさんを論破せよ。

---

ろうが、その実現しない状態はエネルギーを定義する必要もない。実現できる体積の範囲が不連続（たとえば  $V_1 < V_2$  で  $0 < V < V_1$  と  $V_2 < V < \infty$  しか実現できないという状況など）だと、不連続な領域を飛び移るときのエネルギーは計算できない。とりあえずそんなことはないとして話を進める。

## 第 5 章

# 断熱操作と内部エネルギー

断熱操作における仕事を使って、内部エネルギーを定義しよう。

### 5.1 可能な断熱操作

内部エネルギーを定義するため、4.3.2 項にあげた条件の (1) が満たされているかを考える。まず、どのような断熱操作が可能かを考えよう。

#### 5.1.1 温度を上げる断熱操作の存在

断熱操作によって温度をどのように変化させることができるだろうか？— 日常の経験を思い出そう。我々は、寒い時に手をこすると手を温めることができる— その一方で、暑い日に何をしても身体を冷やすことはできない（むしろ動けばもっと暑い）<sup>†1</sup>。これに限らず様々な実験事実から

一連の断熱操作をした後に体積が（より一般的には、温度以外の系の状態が）元に戻ったとき、温度は元に戻らず、上昇する<sup>†2</sup>。

が知られている。このような経験的事実が後で熱力学第二法則を考えるため

<sup>†1</sup> 水をかぶる、など自分の身体以外の物体を使えば別だが、今は「自分の身体」だけが独立して存在している場合を考えている。なお、ここで「じゃあクーラーってのは何をしているの？」と感じた人もいるかもしれない。それはこの後でまた話題になるが、クーラーは断熱操作だけでは動かないことをとりあえず指摘しておこう。

<sup>†2</sup> 体積を変化させていいなら、断熱状態で体積を増加させる（膨張させる）と温度が下がるという現象はもちろんある。また、実現不可能な理想的操作である断熱準静的操作なら、体積が元に戻れば温度も元に戻る。

の材料となる。4.1.1項で考えた「ピストンを引いて戻す」操作は、示量変数  
→ p75  
 を変えずに温度を上げる操作の具体的な例である。

【補足】 ++++++++++

この「手をこすって温度を上げる」という操作は「摩擦熱を発する」と表現される。日常用語では「結果として温度が上がる操作」を「熱が出る操作」とみなすことが多い。本講義でここまでで行った『熱』の定義は「仕事以外でのエネルギーのflow」であるから「手をこすって温度を上げる」という操作で移動したエネルギーには厳密には該当しない。潔癖に考えるならば、物理用語として正しい表現は「仕事に損失があり、その分のエネルギーが温度上昇という、内部エネルギーの増加に使われた」となる。このような「仕事の損失の結果としての内部エネルギー増加」も含めて『熱』と呼ぶことにすれば、「摩擦熱が発生する」という言葉も使ってよい。

+++++++++ 【補足終わり】

まず上に述べたことのうちの半分である「寒い時に手をこすると手を温めることができる」を一般化して、一つの要請としよう<sup>†3</sup>。

#### 要請6: 温度を上げる断熱操作の存在

示量変数  $\{V, \{N\}$  を変化させず<sup>†4</sup> に、温度を上げる断熱操作は常に可能である。すなわち、**任意**の温度  $T, T'$  ( $T < T'$ ) で、任意の示量変数の状態に対し、断熱操作  $\{T; \{V, \{N\} \} \xrightarrow{\text{断熱}} \{T'; \{V, \{N\} \}$  が存在する。

この要請は「温めることができる」と述べたが「冷やせない」とまでは述べていない。冷やせないことは、Planck の原理と、後で出てくる「断熱仕事の一価性」の**要請7**によって導かれるので、その後で述べよう。  
→ p85  
→ p99

温度の存在の**要請1**と等温環境下の平衡状態に関する**要請3**を行った時点では温度は「平衡に達すると等しくなる量」でしかなかったが、この要請に  
→ p59  
→ p60

<sup>†3</sup> この要請を満たさない系として「温度が下げられる系」があったとすると、その系は後で出てくる比熱が負の系になる（通常は比熱は正である）。そんなものはないだろうと言いたくなるのだが、重力  
→ p102

相互作用する天体の系（極端な例ではブラックホール）は比熱が負の系の例となる。そういう特異なものを考えるとき以外は安心して要請してよい。本講義では比熱が負の系は考えないことにする。

<sup>†4</sup> この「示量変数を変化させない操作」には、いったん膨張させてから元に戻すような操作も含める。



よって温度の上下関係が決められたことになる。

【補足】 ++++++

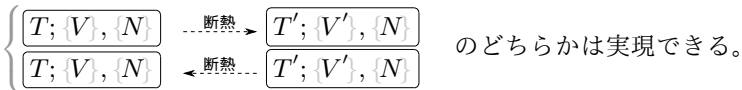
上では「手をこすると温度が上がる」のような日常的経験での温度の感覚を使って説明したが、実は我々はまだ温度の目盛りをどう振るのかを定義していないのだ。温度は実数だが、正の実数が負の実数かは（そもそも原点に意味があるかすら）まだわかっていない<sup>†5</sup>。実際の歴史において最初の頃に定義された「温度」は物体（多くは液体）の膨張を使って測られていた。「この液体がこの体積になっているということは温度はこれだけ」という対照表を作ることで「温度」が定義されていたのである。液体の種類が変われば体積変化の仕方も違うから、温度の定義のための対照表は各物質のものをつきあわせて較正しなくてはいけない。このような温度を「経験温度」と呼ぶ（後で別の方法で温度を定義する）。

+++++ 【補足終わり】

### 5.1.2 断熱操作の存在

任意の状態から任意の状態への断熱操作は常に存在できるわけではないが、

結果 2: 任意の状態間の断熱操作のどちらかが存在



は言える。この「どんな状態の間も、（どちらかの方向の）断熱操作でつながることができる」ことは後で内部エネルギー  $U$  を定義する時に重要であるので、以下で示す。

まず、 $\{T; V, N\}$  から、断熱準静的操作で体積を  $\{V'\}$  に変える<sup>†6</sup>。このときの終状態の温度を  $T''$  とする。 $T''$  は始状態と  $\{V'\}$  を決めれば一つに決まるので自由に選べる量ではない。

もし  $T' > T''$  なら、あとは温度を上げるだけなので、要請 6 で存在を要請された温度を上げる断熱操作をすれば

$$\{T; V, N\} \xrightarrow{\text{断熱準静}} \{T''; V', N\} \xrightarrow{\text{断熱}} \{T'; V', N\} \quad (5.1)$$

<sup>†5</sup> 後でわかることだが、温度の原点には大きな意味があり、 $T = 0$  は超えられない壁となる。よって温度は常に正か常に負なのだが、通常は正になるように定義する。

<sup>†6</sup> もちろん、体積を  $\{V\}$  から  $\{V'\}$  に変えることができるのは暗黙の了解とする。

として  $T'; \{V'\}, \{N\}$  に到着する。

$T' < T''$  なら、そのとき 要請6 により  $T'; \{V'\}, \{N\} \xrightarrow{\text{断熱}} T''; \{V'\}, \{N\}$   
→ p92

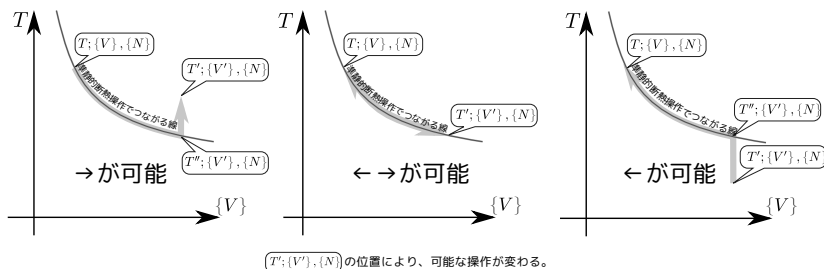
は必ず存在する。そして  $T; \{V\}, \{N\} \xrightarrow{\text{断熱準静}} T''; \{V'\}, \{N\}$  という断熱準静的操作は逆が存在するから、その逆  $T''; \{V'\}, \{N\} \xrightarrow{\text{断熱準静}} T; \{V\}, \{N\}$  を使うと、

$$T'; \{V'\}, \{N\} \xrightarrow{\text{断熱}} T''; \{V'\}, \{N\} \xrightarrow{\text{断熱準静}} T; \{V\}, \{N\} \quad (5.2)$$

という操作ができる。こうして、どちらかの操作は可能になる。最初から断熱準静的操作でつながっていた場合は双方向に可能である（双方向に可能なのは断熱準静的操作の場合のみであることが後でわかる）。

以上をグラフで表現すると下のようなになる。断熱準静的操作による移動は、このグラフ上では一本の線になることに注意しよう（この線の意味については、5.5.1 項でも説明する）。

→ p114



## 5.2 断熱仕事と内部エネルギー



前節で「任意の状態が断熱操作でつながる」ことが確認できたので、次に

4.3.2 項にあげた条件の (2) について考えよう。

→ p89

### 5.2.1 断熱仕事の一価性

通常の力学でのエネルギーと同様に、断熱操作におけるエネルギーを「系がした仕事の量だけ減少する物理量」と定義したい。そのためには力学のときと同様に

## エネルギーが定義できる条件

始状態と終状態が決まればその間に系のする仕事は1つに決まる。

が成り立っていないといけない。


力学の場合、系が質点や剛体でできていて保存力しか働かないなら上の条件は導くことができる「結果」である（重力場の例は(2.1)）。

上の条件を熱力学が扱う全ての系（さまざまな複雑な系を含む）で一般的になにかの原理から証明することはできないが、様々な実験から、

## 要請 7: 断熱仕事の一回性

断熱操作で系が行う仕事は、最初の平衡状態（始状態）と最後の平衡状態（終状態）を決めれば決定し、途中経過によらない。

が経験的に成り立つことがわかっている。1成分の系に限らず、多成分系であってもこの要請は成り立つ<sup>†7</sup>。これを「エネルギー保存則から当たり前」と思っているといけない。我々は今、その「エネルギー保存則を作っている」段階にいる。断熱仕事の一回性が実験で確かめられて初めて、我々はエネルギー保存則の構築へと進むことができる。この要請が力学でのエネルギー保存則に対応する、熱力学第一法則<sup>†8</sup>を導く。

 ここまでで、本講義における熱力学の「要請」は出し終わった。「熱力学は要請が多い」という感想を持たれることが多いが、ここまでの要請のほとんどは経験から照らして「あたりまえ」のことを確認しているに過ぎない<sup>†9</sup>。大事なことは、これだけの要請からいろんなことがわかってくることである。

## 【補足】++++++

「力学の要請（Newtonの運動の3法則）や電磁気学の要請（Maxwell方程式）に比べ、熱力学の要請は捉えにくい」という声が多く、熱力学の習得のバリアの一つになっている。捉えにくさの理由として、熱力学の要請が微分方程式のような「局所的（ローカル）な法則」になっていないことが挙げられる<sup>†10</sup>。このあたりの

<sup>†7</sup> たとえば体積が  $V_1$  の気体と  $V_2$  の気体を含む系の場合、「まず  $V_1$  を膨張させてから次に  $V_2$  を膨張させる」か、逆に  $V_2$  の方を先に膨張させるかが違っても出発点と到着点が同じなら問題ない。

<sup>†8</sup> ここでは断熱操作のみに関する要請だから、等温操作については別の考察が必要になる。

<sup>†9</sup> 「あたりまえ」だが、だからこの法則を見つけるのは簡単だった、というわけではない。

<sup>†10</sup> とはいえ、量子力学の要請の一つの「射影仮説」はまったくのところ「微分方程式で表現できるローカルな法則」ではないから、熱力学だけがそうだというわけでもない。要請をローカルな法則にしたければ、ずっと後になって出てくる「エントロピーの増大則」を要請にして、「局所的なエントロピー密度」のような量を基本に考えるという方法もあるかもしれないが、その方向は難しそうである。

違いに戸惑うかもしれないが、「少ない原理でできる限り多くの現象を説明できるようにする」という方針に関しては、熱力学も他の物理分野となんら違うところはない。

+++++ 【補足終わり】

この一価性を持つ「断熱操作で系が行う仕事」を「断熱仕事」と呼ぶ。「断熱仕事」は p53 の「変化に関係する量」の分類では

(1) 始状態と終状態を決めれば途中経過によらずに決定される量<sup>†10</sup>である。

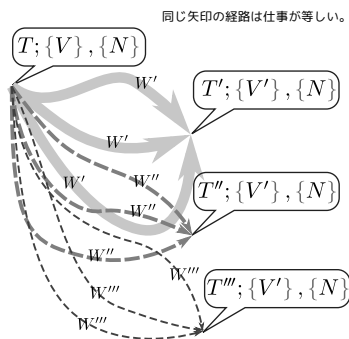
### 断熱仕事

始状態  $T; \{V\}, \{N\}$  から終状態  $T'; \{V'\}, \{N\}$  への断熱操作の間に系のする仕事は、その途中経過に依存せずに決まり、

$$W_{\text{断熱}}(T; \{V\} \rightarrow T'; \{V'\}, \{N\}) \quad (5.3)$$

のように、 $T, \{V\}, T', \{V'\}, \{N\}$  の関数となる<sup>†11</sup>。

同じ体積変化を起こす場合でも操作の仕方（準静的でない操作も含む）で終状態の温度は違うので、上の「一価性」の意味は「結果として（温度も含めて）同じ状態に到達したならば、その間に系が行った仕事は同じになる」という意味である。「どんな仕事を行っても同じ温度の状態にたどりつく」わけではないことに注意しよう。右の図の仕事  $W', W'', W'''$  は ( $T', T'', T'''$  が異なるならば) それぞれ異なる値を持つ<sup>†12</sup>。



<sup>†11</sup>  $T, \{V\}, T', \{V'\}, \{N\}$  の関数であって、それ以外の変数にはよらないことが大事。

<sup>†12</sup> 5.1.1 項の最後で述べたように、実は我々はまだ温度を定義し終えていない。それなのに「終状態  
→ p93

の温度が同じ」と述べられるのか？—と疑問を感じる人もいるかもしれない。我々は〔要請3〕で要請  
→ p60

したように）等温環境内の系は環境の温度と同じ温度になって平衡に達することを知っている。よって「温度が少しずつ違うたくさんの環境」を用意して、「どの環境に入れたときに系に変化が生じないか」を調べれば、測り方を決めてなくても「系の温度はどの環境と一致しているか」を知ることができる。そのようにして「同じ温度の終状態」について調べると、仕事も一致しているのである。なお実用的な温度の決定にはとりあえず経験温度を使ってい。

ちょっとよくない書き方なのだがあえて数式で表現するならば、 $\int_{\text{始状態}}^{\text{終状態}} dW$

という積分の値は始状態と終状態のみで決まる、ということを意味している。

**【補足】**

+++++

$\int_{\text{始状態}}^{\text{終状態}} dW$  と書いたが、普段よく目にする積分  $\int_a^b f(x) dx$  のようにちゃんと定義された量ではない。というのは今考えているのは始状態と終状態以外の途中の状態は平衡状態ではない。つまり通常の積分が、 $\int_a^b f(x) dx$  のようなパラメータ  $x$  を変化させながら足していくという形だったのに対し、 $\int_{\text{始状態}}^{\text{終状態}} dW$  を「状態を少しずつ変化させて、微量量を足していく」と計算することは、途中の状態が平衡状態として記述できるものではないのだから、無理なのである。そういう「本当は表現できないもの」を大雑把に表現したもの（シンボリックに書いたもの）と解釈して欲しい。

**【補足終わり】**

+++++

### 5.2.2 内部エネルギーの定義

断熱仕事は「途中経過によらず、始状態と終状態だけで決まる」ので、

### 内部エネルギー $U$ の定義

(準静的とは限らない) 断熱操作  $\boxed{T; \{V\}, \{N\}} \xrightarrow{\text{断熱}} \boxed{T_{\text{準}}; \{V_{\text{準}}\}, \{N\}}$  を  
 行ったとき、系のした仕事を  $W_{\text{断熱}}(T; \{V\} \rightarrow T_{\text{準}}; \{V_{\text{準}}\}, \{N\})$  とすると、  

$$U(T; \{V\}, \{N\}) = U(T_{\text{準}}; \{V_{\text{準}}\}, \{N\}) + W_{\text{断熱}}(T; \{V\} \rightarrow T_{\text{準}}; \{V_{\text{準}}\}, \{N\}) \quad (5.4)$$

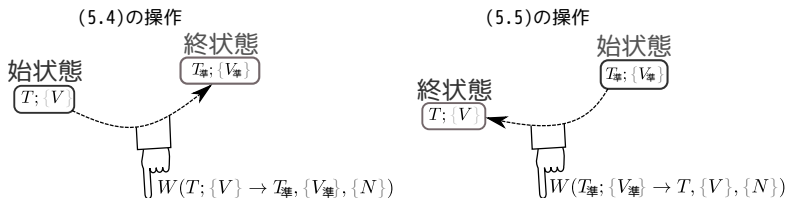
となる。または、逆操作  $\boxed{T_{\text{準}}; \{V_{\text{準}}\}, \{N\}} \xrightarrow{\text{断熱}} \boxed{T; \{V\}, \{N\}}$  に対して

$$U(T; \{V\}, \{N\}) = U(T_{\text{準}}; \{V_{\text{準}}\}, \{N\}) - W_{\text{断熱}}(T_{\text{準}}; \{V_{\text{準}}\} \rightarrow T; \{V\}, \{N\}) \quad (5.5)$$

となる。 $\boxed{T_{\text{準}}; \{V_{\text{準}}\}, \{N\}}$ は $U$ の基準点である<sup>†13</sup>。

<sup>†13</sup> 基準点  $\{T_{\text{準}}; V_{\text{準}}; N\}$  での  $U$  の値は別に 0 でなくても、ちゃんと決まってさえいればよい。  
 $\{T_{\text{準}}; V_{\text{準}}; N\}$  は実現が難しいような仮想的な状態であっても別に構わない。万有引力の位置エネルギーの基準が「無限遠」であったのと同様である。

のように「内部エネルギー  $U(T; \{V\}, \{N\})$ 」を定義できる<sup>†14</sup>。定義が二つあるのは、断熱操作が常に可能とは限らないからで、(5.4) が不可能な場合は逆向きの操作を使って (5.5) で定義する。



こうして、取り得る  $T; \{V\}, \{N\}$  全ての状態に対して  $U(T; \{V\}, \{N\})$  を決める（いわば「状態  $\rightarrow U$ 」の換算表を実験結果から作る）ことができる。

状態変化が微小で、内部エネルギーの変化も微小量  $dU$  で書ける場合

#### 内部エネルギーの定義（微分形）

任意の微小な断熱操作<sup>†15</sup>において、

$$dU = -dW \quad (5.6)$$

が成り立つ。操作が準静的ならば  $dW = P dV$  となる。

のように、微小な断熱仕事  $dW$  だけ  $U$  が減少する（「減少」はマイナス符号に入っている）という形<sup>†16</sup>で  $U$  を定義することもできる（この式は  $U$  に対する微分方程式となる）。

仕事  $dW$  という量は、「状態量の全微分」ではない。上の式は、「断熱操作という条件をつけた場合には、 $dW$  は状態量である  $(-U)$  の全微分に等しい」と述べているに過ぎない。


<sup>†14</sup> 力学では「系が外部に仕事をするとその分だけ減少する量」がエネルギーなのだから、「断熱操作で」という条件がついただけの違いである。

<sup>†15</sup> この微小な断熱操作は、準静的とは限らないことに注意。とはいえ、操作の始状態と終状態は平衡状態である（途中が平衡状態とは限らない）。そして、その二つの状態の状態変数の差は微小である。

<sup>†16</sup> 実際には、 $U \rightarrow U + dU$  という方向の変化が可能な場合と、 $U + dU \rightarrow U$  という方向の変化が可能な場合がある（両方が可能なのは準静的な操作である場合のみ）。後者の場合は仕事の符号もひっくり返して考える。

## 5.3 内部エネルギーと温度の関係

### 5.3.1 Planck の原理と温度

 前に、「示量変数を変えずに温度は上げることは可能」という **要請6** → p92 をした。Planck の原理と温度の関係を考えよう。

示量変数が等しい二つの状態  $T; \{V\}, \{N\}$  と  $T'; \{V\}, \{N\}$  をつなぐ断熱操作 (右の図に示した<sup>†17</sup>) を考えてみる。このとき、

$T < T'$  とすると、二つの操作のうち

$$T; \{V\}, \{N\} \dots \text{断熱} \rightarrow T'; \{V\}, \{N\} \quad (5.7)$$

は「示量変数を変えずに温度を上げる」という操作であるから、**要請6** → p92 により、実現可能な操作である。

Planck の原理 **結果1** → p85 により、このとき系のする仕事は負である。

もしも (5.7) の逆の操作

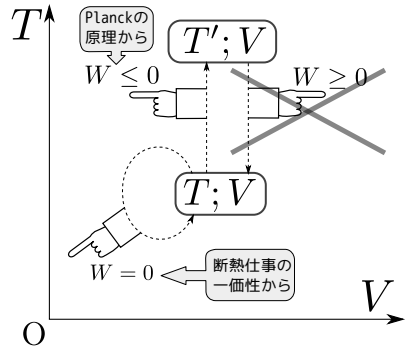
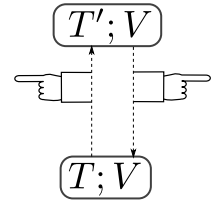
$$T'; \{V\}, \{N\} \dots \text{断熱} \rightarrow T; \{V\}, \{N\} \quad (5.8)$$

が存在したら、そのときに系のする仕事は正になってしまう。なぜなら、断熱仕事の一価性 **要請7** → p95 から、(5.7) と (5.8) を合わせた操作 (元に戻ってくる操作) である

$$T; \{V\}, \{N\} \dots \text{断熱} \rightarrow T'; \{V\}, \{N\} \dots \text{断熱} \rightarrow T; \{V\}, \{N\} \quad (5.9)$$

で系のする仕事は何もしない操作  $T; \{V\}, \{N\} \dots \text{断熱} \rightarrow T; \{V\}, \{N\}$  で系のする仕事と同じ値 (つまり 0) にならなくてはならない。そして、(5.8) の操作で正の仕事がされることは Planck の原理に反する。

こうして、Planck の原理 **結果1** → p85 を



<sup>†17</sup> 図は体積が全く変わっていないように描いているが、途中経過で体積が変化する過程も含めて考えている。

## 結果 3: Planck の原理 (温度で表現)

$$T; \{V\}, \{N\} \xrightarrow{\text{断熱}} T'; \{V\}, \{N\} \quad (5.10)$$

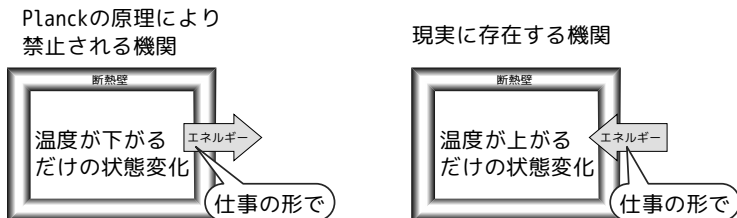
という操作が行われたならば、常に  $T \leq T'$  である。

のように書き直すことができる。

系を断熱状態にしていろいろな操作を行うと、元に戻ったときにはかならず系が負の仕事をしてしまう。そのとき、系の内部エネルギーは増えている(負の仕事をすればエネルギーは増える)。このとき、必ず温度が上がる<sup>†18</sup>。

つまり、前に示した「Planck の原理を破る機関」の逆現象なら起きる。

→ p85



## 5.3.2 内部エネルギーの温度依存性

前項で考えたことから、「系が示量変数(体積)を変えずに負の仕事をする(自分の内部エネルギーを上げる)」と「温度が上がる」ことがわかったので、

## 結果 4: 内部エネルギーは温度の増加関数

示量変数が同じならば、内部エネルギーは温度が高いほど大きい。

$$T < T' \text{ ならば } U(T; \{V\}, \{N\}) < U(T'; \{V\}, \{N\}) \quad (5.11)$$

微分を使って表現すれば、 $\left(\frac{\partial U(T; \{V\}, \{N\})}{\partial T}\right)_{\{V\}, \{N\}} > 0$  である。

が言える<sup>†19</sup>。「内部エネルギーは温度の増加関数」と言えるのは、「内部エ

<sup>†18</sup> p92の脚注†3で示した「比熱が負の系」に対しては「必ず温度が下がる」ことになる。そのような系が存在するなら、**要請6**を緩めねばならない。

→ p92

<sup>†19</sup> 「Uは微分できるのだろうか?」という疑問を持つ人もいるかもしれない。状態が  $T; \{V\}, \{N\}$  で表



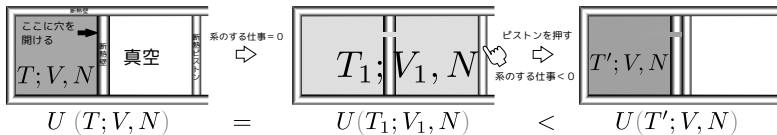
エネルギー  $U$  を  $T; \{V\}, \{N\}$  の関数として表したときに」という注釈付きであることに注意しよう<sup>†20</sup>。以上から、 $\{V\}, \{N\}$  を固定したときに  $U$  と  $T$  は 1 対 1 対応している。ゆえに最初に考えた要請 1<sup>→ p59</sup> は、以下のように言い換えてもいい。

結果 5: 要請 1 の言い換え

単純系の  $U, \{V\}, \{N\}$  を指定すると、平衡状態はただ一つに決まる。

「 $U$  が  $T$  の増加関数である」は別の言い方では「定積熱容量（または定積比熱）が正である」になる。<sup>→ p103</sup> 比熱が負であるような変な物質<sup>†21</sup>を考えるときには（結果 4）<sup>→ p100</sup> はもちろん成り立たない。これは、そのような物質があると要請 6<sup>→ p92</sup>（温度を上げる断熱操作があること）が成り立たないことを示している（むしろそんな物質では温度を下げられる）。本講義では比熱が負の物質については考えないことにしておく。

内部エネルギーが増えて温度も上がる状況として 4.1.1 項で考えた例よりもずっと単純なものを考えよう。<sup>→ p75</sup>



まず気体を断熱されたシリンダーとピストンのうち、体積  $V$  の領域に閉じ込める。領域の壁を壊すと気体の体積は  $V_1$  へと膨張し、状態は  $(T_1; V_1, N)$  になる。このとき、箱の外には何の影響も及ばないのだから、気体のする仕事は 0 である。よって内部エネルギーは変化せず、 $U(T; V, N) = U(T_1; V_1, N)$  が言える。次にこれを断熱準静的に押して行って体積を  $V$  に戻す。このときは系は負の仕事をする（外界は気体に正の仕事をする）。よって結果であ

せている（要請 1<sup>→ p59</sup> で仮定した）と、ある平衡状態からそれとは少しだけ違う平衡状態への微小変化

に対して微小な仕事が行われるなら、 $U$  は少なくともその条件が成り立つ領域で区分的に微分可能である。ただし、一階微分が連続でない（二階微分が存在しない）可能性はある。

<sup>†20</sup> わざわざ注意するのは、後で示すように、 $U$  は  $T; \{V\}, \{N\}$  の関数として表さないことも、よくあるからである。

<sup>†21</sup> p92 の脚注 †3 を参照。

る  $(T'; V, N)$  の持っているエネルギー  $U(T'; V, N)$  は  $U(T_1; V_1, N)$  より大きい (あるいは  $U(T; V, N)$  より大きいと言ってもよい) <sup>†22</sup>。

【FAQ】 穴を開けると気体が穴を通して噴出するので、そのときの運動エネルギーの分  $U$  が減りませんか？

.....

まさに気体が「しゅーっ」と噴出している状況でなら、気体は運動エネルギーを持っているだろう。だが、 $(T_1; V_1, N)$  は、そういう状況が終了して平衡に達した後の、もはや気体が (全体として) 運動していない状況なのだ。本講義の範囲の熱力学で考えるのは「平衡状態と平衡状態の移り変わり」であり、途中の非平衡な状態については考えない <sup>†23</sup>。この「途中の状況 (しゅーっと噴出)」はもちろん平衡状態ではない (よってこの状態で  $U$  は定義されていない) ので、変化  $(T; V, N) \rightarrow (T_1; V_1, N)$  は準静的ではない (可逆でもない) ことに注意しよう (途中が準静的操作でなくても要請7はもちろん成立している)。

→ p95

### 5.3.3 定積熱容量とエネルギー保存則

断熱操作で温度を変える場合の  $U(T; \{V\}, \{N\})$  の変化を考える。断熱操作で温度が上がるなら、外部から仕事の形でエネルギーが入ってきたことになる。温度変化を  $T \rightarrow T + \Delta T$  とすれば、

$$U(T; \{V\}, \{N\}) \rightarrow U(T + \Delta T; \{V\}, \{N\}) \quad (5.12)$$

というエネルギーの変化が起こる。エネルギーの変化量は

$$U(T + \Delta T; \{V\}, \{N\}) - U(T; \{V\}, \{N\}) \simeq \left( \frac{\partial U(T; \{V\}, \{N\})}{\partial T} \right)_{\{V\}, \{N\}} \Delta T \quad (5.13)$$

と書くことができる。この  $\left( \frac{\partial U(T; \{V\}, \{N\})}{\partial T} \right)_{\{V\}, \{N\}}$  すなわち「体積を変化させずに温度を単位温度 <sup>†24</sup> だけ上げるために必要なエネルギー」を「定積熱容

<sup>†22</sup> 圧力が負の物質があるとその考えは成り立たないと思うかもしれないが、そのような系は自発的に収縮する。ゴム紐などがこれに該当する。

<sup>†23</sup> 「途中が非平衡になったら熱力学は使えない」という意味ではないので誤解しないように。平衡状態から非平衡状態を経由して別の平衡状態に移ったという状況なら、安心して熱力学は使える。

<sup>†24</sup> 我々はまだ温度の目盛りの決め方を決定してないので、この「単位」も決まってないが、最終的には K (ケルビン) になるので、この単位温度は「1 K」と思ってくれていい。

量」<sup>†25</sup>と呼ぶことにする。

1 成分系の単位物質質量あたり<sup>†26</sup>の定積熱容量をその物質の「定積比熱」と呼び、それを  $C_V(T; V, N)$  と表すならば、

$$NC_V(T; V, N) = \left( \frac{\partial U(T; V, N)}{\partial T} \right)_{V, N} \quad (5.14)$$

である ( $NC_V$  が物質質量  $N$  の物体の定積熱容量)。  $C_V$  は理想的な物質 (後でやる理想気体など) では一定値になるが、一般に  $T; V, N$  の関数で  
→ p106 有り得る。

歴史的には、「熱」と「エネルギー」は別々の量だと考えられていたが、「Joule 熱」に名を残す Joule たちが「仕事をされること (別の言い方をすれば力学的エネルギーが外部から投入されること)」が「温度上昇」を起こすという現象 (Joule 熱が出るのもまさにこの現象だ) を詳しくしらべ、熱がエネルギーの移動そのものにほかならないことに気づいて今日の熱力学の基礎ができあがる (Joule は新婚旅行に温度計を持って行って滝の上と下で  $mgh$  の分水温が上がることを確かめようとしたという)。


また、エネルギー保存則は熱という形のエネルギーの移動 (flow) を含めて考えないと一般的に成立しないから、これがわかって初めて「エネルギーは保存量だ」と考えることができるようになった。

現代において多くの人がたどる物理の勉強手順では、まず力学で「運動の法則からエネルギー保存則を導出 (ただしこのときに力は保存力に限るなどの限定条件が必要)」した後で熱力学に入ることが多いだろう。だから、エネルギー保存則は「証明できるもの」というイメージを持ってしまう人もいる。しかし、実際に人類がエネルギー保存則を認めるには、「熱」というエネルギーの流れ (flow) の存在をちゃんと把握する必要があったわけである。だから熱力学におけるエネルギー保存則は、何かから導くものではなく、要請されるものになっている (エネルギー保存則を確立したのは後で出てくる Helmholtz や Kelvin など、熱力学にその名を残す物理学者たちである)。  
→ p95

<sup>†25</sup> 「熱容量」と呼んだが、本講義は現段階ではまだ「熱」を定義してない。ここでの「熱容量」の意味するところは「温度を 1K 上げるために必要なエネルギーの flow」であると考えておいてよい。そのエネルギーの flow は仕事の形でも熱の形でもいい (電力量＝電気的な仕事でもいい)。そういう意味では「熱容量」という名前だからといって、常に「熱」に関連しているとは限らない。

<sup>†26</sup> 「単位物質質量あたり」を「1 mol あたり」とする場合もあれば「1 粒子あたり」とする場合も、「1 kg (あるいは 1 g) あたり」とする場合もある。mol を使う場合は「モル比熱」などと呼んで区別する。

## 5.4 系の具体例

 このあたりで、一般的な事実を述べるだけではなく、いろいろな操作によって系がどのように変化するかの具体例を示していくことにしよう。「はじめに」で書いておいたように、具体例のところは<具体例>と書いた後、左に線を引いておく。

### 5.4.1 理想気体

<具体例> .....

系の最も簡単で計算しやすい例として「理想気体」を考える。理想気体とは、以下の条件を満たす気体であるとしよう。

—— 理想気体の条件 ——

- (1) 内部エネルギーが温度と物質質量に比例し、 $U = cNRT$  と表せる ( $c$  は無次元の定数)。
- (2) 状態方程式  $PV = NRT$  を満たす<sup>†27</sup>。

ただし、 $R$  は気体定数<sup>†28</sup> である。

【補足】 ++++++

ここまでの流れでは、まだ温度をどのような物理量にすべきかを完全には決定していない (5.1.1 項の最後を参照) ので、ここで温度の決め方に関し補足しておく。

我々の感覚は「温度」というものをなんとなく「知っている」が、本講義の今の段階では、温度は「上昇すると内部エネルギー  $U$  が増加する量」(結果 4) である → p93 ということまでしか素性をつかんでいない。温度は「系が断熱的に仕事をされると上がる」物理量であることまではわかっている。しかし、「系がどれだけ仕事をされたら  $(-dW)$  どれだけ温度が上がるか  $(dT)$ 」という関係は決められていない。 → p100

ここで、問題を簡単にするために、微小な断熱操作を行ったときの  $dU$  が体積変化  $dV$  に依らないような仮想的物質を考える (大胆な考えと思えるかもしれない

<sup>†28</sup> p46 の脚注 †7 で書いたように物質質量を分子数で測るなら気体定数  $R$  はボルツマン定数  $k_B$  となる。

<sup>†29</sup> SI 単位系では気体定数は  $R = 8.31446261815324 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$  となる。これは 2019 年の改訂以後、ともに SI 単位系での定義値となったボルツマン定数  $k_B = 1.380649 \times 10^{-23} \text{ J/K}$  と Avogadro 数  $N_A = 6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  の積である。

が、現実にある物質のよい近似になっていることをすぐ後で述べる)。さらに、この仮想物質の  $dU$  が温度変化  $dT$  が比例するように温度を決める（我々は温度という物理量の測り方を、架空の物質を頼りに決めたことになる<sup>†30</sup>）。

さらに  $U$  は示量変数であるから  $V$  に依存しないなら  $N$  に比例するだろうと考えれば、その仮想物質の従うべき式として (1) の条件  $U = cNRT$  が出る<sup>†31</sup>。

後で理由がわかるが、(当然ながら)  $U$  と  $P$  には関係があり、 $U$  が  $V$  に依存しない  
→ p211

い場合、 $P$  は  $T$  に比例しなくてはならない。つまり  $P = f\left(\frac{V}{N}\right)T$  を満たさなくては

はいけない<sup>†32</sup>。もっとも単純な例として、 $f\left(\frac{V}{N}\right) = \frac{NR}{V}$  と選べば、この仮想物質は (2) の状態方程式を満たさなくてはならない。こうしてできあがるのが「理想気体」という架空の存在である<sup>†33</sup>。

これで、温度  $T$  の決め方を一つ（あくまでも一つ）決めたことになる。これを「理想気体温度」と呼んでおこう<sup>†34</sup>。仮想的存在を頼りに温度という物理量を決めていいのか？—と不安になると思うので、次に理想気体と現実存在する気体との関係（もちろん関係がある）を述べよう。

+++++ 【補足終わり】

上の補足で説明したように、ここで考えた「理想気体」は計算を楽にするために存在している仮想的な存在である。しかし、実際に自然界に存在している気体（以下、実在気体）は近似としてなら理想気体の条件を満たす。ただし、物理の先人たちが使っていた「温度」は上で述べた「理想気体温度」<sup>†35</sup>ではなく、前に述べた経験温度である。

→ p93

歴史的には、17世紀に Boyle が気体が  $PV = \text{一定}$  を満たすことを、18世

<sup>†30</sup> そんなことをしていいのは、「慣習的に使われていた経験温度が、こうやって決めた温度と近い」  
→ p93

おかげである。

<sup>†31</sup> この段階では定数  $cR$  はある意味「適当」に決めている。実は定数を足してもいいので、 $U = cNRT + Nu$  としてもよい（後でする）。  
→ p226

<sup>†32</sup>  $f\left(\frac{V}{N}\right)$  はまだ決めてない関数。これが単位物質質量あたりの体積  $\frac{V}{N}$  の関数となることは  $P$  と  $T$  がともに示強変数であり、 $f$  も示強性を持たねばならぬことから決まる。

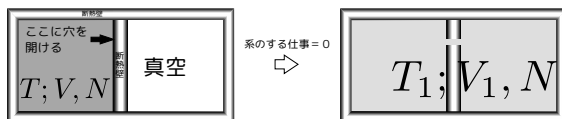
<sup>†33</sup> この補足は「架空の物理学史」を語っている。実際の歴史において最初に現れた温度は「液体などの膨張→温度の換算表」で定義されているところの経験温度である。

<sup>†34</sup> しばらく後で「熱力学的温度」を定義する。それぞれ文字を変えるべきであるが、この節では理想気体温度を  $T$  と書いておく。  
→ p93

<sup>†35</sup> 実は理想気体温度を決めるには条件 (1) だけでなく、条件 (2) は寄与してない。

紀に Charles が  $\frac{V}{T} = \text{一定}$  を満たす<sup>†36</sup>ことを発見する。さらに19世紀に入って Avogadro が「 $P, T, V$  が同じ気体は同じ数の分子が含まれる」という法則を唱えたことにより、 $\frac{PV}{NT}$  が気体の種類によらない定数（気体定数）であるとされ、理想気体の状態方程式が出来上がった。

上の条件(1)の前提である「 $U$  は体積によらない」が実在気体で近似的に成り立つことを確認したのが以下に示す **Gay-Lussac と Joule の実験**である。



上の図のように、断熱壁で隔てられた気体と真空の間の壁に穴を開け、気体が全体に広がるようにする。 $T; V, N \xrightarrow{\text{断熱}} T_1; V_1, N$  の間に、気体は仕事をしない（何も押したり引いたりしてない）<sup>†37</sup>。ということは、先に定義した内部エネルギー  $U$  は変化せず、 $U(T; V, N) = U(T_1; V_1, N)$  が成り立つ。

この実験をさまざまな実在気体に対して行った結果、「温度がほとんど変化しない ( $T \simeq T_1$ )」という結果が得られた。つまり、「実在気体の内部エネルギーは、ほとんど体積によらない」という結論が導かれた。さらに、経験温度で計算した定積比熱がほとんど定数であることも実験結果として得られる。

そこでその「ほとんど」の部分を実理想化して作った「仮想的存在」が「理想気体」である。だから、 $U = cNRT$  が理想気体の条件となる（もう一つの条件の状態方程式も、実験により「ほとんど」成立していることがわかる）。

<具体例> .....

比例定数  $c$  は、単原子分子気体の理想気体では  $\frac{3}{2}$ 、二原子分子気体の理想気体では  $\frac{5}{2}$  となる。理想気体の定積比熱は定数であり、 $C_V = cR$  となる。

「実験から知られている」と書いたが、 $U$  自体が  $cNRT$  だと測定できるという意味ではない。5.3.3 項で考えたように、気体に仕事をさせて温度を測

<sup>†36</sup> 最初に Charles が出した式はこうではない。実験の結果から「 $-273^\circ\text{C}$  付近で体積が 0 になる」と外挿が行われ、その温度を原点とするように温度目盛りを取り直した結果、 $\frac{V}{T} = \text{一定}$  に至る。

<sup>†37</sup> 気体が仕事をする場合については、【演習問題5-6】を参照。

るという実験をくり返した結果、仕事による内部エネルギーの増加  $\Delta U$  と温度変化  $\Delta T$  との関係から、 $U = cNRT$  を知るのである。

【補足】 ++++++

偏微分を使って表現する。 $N$  は定数だから忘れることにして、 $T, U, V$  の三つの量が、 $U(T; V), T(U, V), V(T; U)$  のように「他の二つを決めれば最後の一つが決まる」関係になっている。これらの関数を含む三つの偏微分係数の間には

$$\left(\frac{\partial T(U, V)}{\partial V}\right)_U \left(\frac{\partial V(T; U)}{\partial U}\right)_T \left(\frac{\partial U(T; V)}{\partial T}\right)_V = -1 \quad (5.15)$$

という関係がある。すなわち

$$\left(\frac{\partial T(U, V)}{\partial V}\right)_U \left(\frac{\partial U(T; V)}{\partial T}\right)_V = - \left(\frac{\partial U(T; V)}{\partial V}\right)_T \quad (5.16)$$

が成り立つ。理想気体では  $\left(\frac{\partial U(T; V)}{\partial V}\right)_T = 0$  で  $\left(\frac{\partial U(T; V)}{\partial T}\right)_V = cNR$  であるから、

$$\left(\frac{\partial T(U, V)}{\partial V}\right)_U = 0 \text{ となる。}$$

+++++ 【補足終わり】

なお、実在の気体で起こる少しだけの温度変化は、内部エネルギーが実は体積にも依存していることからくる<sup>†38</sup>。

実験結果の示すところによれば、密度が小さい気体は理想気体に近づく。そこで理想気体の場合では1になる  $\frac{PV}{NRT}$  という量は物質量の体積密度  $\frac{N}{V}$  が0になる極限で1に近づき、

$$\frac{PV}{NRT} = 1 + B \frac{N}{V} + C \frac{N^2}{V^2} + \dots \quad (5.17)$$

のように  $\frac{N}{V}$  で展開して表現できる（これを「ビリアル展開」と呼ぶ）。 $B, C, \dots$  はビリアル係数と呼ばれ、温度に依存する。

<sup>†38</sup> 実在の気体は分子間に引力があるため、体積が大きくなると（分子間の距離が広くなることで）位置エネルギーが上がる。

## 5.4.2 理想気体の断熱準静的操作

<具体例> .....

理想気体を断熱準静的操作したときの  $U$  の変化を  $U = cNRT$  から考え、そのときする仕事は準静的であるので  $PdV$  と書けることを使うと、

$$cNRdT = - \overbrace{\frac{NRT}{V}}^P dV \quad (5.18)$$

となる。この微分方程式を解く。両辺を  $NR$  で割ってから変数分離すると

$$c \frac{dT}{T} = - \frac{dV}{V} \quad \text{となるからこれを積分して}$$

$$\begin{aligned} c \log T &= -\log V + A \quad (A \text{ は積分定数}) \\ \log T^c + \log V &= A \end{aligned} \quad (5.19)$$

より、 $T^c V = (\text{一定})$  という答が出る<sup>†39</sup>。

## ----- 練習問題 -----

【問い 5-1】 上では  $T, V$  の関係を求めたが、 $P, V$  の関係はどうなるか。

ヒント → p298 へ 解答 → p304 へ

上の問題の答えは  $PV^{1+(1/c)} = \text{一定}$  となる。 $\gamma = 1 + (1/c)$  と<sup>†40</sup> 置いて  $PV^\gamma = \text{一定}$  と書く ( $\gamma$  のことを「比熱比」と呼ぶこともある (比熱比と呼ぶ理由は 12.2.2 項を見よ。))。  $T^c V = \text{一定}$  または  $PV^\gamma = \text{一定}$  は「Poisson の関係式」と呼ばれ、理想気体の場合に成り立つ式としてよく使われる。

【補足】 ++++++

上の話 (たとえば  $T^c V$  が一定であること) を理想気体でない場合に濫用してはならない。わざわざこれを書くのは、

<sup>†39</sup> (5.19) の最後の式を見て、「log の引数に次元の入っている量があるのは気持ち悪い」という人が多い。そういう人は A.1 節を読んで気持ち悪さを軽減して欲しい。  
→ p279

<sup>†40</sup> 単原子分子理想気体の場合は  $c = \frac{3}{2}$  なので、 $\gamma = \frac{5}{3}$  となる。



—— 駄目な勉強 ——

「公式」が出てきたら、それをとにかく覚えて、使える状況かどうか確認せずに闇雲に使ってしまう。

という人が後を絶たないからである（熱力学に限った話ではなく）。この  $T^c V = \text{一定}$  と  $PV^\gamma = \text{一定}$  は理想気体だからこそ出てきた式なので、「なんか式があったな、使おう」とばかりに理想気体でない場合に使ってはいけない。どういう条件から出てきた式なのかを含めて頭の中で整理するようにしよう。

+++++ 【補足終わり】

----- 練習問題 -----


【問い 5-2】 理想気体を断熱準静的操作において状態  $(T_1; V_1, N)$  から状態  $(T_2; V_2, N)$  へと膨張させる。このときの仕事  $W = \int_{V_1}^{V_2} P dV$  を以下の二つの方法で計算し、それが内部エネルギーの減少  $cNR(T_1 - T_2)$  に等しいことを確認せよ<sup>†41</sup>。

- (1)  $PV^\gamma = \text{一定}$  を使って積分  $\int P dV$  を具体的に実行する。
- (2) 理想気体の状態方程式と  $PV^\gamma = \text{一定}$  から、 $P dV$  を  $dT$  を使って表現したのち、 $T$  で積分する。

ヒント → p298 へ    解答 → p304 へ

【問い 5-3】 p105 で考えた、「内部エネルギーが  $U = cNRT$  で、状態方程式が  $P = f\left(\frac{V}{N}\right)T$  となる系」を考えよう。この系を断熱準静的操作するときの不変量を求めよ。ただし、 $f(x)$  の原始関数を  $F(x)$  とする。

ヒント → p298 へ    解答 → p304 へ

 先を急ぐ人は、次の「van der Waals 気体」と「光子気体」はとりあえず飛ばしておいてもかまわない。

<sup>†41</sup> Poisson の関係式は内部エネルギーの式を使って求めたのだから、その式が成り立つ場合、仕事は内部エネルギーの増加になるのは当たり前であるが、計算によって確認しておく。

## 5.4.3 van der Waals 気体 ++++++ 【補足】

&lt;具体例&gt; .....

理想気体より少し実在の気体に近いのが「van der Waals 気体」で、以下の「van der Waals の状態方程式」<sup>†42</sup>を満たす。

— van der Waals の状態方程式 —

$$\left(P + \frac{aN^2}{V^2}\right)(V - bN) = NRT \quad (5.20)$$

この式の定数  $a$  は分子間に働く引力による効果（圧力を下げる）を、定数  $b$  は分子の体積による効果（実効的体積を狭くする）を表現している。 $a, b$  を両方 0 とおくと理想気体となる。

この気体の内部エネルギーは

$$U = cNRT - \frac{aN^2}{V} \quad (5.21)$$

で表されることが、後でわかる。正確に言うと、このような内部エネルギーを持っていないと矛盾する（10.5 節を見よ。【問い 10-6】も参照）。この式を使うと、断熱操作では

$$\overbrace{cNRdT + \frac{aN^2}{V^2}dV}^{dU} = - \overbrace{\left(\frac{NRT}{V - bN} - \frac{aN^2}{V^2}\right)}^P dV \quad (5.22)$$

が成り立つ。左辺と右辺の共通部分を消して

$$cNRdT = - \frac{NRT}{V - bN} dV \quad \downarrow \text{ (変数分離)}$$

$$c \frac{dT}{T} = - \frac{dV}{V - bN} \quad (5.23)$$

のように計算してこれを積分することで

$$c \log T + \log(V - bN) = \text{定数} \quad (5.24)$$

すなわち <sup>†43</sup>

$$T^c(V - bN) = \text{一定} \quad (5.25)$$

<sup>†42</sup> van der Waals（カタカナ表記は「ファンデルワールス」または「ファン・デル・ワールス」）。オランダの物理学者で、この方程式を発見した業績で 1910 年のノーベル物理学賞受賞。

が成り立つことがわかる。

### 練習問題

【問い 5-4】 van der Waals 気体に対して Gay-Lussac と Joule の実験を行う。

- (1)  $\overline{T; V}$  から真空に向けて膨張させて体積を  $V_1$  にしたとき、温度はどう変化するか。
- (2)  $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U$  を求めよ。

ヒント → p298へ 解答 → p305へ

## 5.4.4 光子気体 ++++++ 【補足】

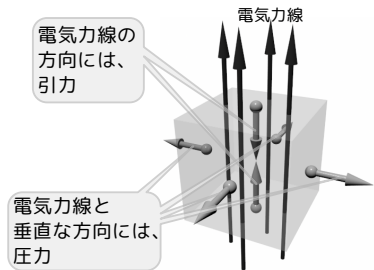
<具体例> .....

体積  $V$  の箱に入れられた真空中の電磁場を一つの系として考える。電磁場は量子化すると「光子」という粒子の集団と考えることもできるので、これを「光子気体」と呼ぶ。

光子気体の面白い点は、「物質数  $N$ 」という変数がないことである。なぜなら、周囲の環境（熱浴）の温度と体積が決まれば、その中にいて熱浴と平衡に達している電磁場のエネルギーは一つに決まってしまう（もし電磁場のエネルギーが少なければ、熱浴からの「輻射」で電磁場が発生する。逆に電磁場のエネルギーが多ければ、「熱浴を温める」のに電磁場のエネルギーが使われる）からである。「光子気体」なのだから、「箱に入れられている光子の数」を  $N$  で表現したくなる人もいるかもしれないが、それは  $T$  と  $V$  で決まってしまう従属変数なので、独立変数のリストに入れる必要はない。

電磁気学から、電磁場の圧力はエネルギー密度の  $\frac{1}{3}$  であることが知られている。

たとえば真空中の電場のエネルギー密度は  $\frac{\epsilon_0}{2} |\vec{E}|^2$ 、圧力は電場に垂直な方向には  $\frac{\epsilon_0}{2} |\vec{E}|^2$ 、電場と平行な方向には  $-\frac{\epsilon_0}{2} |\vec{E}|^2$  である（電場と平行な方向は引力になっている）。箱に入れられた電磁場の電場はさまざまな方向を向いているので、1 方向は引いて残りの 2 方向には押していると考え、と圧力の平均は



<sup>†43</sup> (5.24) の log の引数に絶対値が必要と思うかもしれないが、 $T$  も  $V - bN$  も正なので不要である。  
→ p110

それに log の引数の正負は、右辺の定数に  $\pm i\pi$  を足す程度の違いでしかない。

$$\left( \underbrace{\frac{\varepsilon_0}{2} |\vec{E}|^2}_{\text{圧力}} + \underbrace{\frac{\varepsilon_0}{2} |\vec{E}|^2}_{\text{圧力}} - \underbrace{\frac{\varepsilon_0}{2} |\vec{E}|^2}_{\text{引力}} \right) \div 3 = \frac{1}{3} \times \frac{\varepsilon_0}{2} |\vec{E}|^2 \quad (5.26)$$

となり、エネルギー密度の  $\frac{1}{3}$  になる（磁場に関しても同様）。

以上から  $P(T; V)V = \frac{1}{3}U(T; V)$  である。エネルギー密度が温度の4乗に比例する

ことが後でわかる（【問い10-7】を参照）ので、 $\frac{U(T; V)}{V} = \alpha T^4$  という式も出る<sup>†44</sup>。

$\alpha$  は、量子力学と統計力学を使うと、 $\alpha = \frac{\pi^2 k^4}{15c^3 \hbar^3}$  と値が決まる比例定数である。

光子気体は状態方程式  $PV = \frac{\alpha}{3} T^4 V$ <sup>†45</sup> と、内部エネルギーの式  $U = \alpha T^4 V$  が成り立つ系である。この系を断熱準静的操作すると、

$$\begin{aligned} \overbrace{4\alpha T^3 V dT + \alpha T^4 dV}^{dU} &= - \overbrace{\frac{\alpha}{3} T^4 dV}^P \\ 3 \frac{dT}{T} &= - \frac{dV}{V} \end{aligned} \quad (5.27)$$

という式が成立することがわかる。積分すると以下の式を得る。

$$3 \log T + \log V = \text{積分定数} \quad \text{ゆえに、} \quad T^3 V = \text{一定} \quad (5.28)$$

### 練習問題

【問い5-5】 光子気体に対して、【問い5-4】と同じ計算を行え。 解答 → p305 へ

→ p111

<sup>†44</sup> 状態方程式は  $P = \frac{\alpha}{3} T^4$  となってしまう。よって光子気体では、体積は状態方程式からは決まら

ない。光子気体の状態を示す変数として、 $P, T$  を選ぶことはできない。

<sup>†45</sup> 面白いことには、量子力学や統計力学を使わなくても、熱力学から「エネルギー密度は温度の4乗に比例する」ことはわかる。後でわかるので、【演習問題10-7】を参照。

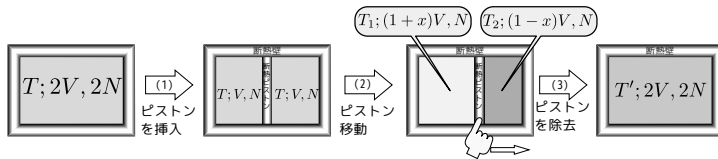
→ p212

## 5.4.5 系の分割と Planck の原理 ++++++ 【補足】

&lt;具体例&gt; .....

以下の操作において、Planck の原理が成り立っていることを確認しよう。

- (1) 断熱容器に入れられた温度  $T$ 、体積  $2V$  で物質  $2N$  の理想気体（始状態は平衡状態  $T; 2V, 2N$ ）に、断熱壁となるピストンを挿入してともに  $T; V, N$  で表される二つの状態に分割する。
- (2) 状態が  $T_1; (1+x)V, N$  と  $T_2; (1-x)V, N$  となるまで、ピストンを準静的に動かす。 $x$  は  $0 < x < 1$  を満たす実数である。
- (3) ピストンを取り去って、平衡状態  $T'; 2V, 2N$  になるのを待つ。



(1)~(3) は「体積を変えない断熱操作」なので、系の温度は上昇している ( $T < T'$ ) はずである。これを確認していこう。

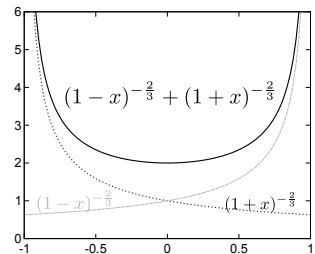
系が仕事をするのは (2) の段階のみである。体積変化から  $T^c V = \text{一定}$  を使えば温度変化がわかる。ピストンの左側の体積が  $V \rightarrow (1+x)V$  と変化すると、Poisson の式  $T^c V = (T_1)^c (1+x)V$  から、温度は  $T_1 = T(1+x)^{-\frac{1}{c}}$  に変化する。同様に右側の  $V \rightarrow (1-x)V$  の変化で温度は  $T_2 = T(1-x)^{-\frac{1}{c}}$  と変化する。よって (2) 段階が終わったときの内部エネルギーは

$$cNRT_1 + cNRT_2 = cNRT \left( (1-x)^{-\frac{1}{c}} + (1+x)^{-\frac{1}{c}} \right) \quad (5.29)$$

となる。括弧内の  $(1-x)^{-\frac{1}{c}} + (1+x)^{-\frac{1}{c}}$

を  $c = \frac{3}{2}$  としてグラフに描くと右のようになる<sup>†46</sup>。 $x=0$  での内部エネルギー（最小値）はちょうど  $U = 2cNRT$  である（当然ながら、このときは温度が変わらない）。

次に (3) の操作を行うが、このとき系全体は断熱されており、系全体の体積は変化しないから仕事をするのではなく、



内部エネルギーは変化しないはずである。

ゆえに、終状態の温度は  $T' = T \times \frac{1}{2} \times 2^{-\frac{1}{c}} \left( x^{-\frac{1}{c}} + (1-x)^{-\frac{1}{c}} \right)$  となる。

以上から、 $x = \frac{1}{2}$  でない限り、(1)~(3)の「体積を変えない断熱操作」によって、温度は上がる。

なお、ここで操作(1)と(2)は準静的に元に戻せるので、不可逆な操作は(3)のみであることにも注意しておこう。(3)では、二つの領域の温度が違う状態(圧力も違う)から、温度が等しい平衡状態へと変化している。このように不均一だった温度が均一になるという、「状態の平均化」が起るときは不可逆な操作になる(これについてはこの後もじっくり考えていこう)。

## 5.5 Planckの原理と断熱操作の不可逆性



では Planck の原理の一般論に戻ろう。

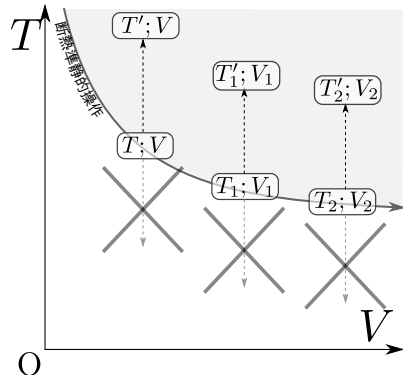
### 5.5.1 断熱操作による到達可能性

断熱準静的操作を行うと状態の体積と温度は  $(T, V)$  の二次元面の上で右の図に描いたような一本の曲線上を動く。要請6の「体積を変えず

→ p92

に温度を上げる断熱操作(準静的ではない)」を使うと、そこから温度を上げる方向への変化(操作)がで

きる(グラフの上へ移動できる)。ある状態  $(T; V)$  から、「その状態から断熱準静的操作で到達可能な状態(図の  $(T_1; V_1)$ 、 $(T_2; V_2)$  など)」を結ぶ線よりも



<sup>†46</sup> まずグラフに  $(1+x)^{-\frac{2}{3}}$  を描いてからそれを  $x=0$  を対称軸に反転した  $(1-x)^{-\frac{2}{3}}$  を描いて足し算すると概形がわかる。あるいは、微分して増減表を書くと  $x=0$  が最小値となることがわかる。

温度が高い状態（グラフで灰色に塗った部分）には到達可能である。

結果6: 状態は断熱操作での到達可能性で分類される

系の全状態は、ある状態  $[T; V, N]$  から断熱操作で到達できる状態と、断熱操作では到達できない状態の二つに分けることができる。

$[T; V, N]$  から断熱準静的操作で到達できる状態の集合が上の二つの状態群を分ける『境界』になる。

結果は上のようにまとめることができるが、これが後に、熱力学にとって重要な物理量である「エントロピー」の導入へとつながる。

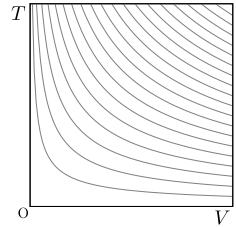
上で述べた『境界』となる「断熱準静的操作で到達できる状態の集合」は1成分系では線になるので、これを「断熱線」と呼ぼう<sup>†47</sup>。

<具体例>.....

断熱線の例として、理想気体の断熱準静的操作で成り立つPoissonの関係式  $T^c V = (\text{一定})$  を  
→ p108

$c = \frac{3}{2}$  の場合で  $T$ - $V$  グラフに描くと右のようになる。

van der Waals 気体なら  $T^c (V - bN)$  が一定の線、光子気体なら  $T^3 V$  が一定の線<sup>†48</sup>が「断熱準静的操作で移動可能な場所を表現した線」になる。  
→ p110  
→ p111



断熱線にはPlanckの原理(結果3)から導かれる以下の性質がある。  
→ p100

結果7: 断熱線は同じ示量変数を二回通過しない

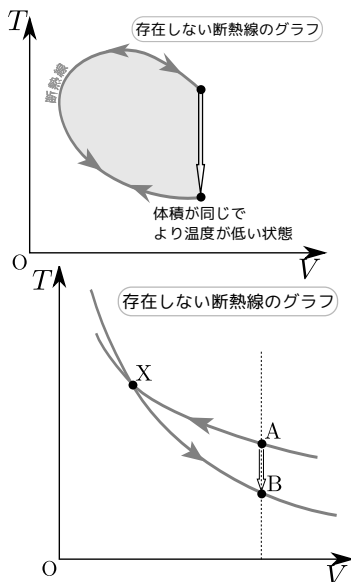
示量変数が同じで温度が違う状態が断熱線でつながれることはない。

上の結果を示そう。たとえば断熱線が右の図のような曲線を描くことがあったとすると、断熱準静的操作で体積が同じでより温度の低い状態にすることができてしまう。断熱準静的操作は可逆だから、同じ体積を二回通過

<sup>†47</sup> 断熱準静的操作で移動可能な場所なのだから「断熱準静的線」なのでは、と思う人もいるかもしれないが、そもそも準静的操作でない場合は状態は  $V$ - $T$  グラフから一旦外れてしまう（非平衡状態はグラフ上の点として表現できないから）。「線」となっている以上、準静的操作であることは「明記しなくても当然のこと」と読み取って欲しい。

する線があれば「体積が同じで温度を下げる」操作が可能になってしまうが、Planckの原理によればそれは不可能である（断熱操作で  $V$ - $T$  グラフにおいて「真下」にいけない）。当然、断熱線がループをなすことも有り得ない。

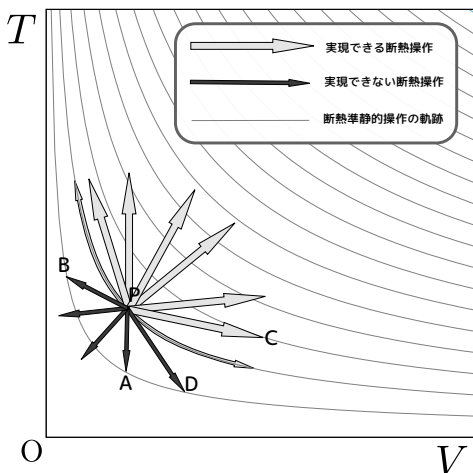
二本の断熱線が交差したり共有点を持ったりすることも有り得ない。そんなことが起こると、右の図に示したように、一旦交差点または共有点（図の  $X$ ）まで行ってから戻ってくるという操作を行うと（断熱準静的操作なのでどちらの方向も可能であることに注意）、状態  $A$  から出発して、同じ体積で温度が低い状態  $B$  に到着することが可能になる。これも Planck の原理に反する。



### 結果8: 断熱線は共有点を持たない

2本の断熱線は共有点を持たない（交わることもない）。

断熱線が上に述べた「交わらない」「同じ  $V$  を一回しか通らない」という性質を持っているので、 $V$ - $T$  グラフ上に断熱線を引くと、断熱線は縦 ( $T$  軸方向) に（互いに触れたりしないで）重なっていく。[結果6](#)で述べた「状態は断熱操作での到達可能性で分類される」ことは断熱線の性質からも理解できる。右のグラフに「実現できる変化の方向」と「実現できない変化の方向」を示した。



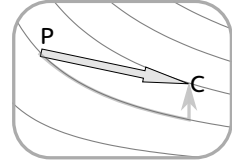
$P \rightarrow A$  が実現できないのは、



示量変数  $V$  を変えずに温度を下げる変化だからである。

$P \rightarrow B$  は温度が上がっている点だけを見ると実現できるように思えるかもしれないが、もし  $P \rightarrow B$  が実現できるとすると、断熱準静的操作によって  $B \rightarrow A$  が可能なので、 $P \rightarrow B \rightarrow A$  と経過することで  $P \rightarrow A$  が実現してしまう。よってこれも実現しない<sup>†49</sup>。

$P \rightarrow C$  は温度を下けているが、体積を変化させているから Planck の原理には反しておらず、実際右の図のような経路をたどれば断熱準静的操作と温度を上昇させる操作で到達できる。



$P \rightarrow D$  が実現できるとすると、 $D \rightarrow A$  が断熱準静的操作により実現してしまうので、結果として  $P \rightarrow A$  が実現することになる。よって  $P \rightarrow D$  は実現しない。

このように、断熱準静的操作により到達できる場所を表す線が「実現できるかできないか」の境界線となる。

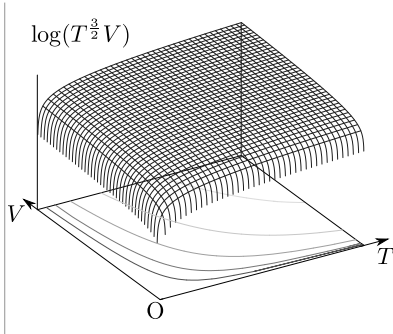
断熱線によって状態が分類されていく状況について、ここで図示したような2次元 ( $V, T$ ) で考えていると「そんなものかな」という感想を持つかもしれないが、示量変数が1変数ではなく  $\{V\} = V_1, V_2, \dots$  のように多変数場合でも同様に「断熱準静的操作」で結ばれる状態が「境界」となるという状況が出現する ( $\{V\}$  が2次元なら、境界は「断熱線」ではなく「断熱面」となる)。示量変数が多変数であってもこうなる理由は、Planck の原理である。

断熱線を一種の「地図に描かれた等高線」のように考える。そして温度が増える方向を「等高線」が表す高さが「高くなる」方向だとしよう。すると、ある断熱線の一点から、「高くなる」方向にある別の断熱線上の一点へと移動することは Planck の原理から許されるが、逆の「低くなる」方向にある別の断熱線上の一点」には決して移動できない。

<具体例>.....

このように「断熱線」を等高線のように考えたときの、対応する「山」の形を理想気体の場合で描いたのが左のグラフである（理想気体でない場合


<sup>†49</sup> Planck の原理は経験則から得られているので、正確に述べるなら「実現するような状況を人類は（直接的にも間接的にも）一度も観測してない」ということである。そういうと「じゃあ明日観測されるかもしれないではないか」と不安になる人もいるかもしれないが、そんなことを言い出したら全ての物理法則は明日成り立つ絶対の保証などない。逆に、この宇宙でこれまで起きなかったことが明日になって急に起こるなんてことを期待するのは無理な話（ほぼ妄想）だ。



も、似たようなグラフを描くことができる)。縦軸を  $T^{\frac{3}{2}}V$  ではなくその対数  $\log(T^{\frac{3}{2}}V)$  にしている理由は後で出てくる実際の式が  $\log V$  → p173 を含むからである（ここではとりあえず「グラフが描きやすかったんだな」という程度に思っていてもらえばよい）。

この事実を知るとますます、断熱線を等高線とみなせるときの「高さ」に対応する変数、つまり「断熱線が縦線となる座標変数」が欲しくならないだろうか？—その変数をとりあえず  $S$  とする<sup>†50</sup>ことにすると、この  $S$  が減る方向への変化は禁止される。つまり  $S$  は変化しないか増えるかどちらかである（たいていの場合、増える）。後でこの変数  $S$  は「エントロピー」と名付けられ、 $S$  という文字で表される。

### 5.5.2 新しい変数（予告のみ） ++++++ 【補足】

  $S$  の形はどうなるべきか、ここまででわかることを考えておこう（現段階では完全な解は出ないので、「完全な答えが出てから知ればいいや」と思う人はこの項を飛ばしてよい）。

$T; [V], [N] \xrightarrow{\text{断熱準静}} T'; [V'], [N]$  という操作において、到着点の温度  $T'$  は途中経路によらず一つに決まる<sup>†51</sup>。そして、この操作において「断熱線を等高線と考えたときの『高さ』」は変化しない。すなわち、 $T; [V], [N] \xrightarrow{\text{断熱準静}} T'; [V'], [N]$  ならば、

$$S(T; [V], [N]) = S(T'; [V'], [N]) \quad (5.30)$$

となるような変数  $S$  があったとすると、 $U$  の微小変化は

$$dU = TdS - PdV \quad (5.31)$$

<sup>†50</sup> ちゃんと  $S$  が定義されるのは少し後なので、それまでは  $S$  と手書き風の文字で表現しておく。

<sup>†51</sup>  $T' \neq T''$  である状態  $T''; [V'], [N]$  への断熱準静的操作が存在したら、

$T'; [V'], [N] \xrightarrow{\text{断熱準静}} T; [V], [N] \xrightarrow{\text{断熱準静}} T''; [V'], [N]$  およびこの逆操作がともに可能になってしまうが、どちらかの操作は「示量変数が同じで温度を下げる操作」になってしまい、Planck の原理からありえない。

のように書ける。 $dS$ の係数である $\beta$ は、まだ何だかわからない物理量（定数ではない）である<sup>†52</sup>。 $S$ も $\beta$ も全く決めていないから、これは単に、「 $S$ が変化しないときは $dU = -P dV$ である」と言っているに過ぎない。

理想気体の場合、 $S$ の形はここまでの情報でもある程度絞れている。まず、Poissonの式<sup>→ p108</sup>から $T^c V$ が変化しないときには $S$ は変化しない。よって $S(T^c V, N)$ という形の式になっていることがわかる。次に示量変数であるためには、

$$\left(V \frac{\partial}{\partial V} + N \frac{\partial}{\partial N}\right) S(T; V, N) = S(T; V, N) \quad (5.32)$$

でなくてはいけない（これは $S$ の $V$ の次数 $+N$ の次数 $=1$ を意味する）。これから、

$$S(T; V, N) = N f\left(\frac{T^c V}{N}\right) \quad (5.33)$$

という形になる。 $S$ は示量変数なので、全体に $N$ が掛かっている。

ここまででは $f$ は任意の関数であるが、後で出てくる【問い7-2】の答えで、透熱壁で接している二つの理想気体の系の断熱準静的操作では $N_1 \log V_1 + N_2 \log V_2$ が不変であることがわかる。この情報も使うなら、 $f(x) = \log x$ とすれば関数がこの形になるから、

$$S(T; V, N) = N \left( \log \left( \frac{T^c V}{N} \right) + \text{定数} \right) \quad (5.34)$$

という形まで予想ができる。

$S$ についてこれ以上のことを知るためには、次で考える「最大仕事」の情報を得てからの方がよいので、この未知関数の追求はここまでにしておく。

## 5.6 章末演習問題

### ★【演習問題 5-1】

内部エネルギーが $U = c' N R T^\alpha$ （ $\alpha$ は1ではない正の定数、 $c', R$ は $c, R$ とは別の定数）、状態方程式が $PV = N R T^\beta$ （ $\beta$ は $\alpha$ とは一致しない正の定数）であるような気体があったとする。この気体の、断熱準静的操作での一定量はどんなものか<sup>†53</sup>。

### ★【演習問題 5-2】

状態方程式 $PV^\alpha = N R T$ を満たし、内部エネルギーが $U = c N R T$ である架空の気体を考える。この気体に関する「理想気体における $T^c V = \text{一定}$ （Poissonの関係式）」<sup>→ p108</sup>にあたる式を導け。

<sup>†52</sup> 勘のいい人はおわかりだろうが、これが温度 $T$ そのものだとは後でわかる。

<sup>†53</sup> 後でわかることだが（今はわからなくてよい）、このような気体は存在できない。エネルギー方程式(10.30)に反する。  
→ p211

## ★【演習問題 5-3】

A 君は以下のように考えたが、これは間違っている。

断熱操作において系がする仕事は系の内部エネルギー  $U$  の減少であるから、断熱準静的操作では  $dU = -PdV$  と書ける。

よって  $\left(\frac{\partial U(T; V, N)}{\partial V}\right)_{T, N} = -P$  だ。理想気体では  $P = \frac{NRT}{V}$  だからこれを積

分すると  $U(T; V, N) = -NRT \log V + f(T, N)$  となる。

どこが間違いかを指摘せよ。

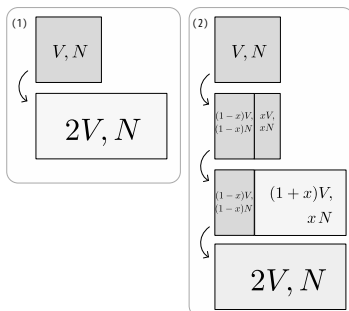
注意：実際には  $\left(\frac{\partial U(T; V, N)}{\partial V}\right)_{T, N}$  は  $-P$  ではないが  $P$  に関係する量にはなる。正しい

計算は後でやるので、「エネルギー方程式(10.30)」の  $\rightarrow p^{211}$  ところを見よ。

## ★【演習問題 5-4】

以下のような二つの方法で、断熱された状態にある温度  $T$ 、体積  $V$ 、物質量  $N$  の理想気体を膨張させた。

- (1) 断熱準静的に、体積が  $2V$  になるまで膨張させた。
- (2) まず系を断熱壁で体積  $xV$  と  $(1-x)V$  に分けたのち、体積  $xV$  の状態を断熱準静的に  $(1+x)V$  まで膨張させる（体積を  $V$  増やした）。その後、断熱壁を取り払い、全体が平衡状態に達するのを待つ。



どちらの場合も体積は  $2V$  になる。温度はどうなるかを比較せよ。

## ★【演習問題 5-5】

前問の (1) をやってから (1) の逆操作を行うと、温度は元に戻る（この場合は全ての操作が準静的）。

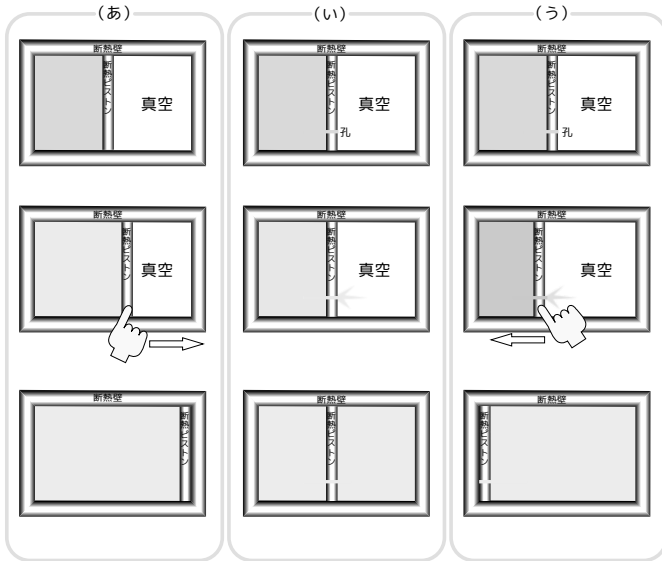
$\left\{ \begin{array}{l} (1) \text{ をやってから } (2) \text{ の逆操作} \\ (2) \text{ をやってから } (1) \text{ の逆操作} \end{array} \right.$ 
 を行くと、温度が上がっていることを確認せよ。

(2) の逆操作とは、『まず体積  $2V$  を  $2xV$  と  $2(1-x)V$  に分け、 $2xV$  の方を  $(2x-1)V$  に断熱準静的に圧縮した（体積を  $V$  減らした）のち、 $2(1-x)V$  の方と混合する』と

いう操作である。ただし、 $\frac{1}{2} < x \leq 1$  である（そうでないと圧縮ができない）。

## ★【演習問題 5-6】

断熱壁でできたシリンダーを断熱されたピストンで左右に分け、右側を真空にした。下の図のように 3 種類の方法で気体を膨張させた。



(あ) ピストンを外力を使って右端まで動かす。

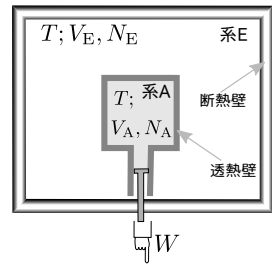
(い) ピストンに小さな孔を開けて放置。

(う) ピストンに小さな孔を開けてから、ピストンを外力を使って左端まで動かす。

気体は理想気体であるとする。それぞれ終状態での温度は上がっているか、変化していないか、下がっているか。

## ★【演習問題 5-7】

図のように、温度  $T$ 、物質量  $N$  の理想気体でできた大きな系 E の中に系 A が入っている複合系を考える。この系の一部である系 A に外部から操作を行い、最終的に  $V_A$  を元に戻した。この間に系 A は外部（系 E よりもさらに外）に仕事  $W$  を行ったとする。この「示量変数が元に戻る操作」に対して全体の系 (A+E) に対して Planck の原理を適用したのちに  $N_E \rightarrow \infty$  の極限を取ると、部分系 A に関して Kelvin の原理が成り立っていることを示せ。




## 第 6 章

# 等温準静的操作と Helmholtz 自由エネルギー

等温準静的操作における仕事を使って、Helmholtz 自由エネルギーを定義しよう。

### 6.1 等温準静的操作における仕事

 この章では、等温準静的操作における仕事を使って Helmholtz 自由エネルギーを定義する。この仕事が4.3.2 項の「エネルギーを定義できる条件」を満たしているかについて考えていこう。→ p89 Kelvin の原理が威力を発揮する。→ p81

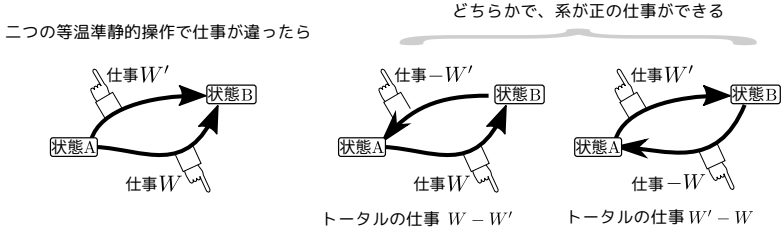
エネルギーが定義できるための条件は4.3.2 項に上げた通りである。等温準静的操作を行った場合、温度はそもそも変化しないから体積などの示量変数のみが変化する。よって「操作が実行できる」という条件については「温度が等しい」という条件つきで満たされる。もう一つの条件「仕事が始状態と終状態だけで一意的に決まる」について考えていこう。→ p89

#### 6.1.1 等温準静的なら仕事は一つに決まる

出発点（始状態）と到着点（終状態）を指定して等温操作を行ったとき、系がする仕事の最大値である「最大仕事」は「等温準静的操作における仕事」であり、これが出発点と到着点だけで決まることは、Kelvin の原理から示すことができる<sup>†1</sup>。

<sup>†1</sup> p53 の分類において、「等温操作における仕事」は (2) の「始状態と終状態を決めて、かつ途中経過が準静的操作であるならば決定される（準静的でない途中経過では決まらない）量」になる。「最大仕事」は定義の中に「準静的」がすでに入っているので、(1) と言っても (2) と言っても同じことである。

というのはもし「状態A」から「状態B」に等温準静的操作でもっていくときの仕事に二つの値があったとすると、この二つの操作のどちらかを逆操作にしてサイクルを作れば、どちらかで正の仕事ができてしまう。



これは Kelvin の原理に反する。よって以下の結果を得る。

結果 9: 等温準静的操作の仕事の一価性

等温準静的操作  $T; [V, N]$  等温準静  $T; [V', N]$  において系のする仕事は、始状態と終状態が同じなら一つに決まる（途中経過によらない）。

1 成分の単純系を頭に置いて考えると、「当然そうなるでしょ?」というふうに思えるかもしれない。しかし注意して欲しいのは Kelvin の原理は単純系でない系でも成立する<sup>†2</sup>ことである。図に示したような二種類の操作（気体 1 と気体 2 のどちらを先に膨張させるかが違う）は、途中経過は全く違うがそれでも系のする仕事は（準静的操作ならば）一致する。

図に示した四つの最大仕事に対して、

$$W_{1 \rightarrow 1', 2} + W_{1', 2 \rightarrow 2'} = W_{1, 2 \rightarrow 2'} + W_{1 \rightarrow 1', 2'} \quad (6.1)$$

る。

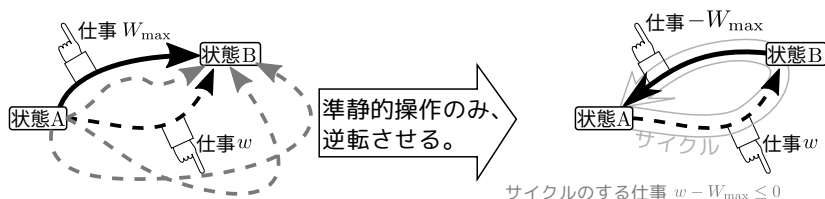
<sup>†2</sup> そのように要請されている、と言ってもいいし、経験則として多成分系でも成り立つことが実験的に確認されているから妥当な要請になっている、と言ってもいい。

が成立する。もっと複雑な操作経路はいくらでも考えられる ( $V_1$  と  $V_2$  を連動して変化させたってよい) が、それでも同様である。これは決して自明なことではない。Kelvin の原理は簡単なようでいて、実際に起こる物理現象に対して強い制約を与えている。

### 6.1.2 準静的なときが最大仕事である

次に、準静的な等温操作で系のする仕事が「最大仕事」であることを、Kelvin の原理から導出しよう<sup>†3</sup>。

4.1.2 項で行ったのは「一つの例を示した」だけであって、一般的に証明したとは言えない。以下のように考察することで、Kelvin の原理一つから等温準静的操作のときが最大仕事であると結論できる。キーポイントは「等温準静的操作は逆に動かすと仕事の符号が逆になる」ことである<sup>†4</sup>。



上の図にいくつかの経路を示したが、このうち準静的操作のみは「双方向」である。準静的操作を逆にした操作と準静的でない操作を一つ選んで、右の図に示したような「サイクル」を作ることができる。これに Kelvin の原理を適用すると、 $w - W_{\max} \leq 0$  がわかる。つまり、Kelvin の原理が成り立つならば、 $W_{\max} \geq w$  である。

#### 結果 10: 最大仕事の原理

始状態と終状態が同じ等温操作の中では、準静的に操作した場合が最大仕事である。

<sup>†3</sup> 4.1.3 項では、これは予想として示したのみであった。導出はここで行う。

<sup>†4</sup> 準静的操作では、途中は全て平衡状態なので、ある状態  $(T; V, N)$  での圧力は膨張時でも圧縮時でも同じである。ゆえに「行き」と「帰り」の仕事はちょうど消し合う。

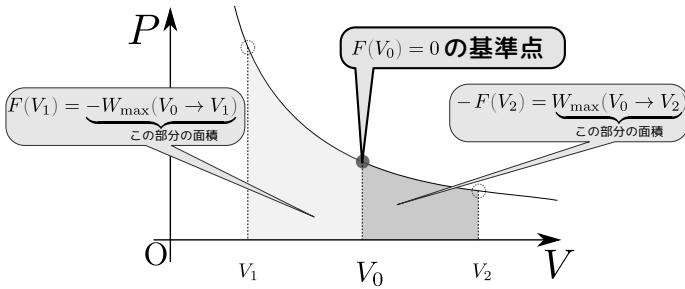


「準静的」で、かつ「等温操作」であれば、系のする仕事は経路によらなくなる<sup>†5</sup>ので、等温準静的操作での最大仕事を使って新しいエネルギーを定義することができる。

## 6.2 Helmholtz 自由エネルギー

### 6.2.1 Helmholtz 自由エネルギーの定義

前節までの結果を踏まえて、新しいエネルギー、「Helmholtz 自由エネルギー」 $F$ を定義しよう。力学的エネルギーを決めるとき「基準点」を考えて「その基準点に持っていくまでにできる仕事」でエネルギーを決めた。同様に、「等温操作をしつつある基準点まで変化させるときの最大仕事」で「Helmholtz 自由エネルギー」 $F$ を定義する。



基準点を  $[T; \{V_0(T)\}]$  としよう。すると

等温操作による  $F$  の定義

$$F[T; \{V\}, \{N\}] = W_{\max}(T; \{V\} \rightarrow \{V_0(T)\}, \{N\}) \quad (6.2)$$

である<sup>†6</sup>。上の定義から  $F$  は、基準点からエネルギーを求めたい場所までの  $P$ - $V$  グラフの面積（右側ではマイナスにして計算する）で表される（基準点では  $F[T; \{V_0(T)\}] = 0$  で、温度によって変わっていい）。最大仕事は示量性を持つので、それを元に定義された  $F$  は、示量性と相加性というエネルギー

→ p48

<sup>†5</sup> このことは Kelvin の原理という要請から導くことができた。Kelvin の原理を保証するのは実験なので、等温準静的操作におけるエネルギーの存在も、やはり実験により保証されていることになる。

<sup>†6</sup>  $F[T; \{V\}, \{N\}]$  が  $F(T; [V], [N])$  ではないこと（ $[ ]$  と  $( )$  の違い）には意味がある。「完全な熱力学関数」であるときは  $[ ]$  を使う。「完全な熱力学関数」の意味については後で示そう。

→ p198

が持つべき条件を満たしている。微分形で書くならば

$F$  の定義 (微分形)

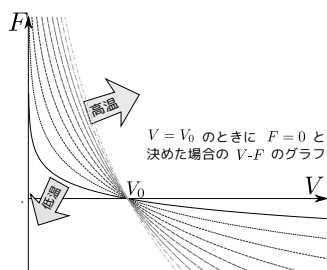
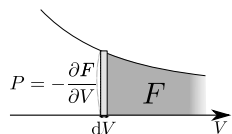
$$\text{等温準静的操作において、} \quad dF = -dW = -P dV \quad (6.3)$$

となる。断熱操作において、 $dU = -dW$  → p98 と同様の (だが、状況は違う) 定義である。

仕事  $dW$  という量は、一般には「状態量の微小変化」ではない。しかし、「等温準静的操作である」という条件をつけた場合には、 $dW$  は「状態量である  $(-F)$  の微小変化」となる<sup>†7</sup>。上の式は

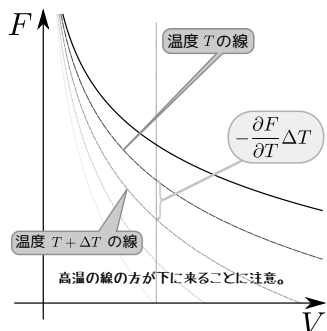
$$\left( \frac{\partial F[T; V, N]}{\partial V} \right)_{T, N} = -P(T; V, N) \quad (6.4)$$

( $P(T; V, N)$  は圧力) と同じである<sup>†8</sup>。



基準点を「体積が  $V_0$  のときに  $F = 0$ 」のように決めると、左のグラフのようになる (高温ほど圧力が高いのが普通なので傾きが急になる)。実際の Helmholtz 自由エネルギーの基準は、こんなふうにシンプルには決めず、温度ごとに違う基準点  $V_0(T)$  を定めることになる。

基準点が温度によって変わっていい理由は、ここでは「等温操作」しか考えてなく、温度を1つ決めた時の「最大仕事」を使って  $F$  が定義 (計算) できただけだからである。だから「温度が変わったときの  $F$  の変化 (右のグラフの  $\frac{\partial F}{\partial T}$ )」を決める法則を、我々はまだ持っていない (グラフにも書いたが、決めた後では、高温の線の方が下に来るのが正しかったことがわかる)。



<sup>†7</sup> (5.6) の説明で書いたように、「断熱操作である」という条件をつけた場合には、 $dW$  は「状態量である  $(-U)$  の微小変化」となった。これと同様で、条件をつけることで微小な仕事  $dW$  が  $(-F)$  の微小変化で表せる。

<sup>†8</sup> グラフで  $F$  が右側の面積なのは「 $V$  が増えると  $F$  が減る」という方向性であるため。

ここまで物質質量  $N$  は定数扱いしてきたが、 $F[T; V, N]$  が示量変数であるためには、

$$F[T; \lambda V, \lambda N] = \lambda F[T; V, N] \quad (6.5)$$

でなくてはならない。つまり「 $V$  と  $N$  をともに  $\lambda$  倍したときに、 $F$  も元の  $\lambda$  倍にならなくてはならない。この条件も  $F$  の形を決める材料になる。

前に述べたように、温度  $T$  は、等温操作では  $T$  は「環境の温度」に等しく、  
→ p67  
 環境を決めれば決まる変数（そして操作を行っている間は動かさない変数）である（つまり制御変数）。一方、断熱操作では（ピストンを動かすという）操作によって変化する従属変数になっている<sup>†9</sup>。 $T$  が（独立変数の一つである）制御変数なのか、それとも従属変数なのかは状況によって違う。

「どの変数が他の変数と独立に動かせるか」が状況によって違うため、今後の熱力学の計算で偏微分を行う時は、「何を一定とした偏微分を行ったか」に注意する必要がある。等温操作での仕事を使って定義される「Helmholtz 自由エネルギー」は独立変数が温度  $T$ 、体積  $V$ 、物質質量  $N$ <sup>†10</sup> の 3 変数関数になる<sup>†11</sup>。断熱操作での仕事を使って定義される「内部エネルギー」は、独立変数  $V, N$  にまだ登場してない変数 ( $S$ ) 一つを加えて、三つの独立変数によって決まる<sup>†12</sup>。

## 6.2.2 理想気体の場合

<具体例>.....

ここで理想気体の Helmholtz 自由エネルギーを求めよう。理想気体では

$P = \frac{NRT}{V}$  で、仕事は  $\int P dV$  であるから、体積  $V$  から基準の体積  $V_0$  まで変化させるときの仕事は

<sup>†9</sup> ここで「断熱操作のときに制御変数となるような変数はないのか？」という疑問が当然湧くだろう。

それがまさに 5.5.2 項で考えた  $S$  である。

<sup>†10</sup> 物質量はしばらく変えないので、 $T; V, N$  のうち、温度  $T$  と物質質量  $N$  を途中で変わらない制御変数と考える。  
→ p118

<sup>†11</sup> 考えている物質が単一成分でできていないなら、物質量は  $N_1, N_2, \dots$  のように複数個必要になる（もし系がいくつかの区画に分かれているなら、体積も  $V_1, V_2, \dots$  のように複数個必要になる）。 $F$  や  $U$  が 3 変数関数なのは、単に「今は一番簡単な状況を考えているから」というだけの理由である。

<sup>†12</sup> 内部エネルギー  $U$  を  $T; V, N$  で表すことができない、という意味ではない。その表し方は「断熱操作」を考えるときに使いにくいというだけのことである。どう変数を選ぶかは大事なのだ。

$$W(T; V \rightarrow V_0, N) = NRT \underbrace{\int_V^{V_0} \frac{dV}{V}}_{[\log V]_V^{V_0}} = NRT \log \left( \frac{V_0}{V} \right) \quad (6.6)$$

となる<sup>†13</sup>。これが(6.2) で定義された  $F[T; V, N]$  である。  
→ p125

同じ式は  $\left( \frac{\partial F[T; V, N]}{\partial V} \right)_{T, N} = -P = -\frac{NRT}{V}$  を積分して、

$$F[T; V, N] = -NRT \log V + (V \text{ に依らない部分}) \quad (6.7)$$

としても得られる。

偏微分方程式を解いた結果であるから  $V$  に依らない部分 はこれだけでは決まらない。 $V$  に依らないことは  $T$  と  $N$  の関数だが、 $N$  依存性はこの  $F$  が示量性を持つべきことから決まるので、その条件(6.5) が成り立つようにしよう。  
→ p127

$$F[T; \lambda V, \lambda N] = -\lambda NRT \log(\lambda V) = \underbrace{-\lambda NRT \log V}_{\lambda F} - \lambda NRT \log \lambda \quad (6.8)$$

となってしまう、示量性がないことになる。これを防ぐには、 $V$  が現れるときには  $N$  が逆べきで現れるようになっていれば<sup>†14</sup> よい。つまり、

$$F[T; V, N] = -NRT \log \left( \frac{V}{N} \right) + N \times f(T) \quad (6.9)$$

としておけばよい。 $T$  の関数である  $(V, N$  に依らない) 部分である  $f(T)$  は今は決まらない<sup>†15</sup>。後で決めよう。  
→ p172

<sup>†13</sup> この式は  $V_0 > V$  のときに  $W > 0$  となっていることに注意 (膨張すれば正の仕事をする)。

<sup>†14</sup>  $\frac{V}{N}$  の形になっていれば、 $\begin{cases} V \rightarrow \lambda V \\ N \rightarrow \lambda N \end{cases}$  で  $\frac{V}{N} \rightarrow \frac{\lambda V}{\lambda N}$  となって変化しない。

<sup>†15</sup> ここで、 $\log$  の引数が  $\frac{V}{N}$  という次元のある量であることが心配な人は、A.1 節を見よ。エネルギーのような量は、定数を加算しても物理的意味はない (差だけが重要である)。  
→ p279

【FAQ】  $N$  が有限なのに、無限の仕事ができるように見えますが？

.....

確かに、 $(V \rightarrow \infty)$ にすると  $F \rightarrow -\infty$  なので、有限の物質が（式の上では）無限の仕事ができることになる。この疑問に二つの方向から答えておこう。

まず「本当に無限の仕事ができるのか？」という点について。そのためにはもちろん無限に長いシリンダー（系の体積が無限に大きくなる）がなくてはいけなし、外気圧が0でなくてはいけない。つまり、現実的には有り得ない。少し設定を現実的にした【問い6-2】の場合でも、無限の仕事はできない。

→ p130

次に「有限の物質に無限の仕事ができるのは変ではないか？」という点について。 $F$ という「ポテンシャルエネルギーのようなもの」が、この系だけが持っているエネルギーだとすれば、確かに変だ。しかし  $F$  は等温準静的操作という「周囲の環境（熱浴）からエネルギーをもらえる環境」でのエネルギーなので、「環境としての熱浴（無限に大きい）」の部分のエネルギーが入っていると思うなら、そう不思議でもない。 $F$  に熱浴のエネルギーが含まれているという点については、後で10.3節でも解説する。

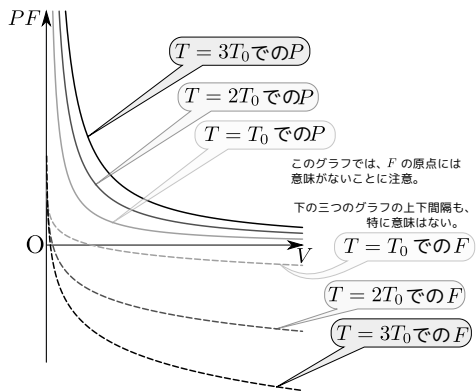
→ p206

右のグラフは横軸を  $V$ 、縦軸を  $P$  と  $F$  にして三つの温度の場合の線を描いたものである。グラフにもあるように、 $F$  の三つの線に関しては原点には意味がない（ $F$  の原点はまだ選び方を決めていない）し、三つの線の相互の関係も意味がない（まだ  $F$

の温度依存性は決めていないから）ので、このグラフはあくまで参考というつもりで見ること。 $F$  の  $T$  依存性（ $\frac{\partial F}{\partial T}$  がどうなるべきか）は後から決める。

→ p172

ここでは、 $F$  の傾き  $\times (-1)$  が  $P$  になっている  $P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_N$  こと（ $V$  が増えると  $F$  の傾きは平坦に近づき、 $P$  も減る）を感じてくれれば十分である。



## ----- 練習問題 -----

【問い 6-1】 上では、 $F[T; V, N]$  が示量変数となるように  $N$  依存性を決めた。  
(6.7) まで戻って、 $F[T; V, N]$  が示量変数であるなら成立しなければならない  
→ p128

Euler の関係式を使って  $N$  依存性を決める過程を示せ。

→ p50

ヒント → p298 へ 解答 → p305 へ

【問い 6-2】 図に示すように、シリンダーをピストンで二つの領域に分け、左右にそれぞれ物質質量  $N_1$  と  $N_2$  の理想気体を入れた。



現在左の領域は体積  $V_1$ 、右の領域は体積  $V_2$  であったとしよう。シリンダーは熱を通し、等温環境の中に置かれているとする。中央のピストンの移動を通じてこの系がすることができる仕事はどれだけか。ヒント → p298 へ 解答 → p306 へ



以下の van der Waals 気体と光子気体については、先を急ぐ人は飛ばしてもよい。

## 6.2.3 van der Waals 気体の場合 ++++++ 【補足】

<具体例> .....

状態方程式(5.20)に従う気体の圧力は  $P = \frac{NRT}{V - bN} - \frac{aN^2}{V^2}$  であるから、  
→ p110

Helmholtz 自由エネルギーは、 $dF = -P dV$  を積分することにより

$$F[T; V, N] = -NRT \log(V - bN) - \frac{aN^2}{V} + (V \text{ に依らない部分}) \quad (6.10)$$

となる。理想気体のときと同様に  $F$  が示量性を持つためには、

$$F[T; V, N] = -NRT \log\left(\frac{V - bN}{N}\right) - \frac{aN^2}{V} + Nf(T) \quad (6.11)$$

という形になる。 $T$  の関数  $f(T)$  は、この段階では決まらない。

### 6.2.4 光子気体の場合 ++++++ 【補足】

<具体例>.....

光子気体の Helmholtz 自由エネルギーは、 $P = \frac{\alpha}{3} T^4$  から

$$F(T; V) = -\frac{\alpha}{3} T^4 V + \underbrace{f(T)}_{\text{実は 0}} \quad (6.12)$$

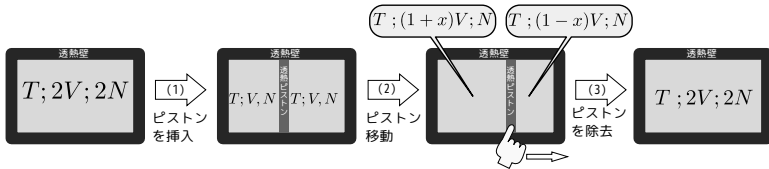
となる。光子気体には、物質質量  $N$  がないので、示量変数は体積だけであり、体積が 1 次式で入らないと示量性を満たさないで、 $f(T) = 0$  である。

## 6.3 系の分割と Kelvin の原理

### 6.3.1 理想気体の場合

<具体例>.....

5.4.5 項と同様のことを、理想気体に対する等温操作で行ってみよう。等温  
→ p113  
環境の中で行うこと以外は同じ操作（下の図に示した）を行ったとする。



5.4.5 項の操作では温度が変化したが、ここでは (3) での過渡的な状態を除  
→ p113  
けば温度は常に  $T$  であることに注意せよ。以上の操作は等温サイクルなので、系は負の仕事をする。これを確認していこう。

系が仕事をするのは (2) の段階のみである。等温準静的操作なので、体積が  $V \rightarrow V'$  と変化したときの仕事は  $NRT \log \left( \frac{V'}{V} \right)$  である（この仕事は、先に求めた Helmholtz 自由エネルギー (6.9) の変化量を使っても計算できる）。  
→ p128

左側の系は、体積が  $V \rightarrow (1+x)V$  と変化すると  $NRT \log(1+x)$  の仕事を、右側の系は体積が  $V \rightarrow (1-x)V$  と変化するから  $NRT \log(1-x)$  の仕事をする。(1) と (3) では仕事をしないから、系のする全仕事は

$$NRT (\log(1+x) + \log(1-x)) = NRT \log((1+x)(1-x)) \quad (6.13)$$

となる。 $\log$  の引数は  $1 - x^2$  になるから 1 以下 ( $x=0$  ならば 1 になるが、これは何も操作していない場合に対応する) となり、系のする仕事は 0 以下となる<sup>†16</sup>。

操作 (2) が終了したときは左右の気体の温度は等しいが体積が違うので、圧力は異なる状態である。ピストンを取り去ると気体が準静的でない移動を行うことになる (高圧部から低圧部へと風が吹く)。5.4.5 項の最後でも述べたように、ここでも状態を平均化しようという操作が起きていることになる。  
→ p113  
Planck の原理でも Kelvin の原理でも、エネルギーを損する (仕事が負になる) 状況では何らかの「平均化」が起きている。その「平均化」の度合いを表現する変数を、この後で考えていくことになる。

### 練習問題

【問い 6-3】 光子気体について、上の操作 (1)~(3) を行くと、やはり仕事が 0 以下であることを確認せよ。

解答 → p306 へ

## 6.3.2 Kelvin の原理と $F$ が凸関数であること

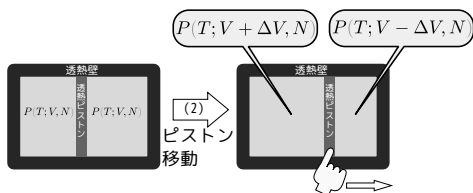
前項では理想気体の場合について考えたところ確かに Kelvin の原理が成り立っていた。もっと一般的に、系が負の仕事をするために必要な条件を考えてみよう。このことが「 $F$  が凸」という重要な条件を導く。

系が仕事を行うのは操作 (2) だから、ピストンを右に動かしたときに「右側の圧力が上がり、左側の圧力が下がる」すなわち、

$$P(T; V - \Delta V, N) \geq P(T; V, N) \geq P(T; V + \Delta V, N) \quad (6.14)$$

が成り立っていれば、系は負の仕事をする。

これはつまり、 $\left( \frac{\partial P(T; V, N)}{\partial V} \right)_{T, N} \leq 0$  を意味する (この式は「圧縮すれば圧



<sup>†16</sup> 操作 (2) が終わった後で操作 (2) の逆操作をやれば、ちょうど反対符号の仕事をするので、元に戻ると系のした仕事の総和が 0 になる。つまり、仕事が失われる (0 以下であることが確定する) のは操作 (3) の段階である。



力が上がる」というあたりまえの式である)。  $P(T; V, N) = - \left( \frac{\partial F(T; V, N)}{\partial V} \right)_{T; N}$

であるから、Kelvin の原理が満たされる条件は  $\left( \frac{\partial^2 F(T; V, N)}{\partial V^2} \right)_{T; N} \leq 0$ 、つまり  $F$  が  $V$  に関して下に凸 (凹) な関数であることである。

この条件は系が安定な条件だと思ってもよい (ピストンを手で動かすと、元に戻ろうとする条件なのだ)。

ここでは微分を使って凹であることを表現したが、より一般的に

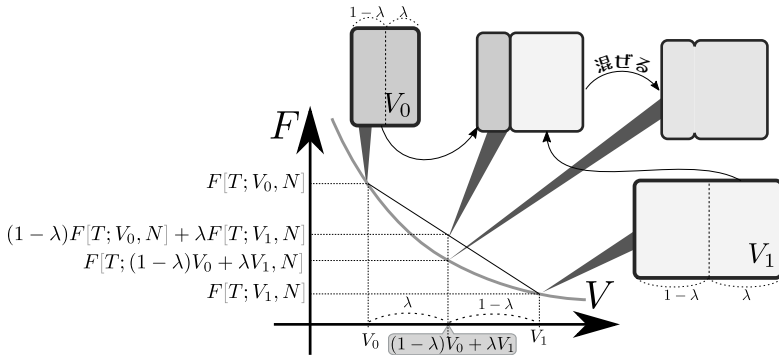
結果 11:  $F$  は凹関数である

Helmholtz 自由エネルギー  $F[T; V, N]$  は、任意の  $V_0, V_1$  と  $0 \leq \lambda \leq 1$  を満たす実数  $\lambda$  に対し、

$$F[T; (1-\lambda)V_0 + \lambda V_1, N] \leq (1-\lambda)F[T; V_0, N] + \lambda F[T; V_1, N] \quad (6.15)$$

を満たす。

を示すことができる。(6.15) の左辺は状態  $[T; (1-\lambda)V_0 + \lambda V_1; N]$  の  $F$ 、右辺は状態  $[T; (1-\lambda)V_0, (1-\lambda)N]$  の  $F$  と状態  $[T; \lambda V_1, \lambda N]$  の  $F$  の和<sup>†17</sup>である。



(6.15) の意味するところはつまり「2点を選んで直線を引くと、関数のグラフはその直線より下に来る (グラフを参照)」ということである。この二つの状態  $[T; (1-\lambda)V_0, (1-\lambda)N]$  と  $[T; \lambda V_1, \lambda N]$  を単に「混ぜる」という操作

<sup>†17</sup> 状態  $[T; V_0, N]$  の  $F$  の  $(1-\lambda)$  倍と状態  $[T; V_1, N]$  の  $F$  の  $\lambda$  倍の和」と言っても同じことだ。

を行えば  $T; (1-\lambda)V_0 + \lambda V_1; N$  ができるが、この混ぜる操作のとき、系は仕事をしない。「仕事をしないから  $F$  は変化しない」というとそうではない<sup>†18</sup>。うまくやれば（準静的に変化を起こせば）系に0以上の仕事をさせることは可能であったことを思い出そう（【演習問題6-1】も参照せよ）。そのときは  $F$  が減る（あるいは変化しない）。それがこの不等式 (6.15) である。「等温準静的操作のときが最大仕事である」ことも Kelvin の原理の帰結なので、結果 11 は Kelvin の原理から保証される。

## 6.4 章末演習問題

### ★【演習問題 6-1】

温度  $T$  の等温環境下で、透熱壁でできたとなりあう区画に入れられた同種の理想気体が  $T; V_1, N_1$  の状態と  $T; V_2, N_2$  にある。区画の隔壁に穴を開けると気体は混ざって  $T; V_1 + V_2, N_1 + N_2$  の状態になった。始状態から終状態までの間にどれだけの仕事ができるか（たとえばその穴で発生する「風」で風車を回せば仕事をさせられる）。

仕事ができないのはどんなときか。その物理的意味を述べよ。

### ★【演習問題 6-2】


【問い 5-3】で考えた系の Helmholtz 自由エネルギーを求めよ（温度依存性は決めなくてよい）。

<sup>†18</sup>  $F$  は等温準静的操作のときに系がする仕事の分減少するが、今起こった変化は準静的ではない。

## 第 7 章

# 熱

$U$  と  $F$ 、二つの「エネルギー」を使って、等温準静的操作における「熱」を定義しよう。

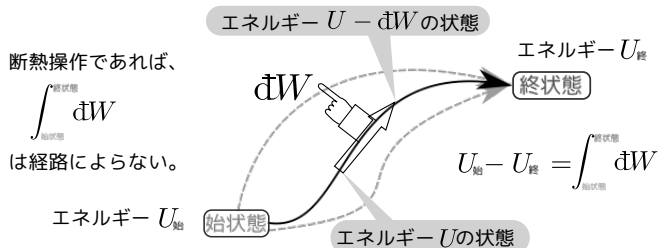
 この章の計算では、1 成分系のみを考え、かつ物質質量  $N$  は変化させないことにする。よって  $N$  は変数扱いしない。

### 7.1 二つのエネルギー

$U$  と  $F$  という二つのエネルギーの定義をまとめておく。まず、

#### $U$ の定義

任意の断熱操作において、 $dU = -dW$ （特に断熱準静的操作では  $dW = PdV$  なので、 $dU = -PdV$ ）が成り立つ（ $U$  の基準はどこかに設定されているものとする）。



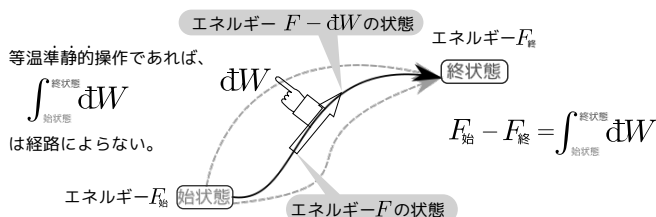
である。「 $U$  の基準となる状態を決めて、基準状態から  $U$  を求めたい状態ま

で断熱操作で変化させた（あるいはこの逆の変化をさせた）ときに系がどれだけ仕事をするかを知る<sup>†1</sup>という作業を行えばその状態の $U$ が求められる（ $U$ は状態量なのだから、「 $U$ を知る」という意味ではこれで十分である）。

$F$ の方はどうだろうか。今のところ、

### $F$ の不十分な定義

等温準静的操作において、 $dF = -P dV$ <sup>†2</sup>が成り立つ。



のように、等温準静的操作に対してのみ  $dF$  が定義されている<sup>†3</sup>。上の図で仕事を  $dW$  を使って書いているが、準静的ならば  $dW = P dV$  であるので  $\int_{始状態}^{終状態} P dV$  と書いても同じことである。

熱力学で現れる物理量は「現在の（平衡）状態だけに依存する量（状態量）」、「始状態と終状態だけに依存する量」と「始状態、終状態だけを決めても経路に依存して変わる量」に分類することができる。 $U, F$  は状態量であり、断熱仕事および最大仕事は「断熱的」もしくは「等温準静的」という条件を加えれば「始状態と終状態だけに依存する量」である。

ここまで我々は一つの状態  $[T; V, N]$  に対し  $U$  と  $F$  という、二つの状態量が定義できた。実験を行うなどの方法で、状態  $\rightarrow U, F$  という対応関係を表にする（あるいは  $U$  や  $F$  を関数で表現する）ことができるだろう。この二つの状態量を使って、「熱」という flow を定義したい。

<sup>†1</sup> 「知る」は計算により求める場合もあろうし、実験的に測定する場合もあろう。

<sup>†2</sup> 準静的な操作に限っているので、仕事は  $dW$  でなく  $P dV$  で表すことができる。

<sup>†3</sup> ある状態  $[T; V, N]$  で  $F$  を決めると同じ温度の状態  $[T; V', N]$  で  $F$  は求めることができる（ $dF = -P dV$  を積分すればよい）。ところが、温度が違う状態  $[T'; V', N]$  ( $T' \neq T$ ) の  $F$  はこれでは決まらない。よって、もっと一般的な操作に関して  $dF$  を定義していかななくてはならない。

## 7.2 熱

等温環境というのは、系の周りを熱浴が取り巻いている状況である。この系が熱浴のさらに外側のなにかに対してする仕事（図の  $W$ ）はどこまでを「仕事をした系」と捉えるかで二つの見方ができる。

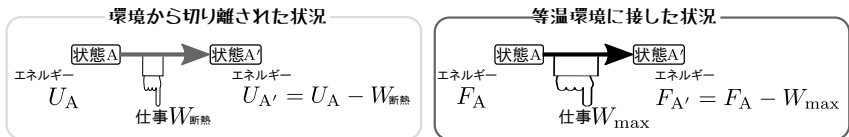
同じ仕事  $W$  が、  
 「系」が（等温操作で）した仕事  
 「系+熱浴」が（断熱操作で）した仕事  
 の二通りの解釈ができる（どちらも正しい）。

準静的な操作であれば、  
 「系」が  $W$  の最大仕事をした  
 「系+熱浴」が  $W$  の断熱仕事をした  
 と言ってもよい。そのとき、  
 「系」の Helmholtz 自由エネルギー  $F_{\text{系}}$  が  $W$  だけ減る  
 「系+熱浴」の内部エネルギー  $U_{\text{系}} + U_{\text{熱浴}}$  が  $W$  だけ減ることになる。  
 「系+熱浴」の内部エネルギー（ $U_{\text{系}} + U_{\text{熱浴}}$ ）の減少は  $W$  に等しいが、「系」の内部エネルギー  $U_{\text{系}}$  の減少は  $W$  とは一致しない。その差の分だけ、系と熱浴の間にエネルギーの flow が存在している<sup>†4</sup>。

このエネルギーの flow である「熱」を定義していこう。

上では「一つの操作を断熱操作と見るか、等温操作と見るか」という捉え方の違いの話をしてきたが、ここから先では、始状態と終状態は同じだが、変化を  
 断熱操作で行うか  
 等温準静的操作で行うか  
 という、全く違う二つの操作の差を見ていくことにする（これが熱の定義につながる）。

ある状態  $A$  から別の状態  $A'$  へと変化させる操作を、



のような別々の状況で行う。左図と右図の状態  $A$  と状態  $A'$  は、それぞれ同じ状態とする。この二つの操作では始状態と終状態は等しいが、系のする仕事である  $W_{\text{断熱}}$  と  $W_{\text{max}}$  は一致しない。

<sup>†4</sup> ??項 で考えた二つの系のうち片方が「熱浴」になっているのがこの状況である。  
 → p??

【補足】 ++++++

「断熱膨張→温度下降」  
「断熱収縮→温度上昇」

というイメージ<sup>†5</sup>を持っていると、「断熱操作で体

積が変わっているのに温度が変化しない場合ってあるの？」と不思議に思う人がいるかもしれないので注意としていくつか例をあげておく。

一つの例としては、断熱膨張して温度が下がった後で、後で考える「体積を変えずに温度を上げる断熱操作」(要請6を参照)を使って温度だけを変化させて温度も元に戻すという操作がある。

もう一つの例としては、体積の違う二つの領域(それぞれに物質質量  $N_1, N_2$  が入っている)があって、

$$(T; V_1, V_2, N_1, N_2) \xrightarrow{\text{断熱}} (T'; V'_1, V'_2, N_1, N_2) \quad (7.1)$$

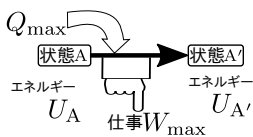
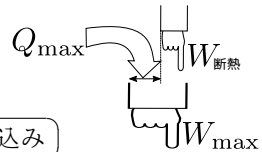
のようになる場合、 $V'_1, V'_2$  をうまく調整すれば(一方が膨張しつつもう一方が収縮することで)温度が変化しないようにする、という操作がある。

+++++ 【補足終わり】

仕事  $W_{\text{断熱}}$  をなすだけのエネルギーは系から供給される。エネルギーの保存を考えると、「等温環境に接した状況」では、できる仕事の差

$W_{\text{max}} - W_{\text{断熱}}$  の分だけの「環境からのエネルギーの流れ込み」

があったとしなくてはいけない(右の図参照)。つまり、環境と接しているときは環境から「仕事とは違う形でのエネルギーの流れ込み」がある。その「仕事以外のエネルギーのflow」が「熱」なのである<sup>†6</sup>。



環境と接触しているときは、系のエネルギーは「環境からの仕事とは別のエネルギーの流れ込み(入ってきた熱)」 $Q_{\text{max}}$  だけ増加し、「環境への外部にした仕事」 $W_{\text{max}}$  の分だけ減少する。左のよう

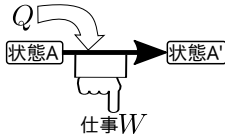
に変化が起こると、

$$U_{A'} = U_A + Q_{\text{max}} - W_{\text{max}} \quad (7.2)$$

が成り立つ。つまり、エネルギーという stock に対応する「流れ (flow)」は仕事以外にも一つ、熱がある。

<sup>†5</sup> これもたいていの気体では正しいが、常にそうだというわけではない。たとえばゴム紐のような弾性体では逆になる。

<sup>†6</sup> 図には熱を  $Q_{\text{max}}$  と書いたが、これが max である意味も後で説明する。



なお、より一般的には断熱操作でも等温操作でもない操作というのがあるのだが、そのときもやはり熱と仕事は「エネルギーの流れ込み／流れ出し」として定義されることになり、 $U_{A'} = U_A + Q - W$

が成り立つ。状態 A と状態 A' の変化が微小である場合、熱と仕事も微量量になる。その微量量であるところの熱を  $dQ$  という記号で表す（前に使った  $dW$  という記号と同様である<sup>†7</sup>）。その場合は  $dU = dQ - dW$  が成り立つ。具体的に  $dQ$  がどのように書かれるのかは、後で示す。

### 7.3 等温操作における吸熱

ここまでで、二種類のエネルギーが定義できた。我々は実験をくり返すことで

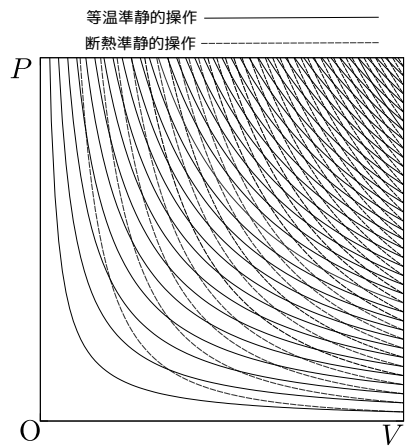
- 「準静的とは限らない断熱操作」の結果から  $U$  を 知ることができ
- 「等温準静的操作」の結果から  $F$  を

るので、これらに基づき「等温操作における吸熱」を定義することができる。

<具体例> .....

右に、理想気体の場合の等温準静的操作による変化の過程（実線で示した）と、断熱準静的操作による変化の過程（破線で示した）を表すグラフを重ねて描いた。等温準静的操作を表す線の方は隣り合う線の温度差が等しくなるように（均等な温度差となるように）引いている。

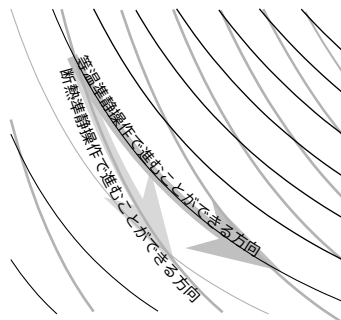
一方断熱操作を表す線については（まだこれを表すためのパラメータがどんな量であるかを決めているので）、適当に引いている<sup>†8</sup>。



<sup>†7</sup> この記号が微分っぽく見えることは、はっきり言って「混乱の元」であるが、単に  $Q, W$  と書いたのでは微量量であることがわかりにくい。また、これを  $dQ, dW$  と書いてしまうと微分のように見えてしまってもっと混乱を起こす。「微量量だが、何かの微分ではない」ことを心に刻み込んでおこう。

上は理想気体の例だが、一般の系でも、この2種類の操作は「体積を変えたときの圧力（および温度）の変化が断熱準静的操作か等温準静的操作かで違う」という性質を持ち、図に示したようにグラフが交差していく。

操作によって気体の状態を変化させるとグラフの上ではどちらかへ進むことになる。等温準静的操作では、実線の上しか進めない。断熱準静的操作では、破線上しか進めない。準静的とは限らない断熱操作では、上の方にある破線に移る方向にのみ、進むことができる。



任意の等温準静的操作

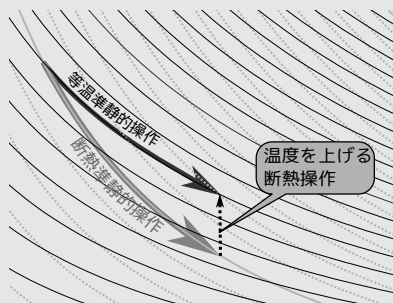
$T; V, N$  等温準静  $T; V', N$  に対し、我々は「同じ結果となる断熱操作

$T; V, N \dots \text{断熱} \rightarrow T; V', N$ 」か、「逆の結果となる断熱操作

$T; V', N \dots \text{断熱} \rightarrow T; V, N$ 」のどちらかを持ってくることができる（これら断熱操作は準静的とは限らない）。これで「等温準静的操作」と「断熱操作」を始状態と終状態を共通にして比較することができる。

【FAQ】  $V < V'$  の場合、断熱膨張したら温度が下がるんだから、 $T; V', N$  に到着しないのでは？

断熱準静的操作ならそうであるが、ここで考えている断熱操作は準静的とは限らない断熱操作である。準静的ではない断熱操作では要請6により「体積を変えずに温度を上げる」操作が可能だから、もし温度が下がったらその操作を使って温度を調整すれば  $T; V', N$  に到着する。



<sup>†8</sup> 具体的には、グラフの右端で等温操作の線と断熱操作の線がちょうど出会うように引いてある。



可能なのは  $(T; V, N) \xrightarrow{\text{断熱}} (T; V', N)$  の方だったとして<sup>†9</sup>、

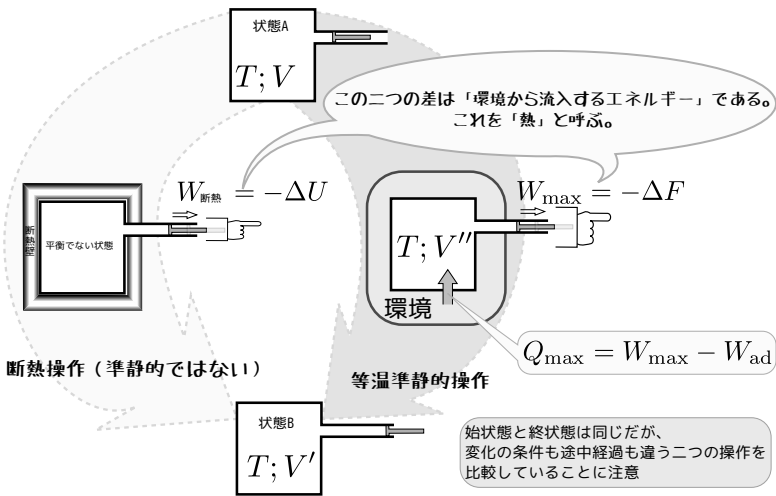
$$(T; V, N) \xrightarrow{\text{等温準静}} (T; V', N) \text{ で系のする仕事 : } W_{\max} = -\Delta F = F[T; V, N] - F[T; V', N] \quad (7.3)$$

$$(T; V, N) \xrightarrow{\text{断熱}} (T; V', N) \text{ で系のする仕事 : } W_{\text{断熱}} = -\Delta U = U(T; V, N) - U(T; V', N) \quad (7.4)$$

の二つの操作における仕事を比較しよう。

$$\left\{ \begin{array}{l} (7.3) \text{ の } -\Delta F \text{ は } \boxed{\text{環境からエネルギーの供給を受けながらした仕事}} \\ (7.4) \text{ の } -\Delta U \text{ は } \boxed{\text{環境からエネルギーの供給を受けることなくした仕事}} \end{array} \right.$$

である<sup>†10</sup>。



この二つの仕事、つまり「仕事の形で出ていったエネルギーの flow」には差が、「仕事とは別の形で、系にエネルギーが流入した」結果生じたのだと解釈することにして、その「仕事ではない形態で流入するエネルギー」のことを「系がもらった熱」と表現することにしよう。こうして、測定しがたい

<sup>†9</sup> これが可能でなかった場合は  $(T; V', N) \xrightarrow{\text{断熱}} (T; V, N)$  が可能になるから全ての順番をひっくり返してから考えれば以下と同様の議論が成り立つ。

<sup>†10</sup> 環境と系を一つの複合系とみなすと、この複合系は断熱されているから、環境と系の内部エネルギーの和は保存しなくてはならないことに注意せよ。

「熱」という flow を、測定が比較的用意な「仕事」を元にして作った  $U$  と  $F$  から知ることができるようになった。

$\boxed{T; V, N}$  等温準静  $\boxed{T; V', N}$  で系が吸収する熱  $Q_{\max}(T; V \rightarrow V', N)$  (これを、「最大仕事をするときに吸収する熱」を意味する「最大吸熱」<sup>†11</sup>と呼ぶ) は

$$Q_{\max} = \underbrace{F[T; V, N] - F[T; V', N]}_{-\Delta F} - \underbrace{\left( U(T; V, N) - U(T; V', N) \right)}_{-\Delta U} \quad (7.5)$$

と表せる。

(7.5) の一行目では「(熱をもらってした仕事) - (熱をもらわずした仕事)」という書き方がされているが、引算の順番を変えてあげると、

$$Q_{\max} = \underbrace{F[T; V, N] - U(T; V, N)}_{T; V, N \text{ での値}} - \underbrace{(F[T; V', N] - U(T; V', N))}_{T; V', N \text{ での値}} \quad (7.6)$$

のように、始状態での値と終状態での値の引算の形に直すことができる。

この式は等温準静的操作において成り立つ式であることに注意。この式をさらに、 $U$  が左辺に集まるように書き直すと、

$$\underbrace{U(T; V', N) - U(T; V, N)}_{\Delta U} = \underbrace{Q_{\max}(T; V \rightarrow V', N)}_{\text{もらった熱}} - \underbrace{(F[T; V, N] - F[T; V', N])}_{\text{した仕事}} \quad (7.7)$$

すなわち  $\Delta U = Q - W$  となる。この式は「もらった熱」の分エネルギーが増え、「した仕事」の分エネルギーが減る、という意味を持つ式である。

始状態と終状態の違いが微小であったと考えて、同じ式を微分形を使って表現しよう。 $U$  の変化を微小量  $dU$  で表して、

$$\underbrace{dU}_{U \text{ の変化}} = \underbrace{dQ}_{\text{等温操作でもらった熱}} - \underbrace{dW}_{\text{等温操作でした仕事}} \quad (7.8)$$

となる。もらった熱(微小量)は何かの全微分という形にはなっていないので、(前にでてきた  $dW$  と同様に)、 $dQ$  ではなく<sup>†12</sup> (p139 で導入した  $d$  を使って)  $dQ$  という記号で表す。熱  $dQ$  と仕事  $dW$  は全微分ではないが、その引算である  $\boxed{dU = dQ - dW}$  は  $U$  の全微分であることに注意しよう。

<sup>†11</sup>  $Q_{\max}$  に「max」と付けたのは、最大仕事のときが「最大吸熱」になるからである。(7.7)を見ると、 $\Delta U$  が同じなら「した仕事」が大きいほど「もらった熱」も大きくなるとわかる。

<sup>†12</sup>  $Q$  という状態量はないので、「 $Q$  の微小変化」であるところの  $dQ$  などという量は、そもそも存在しない。

準静的操作を考えたときは  $dW = PdV$  になるので、 $dQ = dU + PdV$  となる。後で、準静的な場合であれば  $dQ = TdS$  と書ける<sup>†13</sup> ことがわかる (まだ  $S$  について説明していないので、今はわからなくてよい)。

<具体例> .....

理想気体が  $[T; V_0, N]$  等温準静  $[T; V_1, N]$  と変化するとき、内部エネルギーは  $U(T; N) = cNRT$  だから変化しない。このときした仕事は Helmholtz 自由エネルギー  $F[T; V, N] = -NRT \log \left( \frac{V}{N} \right) + Nf(T)$  の差になり、

$$-NRT \log \left( \frac{V_0}{N} \right) + Nf(T) - \left( -NRT \log \left( \frac{V_1}{N} \right) + Nf(T) \right) = -NRT \log \left( \frac{V_0}{V_1} \right) \quad (7.9)$$

である。(7.7) で左辺の  $\Delta U$  が 0 (これは理想気体だからである) だから、この場合の「もらった熱」は「した仕事」に等しく、

$$Q_{\max} = NRT \log \left( \frac{V_1}{V_0} \right) \quad (7.10)$$

である (最大仕事 = 最大吸熱)。結果は同じだが、微分形から  $Q$  を求めておこう。今考えているのは等温準静的操作だから (7.8) で  $dT = 0 (dU = 0)$  にして、

$$dQ = NRT \frac{dV}{V} \quad (7.11)$$

を  $V_0$  から  $V_1$  まで積分すれば (7.10) が出る<sup>†14</sup>。

### 練習問題

【問い 7-1】 van der Waals の状態方程式 (5.20) に従う気体が状態変化

$[T; V_0, N]$  等温準静  $[T; V_1, N]$  をするとき吸収する熱量を計算せよ。ただし、内

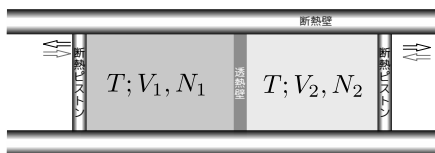
<sup>†13</sup> この形でも全微分ではないことに注意。

<sup>†14</sup> (7.11) を見て、「 $dQ$  は全微分で書けているじゃないか」と思っはいけない。そう思う人は「 $NRT \log V$  を全微分すれば  $NRT \frac{dV}{V}$  になる」と勘違いしているのではないかと思うが、ここで独立変数は  $T; V$  だから、 $d(NRT \log V) = NR \log V dT + NRT \frac{dV}{V}$  であり、 $dT = 0$  という条件がないと  $dQ$  に一致しない (そういう条件を置いたらそれは全微分ではない)。

部エネルギーは  $U = cNRT - \frac{aN^2}{V}$  であるとする。

ヒント → p299 へ 解答 → p306 へ

【問い7-2】 状態が  $T; V_1, N_1$  である理想気体1と  $T; V_2, N_2$  である理想気体2が動かない透熱壁で隔てられて接している。



周りの壁とピストンは断熱されており、外には熱は出ない<sup>†15</sup>。外部から準静的に仕事をして  $V_1$  と  $V_2$  をそれぞれ  $V'_1$  と  $V'_2$  に変化させた。このとき、温度が変化しなかったとする。それぞれの気体の  $U$  の変化、 $F$  の変化はどれだけで、そのことからどれだけの熱が移動したと考えられるか。外部とは断熱されているから、理想気体1から理想気体2へと熱が移動したことになる。そのことから、どのような条件が成立しなくてはいけないか。ヒント → p299 へ 解答 → p307 へ

以上で示した「もらった熱の分内部エネルギーが増え、した仕事の分内部エネルギーが減る」というのが熱力学第一法則の表現の一つである。上では等温準静的操作において成り立つ式として導入したが、熱力学第一法則は系のエネルギー収支の式であり、どのような操作においても成立し、

熱力学第一法則の微分形

$$dU = dQ - dW \quad (7.12)$$

が、準静的でない場合も含め成立する<sup>†16</sup>。

積分<sup>†17</sup>  $\int_{\text{始状態}}^{\text{終状態}} dQ$  と  $\int_{\text{始状態}}^{\text{終状態}} dW$  は始状態と終状態が決まっても、途中の経路によって変わる。ところが、 $\int_{\text{始状態}}^{\text{終状態}} (dQ - dW)$ 、すなわち  $\int_{\text{始状態}}^{\text{終状態}} dU$  は経路によって変わらない(始状態と終状態を決めれば決まる)。

<sup>†15</sup> つまり、理想気体1と理想気体2それぞれは断熱されていないが、この二つの合成系は断熱されている。この問題の答えで、理想気体の合成系において、断熱操作で不変量を見つけることができる。

<sup>†16</sup> 準静的なら、 $dW = PdV$  となる。準静的なときに  $dQ$  がどう書けるかは後で考えよう。

<sup>†17</sup> この「積分」の意味するところはp97の補足で説明したのと同じで、以下の  $\int_{\text{始状態}}^{\text{終状態}}$  は、シンボリックに書いてあるものと解釈せよ。

【補足】 ++++++

(7.6) の右辺  $F[T; V, N] - U(T; V, N) - (F[T; V', N] - U(T; V', N))$  を見ると、  
 $\xrightarrow{p142}$   $\underbrace{T; V, N \text{ での値}}_{T; V, N \text{ での値}} - \underbrace{(F[T; V', N] - U(T; V', N))}_{T; V', N \text{ での値}}$

$(F[T; V, N] - U(T; V, N))$  を一つの状態量と考えて、その状態量の変化(移動)を「熱」と呼べばいいのでは?—とってしまう人もいるかもしれない。話を「等温準静的操作」に限るのならばそれでもよい。しかし、一般の変化で  $F - U$  がどう変化するか、我々はまだ知らない。

というのも、まだ我々は「温度  $T$  が違う場合の Helmholtz 自由エネルギー  $F[T; V, N]$ 」について何も言っていない(決めていない)<sup>†18</sup>。よって現時点では温度が変化する操作における  $F - U$  の変化については、何も言えない。別の言い方をすれば我々はまだ  $\left(\frac{\partial F[T; V, N]}{\partial T}\right)_{V, N}$  を知らない。 $\xrightarrow{p172}$  この後で  $F$  の  $T$  依存性を決定したのち、改めて状態量を探そう。

+++++ 【補足終わり】

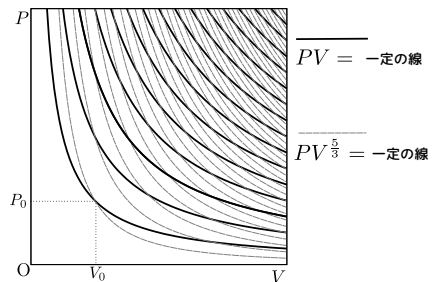
## 7.4 等温線と断熱線

<具体例> .....

理想気体の場合で、二つの操作(等温準静的操作と断熱準静的操作)を比較しておこう。 $P$ - $V$  のグラフを考えると、理想気体の場合、等温線は  $PV = \text{一定}$ 、断熱線は  $PV^\gamma = \text{一定}$  である( $\gamma$  は単原子分子なら  $\frac{5}{3}$ )。

右の図は、 $PV = nP_0V_0$  のグラフと  $PV^\gamma = nP_0V_0^\gamma$  のグラフ( $n$  は自然数、 $\gamma = \frac{5}{3}$  とした)を重ねて描いたものである。

これを見ると、この2種類の線が「歪んだ碁盤の目」を形成していることがわかる。



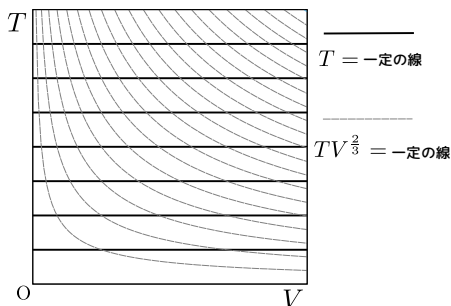
$x$ - $y$  平面のグラフにおいて

$x = \text{一定}$ の線が	$y$ 軸と平行な線 (鉛直線)
$y = \text{一定}$ の線が	$x$ 軸と平行な線 (水平線)

<sup>†18</sup> 決めてないのは落ち度でもなんでもない。そもそも「等温環境下でのエネルギー」として定義しているのだから温度が変わった場合に  $F$  がどうなるかは定義できてなくて当たり前。

であることを思い出すと、グラフが  $\left\{ \begin{array}{l} PV^{\frac{5}{3}} = \text{一定の線} \\ PV = \text{一定の線} \end{array} \right.$  が鉛直線 にな  
 るような「座標」はないかな??—と考える。

$PV = \text{一定の線}$  が水平線  
 になるのは  $T = \text{一定の線}$  だ  
 から、縦軸を  $T$  にすればよい。  
 そのグラフは右ようになる。



上で考えたのは理想気体の場合であるが、そうでない場合も上で考えたような「1成分の系の  $P$ - $V$  グラフまたは  $T$ - $V$  グラフ」に等温線と断熱線を引くと、「歪んだ碁盤の目」のようになる。これは以下のようにして示することができる。

まず、等温線どうしが交わることがないのは、温度というパラメータが存在することから明らかである（等温線に交点があったら、その点が示す状態では温度が一つに決まらないことになる）。断熱線どうしが交わらないことはすでに述べた。

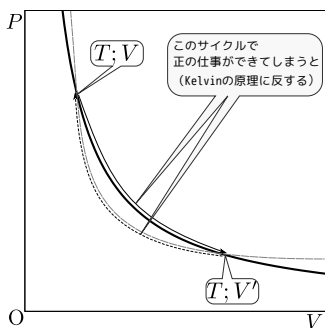
→ p116

ここで、断熱準静的操作によって温度を任意の温度に調整することが必ずできると仮定しよう。よって1本の断熱線と1本の等温線を考えると、かならず1回は交わる。

ある1本の等温線とある1本の断熱線は、1回は交わるが、決して2回交わることはない。そんなことがあるとすると、その二つの交点を結ぶ操作である

$$\left\{ \begin{array}{l} T; V, N \\ T; V, N \end{array} \right. \begin{array}{l} \xrightarrow{\text{断熱準静}} \\ \xrightarrow{\text{等温準静}} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} T; V', N \\ T; V', N \end{array} \right. \quad \text{の両方が可}$$

能になるが、この操作はどちらも可逆だから、



$$T; V, N \xrightarrow{\text{断熱準静}} T; V', N \xrightarrow{\text{等温準静}} T; V, N \quad (7.13)$$

という可逆なサイクルを作ることができてしまう。このサイクルは等温環境の中で動かせる<sup>†19</sup>から、Kelvinの原理によりこの操作の間に系がする仕事は0である（可逆なサイクルなので正でも負でもKelvinの原理に反する）が、 $P$ - $V$ グラフで2回交わっていたらこのサイクルで仕事は0はありえない<sup>†20</sup>。

上の $T$ - $V$ グラフを見ていると、「断熱線」が鉛直線になるような座標が欲しくなる。そのような「座標」となる変数を見つけるための手がかりが次の章で考える「Carnotの定理」である。

## 7.5 章末演習問題

### ★【演習問題 7-1】

【演習問題5-6】と同じ操作を、壁を透熱壁に変えてから行う。この場合は等温操作なので、終状態の温度は全て同じ（環境の温度）である。三つの操作で違うのは何か？

### ★【演習問題 7-2】

物質は圧力が高くなると体積が小さくなる。その割合を $-\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P}$ のように表現したものを圧縮率と呼ぶ。理想気体の等温操作での圧縮率と断熱操作での圧縮率を求めよ。

### ★【演習問題 7-3】

光子気体を等温準静的操作で $V \rightarrow V'$ と膨張させたとき、気体が吸収する熱を求めよ。Helmholtz自由エネルギーの式(6.12)と内部エネルギーの式 $U(T; V) = \alpha T^4 V$ を使え。

### ★【演習問題 7-4】

【問い 5-3】の系を等温準静的操作で $V \rightarrow V'$ と膨張させたとき、気体が吸収する熱を求めよ。【演習問題6-2】の答えと内部エネルギーの式 $U(T; N) = cNRT$ を使え。

<sup>†19</sup> まず断熱壁を立てて環境と切り離した状態で $(T; V, N)$  断熱準静  $(T; V', N)$  を行い、次に壁を取り払って環境と接触させて $(T; V', N)$  等温準静  $(T; V, N)$  を行えばよい。

<sup>†20</sup> もっと複雑な系で、等温準静的操作と断熱準静的操作の場合の二つの仕事がちょうどうまく相殺していればそんなことは起こってもよい。

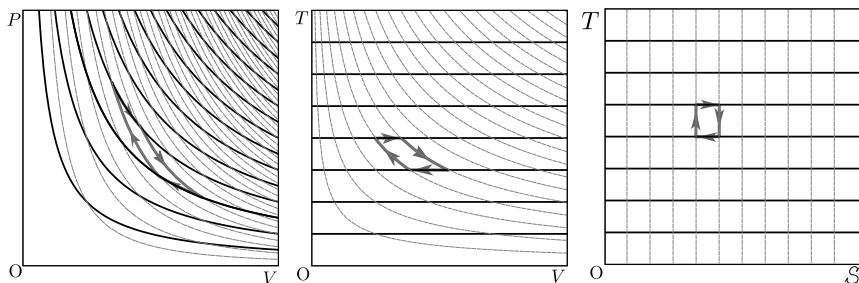
## 第 8 章

# Carnot の定理と Carnot サイクル

断熱操作と等温操作を組み合わせた Carnot サイクルの考察を使って、Carnot の定理を示そう。

### 8.1 Carnot サイクルとは

「Carnot サイクル」<sup>†1</sup>とは、先に考えた「歪んだ碁盤の目」( $S$ - $T$  のグラフ  
→ p145  
だけは歪んでいない)の升にあたる部分(歪んだ四角形)の周囲を回るような一連の周回操作を指す。下の図にその碁盤の目を示した<sup>†2</sup>。



すなわち、断熱準静的操作と等温準静的操作だけを使ってサイクルを為すような操作を行う。このような考察を行う動機は二つある。

まずどちらかという理論的な動機は、ポテンシャルエネルギーに対応する  $U, F$  などの状態量 (5.5.2 項で予告した  $S$  すなわちこの後定義するエント  
→ p118

<sup>†1</sup> Nicolas Léonard Sadi Carnot (カタカナ表記は「カルノー」) は 19 世紀フランスの物理学者。

<sup>†2</sup> 前の章に続き、この章でも物質質量  $N$  は変化させないことにし、 $N$  は変数扱いしない。



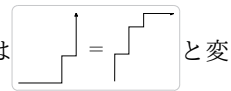
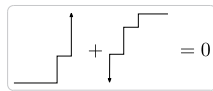
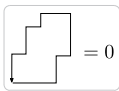
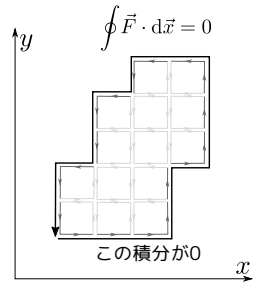
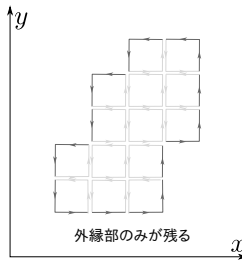
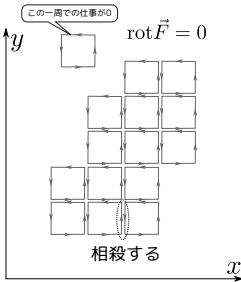
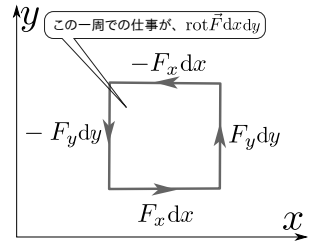
ロピー  $S$  も含む) が「状態量」として定義できるための条件を見たいことである。

力学で、ある力  $\vec{F}$  に対応する位置エネルギーが定義できるためには、 $\text{rot } \vec{F} = 0$  または

$\oint \vec{F} \cdot d\vec{x} = 0$  という条件 (積分可能条件) を満たされる必要があった。この式は「閉曲線で力の線積分 (仕事) を計算すると 0 になる」を表す式であり<sup>†3</sup>、すなわち

$\vec{F}$  の積分で定義されるところの仕事が一意的であるための条件である。このときに限り状態量としての「位置エネルギー」が定義できる<sup>†4</sup>。

積分可能条件が満たされているなら仕事が一意的になることは以下のような図を書いて積分の意味を考えると理解できる。



形で、 $\text{rot } \vec{F} = 0$  は「仕事を経路によらない」を示す。

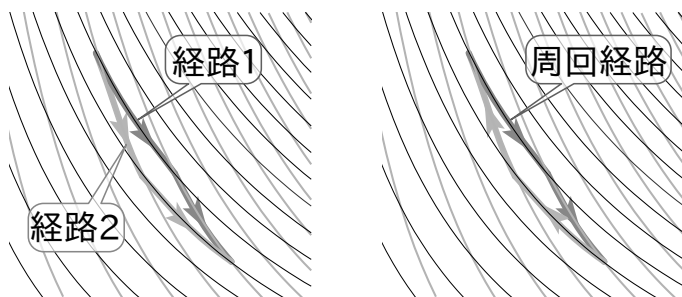
熱力学においても、ポテンシャルエネルギーに対応する  $U$  や  $F$  (そしてこの後定義するエントロピー  $S$ ) の変化は (始状態と終状態には依存してよいが) 経路に依存してはいけない (stock でなくてはいけない)。この条件の成

<sup>†3</sup> 平たく言えば「状態量は、くると一周回ったら元に戻るべし」という条件である。

<sup>†4</sup>  $dU$  が積分可能条件を満たすことは、[要請 7](#) と  $U$  の定義から来ているので、示すことではなく経路について考えることができてない。

実験事実として認めるべきことである。 $F$  に関してはまだ  $F$  の温度依存性を決めてないから積分可能条件について考えることができてない。

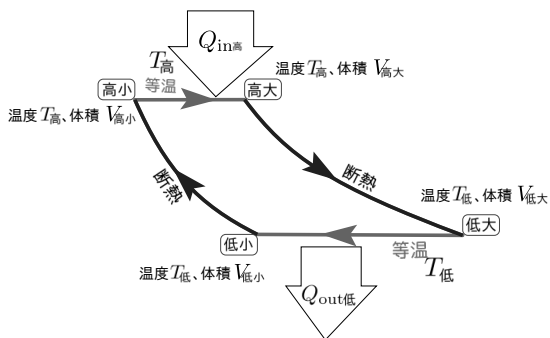
立を考えるための経路として、「等温準静的操作の線」と「断熱準静的操作の線」で囲まれた「歪んだ長方形」を採用することにする。



上の図は7.3節で示した  $V$ - $P$  グラフの一部を切り取って経路を描き込んだものである。この経路1と経路2に沿った状態変化を考えたときに、 $S$  の変化量が二つの経路で変わらないようにしたい。それはつまり、図の周回経路を一周したときに  $S$  の変化が0になるようにしたい（そうなるように、「 $S$  を作る」のである）。

Carnot サイクルを考えるもう一つの動機は「温度の違う環境から熱を取り込んで仕事に変えるシステムを作りたい」という物理的かつ実用的な動機である（これは歴史的動機でもある）。Kelvin の原理は「等温サイクル」に関する原理であったが、Carnot サイクルは2本の等温線を扱うので、二つの温度の環境が必要になる。そして、その二つの温度の違う環境との間で系が熱をやりとりする。

断熱準静的操作と等温準静的操作だけを使って「サイクル」になるものを考えよう。等温操作と断熱操作を組み合わせて右の図のような四つの状態 **高小** → **高大** → **低大** → **低小** を経る状態変化をさせ

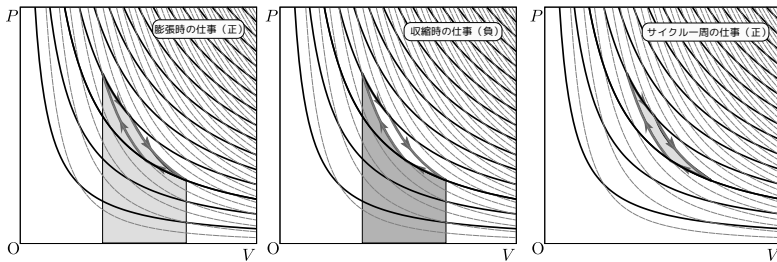


る（四つの状態の「高」「低」の字はそれぞれ温度が高い方と低い方を、「小」

と「大」の字はそれぞれ体積の小さい方と大きい方を意味している<sup>†5</sup>）。

高小 等温準静 高大	等温準静的に、温度を $T_{\text{高}}$ に保ちつつ、体積を $V_{\text{高小}} \rightarrow V_{\text{高大}}$ と膨張させる。
高大 断熱準静 低大	断熱準静的に、周りとの接触を断って体積を $V_{\text{高大}} \rightarrow V_{\text{低大}}$ と膨張させる（このあいだに、温度は $T_{\text{高}} \rightarrow T_{\text{低}}$ に変化する）。
低大 等温準静 低小	等温準静的に、温度を $T_{\text{低}}$ に保ちつつ、体積を $V_{\text{低大}} \rightarrow V_{\text{低小}}$ と収縮させる。
低小 断熱準静 高小	断熱準静的に、周りとの接触を断って体積を $V_{\text{低小}} \rightarrow V_{\text{高小}}$ と収縮させる（このあいだに、温度は $T_{\text{低}} \rightarrow T_{\text{高}}$ に変化する）。

Carnot サイクルを考える実用的動機を思い出し、「一周して元の状態に戻す間にこの気体ができる最大の仕事」を考える。



図のように状態変化すると、膨張しているときの方が収縮しているときよ

り圧力が高いから、仕事がい

となり、全体として正

の仕事をしていることになる。

エネルギー収支の式（熱力学第一法則） $\Delta U = Q - W$  を考えると、一周回って元に戻るから  $\Delta U = 0$  となり、このとき  $Q = W$  である。内部エネルギーが増えてないことは熱という形でもらったエネルギーを使って仕事をした、ことになる。

<sup>†5</sup> 実は、この「大」「小」は体積の大小というよりは「エントロピーの大小」を表す文字であった——と後でわかる。

断熱操作では熱の出入りがない。図で温度  $T_{\text{高}}$  の等温操作 (高小→高大) で入ってくる熱を  $Q_{\text{in高}}$ 、温度  $T_{\text{低}}$  の等温操作 (低大→低小) で出ていく熱を  $Q_{\text{out低}}$  とすると、全体で熱は  $Q_{\text{in高}} - Q_{\text{out低}}$  だけ入ってきたことになり、これが仕事になるから、 $Q_{\text{in高}} - Q_{\text{out低}} = W$  である。なお、サイクルが時計回りではなく反時計回りになったとき (膨張するときの方が圧力が低くなる) は仕事が負になる。

Carnot はこのサイクルを内燃機関のモデルと考えた<sup>†6</sup>。ガソリンで動く車のエンジンであれば、 $Q_{\text{in高}}$  はガソリンにより生まれる熱量であり、それを (車のラジエータなど) で冷やす過程が (低大→低小) である。投入するエネルギーが  $Q_{\text{in高}}$ 、結果として得られる仕事が  $W$  とすると、その比

$$\eta = \frac{W}{Q_{\text{in高}}} = \frac{Q_{\text{in高}} - Q_{\text{out低}}}{Q_{\text{in高}}} = 1 - \frac{Q_{\text{out低}}}{Q_{\text{in高}}} \quad (8.1)$$

を「Carnot サイクルの熱効率 (thermal efficiency)」と呼ぶ。

吸熱比  $\frac{Q_{\text{out低}}}{Q_{\text{in高}}}$  が小さいほど、 $\eta$  が大きい。その方が、同じ投入エネルギーに対する仕事が大きい (良い熱機関である)。

$Q_{\text{out低}}$  はどうやったら小さくできるか、と考えているうちに Carnot は

#### 結果 12: Carnot の定理 (前半)

Carnot サイクルの吸熱比  $\frac{Q_{\text{out低}}}{Q_{\text{in高}}}$  は Carnot サイクルを構成する系の物質によらず、二つの熱浴の温度だけで決まる。

#### 結果 13: Carnot の定理 (後半)

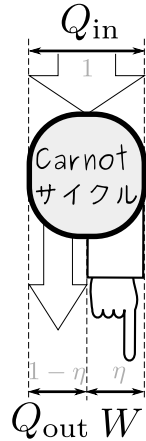
Carnot サイクルの吸熱比は以下の式で熱浴の温度だけで決まる<sup>†7</sup>。

$$\frac{Q_{\text{out低}}}{Q_{\text{in高}}} = \frac{T_{\text{低}}}{T_{\text{高}}} \quad (8.2)$$

という「Carnot の定理」を見つけてしまった。「見つけてしまった」と書いて

<sup>†6</sup> Carnot は、この Carnot サイクルを「高いところにある物体が低いところに落ちてくることによって仕事ができる (水車など)」という現象と同様のものと考えていた。水車が仕事をなすには「高いところ」と「低いところ」が必要であるように、Carnot サイクルが仕事をなすには「高温」と「低温」が必要である。

<sup>†7</sup> この後半は「温度の定義」だと考えることもできる。



た理由は、「サイクルにどんどん仕事をして欲しい」という望みを打ち砕く定理だからである。 $T_{\text{低}} < T_{\text{高}}$  で  $T_{\text{低}}$  は常に正とすれば<sup>†8</sup>、 $Q_{\text{out低}}$  を 0 にすることはできない<sup>†9</sup>。これを言い換えると「熱をもらって、全てを仕事にすることはできない」ことになる。これにより、効率は  $\eta = 1 - \frac{T_{\text{低}}}{T_{\text{高}}} = \frac{T_{\text{高}} - T_{\text{低}}}{T_{\text{高}}}$  となり、0 より大きく 1 より小さくなる。

【補足】 ++++++

熱力学第二法則は「一定温度の熱源から熱を吸収して仕事に変えることができる機関は存在しない」と表現することもできる（Kelvin の原理<sup>→ p81</sup>要請5の表現を少し変えたものとも言える）。これは「Carnot サイクルで  $Q_{\text{out低}} = 0$  にならない」と言っているのと同じである。

++++++ 【補足終わり】

一般的な法則である Kelvin の原理から導かれることからわかるように、Carnot の定理は一般的に証明できる（使われている物質が何かには依らない）。

## 8.2 Carnot の定理の前半の一般的証明

### 8.2.1 吸熱比が普遍的であること

まず<sup>→ p152</sup>結果12を示そう。証明には、Kelvin の原理<sup>→ p81</sup>要請5を使うのだが、Carnot サイクルは二つの温度 ( $T_{\text{高}}, T_{\text{低}}$ ) の熱源と相互作用するサイクルだから、そのままでは Kelvin の原理<sup>†10</sup>の適用範囲外である。

そこで、 $T_{\text{低}}$  の熱源の効果を打ち消す<sup>†11</sup>メカニズムを持つてくる<sup>†11</sup>。

<sup>†8</sup> まだ温度という変数の原点は定義していない。ここで  $T > 0$  でなくては Kelvin の原理が破れてしまう、という論理で原点が決まった、と考えてもよい。

<sup>†9</sup> たとえば 6000K の高温熱源（これはだいたい太陽の表面温度）が用意できて、常温 300K を「排熱先」として使うと、 $\frac{Q_{\text{out低}}}{Q_{\text{in高}}} = \frac{T_{\text{低}}}{T_{\text{高}}} = \frac{300}{6000} = 0.05$  となる。つまりこんな高温熱源が用意できて

も、5%分は避けられないエネルギー損失となる（現実はまだもっと厳しいのはもちろんのこと）。

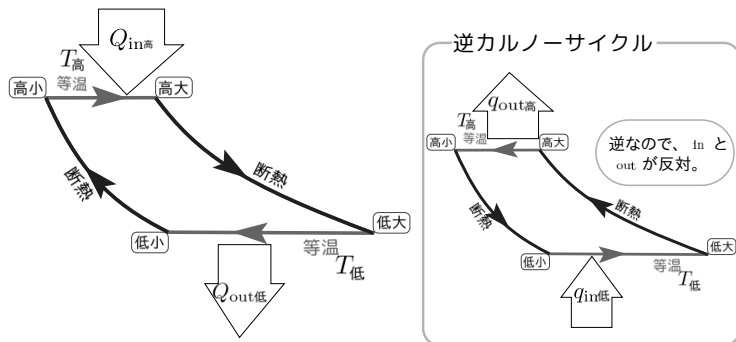
<sup>†10</sup> Kelvin の原理は「一つの温度を持つ環境」内に置かれた系で成り立つ。よって、Kelvin の原理が適用されるためには、系は一つの温度を持つ環境とのみ相互作用するようであってはいけない。

<sup>†11</sup> この考え方は今後もよく使う。

もう一度 Carnot サイクルの図を見ると吸収放出されている熱は

$$Q_{\text{in高}} = Q(T_{\text{高}}; V_{\text{高小}} \rightarrow V_{\text{高大}}), \quad Q_{\text{out低}} = Q(T_{\text{低}}; V_{\text{低小}} \rightarrow V_{\text{低大}}) \quad (8.3)$$

と書かれている<sup>†12</sup>。もう1つ、逆向きに操作する（元の Carnot サイクルが時計回りなのに対して反時計回りな）「逆 Carnot サイクル」<sup>†13</sup>を動かそう。



この逆 Carnot サイクルの吸収、放出する熱は

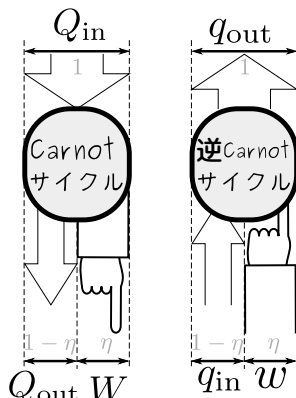
$$q_{\text{in低}} = Q(T_{\text{低}}; v_{\text{低小}} \rightarrow v_{\text{低大}}) \quad (8.4)$$

$$q_{\text{out高}} = Q(T_{\text{高}}; v_{\text{高小}} \rightarrow v_{\text{高大}}) \quad (8.5)$$

となる（体積は  $V$  ではなく  $v$  で表現している）。逆回転なので in と out の位置が違う（低温で熱が in して、高温で熱が out すること）に注意せよ。

ここで Carnot サイクルが放出する熱  $Q_{\text{out低}}$  と逆 Carnot サイクルが吸収する熱  $q_{\text{in低}}$  が  $\alpha$  倍違う（ $Q_{\text{out低}} = \alpha q_{\text{in低}}$ ）とする。そこで逆 Carnot サイクルを  $\alpha$  個用意する<sup>†14</sup>。

たとえば  $\alpha = 3$  だとしたら下の図のように三つの Carnot サイクルを組

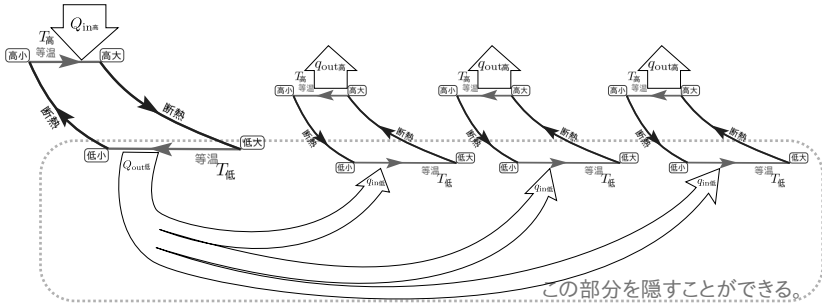


<sup>†12</sup>  $Q_{\text{out低}}$  の方、図で起こる変化は  $V_{\text{低大}} \rightarrow V_{\text{低小}}$  なのに式では  $V_{\text{低小}} \rightarrow V_{\text{低大}}$  となっていて「逆では？」と思うかもしれないが、この  $Q(T_{\text{低}}; V_{\text{低小}} \rightarrow V_{\text{低大}})$  の定義は体積  $V_{\text{低小}}$  から体積  $V_{\text{低大}}$  に行くときに吸収する熱量で、 $Q_{\text{out低}}$  は放出する熱量という定義なので、二回符号がひっくり返ってこれでよい。

<sup>†13</sup> 逆 Carnot サイクルは低温環境から熱を奪って高温環境に熱を放出するので、クーラーのような役割をしていると思えばよい（クーラーは室内から熱を奪って室外に放出する）。

<sup>†14</sup> 文字通り「 $\alpha$  個」用意する必要はなく、効果が  $\alpha$  倍になるように示量変数全てを  $\alpha$  倍した系を作ればよい。よって  $\alpha$  は正の実数であればよい（整数でなくてもよい）。

み合わせ、温度  $T_{\text{低}}$  の状況の中で Carnot サイクルが放出する熱が三つの逆 Carnot サイクルが吸収する熱とつりあうようにする。

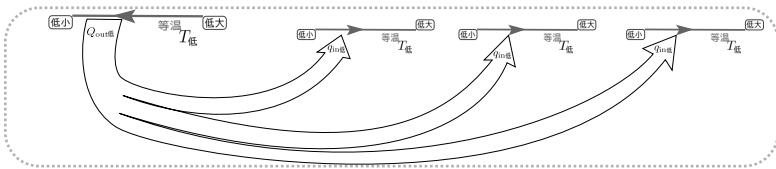


この Carnot サイクルの組み合わせが吸収した熱は

$$Q_{\text{in高}} - \alpha q_{\text{out高}} = Q(T_{\text{高}}; V_{\text{高大}} \rightarrow V_{\text{高小}}) + \underbrace{\alpha Q(T_{\text{高}}; v_{\text{高小}} \rightarrow v_{\text{高大}})}_{-Q(T_{\text{高}}; v_{\text{高大}} \rightarrow v_{\text{高小}})} \quad (8.6)$$

となる ( $Q_{\text{out低}}$  と  $\alpha q_{\text{in低}}$  は消し合うのだからこの式には現れない)。(8.6) の熱のやりとりは温度  $T_{\text{高}}$  の環境とのみ行われる。そこで「実質熱のやりとりがない」 $T_{\text{低}}$  の部分を「隠してしまう」ことにしよう。

破線枠の中で起っている



という「等温操作の集まり」は、状態  $T_{\text{低}}, V_{\text{低大}}, \alpha v_{\text{低小}}$  から状態  $T_{\text{低}}, V_{\text{低小}}, \alpha v_{\text{低大}}$  への等温準静的操作 (図は  $\alpha = 3$  で描いている) と考えることができる。

この段階では Carnot サイクルから出た熱を逆 Carnot サイクル  $\times \alpha$  が吸収するという形になっている。よって環境との熱のやりとりの総和が 0 になっている。しかしこれだけでは熱の出入りが全くないとは限らない。もちろん全体で相殺して 0 にはなっているが、それは常にどの場所でも 0 であることを意味しない<sup>†15</sup>。

<sup>†15</sup> 時間的に「あるときは発熱し、またあるときは吸熱」する場合もあるし、空間的に「こちら側では放熱し、反対側では吸熱」することもあるかもしれない。時間的空間的に不均一だがトータルの発熱

次の項で一般的に

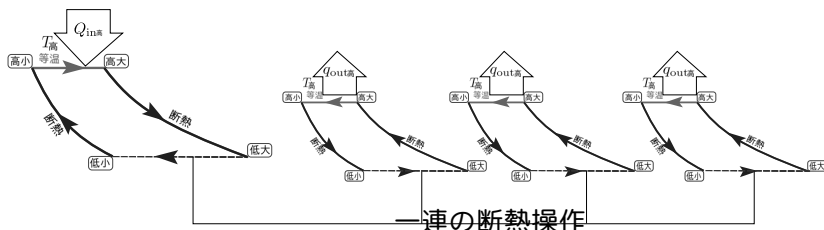
結果 14: 正味の吸熱がない等温準静的操作は断熱準静的操作に置換可

等温準静的操作  $T; [V], [N]$  等温準静  $T; [V'], [N]$  において外部と熱の出入りの総和が0ならば<sup>†16</sup>、始状態と終状態が同じ断熱準静的操作、すなわち  $T; [V], [N]$  断熱準静  $T; [V'], [N]$  が存在する。

が、Kelvinの原理から導けることを示そう。結果14の  $[V]$  が  $V_{\text{低大}}, \alpha v_{\text{低小}}$  である。

$[V']$  が  $V_{\text{低小}}, \alpha v_{\text{低大}}$  だと思えば、 $T; [V], [N]$  等温準静  $T; [V'], [N]$  はまさに上で「ないことにしたい」と思った操作（破線枠内の操作）である。

これにより問題となる部分を一つの断熱操作で置き換えて考えると、



のようになって  $T_{\text{低}}$  の環境は不要となり、 $T_{\text{高}}$  の環境とだけ熱のやり取りをしつつ動くサイクル（これなら Kelvin の原理が適用できる）になる。

Kelvin の原理により、系がサイクル中にした仕事は0 以下である。それは吸収した熱が0 以下であることも意味するので、

$$Q_{\text{in高}} - \alpha q_{\text{out高}} \leq 0 \quad \text{すなわち、} Q_{\text{in高}} \leq \alpha q_{\text{out高}} \quad (8.7)$$

量が0 になる場合、いわば「熱の保管場所」として温度  $T_{\text{低}}$  の熱浴が必要になってしまいが、そうなってしまうと Kelvin の原理が使える状況ではない。

<sup>†16</sup> 「体積が変化（たとえば膨張）しているならかならず熱を吸収するのでは？」と不安になる人がいるかもしれないが、ここでは区画が一つでなく、 $V_1, V_2, \dots$ （これを  $[V]$  と書いた）のように複数の体積を変数として持つ場合を考えている。つまり「区画1 が膨張して区画2 が収縮する」というような現象が起きて、結果として熱の出入りが0 になるという状況である。もうひとつ注意しておくと、

$T; [V], [N]$  等温準静  $T; [V'], [N]$  と  $T; [V], [N]$  断熱準静  $T; [V'], [N]$  が両方存在することは、

p146 で述べた「等温線と断熱線が2 回交わることはない」には抵触しない。あれは1 成分の場合であって、ここで考えている区画がたくさんある（体積が  $[V]$  のように一つの  $V$  で表せてない）状況には関係ない。



が成り立つ。

一方、全サイクルを逆回転させると以上の計算の全てが逆になるから、

$$Q_{\text{in高}} - \alpha q_{\text{out高}} \geq 0 \quad \text{すなわち、} \quad Q_{\text{in高}} \geq \alpha q_{\text{out高}} \quad (8.8)$$

も言える。結局、

$$Q_{\text{in高}} = \alpha q_{\text{out高}} \quad (8.9)$$

であり、 $\alpha$  の定義を思い出せば、


$$Q_{\text{in高}} = \frac{Q_{\text{out低}}}{q_{\text{in低}}} \times q_{\text{out高}} \quad \text{すなわち} \quad \frac{Q_{\text{out低}}}{Q_{\text{in高}}} = \frac{q_{\text{in低}}}{q_{\text{out高}}} \quad (8.10)$$

となる。この式の左辺は  $\frac{Q_{\text{out低}}}{Q_{\text{in高}}} = \frac{\text{放出熱}}{\text{吸収熱}}$  である。一方、右辺の  $q_{\text{in低}}, q_{\text{out高}}$  の方は逆 Carnot サイクルの吸収・放出する熱であるから、この逆 Carnot サイクルを普通の方に運転すれば、 $\frac{q_{\text{in低}}}{q_{\text{out高}}} = \frac{\text{放出熱}}{\text{吸収熱}}$  である。

つまり、吸収熱と放出熱の比はこの二つの Carnot サイクルで同じ値を取る。つまり、系が変わっても変わらないことになる。

これは Kelvin の原理と Carnot サイクルの性質から導かれる結果である（要請ではない）。この結果は、二つの Carnot サイクルがどんな物質によってできているかとは、全く関係ない。関係するのは温度（ $T_{\text{低}}$  と  $T_{\text{高}}$ ）だけである。温度が「仕事がどれだけできるか」を判断するとき（どんな物質を使うかよりもずっと）重要なパラメータであることがわかる。

### 8.2.2 熱の正味の出入りのない等温準静的操作は断熱準静的操作に置換可能 +++++ 【補足】

 ここでは、前項で考えた“破線枠の部分で「ないこと」にする”という計算が妥当であることを確認しておきたい。前項最後の「ブラックボックスに入れておけばよい」という理屈で納得できる人はここを後で読んでもよい。

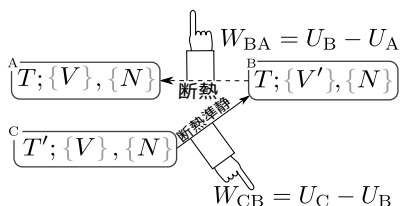
ここで 結果 14 を証明したい。証明を行うために、「外部と熱の出入りの総和が 0 である等温準静的操作」を行った場合、そのあいだにする仕事は内部エネルギー  $U$  の変化に等しいことをまず念頭に置こう。我々の「等温準静的操作で系が吸収する熱」の定義は「 $\Delta U - \Delta F$ 」なので、これが 0 ならば  $\Delta F$  と  $\Delta U$  が一致している。これはこの経路の全ての段階において  $dF = dU$  と言っているのでは ない。あくまで

$[T; V, N]$  等温準静  $[T; V', N]$  という操作全体で  $\Delta F = \Delta U$  と述べている。

今考えている等温準静的操作の始状態  $[T; V, N]$  を状態 A、終状態  $[T; V', N]$  を状態 B と呼ぶことにする。A 等温準静 B の等温準静的操作を断熱操作（準静的とは限らない）に置き換えた操作か、またはその逆操作、すなわち  $\begin{cases} A \xrightarrow{\text{断熱}} B \\ A \xleftarrow{\text{断熱}} B \end{cases}$  のどちらかは必ず存在する（→ 結果 2）。まずは  $B \xrightarrow{\text{断熱}} A$  という操作が存在すると仮定する（逆操作が存在する場合については【問い 8-1】を見よ）。

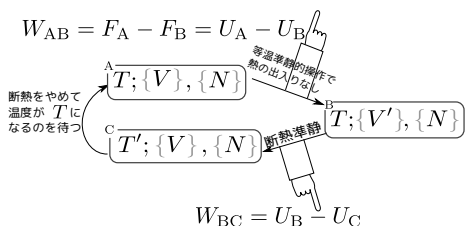
次に、状態 B から、状態 A  $[T; V, N]$  と同じ示量変数を持つ状態 C  $[T'; V, N]$  まで断熱準静的操作で戻したとしよう。そのとき温度も戻っている（ $T = T'$ 、つまり状態 C は状態 A だった）と今から示したい。

あとと仮定した二つの操作を組み合わせ（準静的な操作は可逆ことに注意）右の図のような一連の操作を作ることができる。体積の状態が  $V$  に戻っているの、もしも温度が下がっていたら温度で表現された Planck の原理（結果 3）に反



する。よって  $T \geq T'$  である<sup>†17</sup>。

次に、右の図のようなサイクルを考える（ABC の順が上とは逆なことに注意）。このサイクル<sup>†18</sup>をなす三つの状態変化で系のする仕事を考えると、



- (1) A 等温準静 B でする仕事は  $F$

$$\text{の差、つまり } W_{AB} = F_A - F_B$$

であるが、すでに述べたように  $\Delta F = \Delta U$  だから  $W_{AB} = U_A - U_B$  でもある。

- (2) B 断熱準静 C の段階は、断熱操作だから系のする仕事は内部エネルギーの変化の

$$W_{BC} = U_B - U_C \text{ である。}$$

- (3) C → A は断熱をやめ温度が  $T$  になるのを待ただけだから、この間、系は外部に仕事をしない。

結局このサイクルで系のする仕事は  $W_{AB} + W_{BC} = U_A - U_C$  となるが、これは Kelvin の原理から 0 以下でなくてはいけない。

つまり  $U_A \leq U_C$  であるが、これは  $T \leq T'$  を表す。

$T \geq T'$  と  $T \leq T'$  の両方が言えたから、 $T = T'$  と結論できる。

<sup>†17</sup> このとき系のする仕事は図に示した仕事の和で、 $U_C - U_A$  である。Planck の原理によればこれは 0 以下でなくてはならない（ $U_C \leq U_A$ ）。

<sup>†18</sup> B → C の間だけ断熱操作だが、これはこの間だけ系の周りを断熱材で覆っていたと考えると、全て等温環境の中で行われた。つまりこのサイクルは等温サイクルである。

## 練習問題

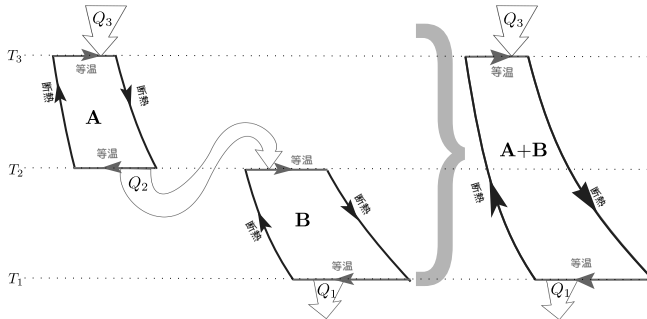
【問い 8-1】 以上では、 $B \xrightarrow{\text{断熱}} A$  という操作が存在すると仮定したが、そうでない場合は  $A \xrightarrow{\text{断熱}} B$  が存在する。このときには、 $(T; V, N) \xrightarrow{\text{断熱準静}} (T; V', N)$  という操作が可能であることを示せ。

ヒント → p299 へ 解答 → p307 へ

## 8.3 Carnot の定理後半と温度の定義

## 8.3.1 Carnot サイクルの結合と吸熱比

次の図のような、Carnot サイクルの結合を考えよう。



温度  $T_2, T_3$  の熱源で動く Carnot サイクル **A** と温度  $T_1, T_2$  の熱源で動く Carnot サイクル **B** を考え、温度  $T_2$  において Carnot サイクル **A** が出す熱  $Q_2$  を Carnot サイクル **B** に吸収させることができるようにする。

温度  $T_2$  の部分をブラックボックス化する（あるいは、8.2.2 項でやったように、断熱準静的操作で置き換える）と、結果として **A+B** が温度  $T_1, T_3$  の熱源で動く一つのカルノーサイクルとして働く（これにより温度  $T_2$  の熱源は不要になる）。

三つの Carnot サイクルそれぞれの吸熱比は  $\frac{Q_2}{Q_3}, \frac{Q_1}{Q_2}, \frac{Q_1}{Q_3}$  だから、

$$\begin{array}{ccc} \text{A の吸熱比} & \text{B の吸熱比} & \text{A+B の吸熱比} \\ \frac{Q_2}{Q_3} & \times \frac{Q_1}{Q_2} & = \frac{Q_1}{Q_3} \end{array} \quad (8.11)$$

が成り立つ。これは、

$$\boxed{T_2, T_3 \text{ の熱源で動くときの吸熱比}} = \frac{\boxed{T_1, T_2 \text{ の熱源で動くときの吸熱比}}}{\boxed{T_1, T_3 \text{ の熱源で動くときの吸熱比}}} \quad (8.12)$$

ということで、 $T_1$  が固定された基準温度とし、 $T_2, T_3$  が変数だと考えて、 $T_1, T$  の熱源で動くときの吸熱比 を関数  $f(T)$  と表現することにすれば、

$$\boxed{T_2, T_3 \text{ の熱源で動くときの吸熱比}} = \frac{f(T_2)}{f(T_3)} \quad (8.13)$$

となる。つまり、吸熱比は温度の関数  $f(T)$  の比で決まらなくてはいけないことを意味する（後で  $f(T) = T$  になることがわかる）。ここまでの Carnot の定理の前半である。

### 8.3.2 理想気体で動かす Carnot サイクル

<具体例>.....

ここまでで考えた Carnot サイクルを、理想気体を使って動かしてみる。

この最大吸熱の比は理想気体では  $\frac{T_{\text{低}}}{T_{\text{高}}}$  になることを示そう。理想気体の場合、温度  $T$  で等温準静的に体積が  $V_0$  から  $V_1$  へと変化した時の吸収する熱が  $NRT \log \left( \frac{V_1}{V_0} \right)$  だというのはすでに計算してあるので、今の場合に当て

はめると  $\begin{cases} Q_{\text{out低}} = NRT_{\text{低}} \log \left( \frac{V_{\text{低大}}}{V_{\text{低小}}} \right) \\ Q_{\text{in高}} = NRT_{\text{高}} \log \left( \frac{V_{\text{高大}}}{V_{\text{高小}}} \right) \end{cases}$  である（ $Q_{\text{out低}}$  の方は放出する熱であることに注意）。以上から、

$$\frac{Q_{\text{out低}}}{Q_{\text{in高}}} = \frac{NRT_{\text{低}} \log \left( \frac{V_{\text{低大}}}{V_{\text{低小}}} \right)}{NRT_{\text{高}} \log \left( \frac{V_{\text{高大}}}{V_{\text{高小}}} \right)} = \frac{T_{\text{低}}}{T_{\text{高}}} \times \underbrace{\frac{\log \left( \frac{V_{\text{低大}}}{V_{\text{低小}}} \right)}{\log \left( \frac{V_{\text{高大}}}{V_{\text{高小}}} \right)}}_1 \quad (8.14)$$

である。この式の  $\times$  の後（ $\underbrace{\quad}_1$  の部分）が実は 1 である。理想気体の断熱準静的操作において成り立つ式  $T^c V = \text{一定}$ （Poisson の関係式）から出る

$\begin{cases} (T_{\text{高}})^c V_{\text{高大}} = (T_{\text{低}})^c V_{\text{低大}} \\ (T_{\text{高}})^c V_{\text{高小}} = (T_{\text{低}})^c V_{\text{低小}} \end{cases}$  の二つの式を辺々割算して、 $\frac{V_{\text{高大}}}{V_{\text{高小}}} = \frac{V_{\text{低大}}}{V_{\text{低小}}}$  となり、

$\log \left( \frac{V_{\text{低大}}}{V_{\text{低小}}} \right) = \log \left( \frac{V_{\text{高大}}}{V_{\text{高小}}} \right)$  となる。これで  $\frac{Q_{\text{out低}}}{Q_{\text{in高}}} = \frac{T_{\text{低}}}{T_{\text{高}}}$  がわかった。

### 8.3.3 熱力学的温度

前節は理想気体の場合であるが、すでに  $\frac{Q_{\text{out低}}}{Q_{\text{in高}}}$  は系がどのような物質でできているかによらず同じ値を取る (Carnot の定理の前半(結果 12)) → p152 が証明されているので、どのような物質でできた系においても、 $\frac{Q_{\text{out低}}}{Q_{\text{in高}}} = \frac{T_{\text{低}}}{T_{\text{高}}}$  であると言える。こうして(結果 13) → p152 が示された ((8.13) の関数  $f(T)$  が  $T$  そのものであった、と言ってもよい)。これを变形した  $\frac{Q_{\text{out低}}}{T_{\text{低}}} = \frac{Q_{\text{in高}}}{T_{\text{高}}}$  という式は次の章で定義するエントロピーという量と関係していて、とても重要である。

【FAQ】理想気体以外では計算してないのに、これで一般的に証明したことになるのですか？

.....

8.2.1 項の計算では、理想気体かどうかに関係ないことだけを使って計算した → p153ので、結果は使っているものが理想気体かどうかによらない。そこで、理想気体の場合をそこに使ってもよい。8.3.2 項では理想気体の場合で具体的に計算したが、この値が全ての系に対して適用される。実際、理想気体ではない物質で計算しても、(当然計算はそれだけ難しくなるが)、ちゃんと  $\frac{T_{\text{低}}}{T_{\text{高}}}$  という結果が出せる (例としては、【演習問題8-2】以降および【演習問題10-4】など) → p167 → p223。

上で吸熱比は物質にかかわらず同じ値だと書いた。誤解して欲しくないのだが、この「物質」には「Kelvin の原理を満たさないような物質」は含まない。つまりは「現実存在している物質ならば」という条件付きである。勝手な内部エネルギーの式と状態方程式を持つ系で Carnot サイクルを回すと、Carnot の定理は満たされない。その例が次の練習問題である。

#### 練習問題

【問い 8-2】 → p119 【演習問題5-1】の気体で Carnot サイクルを回したとして、吸

熱比  $\frac{Q_{\text{out低}}}{Q_{\text{in高}}}$  を計算せよ。結果は特別な場合を除いて  $\frac{T_{\text{低}}}{T_{\text{高}}}$  にはならない。

ヒント → p299 へ 解答 → p307 へ

「理想気体」に準拠して Carnot の定理が証明されたことに対して、「架空の存在である理想気体に物理量の定義を決定されてしまっているのか?」と思って納得しがたい人もいるかもしれない。そういう人はこう考えよう。Carnot の定理の重要部分は前半の「 $\frac{Q_{\text{out低}}}{Q_{\text{in高}}}$  が二つの熱源を決めれば決まる」こと、さ

らにいえば  $\frac{Q_{\text{out低}}}{Q_{\text{in高}}} = \frac{f(T_{\text{低}})}{f(T_{\text{高}})}$  という式 ((8.13) と同じ式) になることにある。  
→ p160

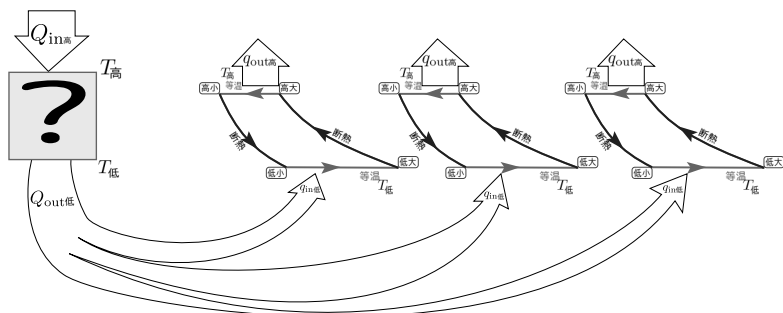
この二つの熱源の「温度」というパラメータは「温度の比が  $\frac{Q_{\text{out低}}}{Q_{\text{in高}}}$  になる」つまり「 $f(T) = T$  になる」ように、たった今決める。

つまり Carnot の定理の後半は定理ではなく、「温度の定義」になっているとも解釈できる。このような温度の決め方を「熱力学的温度」と呼ぶ。温度計で測っている温度は経験温度である。熱力学的温度を定義したらたまたまそれは経験温度と一致していて、結果として理想気体の状態方程式から来る  
→ p93

$T = \frac{PV}{NR}$  とも一致していたのである。

経験温度の原点 (たとえば  $0^{\circ}\text{C}$  または  $0^{\circ}\text{F}$ ) は熱力学的温度の原点  $T = 0$  とはずれている。経験温度の原点には単なる基準 (たとえば  $0^{\circ}\text{C}$  は水の融点) という意味しかないが、熱力学的温度の原点には「超えられない」(熱力学的温度は常に正) という重要な役割がある<sup>†19</sup>。

## 8.4 少し一般的なサイクルの効率



<sup>†19</sup> 統計力学ではまた別の温度の定義があって、その温度の定義は負にもなる。ところが統計力学的温度でも  $T = 0$  が「超えられない壁」なのは同じである。

Carnot サイクル以外の二つの熱源を利用するサイクル<sup>†20</sup>（以下「謎のサイクル」）の場合でも同様の議論を繰り返して上の図のように考えればこの全系がする仕事は  $W = Q_{\text{in高}} - \alpha q_{\text{out高}}$  となる<sup>†21</sup>ので、

$$Q_{\text{in高}} \leq \alpha q_{\text{out高}} \quad (8.15)$$

が言える。「謎のサイクル」は一般に逆操作ができない<sup>†22</sup>から、(8.8)のよ  
→ p157  
 うに、 $Q_{\text{in高}} \geq \alpha q_{\text{out高}}$  を出すことができない。このことから「謎のサイクル」の吸熱比は等号にならず、

$$\frac{Q_{\text{out低}}}{Q_{\text{in高}}} \geq \frac{q_{\text{in低}}}{q_{\text{out高}}} = \frac{T_{\text{低}}}{T_{\text{高}}} \quad (8.16)$$

となる。よって「謎のサイクル」の吸熱比は、Carnot サイクル以上である（Carnot サイクルよりも多めに排熱しないと謎のサイクルは動かない）。以上から、

結果 15: Carnot サイクルは効率が最大

二つの温度 ( $T_{\text{低}}, T_{\text{高}}$ ) の熱源を利用した熱機関の効率は、Carnot サイクルの効率  $1 - \frac{T_{\text{低}}}{T_{\text{高}}}$  を超えることはない。

がわかる。

「謎のサイクル」が「Kelvin の原理」を満たさないような「謎の物質」でできていれば上の結果は成り立たないが、Kelvin の原理を破るような系は見つかってない。誰かが「ぼくの作った最強のサイクル」を持ってきたとしても、Kelvin の原理に反するサイクルを持ってきた限り (8.16) が成立し、そのサイクルは Carnot サイクルに負ける（Carnot サイクルではないサイクルでは効率が悪くなるという例を、【問い 8-4】に示した）。

理想的なエンジンは、与えられる熱を全て仕事にできる（つまり、 $Q_{\text{out低}} = 0$ ）が、それは  $T_{\text{低}} = 0$  でないと有り得ない。しかし、 $T_{\text{低}}$  は 0 にも、負にもなら

<sup>†20</sup> ここで考えるサイクルは熱源を二つしか使用しないという意味でまだまだ一般的なサイクルではない。もっと一般的なサイクルは後で考えよう。  
→ p180

<sup>†21</sup>  $\Delta U = (\text{もらった熱}) - (\text{した仕事})$  で、サイクルなので元に戻ってくるから  $\Delta U = 0$  となり、

$(\text{した仕事}) = (\text{もらった熱})$ 。熱は  $Q_{\text{in高}}$  もらって  $\alpha q_{\text{out高}}$  出す。

<sup>†22</sup> 「謎のサイクル」が逆操作できたとしたら、それは「その謎のサイクルは Carnot サイクルだ」ということである。

ない。こうして「効率の良いエンジンを作ろう」としても「投入した熱の  $\frac{T_{\text{低}}}{T_{\text{高}}}$  倍の部分は常に無駄になるというある意味残念な結果がわかった。

【補足】 ++++++

Carnotの定理から「サイクルに仕事をさせるのに大事なのは温度差の存在である」ことがわかる。そこで水飲み鳥（平和鳥）にもう一度登場してもらおう。

平和鳥が動くのは「濡れたくちばしの温度が下がるから」だった。大事なのは温度差なので、くちばしを冷やすのではなく胴体部を温めても、この鳥は動く。

具体的には右の図のようにして体温で胴体部を温めると、ちゃんと鳥はお辞儀をする（この場合は体温によりおしりの部分の液体が気化することで運動が起こる）。



+++++ 【補足終わり】

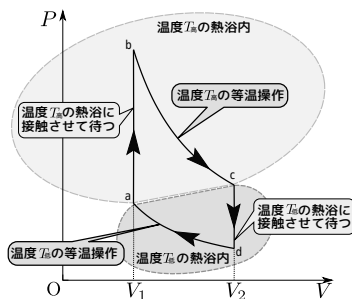
### 練習問題

【問い8-3】 Carnotサイクルを逆に動かすと「外部から仕事をしてやることによって熱を低温部から高温部へ運ぶ」というクーラーの役割をする機関になる。 $\frac{\text{低温部から吸い取れる熱}}{\text{サイクルがされる仕事}}$  というのを「クーラーの効率」（Carnotサイクルの効率とは別の量である）と考えると、この効率はどのような式で表されるか。

ヒント → p299へ 解答 → p308へ

【問い8-4】 Stirlingサイクルと呼ばれるサイクルを考えてみよう。

それは、Carnotサイクルの断熱操作の部分を、「体積を固定して熱浴に接触させて温度が熱浴に等しくなるまで待つ」という操作（右の図の  $a \rightarrow b$  と  $c \rightarrow d$ ）に変えたものである。この場合はその操作の間も系は吸熱（負の吸熱も含む）を行う。このサイクルの効率  $\frac{\text{系のする仕事}}{\text{温度 } T_{\text{高}} \text{ からの吸熱}}$  はどうなるか。理想気体の場合で考えて、Carnotサイクルの場合と比較せよ。



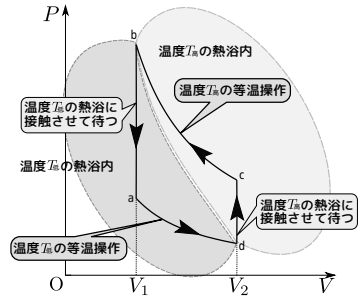
ヒント → p299へ 解答 → p308へ

【問い8-5】 上の【問い8-4】の機関を逆回転<sup>†23</sup>させてクーラーとして使え



るかどうかを考えてみよう。

温度  $T_{\text{低}}$  の熱浴と接触している場所が、上とは違うことに注意しよう<sup>†24</sup>。体積を  $V_1$  という一定値にして行う過程において、上の問い（過程  $a \rightarrow b$ ）では温度  $T_{\text{高}}$  の熱浴に接触させることで温度を上げたが、こちらの場合（過程  $b \rightarrow a$ ）は温度  $T_{\text{低}}$  の熱浴に接触させて温度を下げなくてはならない（体積  $V_2$  に固定する過程も同様）。



- (1) これがクーラーとして機能する（つまり、低温部から熱を奪ってくれる）ための条件は何か？
- (2) このクーラーの効率（【問い 8-3】で定義した量）を求めよ。効率は逆 Carnot サイクルをクーラーに使った場合に比べてよくなるか？

ヒント → p299 へ 解答 → p309 へ

## 8.5 Clausius による熱力学第二法則の表現

熱力学第二法則にはいろいろな表現方法がある。Clausius<sup>†25</sup> による表現が

### 結果 16: Clausius の原理

他に影響を与えることなく、低温の物体から高温の物体に熱の形でエネルギーを移動することはできない。

である。以下で Clausius の原理と Kelvin の原理<sup>要請 5</sup>の同等性を示そう。

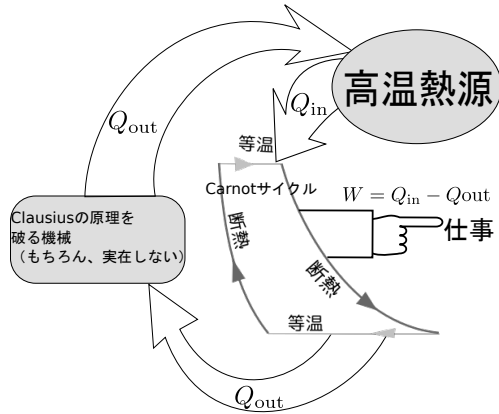
Clausius の原理が成り立たず、低温の物体から高温の物体に熱の形でエネルギーを移すことができたとすると、その「Clausius の原理を破る機械」と Carnot サイクルを組み合わせることで、Carnot サイクルの低温熱源に捨てられる熱  $Q_{\text{out}}$  を高温熱源に戻すことができることになる。

<sup>†23</sup> 「逆回転」ではあるが、厳密な意味で逆の操作ではないことに注意。図に明示したが、それぞれの操作をどの温度の熱浴内で実行するかという条件が違っている。

<sup>†24</sup> 実際にこのような設定でクーラーを作るとしたら、過程  $b \rightarrow a$  で出る熱を過程  $d \rightarrow c$  で（全部は無理にしても）再利用するなどの方策が取られるだろう。この策を使うことで、効率はよくなる。

<sup>†25</sup> Clausius（カタカナ表記は「クラウジウス」）は 19 世紀ドイツの物理学者。「エントロピー」という言葉を作ったのは Clausius である。

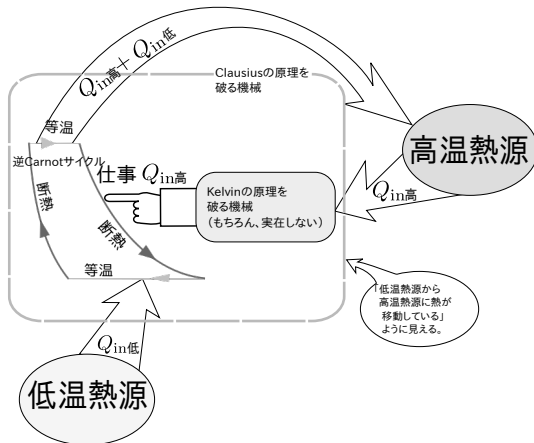
この低温熱源の部分をブラックボックスに入れてしまえば（あるいは8.2.2項の方法で断熱準静的操作に置き換えてしまえば）、<sup>→ p157</sup>「高温熱源から  $Q_{in} - Q_{out}$  の熱をもらって<sup>†26</sup> 全て仕事に変える」マシンのできあがりとなる。これはKelvinの原理を破る（エネルギー保存則は破らない）。



以上は「Clausiusの原理の否定  $\Rightarrow$  Kelvinの原理の否定」だから、「Kelvinの原理  $\Rightarrow$  Clausiusの原理」が示せた。

逆にKelvinの原理が破れていたとすると、高温熱源から熱をもらって全部仕事にすることができる。このような機械が実在していたとしよう。

その機械が高温熱源から  $Q_{in高}$  の熱をもらい、それを仕事にして逆Carnotサイクルを運転する。逆Carnotサイクルは低温熱源から  $Q_{in低}$  をもらって、高温熱源に  $Q_{in高} + Q_{in低}$  の熱を放出する。



まとめると低温熱

源から高温熱源へと  $Q_{in低}$  のエネルギーが熱の形で流れたことになる。

つまりClausiusの原理が破れる。これで「Clausiusの原理  $\Rightarrow$  Kelvinの原理」も示せた。

<sup>†26</sup> 細かいことを言えば、高温熱源から  $Q_{in}$  の熱をもらって、 $Q_{out}$  の熱を返す。

## 8.6 章末演習問題

### ★【演習問題 8-1】

以下のように主張する人に、なぜそれでは「いくらでもエネルギーを取り出せる」ことにならないのかを説明してください。

Carnot サイクルの効率は  $1 - \frac{T_{\text{低}}}{T_{\text{高}}}$  だが、 $T_{\text{低}}$  で熱を捨てているのはもったいない。この排熱をまた別の Carnot サイクルに入れてあげれば、さらに仕事ができるじゃないか。バンザイ、これでエネルギーはいくらでも取り出せる!!

### ★【演習問題 8-2】

van der Waals 状態方程式に従い、内部エネルギーが  $U = cNRT - \frac{aN^2}{V}$  で表される気体<sup>†27</sup>を使って Carnot サイクルを動かした場合の吸熱比がやはり  $\frac{T_{\text{低}}}{T_{\text{高}}}$  であることを示せ。なお、この気体が等温準静的操作で吸収する熱は、【問い 7-1】で求めている。  
→ p143

### ★【演習問題 8-3】

光子気体の場合で同様の計算を行え。光子気体が等温準静的操作で吸収する熱は、【演習問題 7-3】で、断熱準静的操作で一定量は (5.28) で求めている。  
→ p147

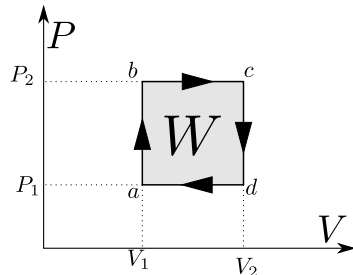
### ★【演習問題 8-4】

【問い 5-3】の系の場合で同様の計算を行え。この系が等温準静的操作で吸収する熱は【演習問題 7-4】で、断熱準静的操作で一定量は【問い 5-3】で求めている。  
→ p147

### ★【演習問題 8-5】

図のような、圧力一定と体積一定の操作で作ったサイクルを考える。

このサイクルは理想気体が使われているとして、効率  $\frac{W}{Q_{\text{in}}}$  を計算せよ。




<sup>†27</sup> p107の脚注†38で書いておいたように、この気体は体積が増えると分子間の引力による位置エネルギーの分  $U$  が大きくなる。

## 第 9 章

# エントロピー

Carnot の定理を使って、いよいよ、「エントロピー」を定義しよう。









### 9.1 エントロピーの定義

 さて、ここで「断熱線が鉛直線になる座標が欲しい」という野望に戻ろう。その「野望」を実現するのが、すぐ後で定義する「エントロピー  $S$ 」<sup>→ p147</sup> という物理量なのだ。 $S$  が状態量となるのに、前章の Carnot の定理が役に立つ。

#### 9.1.1 断熱準静的操作で変化しない物理量

上に書いた野望を実現するには、理想気体の場合なら「断熱準静的操作で  $T^c V = \text{一定}$ 」だから、新しい変数を  $x = T^c V$  にすればよい、と思うかもしれない。しかし  $T^c V = \text{一定}$  は理想気体でのみ成り立つ式である。一般の系で「断熱線上で一定となる量」が見つけれられる保証はあるだろうか？—我々は熱力学の要請だけから「そういう量は見つかる」という保証を得たい<sup>†1</sup>。

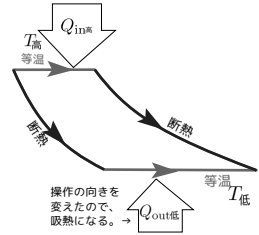
もう一度 Carnot サイクルの図を見よう。今欲しい状態量は、

- (1)  断熱準静  と  断熱準静  で「変化量」が 0。
- (2)  等温準静  での変化量と  等温準静  での変化量が逆符号で絶対値が同じ。

<sup>†1</sup> 理想気体の場合でだけ成り立つ式では満足できない。というか実世界にあるのは理想気体ではないものばかりなのだから、そんな法則は役に立たない。

という二つの条件を満たさなくてはならない。この二つの条件が成り立てば、「サイクルを一周する間の変化量」が0になる<sup>†2</sup>。

たとえばその変化量として熱  $Q$  を使う—のはまずいいアイデアである。というのは  $Q_{\text{in高}}$  と  $Q_{\text{out低}}$  は等しくなく、吸熱が逆符号で同じ大きさにはなっていないから条件 (2) を満たさない。熱  $Q$  を flow (流れ) と考えたのでは、対応する stock を作ることができない。これは  $Q$  が p53 の分類で「(3) 始状態と終状態を決めて、かつ準静的操作であっても、途中経過によって変わる量」にあたるということである。実際、右のように Carnot サイクルの一部の向きを変えて作った二つの操作はともに準静的で始状態と終状態は同じだが、吸熱量は  $Q_{\text{in高}} \neq Q_{\text{out低}}$  で一致しない。



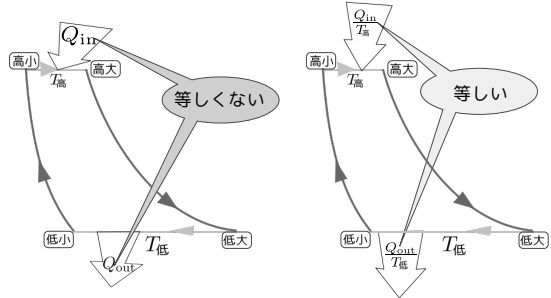
ここでこれらの量の間に他に条件式はなかったっけ?—と思い出す。Carnot の原理により、

$$\frac{Q_{\text{out低}}}{Q_{\text{in高}}} = \frac{T_{\text{低}}}{T_{\text{高}}} \quad (9.1)$$

あるいは、

$$\frac{Q_{\text{out低}}}{T_{\text{低}}} = \frac{Q_{\text{in高}}}{T_{\text{高}}} \quad (9.2)$$

があるから、 $\Delta S = \frac{Q}{T}$



のような変化をする量  $S$  を定義すると、 $\left\{ \begin{array}{cc} \text{高小} & \xrightarrow{\text{等温準静}} \text{高大} \\ \text{低小} & \xrightarrow{\text{等温準静}} \text{低大} \end{array} \right.$  の二つの操作

での  $S$  の変化は逆符号で消し合う。よって、「 $\frac{Q}{T}$  を flow とするような stock」を作れそうだ。そこでこの量を  $T, U, F$  で表してみる。

等温準静的操作での吸熱量 (最大吸熱量) は  $U$  の変化と  $F$  の変化の差 (変化後から変化前を引く) であるから、

$$Q_{\text{in高}} = (U_{\text{高小}} - U_{\text{高小}}) - (F_{\text{高小}} - F_{\text{高小}}) \quad (9.3)$$

となり、 $Q_{\text{out低}}$  の方は放出熱なので変化前から変化後を引いて

$$Q_{\text{out低}} = (U_{\text{低大}} - U_{\text{低小}}) - (F_{\text{低大}} - F_{\text{低小}}) \quad (9.4)$$

<sup>†2</sup> ここで「一周回って戻ってきたら変化量が0になるのは当たり前」と思っはいけない。今はそうなるための条件を確認している最中なのだ。

という式が出る。

### 練習問題

【問い 9-1】 この Carnot サイクルの一周での仕事  $W$  を、 $U$  と  $F$  を使って表せ。結果より、 $W = Q_{\text{in高}} - Q_{\text{out低}}$  を確認せよ。 ヒント → p299 へ 解答 → p309 へ

(9.3) と (9.4) を、状態量の引き算になるように順番を変えると、  
→ p169 → p169

$$Q_{\text{in高}} = (U_{\text{高大}} - F_{\text{高大}}) - (U_{\text{高小}} - F_{\text{高小}}) \quad (9.5)$$

$$Q_{\text{out低}} = (U_{\text{低大}} - F_{\text{低大}}) - (U_{\text{低小}} - F_{\text{低小}}) \quad (9.6)$$

となる。(9.2) に代入すれば、  
→ p169

$$\frac{(U_{\text{低大}} - F_{\text{低大}}) - (U_{\text{低小}} - F_{\text{低小}})}{T_{\text{低}}} = \frac{(U_{\text{高大}} - F_{\text{高大}}) - (U_{\text{高小}} - F_{\text{高小}})}{T_{\text{高}}} \quad (9.7)$$

となる。この式は  $\boxed{\text{低小}} \xrightarrow{\text{等温準静}} \boxed{\text{低大}}$  と  $\boxed{\text{高小}} \xrightarrow{\text{等温準静}} \boxed{\text{高大}}$  で  $\frac{U-F}{T}$  という量の変化が等しいことを意味している。条件 (2) は満たされた。条件 (1) は、9.1.3 項で満たされることになる。  
→ p172

## 9.1.2 エントロピーを定義する

### エントロピーの定義

新しい状態量を以下で定義する。

$$S = \frac{U - F}{T} \quad (9.8)$$

ただし、この量は断熱準静的操作では変化しないようにする。

この新しい状態量<sup>†3</sup>を「エントロピー (entropy)」<sup>†4</sup>と名付け、「断熱準静的操作（上の例では  $\boxed{\text{高大}} \rightarrow \boxed{\text{低大}}$  と  $\boxed{\text{低小}} \rightarrow \boxed{\text{高小}}$ ）において変化しない量」あるいは「グラフの断熱線上で一定となる量」となるように ( $S_{\text{低大}} = S_{\text{高大}}, S_{\text{低小}} = S_{\text{高小}}$  となるように) 定義する。こう置いたことで、決まっていた  $F$  の温度依存性、つまりは  $F_{\text{低大}} - F_{\text{高大}}$  と  $F_{\text{低小}} - F_{\text{高小}}$  を決めることができる。

<sup>†3</sup> 「ただし」以下の部分が実現できるまでは、「新しい状態量の候補」と言うべきであろう。

<sup>†4</sup> 語源はギリシャ語で、en-が「中に」、trope が「変化」を意味する。Clausius による命名。

エネルギーが「摩擦などの非保存力が働かない場合に保存する stock」になるように定義した（人間が作った）物理量であると同様に、エントロピーは「断熱準静的操作では保存する状態量」となるように定義した（そうなるように作った）物理量である。状態量であるためには、任意の操作を行って元の状態にもどってきたときに同じ値に復帰しなくてはならない（これは「積分可能条件を満たす」と一言で表現することもできる）。エントロピーがそのように定義できることを確認していこう。

$\frac{U-F}{T}$  という量を  $S$  とすれば、

$$\underbrace{S_{\text{低大}} - S_{\text{低小}}}_{\substack{\text{低大} \rightarrow \text{低小} \\ \text{における } S \text{ の減少量}}} = \underbrace{S_{\text{高大}} - S_{\text{高小}}}_{\substack{\text{高小} \rightarrow \text{高大} \\ \text{における } S \text{ の増加量}}} \quad (9.9)$$

という式が出てくる<sup>†5</sup>。よってグラフの横軸を  $S$  にするのなら、上の辺と下の辺の長さが等しくなる（図を参照）。順番を少し入れ替えると

$$\underbrace{S_{\text{低大}} - S_{\text{高大}}}_{\substack{\text{高大} \rightarrow \text{低大} \\ \text{における } S \text{ の増加量}}} = \underbrace{S_{\text{低小}} - S_{\text{高小}}}_{\substack{\text{低小} \rightarrow \text{高小} \\ \text{における } S \text{ の減少量}}} \quad (9.10)$$

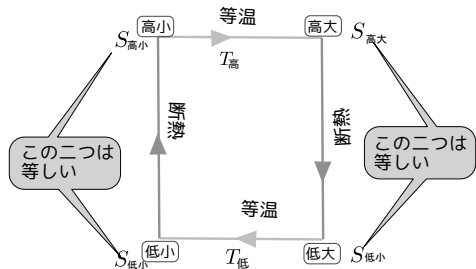
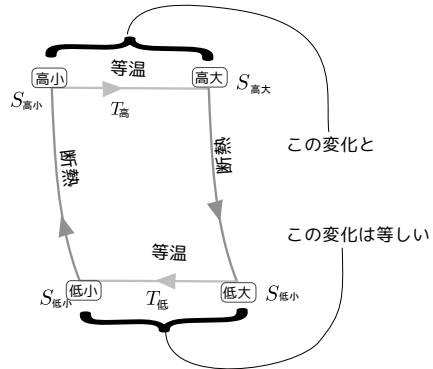
であるが、 $S$  は断熱準静的操作で変化しないと定義（p168 に書いた条件 (1)）しているのだから、左辺も右辺も 0 であるべきである。

この式の左辺も右辺も 0 になるならばこの過程を表す線が  $S$ - $T$  グラフ上の鉛直線になる（グラフが右のような長方形になる）。

そんなうまいことができるのか？—というと、でき

る。なぜなら、Helmholtz 自由エネルギー  $F$  を定義したときに、温度が変化したときにどう変化するかについてはまだ決めていなかったからである。

別の言い方をすれば、 $F$  は一本の「等温線」の上では値が（正確には、等温線に沿って動くときにどう値が変化するかは）決まっているが、違う等温



<sup>†5</sup> 増加と減少の違いに注意。

線に移動したときにどう変化するか（たとえば、断熱線に沿って動いたときにはどう変化するのか??）は「まだ」決めていない。

よって、 $F$  の定義を調節することで、 $S_{\text{低大}} = S_{\text{高小}}, S_{\text{低小}} = S_{\text{高小}}$  にすることができる。

### 9.1.3 $F$ の温度依存性を決定する

「 $S$  は断熱準静的操作で不変な量である」が成り立つように  $F$  の  $T$  依存性を決めることができることを、まず理想気体の例で確認しよう。

<具体例> .....

理想気体の場合で、断熱操作で  $\frac{U-F}{T}$  が変化しないように  $F$  を調整してみよう。ここまででわかっていた理想気体の場合の内部エネルギーと Helmholtz 自由エネルギーは、

$$U(T; V, N) = cNR T, \quad (9.11)$$

$$F[T; V, N] = -NRT \log\left(\frac{V}{N}\right) + Nf(T) \quad (9.12)$$

である。これから、

$$S(T; V, N) = \frac{U-F}{T} = cNR + NR \log\left(\frac{V}{N}\right) - N \frac{f(T)}{T} \quad (9.13)$$

である。理想気体の断熱準静的操作では  $T^c V$  が一定だったから、この式に  $V$  が  $T^c V$  という組み合わせで現れるようにすればよい。そのためには、

$$\frac{f(T)}{T} = -R \log(T^c) + \text{定数} \quad \text{となればよい。よって}$$

$$S(T; V, N) = cNR + NR \log\left(\frac{T^c V}{N}\right) - N \times \text{定数} \quad (9.14)$$

となる<sup>16</sup>。最後まで未知のまま残った「定数」は  $T; V, N$  の全てに依存しない。第1項の  $cNR$  と  $N \times \text{定数}$  をまとめて  $Ns_0$  と書くことにして ( $s_0 = cR - \text{定数}$ )

$$S(T; V, N) = NR \log\left(\frac{T^c V}{N}\right) + Ns_0 \quad (9.15)$$



と書くことにしよう。これで  $f(T) = -RT \log(T^c) - s_0 T + cRT$  と決まったことになる。

積分定数にあたる  $s_0$  はエントロピーの基準を決める式（初期条件または境界条件）を用いて決めるべきだが、その手段は今のところない（単純に  $s_0 = 0$  にしてもよい）。

$s_0$  を使わずエントロピーの基準を「 $T = T_0, V = V_0, N = N_0$  で  $S = 0$ 」と基準を決めるのであれば、この式は

$$S(T; V, N) = NR \log \left( \frac{T^c V N_0}{(T_0)^c V_0 N} \right) \quad (9.16)$$

となる。もし、「 $S$  は正であって欲しい」と思うなら、 $T_0$  や  $V_0$  を十分小さく取ればよい。

以下では  $\xi = \frac{(T_0)^c V_0}{N_0}$ （あるいは  $s_0 = R \log \left( \frac{1}{\xi} \right)$ ）と置いて<sup>†7</sup>、

$$S(T; V, N) = NR \log \left( \frac{T^c V}{\xi N} \right) \quad (9.17)$$

とまとめておくことにする<sup>†8</sup>（ $s_0 = 0$  が  $\xi = 1$  に対応する）。こうして

理想気体の  $S, U, F$

$$S(T; V, N) = NR \log \left( \frac{T^c V}{\xi N} \right) \quad (9.18)$$

$$U(T; V, N) = cNRT \quad (9.19)$$

$$F[T; V, N] = cNRT - NRT \log \left( \frac{T^c V}{\xi N} \right) \quad (9.20)$$

となった<sup>†9</sup>。

<sup>†7</sup>  $s_0$  も  $\xi$  も一種の積分定数である。煩雑になるので  $s_0$  や  $\xi$  は無視されていることが多い。

<sup>†8</sup>  $\log$  の引数に次元のあることが気持ち悪いという人は  $\xi$  が  $\frac{T^c V}{N}$  と同じ次元を持っていると思えばよい。もっとも気持ち悪くなる必要はない。その理由はA.1 節に書いた。

<sup>†9</sup> p117 で「断熱線を等高線と考えたときの山の高さに対応する量」として  $\log \left( T^{\frac{3}{2}} V \right)$  を考えたが、そこで  $\log$  を取った理由がここで明らかになった。先立って  $F$  の  $V$  依存性が  $-NRT \log V$  であることが最大仕事の形から決まっていたことから来ている。

【FAQ】等温準静的操作でしか定義されていなかったはずの  $F$  に、いったいどこから温度依存性が生まれたのですか？

.....

この節で行ったのは  $F$  の定義にもう一つ、

エントロピー  $S = \frac{U - F}{T}$  が断熱準静操作で変化しないこと

を付け加えるということだった。これが加わったことで  $F$  が温度変化に対してどのように変化していくかが決まった。この結果、この後導く (9.27) という微分方程式を満たさなくてはいけなくなったのである。  
→ p176

理想気体に限らない一般的な系ではどのようにすればよいかを見ていこう。そのために断熱準静的操作において  $dS = 0$  となることを式で表現する。微分がしやすいように  $TS = U - F$  と変形してから

$$dT S + T dS = dU - dF \quad (9.21)$$

と微分する（ここまでは一般的な式である）。断熱準静的操作では、 $dS = 0$  と  $dU = -P dV$  が成り立つから、

$$\text{断熱準静的操作では } dT S = -P dV - dF \quad (9.22)$$

すなわち、断熱準静的操作では  $dF = -S dT - P dV$  がわかる。一方、

等温準静的操作では、 $dF = -P dV$  はすでにわかっている。

以上の二つは等温または断熱という「特定の準静的操作」の話であったが、任意の方向への準静的操作に関する式として、

$F$  の全微分

$$dF = -S dT - P dV \quad (\text{ただし、} N \text{ の変化はないものとする}) \quad (9.23)$$

が成り立つようにできれば両方が成り立つ（等温準静的操作なら  $dT = 0$  であるから  $dF = -P dV$  になる）。なお、 $N$  が変化する場合については11.1節で説明する。  
→ p225

上の (9.23) と  $dF = \left( \frac{\partial F[T; V, N]}{\partial T} \right)_{V, N} dT + \left( \frac{\partial F[T; V, N]}{\partial V} \right)_{T, N} dV$  を見比

べることで、すでに知っていた  $\left( \frac{\partial F[T; V, N]}{\partial V} \right)_{T, N} = -P(T; V, N)$  とともに、

$\left( \frac{\partial F[T; V, N]}{\partial T} \right)_{V, N} = -S(T; V, N)$  が読み取れる。→ p125 6.2.1 項の段階では決まってい

なかった  $\left( \frac{\partial F[T; V, N]}{\partial T} \right)_{V, N}$  が、ここで  $-S$  という値を持つと決まった。→ p125 6.2.1 項の最後のグラフで「高温の線の方が下に来るのが正しい」とだけ予告しておいたが、これは  $S > 0$  である場合を想定していた。

### 練習問題

【問い 9-2】 上では、断熱準静的操作では  $S = \frac{U - F}{T}$  が一定となる ( $dS = 0$  となる) ことから断熱準静的操作をしたときの  $dF$  の形を決めた。

同様に、等温準静的操作では  $dF = -P dV$  が成り立ち、温度  $T = \frac{U - F}{S}$  が変化しないことから、等温準静的操作における  $dU$  を求めよ。

解答 → p309へ

【問い 9-3】 (9.23) から  $F$  を  $T; V, N$  の関数とみたとき、→ p174

$$\left( \frac{\partial F[T; V, N]}{\partial T} \right)_{V, N} = -S(T; V, N) = \frac{F[T; V, N] - U(T; V, N)}{T} \quad (9.24)$$

であることが言えた。独立変数を  $S, V, N$  にして、 $T$  と  $U$  は  $S, V, N$  の関数と考える ( $F$  は  $T; V, N$  の関数だが  $T$  が  $S, V, N$  の関数と考える) と、 $TS = U - F$  という式は

$$T(S, V, N)S = U[S, V, N] - F[T(S, V, N); V, N] \quad (9.25)$$

と書くことができる<sup>†10</sup>。この式を  $S, N$  を一定として  $V$  で微分することで (9.24) を導け。

ヒント → p299へ 解答 → p310へ

(9.24) を少し変形すると

$$F[T; V, N] - T \frac{\partial}{\partial T} F[T; V, N] = U(T; V, N) \quad (9.26)$$

<sup>†10</sup>  $U[S, V, N]$  の括弧が  $\square$  である理由は後で説明する (p125 の脚注 †6 も参照せよ)。→ p198

という  $F[T; V, N]$  の温度依存性を示す微分方程式ができあがる。これが成り立つように  $F$  の  $T$  依存性を決定すればよい。この式は

$$-T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{F[T; V, N]}{T} \right) = U(T; V, N) \quad (9.27)$$

と変形することができる<sup>†11</sup>。この式は後で出てくるもう一つの式と併せて  
→ p252  
 「Gibbs-Helmholtz の式」と呼ばれている。

この微分方程式の右辺にある  $U(T; V, N)$  は全ての  $T; V$  の取り得る領域について定義されているから、これを解いて  $F$  を（そしてもちろん、 $S$  も）定めることができる<sup>†12</sup>。

以上から、我々が  $F$  を決定するまでの手順をまとめておくと、

——  $U, F$  を決定する手順 ——

- (1) さまざまな温度変化と体積変化を起こす断熱操作の実験をして、 $U(T; V, N)$  を定める。
- (2) さまざまな温度で、体積変化を起こす等温準静的操作の実験をして、 $F[T; V, N]$  を定める。 $N$  依存性は  $F$  が示量性を持つこと（あるいは Euler の関係式）から定める。ただし、この段階では  $T$  依存性は完全には決められない。  
→ p50
- (3)  $S(T; V, N) = \frac{U(T; V, N) - F[T; V, N]}{T}$  が断熱準静操作での不変量となるように、 $F[T; V, N]$  の  $T$  依存性を定める。

となる。(1) と (2) は実験（あるいは何らかのモデルを作って計算する場合もある）からであるが、この段階では  $F$  が  $T$  の依存性が固定されていない状態なので、(3) で  $F$  を完全に決定することになる。

(2) で行う計算は具体的には、実験で測定した（あるいは状態方程式をすでに得ているなら状態方程式から求めた）圧力  $P(T; V, N)$  を微分方程式

$$\left( \frac{\partial F[T; V, N]}{\partial V} \right)_{T; N} = -P(T; V, N)$$

に入れてその微分方程式を解くということ

<sup>†11</sup> 任意の微分可能な関数  $f(x)$  に対し  $\frac{d}{dx} \left( \frac{f(x)}{x} \right) = -\frac{f(x)}{x^2} + \frac{f'(x)}{x}$  であることから導ける。

<sup>†12</sup> ただし、 $F$  に  $T \times (\text{定数})$  の形の式が含まれていたとしたら、この（定数）はこの微分方程式からは決定できない。これは  $S$  の定数部分が決まらないということ。

とである。

(3) で行う計算は結局のところ、「(9.27)という微分方程式を解いて、  
 $F[T; V, N]$  の  $T$  依存性を固定する」ということになる。  
→ p176

<具体例>.....

理想気体の場合で、まだ  $F[T; V, N] = -NRT \log \left( \frac{V}{N} \right) + Nf(T)$  までしか  
 わかってなかったところに戻って、微分方程式(9.27)を解いてみよう。代  
→ p176  
 入すると、

$$\begin{aligned}
 -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{-NRT \log \left( \frac{V}{N} \right) + Nf(T)}{T} \right) &= cNRT && \left. \begin{array}{l} \text{（両辺を } -T^2 \text{ で割る）} \\ \text{（両辺を } N \text{ で割る）} \end{array} \right\} \\
 \frac{\partial}{\partial T} \left( -NR \log \left( \frac{V}{N} \right) + \frac{Nf(T)}{T} \right) &= -\frac{cNR}{T} \\
 \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{f(T)}{T} \right) &= -\frac{cR}{T}
 \end{aligned}
 \tag{9.28}$$

となる（残っている変数は  $T$  しかないので、これは常微分方程式である）。

両辺を積分すれば、積分定数を  $C$  として

$$\begin{aligned}
 \frac{f(T)}{T} &= -cR \log T + C && \left. \begin{array}{l} \text{（} c \log T = \log(T^c) \text{としつつ} \\ \text{両辺に } T \text{ を掛ける} \end{array} \right\} \\
 f(T) &= -RT \log(T^c) + CT
 \end{aligned}
 \tag{9.29}$$

となり、これで  $F$  が

$$\begin{aligned}
 F[T; V, N] &= -NRT \log \left( \frac{V}{N} \right) - NRT \log(T^c) + NCT \\
 &= -NRT \log \left( \frac{T^c V}{N} \right) + NCT
 \end{aligned}
 \tag{9.30}$$

と決まった。今解いた微分方程式は(9.27)なので、 $\frac{F}{T}$  の定数部分、すなわ  
→ p176  
 ち  $F$  の  $T$  に関して 1 次の部分は決まらない。 $C = -s_0 + cR$  と置き直せば  
 (9.15)と、 $C = R \log \xi + cR$  と置き直せば(9.17)と同じ結果になる（微分方  
→ p172 → p173  
 程式なので、積分定数の調整は必要）。

## 練習問題

【問い 9-4】 van der Waals 気体の Helmholtz 自由エネルギー(6.11)において、  
 まだ決まっていなかった未知関数  $f(T)$  を求めよ。 → p130  
 ヒント → p300 へ 解答 → p310 へ

【問い 9-5】 光子気体の Helmholtz 自由エネルギーの式(6.12)は、 $f(T)$  がなく  
 ても Gibbs-Helmholtz の式(9.27)を満たしていることを確認せよ。 → p131  
 解答 → p311 へ

【問い 9-6】 前々問と前問の結果から、van der Waals 気体と光子気体のエン  
 トロピーを計算せよ。 → p176  
 解答 → p311 へ

$F, U, T$  の関係から  $F = U - TS$  という式を作りこれを全微分すれば、

$$\begin{aligned} \overbrace{-S dT - P dV}^{dF} &= dU - \overbrace{(dT S + T dS)}^{d(TS)} \\ -S dT - P dV &= dU - S dT - T dS \\ T dS - P dV &= dU \end{aligned} \quad (9.31)$$

と  $U$  の全微分が決まる<sup>†13</sup>。この式はすでに【問い 9-2】の解答で求めていた。  
→ p175      → p309

この式から

$$\left( \frac{\partial U[S, V, N]}{\partial S} \right)_{V, N} = T(S, V, N), \quad \left( \frac{\partial U[S, V, N]}{\partial V} \right)_{S, N} = -P(S, V, N) \quad (9.32)$$

がわかる。

この結果は、断熱準静的操作では、 $dU = -P dV$  を含む式にちゃんとなっている（断熱準静的操作では  $dS = 0$  になるようにしたことに注意）。この式は  $U$  の全微分の式でもあるが、同時に熱力学第一法則を表す式でもあり、以下のように書くことができる。

## 結果 17: 準静的操作での熱力学第一法則

$$\overbrace{dU}^{\text{内部エネルギーの変化}} = \overbrace{T dS}^{\text{もらった熱}} - \overbrace{P dV}^{\text{した仕事}} + \overbrace{\mu dN}^{\text{物質の流入}} \quad (9.33)$$

「物質の流入」の部分は、後で説明する。


仕事も熱も、エネルギーという stock に対する流量 flow であるには違いない。仕事が体積  $V$  などの「見える」変数<sup>†14</sup>の変化  $dV$  に比例するエネルギー

<sup>†13</sup> ここで、5.5.2 項で考えた  $S$  と  $\beta$  の正体がエントロピー  $S$  と温度  $T$  であったことが判明した。  
→ p118

<sup>†14</sup> 考えている系によっては、変化するのは体積ではない変数である可能性もある。

の flow であるのに対し、熱はエントロピーという見えにくい変数の変化  $dS$  に比例するエネルギーの flow であると言える。 $dV$  の係数が圧力（にマイナス符号をつけたもの）であるのに対し、 $dS$  の係数が温度である。こうして熱と仕事という二種類の flow が（示強変数である係数） $\times$ （示量変数の変化）という統一した表現になった。

#### 9.1.4 積分分母としての温度 ++++++ 【補足】

 等温準静的操作のときの熱の定義の微分形  $dU = dQ - P dV$  → p142 に戻って（つまり「まだエントロピーを定義してなかったとき」に戻って）ここでやったことを整理してみる。

$$dQ = dU + P dV \quad (9.34)$$

という量（このような形の微小量を Pfaff 形式と呼ぶ）は積分可能ではない。→ p290「積分可能」とは「この微小量をどのような周回積分路で積分しても 0 になる」ことである<sup>†15</sup>。ここで「積分する」という操作ができるということは「途中も全て平衡状態である」と考えていることなので、変化は準静的なものに限られている。微小な Carnot サイクルを取って計算してみれば、 $\oint dQ \neq 0$  である<sup>†16</sup>ことをすでに知っている（ $Q_{\text{in高}} \neq Q_{\text{out低}}$ ）。

しかし、Carnot の定理から、 $\oint \frac{1}{T} dQ = 0$ <sup>†17</sup>（ $dQ$  を  $T$  で割っておけば周回積分の値が 0 になること）、すなわち

$$dS = \frac{1}{T} dQ = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV \quad (9.35)$$

が積分可能であることも知っているのである<sup>†18</sup>。このような「これで割ることで Pfaff 形式が積分可能になる量」を「積分分母」と呼ぶ（付録の A.5.2 項を参照）。温度  $T$  が  $dQ$  に対する積分分母になっている。→ p293

というより、そうなるように  $S$  という量を定義し、 $F$  の  $T$  依存性を調整したわけである。

<sup>†15</sup> もしも (9.34) が積分可能なら、 $Q(U, V, N)$  のような「 $U, V, N$  の関数である状態量」を作ることができるが、それはできない。

<sup>†16</sup> これは、 $dU$  が積分可能だが  $P dV$  はそうではないことから明らかである。

<sup>†17</sup>  $T$  はこの積分の間に変化しているのだから、 $\oint \frac{1}{T} dQ \neq \frac{1}{T} \oint dQ$  であることに注意。

<sup>†18</sup> これはつまり、状態量  $S(U, V, N)$  を作ることができるということ。なお、 $U$  は  $T, V, N$  の関数だから、 $S(U, V, N)$  ができれば  $S(T, V, N)$  も作ることができる。

## 練習問題

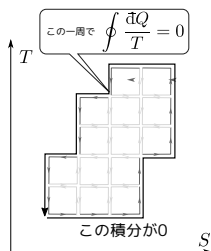
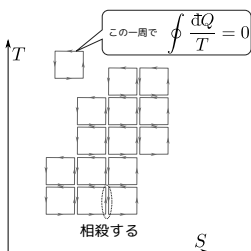
【問い 9-7】理想気体、van der Waals 気体、光子気体のそれぞれの場合、 $dU + P dV$  では積分可能条件を満たしてないこと、(9.35) ならば積分可能条件を満たしていることを具体的に確認せよ。

解答 → p311 へ

## 9.1.5 Clausius の不等式

$\frac{1}{T} dQ = dS$  としてエントロピー  $S$  を定義すれば、式  $dU = T dS - P dV$  を出すことができる。

任意の経路は右の図に示したように微小な Carnot



サイクルの合成で作られるので  $\oint \frac{dQ}{T} = 0$  が任意の経路で成立する。上のグラフは  $S$ - $T$  を軸にして書いたので Carnot サイクルが長方形で表現されている。この部品であるサイクルの合成のうち一部を Carnot サイクルではない（可逆でない）サイクルに変えたとする。その部分に対しては  $\oint \frac{dQ}{T} < 0$  が成立する<sup>†19</sup>ことになる。

よって、以下の「Clausius の不等式」が成り立つ。

## 結果 18: Clausius の不等式

一般的なサイクルにおける吸熱  $dQ$  に関して<sup>†20</sup>

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0 \quad (9.36)$$

である。等号成立は、全ての操作が準静的である場合に限る。

<sup>†19</sup> Carnot サイクルと同じ経路をたどるが準静的でないサイクルを考えると、 $\frac{Q_{\text{out低}}}{Q_{\text{in高}}}$  が  $\frac{T_{\text{低}}}{T_{\text{高}}}$  より大

きい。つまり  $\frac{Q_{\text{out低}}}{T_{\text{低}}} > \frac{Q_{\text{in高}}}{T_{\text{高}}}$  となる。このとき  $\oint \frac{dQ}{T}$  という積分において、吸熱側（ $dQ$  が正である側）の寄与の方が小さくなり、積分結果が負になる。

<sup>†20</sup> 安易に  $dQ = T dS$  という書き直しをしないように。この式が成立するのは準静的な場合だけで

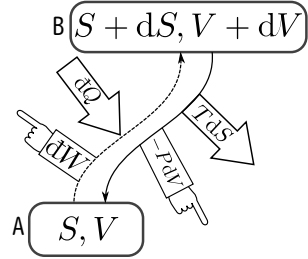


一般的なサイクルの例として、状態 A  $[S, V]$  と状態 B  $[S + dS, V + dV]$  を行き来するサイクルを考える。まず準静的とは限らない操作で、 $dQ$  の熱を吸収すると同時に  $dW$  の仕事をしつつ、状態 A から状態 B に変化させる。次に準静的操作で状態 A に戻る。このとき系は  $T dS$  の熱を放出しつつ、 $-P dV$  の仕事をする。

このサイクルに対して Clausius の不等式を使うと、 $\frac{dQ}{T} - dS \leq 0$  となる。一般的操作では  $T dS \geq dQ$  であることがわかる。よって、 $T dS$  は「最大吸熱」となる。

「吸熱」という言葉で表現しているが、これは  $dQ > 0$  または  $dS > 0$  に限るとい

う意味ではない。 $T dS \geq dQ$  は  $\begin{cases} dS > 0 \text{ ならば } |T dS| \geq |dQ| \\ dS < 0 \text{ ならば } |T dS| \leq |dQ| \end{cases}$  となって、負の量どうしの不等式としても成り立つ。



### 練習問題

【問い 9-8】 上で考えた二つの状態 A と B の内部エネルギーの差

準静的操作では  $dU = T dS - P dV$

準静的と限らない一般の操作では、 $dU = dQ - dW$

である。このこと

から、 $dW \leq P dV$  を示せ。これは A から A に戻るサイクルのする仕事は 0 以下であることを示している。

解答 → p312 へ

## 9.2 エントロピーと熱力学第二法則

### 9.2.1 エントロピーの性質

ここまでで  $S = \frac{U - F}{T}$  という式でエントロピーを定義できた。このエントロピーは「断熱準静的操作では変わらない」という重要な性質を持つように定義されている。その他の性質について考えていこう。

$S$  が示量変数で相加性を持つことは、 $U, F$  が示量的で相加的である ( $T$  は示強変数) ことを考えるとわかる。

ある。そして、Clausius の不等式は準静的でなくても成立する。

次に大事な性質として、以下のことも言える。

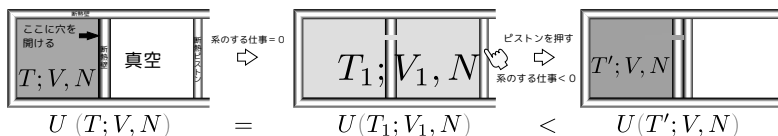
結果 19: エントロピーは温度の増加関数

示量変数（体積  $V$  など）を固定すると、 $T < T'$  を満たす任意の  $T, T'$  に対して

$$S(T; \{V\}, \{N\}) < S(T'; \{V\}, \{N\}) \quad (9.37)$$

が成り立つ。よって  $\left( \frac{\partial S(T, \{V\}, \{N\})}{\partial T} \right)_{\{V\}, \{N\}} > 0$  である。

エントロピーの温度変化を、p101 で考えた図（下に再掲）



のような操作について考えてみよう。第二段階の変化においてピストンは準静的に押されているので、 $S(T_1; V_1, N) = S(T'; V, N)$  である。第一段階と第二段階を合わせると体積一定で温度が上がるという不可逆な操作だから、 $S(T; V, N) < S(T'; V, N)$  である。まとめてこの三つの状態のエントロピーの大小関係は

$$S(T; V, N) < S(T_1; V_1, N) = S(T'; V, N) \quad (9.38)$$

となる。これから、 $S$  が  $T$  の増加関数であることがわかる。

上の操作において、「 $U$  が保存する過程」と「 $S$  が保存する過程」は一致しないことに注意せよ。

(9.32) で求めた  $\left( \frac{\partial U[S, V, N]}{\partial S} \right)_{V, N} = T(S, V, N)$  からエントロピー  $S$  の変化

と内部エネルギー  $U$  の変化は同符号であること（ $U$  が増えると  $S$  が増え  $U$  が減れば  $S$  も減る）がわかる（【演習問題9-1】も参照せよ）。これにより、

Planck の原理 (結果 1) を以下のように書き換えることができる。

→ p85

結果 20: 示量変数を変えない断熱操作でエントロピーは減らせない

他の示量変数を変えずにエントロピーを減らす断熱操作は存在しない。

すなわち、 $(T; \{V\}, \{N\}) \xrightarrow{\text{断熱}} (T'; \{V\}, \{N\})$  という操作が行われたならば、常に  $S(T; \{V\}, \{N\}) \leq S(T'; \{V\}, \{N\})$  (操作が準静的である場合のみ、等号が成り立つ) である。

### 9.2.2 エントロピー増大の法則

(結果 20) の「示量変数を変えずに」という条件はなくてもよく、以下の「エントロピー増大の法則」が一般的に成り立つ。

結果 21: エントロピー増大の法則としての熱力学第二法則

周囲から断熱された系のエントロピーはいかなる操作を行っても減少することはない。

この表現は断熱操作に関するものであるという点で Planck の原理 (結果 1) に近いが、もちろん他の熱力学第二法則の表現と等価である<sup>†21</sup>。

→ p85

(結果 20) から (結果 21) を示そう。もしもエントロピーを減らす操作

$$\begin{array}{ccc} (T; \{V\}, \{N\}) & \xrightarrow{\text{断熱}} & (T'; \{V'\}, \{N\}) \\ S(T; \{V\}, \{N\}) & > & S(T'; \{V'\}, \{N\}) \end{array} \quad (9.39)$$

が存在していたとすると、断熱準静的操作を使って体積を  $\{V\}$  に戻せば、

$$\begin{array}{ccccc} (T; \{V\}, \{N\}) & \xrightarrow{\text{断熱}} & (T'; \{V'\}, \{N\}) & \xrightarrow{\text{断熱準静}} & (T''; \{V\}, \{N\}) \\ S(T; \{V\}, \{N\}) & > & S(T'; \{V'\}, \{N\}) & = & S(T''; \{V\}, \{N\}) \end{array} \quad (9.40)$$

が実現してしまい、(結果 20) に反する。これで「温度が一つである系」に対して (結果 21) が示せた (温度が複数である場合については次項で考える)。

<sup>†21</sup> Planck の原理や Kelvin の原理には「示量変数を元に戻す (サイクル)」という条件が付いていたが、この表現にはそんな条件はない。

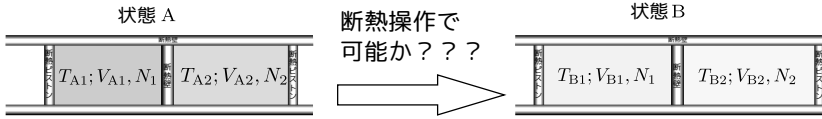
エントロピー増大の法則は「**任意の**断熱操作に対するものだということ」を強調しておこう。外部から仕事をするような操作であっても、エントロピーを小さくすることはできない。

5.4.2項で、断熱操作で行ける場所と行けない場所があり、その境界が「断熱準静的操作で行ける場所」になるという話をした（さらに5.5.2項でその「行ける場所」を分類する新しい変数を考えた）。エントロピーがまさに「断熱操作で行ける場所  $dS \geq 0$ 」と「行けない場所  $dS < 0$ 」を分類する変数になっている（境界は「断熱準静的操作で行ける場所  $dS = 0$ 」）。

「エントロピーは減らせない（増大する）」と言われると「がんばればなんとかありませんか?」という気分になる人が多いが、その「がんばる」の意味が「外部から仕事をする」という意味なら、「がんばっても無駄だ」というのが答えである。この点を誤解して「エネルギーを消費すればエントロピーを減らせる」と考えている人は多い。同様に「クーラーは電力を使って仕事をしているから室内を冷却する（エントロピーを減らす）ことができる」と単純に考えている人がいるが、仕事を行っても仕事をされた系のエントロピーは決して減らない。仕事を行うことにより、「系の一部のエントロピーを下げ、かつトータルのエントロピーが減少しないようにする」ことは可能である。クーラーが行っているのは「室内のエントロピーを下げ、室外のエントロピーをそれ以上に上げる」ことなのだ。

### 9.2.3 温度が違う区画を持つ系のエントロピー増大の法則

クーラーの例を出したので、系が二つの領域（上の例では「室内」と「室外」）に分かれていて別の温度になっている場合のエントロピーの増大則について確認しておく。下の図のように、二つの区画があり区画間を断熱壁で仕切られている系が、ある状態  $A(T_{A1}; V_{A1}, N_1)(T_{A2}; V_{A2}, N_2)$  から別の状態  $B(T_{B1}; V_{B1}, N_1)(T_{B2}; V_{B2}, N_2)$  に断熱操作で変化できるかどうかを考えてみる。エントロピー  $S$ 、内部エネルギー  $U$ 、Helmholtz 自由エネルギー  $F$  は相加性を持っているからこのような区画を持つ系全体は、各々の区画のそれらの和である  $S, U, F$  を持っている。



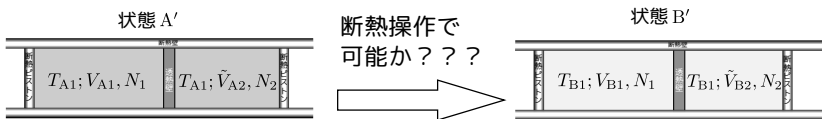
温度が一つ  $(T_A; (V_{A1}, N_1)(V_{A2}, N_2))$  と  $(T_B; (V_{B1}, N_1)(V_{B2}, N_2))$  ならば、すでに説明した通り、 $S(T_A; (V_{A1}, N_1)(V_{A2}, N_2)) \leq S(T_B; (V_{B1}, N_1)(V_{B2}, N_2))$  のときに  $A \xrightarrow{\text{断熱}} B$  が可能である。

温度を一つにするために、右の図のように、右側の系が左側と同じ温度になるように断熱準静的操作を行い（図には A だけを描いたが B の方も同様の操作を行う）、

$(T_{A1}; V_{A1}, N_1)(T_{A1}; \tilde{V}_{A2}, N_2)$  と  $(T_{B1}; V_{B1}, N_1)(T_{B1}; \tilde{V}_{B2}, N_2)$  にする。

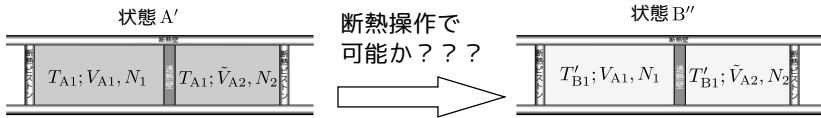
断熱準静的操作しかしてないから、この段階でエントロピーは変化していない。ここでさっと断熱壁を透熱壁に取り替えると、温度が同じなのだから取り替え操作では状態に何の変化も生じない（エントロピーも変わらない）。

これで状態は状態 A と同じエントロピーを持つ状態 A' と、状態 B と同じエントロピーを持つ状態 B' になった。こうして問題は



に変わった。状態 A' と状態 B' はともに平衡状態である。

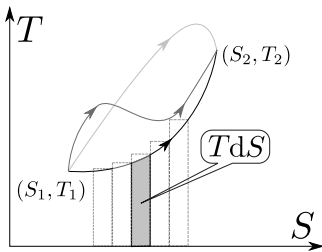
系の内部に透熱壁があるとはいえ「系 1 + 系 2」と外部は断熱されているのでこの後行う操作は断熱操作である。エントロピーを変化しないように準静的に操作を行って、状態 B' の二つの体積を状態 A' に一致させ、状態 B''  $(T'_{B1}; V_{A1}, N_1)(T'_{B1}; \tilde{V}_{A2}, N_2)$  にする。さらに問題が



に変わったわけである。これで示量変数が一致して温度が違うという状態になったので、 $A' \dots \text{断熱} \rightarrow B''$  が可能な条件は (Planck の原理により)  $T_{A1} \leq T'_{B1}$  であり、つまり  $S_{A'} \leq S_{B''}$  である (示量変数が変化しないで温度を下げることはできない)。 $A' \dots \text{断熱} \rightarrow B''$  が可能なら、 $A \xrightarrow{\text{断熱準静}} A' \dots \text{断熱} \rightarrow B'' \xrightarrow{\text{断熱準静}} B$  となって  $A \dots \text{断熱} \rightarrow B$  が可能となる。その条件は  $S_A \leq S_B$  である。

これで温度が違う断熱された二つの区画を持つ系についても (結果 21) → p183 を示した。以上の議論は、区画の数が3以上に増えても同様に実行できる。

### 9.3 熱の移動



7.3 節では等温準静的操作の場合に限って、系が吸収する熱 (最大吸熱) を定義した (→ p139 (7.7) または (7.8) )。その段階では → p142  $F$  の  $T$  依存性が決定されていなかった (7.8) だったので等温準静的操作に限ったのだが、この章で  $F[T; V, N]$  および  $S(T; V, N)$  が完全に決定できたので、準静的であれば温度

が変化する場合に拡張して熱を定義できる <sup>†22</sup>。

系の全ての状態  $T; V, N$  の  $S(T; V, N)$  が定義できていれば、等温操作ではない準静的な操作における吸熱は、等温の場合の  $T \Delta S$  <sup>†23</sup> を積分に変えて、

$$Q = \int_{\text{経路}} T dS \quad (9.41)$$

で計算できることになる。積分は考えている経路に沿って行すが、たとえ始状態と終状態が同じであっても、経路が違えば積分結果の  $Q$  は違う (これは

<sup>†22</sup>  $F[T; V, N]$  および  $S(T; V, N)$  が完全に決定できた時点で熱力学で何かを計算するために必要な道具は完全に得られている。ここで「熱の移動」を定義するのは、一般的に言われる「熱の移動」とは何かをエントロピーを使った文脈で理解したいからである。

<sup>†23</sup> そもそもエントロピーは、9.1.1 項で等温の場合に  $\Delta S = \frac{Q}{T}$  → p168 で導入したことを思い出そう。

$dQ = T dS$  が全微分ではないから)<sup>†24</sup>。

こういう計算ができる理由は一言で言えば「 $S$  が状態量であるから」である。エントロピーという状態量を見出すために、ここまで苦労してきたのだが、その苦労が終わったあとでは、熱を（準静的な場合であれば）(9.41)で表すことができるようになった<sup>†25</sup>。

同様に仕事  $W$

$$W = \int_{\text{経路}} P dV \quad (9.42)$$

は始状態と終状態が同じでも経路が違えば違う。しかし  $dQ$  と  $dW$  は全微分ではないが、その差である  $dU = T dS - P dV$  は全微分なので

$$\Delta U = \int_{\text{経路}} (T dS - P dV) \quad (9.43)$$

は、始状態と終状態だけで決まり途中の経路によらない。よってこの積分は、

$$\Delta U = \int_{\text{始状態}}^{\text{終状態}} (T dS - P dV) \quad (9.44)$$

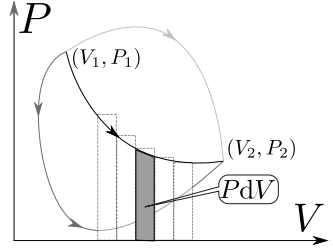
のように書いていい<sup>†26</sup>。この式は操作が準静的でありさえすれば成り立つ。

$dU = T dS - P dV$  に体積一定という条件をつけると（つまり  $dV$  を 0 にすると） $dU = T dS$  になる。この式の両辺を  $dT$  で割ることにより、 $V$  が一定という条件のもとで  $\frac{dU}{dT} = T \frac{dS}{dT}$  が言えるが、この式は

$$\left( \frac{\partial U(T; V)}{\partial T} \right)_V = T \left( \frac{\partial S(T; V)}{\partial T} \right)_V \quad (9.45)$$

である。左辺は定積熱容量である。

→ p103



<sup>†24</sup> こうやって積分で定義するのは、実は「任意の操作」を「等温操作（グラフの水平線）→断熱操作（グラフの鉛直線）→等温操作→断熱操作→…」のような（ $S$ - $T$  グラフ上で階段状の線になる）操作を考えて、「階段の段数 → ∞」極限と考えているのと同じことである。

<sup>†25</sup> 準静的でない場合は途中が平衡状態ではなく、そのあいだ  $T$  も  $S$  も定義できないので、 $T dS$  とは書けず、 $dQ \neq T dS$  である。

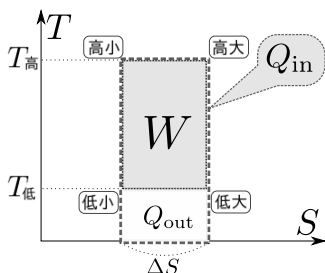
<sup>†26</sup> ということは積分可能条件が成り立つ。その計算は10.4節で具体的に計算しよう。

→ p207


Carnot サイクルを縦軸  $T$ 、横軸  $S$  でグラフに表すと（最初に意図した通り）、右  
→ p148  
 のような長方形のグラフになる。

図に示したように、熱は  $Q_{\text{in}} = T_{\text{高}} \Delta S$  だけ入ってきて、 $Q_{\text{out}} = T_{\text{低}} \Delta S$  だけ出る。差し引き  $(T_{\text{高}} - T_{\text{低}}) \Delta S$  の熱<sup>†27</sup> がサイクルに入ってくることになる。

$Q_{\text{in}} - Q_{\text{out}} = W$  が成り立つから、正味の熱を表す長方形の面積は、サイクルのする仕事にも等しい。



## 9.4 エントロピーが増大する現象

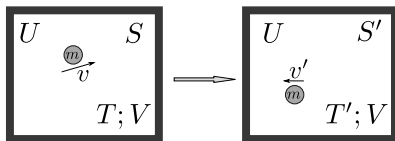
 エントロピーという物理量が定義された今となっては、エントロピー増大の法則を使うことでコンパクトに熱力学第二法則を表現できる（→**結果21**）。

→ p183  
 では、エントロピーが増えるのはどういうときなのか？—特にこの節では、自発的にエントロピーが増える例を考えていこう。

### 9.4.1 力学的エネルギーの損失とエントロピー

断熱された箱の中に気体と質量  $m$  の質点が入れているとしよう。質点が速さ  $v$  で動き回っていて運動エネルギー  $\frac{1}{2}mv^2$  を持っているとする、系の内部エネルギーは

$$U = U_{\text{気体}}(T; V, N) + \frac{1}{2}mv^2 \quad (9.46)$$



である。系全体の並進の運動エネルギー

は「内部」エネルギーには入れないのが普通だが、この  $\frac{1}{2}mv^2$  は系の「内部」で動き回る質点の運動エネルギーなので  $U$  に入れて考える<sup>†28</sup>。系の

<sup>†27</sup> この熱を「サイクルが吸収した正味の熱」と呼ぶこともある。「正味の」がつくと「プラス／マイナス（入る／出る）を考慮して足した」という意味になる。

<sup>†28</sup> なお、厳密に考えると「中で質点が動き回っている」というのは平衡状態ではないのでここでやっている考察は平衡状態の熱力学の考えを逸脱している。この点が気になる人は、「質点を中に入れる」「外に出す」操作を追加して、その前後の（質点がない）平衡状態を比較すればよい。



エントロピーは  $S_{\text{気体}}(T; V, N)$  であって、「質点のエントロピー」の寄与はない。質点は「内部構造を持たない」のが定義なので、温度という属性も持っていない。故にエントロピーはない ( $U$  と  $F$  に違いがない、と言ってもよい<sup>†29)</sup>。

質点の速さが遅くなると、運動エネルギーも減少する。しかし、合成系は仕事をしてないのだから  $U$  は一定に保たれる。質点の速さが  $v'$  になったときに温度が  $T'$  になったとすると、

$$U = U_{\text{気体}}(T; V, N) + \frac{1}{2}mv^2 = U_{\text{気体}}(T'; V, N) + \frac{1}{2}m(v')^2 \quad (9.47)$$

が成り立つ。このときエントロピーは  $S = S_{\text{気体}}(T; V, N) \rightarrow S' = S_{\text{気体}}(T'; V)$  と変化する。この変化は準静的でないので系のエントロピーは増加し、 $S < S'$  である。これは (エントロピーは温度の増加関数なので)  $T < T'$  を意味し、内部エネルギーも温度の増加関数なので、 $U_{\text{気体}}(T; V, N) < U_{\text{気体}}(T'; V, N)$  である。ゆえに (9.47) から  $v > v'$  となる (速さは減少する)。そして、 $v' = 0$  になるとそれ以上エントロピーは増大することができなくなる。つまり質点は静止する。

この状態変化を見ている人が「温度を観測する」ことを失念<sup>†30</sup> すると「エネルギーが保存してない」と感じてしまう。

### 練習問題

【問い 9-9】 「温度を観測する」ことをやると、どの程度の上昇が観測されるのかを計算してみよう。箱の中に 1 mol で温度 300 K の単原子分子理想気体が入っていると、中で質量 1 kg の質点が 1 m/s で運動していたとする。物体が静止したときの温度上昇はいくらか。


ヒント → p300へ 解答 → p312へ

我々は力学的現象を見るとき、「エネルギーが低い状態」が実現すると考えてしまう。しかし我々が「エネルギーが減った」と感じる現象が起きている場合も、周囲の物体の内部エネルギーまでちゃんと考慮に入れたエネルギーは保存している。実際に実現しているのは、「エントロピーが高い状態」で

<sup>†29</sup> 「質点は等温操作しても断熱操作しても、同じ反応しか返ってこない」と考えてもよい。

<sup>†30</sup> 「失念」というとこの人が間抜けみたいだが、エネルギーやエントロピーの熱力学的概念を持つ前の人間はまさにこの通りに考えてしまっていた。それはこの人が間抜けだからではなく、必要な概念がまだなかったからである。【問い 9-9】をやってみれば、どの程度の温度上昇があるのかがわかる。

ある。物理法則は「エネルギーは保存する」と告げ、「エントロピーは増大する」と告げる。ゆえに最後に落ち着く「平衡状態」は「エネルギーは最初のままで、エントロピーが最大になった状態」である。

 以上が質点系のような純力学的な系と熱力学的な系が複合系となっている場合のエントロピーの増加であった。次は熱力学的な系の複合系を考えよう。

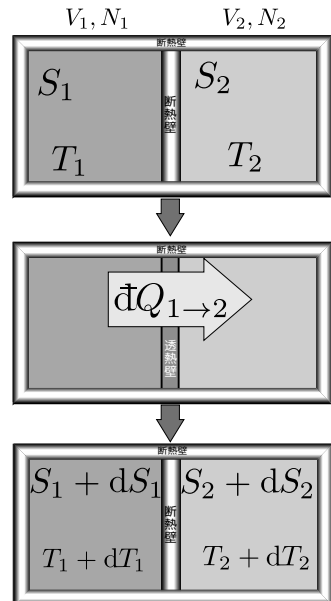
#### 9.4.2 熱の移動とエントロピー最大

9.2.3 項で考えたことを使って、温度が違う  
→ p184  
二つの区画に分かれた系の平衡を考えよう。

最初二つの状態は動かない断熱壁で隔てられて、 $(T_1; V_1, N_1) + (T_2; V_2, N_2)$  の平衡状態にあり、外部と影響を及ぼさないようにされていたとする。間の断熱壁をさっと透熱壁に取り替える。この状況では  $V$  と  $N$  は変化しないから、変化することができるのは  $T_1, T_2$  のみである。しばらくしてからまた透熱壁を断熱壁に戻すと、状態は平衡状態に落ち着き、 $(T_1 + dT_1; V_1, N_1) + (T_2 + dT_2; V_2, N_2)$  になる。壁が透熱壁だった時間が十分短く、温度変化 ( $dT_1$  と  $dT_2$ ) は微小としよう。この変化は平衡状態の始状態から、平衡状態の終状態への微小変化である。

簡単のため、最初では準静的な変化を考える。そのため、この透熱壁は非常にゆっくりと熱が伝わる材質であったとしよう。そうであれば、二つの区画それぞれに入っている気体の状態は定常状態を保ちつつ準静的に<sup>†31</sup>変化する。

合成系は外部と断熱されてかつ仕事をしないから、内部エネルギーの和は変化しない。よって、 $dU_1 + dU_2 = 0$  でなくてはならない、というのがこの合成系に課された拘束条件となる。この式は



<sup>†31</sup> 「これを準静的と言っているの？」という問題については、p73を参照。考えている系にどこまでが含まれているかに注意してはいけない。もちろん、これは理想的な過程であって、実現しない。熱がすばやく伝わってしまうと、平衡状態ではない状態を通じた変化が起こる。

$$\underbrace{dU_1}_{T_1 dS_1} + \underbrace{dU_2}_{T_2 dS_2} = 0 \quad (9.48)$$

を書き直せる。必然的に、 $dS_1$  と  $dS_2$  は双方 0 でない限り、逆符号でなくてははいけない<sup>†32</sup>。エントロピーは減らないのだから、 $dS_1 + dS_2 \geq 0$  である (よって  $dS_1$  と  $dS_2$  の絶対値は等しいか、正のものの方が大きい)。この式に  $T_1$  (正だから不等号の向きは変わらない) を掛けた

$$T_1 dS_1 + T_1 dS_2 \geq 0 \quad (9.49)$$

から (9.48) を引くことにより

$$(T_1 - T_2) dS_2 \geq 0 \quad (9.50)$$

を得て、 $\begin{cases} T_1 > T_2 \text{ ならば } dS_2 \geq 0 \\ T_1 < T_2 \text{ ならば } dS_2 \leq 0 \end{cases}$  がわかる。すなわち、温度が低い方のエントロピーが増え、温度が高い方のエントロピーが減る。

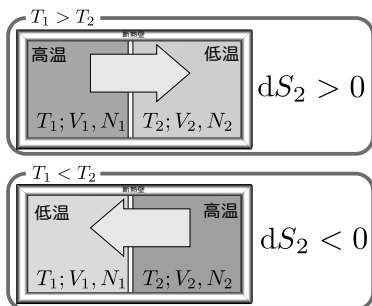
系 1 から  $dQ_{1 \rightarrow 2}$  の熱が出て系 2 がそれを吸収したと考えると、系 1 にとっては  $-dQ_{1 \rightarrow 2}$  が吸熱であり、それは最大吸熱  $T_1 dS_1$  以下 ( $-dQ_{1 \rightarrow 2} \leq T_1 dS_1$ )。また、系 2 では  $dQ_{1 \rightarrow 2} \leq T_2 dS_2$  が成り立つ。二つを合わせると

$$-T_1 dS_1 \leq dQ_{1 \rightarrow 2} \leq T_2 dS_2 \quad (9.51)$$

となる。 $T_2 dS_2 > 0$  なら  $-T_1 dS_1 > 0$  となり、間に挟まれた  $dQ_{1 \rightarrow 2}$  も正となる ( $T_2 dS_2 < 0$  ならこの逆で、 $dQ_{1 \rightarrow 2}$  は負)。ゆえに必ず、高温から低温へと熱が移動する (Clausius の原理)。

状態が変化していくとき、<sup>→ p165</sup>「拘束条件が満たされる範囲でエントロピー最大の状態」に達すれば、もうそれ以上の変化は起こらない。よって上の不等式 (9.50) の等号が成り立つときが最終状態であろう。つまり、最終状態では  $T_1 = T_2$  である。「エネルギーが一定の状態がたくさんある場合は、エントロピーが最大の状態が実現する」という条件が「二つの系を熱的に接触させると温度が等しいところで平衡に達する」という結論を導くことになる。

<sup>†32</sup> 「符号は逆」とは言ったが、「消し合う」とは言ってない。「 $dS_1 = -dS_2$  だな」と早とちりしないように。エントロピーは断熱準静的操作の場合以外は保存しない。つまり、エントロピーの flow を考えることは (断熱準静的操作以外では) 意味がない。



【補足】 ++++++

上では変化の方向を考えていったが、単に「エントロピー最大になる条件」を得たいのであれば、以下のように考えればよい。

内部エネルギーは一定なので  $U_1[S_1, V_1, N_1] + U_2[S_2, V_2, N_2] = \text{一定}$  であり、 $V, N$  を変化させない操作では

$$\left( \frac{\partial U_1[S_1, V_1, N_1]}{\partial S_1} \right)_{V_1, N_1} dS_1 + \left( \frac{\partial U_2[S_2, V_2, N_2]}{\partial S_2} \right)_{V_2, N_2} dS_2 = 0 \quad (9.52)$$

が成り立つ。一方エントロピーが極大に達した最終状態では  $dS_1 + dS_2 = 0$  になると考えてよい。これから、

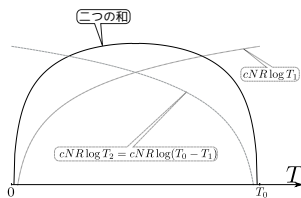
$$\underbrace{\left( \frac{\partial U_1[S_1, V_1, N_1]}{\partial S_1} \right)_{V_1, N_1}}_{T_1} = \underbrace{\left( \frac{\partial U_2[S_2, V_2, N_2]}{\partial S_2} \right)_{V_2, N_2}}_{T_2} \quad (9.53)$$

が導かれる。

+++++ 【補足終わり】

<具体例> .....

下の図は、 $N_1 = N_2 = N$  の場合で理想気体のエントロピーの温度に関する部分  $cNR \log T$  を上の状況にあてはめ、 $cNR \log T_1$  と  $cNR \log T_2$  をグラフにしたものである。



理想気体では内部エネルギーが一定という式は

$$cNRT_1 + cNRT_2 = \text{一定} \quad (9.54)$$

になるから、右辺の（一定）を  $cNRT_0$  と書くことにして、 $T_2 = T_0 - T_1$  として同じグラフに書いている（物質量は  $N$  で共通とした）。二つのエントロピーの和が最大になるのは  $T_1 = T_2 = \frac{T_0}{2}$  のところである。

結果は「自然に起こる変化では温度が一定になったところで変化が止まる」というもっともなものとなった。日常的感覚で「当たり前」のことが、エントロピー最大という原理から導かれることがわかる。

## 練習問題

【問い 9-10】 上で考えた理想気体二つの状況において、物質量  $N$  が二つで違っていた場合でも、エントロピー最大の条件は温度が等しいことを示せ。

ヒント → p300 へ 解答 → p312 へ

## 9.4.3 体積も変化可能な場合のエントロピー最大

前節の状況で始状態と終状態の間で取り替えられていた透熱壁が「動く」ものであったとしよう。そのときは体積も変化できる。ただしいくらでも変化できるわけではなく、 $V_1 + V_2 = V_0$  を満たしつつ変化するので

$$dU_1 + dU_2 = 0, \quad dV_1 + dV_2 = 0 \quad (9.55)$$

の二つの条件を満たしつつ、 $S$  が最大となる条件を探す。

ここで考えているような拘束条件を満たしながら変化する場合、エントロピー増大の法則があるからといって際限なくエントロピーが増大し続けるわけではなく、どこかで最大値を持つ。そして最大値に達した後もはやそれ以上の変化は（壁を取り替えたとしても）起きない。

エントロピーが最大のとき、その微分が 0 なので

$$dS_1 + dS_2 = 0 \quad (9.56)$$

が満たされる。

$$\overbrace{T_1 dS_1 - P_1 dV_1}^{dU_1} + \overbrace{T_2 dS_2 - P_2 dV_2}^{dU_2} = 0 \quad (9.57)$$

に  $dV_2 = -dV_1$ ,  $dS_2 = -dS_1$  を代入して、

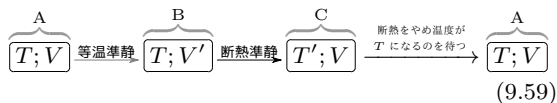
$$(T_1 - T_2)dS_1 - (P_1 - P_2)dV_1 = 0 \quad (9.58)$$

となるから、温度と圧力が等しいときがエントロピー最大になると考えられる。経験的にも、もっともな結果である。

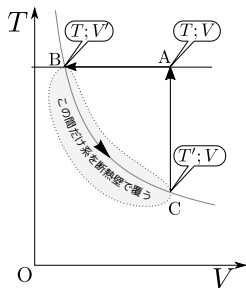
## 9.5 章末演習問題

## ★【演習問題 9-1】

右の図のように、温度  $T$  の等温環境下で



のようなサイクルを動かした。このサイクルに Kelvin の原理を適用することで「C→A で内部エネルギーが増えているならばエントロピーも増える」ことを示せ。



## ★【演習問題 9-2】

$F[T; V, N] = -NkT^2 \sqrt{R^2 - (V - V_0)^2}$  のような架空の Helmholtz 自由エネルギーを持った系を考える<sup>†33</sup>。

- (1) この系のエントロピーを求めよ。
- (2) この系の圧力を求めよ。
- (3) 物理的に許される  $V$  の範囲はどこからどこまでか。理由をつけて答えよ。
- (4) この系の内部エネルギー  $U$  を、 $N, S, V$  の関数として求めよ。
- (5)  $\left( \frac{\partial U[S, V, N]}{\partial V} \right)_{S, N} = -P$  を確認せよ。
- (6)  $U$  を  $S$  で微分すると何になるか。それを答えたのち、実際に計算して確認せよ。

## ★【演習問題 9-3】

【演習問題8-5】のサイクルの、 $T$  を縦軸、 $S$  を横軸とした図を描け。単原子分子とし  
→ p167

て、 $c = \frac{3}{2}$  を使え。

## ★【演習問題 9-4】

9.4.2 項で考えた系同様に断熱された二つの区画を持つ理想気体の系 (図の左側を系  
→ p190

1、右側を系 2 とし、簡単のために物質量は同じとする) に以下のような操作を行う。

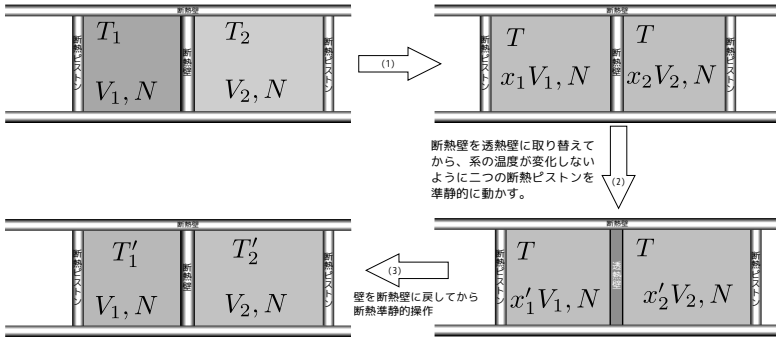
- (1) 両側の区画それぞれを断熱準静的操作で体積を変化させ、双方の温度が等しくなったところで止める。このとき、体積はそれぞれ  $x_1$  倍、 $x_2$  倍になったとする。  
 $[T_1; V_1, N] + [T_2; V_2, N] \xrightarrow{\text{断熱準静}} [T; x_1 V_1, N] + [T; x_2 V_2, N]$
- (2) 区画間の壁のみを透熱壁に変える。温度が変化しないように慎重に両側の体積を連動して変化させ、体積をそれぞれ最初の  $x'_1$  倍、 $x'_2$  倍にする。  
 $[T; x_1 V_1, N] + [T; x_2 V_2, N] \xrightarrow{\text{断熱準静}} [T; x'_1 V_1, N] + [T; x'_2 V_2, N]$   
 このとき、左右の区画の間では片方が熱を放出し、もう片方がその熱を吸収するという、「熱の移動」が行われている (つまり、 $[T; x_1 V_1, N] \xrightarrow{\text{断熱準静}} [T; x'_1 V_1, N]$

<sup>†33</sup> 架空の系なのでおかしなことも起こるが、そこはおおらかに考えよう。

ではない)ことに注意しよう。しかし温度は一定に保たれていたのだから、  
 $\boxed{T; x_1 V_1, N}$  等温準静  $\boxed{T; x'_1 V_1, N}$  という変化だったと考えることはできる (系  
 2についても同様)。

- (3) 再び区画間の壁を断熱壁に変えて、体積を元の状態に戻す。

$$\boxed{T; x'_1 V_1, N} + \boxed{T; x'_2 V_2, N} \xrightarrow{\text{断熱準静}} \boxed{T'_1; V_1, N} + \boxed{T'_2; V_2, N}$$



このとき、この系のエントロピーを変化させずに正の仕事させることができること、温度が等しくなるともうそれができなくなることを示せ。

## 第 10 章

# 完全な熱力学関数としての $U$ と $F$

内部エネルギーと Helmholtz 自由エネルギーの性質と、それらが持っている情報について考えていこう。

### 10.1 完全な熱力学関数

#### 10.1.1 ここまでで使った「変数」

ここまでで、熱力学を記述するために必要な変数は、(1 成分の場合で考えることにすると)

$$\text{温度 } T, \text{ エントロピー } S, \text{ 圧力 } P, \text{ 体積 } V, \text{ 物質質量 } N \quad (10.1)$$

である (あとで一つ増える)。これらの中から独立変数を選ぶことになる。状態を指定するための独立変数を指定しきったら、上に書いた変数の残り、つまり独立でない変数はすべてわかるようになっていて欲しい。そのために系の情報をどれだけ持っていればいいのかを考えたい。

ここまでの話では独立変数に  $T; V, N$  を選ぶことが多かった。その場合の従属変数は、上の「候補」の中から  $T; V, N^{\dagger 1}$  を除いた  $S(T; V, N), P(T; V, N)$  と、内部エネルギー  $U(T; V, N)$  と Helmholtz 自由エネルギー  $F[T; V, N]$  がある。この独立変数-従属変数の選び方は、本講義ではそういう流れを採用したが、一つに決まるものではない<sup>†2</sup>。ただし、状態を表現するには「温度+

<sup>†1</sup> ここまででは、 $N$  は変化しないものとして定数扱いしていることが多い。

<sup>†2</sup>  $V, N$  が同じなら  $T$  と  $U$  は 1 対 1 対応なので、 $T(U, V, N)$  と、 $U$  を独立変数にして  $T$  を従属変数



示量変数」を使うのが適切である。

$T; V, N$  を独立変数とした場合、 $F$  は  $\begin{cases} T \text{ で微分すると } -S \\ V \text{ で微分すると } -P \end{cases}$  という関係を、 $U$  は  $\begin{cases} S \text{ で微分すると } T \\ V \text{ で微分すると } -P \end{cases}$  という関係を満たす。この  $\begin{cases} T \leftrightarrow S \\ P \leftrightarrow V \end{cases}$  という「相棒関係」を、

$$\begin{cases} T \text{ と } S \\ P \text{ と } V \end{cases} \text{ は共役な変数 (conjugate variable) である}$$

と表現する。ある関数  $\Phi$  が変数  $\mathcal{X}$  の関数であるとき、 $\mathcal{P} = \frac{\partial \Phi}{\partial \mathcal{X}}$ （場合によってはマイナス符号がつく）で定義される  $\mathcal{P}$  が「 $\mathcal{X}$  に共役な変数」になる<sup>†3</sup>。(10.1)で出てきた変数のうち  $N$  以外は共役な変数のペアになっている  
→ p196

（後で  $N$  に共役な変数もちゃんと出てくる）。 $\mathcal{P} = \frac{\partial \Phi}{\partial \mathcal{X}}$  という式で、エネルギーにあたる  $\Phi$  は示量変数である。よって、 $\mathcal{X}$  が示量変数なら  $\mathcal{P}$  は示強変数となる（逆に  $\mathcal{X}$  が示強変数なら  $\mathcal{P}$  は示量変数）。共役な変数の「示量性／示強性」は反転する。  
→ p225

$N$  はしばらく定数扱いするとしよう。独立変数として  $T; V$  を選び、その関数としての Helmholtz 自由エネルギー  $F[T; V, N]$  の関数形がわかっていると、 $dF = -SdT - PdV$  から、エントロピー  $S$  と圧力  $P$  は微分を使って

$$\left( \frac{\partial F[T; V, N]}{\partial V} \right)_{T, N} = -P(T; V, N) \quad (10.2)$$

および

$$\left( \frac{\partial F[T; V, N]}{\partial T} \right)_{V, N} = -S(T; V, N) \quad (10.3)$$

にしたってよいわけである。

<sup>†3</sup> 解析力学のハミルトン・ヤコビの方程式あたりまでをちゃんと勉強した人は、 $x \leftrightarrow p$  や  $t \leftrightarrow -H$  の関係がこの共役関係であることを覚えているだろう。ハミルトンの主関数と呼ばれる量

$\bar{S}(x, t)$  は  $\left( \frac{\partial \bar{S}(x, t)}{\partial x} \right)_t = p$  と  $\left( \frac{\partial \bar{S}(x, t)}{\partial t} \right)_x = -H$  を満たす。これが量子力学の  $p \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$  と

$E \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$  という対応関係につながる。

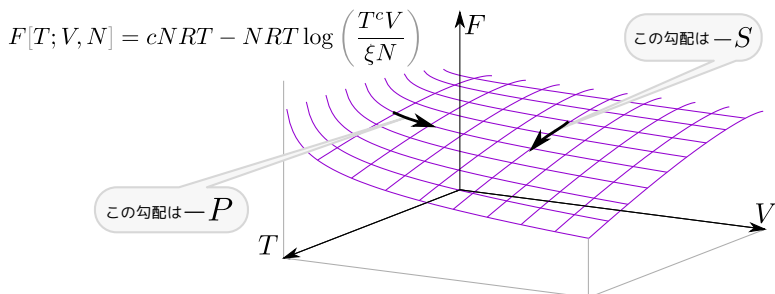
と表現できる。こうして知るべき物理量が全て得られた。

$T; V, N$  を独立変数として使う表示では、 $F[T; V, N]$  が決まれば他の全て  $(S, P)$  が求められる<sup>†4</sup>。そういう意味で  $F[T; V, N]$  を「完全な熱力学関数」と呼ぶ。完全な熱力学関数とは「その関数の形と、独立変数として選んだ変数の値を知っていれば、それ以外の熱力学で知りたい量 ((10.1)を見よ) は全部出せる」関数である。

→ p196

<具体例> .....

理想気体の  $F, T, V$  の立体グラフの中に上の情報を描き込んだのが下の図である。



$dF = -SdT - PdV$  から、「 $F$  の独立変数は  $T; V$  であり、 $P; S$  は偏微分係数として導ける」ことが読み取れる。つまりこの形に書けていれば（四つの変数がこのように漏れなく入っていれば）、完全な熱力学関数である。

### 10.1.2 $U(T; V, N)$ は完全な熱力学関数ではない

上で述べたように  $F[T; V, N]$  は完全な熱力学関数である。しかし  $U(T; V, N)$  はそうではない。なぜならば、たとえば  $U(T; V, N)$  から圧力  $P$  を求めることは一般にはできない。

断熱準静的操作での仕事は  $dU = -PdV$  となったから、これを使えば  $P$  が求められると思うかもしれない。しかし断熱準静的操作での膨張（または収縮）では温度は一定ではないから、

$$\left( \frac{\partial U(T; V, N)}{\partial V} \right)_{T; N} = -P(T; V, N) \quad \text{で}$$

<sup>†4</sup>  $N$  を変数扱う場合には、 $F[T; V, N]$  を  $N$  で微分すると、後で出てくる物理量である  $\mu$  も出てくる。  
→ p225

はない<sup>†5</sup>。 $\left(\frac{\partial U(T;V,N)}{\partial V}\right)_{T,N}$ と $\left(\frac{\partial F(T;V,N)}{\partial V}\right)_{T,N}$ が違うのは、 $U(T;V,N)$ と $F(T;V,N)$ が違う関数だから当たり前と言え当たり前だが、この違いは重要である。

$U(T;V,N)$ は完全な熱力学関数ではないので、これからは欲しい情報が得られないということも起こる。

<具体例>.....

理想気体の場合で $U$ を $T, V, N$ で表すと $U = cNRT$ であった ( $V$ がない)。この式から $\left(\frac{\partial U(T;V,N)}{\partial V}\right)_{T,N}$ を計算すれば結果は0である。 $U = cNRT$ は「大事な物理量である $V, P$ の情報が入ってない」という点では、「困った式」である<sup>†6</sup> (この点では困った式だが、他の場面では使いみちがある<sup>†7</sup>)。

断熱準静的操作で固定されるのは、 $T$ ではなく、 $S$ である。そこで以下で「エントロピー $S$ を独立変数にしてみるといいのでは?」という考えを進めてみることにして、 $U$ を $U[S, V, N]$ と書く<sup>†8</sup>。

$U[S, V, N]$ の全微分の式 $dU = TdS - PdV$ <sup>†9</sup>から、「 $U$ の独立変数は $S, V$ であり、 $T, P$ は偏微分係数として導ける」ことが読み取れる。

<具体例>.....

理想気体で具体的に実行してみよう。理想気体では

$$S = NR \log \left( \frac{T^c V}{\xi N} \right) \quad (10.4)$$

だから、これを逆に解くと

$$T = \left( \frac{\xi N}{V} \right)^{(1/c)} \exp \left( \frac{S}{cNR} \right) \quad (10.5)$$

となる。これを使うと $U = cNRT$ は以下のように書き換えられる。

$$U[S, V, N] = cNR \times \left( \frac{\xi N}{V} \right)^{(1/c)} \exp \left( \frac{S}{cNR} \right) \quad (10.6)$$

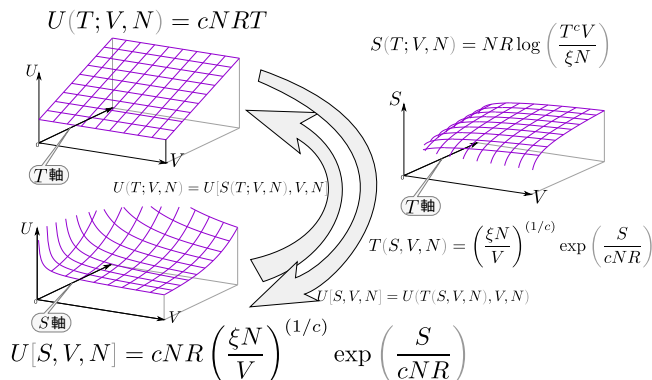
<sup>†5</sup>  $T$ を一定とする偏微分では温度が変化する断熱準静的操作は記述できない。【演習問題5-3】参照。  
→ p120

<sup>†7</sup> 後で出てくるエネルギー方程式 $\left(\frac{\partial U(T;V,N)}{\partial V}\right)_{T,N} = T \left(\frac{\partial P(T;V,N)}{\partial T}\right)_{V,N} - P$ という式を考  
→ p211

えると、理想気体でなくてもこの右边が0になるような場合 ( $P$ が $T$ の1次の項のみでできている場合)は $U(T;V,N)$ は $V$ に依存しなくなってしまうことがわかる。

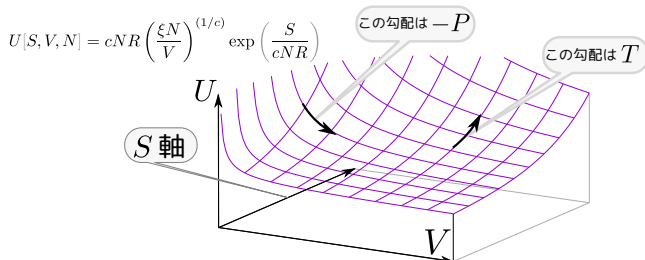
<sup>†8</sup> 括弧が $()$ ではなく $[]$ なのは、これが完全な熱力学関数であることがすぐ後でわかるからである。

<sup>†9</sup>  $N$ の微小変化 $dN$ の項は、後しばらくは省略。



理想気体の内部エネルギー  $U$  を  $T; V, N$  で表したものと  $S, V, N$  で表したものを3Dグラフにすると上の図のようになる（ただし、グラフ上では  $N$  は変数として扱っていない）。 $S$  と  $T; V, N$  の関係も同時に示した。

立体グラフの上で、どのように  $P, T$  が読み取れるかを以下に示した。



$\left( \frac{\partial U[S, V, N]}{\partial S} \right)_{V, N}$  は「 $V, N$  を一定にして  $S$  を変化させる方向の傾き」であり、 $\left( \frac{\partial U[S, V, N]}{\partial V} \right)_{S, N}$  は「 $S, N$  を一定にして  $V$  を変化させる方向の傾き」である。

$U$  を  $T; V, N$  でなく  $S, V, N$  で表すことには物理的意味がある。もともと Helmholtz 自由エネルギーは等温準静的操作という  $T$  が一定になる操作を使って定義されて、内部エネルギーは断熱準静的操作という、 $S$  が一定になる操作を使って定義されていた。つまり、「断熱して仕事をさせる」という状況に対応する微分（偏微分係数）は  $\left( \frac{\partial U[S, V, N]}{\partial V} \right)_{S, N}$ （ $S$  を変化させずに  $V$  を変化させる）なのだ。

<具体例>.....

というわけで、ここで理想気体の場合でこれらの偏微分係数を計算してみよう。上で考えた  $U[S, V, N]$  を  $S, N$  を一定にしつつ  $V$  で偏微分する。

$$\left(\frac{\partial U[S, V, N]}{\partial V}\right)_{S, N} = \frac{\partial}{\partial V} \left( cNR \left( \frac{\xi N}{V} \right)^{(1/c)} \exp \left( \frac{S}{cNR} \right) \right) \quad (10.7)$$

という式を見るとややこしそうだが、よく見ると  $V$  は  $\frac{1}{V^{(1/c)}}$  という因子の形でしか入っていない。 $\frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{1}{V^{(1/c)}} \right) = -\frac{1}{c} \frac{1}{V^{(1/c)+1}} = -\frac{1}{cV} \times \frac{1}{V^{(1/c)}}$  となることからすると、この関数に対する  $V$  微分の結果は「 $-\frac{1}{cV}$  を掛ける」計算結果と同じである。これを使うと

$$\left(\frac{\partial U[S, V, N]}{\partial V}\right)_{S, N} = -\frac{1}{cV} \overbrace{cNRT}^U = -\frac{NRT}{V} = -P \quad (10.8)$$

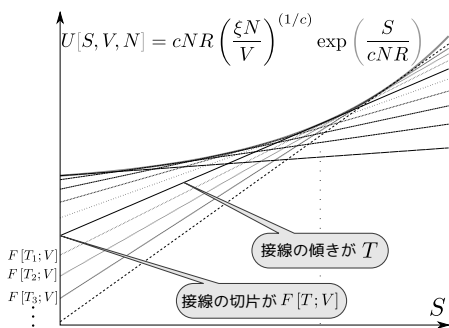
となり、答えは正しく  $-P$  になる。

こうして、違う関数を微分しているのに、結果が同じになった（すぐ下で示すように、理想気体でなくてもこれは成立する）。もちろん偶然ではない。

この、 $\left\{ \begin{array}{l} \text{変数を } T \text{ から } S = -\frac{\partial F}{\partial T} \text{ へ変え同時に関数を } F \text{ から } U \text{ に変える} \\ \text{変数を } S \text{ から } T = \frac{\partial U}{\partial S} \text{ へと変え同時に関数を } U \text{ から } F \text{ に変える} \end{array} \right.$

という操作は、2.4節で力学の例  
→ p34

で導入しておいた「Legendre 変換」である。Legendre 変換は「関数から接線の切片」への変換」と見ることができる（2.4節を参照）  
→ p34  
ので、 $U[S, V, N]$  と  $F[T; V, N]$  の関係は右のグラフのようになる（グラフは理想気体の場合で描いているが、接線と  $U, F$  の関係は一般的なものである）。



$F[T; V, N]$  は「完全な熱力学関数」だが、 $U(T; V, N)$  はそうではない。しかし、 $U(T; V, N)$  から  $T \rightarrow S$  と変数を変える Legendre 変換を行った結果である

$U[S, V, N]$  は完全な熱力学関数である (Legendre 変換は「情報を失わない変換」であったから、完全な熱力学関数を完全な熱力学関数に変換する)。  
→ p.35

もう一度  $F$  の全微分を書いておくと、

$$dF = \underbrace{\left(\frac{\partial F[T; V, N]}{\partial T}\right)_{V, N}}_{-S} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial F[T; V, N]}{\partial V}\right)_{T, N}}_{-P} dV + \underbrace{dN \text{ の項}}_{\text{省略}} \quad (10.9)$$

である。 $U = F + TS$  の両辺の全微分を計算すると、

$$dU = \underbrace{-S dT - P dV}_{\text{相殺} \rightarrow} + \underbrace{dT S + T dS}_{\leftarrow \text{相殺} d(TS)} = T dS - P dV \quad (10.10)$$

となる。これは、 $U$  の全微分は以下ようになる。

$$dU = \underbrace{\left(\frac{\partial U[S, V, N]}{\partial S}\right)_{V, N}}_T dS + \underbrace{\left(\frac{\partial U[S, V, N]}{\partial V}\right)_{S, N}}_{-P} dV + \underbrace{dN \text{ の項}}_{\text{省略}} \quad (10.11)$$

### 練習問題

【問10-1】 無事、 $dU = T dS - P dV$  という式が出た今となつては、これを積分すればエントロピーの式は得られる。理想気体の場合で積分を実行して、(9.18) を導け (ただし、この式からでは  $N$  依存性が出ないが、そこは  $S$  が示量変数であることを使うか、Euler の式を使え)。ヒント → p.300 へ 解答 → p.313 へ  
→ p.173 → p.50

## 10.2 完全な熱力学関数としての $U[S, V, N]$

### 10.2.1 $U(T; V, N)$ と $U[S, V, N]$

<具体例> .....

理想気体の場合の内部エネルギーの式  $U(T; V, N) = cNR T$  はこれから圧力を導いたりできないから完全な熱力学関数になってない。同じ量を  $S, V$  で表した式

$$U[S, V, N] = cNR \left(\frac{\xi N}{V}\right)^{(1/c)} \exp\left(\frac{S}{cNR}\right) \quad (10.12)$$

は完全な熱力学関数である。これを  $V$  で微分してマイナスをつけると圧力になることは式(10.8)ですで見たと同じ (微分のとき、 $S$  を固定して微分していることに注意)。  
→ p.201

では温度  $T$  は出てくるのか?— $S$  で微分してみよう。上の式の中に  $S$  は  $\exp\left(\frac{S}{cNR}\right)$  という因子の形でしか入っていないから、この関数を  $S$  で微分することは「 $\frac{1}{cNR}$  を掛ける」ことと同じである。よって、

$$\underbrace{\left(\frac{\partial U[S, V, N]}{\partial S}\right)}_{S=S(T; V, N)} = \frac{1}{cNR} \times \overbrace{cNRT}^U = T \quad (10.13)$$

となって、ちゃんと  $T$  が出てくる。

ここで、 $-\left(\frac{\partial F[T; V, N]}{\partial V}\right)_{T; N}$  も  $-\left(\frac{\partial U[S, V, N]}{\partial V}\right)_{S, N}$  もどちらも同じ  $P$  となった<sup>†10</sup>。 $U$  と  $F$  は  $F = U - TS$  という関係だから違う関数である。違う関数を、違う方法（一方は  $T$  を固定して、もう一方は  $S$  を固定して）で微分した結果が同じになっている（これは Legendre 変換の利点である）。

### 練習問題

【問い 10-2】  $F$  と  $U$  の関係を、 $T; V, N$  を独立変数として書くと

$$F[T; V, N] = U[S(T; V, N), V, N] - T \times S(T; V, N) \quad (10.14)$$

となる。

- (1) 右辺を  $T, N$  を一定にして  $V$  で微分すると、 $\underbrace{\left(\frac{\partial U(S, V, N)}{\partial V}\right)}_{S=S(T; V, N)}_{S, N}$  に一致する

ことを示せ（すぐ後で説明するように、こうなるのは  $F$  と  $U$  は Legendre 変換でつながっている関数だから「当たり前」なのだが、具体的計算で確認しよう）。

- (2) 上と同じ式を  $S, V, N$  を独立変数で書いてから  $S$  を一定にして  $V$  で微分するとどうなるか。

ヒント → p300 へ 解答 → p313 へ

$U$  と  $F$  の間の Legendre 変換は

$$U[S(T; V, N), V, N] = F[T; V, N] - T \left( \frac{\partial F[T; V, N]}{\partial T} \right)_{V, N} \quad (10.15)$$

<sup>†10</sup>  $-\left(\frac{\partial U(T; V, N)}{\partial V}\right)_{T, N}$  は  $P$  ではなかったことを思い出そう。  
→ p199

または

$$F[T(S, V, N); V, N] = U[S, V, N] - S \left( \frac{\partial U[S, V, N]}{\partial S} \right)_{V, N} \quad (10.16)$$

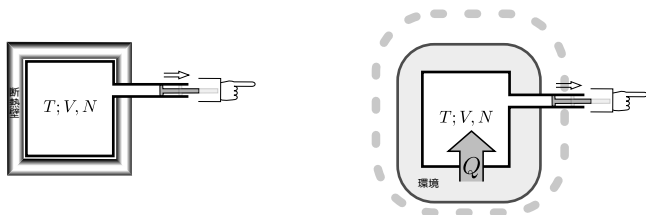
のように対称な形に書ける ( $T$  と  $S$  が共役な変数だとも言える)。

$U$  と  $F$  は  $F = U - TS$  という関係でつながった「別の関数」だった。 $F$  は  $T; V, N$  という変数で記述すると完全な熱力学関数  $F[T; V, N]$  になり、 $U$  は  $S, V, N$  という変数で記述すると、完全な熱力学関数  $U[S, V, N]$  になる。

それぞれを違う方法 (一方は  $T$  を固定して、もう一方は  $S$  を固定して) で  $V$  で微分した結果は、

$$\left( \frac{\partial F[T; V, N]}{\partial V} \right)_{T; N} = \left( \frac{\partial U[S, V, N]}{\partial V} \right)_{S, N} = -P \quad (10.17)$$

のように、同じ圧力  $P$  (にマイナス符号をつけたもの) になった<sup>†11</sup>。こうなる理由は、 $F$  は等温準静的操作 ( $T$  を一定に保つ操作) における仕事で定義され、 $U$  は断熱準静的操作 ( $S$  を一定に保つ操作) における仕事で定義されていることを思えば納得がいく。p33 のコンデンサの図と次の図を見比べてほしい。



$$\left( \frac{\partial U[S, V, N]}{\partial V} \right)_{S, N} \text{ の表す物理現象} \quad \left( \frac{\partial F[T; V, N]}{\partial V} \right)_{T; N} \text{ の表す物理現象}$$

【FAQ】  $U[S, V, N]$  がそんなに重要なら、 $U(T; V, N)$  を考える意味は何？

.....

$S$  は測定にくい量なので、 $U[S, V, N]$  は測定からすぐに求めるには不向きな関数である。直接測定できるのは  $T, P; V$  の方で、それらから  $S$  を推測して

<sup>†11</sup> 厳密には  $\left( \frac{\partial F[T; V, N]}{\partial V} \right)_{T; N}$  は  $-P(T; V, N)$  で  $\left( \frac{\partial U[S, V, N]}{\partial V} \right)_{S, N}$  は  $-P(S, V, N)$ 。表現は違うが取る値は同じ。



いくことになる。そのため、完全な熱力学関数ではないといっても  $U(T; V, N)$  の出番は多い。

### 10.2.2 $S[U, V, N]$ とその凸性

$dU = T dS - P dV + (dN \text{ の項})$  という式 ( $N$  はここでは定数扱いしている)、 $dN$  の項は考えない) を変形して

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV + (dN \text{ の項}) \quad (10.18)$$

とすると、この式を「 $S$  は  $U, V, N$  を変数としたときに完全な熱力学関数  $S[U, V, N]$  となる」という意味に読み取ることもできる (係数  $\frac{1}{T}, \frac{P}{T}$  は、どちらも物理的意味があって、しかも 0 にならない量である)。すなわち、

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S[U, V, N]}{\partial U} \right)_{V, N} \quad (10.19)$$

$$\frac{P}{T} = \left( \frac{\partial S[U, V, N]}{\partial V} \right)_{U, N} \quad (10.20)$$

のようにして  $T, P$  を知ることができる。

#### 練習問題

【問い 10-3】 理想気体の場合で式 (10.19) と (10.20) が成り立っていることを確認せよ。

ヒント → p300 へ 解答 → p314 へ

$S[U, V, N]$  は以下の性質を持つ。

結果 22:  $S[U, V, N]$  は凸な関数である

エントロピー  $S[U, V, N]$  は、任意の  $U_0, V_0, U_1, V_1$  と  $0 \leq \lambda \leq 1$  を満たす実数  $\lambda$  に対し、

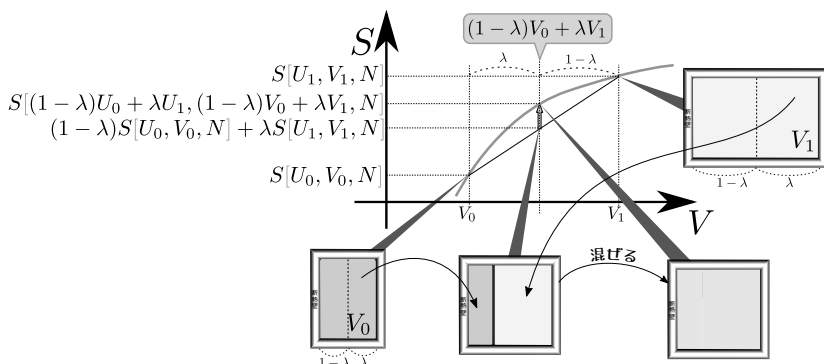
$$S[(1-\lambda)U_0 + \lambda U_1, (1-\lambda)V_0 + \lambda V_1, N] \geq (1-\lambda)S[U_0, V_0, N] + \lambda S[U_1, V_1, N] \quad (10.21)$$

を満たす。

これは、以下のように(結果 11)と同じような方法で証明することができる。

→ p133

以下のグラフは  $N$  は定数として、 $U$  軸方向を省略して描いている（真面目に描くなら3次元図にする必要がある）。



(10.21)の意味するところは「2点を選んで直線を引くと、関数のグラフは  
 $\rightarrow$  p205  
 その直線より上に来る（グラフを参照）」ということである。この二つの状態  $(1-\lambda)U_0, (1-\lambda)V_0, (1-\lambda)N$  と  $\lambda U_1, \lambda V_1, \lambda N$  を単に「混ぜる」という操作を行えば（断熱して仕事をさせてないから、内部エネルギーの和は変化しないことに注意）。状態  $(1-\lambda)U_0 + \lambda U_1, (1-\lambda)V_0 + \lambda V_1, N$  ができるが、この操作は断熱的に行われるから、エントロピーは減らない。

### 10.3 $U - TS$ の物理的意味

$U$  から  $F$  を導くときの「 $TS$  を引く」ことの物理的意味を述べておこう。 $U$  と  $F$  の違いは「断熱されているかどうか」あるいは「周囲から熱という形でエネルギーの補給を受けることができるかどうか」であった。その理屈からするとなんとなく「周囲から熱による補給を受けられる  $F$  の方が多いはず」と考えて「じゃあなんで引くの?」と思ってしまう人もいるかもしれない。

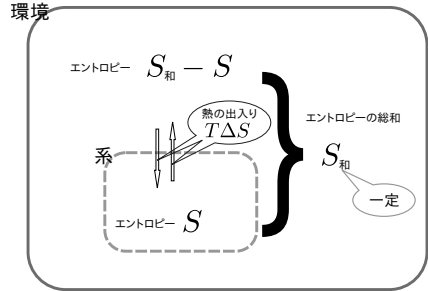
「エネルギーは絶対値ではなく『差』が大事」という点<sup>†12</sup>に注意して欲しい。引いているから「使えるエネルギーが減った」と思うのは早計である。

系が仕事をするには自分のエネルギーを下げなくてはいけない。等温環境においては、Helmholtz 自由エネルギー  $F = U - TS$  を下げることによって

<sup>†12</sup> 内部エネルギーだろうが Helmholtz 自由エネルギーだろうがこの事情は同じである。

その分仕事ができる。

断熱操作では「 $U$ を下げる」ことでしか仕事ができないが、等温操作では「 $U$ を下げる」ことでも、「 $TS$ を増やす（←等温操作なのだからこれは「エントロピー $S$ を増やす」と同じ）」ことでも仕事ができる。今は準静的操作を考えて



いるから、エントロピーの和は増大しない<sup>†13</sup>。そこで、環境と系の持つエントロピーの和を  $S_{\text{和}}$  とする<sup>†14</sup>。エントロピーは  $\begin{cases} \text{系は } S \\ \text{環境は } S_{\text{和}} - S \end{cases}$  と分けて持っていることになる。環境から熱の形で ( $T\Delta S$  という形で) エネルギーが補給されるとすると、環境はまだ  $T(S_{\text{和}} - S)$  だけエネルギーを補給できる と考えることもできる。つまり「環境+系」という全系には「隠れたエネルギー」 $T(S_{\text{和}} - S)$  がある。このうち  $TS_{\text{和}}$  の部分は「どうせ定数」（ポテンシャルエネルギーに定数を加えても物理的意味はない）だということで無視すれば、 $U - TS$  が「等温環境内の系の持つエネルギー」と解釈できる。

例によってお金で説明する。断熱状態、つまりお金が補給されない状況では、サイフ中のお金 ( $U$ ) だけが「払える金額」である。一方 ATM が近くにあると、「貯金の残高」も「払える金額」に算入する。この「貯金の残高」が  $T(S_{\text{和}} - S)$  である。 $TS_{\text{和}}$  が「最初の貯金額」で、 $TS$  は「すでに引き出した金額」だと思えばよい。 $TS$  が大きいことは、「すでに引き出してある量」が大きく、それだけ「使える残高が減っている」と考えることができる。

## 10.4 Maxwellの関係式

ここまで一貫して大事にしてきた「 $U, F, S$  が状態量であること」<sup>†15</sup> から、以下で説明する有用な式を導くことができる。この節ではとりあえず  $N$  は変

<sup>†13</sup> 系は等温準静的操作されるからエントロピーは変化する。しかし、系と環境がともに準静的に等温操作される場合、系と環境を合わせた複合系は断熱準静的操作をされたとみなせるので、合計のエントロピーは変化しない。系のエントロピー増加と環境のエントロピー増加が逆符号で消し合っている。

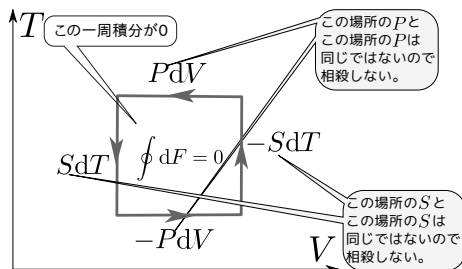
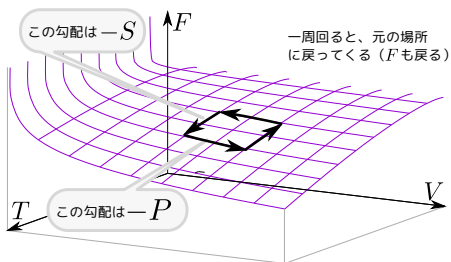
<sup>†14</sup> 環境は系に比べて十分大きい前提なので、 $S_{\text{和}}$  は無限とみなしていいほどに大きな定数である。

<sup>†15</sup> というよりは我々は  $F$  と  $S$  が状態量になるよう、注意深く定義した。

数扱いしないことにして（後でちゃんと  $dN$  の項も考える）、 $F$  の全微分の式を整理して書いておこう。

$$dF[T; V] = \underbrace{\left(\frac{\partial F[T; V]}{\partial T}\right)_V}_{-S(T; V)} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial F[T; V]}{\partial V}\right)_T}_{-P(T; V)} dV \quad (10.22)$$

右辺の  $-S dT - P dV$  が全微分であるためには積分可能条件が成り立つ必要がある<sup>†16</sup>。その条件とは、右の図のように「一周回ってくると  $F$  が元に戻る」条件であり、次の図のような周回積分の結果が0になることである。



この条件のもう一つの表し方は「二つの偏微分が交換すること」であり、

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial}{\partial V} F[T; V] \right) &= \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial}{\partial T} F[T; V] \right) \\ \frac{\partial}{\partial T} (-P(T; V)) &= \frac{\partial}{\partial V} (-S(T; V)) \end{aligned} \quad (10.23)$$

であるから、

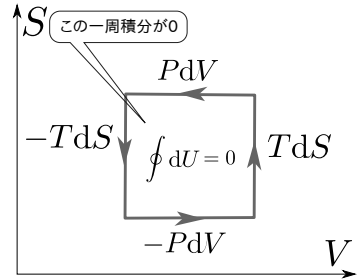
$$\frac{\partial P(T; V)}{\partial T} = \frac{\partial S(T; V)}{\partial V} \quad (10.24)$$

と求めてもよい。

<sup>†16</sup> 最初に  $F$  が与えられて  $dF$  を計算したのであれば、もちろんこの式は全微分になっている。今は右辺だけがわかっている場合について考えている。

この式（およびすぐ下で導入する同様の関係式）を「Maxwellの関係式」と呼ぶ<sup>†17</sup>。ここでは $F$ の微分で考えたが同様に内部エネルギーについても、

$$dU[S, V] = \underbrace{\left(\frac{\partial U[S, V]}{\partial S}\right)_V}_{T(S, V)} dS - \underbrace{\left(\frac{\partial U[S, V]}{\partial V}\right)_S}_{P(S, V)} dV \quad (10.25)$$



があるから、これらに対しても同様のことをやれば、それぞれについて

Maxwellの関係式（2変数で $F$ と $U$ から）

$$dF \text{ から } (T, V \text{ が独立変数}) \quad \left(\frac{\partial S(T; V)}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P(T; V)}{\partial T}\right)_V \quad (10.26)$$

$$dU \text{ から } (S, V \text{ が独立変数}) \quad \left(\frac{\partial T(S, V)}{\partial V}\right)_S = - \left(\frac{\partial P(S, V)}{\partial S}\right)_V \quad (10.27)$$

が得られる。

p205のFAQでも触れたが、エントロピー $S$ は測定しにくい量である。そのため、たとえば $\left(\frac{\partial S(T; V)}{\partial V}\right)_T$ を知りたいと思っても、即座には得られない。しかしMaxwellの関係式(10.26)は $\left(\frac{\partial S(T; V)}{\partial V}\right)_T$ が $\left(\frac{\partial P(T; V)}{\partial T}\right)_V$ に等しいことを教えてくれる。 $\left(\frac{\partial P(T; V)}{\partial T}\right)_V$ は「体積を一定にして温度を変えたときの圧力変化」で測ることができる（ $V$ を一定としたときの $T$ - $P$ グラフの傾きである）。このような意味でもMaxwellの関係式は有用（【演習問題10-1】も参照せ

よ）なのであり、単に数学的な関係ではない。 $\left(\frac{\partial S(T; V)}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P(T; V)}{\partial T}\right)_V$ から、同体積で温度を上げると圧力も上がる $\left(\left(\frac{\partial P(T; V)}{\partial T}\right)_V > 0\right)$ 物質ならば、等温で膨張するとエントロピーが増える $\left(\left(\frac{\partial S(T; V)}{\partial V}\right)_T > 0\right)$ とわかる。多くの気体はもちろん、この二つを満たすが、それは無関係ではなく、一方が成り立てばもう一方も成り立つ（逆も同様）ことをMaxwellの関係式が決めている。

<sup>†17</sup> 新しい名前がついているが、中身は積分可能条件と変わるものではない。

## 10.5 エントロピー的な力とエネルギー方程式

この節でも引き続き、 $N$  は定数扱いとする。

Maxwell の関係式を使って「測りにくい量を測れる量で表す」ことの例として、内部エネルギーを  $U(T; V)$  と書いたときの  $V$  による微分を求める式を作ってみよう。まず、 $dU = T dS - P dV$  という式を  $dV$  で割り

$$\frac{dU}{dV} = T \frac{dS}{dV} - P \quad (10.28)$$

という式を作る。この式は今考えている  $dV$ ,  $dT$  などによって表現される微小変化が ( $V$ - $T$  グラフや  $P$ - $V$  グラフの上で) どちらを向いているか (たとえば等温準静的操作なのか断準静的操作なのか) には関係なく成り立つ式である (ただし、 $dV$  で割っているので体積変化しない方向はちょっと困る)。

これに「エントロピーを一定」という条件を加えれば変化の方向が  $dS = 0$  の方向となり  $\left(\frac{\partial U(S, V)}{\partial V}\right)_S = -P(S, V)$  という式が出る。一方、「温度一定」という条件を置けば、

$$\left(\frac{\partial U(T; V)}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S(T; V)}{\partial V}\right)_T - P(T; V) \quad (10.29)$$

のように偏微分を使って書くことができる<sup>†18</sup>。

(10.29) から、圧力を  $P = T \left(\frac{\partial S(T; V)}{\partial V}\right)_T - \left(\frac{\partial U(T; V)}{\partial V}\right)_T$  と表現することができる。等温環境内での「力」は、第2項  $-\left(\frac{\partial U(T; V)}{\partial V}\right)_T$  という、「エネルギーの微分という形の通常の力<sup>†19</sup>」と、第1項  $T \left(\frac{\partial S(T; V)}{\partial V}\right)_T$  という、「エ

<sup>†18</sup>  $dU = T dS - P dV$  の右辺に  $dS = \left(\frac{\partial S(T; V)}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S(T; V)}{\partial V}\right)_T dV$  を代入して

$dU = \left(\frac{\partial U(T; V)}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U(T; V)}{\partial V}\right)_T dV$  と比較する、という計算をしても (10.29) は出せる。

これと同様に、 $dU = T dS - P dV$  から  $V$  を一定にして  $dT$  で割れば、

$\left(\frac{\partial U(T; V)}{\partial T}\right)_V = T \left(\frac{\partial S(T; V)}{\partial T}\right)_V$  という式を得る。

<sup>†19</sup> 「通常の」という言葉の意味が大事だが、今の場合、力学でよく使う式  $F_x = -\frac{\partial U}{\partial x}$  に似ていると

ントロピーを増やそうという作用が圧力という形で表現されている力」の和だと考えることができる。後者を「エントロピー的な力 (entropic force)」と呼ぶこともある。聞き慣れない人にとっては不思議な言葉に思えるかもしれないが、珍しいものでもなんでもなく、たとえばおなじみの理想気体の圧力も（理想気体では第2項が0なのだから）エントロピー的な力である。他にもゴムの弾性力（【演習問題10-3】を参照）  
→ p223、溶液の浸透圧などはエントロピー的な力である。

(10.29)に Maxwell の関係式の一つ  $\left(\frac{\partial S(T;V)}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P(T;V)}{\partial T}\right)_V$  を使う  
→ p210  
と、以下の「エネルギー方程式」が導かれる。

$$\left(\frac{\partial U(T;V)}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P(T;V)}{\partial T}\right)_V - P \quad (10.30)$$

なお、エネルギー方程式を導くには以下のような方法もある。

#### 練習問題

【問い 10-4】 Legendre 変換の式  $U(T;V) = F(T;V) - T \left(\frac{\partial F(T;V)}{\partial T}\right)_V$  の両  
辺を、「 $T$  を一定にして  $V$  で微分」することでエネルギー方程式を導け。

解答 → p314 へ

【問い 10-5】 (10.30) を、 $F$  の全微分の式に  $S$  の定義を代入した式

$$dF = -\frac{U-F}{T} dT - P dV \quad (10.31)$$

( $N$  は変数扱いせず、 $T;V$  を独立変数とする) の積分可能条件から導け。

解答 → p315 へ

エネルギー方程式から

$$dU = \underbrace{\left(\frac{\partial U(T;V)}{\partial T}\right)_V}_{NC_V} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial U(T;V)}{\partial V}\right)_T}_{\left(T \left(\frac{\partial P(T;V)}{\partial T}\right)_V - P\right)} dV \quad (10.32)$$

いう意味で「通常」である。ただしここでの微分は「 $T$  を一定とする偏微分」であることに注意。「 $T$  を一定」という条件を置いて初めて「通常の力」と「エントロピー的な力」を区別する意味がある。

と書くことができる ( $C_V$  は定積比熱)。  $U(T; V)$  は完全な熱力学関数ではないが、全微分  $dU$  を計算することはできる。  
→ p103

エネルギー方程式は「右辺が計測可能な  $T, P; V$  だけで書けている」という点でありがたい。我々は体積は測れるし、温度計や圧力計は持っている。しかし「エネルギー計」や「エントロピー計」は持っていない。 $U$  や  $S$  は、測定できた量 ( $T, P; V$ ) から推測していかなくては行けない。エネルギー方程式を使うと  $U$  の  $V$  依存性が測定結果から導かれる。

<具体例>.....

$$\text{理想気体では } P = \frac{NRT}{V} \text{ だから } \left( \frac{\partial U(T; V)}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial P(T; V)}{\partial T} \right)_V - P = 0$$

になる。つまり理想気体の状態方程式からただちに  $U(T; V)$  が  $V$  に依らないことがわかる。ここで出てきた  $T \frac{\partial}{\partial T}$  という微分演算子は「 $T$  の次数を数える演算子」とみなすことができるから、「 $P$  が  $T$  に正比例しているなら、 $U$  は体積  $V$  に依存しない」と言える。  
→ p50

以下の二つの練習問題では、van der Waals 気体と光子気体の内部エネルギーの式（前にこれらの気体が出てきたには天下りに与えていた）を、エネルギー方程式から求める。  
→ p104

### ----- 練習問題 -----

【問10-6】  $\text{van der Waals}$  の状態方程式に従う気体に関してエネルギー方程式を作り、気体の内部エネルギー  $U$  の式を作れ。ただし、 $U$  の体積に依存しない部分は  $cNRT$  になっているものとする。  
→ p110 ヒント → p300 へ 解答 → p315 へ

【問10-7】 内部エネルギー密度  $\frac{U}{V}$  が体積に依存しない関数  $u(T)$  となり、圧力の  $\frac{1}{3}$ （すなわち  $P = \frac{1}{3}u(T)$ ）である系の内部エネルギーの式を作れ。真空の電磁場に関してこの式が成立するので、この系は光子気体であるとも言える。  
 ヒント → p300 へ 解答 → p315 へ

【補足】 ++++++

このあたりで、「式がたくさんでてきて大変だ」という感想を持つ人が多いのだが、エネルギー方程式にしる Maxwell の関係式にしる、元はといえば  $dU = TdS - PdV$  と  $dF = -SdT - PdV$  であり、これらをいろいろと変形



しているだけなのだ。関連付けていけば理解しやすい。

++++++++++++++++++++++++++++++++++++ 【補足終わり】

## 10.6 平衡の条件と変分原理

### 10.6.1 内部エネルギー最小とエントロピー最大

力学ではエネルギーの変分原理を使うとつりあいの条件がわかる。熱力学でも同様に変分原理から最終的平衡状態を見つけることができる。9.4.2項と9.4.3項では「エネルギー一定の条件のもとでのエントロピー最大」の状態が実現する例を示し、??項ではそれが「エントロピー一定の条件のもとでのエネルギー最小」と解釈することもできそうであることを述べた。ここで、この二つの条件について考えておこう。 $[T_1; V_1, N_1]$ と $[T_2; V_2, N_2]$ の二つの系が接触している状況(9.4.2項で考えたもの)で、そこに $U_1 + U_2 = \text{一定}$ という条件を置いてみる(体積や物質量は一定を保つとしよう)。

エントロピーの変化を考えたいので、(10.18)で考えた  $dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV$  のように  $S$  を  $U, V$  の関数として考える( $S[U, V]$  は完全な熱力学関数である)。ここでは二つの系の複合系を考えるので、それぞれの系に含まれる物質質量  $N$  も引数に入れる(ただし変化はさせない)。体積と物質質量を変えずにエネルギーを変化させると二つの系のエントロピーの和  $S_1 + S_2$  の変化量は

$$\begin{aligned} & d(S_1[U_1, V_1, N_1] + S_2[U_2, V_2, N_2]) \\ &= \underbrace{\left( \frac{\partial S_1[U_1, V_1, N_1]}{\partial U_1} \right)_{V_1, N_1}}_{\frac{1}{T_1}} dU_1 + \underbrace{\left( \frac{\partial S_2[U_2, V_2, N_2]}{\partial U_2} \right)_{V_2, N_2}}_{\frac{1}{T_2}} dU_2 \quad \Bigg)_{(dU_2 = -dU_1)} \\ &= \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU_1 \end{aligned} \quad (10.33)$$

となる。「エントロピー増加」を不等式で表現すると  $\left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU_1 > 0$  で

ある。これから、 $\begin{cases} T_1 > T_2 \text{ なら } dU_1 < 0 \\ T_2 > T_1 \text{ なら } dU_1 > 0 \end{cases}$  とわかる。

これは「高温の系から低温の系に向けてエネルギーが流れる」を意味する。

ここではエネルギーの保存を考えたが、次にエントロピーの方が保存して

エネルギーが変化する場合を考えよう。これはここまでとはまったく違う状況で、「断熱準静的操作だけを許して（間の壁も断熱壁にして）、系に仕事をさせ、終状態では体積を始状態と同じに戻しておく」という操作である。

$$\begin{aligned}
 & d(U_1[S_1, V_1, N_1] + U_2[S_2, V_2, N_2]) \\
 &= \underbrace{\left( \frac{\partial U_1[S_1, V_1, N_1]}{\partial S_1} \right)_{V_1, N_1}}_{T_1} dS_1 + \underbrace{\left( \frac{\partial U_2[S_2, V_2, N_2]}{\partial S_2} \right)_{V_2, N_2}}_{T_2} dS_2 \quad \left. \vphantom{\frac{\partial U_2}{\partial S_2}} \right\} (dS_2 = -dS_1) \\
 &= (T_1 - T_2) dS_1 \tag{10.34}
 \end{aligned}$$

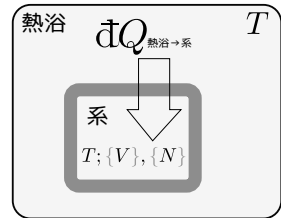
となる。実際に起こる物理現象では  $\begin{cases} T_1 > T_2 \text{ のとき } dS_1 < 0 \\ T_1 < T_2 \text{ のとき } dS_1 > 0 \end{cases}$  であるべき（高温の系から低温の系へとエントロピーが移動すべき）と考えると、この量  $(d(U_1[S_1, V_1, N_1] + U_2[S_2, V_2, N_2]))$  は負であるべきである。

以上から「エネルギーの総和を一定にしつつエントロピー最大の状態を探す」とこと「エントロピーの総和を一定にしつつエネルギー最小の状態を探す」のどちらもが、平衡状態を探す手段として使えることがわかる。本質的なのは「 $U$  を一定にしつつ  $S$  が最大の状態を探す」の方である。

なお、最小値もしくは最大値を取っているときの条件はどちらにせよ、 $T_1 = T_2$  である<sup>†20</sup>。

### 10.6.2 熱浴内の体積一定の系の安定条件

ここでは  $U$  一定の条件を外し、代わりに温度  $T$  を入れて「温度  $T$ 、体積  $V$ 、物質質量  $N$  が一定の条件ではどのような状態が実現するか」すなわち温度  $T$  の熱浴の中にいる系の安定条件を考える。熱浴との間にエネルギーのやりとりがあるので、「 $U$  が一定」という条件が外れるのはもっともなことである。



系がある始状態（平衡状態）にあり、そこに仕事や物質の流入を伴わないなんらかの操作（ $V$  や  $N$  は一定）を行うとしよう。たとえば、系の中にあった壁を取り外すまたは断熱壁を透熱壁に直すなどである。平衡状態に達する

<sup>†20</sup> ここでは体積と物質質量は変わらないとしたが、変化する（ただし和は一定）と考えて最大または最小になる条件を求めると、 $P_1 = P_2, \mu_1 = \mu_2$  という条件も出てくる。

と、終状態はどのような条件を満たすだろうか。

この問題はこれまでの考え方を使って理解できる。一つはこの系に等温操作が行われたという考え方、もう一つはこの「系+熱浴」に断熱操作が行われたという考え方である。

系への等温操作として考えると (Kelvin の原理から導かれた) 「準静的操作のときが最大仕事になり (結果 10)」、それは Helmholtz 自由エネルギーの減少分に等しい ( $F$  の定義 (6.2))」が役に立つ。始状態と終状態の Helmholtz 自由エネルギーをそれぞれ  $F_{\text{始}}, F_{\text{終}}$  としたとき、最大仕事は  $W_{\text{max}} = F_{\text{始}} - F_{\text{終}}$  である。そして、今考えている状況では系は仕事をしない ( $W = 0$ ) から、最大仕事は 0 以上である ( $W_{\text{max}} \geq 0$ )。ゆえに  $F_{\text{始}} \geq F_{\text{終}}$ 、つまり Helmholtz 自由エネルギーは小さくなる方向への変化が起こる。

次に系と、それを取り囲む熱浴に断熱操作が行われたという立場で考える。舞台設定を確認しよう。系の体積や物質量は変化しないとして、系がある (準静的とは限らない) 変化をしたとする。系の内部エネルギーは  $dU_{\text{系}} = dQ_{\text{熱浴} \rightarrow \text{系}}$  だけ変化する。外部の熱浴の方は、 $dQ_{\text{熱浴} \rightarrow \text{系}}$  だけの熱を放出することになる。熱浴は (その定義により) 準静的に変化するので、 $dQ_{\text{熱浴} \rightarrow \text{系}} = -T dS_{\text{熱浴}}$  であり、熱浴の体積と物質量が変わらないことを考えると、 $dU_{\text{熱浴}} = T dS_{\text{熱浴}}$  となる。

系と熱浴を合わせた系は断熱された系なので、そのエントロピーの総和は減少することはない、 $dS_{\text{系}} + dS_{\text{熱浴}} \geq 0$  が成り立つ。この式を系に関する物理量だけで書き直す。

$$\begin{aligned}
 dS_{\text{系}} + dS_{\text{熱浴}} &\geq 0 \\
 dS_{\text{系}} + \frac{1}{T} dU_{\text{熱浴}} &\geq 0 \\
 dS_{\text{系}} - \frac{1}{T} dU_{\text{系}} &\geq 0 \\
 T dS_{\text{系}} - dU_{\text{系}} &\geq 0
 \end{aligned}
 \begin{array}{l}
 \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \begin{array}{l} (dU_{\text{熱浴}} = T dS_{\text{熱浴}}) \\ (dU_{\text{熱浴}} = -dU_{\text{系}}) \\ (\times T) \end{array}
 \end{array}
 \quad (10.35)$$

となるが、ここで熱浴の温度は一定で、系の温度は始状態と終状態では熱浴の温度に等しいことから、最後の式の左辺は  $d(TS_{\text{系}} - U_{\text{系}}) = -dF_{\text{系}}$  である。

【FAQ】系の温度は変化の途中は一定ではないのだから、 $T$  を  $d( )$  の括弧の中に入れてはいけないのでは？

.....

なるほど、系の温度  $T_{\text{系}}$  は一定ではない。しかし、ここで括弧内に入れた  $T$  は熱浴の温度であり、そちらは一定である。よって括弧の中に入れていい。そして、始状態と終状態では  $T = T_{\text{系}}$  である。よって、始状態と終状態（系は平衡状態にある）では、 $T S_{\text{系}} - U_{\text{系}}$  は  $T_{\text{系}} S_{\text{系}} - U_{\text{系}}$  と同じである。

二つの立場で考えたが、どちらの考え方でも、系が熱浴と接触し、かつ体積と物質量が変化しない場合、実現するのは、系の Helmholtz 自由エネルギーが減る（ $dF_{\text{系}} \leq 0$ ）方向である。系は「 $F$  が最小になる状態」へと変化して、取り得る最小の  $F$  に達すれば変化は終わる<sup>†21</sup>。

【補足】 ++++++

「最小」と言っているが極小ではないのか？—と疑問に思う人もいるかもしれないが、Kelvin の原理から Helmholtz 自由エネルギーが凹関数でなくてはならないことは結果 11 でわかっている。凹関数は極小すなわち最小である。

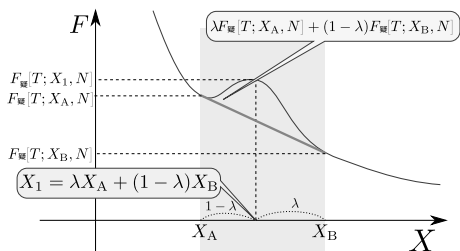
→ p133

「凹でない  $F$  が出てきて困ったりしないのか？」と不安になる人（具体例は後でやるので、不安じゃない人はここは飛ばして、後で実例が出てきたところでこの補足に戻って欲しい）のために、 $F$  に凹でない部分があったとしても「平衡状態を表現する  $F$ 」（以下「真の  $F$ 」）ではその部分が「消去」されることを説明しておく。

例として、ある示量変数  $X$  に依存していて、 $X$  の値が  $X_A$  から  $X_B$  の間ではなんらかの計算によって得られた  $F_{\text{擬}}[T; X, N]$ （以下「擬似的  $F$ 」）が凹になっていない系を考える。 $X_A$  と  $X_B$  の間に

$X_1 = \lambda X_A + (1 - \lambda) X_B$  という点

を取る（ $0 \leq \lambda \leq 1$ ）。 $X_1$  は  $X_A$  と  $X_B$  を  $1 - \lambda : \lambda$  に内分した点である。擬似的  $F$  はこの状態のとき  $F_{\text{擬}}[T; X_1, N]$  である。しかし、図に示したように、示量変数は  $X_1$  で、より  $F$  の小さい状態を作ることができる。全物質質量  $N$  のうち物質質量  $\lambda N$  の部分が状態  $[T; \lambda X_A, \lambda N]$  となり、残り



<sup>†21</sup> ここで、「体積が一定でなく圧力が一定ならどうなるか？」という疑問が浮かんだ人は、12.4 節まで待つてほしい。もちろん、条件が変われば最小にすべきエネルギーも変わる。  
→ p252

の部分の状態  $T; (1-\lambda)X_B, (1-\lambda)N$  になっている状態の Helmholtz 自由エネルギーは

$$\underbrace{F[T; \lambda X_A, \lambda N]}_{\lambda F[T; X_A, N]} + \underbrace{F[T; (1-\lambda)X_B; (1-\lambda)N]}_{(1-\lambda)F[T; X_B; N]} \quad (10.36)$$

であり、この状態はグラフ上では  $(X_A, F[T; X_A, N])$  と  $(X_B, F[T; X_B, N])$  を結ぶ直線上にある。こちらの  $F$  の方が小さい。「平衡状態を表現する  $F$ 」は、より小さい「真の  $F$ 」の方である。

「同じじゃない  $F$  が計算上現れるが、現実世界に現れない」物理現象の例は、??項  
 → p??  
 の最後の部分および第 13 章で解説する。  
 → p260

+++++ 【補足終わり】

## 10.7 変分原理と平衡条件の例

### 10.7.1 二つの領域に分けられた気体の平衡

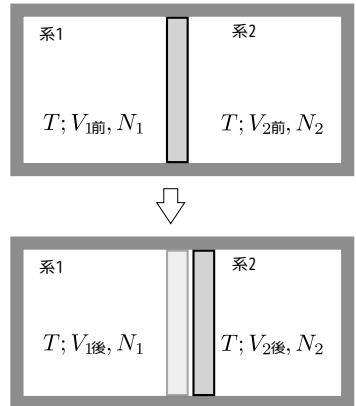
二つの系が、等温の環境（熱浴）の中に置かれ、その二つが壁を接して存在しているとしよう。

壁が自由に動く場合、体積は  $V_1 + V_2$  を一定値にしつつ変化することができる（ $V_1$  が  $\Delta V$  増えれば  $V_2$  が  $\Delta V$  減る）。壁を誰かが固定していたときの状態を  $T; V_{1前}, N_1, V_{2前}, N_2$  として、壁が動いた結果、状態  $T; V_{1後}, N_1, V_{2後}, N_2$  に変化したとする。前項で一般的に示したように、この変化は必ず「Helmholtz 自由エネルギーを減らす」方向に進む。

許される状況の中で  $F$  が最小となる条件を求めよう。体積が変化したときの  $F[T; V_1, V_2]$  の変化は

$$\left( \frac{\partial F[T; V_1, N_1, V_2, N_2]}{\partial V_1} \right)_{T; V_1, V_2, N_2} dV_1 + \left( \frac{\partial F[T; V_1, N_1, V_2, N_2]}{\partial V_2} \right)_{T; V_1, N_1, N_2} dV_2 \quad (10.37)$$

である。体積の和は一定なので  $dV_1 + dV_2 = 0$  が成り立ち、 $F$  の変化は



$$\left( \frac{\partial F[T; V_1, N_1, V_2, N_2]}{\partial V_1} \right)_{T; N_1, V_2, N_2} dV_1 - \left( \frac{\partial F[T; V_1, N_1, V_2, N_2]}{\partial V_2} \right)_{T; V_1, N_1, N_2} dV_2 \quad (10.38)$$

となるから、 $F$  が最小となる条件は

$$\left( \frac{\partial F[T; V_1, N_1, V_2, N_2]}{\partial V_1} \right)_{T; N_1, V_2, N_2} = \left( \frac{\partial F[T; V_1, N_1, V_2, N_2]}{\partial V_2} \right)_{T; V_1, N_1, N_2} \quad (10.39)$$

である。合成系の Helmholtz 自由エネルギーは

$$F[T; V_1, N_1, V_2, N_2] = F_1[T; V_1, N_1] + F_2[T; V_2, N_2] \quad (10.40)$$

のように系1と系2の Helmholtz 自由エネルギーの和なので、

$$\left( \frac{\partial F_1[T; V_1, N_1]}{\partial V_1} \right)_{T; N_1} = \left( \frac{\partial F_2[T; V_2, N_2]}{\partial V_2} \right)_{T; N_2} \quad (10.41)$$

が平衡の条件である。これはつまり、 $P_1 = P_2$  となる。

<具体例> .....

理想気体の場合で計算してみよう。定数部分を省略した

$$F_1[T; V_1, N_1] = -N_1 RT \log \left( \frac{T^c V_1}{N_1} \right) \quad (10.42)$$

を使う ( $F_2$  も同様とする)。合成系の Helmholtz 自由エネルギーは

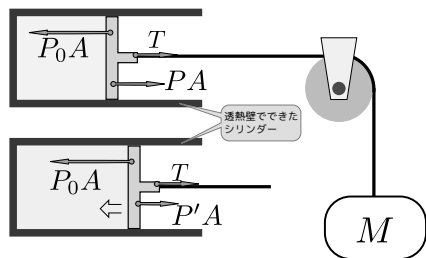
$$F[T; V_1, N_1, V_2, N_2] = -N_1 RT \log \left( \frac{T^c V_1}{N_1} \right) - N_2 RT \log \left( \frac{T^c V_2}{N_2} \right) \quad (10.43)$$

であり、これを  $V_2 = V - V_1$  としてから  $V_1$  で微分すると

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial V_1} \left( -N_1 RT \log \left( \frac{T^c V_1}{N_1} \right) - N_2 RT \log \left( \frac{T^c (V - V_1)}{N_2} \right) \right) &= 0 \\ -N_1 RT \frac{1}{V_1} - N_2 RT \left( -\frac{1}{V - V_1} \right) &= 0 \end{aligned} \quad (10.44)$$

となって、圧力が等しいという条件になる。

ここで、**結果11**の  $F$  の凹性の意味について力学的な観点から確認しておこう。右のように等温環境に置かれたシリンダー内部の気体の圧力が  $P$  で、大気圧が  $P_0$  であるときに他の系とのつりあいが成立していた



とする（シリンダーの断面積は  $A$  である<sup>†22</sup>）。体積が増加して圧力が  $P'$  に下がったとすると、このとき（他の系の状況は変わらなかったとすれば）、力はつりあわず、ピストンを元に戻す方向の力が残る。そして元の安定点へと戻るだろう。

もし、 $\frac{\partial P}{\partial V} > 0$  であれば、安定点を離れたピストンはさらに加速して安定点から離れていくことになる。安定な状況では  $\frac{\partial P}{\partial V} < 0$ 、すなわち  $-\frac{\partial P}{\partial V} = \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} > 0$  になっている。これは「 $F$  が下に凸」ということである。

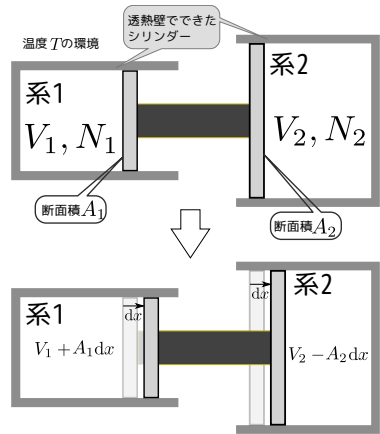
少し状況を変えてみよう。等温環境内にある断面積が  $A_1$  と  $A_2$  と異なる二つのシリンダーをピストンでつないでみる。この場合は  $V_1 + V_2$  は一定にならず、 $V_1$  が  $A_1 dx$  増えたとき、 $V_2$  の方は  $A_2 dx$  だけ減る。式で表現すれば、

$$dV_1 = A_1 dx, \quad dV_2 = -A_2 dx \quad (10.45)$$

である。このような状況での Helmholtz 自由エネルギーの平衡条件は（簡単のため大気圧を無視して考えると）

$$A_1 dx \underbrace{\left( \frac{\partial F_1[T; V_1, N_1]}{\partial V_1} \right)_{T; N_1}}_{-P_1} - A_2 dx \underbrace{\left( \frac{\partial F_2[T; V_2, N_2]}{\partial V_2} \right)_{T; N_2}}_{-P_2} = 0 \quad (10.46)$$

であるから、 $P_1 A_1 = P_2 A_2$  が平衡条件となる<sup>†23</sup>。二つの系の体積変化の割合が 1:1 でないときは、圧力も等しくならず、その比にしたがって変化する。



<sup>†22</sup> 面積は普通は  $S$  を使うことが多いが、 $S$  はエントロピーで使っているので面積には  $A$  を使う。

<sup>†23</sup> この式を  $P_1 dV_1 + P_2 dV_2 = 0$  と考えると、解析力学での「仮想仕事の原理」（つりあい状態から仮想変位させたときの仕事は 0 です、という原理）と同じ式と考えてもいい。「なんだ、力学と同じ式が出るだけじゃないか」と思うかもしれない。この段階ではその通りである（最初に言ったように、熱力学は力学の続きなのだ）。熱力学の素晴らしいところは、化学変化や電磁気的現象も含めた、もっと一般的な状態変化に対しても、「 $F$  が極小（あるいは、後で出てくる  $G$  などが極小）」という条件から平衡点を議論できることである。

## 10.7.2 空気は積もらない ++++++ 【補足】

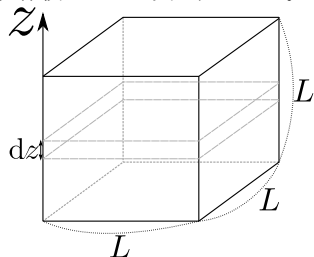
&lt;具体例&gt; .....

「内部エネルギー最小ではなく Helmholtz 自由エネルギー最小の状態が実現する」ことが重要である例として、以下のような疑問がある。

自然が「エネルギーが最低の状態」を好むなら、空気は地面に積もってしまった状態がエネルギー最低だが、なぜそれは実現してないのか？

ここまで無視してきた重力<sup>†24</sup>を計算にいれて、温度  $T$  の熱浴に接した一辺  $L$  の立方体内の理想気体の状態になるかを考えてみよう<sup>†25</sup>。気体の「物質密度」すなわち単位体積あたりの物質質量  $\frac{N}{V}$  を  $\rho$  と書くことにする。 $\rho$  は質量密度ではない。単位物質質量あたりの質量を  $M$  とすると<sup>†26</sup>  $M\rho$  が質量密度（単位体積あたりの質量）である。

重力場中での気体を考えると、気体の重さゆえに「下の方では気体の密度が濃い」という現象が起きるだろう。すなわち、 $\rho$  が高さの関数  $\rho(z)$  になるのが通常の理想気体との違いである。底面積  $L^2$  で高さ  $L$  の角柱を考えて、その底面から高さ  $z$  の場所での物質質量密度（ $\frac{N}{V}$  にあたるもの）を  $\rho(z)$  と書くことにする。 $z$  から  $z + dz$  までの微小な領域を考えて、その微小領域内では気体の物質質量密度は一定であると考えてよいでしょう。この領域には、物質質量  $\rho(z)L^2 dz$  の気体が存在する。



全内部エネルギーは通常のものに、重力の位置エネルギーを足して

$$U = cNRT + L^2 M \int_0^L dz \rho(z) gz \quad (10.47)$$

である。全物質質量を  $N$  とすれば、

$$N = L^2 \int_0^L dz \rho(z) \quad (10.48)$$

も成り立たなくてははいけない。

この条件を満たしつつ、 $U$  を最小にする状態は、 $\rho(0) = \frac{N}{L^2} \delta(0)$ <sup>†27</sup> のように、気体が底にへばりついている状態である（位置エネルギーを小さくしていけばいいだろう、と考えるとこうなるのは、計算しなくてもわかるだろう）。しかしそんな状況は実

<sup>†24</sup> 無視してきた理由は、重力の影響は小さいと思っていいからである。p222の脚注†31を参照せよ。

<sup>†25</sup> なお、これは「有限の体積の中に入っている」という点と「熱浴に接している」という点で「空気（大気）」の問題とは少し違うが、ここでは少し問題を簡単化して考えることにする。実際の大気は、高いところほど温度が低くなるのが普通である。

<sup>†26</sup> 物質質量の単位を mol（モル）、質量の単位を g（グラム）にすれば、 $M$  は分子量になる。



現しない（つまり「 $U$ を最小にする」という戦略は間違っている）。

具体的に計算するために、まずはエントロピーを考えよう。エントロピーを計算するには、まず単位体積あたりのエントロピー  $\sigma = \frac{S}{V}$ 、すなわち「エントロピー密度」から考える。重力の影響を考えない場合の理想気体のエントロピー密度は

$$\sigma = \frac{NR}{V} \log \left( \frac{T^c V}{\xi N} \right) = \rho R \log \left( \frac{T^c}{\xi \rho} \right) \quad (10.49)$$

であるから、高さ  $z$  での場所のエントロピー密度は  $\sigma(z) = \rho(z) R \log \left( \frac{T^c}{\xi \rho(z)} \right)$  となる。全エントロピーはこれの積分で以下のように求まる。

$$S = L^2 R \int_0^L dz \rho(z) \log \left( \frac{T^c}{\xi \rho(z)} \right) \quad (10.50)$$

### 練習問題

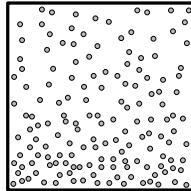
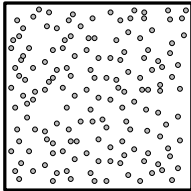
【問い 10-8】 エネルギーのことを考えずに上で求めたエントロピーが最大になる、という条件だけを考えると、 $\rho(z)$  が定数という答えが出ることを確認せよ。

ヒント → p300 へ 解答 → p315 へ

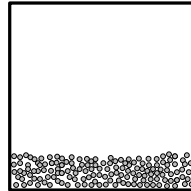
上の【問い 10-8】を解くとわかるように、「 $S$  が最大」だけを条件にすると「空気は均等に分布する（密度が定数）」という結果が出る<sup>†28</sup>。

一方「 $U$  が最小」だけを条件にすると「空気は積もる（底面に集まる）」という結果が出る<sup>†29</sup>。

←エントロピー大  
←内部エネルギー大



エントロピー小→  
内部エネルギー小→



実現するのは、双方の「中間」（上の図を見よ）である。「 $S$  が最大」も「 $U$  が最小」も物理的条件としてはふさわしくない。この状況で自然が選ぶのは「Helmholtz 自由エネルギーが最小」の状態である。

エントロピー  $S$  と内部エネルギー  $U$  はわかったので、Helmholtz 自由エネルギーは

$$F = cNRT + L^2 M \int_0^L dz \rho(z) gz - TL^2 R \int_0^L dz \rho(z) \log \left( \frac{T^c}{\xi \rho(z)} \right) \quad (10.51)$$

<sup>†27</sup>  $\delta(0)$  は Dirac のデルタ関数で、 $\delta(x)$  は  $x=0$  を除くあらゆる点で 0 であり、積分すると 1 になる。つまりは「 $x=0$  の場所にぎゅっと圧縮されている」状況を意味する。

<sup>†28</sup> 解かなくても、「 $S$  は系が均等に近づくときと大きくなる」ことを思えばこの結果はもっともだと思えるはず。

<sup>†29</sup> 図では見た目のわかりやすさを優先して気体を分子の集団とする描き方をしているが、ここで計算を進めるにおいては「気体が分子でできている」という仮定は全く必要ないことに注意。

のように求まる。条件(10.48)のついた変分問題なので、Lagrange 未定乗数を取り入れ  
→ p220 → p295

$$\begin{aligned}\tilde{F} = & cNRT + L^2 M \int_0^L dz \rho(z) gz - TL^2 R \int_0^L dz \rho(z) \log \left( \frac{T^c}{\xi \rho(z)} \right) \\ & + \lambda \left( L^2 \int_0^L dz \rho(z) - N \right)\end{aligned}\quad (10.52)$$

を最小にする計算をするとよい。 $\tilde{F}$  に対し  $\rho$  の変分を取ると

$$\begin{aligned}L^2 M gz - TL^2 R \left( \log \left( \frac{T^c}{\xi \rho(z)} \right) - 1 \right) + \lambda L^2 &= 0 \\ \log \left( \frac{T^c}{\xi \rho(z)} \right) &= 1 + \frac{Mgz + \lambda}{RT} \\ \rho(z) &= \frac{T^c}{\xi} \exp \left( -1 - \frac{Mgz + \lambda}{RT} \right)\end{aligned}\quad (10.53)$$

という式が出る<sup>†30</sup>。最後の式は

$$\rho(z) = \rho_0(T) \exp \left( -\frac{Mgz}{RT} \right) \quad (10.54)$$

となる。関数  $\rho_0(T)$  は  $z=0$  での物質密度であるが、その値は、条件(10.48)が満た  
→ p220  
 されるように決まる。 $z$  が大きくなるにしたがって  $\rho(z)$  が小さく（密度が薄く）なっ  
 ていくという結果になる<sup>†31</sup>。もちろんこの問題を「エネルギーが一定でエントロ  
 ピーが最大になる状況」を考えることで解くこともできる。このことが気になる人は  
 【演習問題10-5】をやってみよう<sup>†32</sup>。  
→ p224

<sup>†30</sup> この式の2行目で「log の引数が無次元でない」ことが気になる人は、A.1 節を参照して欲しい。  
→ p279

未定乗数  $\lambda$  が右辺にあるので、この式の両辺は「定数加算に意味のない量」である。3行目も次元があ  
 ってないように思うかもしれないが、 $\lambda$  を決めてやれば次元が合うようになっている。

<sup>†31</sup> 普段、これを気にしないのは、 $\frac{Mgz}{RT}$  が十分小さいからである。たとえば 300K の窒素を考えると

と  $R \simeq 8.3 \text{ J/(K}\cdot\text{mol)}$ ,  $T = 300\text{K}$  に対し  $M \simeq 28 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}$ ,  $g \simeq 9.8 \text{ m/s}^2$  なので、

$z \simeq 1\text{m}$  として  $\frac{Mgz}{RT} \simeq 1.1 \times 10^{-4}$ 。この比はだいたい  $\frac{\text{気体の重力の位置エネルギー}}{\text{気体の運動エネルギー}}$  である。

<sup>†32</sup> この結果自体は状態方程式とつりあいの式から力学的に求めることも可能である（エントロピーとい  
 う概念は必要ない）。

## 10.8 章末演習問題

### ★【演習問題 10-1】

エントロピー自体を測定できる計器はないので、測定できる温度、体積、圧力などから計算しなくてはならない。 $S$  を  $T; V$  の関数として求めたいときは

$$dS = \left( \frac{\partial S(T; V)}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial S(T; V)}{\partial V} \right)_T dV \quad (10.55)$$

を微分方程式と考えて解く。定積比熱の定義とMaxwellの関係式を使うことで  
 $\rightarrow$  p103  $\rightarrow$  p209

$$dS = \frac{NC_V}{T} dT + \left( \frac{\partial P(T; V)}{\partial T} \right)_V dV \quad (10.56)$$

がわかり、測定できる値  $C_V$ ,  $\left( \frac{\partial P(T; V)}{\partial T} \right)_V$ <sup>†33</sup> を用いた全微分形がわかる。(10.55) から (10.56) を導く過程を示せ。

### ★【演習問題 10-2】

理想気体の  $U[S, V, N]$  の式(10.12)から状態方程式  $PV = NRT$  を導け。  
 $\rightarrow$  p202

### ★【演習問題 10-3】

長さ  $\ell$  で温度が  $T$  のゴム紐の張力を  $K(T; \ell)$  とすると、ゴムの Helmholtz 自由エネルギーの全微分を  $dF = -SdT + Kd\ell$  と書くことができる（「張」力なので「圧」力と逆符号である）。ここでは  $K$  は  $T$  に比例するとしよう<sup>†34</sup>。このことから、

- (1) 温度一定ならばゴム紐の内部エネルギーが長さ  $\ell$  によらないこと
- (2) ゴムを断熱的に伸ばすと、温度が上がることを示せ。

### ★【演習問題 10-4】

前問の脚注で書いたように、実際のゴムの弾性力には温度によらない定数部分もあるので、張力を  $K(T) = aT + b$  ( $a, b$  は定数) としてみよう（もちろん精密に実験するともっと複雑な温度依存性があるが、そこは無視してこのように考える）。内部エネルギーは温度に比例する部分と、長さ  $\ell$  の関数の和の形  $U = \alpha T + u(\ell)$  ( $\alpha$  は定数) とする。このゴム紐を使って以下のような Carnot サイクルを回す。

- (1) 温度  $T_{\text{高}}$  の等温環境下で、 $(T_{\text{高}}; \ell_{\text{高長}})$  から  $(T_{\text{高}}; \ell_{\text{高短}})$  へと等温準静的操作（吸熱する）。
- (2) 断熱環境下で、 $(T_{\text{高}}; \ell_{\text{高短}})$  から  $(T_{\text{低}}; \ell_{\text{低短}})$  へと断熱準静的操作。

<sup>†33</sup>  $\left( \frac{\partial P(T; V)}{\partial T} \right)_V$  は体積を一定にして温度を変えたときにどう圧力が変化するかを測定すればわかる ( $T$ - $P$  グラフの傾きである)。

<sup>†34</sup> 実験的には、 $K$  は  $T$  に比例する部分と若干の定数項を持つことが知られているが、ここでは定数項は無視して考えよう。

- (3) 温度  $T_{\text{低}}$  の等温環境下で、 $(T_{\text{低}}; \ell_{\text{低短}})$  から  $(T_{\text{低}}; \ell_{\text{低長}})$  へと等温準静的操作（放熱する）。
- (4) 断熱環境下で、 $(T_{\text{低}}; \ell_{\text{低長}})$  から  $(T_{\text{高}}; \ell_{\text{高短}})$  へと断熱準静的操作。

（気体の場合と逆に、等温操作では膨張が放熱、収縮が吸熱であることに注意）

(1) と (3) での吸熱比が  $\frac{T_{\text{低}}}{T_{\text{高}}}$  になることを確認せよ。

★【演習問題 10-5】

10.7.2 項で考えた問題を、「全エネルギーは一定でエントロピーが最大となる条件」  
→ p220

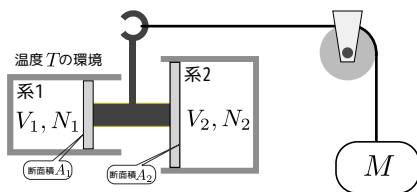
を考えて解こう。 $\rho(z) = \rho_0 \exp\left(-\frac{Mgz}{RT}\right)$  という式が出る（密度は上に行くほど薄くなりつつも、気体が全体に広がって存在すること）を確認せよ。

★【演習問題 10-6】

(10.46) で考えた断面積の違うピスト

→ p219

ンに、さらに糸をつないで質量  $M$  のおもりを定滑車を通してつけてみる。おもりが  $-Mgx$  の位置エネルギーを持つと考えて、おもりの位置エネルギーも Helmholtz 自由エネルギーに含まれるとして、平衡条件をもとめよ。



## 第 11 章

# 物質と化学ポテンシャル

物質  $N$  が変数となる状況を考えよう。 $N$  に共役な示強変数として化学ポテンシャルが導入される。

### 11.1 変数としての $N$

⇒ ここまで、物質  $N$  を変数から外して定数扱いすることが多かった。この先では  $N$  も変数として扱わねばならない局面が出てくる。そこで  $U[S, V, N], F[T; V, N]$  の物質依存性の意味を考えていこう。

#### 11.1.1 熱力学関数を $N$ で微分する

「 $N$  が変化する状況」を考える意義は化学変化にある。たとえば酸素、水素、水蒸気の混合気体を見ると、その内部エネルギーは  $U(S, V, N_{\text{酸素}}, N_{\text{水素}}, N_{\text{水蒸気}})$  のように三つの気体の物質を変数として表現できるが、化学変化の結果「 $N_{\text{酸素}}$  と  $N_{\text{水素}}$  が減って  $N_{\text{水蒸気}}$  が増える」のような変化が起こりえるこのような多成分系については本講義では扱わない。

こうなると、熱力学関数を  $N$  で微分することの意味を考えてみたくなる。 $U, F$  を  $V$  で微分すると「体積を変化させたときの手応え」に対応する  $-P$  が得られたが、同様に  $N$  で微分すると「物質を変化させたときの手応え」に対応する量

$$\left( \frac{\partial F[T; V, N]}{\partial N} \right)_{T, V} = \left( \frac{\partial U[S, V, N]}{\partial N} \right)_{S, V} = \mu \quad (11.1)$$

が得られる<sup>†1</sup>。この二つが一致するのは  $F$  と  $U$  が Legendre 変換で結びついているからである。この量  $\mu$  を化学ポテンシャルと呼ぶ<sup>†2</sup>。 $\mu$  は「物質を変化させたときの内部エネルギーの変化の割合」を意味する。素朴に考えると「粒子を箱の中に放り込む」操作<sup>†3</sup>に必要なエネルギーにあたる量となる。

ここまで理想気体では  $U(T; V, N) = cNRT$  と考えてきたが、 $N$  が変化する状況（特に、化学変化などが起こる状況）では、内部エネルギー  $U(T; V, N)$  は温度と物質のみに比例する部分の他に、物質  $N$  にだけ比例する部分があり、物質が化学変化したときはこの部分が変化すると考えた方がよい。

<具体例> .....

そこで理想気体の内部エネルギーおよび Helmholtz 自由エネルギーに、 $Nu$  という項を付け加えよう（ $u$  は物質の種類に依存する定数である）。温度と物質に比例するエネルギーの他に、温度によらず物質に比例するエネルギー  $Nu$  があるものとして考える。

$$U[S, V, N] = cNR \left( \frac{\xi N}{V} \right)^{(1/c)} \exp \left( \frac{S}{cNR} \right) + Nu \quad (11.2)$$

$$F[T; V, N] = cNRT - NRT \log \left( \frac{T^c V}{\xi N} \right) + Nu \quad (11.3)$$

【補足】 ++++++

「エネルギーは相対的な値だけが決まる」と力学でよく言われるが、それは物理において測定可能なのは「始状態と終状態のエネルギーの差」で<sup>†4</sup>、始状態と終状態のエネルギーに定数を足しても「エネルギー差」は変わらないからである。だから通常の（粒子数が変わらない）力学では、粒子の持っているエネルギーに定数を足しても全く物理に影響しない。つまり上で付け加えた  $Nu$  の項は、これまでの

<sup>†1</sup>  $\left( \frac{\partial F[T; V, N]}{\partial N} \right)_{T, V}$  で得られる  $\mu$  は  $T; V, N$  の関数、 $\left( \frac{\partial U[S, V, N]}{\partial N} \right)_{S, V}$  で得られる  $\mu$  は  $S, V, N$

の関数である。値は同じだが表現が違う。一つの物理的状態において、それぞれの変数を代入すると結果は一致する。

<sup>†2</sup> 「化学」がついているのは、上で説明したように化学反応を考えるとときに重要だからである。「単位電荷あたりの静電気力の位置エネルギー」が「静電ポテンシャル」であり、「単位質量あたりの重力の位置エネルギー」が「重力ポテンシャル」であるのと同様のネーミングになっている。

<sup>†3</sup> ただしこのとき、 $S, V$ （または  $T; V$ ）を変化させずに  $N$  だけ変化するという、少し不自然な—不自然と言って悪ければ、慎重に調整された—操作を行っている点に注意しておこう。

<sup>†4</sup> そもそもエネルギーの変化が仕事、という形でエネルギーが定義されているのだから、これはエネルギーという物理量の宿命である。

状況では何の影響も及ぼさなかった（だから、これまではつける必要がなかった）。しかし化学変化のような、始状態と終状態で物質（粒子数）が変化する状況では、「粒子一個の持つエネルギー」—より正確には「粒子の種類の違いによるエネルギーの差」が意味を持ってくるので、定数  $u$  も重要になってくるのである。

+++++ 【補足終わり】

<具体例>.....

理想気体の場合で  $U$  と  $F$  から  $\mu$  を計算しておこう。それぞれ  $N$  で微分すると、

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial U[S, V, N]}{\partial N} \right)_{S, V} &= \left( 1 + \frac{1}{c} \right) cR \left( \frac{\xi N}{V} \right)^{(1/c)} \exp \left( \frac{S}{cNR} \right) \\ &\quad + cNR \left( \frac{\xi N}{V} \right)^{(1/c)} \left( -\frac{S}{cN^2 R} \right) \exp \left( \frac{S}{cNR} \right) + u \\ &= \left( (c+1)R - \frac{S}{N} \right) \left( \frac{\xi N}{V} \right)^{(1/c)} \exp \left( \frac{S}{cNR} \right) + u \quad (11.4) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial F[T; V, N]}{\partial N} \right)_{T, V} &= cRT - RT \log \left( \frac{T^c V}{\xi N} \right) - NRT \times \left( -\frac{1}{N} \right) + u \\ &= (c+1)RT - RT \log \left( \frac{T^c V}{\xi N} \right) + u \quad (11.5) \end{aligned}$$

となる。(11.4) と (11.5) は、見た目は違うが同じ量である。ここで「どうしてそんなにうまくいくの?」と思った人は、Legendre 変換が「情報を失わない変換」(→2.4.1 項) だったことを思い出せ。

→ p35

まとめると、Helmholtz 自由エネルギー  $F[T; V, N]$  の微小変化は

$$dF[T; V, N] = -S(T; V, N) dT - P(T; V, N) dV + \mu(T; V, N) dN \quad (11.6)$$

となる。縮めて、

$$dF = -S dT - P dV + \mu dN \quad (11.7)$$

と書く（最後だけ符号がプラスだが、それぞれの偏微分係数の物理的意味に合わせているのでこうなってもしかたない）。

同様に  $U[S, V, N] = F[T(S, V, N); V, N] + T(S, V, N)S$  の方の微分を考えると（まず略記で計算する）、

$$dU = -S dT - P dV + \mu dN + dT S + T dS = T dS - P dV + \mu dN \quad (11.8)$$

となる。関数の引数も含めて書くと、

$$dU[S, V, N] = T(S, V, N) dS - P(S, V, N) dV + \mu(S, V, N) dN \quad (11.9)$$

という関係を作ることができる。 $dF = -SdT - PdV + \mu dN$ にせよ  $dU = TdS - PdV + \mu dN$ にせよ、「それぞれの独立変数が微小変化した時に従属変数 ( $F$  と  $U$ ) がそれに応答してどのように変化するか」を余すことなく記述していることになる。

たとえば、 $dF = -SdT - PdV + \mu dN$  という式は、

- 温度を  $dT$  変化させると、 $F$  は  $dT$  にエントロピー  $S$  を掛けた分だけ減る。
- 体積を  $dV$  変化させると、 $F$  は  $dV$  に圧力  $P$  を掛けた分だけ減る。
- 物質量を  $dN$  変化させると、 $F$  は  $dN$  に化学ポテンシャル  $\mu$  を掛けた分だけ増える。

と「読み取る」ことができる。

結局、 $F$  が  $T; V, N$  を使って書いた時に完全な熱力学関数になる<sup>†5</sup>が、それは  $T; V, N$  の変化によって  $F$  がどう変わるか<sup>→ p217</sup>が、物理的に意味のある（しかも決して0にならない）量だからと言える。 $U$  が  $S, V, N$  で書くと完全な熱力学関数になるのも同様である。

「物質量  $N$  が  $dN$  変化する」状況として重要なのは化学反応である。たとえば、水素が燃えて水ができる ( $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ ) 場合には、水素の物質量  $N_{\text{H}_2}$  と酸素の物質量  $N_{\text{O}_2}$  が減って水の物質量  $N_{\text{H}_2\text{O}}$  が増えるという現象が起きている。このとき、 $U$  や  $F$  は  $\mu_{\text{H}_2} dN_{\text{H}_2} + \mu_{\text{O}_2} dN_{\text{O}_2} + \mu_{\text{H}_2\text{O}} dN_{\text{H}_2\text{O}}$  増える ( $dN_{\text{H}_2\text{O}}$  が正のとき  $dN_{\text{H}_2}$  と  $dN_{\text{O}_2}$  は負)。10.7.1項で考えた二つの系の体積変化に伴うエネルギー変化が  $-P_1 dV_1 - P_2 dV_2$  のように書かれたことを思い出すと、「 $V$  という示量変数の変化に応じてのエネルギー変化の割合」が圧力の逆符号  $-P$  であると同様に、「 $N$  という示量変数に応じてのエネルギー変化の割合」が  $\mu$  である。

<sup>†5</sup> このことを「 $F$  の自然な変数は  $T; V, N$  である」という言い方をすることもある。「自然」と言われても何が自然なのか?—と言いたくなるが、その意味はここで述べた通りである。



## 練習問題

【問い 11-1】 エネルギー方程式(10.30)は  $\left(\frac{\partial U(T; V, N)}{\partial V}\right)_{T; N}$  に関する式であった  
→ p211  
 ((10.30)のときは  $N$  を変数扱いしてなかった)。ここにきて  $N$  も変数扱いするよ  
→ p211  
 うになったので、【問い 10-4】と【問い 10-5】を参考にして、 $\left(\frac{\partial U(T; V, N)}{\partial N}\right)_{T; N}$   
→ p211 に関する「 $N$  のエネルギー方程式」を作れ。  
解答 → p316 へ

## 11.1.2 Euler の関係式と化学ポテンシャル

新しく化学ポテンシャルが導入されたので、化学ポテンシャルを含む式を 1 つ導出しておく。

Helmholtz 自由エネルギーに対して 3.2.2 項で考えた Euler の関係式を作ると ( $T$  は示強変数であり、 $V, N$  が示量変数であることに注意)、以下の式を得る。  
→ p50

$$F[T; V, N] = \left(\frac{\partial F[T; V, N]}{\partial V}\right)_{T; N} V + \left(\frac{\partial F[T; V, N]}{\partial N}\right)_{T; V} N = -PV + \mu N \quad (11.10)$$

これから  $\mu = \frac{F + PV}{N}$  だから、 $F, P, V, N$  がわかれば  $\mu$  は計算できる<sup>†6</sup>。

## 練習問題

【問い 11-2】  $U[S, V, N]$  に対する Euler の関係式を作れ。  
解答 → p317 へ

【問い 11-3】 理想気体の場合で、 $\mu = \left(\frac{\partial F[T; V, N]}{\partial N}\right)_{T; V}$  と  $\mu = \frac{F + PV}{N}$  が  
 一致することを確認せよ。  
解答 → p317 へ

$F = -PV + \mu N$  という式を全微分すると、

$$\begin{aligned} \overbrace{-S dT - P dV + \mu dN}^{dF} &= \overbrace{-dP V - P dV}^{d(-PV)} + \overbrace{d\mu N + \mu dN}^{d(\mu N)} \\ -S dT + V dP - N d\mu &= 0 \end{aligned} \quad (11.11)$$

という微分に関する関係式が出る。

<sup>†6</sup>  $F + PV$  という量は次の章で導入する Gibbs 自由エネルギー  $G$  である。単位物質あたりの  $G$  が化学ポテンシャルである。このあたりは  $G$  の導入後にまた考えよう。  
→ p249

多成分の場合は

$$-S dT + V dP - \sum_i N_i d\mu_i = 0 \quad (11.12)$$

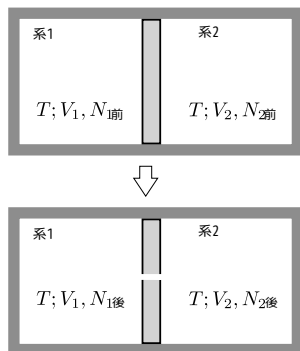
となる。この式は「Gibbs-Duhemの式」と呼ばれている。この式は $T, P, \mu$ という三つの（多成分では三つより多い数の）示強変数の微分が独立ではないことを示している。この関係があるがゆえに、実は $T, P, \mu$ という組み合わせは独立変数の組として採用することはできない（p251のFAQでこれについてもう一度触れる）。特に $dT = 0, dP = 0$ が成り立つとき（つまり温度と圧力が変化しないとき）

$$\text{等温等圧の条件下では} \quad \sum_i N_i d\mu_i = 0 \quad (11.13)$$

が成立する。相転移や化学変化を考えるとときに有用な式である。

## 11.2 物質量の平衡条件と化学ポテンシャル

圧力 $P$ が「体積を変化させたときの $F$ の変化の割合」という意味を持つがゆえに体積が変化できるときの平衡の条件は「圧力が等しい」となった。化学ポテンシャルは「物質量を変化させたときの $F$ の変化の割合」という意味を持つのだから、物質量を変化できるときの平衡の条件に化学ポテンシャルが顔を出すというのは至極もっともな話である。以下でその例を考えよう。ただし、化学変化はまだ考えない。区画に入っている物質が移動できる場合を考える。



物質量を変化できるような状況として、  
10.7.1 項同様に二つの部屋に入れられた化学  
→ p217

反応などは起こさない1成分の気体<sup>†7</sup>を考えて、今度は壁（ピストン）は動かさずに、小さな穴を空けて気体が入り出できるようにしてみよう。

<sup>†7</sup> ここではまだ1成分の気体である。いずれ違う種類の気体の場合や、それらが化学反応を起こしてしまう場合も考える。

この場合、 $N_1 + N_2 = N$  (一定) を保ちながら変化が起こる (このとき、Helmholtz 自由エネルギーは減少する<sup>†8</sup>)。

同様に Helmholtz 自由エネルギーが最小値となる条件は

$$\frac{\partial}{\partial N_1} F[T; V_1, N_1, V_2, N - N_1] = 0 \quad (11.14)$$

$$\left( \frac{\partial F_1(T; V_1, N_1)}{\partial N_1} \right)_{T, V_1} - \underbrace{\left( \frac{\partial F_2(T; V_2, N_2)}{\partial N_2} \right)_{T, V_2}}_{N_2 = N - N_1} = 0 \quad (11.15)$$

となる。これは  $\mu_1 = \mu_2$  を意味する。

<具体例> .....

この系が理想気体であるとき  $\mu_1 = \mu_2$  がいかなる意味を持つかを知るために、理想気体の場合の  $\mu$  の式(11.5)を使って  
→ p227

$$\overbrace{(c+1)RT - RT \log \left( \frac{T^c V_1}{\xi N_1} \right) + u}^{\mu(T; V_1, N_1)} = \overbrace{(c+1)RT - RT \log \left( \frac{T^c V_2}{\xi N_2} \right) + u}^{\mu(T; V_2, N_2)}$$

$$\log \left( \frac{V_1}{N_1} \right) = \log \left( \frac{V_2}{N_2} \right) \quad (11.16)$$

となり、 $\frac{N_1}{V_1} = \frac{N_2}{V_2}$  すなわち物質の密度 (単位体積あたりの物質質量) が等しいという条件になっている。

ピストンが動くが物質が移動しないなら圧力が等しいところで平衡に達し、ピストンが動かないが穴が空いていて物質が移動するなら密度が等しいところで平衡に達する、という物理的に非常にもっともな結果である。

$\left\{ \begin{array}{l} V \text{ が変化することで } P \text{ が一様になる} \\ N \text{ が変化することで } \mu \text{ が一様になる} \end{array} \right.$ 
 という現象が起こっているのだ

が、 $dF = -S dT - P dV + \mu dN$  という式を見ると、この現象はどちらも「示量変数が変化することによって、それに共役な示強変数が一様になる」というメカニズムで生じていることがわかる。

<sup>†8</sup> このとき仕事ができる。ここで開けた小さな穴には「ぶしゅーっ」と気体が通り抜けるから、そこに風車でも取り付けおけば仕事を取り出せる。空気の動きが十分ゆっくり (準静的) であれば最大仕事ができる (ただし、このとき「準静的」と言っているのは穴の中を除いた部分に対してである)。

## 【FAQ】穴も空いていてピストンも動くなら？

.....

その場合、 $V_1, N_1$  の二つを動かすことができる ( $V_2, N_2$  はそれぞれ  $V - V_1, N - N_1$  となる) ので、条件は  $\frac{\partial}{\partial V_1} F = 0, \frac{\partial}{\partial N_1} F = 0$  の二つとなる。これはそれぞれ圧力が等しい、および密度が等しいという条件になる。このような条件を満たす  $V_1, N_1$  の組は一つには決まらない (【演習問題11-1】を参照)。

→ p243

## 11.3 多成分気体の混合とエントロピー

多成分の気体について考えていこう。エントロピーは「可逆な操作」である場合を除いて、常に増加する。エントロピーが増加 (生成) する例は9.4.2項で考えた熱の移動だが、もう一つの例が以下で示す「気体の混合」である。

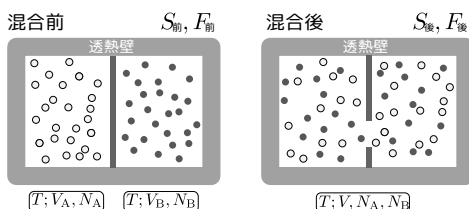
→ p190

この節では、等温環境下での混合について考えていく。以下では、物質の種類が違う場合も考える。

## 11.3.1 気体の混合と Helmholtz 自由エネルギー

2種類の気体 (ただし、化学反応する物質ではないとする) を混合したときの Helmholtz 自由エネルギー  $F$  の変化を考えてみよう。以下はすべて、温度  $T$  の熱浴の中の等温環境で考える (気体を取りまく壁は透熱壁である)。

始状態で2種類の理想気体 A, B が物質それぞれ  $N_A, N_B$  だけあって ( $N_A + N_B = N$  とする)、それぞれが体積  $V_A, V_B$  である箱に入れてある<sup>†9</sup>。



この混合前 (分離状態) の Helmholtz 自由エネルギーは

$$F_{\text{前}}[T; V_A, N_A, V_B, N_B] = F_A[T; V_A, N_A] + F_B[T; V_B, N_B] \quad (11.17)$$

のようにそれぞれの区画での  $F$  の和で表現される。

<sup>†9</sup> 混ざっていることを表現するために気体を分子でできているとした図を描いているが、この話をするのに、分子の存在が必須というわけではない。

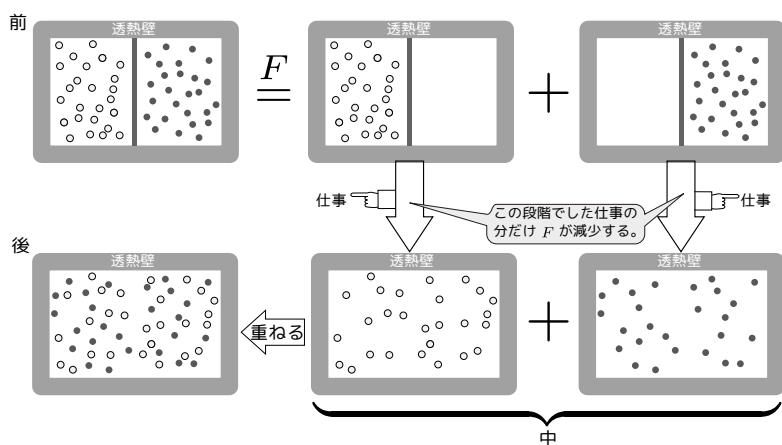
混合後の状態を記述する変数は、温度  $T$ 、体積  $V$  と 2 種類の物質の物質質量  $N_A, N_B$  であり、混合後の  $F$  は  $F_{\text{後}}[T; V, N_A, N_B]$  と書くことができるだろう。

我々はこの混合による Helmholtz 自由エネルギーの変化

$$\Delta F = F_{\text{後}}[T; V, N_A, N_B] - F_{\text{前}}[T; V_A, N_A, V_B, N_B] \quad (11.18)$$

を計算したい。 $\Delta F$  はその定義により、この変化を等温準静的操作によって行った場合に系のする仕事から計算できる。エントロピーは  $S = \frac{U - F}{T}$  だから、 $\Delta F$  が分かればエントロピーの変化  $\Delta S$  もわかる。

この操作を 2 段階に分けて行う。下の図のように、まず二つの区画を体積  $V$  にする、という操作を行った後、二つの（ともに体積  $V$  の）区画を「重ねる」という操作を行う。下の図中の  $F_{\text{中}}$  は「Helmholtz 自由が等しい」を意味している。

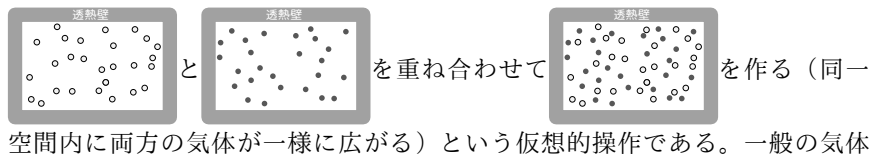


途中の体積が両方  $V$  になったときの Helmholtz 自由エネルギーは

$$F_{\text{中}}[T; V, N_A, N_B] = F_A[T; V, N_A] + F_B[T; V, N_B] \quad (11.19)$$

であり、これは左の区画が  $V_A \rightarrow V$ 、右の区画が  $V_B \rightarrow V$  と等温準静的に膨張したときの仕事の分だけ、 $F_{\text{前}}$  より小さい。

次に「中」→「後」の「重ねる」という変化は



空間内に両方の気体が一様に広がる」という仮想的操作である。一般の気体

では気体分子間に相互作用があり、重なることによって  $U$  や  $F$  が変化する。まずはそこを考えなくてよい場合を以下で考えることにしよう<sup>†10</sup>。

<具体例> .....

上の図のように同じ体積内に2種類の理想気体が重なって存在しているときには、重なってないときと比べ  $U, F, S$  が変化しないという仮定を置こう<sup>†11</sup>。この仮定は我々が元々設定した理想気体の定義 (5.4.1 項) → p104 には入っていなかったもので、新しい条件として設定することにする。

であれば「前」→「中」でした仕事の分だけ Helmholtz 自由エネルギーが減少する。このとき気体がした仕事は

$$W = \int_{V_A}^V \frac{N_A RT}{V} dV + \int_{V_B}^V \frac{N_B RT}{V} dV = N_A RT \log \left( \frac{V}{V_A} \right) + N_B RT \log \left( \frac{V}{V_B} \right) \quad (11.20)$$

であるから

$$\Delta F = -W = -N_A RT \log \left( \frac{V}{V_A} \right) - N_B RT \log \left( \frac{V}{V_B} \right) \quad (11.21)$$

と計算できる。理想気体の Helmholtz 自由エネルギーの式(11.3) → p226 を使って

$$\begin{aligned} F_{\text{前}}[T; V_A, N_A, V_B, N_B] &= cN_A RT - N_A RT \log \left( \frac{T^c V_A}{\xi N_A} \right) + N_A u_A \\ &\quad + cN_B RT - N_B RT \log \left( \frac{T^c V_B}{\xi N_B} \right) + N_B u_B \quad (11.22) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} F_{\text{後}}[T; V, N_A, N_B] &= cN_A RT - N_A RT \log \left( \frac{T^c V}{\xi N_A} \right) + N_A u_A \\ &\quad + cN_B RT - N_B RT \log \left( \frac{T^c V}{\xi N_B} \right) + N_B u_B \quad (11.23) \end{aligned}$$

と考えて差を計算しても、同じ結果が出る ((11.22) と (11.23) で体積が違っていることに注意)。なお、「物質量  $N_A + N_B$  の気体が体積  $V$  になっている」と考えて、

$$F_{\text{誤}}[T; V, N_A, N_B] = c(N_A + N_B)RT - (N_A + N_B)RT \log \left( \frac{T^c V}{\xi(N_A + N_B)} \right)$$

(11.24)

<sup>†10</sup> 「相互作用を考えないなら、面白いことは起きないだろう」と思った人もいるだろう。ところが理想気体で考えても、結構面白い。

<sup>†11</sup> この仮定はもちろん、実在気体でも近似的になれば成立する。

と考えるのは間違いである（(11.23)とは違う）。

エントロピーの変化の方は

$$\Delta S = \frac{-\Delta F}{T} = N_A R \log \left( \frac{V}{V_A} \right) + N_B R \log \left( \frac{V}{V_B} \right) \quad (11.25)$$

となる<sup>†12</sup>。  $V > V_A, V > V_B$  であるから上の式に含まれる二つの  $\log$  の値は正となり、  $\Delta S > 0, \Delta F < 0$  である。

### 11.3.2 分圧

前項で考えた「重ねる」操作で Helmholtz 自由エネルギーが変化しない場合、  $F_{\text{中}} = F_{\text{後}}$  なので、

$$F_{\text{後}}[T; V, N_A, N_B] = F_A[T; V, N_A] + F_B[T; V, N_B] \quad (11.26)$$

となる。この式を  $V$  で微分すると

$$\underbrace{\left( \frac{\partial F_{\text{後}}[T; V, N_A, N_B]}{\partial V} \right)_{T; N_A, N_B}}_{-P} = \underbrace{\left( \frac{\partial F_A[T; V, N_A]}{\partial V} \right)_{T; N_A, N_B}}_{-P_A} + \underbrace{\left( \frac{\partial F_B[T; V, N_B]}{\partial V} \right)_{T; N_A, N_B}}_{-P_B} \quad (11.27)$$

となる（  $P = P_A + P_B$  ）。第1項  $P_A$  は物質 A による圧力、第2項  $P_B$  は物質 B による圧力と解釈することができる。このそれぞれを「分圧」と呼ぶ。全圧力はこの二つの分圧の和である。今は混合状態を「物質 A と物質 B の重なった状態」と考えているので、物質 A だけが合った場合の圧力（分圧）と物質 B だけが合った場合の圧力（分圧）の和（重ね合わせ）が全体の圧力になっていると考えればよい<sup>†13</sup>。これは気体が3以上の成分を持つ場合でも同様である。

<具体例>.....

<sup>†12</sup> この場合、内部エネルギー  $U$  は単なる和であるため、  $\Delta U = 0$  であり、  $\Delta F = -T\Delta S$  であることに注意。  $\Delta U \neq 0$  の場合は??項 考えよう。

<sup>†13</sup>  $F$  が分離してなくても、「 $F$  の  $V$  依存部分」が A の部分と B の部分に分離されていればよい。

理想気体の式(11.23)の場合は以下になる。

$$P = -\frac{\partial F_{\text{後}}}{\partial V} = \underbrace{\frac{N_A RT}{V}}_{P_A} + \underbrace{\frac{N_B RT}{V}}_{P_B} = \frac{(N_A + N_B)RT}{V} \quad (11.28)$$

これから Gibbs 自由エネルギーを計算する。(11.26)が成り立っている場合、

$$2 \text{ 成分をまとめて } G_{\text{後}} = F_{\text{後}} + PV \text{ として計算しても、} \begin{cases} G_A = F_A + P_A V \\ G_B = F_B + P_B V \end{cases}$$

と別々に計算して後で足しても、答えは同じで、

$$\overbrace{G_{\text{後}}[T, P; N_A, N_B]}^{F_{\text{後}} + PV} = \overbrace{G_A[T, P_A; N_A]}^{F_A + P_A V} + \overbrace{G_B[T, P_B; N_B]}^{F_B + P_B V} \quad (11.29)$$

となる。

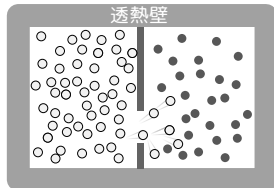
<具体例> .....

理想気体の場合の式は、 $P_A V = N_A RT, P_B V = N_B RT, N = N_A + N_B$  を使って計算すると、以下の通り。

$$G_{\text{後}}[T, P; N_A, N_B] = (c+1)NRT + N_A u_A + N_B u_B - N_A RT \log \left( \frac{RT^{c+1}}{\xi P_A} \right) - N_B RT \log \left( \frac{RT^{c+1}}{\xi P_B} \right) \quad (11.30)$$

### 11.3.3 密度が変化しない場合の混合によるエントロピー変化

最初の状態で二つの系の密度  $\frac{N}{V}$  が違っていた場合、穴を開けた時点で激しい気体の移動が発生する。この気体の移動が急激に起こることにより平衡状態を経由しないこととなる。これがエントロピー増大の理由と考えてしまうかもしれないが、



実はそれだけではない。始状態で二つの系の密度が同じであった場合<sup>†14</sup>でもエントロピーは増える。そのことを確認しておこう。物質量の比が  $x : 1 - x$

<sup>†14</sup> この場合は激しい気体の移動や密度変化を伴わないが、それでも準静的な操作ではない。途中の状態は平衡状態ではないからである。



( $x$  は  $0 \leq x \leq 1$  の実数) だったとして、 $N_A = xN, N_B = (1-x)N$  と置いてみる。

最初の体積が  $V_A = xV, V_B = (1-x)V$  ならば、二つの気体の密度は等しく、気体が激しく移動することはない。だったら特にエントロピーが増えたりしないのでは—と思うのは早計であって、やはり増える。

このときのエントロピーの増加

$$\Delta S_{\text{mix}} = S_{A+B}(T; V, N_A, N_B) - \overbrace{x S_A(T; xV, xN)}^{S_A(T; xV, xN)} - \overbrace{(1-x) S_B(T; (1-x)V, (1-x)N)}^{S_B(T; (1-x)V, (1-x)N)} \quad (11.31)$$

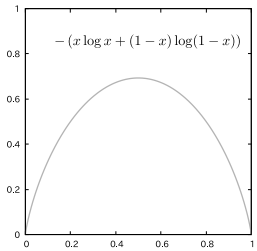
を「混合のエントロピー」と呼ぶ<sup>†15</sup>。

<具体例>.....

理想気体の場合で計算しておく。エントロピーの変化は、(11.25)に物質質量と体積を代入することで  
→ p235

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{mix}} &= xNR \log \left( \frac{1}{x} \right) + (1-x)NR \log \left( \frac{1}{1-x} \right) \\ &= -NR(x \log x + (1-x) \log (1-x)) \end{aligned} \quad (11.32)$$

と求まる。 $\Delta S_{\text{mix}}$  を定数  $NR$  で割った関数のグラフが右の図<sup>†16</sup>である。



ここで、もし物質 A と物質 B が同じ物質であったならばエントロピーは増加しない（そのときは  $S_{A+B}(T; V, N_A, N_B) = S_A(T; V, N) = S_B(T; V, N)$ ）。

【補足】 ++++++

同種物質であれば「混ざる前/後」が全く同じ状態であり区別がつかない。だから状態量であるエントロピーが変化しないのは当然と言えば当然である。しかし、気体が分子でできていると考えると、「二つの気体の分子一個一個に『名札』をつけることが許されるなら、混ざる前と混ざった後の状態は区別可能ではないのか？」

<sup>†15</sup> p233 の図に示したように、エントロピーが増えるのは「混合する」ときというよりは「体積を増加させる」ときである。「混合のエントロピー」という名前に引きずられて「何がなんでも混ぜればエントロピーは増える」と誤解しないように。

<sup>†16</sup>  $\frac{d}{dx} \Delta S_{\text{mix}} = -NR(\log x - \log (1-x))$  なので、 $\Delta S_{\text{mix}}$  のグラフの両端での傾きは  $\pm\infty$  になることに注意。

という疑問が湧いてくる人もいるかもしれない。それができなくなれば、分子は「同種分子は区別できない」という性質（不可弁別性）を持っていてはいけない。この不可弁別性のパラドックスは「Gibbsのパラドックス」と呼ばれる。熱力学の範囲では特にこれはパラドックスではない（11.3.5項の最後の考察を参照）。量  
 → p240 → p243  
 子力学で同一粒子が不可弁別であることを知れば、やはりパラドックスではない。

+++++ 【補足終わり】

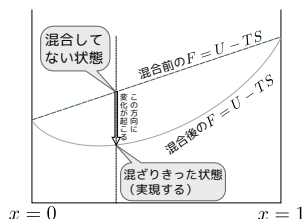
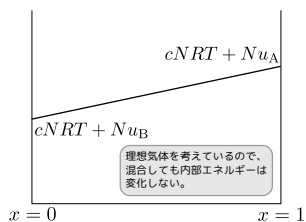
<具体例>.....

今考えている二つの物質 A,B がともに理想気体（p234 で追加した条件を満たす理想気体）であれば、内部エネルギー  $U$  は

$$\begin{aligned} U &= x(cNRT + Nu_A) \\ &\quad + (1-x)(cNRT + Nu_B) \\ &= cNRT + N(xu_A + (1-x)u_B) \quad (11.33) \end{aligned}$$

である（混合前でも混合後でも）。

Helmholtz 自由エネルギーは、混合後の方が  $T\Delta S_{\text{mix}}$  だけ小さい。混合前後を比較したのが右のグラフである。平衡状態として実現するのは Helmholtz 自由エネルギーの低い、混合後の状態である。



ここで扱ったのは最も単純な例だが、「異なる物質が混ざる」ことがエントロピーを増やし、Helmholtz 自由エネルギーを減らすことがわかった。

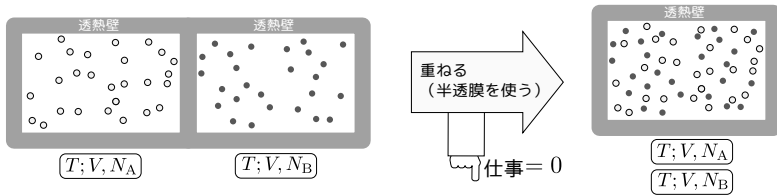
【FAQ】何も仕事をしてないのに Helmholtz 自由エネルギーが減っているんですか？

.....

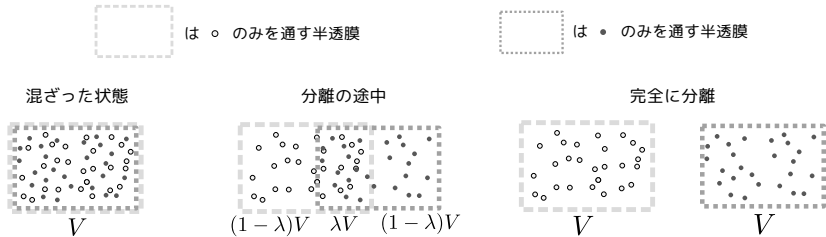
「した仕事の分だけ Helmholtz 自由エネルギーが減る」のは等温準静的操作のときである（そのときの仕事が最大仕事）。今考えた変化は「等温」だが「準静的」ではないから、仕事は最大仕事より小さい。「では準静的に操作すれば最大仕事になるのか？」と思った人は以下を読もう。

## 11.3.4 半透膜を使った混合の思考実験

「同じ体積内に存在している2種類の理想気体を重ね合わせるときには $F$ や $S$ が変化しない」という仮定を11.3.3節で置いた。本当に重ね合わせることで $F$ は変化しないのか?—という疑問が湧くのは当然のことなので、「重ね合わせる」操作を等温準静的に実行して、そのとき系が仕事をしないことを確認しよう<sup>†17</sup>。p233の図の操作では、まず二つをそれぞれ二つに分けて膨張させた後で重ね合わせるという操作を行った。その第二段階の操作

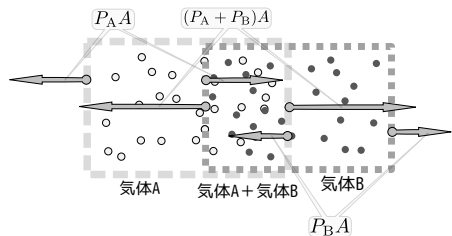


を準静的操作でつなぐためには、下の図のような半透膜を使った操作を考える必要がある。



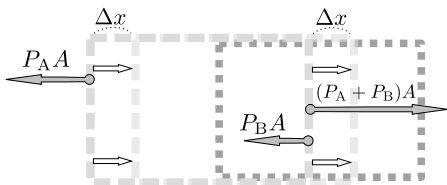
理想気体の場合、仕事 $\neq 0$ であることは、右の図のように分離途中の壁に働く圧力を考えれば納得することができる。左側の領域は両サイドの壁(面積 $A$ )に $P_A A$ の力を、右側の領域は両サイドの壁

に $P_B A$ の力を及ぼす。真ん中の領域は、2種類の気体の混合状態なので、両サイドに $(P_A + P_B)A$ の力を及ぼす。



<sup>†17</sup> ただし、これが言えるのは理想気体のように互いに相互作用しない気体が混合する場合である。

左の壁を右に押し込んでいくとする（右の壁は動かさないことに注意）。右の図には、動く壁に働く力だけを描いた。壁が  $\Delta x$  だけ動くと、このときに気体のする全仕事は



$$-P_A A \Delta x + (P_A + P_B) A \Delta x - P_B A \Delta x = 0 \quad (11.34)$$

となる。どちらも体積  $V$  の2種類の気体を半透膜を使って混合して体積  $V$  の混合気体にする操作においては、気体のする仕事のトータルは0である。

### 練習問題

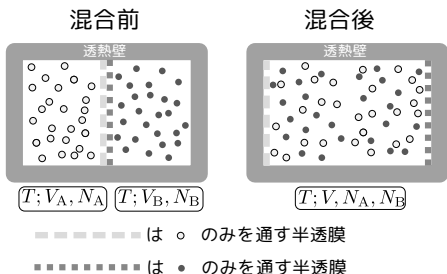
【問い 11-4】 上の図で、「混ざった状態」の Helmholtz 自由エネルギーを  $F_{AB}[T; V, N_A, N_B]$ 、「完全に分離」後の Helmholtz 自由エネルギーを  $F_A[T; V, N_A] + F_B[T; V, N_B]$  としよう。図に示した「分離の途中」の状態の Helmholtz 自由エネルギーを書き出し、それを  $\lambda$  で微分して0になる条件を求めよ。

ヒント → p301へ 解答 → p317へ

### 11.3.5 半透膜を使った混合の思考実験その2

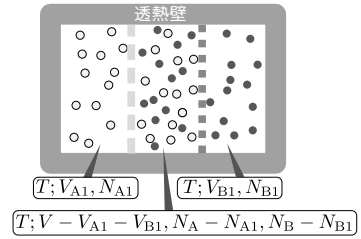
「混合により Helmholtz 自由エネルギーが減る」と言われると（Helmholtz 自由エネルギーの定義に鑑みて）、「この操作で仕事はできるのか？」と問いたくなる。もちろん、全ての過程を準静的に行えば、Helmholtz 自由エネルギーの差の分、仕事ができる。

そのことを確認するために、11.3.3 項で考えた混合の操作を、半透膜を使った準静的操作として実現してみよう。右の図のように、半透膜を2枚重ねた壁（これで何も通さない壁になる）で



仕切られた状態から、準静的に半透膜を移動し、2 気体が共存した状態に持っていく（2 枚の壁の隙間に混合気体が生成されていくという仕掛け）。

途中の状態を考えると、両サイド（それぞれ体積が  $V_{A1}, V_{B1}$ ）には物質 A のみ、物質 B のみがいる。それぞれの物質量を  $N_{A1}, N_{B1}$  としよう。中央部分は体積が  $V - V_{A1} - V_{B1}$  になり、物質量は A が  $N_A - N_{A1}$ 、B が  $N_B - N_{B1}$  になる。



系全体の持つ Helmholtz 自由エネルギーは

$$F_A[T; V_{A1}, N_{A1}] + F_{AB}[T; V - V_{A1} - V_{B1}, N_A - N_{A1}, N_B - N_{B1}] + F_B[T; V_{B1}, N_{B1}] \quad (11.35)$$

となる。準静的なので途中も平衡条件を満たすから、

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial N_{A1}} F_A[T; V_{A1}, N_{A1}] + \frac{\partial}{\partial N_{A1}} F_{AB}[T; V - V_{A1} - V_{B1}, N_A - N_{A1}, N_B - N_{B1}] &= 0 \\ \frac{\partial}{\partial N_{A1}} F_A[T; V_{A1}, N_{A1}] - \frac{\partial}{\partial N_{A2}} F_{AB}[T; V - V_{A1} - V_{B1}, N_A - N_{A1}, N_B - N_{B1}] &= 0 \\ &\quad \underbrace{\hspace{10em}}_{N_{A2} = N_A - N_{A1}} \end{aligned} \quad (11.36)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial N_{B1}} F_{AB}[T; V - V_{A1} - V_{B1}, N_A - N_{A1}, N_B - N_{B1}] + \frac{\partial}{\partial N_{B1}} F_B[T; V_{B1}, N_{B1}] &= 0 \\ -\frac{\partial}{\partial N_{B2}} F_{AB}[T; V - V_{A1} - V_{B1}, N_A - N_{A1}, N_B - N_{B1}] + \frac{\partial}{\partial N_{B1}} F_B[T; V_{B1}, N_{B1}] &= 0 \\ &\quad \underbrace{\hspace{10em}}_{N_{B2} = N_B - N_{B1}} \end{aligned} \quad (11.37)$$

という条件が出る。これは左と中央で物質 A の化学ポテンシャルが等しいという式と、右と中央で物質 B の化学ポテンシャルが等しいという式になっている。  $\frac{\partial}{\partial V_{A1}}$  と  $\frac{\partial}{\partial V_{B1}}$  を掛けて 0 という条件は課さない。今、半透膜は外力（手）が抑えているので、この部分にはつりあいの条件はない。

<具体例>.....

理想気体の場合で考えると、化学ポテンシャルが等しいという条件は、密度が等しいという条件

$$\frac{N_{A1}}{V_{A1}} = \frac{N_A - N_{A1}}{V - V_{A1} - V_{B1}}, \quad \frac{N_{B1}}{V_{B1}} = \frac{N_B - N_{B1}}{V - V_{A1} - V_{B1}} \quad (11.38)$$

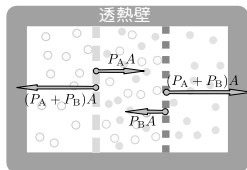
になる ((11.16)を参照せよ)。

→ p231

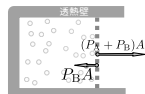
理想気体では密度が等しければ圧力が等しいから、左の区画と中央の区画で気体 A の分圧は

$$P_A = \frac{N_{A1}RT}{V_{A1}} \text{ で等しく、中央の区画と右の区}$$

画で気体 B の分圧は  $P_B = \frac{N_{B1}RT}{V_{B1}}$  で等しい。



左側と中央にある気体 A だけを取り出してみると、



に、体積  $V - V_{B1}$  で物質  $N_A$  の気体 A が、右の壁に合力  $P_A A$  を（つまりは圧力  $P_A$  を）与えていると考えればよい。同様に、中央と右側にある気体 B は、体積  $V - V_{A1}$  で物質  $N_B$  の気体 B が存在していて、左の壁に合力としての圧力  $P_B$  を与えている。

この二つの気体が、それぞれの体積が  $V$  になるまで広がっていく（これは  $V_{A1}$  と  $V_{B1}$  が 0 になることと同じ）と考えて仕事を計算すればよい。

まず  $V_{B1} = V_B$  に固定して  $V_{A1}$  を  $V_A$  から 0 まで変化させると、仕事は

$$-\int_{V_A}^0 dV_{A1} \overbrace{\frac{N_B RT}{V - V_{A1}}}^{P_B} = N_B RT \log \left( \frac{V}{V - V_A} \right) = N_B RT \log \left( \frac{V}{V_B} \right) \quad (11.39)$$

となる。次に  $V_{A1} = 0$  の状態で  $V_{B1}$  を  $V_B$  から 0 まで変化させると仕事は

$$-\int_{V_B}^0 dV \overbrace{\frac{N_A}{V - V_{B1}}}^{P_A} = N_A RT \log \left( \frac{V}{V - V_B} \right) = N_A RT \log \left( \frac{V}{V_A} \right) \quad (11.40)$$

となる。この二つの和は確かに混合による Helmholtz 自由エネルギーの減少  $(-\Delta F)$  である（(11.21)の  $\Delta F$  を見よ）。  
→ p234

p238 の補足で、「粒子が区別できるか／できないか（可弁別性）」が Helmholtz 自由エネルギーおよびエントロピーの違いを生むという話をした。ここで行った思考実験で我々は「粒子を区別できる半透膜があれば等温操作で仕事をさせることができる」ことを示した<sup>†18</sup>。登場する物質が全て同

<sup>†18</sup> なぜ半透膜があると仕事ができるのかをシンプルに言えば「半透膜の左右の気体で圧力に差が生じるから」ということになる（同じ圧力なら仕事はできない）。

一粒子で構成されていたら、仕事はできない。等温操作でどれだけ仕事ができるかで Helmholtz 自由エネルギーが定義されていたのだから、可弁別性が Helmholtz エネルギーに影響するのは当然である。そして我々は内部エネルギーと Helmholtz 自由エネルギーの差を使ってエントロピーを定義したのだから、当然エントロピーにも可弁別性は影響する。

【FAQ】同一気体でも、我々の知らない技術で区別できるとしたら、それで仕事ができるようになるのでは？

.....

箱の両側に同じ気体が入っているとき、我々はそこから仕事の形でエネルギーを取り出すことはできない。しかし我々にとって未知の技術で「同種粒子の、箱の左に入っていた粒子と箱の右に入っていた粒子を弁別する超半透膜」が作られたら、そこから仕事は取り出せないだろうか。

と、ここまでしつこく考えるなら、Gibbs のパラドックスを考える意味があるというものである—ここまでくると量子力学の出番で、粒子一個一個が可弁別でないから、いかなる超技術でもそれは作れないことになる。

なお、統計力学において「個々の分子を弁別する能力を持っている、架空の（否定された）存在」は「Maxwell の悪魔」と呼ばれる。

## 11.4 章末演習問題

### ★【演習問題 11-1】

11.2 節で考えた問題で、物質が移動できる ( $N_1$  が変化できる) だけでなく壁が移動できる ( $V_1$  が変化できる) 場合、平衡条件がどうなるかを理想気体の場合で求め、平衡状態が一つに決まらないことを示せ。

→ p230

## 第 12 章

# いろいろな熱力学関数

熱力学のさまざまな状況で使える「エネルギー」にあたる物理量である、熱力学関数についてまとめよう。

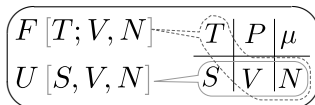
### 12.1 独立変数の組み合わせ

$U[S, V, N], F[T; V, N]$  のような完全な熱力学関数が便利であることがわかった。これら以外に完全な熱力学関数はあるだろうか？

ここまでで出てきた「熱力学的状態を記述するための変数」は右の表の通りである。上下ペアが「互いに共役な変数」となっている。

示強変数	$T$	$P$	$\mu$
示量変数	$S$	$V$	$N$

共役な変数ペアのうち片方ずつを独立変数に選ぶ。 $S, V, N$  を選んだ熱力学関数が  $U[S, V, N]$  であり、 $T; V, N$  を選んだ熱力学関数が  $F[T; V, N]$  である<sup>†1</sup>。



この二つは互いに Legendre 変換

$$\left\{ \begin{array}{l} U[S, V, N] = F[T; V, N] - T \frac{\partial F[T; V, N]}{\partial T} \\ F[T; V, N] = U[S, V, N] - S \frac{\partial U[S, V, N]}{\partial S} \end{array} \right.$$

でつながっている（二つの式は互いに逆変換である）。

であるならば、「たとえば、 $S, P, N$  と選んではいけないのか？」などの疑問が湧くところである。

<sup>†1</sup> もう少し物理的な書き方で書いておくと、 $U, F$  はそれぞれ断熱準静的操作（ $S$  が一定の操作）と等温準静的操作（ $T$  が一定の操作）を元に定義されたエネルギーである。



独立変数の選択は物理的には実験で固定する制御変数の選択である。圧力一定という条件下で実験を行う（このとき体積は独立変数でなく従属変数になる）ならば、 $V$ ではなく $P$ が独立変数となるような熱力学関数を考えたい。そのような物理的状況においては、「圧力を一定にしてくれるなんらかのメカニズム」<sup>†2</sup>が系に付随しているから、そのメカニズムの持つエネルギーも組み入れた「エネルギー」を定義しておくとう便利である<sup>†3</sup>。

$U \rightarrow F$ という（変数を $S$ から $T$ に変えた）Legendre変換の真似をして、変数を $V$ から $P$ に変えるLegendre変換として、

$$\left\{ \begin{array}{l} H = U - V \frac{\partial U}{\partial V} \\ G = F - V \frac{\partial F}{\partial V} \end{array} \right. \quad \text{を行って、}$$

$$\begin{array}{l} G[T, P; N] \\ H[P; S, N] \\ U[S, V, N] \end{array}$$

新しい物理量  $\left\{ \begin{array}{l} H = U + PV \\ G = F + PV \end{array} \right.$  を作ろう。 $H$ （「エンタルピー」と名付ける）は $S, P, N$ を独立変数とした完全な熱力学関数、 $G$ （「Gibbs 自由エネルギー」と名付ける）は $T, P, N$ を独立変数とした完全な熱力学関数である。

## 12.2 エンタルピー

### 12.2.1 エンタルピーの物理的意味

—— エンタルピーの定義 ——

$S, V, N$ を独立変数としてa書くと

$$H[P(S, V, N); S, N] = U[S, V, N] + P(S, V, N)V \quad (12.1)$$

$P; S, N$ を独立変数として書くと

$$H[P; S, N] = U[S, V(P; S, N), N] + PV(P; S, N) \quad (12.2)$$

のように、前節で作った<sup>†4</sup>「エンタルピー (enthalpy)」を定義する。 $H$ は内

<sup>†2</sup> メカニズムといっても人工的装置である必要はなく、「1気圧の大気の中で実験する」という場合は「大気」がそれにあたる。

<sup>†3</sup> そういう例として、前に電池のつながれたコンデンサを挙げた。

<sup>†4</sup> エンタルピーも、エネルギーやエントロピーのように、「人間が作った」変数であることをここで

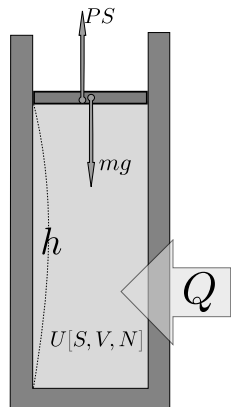
部エネルギーを Legendre 変換したものなのだから、エネルギーに似た量となる<sup>†5</sup>。なお、エネルギー (energy) は「中に (en-) 仕事 (erg)」というのが語源だが、エンタルピー (enthalpy) は「中に (en-) 熱 (thalp)」が語源である<sup>†6</sup> (エントロピーは「中に (en-) 変化 (trope)」が語源)。

$H$  の物理的意味をもう少し考えてみよう。図のように質量  $m$  のピストンで蓋をされた気体を考える。また、外部は真空 (圧力 0) とする。ピストンに働く力のつりあいから、 $PS = mg$  である。

この系はピストンによって圧力が  $P = \frac{mg}{S}$  で一定になるように保たれている。このような系に対して熱を与え気体を膨張させたとすると、ピストンが上に上がるだろう。ピストンの位置エネルギーは、与えた熱から提供される。つまり、外部から熱という形で与えられたエネルギーは「気体の内部エネルギーの上昇」と「ピストンの位置上昇」<sup>†7</sup>に消費されることになる。この「ピストンの位置エネルギー」という系の外にある隠れたエネルギーも含めて熱の移動の収支を考えなくてはいけない。

ピストンの位置エネルギーは (上で考えたように  $mg = PS$  となることから)  $mgh = PSh$  であり、 $Sh$  が体積  $V$  なのでこれは  $PV$  そのものである。

エンタルピーは、内部エネルギーに「気体を等圧に保つ外部のメカニズムのエネルギー」である  $PV$  を足したものだと思えばよい<sup>†8</sup>。



もう一度注意しておこう。自然を観察して「こういう量が (ある条件のもとで) 保存されている」と気づく、という過程がそこにはあった。自然界に「エネルギー」なる実体があるのではないし、天から「汝エネルギーを考えよ」と命じられたわけでもない。

<sup>†5</sup> エントロピーと名前は日本語で2文字違い (英語だと tro と thal だから違いが大きい) だが全然違う。そもそも、エントロピーとエンタルピーは次元からして違う。

<sup>†6</sup> 仕事という flow が出入りすることにより増減する stock が内部エネルギー、熱という flow が出入りすることにより増減する stock がエンタルピー、という感じの命名法である。「熱という flow は内部エネルギーという stock も変えるじゃないか」と言いたくなるのだが、物や概念の名前というのは少々非論理的でも定着すると使われ続けてしまう。

<sup>†7</sup> よく考えるとこの図の場合、気体の重心も高い位置に移動するから「気体の位置上昇」にもエネルギーが使われそうであるが、このエネルギーは通常小さいので無視する (p222 の脚注 †31 を参照)。地球大気内での空気の上昇などを考えるときには効いてくる。

<sup>†8</sup> ここでは具体的に「ピストンの位置エネルギー」を考えたが、そういう具体的なモデルを考えなくても、 $PV$  を加えることが「圧力を一定に保つメカニズムが供給してくれるエネルギー」を考慮することになっている。

ここで、Helmholtz 自由エネルギーも同様に「外部にある熱源（熱浴）から供給されるエネルギー」も含めたエネルギーだと解釈できたことを思い出そう。 $U$  から  $F$  を作るという計算（ $-TS$  を足す）が、 $U$  から  $H$  を作る計算（ $PV$  を足す）と、実は同様のことをやっていることになる。

$$\begin{cases} U \rightarrow F \\ U \rightarrow H \end{cases} \quad \text{が同様の手続きであることを式で整理してみると、}$$

$$T = \left( \frac{\partial U[S, V, N]}{\partial S} \right)_{V, N} \quad F[T; V, N] = U - S \frac{\partial U}{\partial S} = U - TS \quad (12.3)$$

$$P = - \left( \frac{\partial U[S, V, N]}{\partial V} \right)_{S, N} \quad H[P; S, N] = U - V \frac{\partial U}{\partial V} = U + PV \quad (12.4)$$

である。

微分形を使った表現を書いておこう。

$$dU = T dS - P dV + \mu dN \quad (12.5)$$

だったから、 $H = U + PV$  の微分は

$$dH = \overbrace{T dS - P dV + \mu dN}^{dU} + \overbrace{d(PV)}^{d(PV)} = T dS + V dP + \mu dN \quad (12.6)$$

となる。 $H[P; S, N]$  は完全な熱力学関数である。

$U$  は  $S, V, N$  の関数として考える。これは  $S, V, N$  を独立変数または別の言葉でいえば「コントロールできる変数」として考えている<sup>†9</sup>ということである（この時、 $T, P, \mu$  は  $U$  の微分で与えられる「後から決まる変数」になる）。 $F$  は等温環境で考えるから、温度  $T$  の方を「独立変数（制御変数）」と考える。だから  $S \rightarrow T$  の Legendre 変換が必要で、その結果、 $U \rightarrow F$  となる。

同様に、 $V$  ではなく  $P$  を独立変数にしたければ、 $V \rightarrow P$  の Legendre 変換を行う。その結果、 $U \rightarrow H$  となる。

### 12.2.2 定圧熱容量

$\left( \frac{\partial U(T; V, N)}{\partial T} \right)_{V, N}$  が「体積一定で温度を単位温度だけ上昇させるのに必要なエネルギー」であり、これを定積熱容量と呼んだのと同様に、「圧

→ p102

<sup>†9</sup> エントロピー  $S$  という「得体の知れない量（そろそろ御馴染みになって欲しいが）」を「コントロールできる」と言うのは承服し難い人もいるかもしれないが、断熱準静的操作というのは「 $S$  が変化しないようにする」ことなので、 $S$  は不自由ながらもコントロールできる。

力一定で温度を単位温度だけ上昇させるのに必要なエネルギー」となる  
 $\left(\frac{\partial H(T, P; N)}{\partial T}\right)_{P, N}$  を定圧熱容量と呼ぶ。

単位物質あたりの熱容量は比熱と呼ぶので、単位物質あたりの定積熱容量と定圧熱容量はそれぞれ定積比熱  $C_V$ 、定圧比熱  $C_P$  と呼び、

$$C_V = \frac{1}{N} \left( \frac{\partial U(T; V, N)}{\partial T} \right)_{V, N}, \quad C_P = \frac{1}{N} \left( \frac{\partial H(T, P; N)}{\partial T} \right)_{P, N} \quad (12.7)$$

となる。

ここで  $U(T; V, N)$  も  $H(T, P; N)$  も完全な熱力学関数である  $U[S, V, N]$  と  $H[P, S, N]$  ではない（値は同じだが独立変数が違う）ことに注意。完全な熱力学関数の式から導くには、以下のようにする。

まず  $U$  と  $H$  の全微分に今考えている条件を代入すると

$$dU = T dS \underbrace{- P dV + \mu dN}_{V, N \text{ が一定としているので } 0}, \quad dH = T dS \underbrace{+ V dP + \mu dN}_{P, N \text{ が一定としているので } 0} \quad (12.8)$$

となる。これを  $dT$  で割って

$$\frac{dU}{dT} = T \frac{dS}{dT} (V, N \text{ が一定のとき}), \quad \frac{dH}{dT} = T \frac{dS}{dT} (P, N \text{ が一定のとき}) \quad (12.9)$$

という式が出る。  $\left\{ \begin{array}{l} \left( \frac{\partial U(T; V, N)}{\partial T} \right)_{V, N} \text{ とは } V, N \text{ を一定にしたときの } \frac{dU}{dT} \\ \left( \frac{\partial H(T; P, N)}{\partial T} \right)_{P, N} \text{ とは } P, N \text{ を一定にしたときの } \frac{dH}{dT} \end{array} \right.$

だから、

$$NC_V = T \left( \frac{\partial S(T; V, N)}{\partial T} \right)_{V, N}, \quad NC_P = T \left( \frac{\partial S(T, P; N)}{\partial T} \right)_{P, N} \quad (12.10)$$

と書くこともできる。

#### 練習問題

【問い12-1】 (12.10) は、 $U$  と  $H$  を  $U[S(T; V, N), V, N]$ ,  $H[S(T, P; N), P, N]$  と書いた後で  $T$  で偏微分することでも導けることを示せ。

解答 → p318 へ

<具体例>.....

理想気体であれば、 $U(T; N) = cNRT$  であり、

$$H(T; N) = \overbrace{cNRT}^U + \overbrace{Nu}^{PV} + \overbrace{NRT}^{PV} = (c+1)NRT + Nu \quad (12.11)$$

であるから、 $C_V = cR$ 、 $C_P = (c+1)R$  となる。単原子分子理想気体なら、

$$C_V = \frac{3}{2}R, C_P = \frac{5}{2}R \text{ である }^{\dagger 10}.$$

この二つの熱容量の比  $\frac{C_P}{C_V}$  は  $\frac{c+1}{c} = 1 + \frac{1}{c}$  となり、→ p108 Poisson の関係式で登場した比熱比  $\gamma$  である（「比熱比」という名前の由来はここにあった）。

### 練習問題

【問い 12-2】

- (1) (12.11) は  $H$  を  $T; N$  の関数として表しているから、 $P; S, N$  の関数として表してみよ。
- (2) その式から、 $\frac{\partial H}{\partial S} = T, \frac{\partial H}{\partial P} = V, \frac{\partial H}{\partial N} = \mu$  を確認せよ。

ヒント → p301へ 解答 → p318へ

## 12.3 Gibbs 自由エネルギー

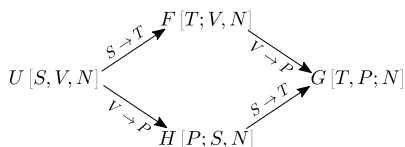
もう一つの新しい熱力学関数について考えよう。 $U[S, V, N]$  を出発点に、

- 等温環境を考えるので、制御変数を  $T$  にするため、 $S \rightarrow T$  と Legendre 変換。→  $F[T; V, N]$  ができる。
- 等圧環境を考えるので、制御変数を  $P$  にするため、 $V \rightarrow P$  と Legendre 変換。→  $H[T, P; N]$  ができる。

という操作をしたのと同様に考える。

<sup>†10</sup> 高校物理で  $C_P = \frac{5}{2}R$  を学んだとき、「等圧過程でのエネルギーは  $\frac{5}{2}NRT$  だな」と思った人はいないだろうか。エンタルピーというのはまさにこれ（等圧過程でのエネルギー）にあたる。

等温で等圧な環境に対しては、 $S \rightarrow T, V \rightarrow P$ と二回の Legendre 変換をしよう。その変換は図に示した経路のどちらで考えてもよい。あるいはいっきに、



$$U[S, V, N] \rightarrow U[S, V, N] + \overbrace{P(S, V, N)V}^{-\frac{\partial U}{\partial V}} - \overbrace{T(S, V, N)S}^{\frac{\partial U}{\partial S}} \quad (12.12)$$

と変換すればよい。この式を  $T, P; N$  を変数として表して

$$G[T, P; N] = U[S(T, P; N), V(T, P; N), N] + PV(T, P; N) - TS(T, P; N) \quad (12.13)$$

という量を考えれば、 $G[T, P; N]$  が  $T, P, N$  で表現された完全な熱力学関数になり、その全微分は  $dG = -SdT + VdP + \mu dN$  となる。

$G$  は4つ目の完全な熱力学関数「Gibbs 自由エネルギー (Gibbs free energy)」である。温度一定、圧力一定という条件のもとで実験などを行うとき (化学実験はこうであることが多い) は、 $T, P$  が制御変数となるので Gibbs 自由エネルギーが便利となる。

<具体例> .....

理想気体の場合、 $F[T; V, N] = -NRT \log \left( \frac{T^c V}{\xi N} \right) + Nu$  ((11.3)より)  $\rightarrow p226$

を使って  $F + PV$  を計算してみよう。

$$G = \overbrace{cNRT - NRT \log \left( \frac{T^c V}{\xi N} \right)}^F + Nu + PV \quad (12.14)$$

となるが、 $G$  は  $T, P; N$  の関数なので、 $V$  は消去しなくてはいけない。

$V = \frac{NRT}{P}$  を使って消すことにより、以下を得る。

—— 理想気体の Gibbs 自由エネルギー ——

$$G[T, P; N] = (c+1)NRT - NRT \log \left( \frac{RT^{c+1}}{\xi P} \right) + Nu \quad (12.15)$$

## 練習問題

【問い 12-3】 上の式で、 $\frac{\partial G}{\partial T} = -S, \frac{\partial G}{\partial P} = V, \frac{\partial G}{\partial N} = \mu$  を確認せよ。

解答 → p319 へ

【問い 12-4】  $G[T, P; N]$  に対する Euler の関係式を作り、化学ポテンシャルが「単位物質あたりの Gibbs 自由エネルギー」であることを確認せよ。

解答 → p317 へ

【FAQ】  $G$  からさらに  $N \rightarrow \mu$  の Legendre 変換はできませんか？

.....

なるほど、 $G$  から  $G - N \frac{\partial G}{\partial N}$  とやりたくなるところだ。しかし【問い 12-4】で述べたように（1成分の場合） $G = \mu N$  と書ける。つまり  $G$  は  $N$  に関して線形（1次式）なのだ。Legendre 変換は凸関数でないといけない。無理やりやるとどうなるか、実行してみたい。

これは Gibbs-Duhem の式で  $T, P, \mu$  の微分が独立でなかったことからわかる。 $G$  からさらに  $N \rightarrow \mu$  の Legendre 変換をしたとしたら、 $d[\text{?}] = -S dT + V dP - N d\mu$  となりそうだがこの式の右辺は (11.12) から 0 である（上に書いた「無理やりやるとどうなるか」を実行してみた人にとっては、もっともな結果であるはずだ）。

もしこの Legendre 変換が成功したとすると、結果は  $[\text{?}][T, P, \mu]$  となる。つまり  $T, P, \mu$  の関数となるが、この中には示量変数が一つもない。示強変数だけから示量変数であるエネルギー（のようなもの）を作ることはできない。つまりこの企ては最初から無理筋だった。

多成分の系の場合、Gibbs 自由エネルギーは  $G[T, P; \{N\}]$  のように、各成分の  $N$  の関数になる。このときでも Euler の関係式は成り立つので

$$G[T, P; \{N\}] = \sum_i \underbrace{\left( \frac{\partial G[T, P; \{N\}]}{\partial N_i} \right)}_{\mu_i[T, P; \{N\}]} N_i \quad (12.16)$$

が成立する。しかしこの場合は、 $G$  が  $N_i$  の 1 次とは限らない。上の式は短く書くと  $G = \sum_i \mu_i N_i$  だが、これを見て  $G$  が  $N$  の 1 次と早とちりしないよう

にしよう。 $\mu_i$  の中に、 $\frac{N_1}{N_1 + N_2}$  のような比の形で  $N_i$  が含まれている可能性

もある<sup>†11</sup>からである。

$G$ と $H$ の関係は、 $F$ と $U$ の関係と平行<sup>†12</sup>である。そこで、(9.27)の  
→ p176

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

により、以下の式が導かれる。

$$-T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{G[T, P; N]}{T} \right) = H(T, P; N) \quad (12.17)$$

これが二つめの Gibbs-Helmholtz の式（一つめは(9.27)）である。  
→ p176

### 練習問題

【問い 12-5】 (12.17) を導け。

解答 → p320 へ

【問い 12-6】 

示強変数	$T$	$P$	$\mu$
示量変数	$S$	$V$	$N$

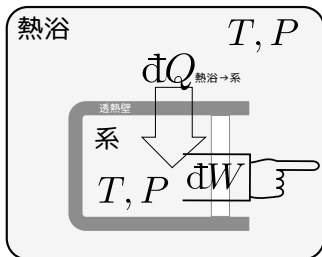
 のそれぞれの列から一個ずつ変

数を選ぶとする（共役な変数の両方は選べないから）。すると組み合わせは  $(T, P, \mu)$ ,  $(T, P, N)$ ,  $(T, V, \mu)$ ,  $(T, V, N)$ ,  $(S, P, \mu)$ ,  $(S, P, N)$ ,  $(S, V, \mu)$ ,  $(S, V, N)$  の八つである。このうち  $(T, P, \mu)$  は全て示強変数になって使えない（上の FAQ も参照）ので、熱力学関数は7種類作れることになる（うち  $U, F, G, H$  の四つが既出）。残りの三つはどのような量になるか。 ヒント → p301 へ 解答 → p320 へ

## 12.4 圧力と温度が一定である環境での変分原理

10.6.2 項で考えた平衡を、「体積一定」と  
→ p214  
いう条件から「圧力一定」という条件に変え  
ると平衡条件はどう変わるかを考えてい  
こう。右の図のように系と熱浴の間が自由  
に動く可動壁で隔てられていて、系と外部  
（熱浴）の圧力が等しくなったところで平  
衡に達するようになっている場合である。

この状況も、変分原理から平衡条件が得られる点は同じであり、エントロ



<sup>†11</sup> 1 成分の場合  $G[T, P; N]$  の独立変数の中で示量変数は  $N$  しかないが、多成分の  $G[T, P; \{N_i\}]$  の独立変数の中には示量変数が複数個ある。

<sup>†12</sup> ちょうど平行移動した線のような、同等の経路で結びつく、ということ。



ピー増大則から、 $dS_{\text{系}} + dS_{\text{熱浴}} \geq 0$  である点是不変。熱浴の方は準静的に変化するのて

$$dS_{\text{熱浴}} = \frac{1}{T} dU_{\text{熱浴}} + \frac{P}{T} dV_{\text{熱浴}} \quad (12.18)$$

であるが、全体の  $\begin{cases} \text{エネルギー保存} & dU_{\text{熱浴}} = -dU_{\text{系}} \\ \text{体積一定} & dV_{\text{熱浴}} = -dV_{\text{系}} \end{cases}$  より

$$dS_{\text{熱浴}} = -\frac{1}{T} dU_{\text{系}} - \frac{P}{T} dV_{\text{系}} \quad (12.19)$$

となる。よって

$$dS_{\text{系}} - \frac{1}{T} dU_{\text{系}} - \frac{P}{T} dV_{\text{系}} \geq 0 \quad (12.20)$$

であるが、 $T, P$  が一定であると考えれば

$$d(TS_{\text{系}} - U_{\text{系}} - PV_{\text{系}}) \geq 0 \quad (12.21)$$

となって、これは  $dG_{\text{系}} \leq 0$  を意味する。すなわち、等温、等圧に保たれる環境下での変化は、Gibbs 自由エネルギーを下げる方向に進行する。

Gibbs 自由エネルギーが低い方が「実現する状態」であることから、高压状態と低压状態では「安定な状態」が違いうという現象<sup>†13</sup>が起きることがある。

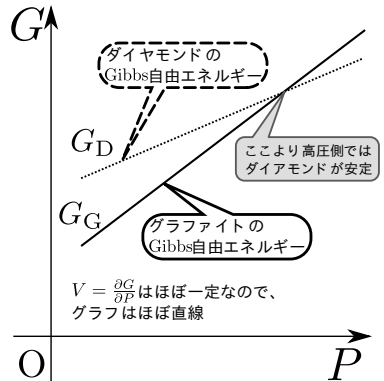
その例として、ダイヤモンドとグラファイトについて考えよう。この二つはどちらも炭素によってできる物質（同素体）であり、同じ物質量であればダイヤモンドの方が体積が小さい（密度が高い）<sup>†14</sup>。

ダイヤモンドの Gibbs 自由エネルギー

を  $G_D[T, P; N]$ 、グラファイトの Gibbs 自由エネルギーを  $G_G[T, P; N]$  とし

たとき、 $\frac{\partial G}{\partial P} = V$  であることから、両者の微分の間には、 $\frac{\partial G_D}{\partial P} < \frac{\partial G_G}{\partial P}$  と

いう関係がある。常圧ではグラファイトの方が安定であり、圧力を上げるに



<sup>†13</sup> 別の言い方をすると「高压をかけると体積の小さい状態が実現する」となる。

<sup>†14</sup> ダイヤモンドの密度  $3.5\text{g/cm}^3$  に対し、グラファイトの密度は  $2.2\text{g/cm}^3$  程度。

従って Gibbs 自由エネルギーは増える ( $V > 0$  だから) のだが、より傾きの大きい  $G_G$  が  $G_D$  を追い越し、高压ではダイヤモンドの状態の方が安定 ( $G$  が小さい) になる<sup>†15</sup>。

## 12.5 Maxwell の関係式

### 12.5.1 Maxwell の関係式 ( $G$ と $H$ から)

熱力学関数が二つ増えたので、10.4 節で考えた Maxwell の関係式も増やしておこう (この項ではまた  $N$  を変数から外しておく)。エンタルピーと Gibbs 自由エネルギーの全微分の式

$$dG [T, P] = \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P}_{\rightarrow p207} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T}_V dP \quad (12.22)$$

$$dH [P; S] = \underbrace{\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P}_T dS + \underbrace{\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S}_V dP \quad (12.23)$$

に対しても積分可能条件を要求すれば、それぞれについて Maxwell の関係式が得られる。四つまとめて書いておこう ((12.24) は(10.26)の、(12.25) は(10.27)の再掲である)。  
 $\rightarrow p209$

#### Maxwell の関係式 (2 変数)

$$dF \text{ から } (T; V \text{ が独立変数}) \quad \left(\frac{\partial S(T; V)}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P(T; V)}{\partial T}\right)_V \quad (12.24)$$

$$dU \text{ から } (S, V \text{ が独立変数}) \quad \left(\frac{\partial T(S, V)}{\partial V}\right)_S = - \left(\frac{\partial P(S, V)}{\partial S}\right)_V \quad (12.25)$$

$$dG \text{ から } (T, P \text{ が独立変数}) \quad - \left(\frac{\partial S(T, P)}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial V(T, P)}{\partial T}\right)_P \quad (12.26)$$

$$dH \text{ から } (P; S \text{ が独立変数}) \quad \left(\frac{\partial T(P; S)}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V(P; S)}{\partial S}\right)_P \quad (12.27)$$

<sup>†15</sup> この話からすると常温常圧ではダイヤモンドはグラファイトに自発的に変化しそうである。実はこの変化は起こるが、その速度は十分に (我々が安心してダイヤモンドを鑑賞していただけるほど) 遅い。

### 12.5.2 Maxwellの関係式 (3変数) ++++++ 【補足】

Maxwellの関係式の導出を  $N$  も変数に加えてやりなおしておこう。

もう一度大事な式を書いておくと、

$$dF[T; V, N] = \underbrace{\left(\frac{\partial F[T; V, N]}{\partial T}\right)}_{V, N} dT - \underbrace{\left(\frac{\partial F[T; V, N]}{\partial V}\right)}_{T, N} dV + \underbrace{\left(\frac{\partial F[T; V, N]}{\partial N}\right)}_{T, V} dN \quad (12.28)$$

である。Maxwellの関係式は偏微分の交換から出る。 $N$  を変数扱いしてなかった10.4節  
→ p207  
では  $T$  微分と  $V$  微分の交換を考えたが、同様に  $T$  微分と  $N$  微分の交換を考えると

$$\left(\frac{\partial \mu(T; V, N)}{\partial T}\right)_{V, N} = - \left(\frac{\partial S(T; V, N)}{\partial N}\right)_{T, V} \quad (12.29)$$

が出てくるし、 $V$  微分と  $N$  微分の交換を考えれば

$$\left(\frac{\partial \mu(T; V, N)}{\partial V}\right)_{T, N} = - \left(\frac{\partial P(T; V, N)}{\partial N}\right)_{T, V} \quad (12.30)$$

が出てくる。ここでは  $F$  の微分で考えたが同様に内部エネルギーおよびエンタルピーと Gibbs 自由エネルギーについても、

$$dU[S, V, N] = \underbrace{\left(\frac{\partial U[S, V, N]}{\partial S}\right)}_{V, N} dS - \underbrace{\left(\frac{\partial U[S, V, N]}{\partial V}\right)}_{S, N} dV + \underbrace{\left(\frac{\partial U[S, V, N]}{\partial N}\right)}_{S, V} dN \quad (12.31)$$

$$dG[T, P; N] = \underbrace{\left(\frac{\partial G[T, P; N]}{\partial T}\right)}_{P, N} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial G[T, P; N]}{\partial P}\right)}_{T, N} dP + \underbrace{\left(\frac{\partial G[T, P; N]}{\partial N}\right)}_{T, P} dN \quad (12.32)$$

$$dH[P; S, N] = \underbrace{\left(\frac{\partial H[P; S, N]}{\partial S}\right)}_{P, N} dS + \underbrace{\left(\frac{\partial H[P; S, N]}{\partial P}\right)}_{S, N} dP + \underbrace{\left(\frac{\partial H[P; S, N]}{\partial N}\right)}_{P, S} dN \quad (12.33)$$

があるから、これらに対しても同様のことをやれば、それぞれについて3セットずつの Maxwell の関係式が得られる<sup>†16</sup>。

#### Maxwell の関係式

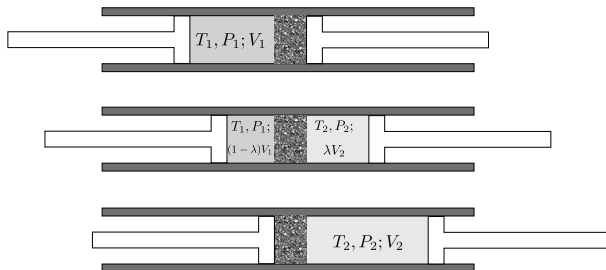
$dF$ から ( $T; V, N$ が独立変数)	$\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{\partial P}{\partial T},$	$-\frac{\partial S}{\partial N} = \frac{\partial \mu}{\partial T},$	$-\frac{\partial P}{\partial N} = \frac{\partial \mu}{\partial V}$
$dU$ から ( $S, V, N$ が独立変数)	$\frac{\partial T}{\partial V} = -\frac{\partial P}{\partial S},$	$\frac{\partial T}{\partial N} = \frac{\partial \mu}{\partial S},$	$-\frac{\partial P}{\partial N} = \frac{\partial \mu}{\partial V}$
$dG$ から ( $T, P; N$ が独立変数)	$-\frac{\partial S}{\partial P} = \frac{\partial V}{\partial T},$	$-\frac{\partial S}{\partial N} = \frac{\partial \mu}{\partial T},$	$\frac{\partial V}{\partial N} = \frac{\partial \mu}{\partial P}$
$dH$ から ( $P; S, N$ が独立変数)	$\frac{\partial T}{\partial P} = \frac{\partial V}{\partial S},$	$\frac{\partial T}{\partial N} = \frac{\partial \mu}{\partial S},$	$\frac{\partial V}{\partial N} = \frac{\partial \mu}{\partial P}$

(12.34)

<sup>†16</sup> こんなものを暗記する必要はまったくない。すぐに導けるし、忘れたら本を見ればいい。暗記は不要だが、「こういう関係式が出せる、なぜなら～」という概念の部分の習得しておくことは大事。

## 12.6 Joule-Thomson 過程

Joule-Thomson 過程とは



のように、多孔質（綿のように、気体をゆっくりと通すことができる穴のあいた物質）の壁に隔てられたシリンダーの片方からもう片方へと気体を移動させる操作である。ゆっくりと（準静的に）この操作を行うと、左側では圧力  $P_1$  と温度  $T_1$  を保ち、右側では圧力  $P_2$  と温度  $T_2$  を保った状態で全過程を行うことができる（具体的には、左側と右側で圧力がそれぞれ  $P_1, P_2$  で一定になるように二つのピストンの動きを制御することでこれが可能になる）。二つのピストンの移動速度は一般には違うので、 $V_1 = V_2$  とは限らないことに注意しよう。

この場合でも、途中の状態それぞれのシリンダーにある気体（ $T_1; (1-\lambda)V_1$  と  $T_2; \lambda V_2$ ）が平衡状態にある<sup>†17</sup>と考えていいぐらいゆっくりと動かしたと考えると準静的操作である。

このとき、ピストンとシリンダーが断熱されているとすると、この過程は断熱操作であるから、内部エネルギーが始状態で  $U(T_1; V_1, N)$ 、終状態では  $U(T_2; V_2, N)$  だったとすれば、この内部エネルギーの差は気体がピストンに対してした仕事  $-P_1 V_1 + P_2 V_2$  になる。つまり、

$$U(T_1; V_1, N) - U(T_2; V_2, N) = -P_1 V_1 + P_2 V_2 \quad (12.35)$$

$$U(T_1; V_1, N) + P_1 V_1 = U(T_2; V_2, N) + P_2 V_2 \quad (12.36)$$

となり、エンタルピー  $H = U + PV$  が変化しないことがわかる<sup>†18</sup>。

<sup>†17</sup> ここで、平衡状態にあると言っているのはシリンダー内の気体であって、間にある多孔質の壁の中は平衡状態ではない。壁も系のうちと考えると、平衡状態を経由してない変化である（つまり準静的操作ではない）。あくまで、シリンダー部分にある気体に対して「準静的」と考えている。

<sup>†18</sup> 実際のところエンタルピーの意味、あるいはその微分形式  $dH = T dS + V dP + \mu dN$  を考えれば「圧力と物質量を変化させずに断熱操作をしている」と思えばこれは当たり前とも言える。ただ

圧力と温度の関係を知るには、エンタルピーを  $T, P; N$  の関数として表し ( $N$  は変化しないので  $dN$  の項は最初から省略)、エンタルピーの変化を

$$dH = T \overbrace{\left( \left( \frac{\partial S(T, P; N)}{\partial T} \right)_{P, N} dT + \left( \frac{\partial S(T, P; N)}{\partial P} \right)_{T, N} dP \right)}^{dS} + V dP \quad (12.37)$$

と書く。  $dH = 0$  となる条件から  $dT$  と  $dP$  の関係を求めると、

$$-T \left( \frac{\partial S(T, P, N)}{\partial T} \right)_{P, N} dT = \left( T \left( \frac{\partial S(T, P, N)}{\partial P} \right)_{T, N} + V \right) dP \quad (12.38)$$

となる。この式の左辺は(12.10)より  $-NC_P dT$  であることを使うと、  
→ p248

$$\frac{dT}{dP} = - \frac{T \left( \frac{\partial S(T, P, N)}{\partial P} \right)_{T, N} + V}{NC_P} \quad (12.39)$$

で圧力と温度の関係 (微分方程式) を求めることができる。左辺を  $\frac{dT}{dP}$  と書いたが、これは  $dH = 0, dN = 0$  という条件のもとでの式だから、 $\left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_{H, N}$  と

書くべきである <sup>†19</sup>。Maxwell の関係式の一つである  $-\left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T, N} = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, N}$   
→ p255

を使えば、

$$\left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_{H, N} = \frac{T \left( \frac{\partial V(T, P; N)}{\partial T} \right)_{P, N} - V}{NC_P} \quad (12.40)$$

と書くこともできる。

<具体例>.....

理想気体では  $V = \frac{NRT}{P}$  なので

$$T \left( \frac{\partial \left( \frac{NRT}{P} \right)}{\partial T} \right)_{P, V} - V = \frac{NRT}{P} - V = 0 \quad (12.41)$$

しこの実験の場合、圧力  $P$  と温度  $T$  が左右のシリンダーで一致していないのがちょっと普通と違うところである。

<sup>†19</sup> なお、偏微分の公式(A.41)を使えば  $\left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_{H, N} = - \frac{\left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_{T, N}}{\left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P, N}}$  となることから (12.39) を出すこと  
→ p287

もできる。



- (1)  $H(T, P) = H[P; S(T, P)]$  の両辺を  $P$  を一定として  $T$  で微分すると

$$\left( \frac{\partial H(T, P)}{\partial T} \right)_P = \left( \frac{\partial H[P; S]}{\partial S} \right)_P \left( \frac{\partial S(T, P)}{\partial T} \right)_P$$

という式が出る。では、 $T$  を一定として  $P$  で微分すると、どういう式が出るか。

- (2)  $H(T, P)$  が  $P$  に依らないのは  $T, P$  の関数として表した体積  $V(T, P)$  がどのような微分方程式を満たしているときか。その式を求める過程を記せ。

★【演習問題 12-4】

以下の考えはその思考過程のどこが間違っているか、指摘せよ（結果が間違っているのは明らかであるので、そこを聞いているのではない<sup>†23</sup>）。

$F = -PV + \mu N$  という式を、 $N$  で微分すると、左辺は  $\frac{\partial F}{\partial N} = \mu$  となる。右辺も答えが  $\mu$  になるためには、 $PV$  と  $\mu$  は  $N$  に依存してはいけない。

<sup>†23</sup> と、わざわざ注意している理由は、こういう問題に対して、「 $PV = NRT$ 」で  $N$  に依存しているから間違い」という答えを出してドヤ顔する人がいるからである。そうではなくて、「間違った思考過程のどこが間違っているのか」を探す訓練をして欲しいのだ。

## 第 13 章

# 相転移

状態が二つ以上の相に分かれる場合について考える。

### 13.1 相転移

#### 13.1.1 凸関数でない Helmholtz 自由エネルギー

「水が水蒸気になる」「水が凍って氷になる」のような現象もここまで考えてきた熱力学の範疇で考えることができる。この章で考える相転移という現象は、一つの物質が気体・液体・固体と状態変化していくことであるが、なぜ同じ物質なのになぜ別の状態（相）を取るのか？—実はそれも「自由エネルギーを最小にしようとする」という一つの文脈で語ることができるのである。たとえば理想気体は決して相転移しないが、それは理想気体の Helmholtz 自由エネルギーが、p129 のグラフに描いたような「凸な曲線」だからである。

それに対し、p217 の「補足」で述べたような「凸でない曲線」を描く  $F$  が「出てくる」<sup>†1</sup>場合に、系が二つの「相」を持つという現象が起こる。

気体と液体の相ができる例の場合何が起きているかを述べよう（この議論の流れは p217 と同じである）。ある温度において、体積  $V_L$  から  $V_G$  の間では「擬似的な Helmholtz 自由エネルギー」が凸になっていないとする。 $V_L$

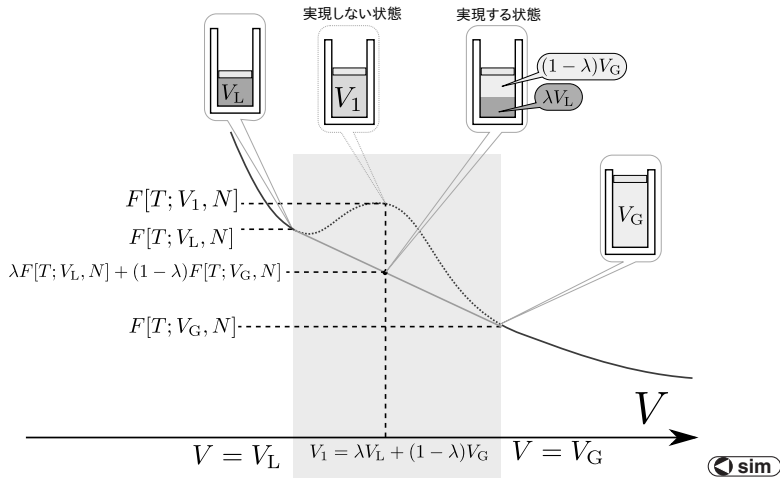
<sup>†1</sup> 「出てくる」というのは、たとえば、p176 に書いた Helmholtz 自由エネルギーを求める手順にしたがって計算すると、そのときに  $\frac{\partial F}{\partial V} = -P$  (6.4) や  $-T^2 \frac{\partial(\frac{F}{T})}{\partial T} = U$  (9.27) のような微分方程式を積分することになるが、その計算結果として「出てきてしまう」という意味である。



と  $V_G$  の間の体積が  $V_1 = \lambda V_L + (1 - \lambda)V_G$  ( $0 \leq \lambda \leq 1$ ) になる状態として、全物質  $N$  のうち物質  $\lambda N$  の部分が状態  $[T; \lambda V_L, \lambda N]$  となり (体積が  $\lambda V_L$  になり)、残りの部分が状態  $[T; (1 - \lambda)V_G, (1 - \lambda)N]$  (体積  $(1 - \lambda)V_G$ ) になっている状態 (下の図の  $V$ - $F$  グラフでは  $(V_L, F[T; V_L, N])$  と  $(V_G, F[T; V_G, N])$  を結ぶ直線にくる) が実現する。この状態の Helmholtz 自由エネルギー

$$\underbrace{F[T; \lambda V_L, \lambda N]}_{\lambda F[T; V_L, N]} + \underbrace{F[T; (1 - \lambda)V_G, (1 - \lambda)N]}_{(1 - \lambda)F[T; V_G, N]} \quad (13.1)$$

がこの体積における最小値となるからである。



### 13.1.2 相とその共存

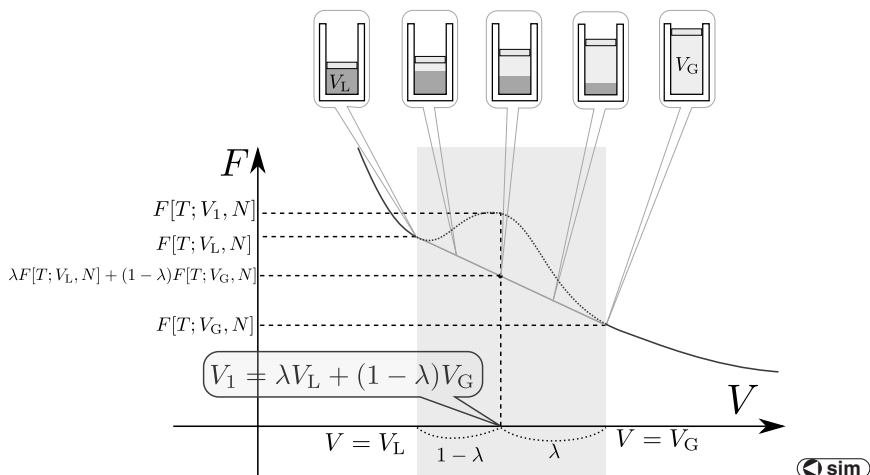
$[T; \lambda V_L, \lambda N]$  と  $[T; (1 - \lambda)V_L, (1 - \lambda)N]$  は同じ温度だが物質密度がそれぞれ  $\frac{N}{V_L}$  と  $\frac{N}{V_G}$  と、違う密度の状態が一つの容器の中で共存している状況が実現する<sup>†2</sup>。この違う状態のそれぞれを「相 (phase)」と呼ぶ。今の例で

$\left\{ \begin{array}{l} \text{密度 } \frac{N}{V_L} \text{ の状態は「液相」(液体の状態)} \\ \text{密度 } \frac{N}{V_G} \text{ の状態が「気相」(気体の状態)} \end{array} \right.$ 
 としよう<sup>†3</sup>。相の変化を「相転

移 (phase transition)」と呼ぶ。

<sup>†2</sup> ここで考えているのはあくまで「水と水蒸気の共存」である。日常よく目にする、水と空気と「空気に含まれる水蒸気」の共存は、また別の現象となる。

<sup>†3</sup> 同じ物質が密度の違う2相に分かれる例の中でもっともよく見られるものが気体と液体であるから



体積変化に応じて系の状態が変化していく様子が上の図のようになる。

$\lambda = 1$  が完全な液相、 $\lambda = 0$  が完全な気相であり、その間は液相と気相の共存状態が実現する<sup>†4</sup>。共存状態は  $V$ - $F$  平面において状態  $[T; V_L, N]$  と状態  $[T; V_G, N]$  を内分した点で表現される。結果としてグラフはこの2点を結ぶ直線になる。この直線になった方が「真の Helmholtz 自由エネルギー」である。グラフが直線になる範囲では  $\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} = -\frac{\partial P}{\partial V} = 0$  になっており、異なる密度の状態（二つの相）が共存し、圧力は一定になる。

【補足】 ++++++

「擬似的 Helmholtz 自由エネルギー」は「実現しない状態」の式だが、そんな式を頼りに相転移という実際に起こる物理現象を論じてよかったのだろうか？

我々は「 $F[T; V, N]$  という完全な熱力学関数」を作るときに、「 $F$  や  $S$  が積分可能条件を満たすこと」を手がかりにした。これはつまり、 $T; V, N$  の空間の中で「経路によらず  $F$  の変化は同じ」という条件をつけたことに対応する<sup>†5</sup>。

ここではこの二つの相を「気相」「液相」と呼ぶことにしたが、この後の議論は気体と液体だけに適用できるものではなく、固体やその他の相が出てくる場合にも使える。固体に複数の相がある場合もあり、12.4 節に例として挙げたダイヤモンドとグラファイトも炭素の固体の二つの相である。

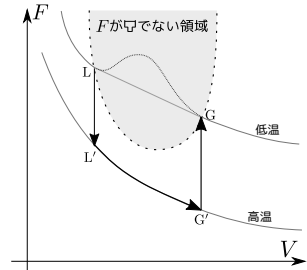
→ p252

<sup>†4</sup> 水の場合、気体の水（水蒸気）から液体の水に変化したとき、密度は約 1700 倍になる。まじめにグラフを描くと  $V_L$  が  $F$  軸に張り付くか、 $V_G$  が紙面を飛び出してしまう。

<sup>†5</sup> これは、6.1.1 項で考えた「最大仕事経路によらない」という条件とはまた別である。あのときは温度を変化させる操作を考えてなかった。ここで言っている積分可能条件は温度変化も含めて考え

→ p122

このような「 $F$ が冪でない領域」は、高温の  $F[T; V, N]$  には現れない。図に灰色で示した領域は  $F$  が冪でなく、実験的にも理論的にもおかしいことが起こっている場所であるが、その領域を避けて通るような「積分路」（たとえば、右の図の  $L \rightarrow L' \rightarrow G' \rightarrow G$ ）を使って「実在しないおかしい状態」を経由しなくても  $F$  が計算できる。よって、「冪でない変な領域がある」ということを持って計算結果すべてが信用ならないということにはならない。



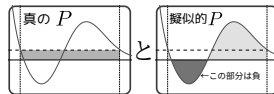
我々は実現しない「冪でない領域」を避けるように  $dF = -SdT - PdV$  の積分を行い、積分可能条件を満たすように  $F[T; V, N]$  を作り、冪でない領域では「二つの相の共存状態」を考えて直線で補間する、という作業を行って、「正しい Helmholtz 自由エネルギーを構築できるのである。

+++++ 【補足終わり】

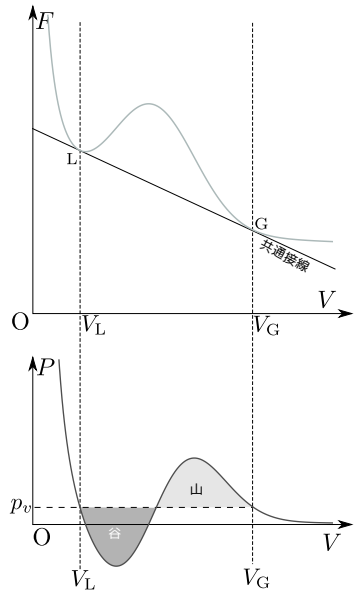
右の図が  $V$ - $F$  のグラフである。 $F$  が冪でない領域で相転移が起こる。 $F$  の傾きは  $-P$  だから、共通接線が引かれた二つの接点（図の点  $L$  と点  $G$ ）では圧力が等しい。このときの圧力（一定）を  $p_v$  と<sup>†6</sup>書こう。 $V_L$  から  $V_G$  までの区間は、

直線と曲線の両方で結ばれているが、「真の  $F$ 」と「擬似的  $F$ 」の両方で結ばれているが、「真の  $F$ 」で考えても「擬似的  $F$ 」で考えても、点  $L$  と点  $G$  の  $F$  の差は  $\Delta F = p_v(V_G - V_L)$  である。

これを  $V$ - $P$  のグラフの方で考えると、（ $F$  の微分が  $-P$  だから、 $P$  の積分が  $-\Delta F$  なので）



でこの区間の定積分（図の塗りつぶした面積）が一致することになる。ゆえに、上図の「山」の部分の面積は「谷」の部分の面積に等しい（山を崩す



ていて、9.1.3項でそうなるように  $F$  を（そして  $S$  を）定義したのだ。

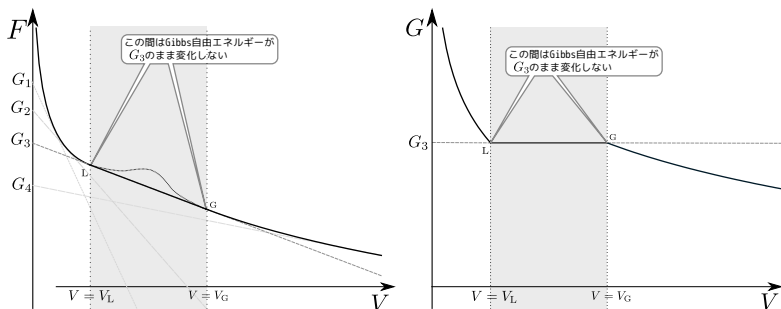
→ p172

<sup>†6</sup>  $p_v$  の添字  $v$  は「vaporize（気化）」の「 $v$ 」。それ以外の相転移のときは別の文字を使うこともある。

と谷が埋まる)。これは「Maxwellの等面積則」と呼ばれる法則である<sup>†7</sup>。

体積が  $V_L$  から  $V_G$  の間は、Gibbs 自由エネルギー  $G$  も化学ポテンシャル  $\mu$  も一定である（グラフが直線になるので、この範囲では  $F + PV$  が一定値になる）。 $G$  が  $F$  から  $V \rightarrow P$  の Legendre 変換をした結果であることを思うと、（Legendre 変換の結果の関数は接線の傾きと切片の関係なので） $P$ （接線の傾き  $\times (-1)$ ）を変化させるにしたがって下の図の  $G_1 \rightarrow G_2 \rightarrow G_3 \rightarrow G_3 \rightarrow G_4$   
 $V_L$  から  $V_G$

のように  $G$  の値は変化していく。その  $G$  の変化も右側のグラフに描いた。 $G$  は完全な熱力学関数としては  $T, P, N$  の関数だが、あえて  $T, V, N$  の関数として、かつ  $T, N$  を一定として  $V-G$  グラフを描いている。



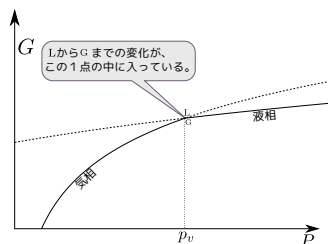
図に  $G_3$  と示しているのが  $V_L \leq V \leq V_G$  の範囲での Gibbs 自由エネルギーである。

体積がこの範囲で変化している間、 $G$  は一定である。右の図に、 $P$  と  $G$  の関係を示した<sup>†8</sup>。

グラフの破線は、実現しない気相と液相を表現した線である（圧力を上げても

気相のままとしたらどのように  $G$  が変化するかを示しているが、実際には  $G$  が小さい方の状態が実現する）。 $\frac{\partial G}{\partial P} = V$  なので、体積が大きい気相

の方が傾きが大きく<sup>†9</sup>、相転移点では傾きが不連続になる（グラフが折れ曲がる）。



<sup>†7</sup> 等面積則は有名であるが、ここで説明したように、本質は「 $P-V$  グラフで面積が等しい」よりも「 $F-V$  グラフで接線が共通」ということである。

<sup>†8</sup>  $F$  が  $V$  の関数として凹、 $G$  が  $P$  の関数として凸なのに注意。【演習問題2-3】を参照せよ。

<sup>†9</sup> 実際の気体では傾きの比はもっと大きい。

$dG = -SdT + VdP + \mu dN$  なので、 $T, P, N$  が一定である間は（たとえ  $V$  が変わっても） $G$  が変化しないのは当然である。状態変化しているのに  $G$  が変化しないので、この状況で  $G[T, P; N]$  は状態を識別できる関数になってない<sup>†10</sup>。

ここで考えた相転移では  $G$  の値は二つの相で同じだったが、 $G$  の微分  $\frac{\partial G}{\partial P}$  はつながってなかった<sup>†11</sup>。実は  $\frac{\partial G}{\partial T} = -S$  もつながっていない（ $S$  の変化は次の 13.1.3 項で考えよう）。相転移の中には、「一階微分はつながっているが二階微分はつながっていない」という「 $G$  の不連続性」によるものもある。

「 $(n-1)$ -階微分はつながっているが  $n$ -階微分はつながっていない」相転移を「 $n$  次の相転移」と分類する（この章で考えたのは 1 次の相転移である）。

### 13.1.3 潜熱

ある物質が液体の状態  $[T; V_L, N]$  から気体の状態  $[T; V_G, N]$  へと変化したとすると、そのとき熱力学第一法則  $\Delta U = Q - W$  の  $\Delta U$  は液体状態と気体状態の内部エネルギーの変化  $U_G - U_L$  となるだろう。一方、仕事は  $W = p_v(V_G - V_L)$  である。

以上の式を整理するとこのときに吸収する熱  $Q_{L \rightarrow G}$  が、

$$Q_{L \rightarrow G} = U_G + p_v V_G - (U_L + p_v V_L) \quad (13.2)$$

となる。吸収する熱は  $H = U + PV$  の差になっている。別の言い方をすれば「 $\Delta H$ （エンタルピーの変化）は等温等圧の条件下で起こる相転移の際に必要な熱」と言える。 $dH = TdS + VdP + \mu dN$  で今  $P, N$  は変化してないことを考えると、 $\Delta H = T\Delta S$  と考えることができ、

$$Q_{L \rightarrow G} = T(S_G - S_L) \quad (13.3)$$

と書ける。このとき吸収した熱はエントロピーの増加に使われている。相転移のときに必要な熱（相転移の方向によっては、放出する熱）を「潜熱」と

<sup>†10</sup> 状態が違うのに  $G[T, P; N]$  が変わらないというのは、同じ住所に家が何軒も建っているようなもので、 $G$  が状態を区別するのに役立っていない（住所を指定しただけでは家が指定されてない）。とはいえ、 $G$  は全く役に立たないわけではなく、後でこの性質を使う。

<sup>†11</sup> 「 $G$  は同じだが微分がつかない」と聞くと「大した事じゃない」ように思えるかもしれないが、 $\frac{\partial G}{\partial P} = V$  なので、これは「体積ががらっと変わる」という、見た目にも派手な現象である。

呼ぶ。液体→気体のときに必要な熱を「気化熱（蒸発熱）」、固体→液体のときに必要な熱を「融解熱」と呼ぶ。なお、逆の現象である気体→液体のときに放出される熱は「液化熱（凝縮熱）」、液体→固体のときに放出される熱は「凝固熱」と呼ぶ。気化熱と液化熱は等しく、融解熱と凝固熱は等しい。

## 13.2 van der Waals 気体の相転移

<具体例> .....

前節の状況が実現するのが何度か触れた van der Waals の状態方程式 (van der Waals は気体と液体をつなぐ式としてこの式を考案した) (5.20) に従う気体である。この気体の Helmholtz 自由エネルギーは → p110

$$F[T; V, N] = cNRT - \frac{aN^2}{V} - NRT \log \left( \frac{T^c(V - bN)}{\xi N} \right) \quad (13.4)$$

([問い 9-4] の答え (B.68) を再掲) である。  $F$  を  $V$  の関数として見ると、  $T$  が → p178 十分大きければ単調減少関数で凹な関数だが、  $T$  がある値より小さいと凹関数ではなくなる。 → p311

$F$  を  $V$  で微分すると、

$$\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{aN^2}{V^2} - \frac{NRT}{V - bN} \quad (13.5)$$

となり、これは状態方程式から計算した  $-P$  と一致する。さらに微分すると、

$$\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} = -\frac{2aN^2}{V^3} + \frac{NRT}{(V - bN)^2} \quad (13.6)$$

となるが、  $\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}$  は、  $V$  が十分大きい範囲では (その範囲では  $V^{-3}$  に比例する第1項の寄与が小さいので) 正であるし、  $V - bN$  が0に近い範囲でも (第2項の寄与が大きくなるので) 正である。しかしこれらの中間の範囲では、第1項 (負) が第2項 (正) に勝って  $\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}$  が負になる可能性がある。高温であれば ( $T$  に比例する) 第2項は常に勝つ。計算してみると、

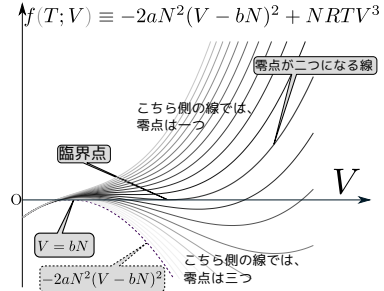
$$\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} = \frac{-2aN^2(V - bN)^2 + NRTV^3}{V^3(V - bN)^2} \quad (13.7)$$

である (この式の分母は常に正であることに注意)。

この式の分子を

$$f(T; V) \equiv -2aN^2(V - bN)^2 + NRTV^3 \quad (13.8)$$

と書いて、これ ( $V$  の 3 次式) が負になる条件を考える。温度を変えながら  $f(T; V)$  のグラフを描いたのが右の図で、これを見るとある温度を境に負になる領域が現れるかどうかが変わる (グ



ラフの左側にある負の領域は、 $V < bN$  の領域なので考慮に入れない)。その境目の点 (相転移が起こるギリギリの状態である) を「臨界点 (critical point)」と呼ぶ (グラフにも示した)。これより高温または高压の状態では、気相と液相の境界がなくなる。

臨界点の温度、体積、圧力をそれぞれ  $T_c, V_c, P_c$  としよう<sup>†12</sup>。

臨界点は  $f(T; V) = 0$  と  $\frac{\partial f(T; V)}{\partial V} = 0$  が同時に成り立つ点なので

$$-2aN^2(V_c - bN)^2 + NRT_c(V_c)^3 = 0 \quad (13.9)$$

$$-4aN^2(V_c - bN) + 3NRT_c(V_c)^2 = 0 \quad (13.10)$$

を連立方程式として解くことで臨界点が

$$V_c = 3bN, \quad T_c = \frac{8a}{27bR}, \quad P_c = \frac{a}{27b^2} \quad (13.11)$$

であるとわかる。

### 練習問題

【問い 13-1】 (13.9) と (13.10) から  $V_c, T_c, P_c$  を求める計算を行え。

解答 → p320 へ

以下で、圧力、体積、温度を全て「臨界点のときの何倍か」という無次元量を使って表現することにする。

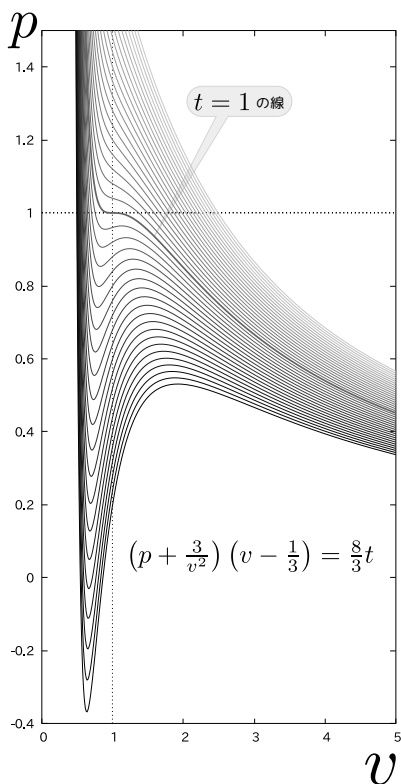
van der Waals 方程式は  $P = p \times P_c, V = v \times V_c, T = t \times T_c$  を代入して

<sup>†12</sup> 臨界点は水では  $T_c = 647\text{K}, P_c = 2.2 \times 10^7\text{Pa}$ 、窒素では  $T_c = 126\text{K}, P_c = 3.4 \times 10^7\text{Pa}$ 。

$$\left( p \times \underbrace{\frac{a}{27b^2}}_{P_c} + \frac{aN^2}{v^2} \times \underbrace{\frac{1}{9b^2N^2}}_{\frac{1}{(V_c)^2}} \right) \left( v \times \underbrace{\frac{V_c}{3bN}}_{v_c} - bN \right) = NRt \times \underbrace{\frac{8a}{27bR}}_{T_c}$$

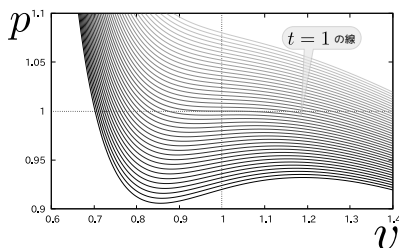
$$\left( p + \frac{3}{v^2} \right) \left( v - \frac{1}{3} \right) = \frac{8}{3}t \quad (13.12)$$

と書き換えることで無次元量で表現できる<sup>†13</sup>。以下では、この「無次元化された van der Waals 方程式」を考えていくことにする。



無次元化された状態方程式が表す状態を、 $t$  を 0.8 から 1.2 まで 0.01 刻みに変化させつつ、 $v$ - $p$  グラフに描いたのが左の図である。

左のグラフの臨界点付近を拡大したのが、下のグラフである（こちらのグラフは  $t$  が 0.98 から 1.02 まで、0.001 刻みに変化している）。



$p$ - $v$  の曲線が単調減少になるかならないかの境界が、図に  $t = 1$  の線と示した線である。

無次元化した単位系で Helmholtz 自由エネルギーを

求める微分方程式

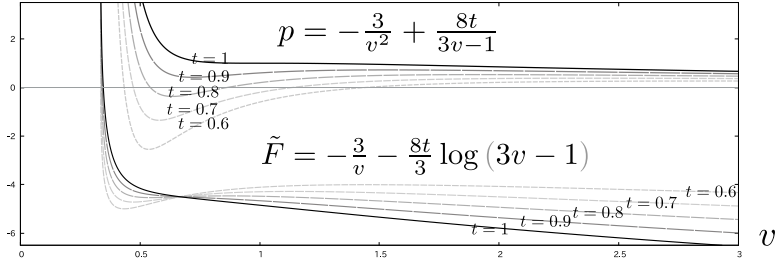
$$-\frac{\partial \tilde{F}}{\partial v} = \underbrace{-\frac{3}{v^2} + \frac{8t}{3v-1}}_p \quad (13.13)$$

を解くと

$$\tilde{F} = -\frac{3}{v} - \frac{8t}{3} \log(3v-1) \quad (13.14)$$

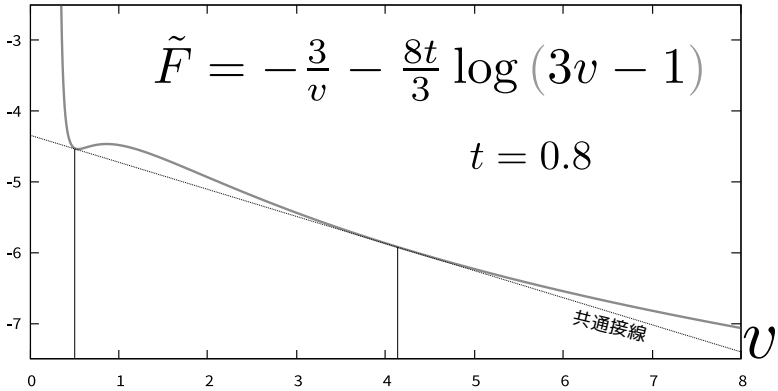


となる。この  $\tilde{F}$  は Helmholtz 自由エネルギーのうち  $v$  に依存する部分だけを取り出したものである ( $v$  に依存しない部分は、今は無視する)。  $t$  を 0.6 から 1 まで 0.1 刻みで変化させていくと以下のようなグラフが描ける。



なお、同じグラフに書いてはいるが  $p$  と  $\tilde{F}$  の値を比べることに意味はない (次元の違う別の物理量であるし、そもそも  $\tilde{F}$  の原点には物理的意味がないから)<sup>†14</sup>。

$t < 1$  では  $\tilde{F}$  に凹でない領域が現れる。  $t = 0.8$  の場合、



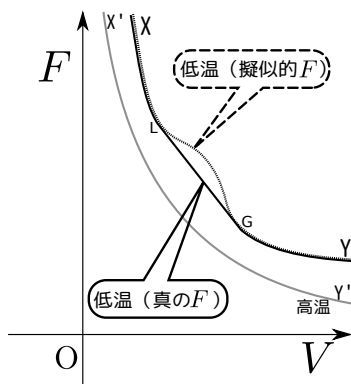
のように共通接線が引ける。共通接線の二つの接点の間では曲線部分は「実現しない状態」である。

<sup>†13</sup> このように「無次元化」を行う利点は、これによって細かい物質の違いによらない性質について議論できることである。世の中には沸点の高い物質も低い物質もある。当然臨界温度が高温な場合も低温な場合もあるわけだが、いったん無次元化すれば  $t = 1$  が臨界温度である。

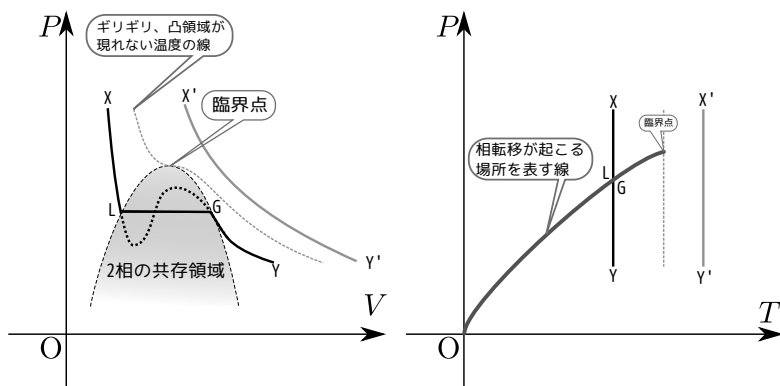
<sup>†14</sup> ここで、 $v$  に依らない部分をカットしたので、 $\tilde{F}$  の値の温度による変化には意味がないことに注意。「 $\tilde{F}$  が  $v$  のどんな関数か」の温度による変化には大きな意味がある。

### 13.3 温度変化と相転移

液相と気相の共存が起こる条件と温度の関係をもう一度グラフで説明しよう。  
van der Waals 気体のグラフを真面目に書くと前項のようになるが、少し見づらいので、特徴を強調した図（強調した分「嘘」が混じっているが、そこは容赦して欲しい）で描きなおそう。 $V$ - $F$ のグラフに図のような「ㄱ」でない部分がありさえすれば、以下の議論は成り立つ。



グラフの「高温」の状態 ( $X'X \rightarrow Y'$  という変化) では  $F$  は常にㄱである。しかし「低温」( $X \rightarrow L \rightarrow G \rightarrow Y$  という変化) では  $F$  に上に凸な「有り得ない」領域が出現する。これは計算上に出てくるだけのものであって、実現するのはその領域を直線でつないだ「真の  $F$ 」であり、この状況では図で「L」と示した液体状態と「G」と示した気体状態が共存した状態になっている。ここでこのグラフの傾きは  $-P$  だから、「L から G へ」という直線の上では圧力一定である。



この状況の  $T$ - $P$  グラフ上では  $X' \rightarrow Y'$  の「高温」での変化も、 $X \rightarrow L \rightarrow G \rightarrow Y$  の「低温」での変化も、どちらも縦線になるが、「L」点と「G」点が同じ点になる ( $V$ - $F$  グラフでは直線である領域が  $T$ - $P$  グラフでは一点に収縮する)。

何を変数として記述するかで、変化の様子はかなり変わって見えることに注意しよう。極端な場合、 $V$ - $F$  グラフでの有限な線分 ( $V$ - $P$  グラフの線分  $LG$ ) である領域が  $T$ - $P$  のグラフでは一点 ( $T$ - $P$  グラフの点  $L$ ・点  $G$ ) になってしまう。

相転移が起こっている場所は  $T$ - $P$  グラフ上の (図の原点  $O$  と 臨界点) と示した点を結ぶ線になるが、ある程度より高温になると相転移がおきなくなるから相転移が起こる場所を示す線は途中 (図に 臨界点) と示したところ) で途切れる。臨界点より温度が高い状況では、圧力を変化させていっても「液体  $\leftrightarrow$  気体」のような劇的な相転移を経ることがない。また、臨界点より圧力が高い状況では温度を変化させていっても相転移は起きない。

つまり臨界点よりも温度や圧力が高い領域では相転移がない (というより液体と気体の区別がない)。この領域を回り込むように変化をさせると、相転移せずに気体が液体になる (またはその逆)。不思議に思うかもしれないが、実は常温の窒素はこの状態である (p267 の脚注†12 を見よ)。

$T$ - $P$  グラフ上で  $X \rightarrow Y$  とたどっていくと、気体と液体の境界線の  $L \rightarrow G$  のところで体積が不連続に変化するように見える。実際にはこの線の中に、 $V$ - $P$  グラフでは「共存領域」と呼んでいた面積のあった部分が、潰れて押し込まれてしまっているである。

全体の物質量が  $N$  で気相に属する物質が  $N_G$ 、液相に属する物質が  $N_L$  あるときの Gibbs 自由エネルギーを  $G[T, P; N_G, N_L]$  と書くことにする。気相と液相が共存している場合は  $N_G + N_L = N$  が成り立つ条件下で Gibbs 自由エネルギーが最小となる状態が実現するから、 $G[T, P; N_G, N - N_G]$  が停留する条件

$$\underbrace{\left( \frac{\partial G[T, P; N_G, N_L]}{\partial N_G} \right)_{T, P, N_L}}_{\mu_G(T, P; N_G, N_L)} = \underbrace{\left( \frac{\partial G[T, P; N_G, N_L]}{\partial N_L} \right)_{T, P, N_G}}_{\mu_L(T, P; N_G, N_L)} \quad (13.15)$$

が成り立つ、つまり「液相と気相で化学ポテンシャルが等しい」が共存の条件である。「真の  $F$ 」が、気体と液体の共存状態の間は切片  $G$  となる直線となったことを思い出そう。p264 のグラフの、 $L$  から  $G$  までの間である。この間、 $G = G_3$  で変化しない。共存状態では、

$$\underbrace{G[T, P; N_G, N_L]}_{\substack{\mu_G(N_G + N_L) \\ = \mu_L(N_G + N_L)}} = \underbrace{G_G[T, P; N_G]}_{\mu_G N_G} + \underbrace{G_L[T, P; N_L]}_{\mu_L N_L} \quad (13.16)$$

が成立しつつ、同じ値を保つ ( $\mu_G = \mu_L$  なので、 $N = N_G + N_L$  を満たしつつ  $N_G, N_L$  が変化しても、 $G$  の値は変わらない)。この式は(12.16)でもある。  
→ p251

### 13.4 Clapeyron の式

液相と気相の相転移が起こる圧力  $p_v(T)$  は温度  $T$  の関数である。その関数  
 がどのような形かを知りたい。そこで「 $P$ - $T$  グラフ上における気相と液相の境  
 界線の微分方程式を立てたい」というモチベーションのもと、 $\frac{dp_v(T)}{dT}$  を考  
 えよう。

すでに述べたように等温等圧下の相転移では Gibbs 自由エネルギーが不変  
→ p265  
 なので、

$$\overbrace{G_G[T, P; N]}^{\text{気体}} = \overbrace{G_L[T, P; N]}^{\text{液体}} \quad (13.17)$$

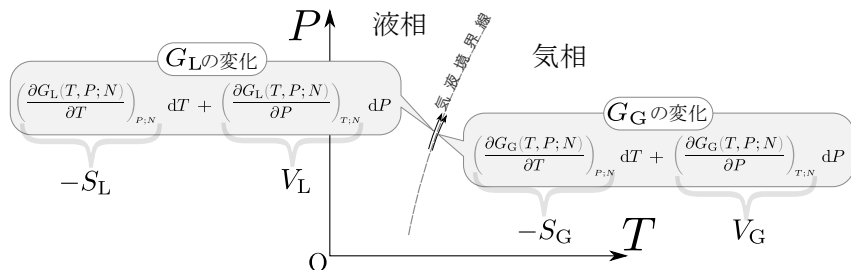
$P=p_v(T) \qquad P=p_v(T)$

となる。この式を見て、二つの関数  $G_G$  と  $G_L$  が同じ関数だと早合点しては  
 いけない。この式は「 $P$ - $T$  グラフの気相と液相の境界線 ( $P = p_v(T)$  が成り  
 立つ場所)」上でしか成り立たない<sup>†15</sup>。つまり上の式は

$$G_G[T, p_v(T); N] = G_L[T, p_v(T); N] \quad (13.18)$$

という式である。

下のグラフのように気液境界線の両側で境界面に沿って移動 ( $T, P$ )  $\rightarrow$   
 ( $T + dT, P + dP$ ) を行おう (「境界面に沿って」であるから  $dT$  と  $dP$  は独  
 立ではない)。



<sup>†15</sup> より正確に言うならば、境界以外の場所では左辺か右辺か、どちらかが定義されない。物質が気体となる領域では  $G_L$  は定義されていないし、逆に物質が液体となる領域では  $G_G$  は定義されない。

図に示した式の、境界線に沿っての  $dT$ ,  $dP$  に関する  $dG_L$  と  $dG_G$  が等しくなるべきであることから、

$$\underbrace{-S_L dT + V_L dP}_{P=p_v(T)} = \underbrace{-S_G dT + V_G dP}_{P=p_v(T)} \quad (13.19)$$

がわかる。境界線上では  $P = p_v(T)$  だから、 $dP = \frac{dp_v(T)}{dT} dT$  を使えば、

$$\begin{aligned} S_G + V_G \frac{dp_v(T)}{dT} &= S_L + V_L \frac{dp_v(T)}{dT} \\ S_G - S_L &= (V_L - V_G) \frac{dp_v(T)}{dT} \end{aligned} \quad (13.20)$$

となる。ここで左辺  $S_G - S_L$  は、液体→気体になったときのエントロピー変化（つまりは  $\frac{\text{潜熱}}{T}$ ）と解釈できるから、潜熱を  $Q_{L \rightarrow G}$  と書いて、

$$\frac{Q_{L \rightarrow G}}{T} = \frac{dp_v(T)}{dT} (V_G - V_L) \quad (13.21)$$

から

$$\frac{dp_v(T)}{dT} = \frac{Q_{L \rightarrow G}}{T(V_G - V_L)} \quad (13.22)$$

という式を導ける。これが **Clapeyron の式**<sup>†16</sup>である（この式は実験的にも支持される式となっている）。

<具体例>.....

多くの場合、この式の右辺に出てくる量  $Q_{L \rightarrow G}$ ,  $T$ ,  $V_G - V_L$  は正である。よって  $\frac{dp_v(T)}{dT}$  も正となり、 $T$ - $P$  グラフは右上がりになる。

そうでない例が氷→水という「固体→液体」の相転移で、この場合は体積は固体の方が大きい（つまり、固体のときの体積を  $V_S$  としたとき、 $V_L - V_S$  が負）。よってこの相転移の相図では、 $T$ - $P$  グラフは右下がりになる（もちろん、これも実験とあった結果である）。

#### 練習問題

【問 13-2】 ほとんどの物質では気体の方が圧倒的に体積が大きいので、(13.22) の分母の  $V_L$  は無視してよい。さらに気体は理想気体であると近似して

<sup>†16</sup> Clapeyron（カタカナ表記は「クラペイロン」）は 18 世紀フランスの物理学者。

$$V = \frac{NRT}{P} \text{ を使って考えよう。}$$

- (1)  $p_v$  が  $\exp \left[ -\frac{Q_{L \rightarrow G}}{NRT} \right]$  に比例することを示せ。
- (2) 富士山の頂上では気圧は 640hPa ぐらいになる。気圧 1013hPa での水の沸点を  $100^\circ\text{C}$  としたとき、富士山頂上での沸点はどのくらいか、Clapeyron の式から見積もれ。1mol あたりの水の蒸発熱は  $4.0 \times 10^4 \text{ J/mol}$  である (実際はこの数値は温度によるが、温度によらず一定として考えること)。

ヒント → p??へ 解答 → p321へ

Clapeyron の式を

$$\frac{dp_v(T)}{dT} = \frac{S_G - S_L}{V_G - V_L} \quad (13.23)$$

と直すと、Maxwell の関係式の一つ  $\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V,N} = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,N}$  に似ている。これはこの式が、Maxwell の関係式と同様、二つの経路での変化が一致することを意味している式 (つまりは積分可能条件) だからである。ここで考えた状況では、境界線で  $G$  は連続だがその一階微分  $-S = \frac{\partial G}{\partial T}$  と  $V = \frac{\partial G}{\partial P}$  は不連続になっている<sup>†17</sup>ことに注意しよう。

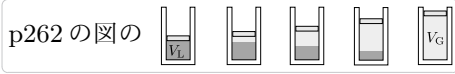
Maxwell の関係式が偏微分という「連続的な変化の変化量の計算」で書かれているのに対し、Clapeyron の式は相転移の際の不連続なエントロピーと体積の変化を示している。ただどちらも  $F$  が  $T, V, N$  の関数としてちゃんと定義されているという条件から出てくるのは同じである (だから、この式が破れることは熱力学第2法則が破れていることを意味している)。

### 13.5 Gibbs の相律

2相以上が共存する場合について、熱力学の独立変数を考え直しておこう。1成分の1相の系なら「温度  $T$ 、物質質量  $N$ 、体積  $V$ 、圧力  $P$  の4つの変数のうち、3つを決めれば残り一つは決まる」ようになっている。

<sup>†17</sup> 一階微分が不連続になる相転移は「一次相転移」、 $G$  とその1階微分までは連続だが二階微分が不連続になる相転移は「二次相転移」と呼んで区別する。

ところが気相+液相の共存状態では、先に説明したように同じ  $T, P, N$  を持ちながら体積が違う状態



が存在し、「 $T, P, N$  を決めても全体積  $V$  (= 気相の体積 + 液相の体積) が決まらない」という状況が起こり得る。そして、その状況で

は  $T, N$  を決めただけで圧力は図の  $p_v$  に決まってしまう。つまり圧力は「気相+液相の共存状態」においては独立変数ではなくなっている。

以上のように、複数の相が共存しているという条件を置くと系の自由度が減る。結果としてどれだけの自由度が残るのかを一般的に計算しておこう。

まず1成分の物質について考える。相  $p$  と相  $p'$  が共存している場合、二つの相の物質の化学ポテンシャルは一致しなくてはならない。また化学ポテンシャルはこの場合  $T, P$  だけの関数である。ゆえに

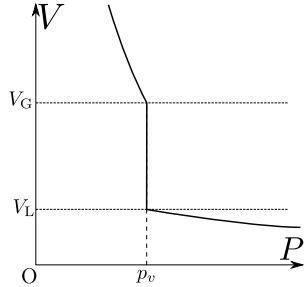
$$\mu_p(T, P) = \mu_{p'}(T, P) \quad (13.24)$$

という条件で、これにより  $T$  と  $P$  に条件がつく（これが Clapeyron の式と同じ式である）。もし相が  $p, p', p''$  と3つあると、

$$\mu_p(T, P) = \mu_{p'}(T, P) = \mu_{p''}(T, P) \quad (13.25)$$

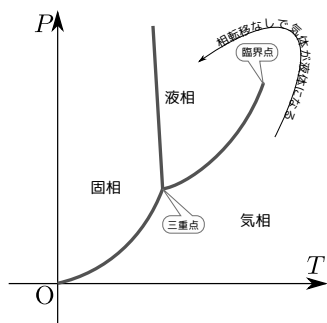
となって、 $T, P$  が完全に決まってしまう（自由度0）。1成分の物質の3相が共存する状態を「三重点」と呼ぶ。

三重点の三つの相を G, L, S という文字で表すことにして、それぞれが単位物質質量ある場合の体積を  $v_G, v_L, v_S$  とする。それぞれの相の物質量を  $N_G, N_L, N_S$  とすると、総物質量は決まっているから、 $N = N_G + N_L + N_S$  は一定である。総体積  $V = N_G v_G + N_L v_L + N_S v_S$  も一定である。 $N_G, N_L, N_S$  に対して、これに対する拘束条件が二つだから、この条件だけでは  $N_G, N_L, N_S$  は決定できない。つまり温度と体積が決まっても、その系の中にどの相がどれだけ含まれているかが一つに決まらないことになり、これは要請1の例外になっている。



＜具体例＞

右の図は水の三つの相を  $T$ - $P$  グラフに表したもので、二相の共存状態はグラフ上で「線」となり、三相の共存状態は点となっている。水の三重点の値は温度 273.16K、圧力 611.657Pa である。水の三重点の温度は 2019 年までは温度単位 (K) の基準値であった (現在はボルツマン定数が基準として定義値になっている)。



臨界点より上の温度・圧力では液相と気相の境界はない<sup>†18</sup>。図に示したような経路をたどれば、「相転移をしないで気体を液体にする」こともできる。

$c$  種類の物質が共存している場合の化学ポテンシャルは  $T, P, \left\{ \frac{N_i}{N} \right\}$  の関数である。物質量の比  $\frac{N_i}{N}$  を以後  $x_i$  と書く。物質量は mol で表すことがほとんどなので、この  $x_i$  はしばしば「モル分率」と呼ばれる。特定の単位に依存した名前をよくないので、「物質量分率」と呼ぶのが正しい。

物質量分率は必然的に  $\sum_i x_i = 1$  を満たすので、 $c$  種類の物質があるときの物質量分率の自由度は  $c - 1$  である。各物質が  $p$  個の相を持っているとすると自由度は  $p$  倍となり、温度と圧力という独立変数の他に、 $p(c - 1)$  の独立変数があることになる (合計の自由度は  $2 + p(c - 1)$ <sup>†19</sup>)。

物質が  $A_1, A_2, \dots, A_c$  のように  $c$  種類、相が  $B_1, B_2, \dots, B_p$  のように  $p$  種類ある場合を考えると、化学ポテンシャルが等しいという相の共存の条件は

$$\mu_{A_i, B_j}(T, P, \{x\}) = \mu_{A_i, B_{j+1}}(T, P, \{x\}) \quad \text{ただし、} \begin{cases} i = 1, 2, \dots, c \\ j = 1, 2, \dots, p - 1 \end{cases} \quad (13.26)$$

のように物質と相ごとに要求される<sup>†20</sup> ( $j$  の方は  $p - 1$  までしかないことに注意)。この式は全部で  $c(p - 1)$  個ある。

<sup>†18</sup> 水と窒素の臨界点を p267 の脚注 †12 に示したが、窒素の臨界点の温度は常温より低いので、常温で窒素にいかにも圧力を掛けても液体にならない。

<sup>†19</sup> 温度と圧力が物質や成分によって違っていいとするならば、自由度は  $p(c - 1 + 2) = p(c + 1)$  ということになる。

<sup>†20</sup> 先の脚注で考えたように温度と圧力が物質やごとに違っていいという前提で始めたならば、ここで



$$\overbrace{2 + p(c-1)}^{T, P, \{x\} \text{ の自由度}} - \overbrace{c(p-1)}^{\text{平衡条件の数}} = 2 - p + c \quad (13.27)$$

である。この自由度の式を「Gibbs の相律」と呼ぶ。

### 13.6 磁性体の相転移

磁性体が磁性を持つ／持たないという状態変化も相転移として記述できる。物質質量  $N$  の磁性体の磁化の総量を  $M$  としよう<sup>†21</sup>。 $M$  は示量変数である。外部から磁場  $H$ （こちらは示強変数）がかけられているとすると、磁化が増えることは系のエネルギーを増加させるが、磁化の持つ位置エネルギーの増加を  $H dM$  と書くことができる<sup>†22</sup>。磁化の位置エネルギーを Helmholtz 自由エネルギーに入れて考えると、

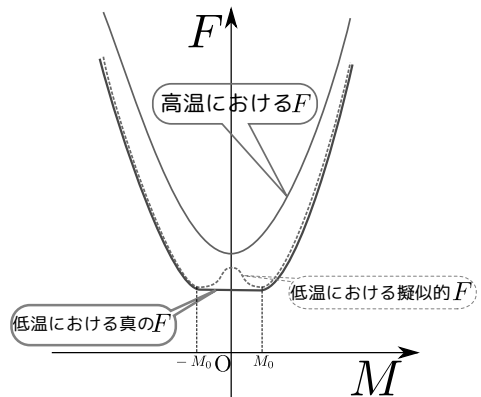
$$dF = T dS - P dV + \mu dN + H dM \quad (13.28)$$

のような式が出る（体積が増えることは系のエネルギーを減少させるが、磁化が増えることは系のエネルギーを増やすので、 $-P dV$  と  $+H dM$  は符号が反対である）。

磁性体の場合、 $F$  と磁化  $M$  でグラフを描くと、（ちょうど van der Waals の時の  $F$  と  $V$  のグラフのように）、低温では  $F$  が凸関数でない領域が現れる（このあたりの事情は説明しない）。

すると低温では例によって共通接線を引いて補完した

「真の Helmholtz 自由エネルギー」に置き換えて考えねばならない。この場



温度と圧力が等しいという条件も加えることになる（結果として、最初から温度と圧力は共通と考えたのと結果は同じになる）。

<sup>†21</sup> 電磁気の教科書で  $\vec{M}$  と表現されている量は単位体積あたりの磁化であるが、ここの  $M$  は磁化の総量である。また、簡単のため方向は 1 方向（たとえば  $z$  軸方向）だけを考えていることにして、ベクトルでなく 1 成分量で表す。

<sup>†22</sup>  $H \leftrightarrow M$  が共役な変数ペアである。 $H$  に比べ、 $M$  は外部から操作することが難しい変数になっている。

合エネルギー最低は下の直線部分になる（この直線上の状態は磁化を持つ二つの「底」の状態が「ブレンドされた」状態になっている）。この水平部分は

$$H = \frac{\partial F}{\partial M} = 0$$

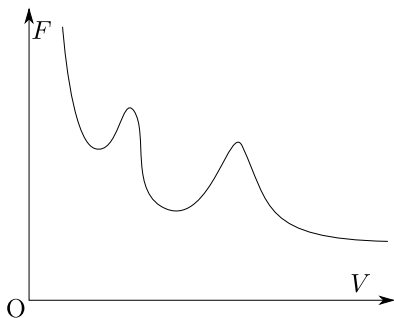
であるから外部磁場  $H$  は 0 である。外部磁場が 0 なのにこの物質は  $M_0$  と  $-M_0$  に磁化した状態のどちらか（もしくはそれがまざった状態）が実現することになる。これを「自発磁化」と呼ぶ。

磁石というのは、高温状態から強い磁場の中でゆっくり冷やすことによって、磁化を持つ状態が出現するようにしたものである。温度を特定の温度より高温にすると（つまり臨界点を超えると）最低エネルギー状態は「磁化が 0」の状態になる（図の「高温における  $F$ 」）そこから温度を冷やしていくと、磁化が  $M_0$  か  $-M_0$  かのどちらかに「落ちる」（これが磁化すること）。

### 13.7 章末演習問題

#### ★【演習問題 13-1】

下のグラフのような  $V$ - $F$  の関係（温度は一定とする）を持つ系があるとき、どのような相転移が起こるかを考察せよ。



温度が変化するとグラフの形が変わっていくが、三重点の温度では、グラフはどのようなになっているだろうか？

#### ★【演習問題 13-2】

ある示量変数  $X$  と物質量  $N$  で表現される系の内部エネルギーが

$$U(T; X, N) = -N(-a(T^2 + \alpha)X^2 + bX^4) \quad (13.29)$$

で、等温環境で測定した  $X$  を  $dX$  だけ大きくしたときの系のした仕事が

$$N(2a(T^2 - \alpha)X + 4bX^3) dX \quad (13.30)$$

だったとする。この系の Helmholtz 自由エネルギーを、 $T$  依存性も含めて完全に求めよ。

## 付録 A

# 熱力学で使う数学など

### A.1 対数関数の引数について

熱力学ではよく  $c \log T + \log V = \text{一定}$  などという式（たとえば(5.19)）を出すのだが、この式に現れる  $\log T$  や  $\log V$  を見て「 $\log$  の引数に次元のある量が入っていいのか？」と疑問に思う人がときどきいる。たとえば指数関数や三角関数の引数に次元がある量は決して出てこないの、対数関数もそうではないかと心配する気持ちはわかる。

ここで「そもそも次元が合わなくてはいけない理由はなにか？」と考えてみよう。体積を例にとると、 $V$  を立法メートル ( $\text{m}^3$ ) で測るか立方センチメートル ( $\text{cm}^3$ ) で測るかで、数字としては  $10^6 = 1000000$  倍違う。つまり、

$$(V \text{ を } \text{m}^3 \text{ で測った数値}) = 10^6 \times (V \text{ を } \text{cm}^3 \text{ で測った数値}) \quad (\text{A.1})$$

(この式は「数値の比較」の式であることに注意) である。なお、「 $V$  を  $\text{m}^3$  で測った数値を「 $V/\text{m}^3$ 」と表記することも多い。その表記を使うなら上の式は、

$$V/\text{m}^3 = 10^6 \times V/\text{cm}^3 \quad (\text{A.2})$$

である。物理でよく「左辺と右辺の次元が合わなくてはいけない！」と強調されるのは、単位 (スケール) を変えたときに左辺と右辺が同じ変更を受けなくてはいけないからである。「単位を  $\text{m}^3$  から  $\text{cm}^3$  に変えると右辺は変わらないが左辺は  $10^6$  倍になりました」という状況は物理の式として失格である。たとえば  $5 = V$  なんて式は失格<sup>†1</sup>である。

さて対数関数の場合はどうだろう？—たとえば「 $V$  の単位を変えると  $\log V$  はどう変化するか？」と考えることにする。対数を取ると、

$$\log(V/\text{m}^3) = \log(10^6 \times V/\text{cm}^3) = \log(V/\text{cm}^3) + \log 10^6 \quad (\text{A.3})$$

となる。つまり、単位を変えたときの差は定数  $\log 10^6$  のシフトである。

<sup>†1</sup>  $5 \text{ m}^3 = V$  ならば合格。この式は  $5 \times 10^6 \text{ cm}^3 = V$  と同じ意味を持つ。

$\log$  の引数の部分が次元を持っていて単位の変更により数値が変わったとしても、それは定数倍でなく「定数の加算」でしかない。今例に出した  $c \log T + \log V = \text{一定}$  では定数の加算は意味がない。なぜなら、右辺にはまだ決めてない「一定」の値がある。左辺に定数が加算されたなら、右辺の定数もそれに応じて加算してやればいいだけのことである。つまり、 $\log(\text{物理量}) = \text{定数加算に意味のない量}$  という式に関しては、 $\log$  の引数の物理量に次元があっても心配無用である。本講義でも  $\log$  の引数に次元のある式が出てくるが、それは「定数加算が意味のない量」の場合に限る。

「Taylor 展開するときは大丈夫？」と感じる人もいるが、具体的に  $\log V$  を  $V = V_0$  の周りで展開すると、

$$\log V = \log V_0 + \frac{V - V_0}{V_0} - \frac{1}{2} \left( \frac{V - V_0}{V_0} \right)^2 + \frac{1}{3} \left( \frac{V - V_0}{V_0} \right)^3 - \frac{1}{4} \left( \frac{V - V_0}{V_0} \right)^4 + \dots \quad (\text{A.4})$$

となる。単位を変えると第 1 項だけがシフトする。

なお、「それでも気持ちが悪い」という人は、たとえば  $c \log T + \log V = \text{一定}$  であれば右辺の定数を  $c \log T_0 + \log V_0$  のように選んで

$$\begin{aligned} c \log T + \log V &= c \log T_0 + \log V_0 \\ c \log \left( \frac{T}{T_0} \right) + \log \left( \frac{V}{V_0} \right) &= 0 \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

のように変形してしまえばよい。定数加算に意味のない量があるときは、 $\log$  の引数が無次元になるように書き換えられることも可能なのである。

## A.2 偏微分と全微分

### A.2.1 常微分の復習

1 変数の関数  $y = f(x)$  の微小変化、すなわち  $x \rightarrow x + dx$  としたときの変化量  $dy = f(x + dx) - f(x)$  を、

$$dy = \frac{df(x)}{dx} dx \quad \text{あるいは} \quad dy = f'(x) dx \quad (\text{A.6})$$

と表す。 $\frac{df(x)}{dx}$  または  $f'(x)$  は  $f(x)$  から決まる新しい関数であり、「微係数」または「導関数」と呼ばれる。たとえば

$$y = x^3 \quad \text{ならば} \quad dy = (x + dx)^3 - x^3 \quad (\text{A.7})$$

であるが、この計算は

$$(x + dx)^3 - x^3 = x^3 + 3x^2 dx + 3x dx^2 + dx^3 - x^3 = 3x^2 dx + \underbrace{3x dx^2 + dx^3}_{\text{無視する部分}} \quad (\text{A.8})$$

と考えて後ろの部分は無視する。なぜなら、今は  $dx$  という微小量が非常に小さい状況を考えており、その状況では  $dx^2$  や  $dx^3$  は考えるのに値しない<sup>†2</sup>。

よって、

$$y = x^3 \text{ ならば } dy = 3x^2 dx \quad (\text{A.9})$$

となる。すなわち、 $\frac{df(x)}{dx} = f'(x) = 3x^2$  である。

この考えを他の関数に適用すると、

$$d(x^n) = nx^{n-1} dx \quad (\text{A.10})$$

$$d(e^x) = e^x dx \quad (\text{A.11})$$

$$d(\log x) = \frac{1}{x} dx \quad (\text{A.12})$$

$$d(\sin x) = \cos x dx \quad (\text{A.13})$$

$$d(\cos x) = -\sin x dx \quad (\text{A.14})$$

$$d(\tan x) = \frac{1}{\cos^2 x} dx \quad (\text{A.15})$$

などが計算できる。

### 練習問題

【問い A-1】 上の (A.10) から (A.15) までは (A.7) と同様にして導け。

→ p280

ヒント → p301 へ 解答 → p321 へ

微分という計算は「どんな関数も、微小な範囲を考えると（つまり  $dx$  が小さいという極限で考えると）線形に近似できるだろう」という考え方に基づいている。ゆえに微小範囲を見ても線形にならない関数—たとえば不連続点（グラフの「飛び」）や微分の不連続点（グラフの「角」）のある関数には適用できない。熱力学でも勉強が進むと「飛び」や「角」のある関数が出てくるので、その点には注意が必要である。

そういうややこしい関数のことはここでは考えないことにして少し忘れておく。 $f(x)$  という関数がある点の近くで近似すると  $dx$  に関して 1 次式になるから、

$$f(x + dx) = f(x) + \frac{df(x)}{dx} dx + (\text{無視できる部分}) \quad (\text{A.16})$$

と置いてしまえ、というのが微分の考え方である。 $dx$  について高次の項を残す場合は、

$$f(x + dx) = f(x) + \frac{df(x)}{dx} dx + \frac{1}{2} \frac{d^2 f(x)}{dx^2} dx^2 + \frac{1}{3!} \frac{d^3 f(x)}{dx^3} dx^3 + \cdots \quad (\text{A.17})$$

のようにさらに係数を増やして展開を続ける。

<sup>†2</sup> 大雑把な言い方をすれば、「 $x$  がオーダー 1 の量であるときに  $dx = \frac{1}{100}$  のような状況を考える

と、それに比べて  $dx^2 = \frac{1}{10000}$  や  $dx^3 = \frac{1}{1000000}$  は考えなくてよい」ことになる。もちろんこの考え方は大雑把すぎるのだが、考え方のとっかかりとしてこう考えてよい。

(A.16) は

$$df(x) = \frac{df(x)}{dx} dx \quad (\text{A.18})$$

と書くこともできる (左辺は「 $f(x)$  の微小変化」を表す)。

微分でよく使う計算のテクニックとしては

—— Leibniz 則 (積の微分) ——

$$d(XY) = \overbrace{dX}^{\text{前を微分}} Y + X \overbrace{dY}^{\text{後ろを微分}} = Y dX + X dY \quad (\text{A.19})$$

—— 連鎖律 (合成関数の微分) ——

$$df(g(x)) = \underbrace{\frac{df(g)}{dg}}_{g=g(x)} \frac{dg(x)}{dx} dx \quad (\text{A.20})$$

がある<sup>†3</sup>。Leibniz 則の方は、 $(X + dX)(Y + dY)$  と  $XY$  の差をとれば  $d(XY)$  が計算できることからすぐ示せる。連鎖律の方は  $f$  を  $g$  の関数と考えて作った式

$$df(g) = \frac{df(g)}{dg} dg \quad \text{に} \quad dg(x) = \frac{dg(x)}{dx} dx \quad \text{を代入したと思えばよい。}$$

以上を 2 変数以上の場合に拡張するのが偏微分である。

## A.2.2 偏微分の計算

2 変数の関数  $f(x, y)$  があるとする。 $x, y$  は独立変数であるので、それぞれ独立に  $dx, dy$  だけ変化させることができる。このとき関数の微小変化は

$$df(x, y) = f(x + dx, y + dy) - f(x, y) \quad (\text{A.21})$$

のような引き算で定義できる。 $dx, dy$  は微小量 (いくらでも小さくすることができる量) であるので、 $dx, dy$  に関して 2 次以上の項は考えなくてもよいことにしよう。つまり、 $a, b$  をある係数として、

$$f(x + dx, y + dy) = f(x, y) + a dx + b dy \quad (\text{A.22})$$

と展開できると考える。この係数  $a, b$  はそれぞれ「 $x$  方向の移動による  $f$  の増加の割合」と「 $y$  方向の移動による  $f$  の増加の割合」である

<sup>†3</sup>  $\underbrace{\frac{df(g)}{dg}}_{g=g(x)}$  は「 $f(g)$  という  $g$  の関数を、 $g$  で微分したのちに  $\boxed{g = g(x)}$  を代入する」という計算を示している。多くの本では  $\left. \frac{df(g)}{dg} \right|_{g=g(x)}$  という表記を用いているが、横に長くなるので本書ではこの書き方を使う。一般的な表記ではないが、意味は明瞭だと思う。

一例として  $f(x, y) = x^3 y^2$  の場合を真面目に計算しておく、

$$\begin{aligned}
 (x + dx)^3 (y + dy)^2 &= (x^3 + 3x^2 dx + \underbrace{3x dx^2 + dx^3}_{\text{無視}}) (y^2 + 2y dy + \underbrace{dy^2}_{\text{無視}}) \\
 &= x^3 y^2 + 3x^2 y^2 dx + 2x^3 y dy + \underbrace{6x^2 y dx dy}_{\text{無視}} \\
 &= x^3 y^2 + 3x^2 y^2 dx + 2x^3 y dy
 \end{aligned} \tag{A.23}$$

となる。この場合、 $a = 3x^2 y^2, b = 2x^3 y$  である（「係数」と言っても定数でなくてよいことに注意）。

(A.22)の係数  $a, b$  を微係数  $\frac{df}{dx}$  に似た記号をつかって表現して  
→ p282

$$f(x + dx, y + dy) = f(x, y) + \left( \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} \right)_y dx + \left( \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} \right)_x dy \tag{A.24}$$

と書くことができ、以下のようにまとめることができる。

関数  $f(x, y)$  の微小変化

$$df(x, y) = \left( \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} \right)_y dx + \left( \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} \right)_x dy \tag{A.25}$$

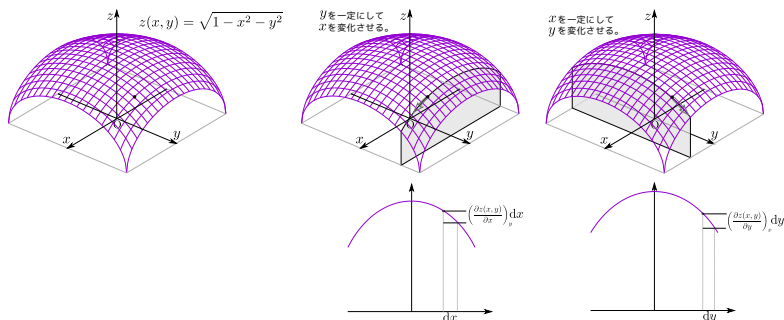
$\left( \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} \right)_y$  と  $\left( \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} \right)_x$  は  $f(x, y)$  がどんな関数であるかによって決まる係数（「偏微分係数」または「偏導関数」と呼ばれる）で、一般にはこれも  $x, y$  の関数となる。記号の  $\left. \right)_y$  は「 $y$  を一定にしての微分」であることを示している。固定する変数はしばしば省略され、 $\left( \frac{\partial f(x, y, z)}{\partial x} \right)_{y, z}$  を  $\frac{\partial f(x, y, z)}{\partial x}$  のように<sup>†4</sup>書く。省略形で書くときは微分する変数以外（今の場合  $y, z$ ）が固定されているとする。

(A.23) の場合  $\left( \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} \right)_y = 3x^2 y^2, \left( \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} \right)_x = 2x^3 y$  であるが、これは上のように真面目に計算しなくても、「 $f(x, y) = x^3 y^2$  において  $y$  は定数だと思って  $x$  で微分」という手順を踏めば  $\left( \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} \right)_y = 3x^2 y^2$  はすぐに出てくる（ $\left( \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} \right)_x = 2x^3 y$  も同様）。実用上はこのように計算した方が速い。

2変数関数は、たとえば  $x, y$  という二つの変数の両方を決定して始めて値が決まる。そのため「変数を変化させる」という操作にも二つの方向<sup>†5</sup>がある。

<sup>†4</sup> さらに引数を省略されて  $\frac{\partial f}{\partial x}$  となる場合もある。引数だけが省略されて  $\left( \frac{\partial F}{\partial x} \right)_{y, z}$  と書く場合もあるだろう。誤解される可能性があるときは省略は使わない方がいい。

<sup>†5</sup> より一般的には「斜め」の方向もありである。



偏微分とは、その二つの「独立な変化の方向」それぞれについて「変化の割合」を計算するものである。上の図では、 $z(x, y)$  という関数（図では球面を表す関数にした）の「 $x$  方向の微分」と「 $y$  方向の微分」を示した。

偏微分の場合の高階微分を2階まで書くと

$$\begin{aligned} f(x + dx, y + dy) &= f(x, y) + \left( \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} \right)_y dx + \left( \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} \right)_x dy \\ &\quad + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 f(x, y)}{\partial x^2} \right)_y dx^2 + \frac{\partial^2 f(x, y)}{\partial x \partial y} dx dy + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 f(x, y)}{\partial y^2} \right)_x dy^2 + \dots \end{aligned} \quad (\text{A.26})$$

となる。この式に現れる  $\frac{\partial^2 f(x, y)}{\partial x \partial y}$  は

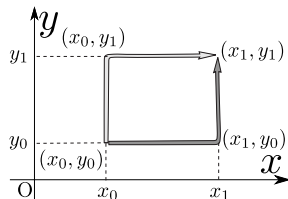
$$\left( \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} \right) \right)_x = \left( \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} \right) \right)_y \quad (\text{A.27})$$

という意味である。つまり、関数  $f(x, y)$  を「 $x$  で偏微分してから  $y$  で偏微分したもの」または「 $y$  で偏微分してから  $x$  で偏微分したもの」を意味する。この二つが等しいことは実は

$$\int_{x_0}^{x_1} dx \left( \frac{\partial f(x, y_0)}{\partial x} \right)_y + \int_{y_0}^{y_1} dy \left( \frac{\partial f(x_1, y)}{\partial y} \right)_x \quad (\text{A.28})$$

と

$$\int_{y_0}^{y_1} dy \left( \frac{\partial f(x_0, y)}{\partial y} \right)_x + \int_{x_0}^{x_1} dx \left( \frac{\partial f(x, y_1)}{\partial x} \right)_y \quad (\text{A.29})$$



という二つの積分の値が等しいことを意味する。実際に積分してみれば

$$\underbrace{\int_{x_0}^{x_1} dx \left( \frac{\partial f(x, y_0)}{\partial x} \right)_y}_{f(x_1, y_0) - f(x_0, y_0)} + \underbrace{\int_{y_0}^{y_1} dy \left( \frac{\partial f(x_1, y)}{\partial y} \right)_x}_{f(x_1, y_1) - f(x_1, y_0)} = f(x_1, y_1) - f(x_0, y_0) \quad (\text{A.30})$$



$$\underbrace{\int_{y_0}^{y_1} dy \left( \frac{\partial f(x_0, y)}{\partial y} \right)_x}_{f(x_0, y_1) - f(x_0, y_0)} + \underbrace{\int_{x_0}^{x_1} dx \left( \frac{\partial f(x, y_1)}{\partial x} \right)_y}_{f(x_1, y_1) - f(x_0, y_1)} = f(x_1, y_1) - f(x_0, y_0) \quad (\text{A.31})$$

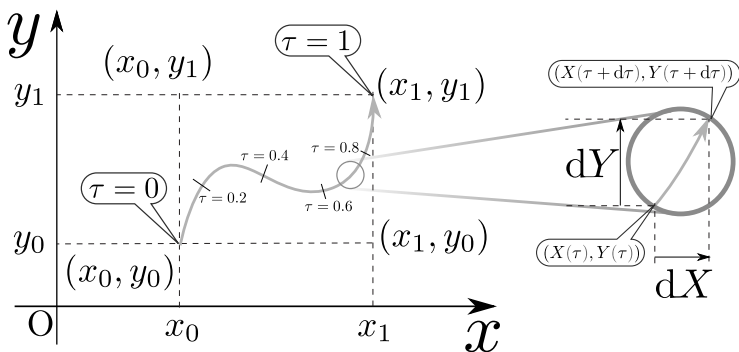
となり、どちらも（到着点での値）－（出発点での値）になっている。

### 練習問題

【問いA-2】 上の二つの式の積分範囲  $\Delta x = x_1 - x_0$  と  $\Delta y = y_1 - y_0$  を微小量として、 $\boxed{\text{(A.28)} - \text{(A.29)} = 0}$  を展開して考えると  $\boxed{\text{(A.27)}}$  が導かれることを  
→ p284      → p284      → p284  
 示せ。 解答 → p322へ

上の二つの積分はグラフに書いた長方形の辺を通るような経路であるが、 $(x_0, y_0)$  で始まり  $(x_1, y_1)$  で終わる任意の曲線を積分経路にしても、積分結果が等しいことは証明できる。

今考えている経路が関数  $x = X(\tau), y = Y(\tau)$  で表現されているとしよう。この関数  $X, Y$  は連続な関数<sup>†6</sup>であり、 $\tau = 0$  で  $x = x_0, y = y_0$  に、 $\tau = 1$  で  $x = x_1, y = y_1$  になるように境界条件が決められているとする。



この関数は今考えている経路上では  $f(X(\tau), Y(\tau))$  という値を持つ（ $f$  は  $x, y$  の2変数関数だが、経路上では  $\tau$  を決めると  $x, y$  が決まるから、 $f(X(\tau), Y(\tau))$  という  $\tau$  の1変数関数だと考えていい。

$f$  を  $\tau$  で微分すると

$$\frac{d}{d\tau} f(X(\tau), Y(\tau)) = \underbrace{\left( \frac{\partial f(X, Y)}{\partial X} \right)_Y}_{P(X, Y)} \frac{dX}{d\tau} + \underbrace{\left( \frac{\partial f(X, Y)}{\partial Y} \right)_X}_{Q(X, Y)} \frac{dY}{d\tau} \quad (\text{A.32})$$

となる。この式の両辺に  $d\tau$  を掛けて積分すると、右辺では  $d\tau$  が約分され、

$$\int_0^1 \frac{d}{d\tau} f(X(\tau), Y(\tau)) d\tau = \int_{(x_0, y_0)}^{(x_1, y_1)} (P(X, Y) dX + Q(X, Y) dY) \quad (\text{A.33})$$

<sup>†6</sup>  $X, Y$  が連続でないと積分経路が途中で不連続になってしまう。

となり、左辺は $\tau$ で微分して $\tau$ で積分するのだから結果は $f(X(1), Y(1)) - f(X(0), Y(0))$ になる。右辺は $X, Y$ と書いている部分を $x, y$ に戻せば<sup>†7</sup>、

$$f(x_1, y_1) - f(x_0, y_0) = \int_{(x_0, y_0)}^{(x_1, y_1)} (P(x, y) dx + Q(x, y) dy) \quad (\text{A.34})$$

となって積分結果はやはり $f(x_1, y_1) - f(x_0, y_0)$ である。

1変数の場合の「微分してから定積分する」ときの式

$$f(x_1) - f(x_0) = \int_{x_0}^{x_1} \frac{df}{dx}(x) dx \quad (\text{A.35})$$

は、 $N$ 変数では積分が線積分になり、微分が $\text{grad}$ に変わって、

$$f(\vec{x}_1) - f(\vec{x}_0) = \int_{\vec{x}_0}^{\vec{x}_1} (\text{grad } f(\vec{x})) \cdot d\vec{x} \quad (\text{A.36})$$

と拡張される。

### A.3 偏微分の相互関係

3変数 $x, y, z$ の間に $f(x, y, z) = c$  (定数) という関係がある場合を考えよう。3変数あるが二つを決めれば最後の一つが決まる<sup>†8</sup>という形になっているので、自由度は2である。これを微分すると、

$$\left( \frac{\partial f(x, y, z)}{\partial x} \right)_{y, z} dx + \left( \frac{\partial f(x, y, z)}{\partial y} \right)_{x, z} dy + \left( \frac{\partial f(x, y, z)}{\partial z} \right)_{x, y} dz = 0 \quad (\text{A.37})$$

という式が現れる。ここで $z$ が一定の状況考えると、その時は $dz = 0$ だから、

$$\left( \frac{\partial f(x, y, z)}{\partial x} \right)_{y, z} dx + \left( \frac{\partial f(x, y, z)}{\partial y} \right)_{x, z} dy = 0 \quad (\text{A.38})$$

となり、これから

$$\left( \frac{\partial f(x, y, z)}{\partial x} \right)_{y, z} \frac{dx}{dy} = - \left( \frac{\partial f(x, y, z)}{\partial y} \right)_{x, z} \quad (\text{A.39})$$

という式を作ることができる。ここに現れた $\frac{dx}{dy}$ は $z$ が一定という条件のもとでの $dx$

と $dy$ の比だから、 $\left( \frac{\partial x(y, z)}{\partial y} \right)_z$ である。これから

$$\left( \frac{\partial f(x, y, z)}{\partial x} \right)_{y, z} \left( \frac{\partial x(y, z)}{\partial y} \right)_z = - \left( \frac{\partial f(x, y, z)}{\partial y} \right)_{x, z} \quad (\text{A.40})$$

<sup>†7</sup> 定積分の積分変数はダミーであり、どんな文字を書くかは自由。

<sup>†8</sup> 厳密に言えば、 $y, z$ を決めたときに $f(x, y, z) = c$ の解が複数個ある可能性もあるので、唯一に決まらない場合もある。たとえば $f = x^2 + y^2 + z^2 = C$ だと、 $x = \pm \sqrt{C - y^2 - z^2}$ である（解は二つ）。この場合は変数の変域を制限する（たとえば $x > 0$ に）。

または、

$$\left(\frac{\partial x(y, z)}{\partial y}\right)_z = -\frac{\left(\frac{\partial f(x, y, z)}{\partial y}\right)_{x, z}}{\left(\frac{\partial f(x, y, z)}{\partial x}\right)_{y, z}} \quad (\text{A.41})$$

という式ができる。どちらの式もマイナス符号が付くことに注意せよ<sup>†9</sup>。

以上と同じ計算を  $x, y, z$  の立場を取り替えつつ実行すれば、

$$\left(\frac{\partial y(x, z)}{\partial z}\right)_x = -\frac{\left(\frac{\partial f(x, y, z)}{\partial z}\right)_{x, y}}{\left(\frac{\partial f(x, y, z)}{\partial y}\right)_{x, z}}, \quad \left(\frac{\partial z(x, y)}{\partial x}\right)_y = -\frac{\left(\frac{\partial f(x, y, z)}{\partial x}\right)_{y, z}}{\left(\frac{\partial f(x, y, z)}{\partial z}\right)_{x, y}} \quad (\text{A.42})$$

のような式も作ることができる。また、今作った三つの式を掛けあわせることにより、

$$\left(\frac{\partial x(y, z)}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y(x, z)}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z(x, y)}{\partial x}\right)_y = -1 \quad (\text{A.43})$$

という式が出てくる（字面だけを見て「答えは1」と迂闊な計算をしないように！）。

#### 練習問題

【問い A-3】  $x, y, z$  の間に、 $x$  は  $y, z$  の関数  $x = x(y, z)$  であり、 $y$  は  $x, z$  の関数  $y = y(x, z)$  という関係があったとする。 $x = x(y, z)$  の  $y$  に数  $y = y(x, z)$  を代入すると、以下の式を作ることができる。

$$x = \underbrace{x(y, z)}_{y=y(x, z)} = x(y(x, z), z) \quad (\text{A.44})$$

- (1) この式を  $x$  を一定として  $z$  で微分することにより、以下の式（上の (A.43) と同じ式である）が成り立つことを示せ。

$$\left(\frac{\partial x(y, z)}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y(x, z)}{\partial z}\right)_x = -\left(\frac{\partial x(y, z)}{\partial z}\right)_y \quad (\text{A.45})$$

- (2) この式を  $z$  を一定として  $x$  で微分するとどんな式を作ることができるか。

ヒント → p301へ 解答 → p323へ

## A.4 多変数関数の変数変換

「偏微分の計算はややこしい！」と思う人が多いが、慣れるまでは上の A.3 節でもやったように、「定義に戻って確認していく」ことを勧める。使い勝手のいい「偏微分の定

<sup>†9</sup>  $\frac{\partial f}{\partial y}$  の字面だけを見て「 $\partial f$  を約分して  $\frac{\partial x}{\partial y}$ 」のような迂闊な計算をしてはいけない。分子の  $\frac{\partial f}{\partial y}$  は  $x, z$  を一定とした微分、分母の  $\frac{\partial f}{\partial x}$  は  $y, z$  を一定とした微分。その割り算の結果は  $\frac{\partial x}{\partial y}$  ではない。

義の表現」は、 $\boxed{df(x, y) = \left(\frac{\partial f(x, y)}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f(x, y)}{\partial y}\right)_x dy}$ である。

ややこしさを感じる計算の代表として、この式の変数  $x, y$  を  $X, Y$  に変える計算をやってみよう。二つの変数は  $\begin{cases} x = x(X, Y) \\ y = y(X, Y) \end{cases}$  およびこの逆関係  $\begin{cases} X = X(x, y) \\ Y = Y(x, y) \end{cases}$  のように<sup>†10</sup>関係づけられているとしよう。それは

$$dx = \left(\frac{\partial x(X, Y)}{\partial X}\right)_Y dX + \left(\frac{\partial x(X, Y)}{\partial Y}\right)_X dY \quad (\text{A.46})$$

$$dy = \left(\frac{\partial y(X, Y)}{\partial X}\right)_Y dX + \left(\frac{\partial y(X, Y)}{\partial Y}\right)_X dY \quad (\text{A.47})$$

という関係があることだから、

$$\begin{aligned} df = & \underbrace{\left(\frac{\partial f(x, y)}{\partial x}\right)_y}_{\substack{x=x(X, Y) \\ y=y(X, Y)}} \left( \left(\frac{\partial x(X, Y)}{\partial X}\right)_Y dX + \left(\frac{\partial x(X, Y)}{\partial Y}\right)_X dY \right) \\ & + \underbrace{\left(\frac{\partial f(x, y)}{\partial y}\right)_x}_{\substack{x=x(X, Y) \\ y=y(X, Y)}} \left( \left(\frac{\partial y(X, Y)}{\partial X}\right)_Y dX + \left(\frac{\partial y(X, Y)}{\partial Y}\right)_X dY \right) \end{aligned} \quad (\text{A.48})$$

である ( $dx, dy$  に (A.46) と (A.47) を代入すると同時に  $\boxed{\begin{matrix} x = x(X, Y) \\ y = y(X, Y) \end{matrix}}$  を代入している)。この式を  $dX, dY$  の係数で整理すれば

$$\begin{aligned} df = & \underbrace{\left(\frac{\partial f(x, y)}{\partial x}\right)_y}_{\substack{x=x(X, Y) \\ y=y(X, Y)}} \left(\frac{\partial x(X, Y)}{\partial X}\right)_Y dX + \underbrace{\left(\frac{\partial f(x, y)}{\partial y}\right)_x}_{\substack{x=x(X, Y) \\ y=y(X, Y)}} \left(\frac{\partial y(X, Y)}{\partial X}\right)_Y dX \\ & + \underbrace{\left(\frac{\partial f(x, y)}{\partial x}\right)_y}_{\substack{x=x(X, Y) \\ y=y(X, Y)}} \left(\frac{\partial x(X, Y)}{\partial Y}\right)_X dY + \underbrace{\left(\frac{\partial f(x, y)}{\partial y}\right)_x}_{\substack{x=x(X, Y) \\ y=y(X, Y)}} \left(\frac{\partial y(X, Y)}{\partial Y}\right)_X dY \end{aligned} \quad (\text{A.49})$$

となることから、

$$\left(\frac{\partial f(x(X, Y), y(X, Y))}{\partial X}\right)_Y = \underbrace{\left(\frac{\partial f(x, y)}{\partial x}\right)_y}_{\substack{x=x(X, Y) \\ y=y(X, Y)}} \left(\frac{\partial x(X, Y)}{\partial X}\right)_Y + \underbrace{\left(\frac{\partial f(x, y)}{\partial y}\right)_x}_{\substack{x=x(X, Y) \\ y=y(X, Y)}} \left(\frac{\partial y(X, Y)}{\partial X}\right)_Y \quad (\text{A.50})$$

<sup>†10</sup> 変数  $X, Y$  と、関数  $x(X, y), Y(x, y)$  に同じ文字を使っている。単に  $X$  と書いたときは  $X$  そのものであるが、 $X(x, y)$  は「 $x, y$  を決めると (実際には何らかの計算によって) 決まる量」である。たとえば、 $\boxed{r = \sqrt{x^2 + y^2}}$  という関係があるとき、 $\boxed{r(x, y) = \sqrt{x^2 + y^2}}$  は変数ではなく  $x, y$  の関数であり、 $r(x, y)$  の「 $r$ 」は「変数」ではなく「関数の名前」である。混同しそうだという人は自分でこの式を  $X = F(x, y), Y = G(x, y)$  (および、 $x = f(X, Y), y = g(X, Y)$ ) と書き直して理解して欲しい (とはいえ、こういう省エネ記述法にも慣れていきたいところだ)。

$$\left(\frac{\partial f(x(X,Y), y(X,Y))}{\partial Y}\right)_x = \underbrace{\left(\frac{\partial f(x,y)}{\partial x}\right)_y}_{\substack{x=x(X,Y) \\ y=y(X,Y)}} \left(\frac{\partial x(X,Y)}{\partial Y}\right)_x + \underbrace{\left(\frac{\partial f(x,y)}{\partial y}\right)_x}_{\substack{x=x(X,Y) \\ y=y(X,Y)}} \left(\frac{\partial y(X,Y)}{\partial Y}\right)_x \quad (\text{A.51})$$

のように偏微分が変数変換される。

【補足】 ++++++

(A.50)は引数と固定する変数を省略した形<sup>†11</sup>で書く<sub>→ p288</sub>と

$$\frac{\partial f}{\partial Y} = \frac{\partial f}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial X} + \frac{\partial f}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial X}$$

となる。常微分のときの  $\frac{df}{dX} \frac{dX}{dx} = \frac{df}{dx}$  と同じように  $\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{\partial f}{\partial X} \frac{\partial X}{\partial x}$  とやってしまう「よくある間違い」がある。これは省略形の字面を見ているともっともらしいが、省略せずに書けば常微分の式（正しい式）は

$$\frac{df(x(X))}{dX} = \underbrace{\frac{df(x)}{dx}}_{x=x(X)} \frac{dx(X)}{dX},$$

偏微分の式（間違った式）は

$$\left(\frac{\partial f(x(X,Y), y(X,Y))}{\partial X}\right)_Y = \underbrace{\left(\frac{\partial f(x,y)}{\partial x}\right)_y}_{\substack{x=x(X,Y) \\ y=y(X,Y)}} \left(\frac{\partial x(X,Y)}{\partial X}\right)_Y$$

である。

（間違った式）の方は左辺の  $Y(x,y)$  の中の  $x$  を微分するのを忘れている。「この間違いをやらかしそうだ」と思った人は、慣れるまでは省略せずにきっちり引数を書いて計算しよう。

$$\frac{\partial}{\partial x} f(X(x,y), Y(x,y))$$

忘れるな！

+++++ 【補足終わり】

#### -----練習問題-----

【問い A-4】  $\begin{cases} x = r \cos \theta \\ y = r \sin \theta \end{cases}$  という変数変換において、 $\left(\frac{\partial f(x,y)}{\partial x}\right)_y, \left(\frac{\partial f(x,y)}{\partial y}\right)_x$  と  $\left(\frac{\partial f(r,\theta)}{\partial r}\right)_\theta, \left(\frac{\partial f(r,\theta)}{\partial \theta}\right)_r$  の関係式を作れ。

ヒント → p301 へ 解答 → p323 へ

熱力学では2変数のうち片方の変数は変えずにもう一方の変数を変える、という変換もよく行う。ある関数  $f$  の独立変数の組  $x, y$  を  $p, y$  に変える ( $p = p(x, y)$ ) として、 $f(x, y)$  から  $f(p, x)$  を求める) 場合を考えてみよう。

$$dp = \left(\frac{\partial p(x,y)}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial p(x,y)}{\partial y}\right)_x dy \quad (\text{A.52})$$

<sup>†11</sup> このような書き方も一般的なので、慣れておいた方がよい。

と  $f$  の全微分が ( $p, y$  の関数として考えたとき)

$$df = \left( \frac{\partial f(p, y)}{\partial p} \right)_y dp + \left( \frac{\partial f(p, y)}{\partial y} \right)_p dy \quad (\text{A.53})$$

と書けるから、(A.53) に (A.52) を代入 (同時に  $p = p(x, y)$  も代入) して、  
→ p289

$$\begin{aligned} df &= \underbrace{\left( \frac{\partial f(p, y)}{\partial p} \right)_y}_{p=p(x, y)} \overbrace{\left( \left( \frac{\partial p(x, y)}{\partial x} \right)_y dx + \left( \frac{\partial p(x, y)}{\partial y} \right)_x dy \right)}^{dp} + \underbrace{\left( \frac{\partial f(p, y)}{\partial y} \right)_p}_{p=p(x, y)} dy \\ &= \underbrace{\left( \frac{\partial f(p, y)}{\partial p} \right)_y}_{p=p(x, y)} \underbrace{\left( \frac{\partial p(x, y)}{\partial x} \right)_y}_{\left( \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} \right)_y} dx + \underbrace{\left( \left( \frac{\partial f(p, y)}{\partial p} \right)_y \left( \frac{\partial p(x, y)}{\partial y} \right)_x \right)}_{p=p(x, y)} + \underbrace{\left( \frac{\partial f(p, y)}{\partial y} \right)_p}_{p=p(x, y)} \underbrace{dy}_{\left( \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} \right)_x} dy \end{aligned} \quad (\text{A.54})$$

のようにして偏微分の変換が計算できる。特に後ろの部分から出てくる

$$\left( \frac{\partial f(p(x, y), y)}{\partial y} \right)_x = \underbrace{\left( \frac{\partial f(p, y)}{\partial p} \right)_y}_{p=p(x, y)} \left( \frac{\partial p(x, y)}{\partial y} \right)_x + \underbrace{\left( \frac{\partial f(p, y)}{\partial y} \right)_p}_{p=p(x, y)} \quad (\text{A.55})$$

はよく間違える (二つの項どちらもなくてはいけないのに、どちらか一方を忘れる)。

## A.5 全微分と積分因子

### A.5.1 全微分と積分可能条件

前項で行ったのは関数  $f(x, y)$  が与えられていてそれを偏微分していくという方向の計算だが、この逆の方向の計算も必要になる。微分の反対は積分、すなわち「微分したらこうなる関数は何か？」を求めていくことである。

ある関数  $U(x, y)$  の全微分は

$$dU(x, y) = \left( \frac{\partial U(x, y)}{\partial x} \right)_y dx + \left( \frac{\partial U(x, y)}{\partial y} \right)_x dy \quad (\text{A.56})$$

である<sup>†12</sup>が、逆に

$$P(x, y) dx + Q(x, y) dy \quad (\text{A.57})$$

のような式が与えられたとき、これが「何かの関数  $U(x, y)$  の全微分になっている (つ

まり、 $\left( \frac{\partial U(x, y)}{\partial x} \right)_y = P(x, y)$ ,  $\left( \frac{\partial U(x, y)}{\partial y} \right)_x = Q(x, y)$  が成り立っている)」かどうか、

<sup>†12</sup> 文字を  $f$  から  $U$  に変えたが、(A.25) と同じ式である。  
→ p283

別の言い方をすれば「積分できるか」は自明ではない。何かの微分になっているとは限らない（運がよければなっている）ので、そうとわからない間は

$$\mathrm{d}F = P(x, y) \mathrm{d}x + Q(x, y) \mathrm{d}y \quad (\text{A.58})$$

のように、微分の記号  $\mathrm{d}$  とはちょっと違う記号を使って表現する<sup>†13</sup>（このような「なんとか  $\mathrm{d}$  うんたら」の形の微小量の線形結合を「Pfaff 形式」と呼ぶ）。 $\mathrm{d}F$  が「何かの関数の全微分」であるためにはある条件が必要である。

以下のことを示そう。

—— 積分可能条件 ——

$\mathrm{d}F = P(x, y) \mathrm{d}x + Q(x, y) \mathrm{d}y$  が全微分である必要十分条件は

$$\left( \frac{\partial P(x, y)}{\partial y} \right)_x = \left( \frac{\partial Q(x, y)}{\partial x} \right)_y \quad (\text{A.59})$$

である<sup>†14</sup>。

必要条件であること、つまり  $\mathrm{d}F = \mathrm{d}U$  であるためには (A.59) を満たさなくてはいけないことは次のようにして示せる。 $\mathrm{d}U$  を

$$\mathrm{d}F = \mathrm{d}U(x, y) = \underbrace{\left( \frac{\partial U(x, y)}{\partial x} \right)_y}_{P(x, y)} \mathrm{d}x + \underbrace{\left( \frac{\partial U(x, y)}{\partial y} \right)_x}_{Q(x, y)} \mathrm{d}y \quad (\text{A.60})$$

と書けば、 $\left( \frac{\partial P(x, y)}{\partial y} \right)_x = \left( \frac{\partial Q(x, y)}{\partial x} \right)_y$  でなくてはならない。それは (A.27) で示した偏微分の交換性  $\rightarrow$  p284

$$\underbrace{\left( \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial U(x, y)}{\partial x} \right)_y \right)_x}_{\left( \frac{\partial P(x, y)}{\partial y} \right)_x} = \underbrace{\left( \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial U(x, y)}{\partial y} \right)_x \right)_y}_{\left( \frac{\partial Q(x, y)}{\partial x} \right)_y} \quad (\text{A.61})$$

（文字は  $f$  から  $U$  に変えたが同じ式である）からすぐにわかる。

十分条件であること、すなわち「積分可能条件が満たされるならば  $\mathrm{d}F = \mathrm{d}U$  となる  $U(x, y)$  が存在する」を示すには、以下のように実際に作ってみればよい。

積分可能条件が満たされているならば、

$$U(x_1, y_1) = \int_{x_0}^{x_1} P(x, y_0) \mathrm{d}x + \int_{y_0}^{y_1} Q(x_1, y) \mathrm{d}y + U(x_0, y_0) \quad (\text{A.62})$$

<sup>†13</sup>  $\mathrm{d}F$  は「 $F$  の微分」または「 $F$  の微小変化」だが、 $\mathrm{d}F$  はそのどちらでもない。「 $\mathrm{d}F$ 」という名前の微小量だと思って欲しい。「不完全微分」と呼ぶこともある。記号は  $d'$  を使っている本もある。 $\mathrm{d}F$  は Pfaff 形式だが、全微分であるとは限らない。

<sup>†14</sup> 名前は「積分可能条件」だが、その意味は「積分ができる条件」というより、「積分が経路によらない条件」であることに注意。

および

$$U(x_1, y_1) = \int_{y_0}^{y_1} Q(x_0, y) dy + \int_{x_0}^{x_1} P(x, y_1) dx + U(x_0, y_0) \quad (\text{A.63})$$

は同じ関数になる。以下の問題で確認せよ。

----- 練習問題 -----

【問い A-5】

- (1) 上の式 (A.62) と (A.63) を  $x_1$  と  $y_1$  で微分して、結果がそれぞれ  $P(x_1, y_1)$  と  $Q(x_1, y_1)$  になることを確認せよ。
- (2)  $x_1 = x_0 + \Delta x, y_1 = y_0 + \Delta y$  として、 $\Delta x, \Delta y$  を微小量だとして 2 次以上を無視した場合について、積分可能条件が満足されていれば (A.62) と (A.63) が等しいことを示せ。
- (3)  $\left(\frac{\partial U(x_1, y_1)}{\partial x_1}\right)_{y_1} = P(x_1, y_1), \left(\frac{\partial U(x_1, y_1)}{\partial y_1}\right)_{x_1} = Q(x_1, y_1)$  を代入して積分するとこの二つの式はどちらも  $U(x_1, y_1)$  になることを確認せよ。

解答 → p323 へ

ここで必要条件の証明にはある一点での  $U(x, y)$  が二階微分可能であることが必要であったが、十分条件の証明には  $(x_0, y_0)$  から  $(x_1, y_1)$  へと移動する経路上全てにおいて  $P$  と  $Q$  が積分可能条件を満たすことが必要となる。

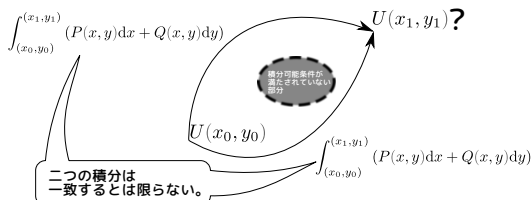
経路の途中で  $P$  や  $Q$  が条件を満たさない場合、その部分をまたぐような経路の変更については  $U(x_1, y_1)$  が一意でなくなる（電磁気の Ampère の法則で電流が流れる場所をまたぐような経路変更をした場合がこれに該当する）。

積分可能条件が満たされているなら、もっと一般的に  $(x_0, y_0) \rightarrow (x_1, y_1)$  への積分経路は任意<sup>†15</sup>であり、

$$U(x_1, y_1) = \int_{(x_0, y_0)}^{(x_1, y_1)} (P(x, y) dx + Q(x, y) dy) + U(x_0, y_0) \quad (\text{A.64})$$

が成り立つ。 $\left(\frac{\partial U(x, y)}{\partial x}\right)_y = P(x, y), \left(\frac{\partial U(x, y)}{\partial y}\right)_x = Q(x, y)$  として、後は (A.34) を

導いたときと同様の計算を行えば上の式は示せる。



<sup>†15</sup> (A.62) と (A.63) は任意である経路のうち、もっとも簡単な例を選んだ結果になっている。  
→ p291



### A.5.2 積分因子・積分分母

ある  $\mathrm{d}F$  が積分可能条件を満たしていなかったとしよう。その場合も、 $\mathrm{d}F$  にある関数  $\lambda(x, y)$  を掛けて

$$\lambda(x, y) \mathrm{d}F = \lambda(x, y) P(x, y) \mathrm{d}x + \lambda(x, y) Q(x, y) \mathrm{d}y \quad (\text{A.65})$$

にすると積分可能条件

$$\left( \frac{\partial(\lambda(x, y) P(x, y))}{\partial y} \right)_x = \left( \frac{\partial(\lambda(x, y) Q(x, y))}{\partial x} \right)_y \quad (\text{A.66})$$

が満たされる場合がある。この  $\lambda(x, y)$  を「積分因子」と呼ぶ。

積分因子が  $\lambda(x, y) = \frac{1}{\tau(x, y)}$  のように書かれるとき、 $\tau(x, y)$  を「積分分母」と呼ぶ。積分因子も積分分母も 0 になってはならない（無限大に発散してもいけない）ことに注意しよう。

(A.66) は（節約のため  $(x, y)$  を省いて書くと）

$$\lambda \left( \frac{\partial P}{\partial y} \right)_x + \left( \frac{\partial \lambda}{\partial y} \right)_x P = \lambda \left( \frac{\partial Q}{\partial x} \right)_y + \left( \frac{\partial \lambda}{\partial x} \right)_y Q \quad (\text{A.67})$$

$$\lambda \left( \left( \frac{\partial P}{\partial y} \right)_x - \left( \frac{\partial Q}{\partial x} \right)_y \right) = \left( \frac{\partial \lambda}{\partial x} \right)_y Q - \left( \frac{\partial \lambda}{\partial y} \right)_x P \quad (\text{A.68})$$

となるからこれを  $\lambda$  に対する偏微分方程式として解けばよい。3 変数の場合の

$$\mathrm{d}F = P(x, y, z) \mathrm{d}x + Q(x, y, z) \mathrm{d}y + R(x, y, z) \mathrm{d}z \quad (\text{A.69})$$

が全微分である条件は 2 変数の場合と同様になる。以下ではこの節が終わるまで、式を短くするために  $(x, y, z)$  を省略して書くことにすると、

$$\left( \frac{\partial P}{\partial y} \right)_{x,z} = \left( \frac{\partial Q}{\partial x} \right)_{y,z}, \quad \left( \frac{\partial Q}{\partial z} \right)_{x,y} = \left( \frac{\partial R}{\partial y} \right)_{x,z}, \quad \left( \frac{\partial R}{\partial x} \right)_{y,z} = \left( \frac{\partial P}{\partial z} \right)_{x,y} \quad (\text{A.70})$$

の三つになる<sup>†16</sup>（4 変数以上も同様に条件式が増えていく）。どれか一つでも満たされていない場合はやはり積分因子を掛けて（あるいは積分分母で割って）

$$\left( \frac{\partial(\lambda P)}{\partial y} \right)_{x,z} = \left( \frac{\partial(\lambda Q)}{\partial x} \right)_{y,z}, \quad \left( \frac{\partial(\lambda Q)}{\partial z} \right)_{x,y} = \left( \frac{\partial(\lambda R)}{\partial y} \right)_{x,z}, \quad \left( \frac{\partial(\lambda R)}{\partial x} \right)_{y,z} = \left( \frac{\partial(\lambda P)}{\partial z} \right)_{x,y} \quad (\text{A.71})$$

が満たされるようにする（可能とは限らない）。

<sup>†16</sup> この式は電磁気学などでお馴染みの  $\text{rot } \vec{E} = 0$  と同じ式である。

### A.5.3 積分因子・積分分母が見つかる条件

前項の最後で「満たされるようにする」と書いたが、これが可能ではない場合がある。以下で示すように、3変数以上ではある条件を満たしていないと積分因子が絶対に見つからないことがわかる。積分因子が見つかる条件を求めるには、上の三つの式から  $\lambda(x, y, z)$  (およびその微分) を消去するとよい。まず Leibniz 則を使って

→ p282

$$\overbrace{\lambda \left( \frac{\partial P}{\partial y} \right)_{x,z} + \left( \frac{\partial \lambda}{\partial y} \right)_{x,z} P}^{\left( \frac{\partial(\lambda P)}{\partial y} \right)_{x,z}} = \overbrace{\lambda \left( \frac{\partial Q}{\partial x} \right)_{y,z} + \left( \frac{\partial \lambda}{\partial x} \right)_{y,z} Q}^{\left( \frac{\partial(\lambda Q)}{\partial x} \right)_{y,z}} \quad (\text{A.72})$$

$$\lambda \left( \frac{\partial Q}{\partial z} \right)_{x,y} + \left( \frac{\partial \lambda}{\partial z} \right)_{x,y} Q = \lambda \left( \frac{\partial R}{\partial y} \right)_{x,z} + \left( \frac{\partial \lambda}{\partial y} \right)_{x,z} R \quad (\text{A.73})$$

$$\lambda \left( \frac{\partial R}{\partial x} \right)_{y,z} + \left( \frac{\partial \lambda}{\partial x} \right)_{y,z} R = \lambda \left( \frac{\partial P}{\partial z} \right)_{x,y} + \left( \frac{\partial \lambda}{\partial z} \right)_{x,y} P \quad (\text{A.74})$$

という式を作り、「(A.72)×R+(A.73)×P+(A.74)×Q」という計算をする（以下では、偏微分で固定する変数も省略する）と、微分の項がちょうどうまく消し合って、

$$\lambda \frac{\partial P}{\partial y} R + \lambda \frac{\partial Q}{\partial z} P + \lambda \frac{\partial R}{\partial x} Q = \lambda \frac{\partial Q}{\partial x} R + \lambda \frac{\partial R}{\partial y} P + \lambda \frac{\partial P}{\partial z} Q \quad (\text{A.75})$$

という式が出る。全ての項に  $\lambda$  が1次で入っているのので、両辺を  $\lambda$  で割ることで

$$\frac{\partial P}{\partial y} R + \frac{\partial Q}{\partial z} P + \frac{\partial R}{\partial x} Q = \frac{\partial Q}{\partial x} R + \frac{\partial R}{\partial y} P + \frac{\partial P}{\partial z} Q \quad (\text{A.76})$$

という  $\lambda$  もその微分も含まない式ができる。さらに整理すると

$$\left( \frac{\partial P}{\partial y} - \frac{\partial Q}{\partial x} \right) R + \left( \frac{\partial Q}{\partial z} - \frac{\partial R}{\partial y} \right) P + \left( \frac{\partial R}{\partial x} - \frac{\partial P}{\partial z} \right) Q = 0 \quad (\text{A.77})$$

となる（積分可能条件が満たされていればこの式はもちろん成り立つ）。

あたえられた  $P, Q, R$  がこの式 (A.77) を満たさない場合はどのような積分因子（積分分母）を選んでも積分可能条件を満たすようにすることができない。以上のように3変数の場合は、「どんな積分因子を選んでも、積分可能にならない」と判定できる場合がある<sup>†17</sup>。逆に「積分因子が見つかる条件」としては、次に示す Carathéodory の原理が満たされている場合がある。

【補足】 ++++++

熱力学では、内部エネルギーやエントロピーなどの「状態量」が出てくるが、積分可能条件は、これらの状態量が状態量であるために必要な条件である。その条件が満たされていることは（特に3変数以上では）自明でなく、物理法則などの原理によって保証される。熱力学第一法則や第二法則があるからこそ、エネルギーやエントロピーは状態量たり得る。

+++++ 【補足終わり】

<sup>†17</sup> この事情は4変数以上でも同じである（2変数のときはこの条件はでない）。

## A.6 Lagrange の未定乗数

(この節では、偏微分の固定する変数は省略した記法を使う)

変分計算において「条件付きの変分」を取りたくなることがある。たとえばある多変数関数  $f(x_1, x_2, \dots)$  が  $g(x_1, x_2, \dots) = 0$  という条件を満たしつつ変化するときの停留点を求めたい場合である。

制限をつけない変分が0になる条件は

$$\sum_i \frac{\partial f(x_1, x_2, \dots)}{\partial x_i} \delta x_i = 0 \quad (\text{A.78})$$

であり(制限がないので)  $\delta x_i$  は独立であるから、この式の  $\delta x_i$  のそれぞれの係数が0と

なり、 $\frac{\partial f(x_1, x_2, \dots)}{\partial x_i} = 0$  が結論される。ところが制限がある場合は  $g(x_1, x_2, \dots) = 0$

から  $\sum_i \frac{\partial g(x_1, x_2, \dots)}{\partial x_i} \delta x_i = 0$  という条件がある。そのため、 $\frac{\partial f}{\partial x_i}$  が0ではなく

$$\frac{\partial f(x_1, x_2, \dots)}{\partial x_i} = -\lambda \frac{\partial g(x_1, x_2, \dots)}{\partial x_i} \quad (\text{A.79})$$

が成り立っていたとしても、

$$\sum_i \underbrace{\frac{\partial f(x_1, x_2, \dots)}{\partial x_i} \delta x_i}_{-\lambda \frac{\partial g(x_1, x_2, \dots)}{\partial x_i} \delta x_i} = -\lambda \underbrace{\sum_i \frac{\partial g(x_1, x_2, \dots)}{\partial x_i} \delta x_i}_0 = 0 \quad (\text{A.80})$$

となって、変分の結果は0になる。つまり (A.79) が制限がある場合の変分原理から導かれる式となるのである。

ここで出てきた新しい変数  $\lambda$  を「Lagrange 未定乗数」<sup>†18</sup>と呼ぶ。名前の通り  $\lambda$  は最初未定であるが、条件を満足されるように、後で決まるようになっている。

(A.79) を導くには、

$$\tilde{f}(x_1, x_2, \dots, \lambda) = f(x_1, x_2, \dots) + \lambda g(x_1, x_2, \dots) \quad (\text{A.81})$$

という関数の停留値を求めるとよい、という処方箋がある。この関数の変分は

$$\delta \tilde{f} = \sum_i \frac{\partial f}{\partial x_i} \delta x_i + \delta \lambda g + \lambda \sum_i \frac{\partial g}{\partial x_i} \delta x_i + \sum_i \frac{\partial \lambda}{\partial x_i} \delta x_i g \quad (\text{A.82})$$

となり、( $\lambda$  による微分から条件  $g(x_1, x_2, \dots) = 0$  も出るので)  $\frac{\partial f}{\partial x_i} + \lambda \frac{\partial g}{\partial x_i} = 0$  と

いう、(A.79) と同じ条件が出る。すなわち、変分を取る関数を  $f \rightarrow \tilde{f} = f + \lambda g$  と変更することで、拘束条件が自動的に入る。

<sup>†18</sup> 「みていじょうすう」と読むのだが、このせいか「未定定数」を書き間違える人がいる。ぜんぜん定数ではない(変数である)ので間違えないように。

変分を取る量が積分量<sup>†19</sup>

$$\int dt (f(x(t), \dot{x}(t)) + \lambda(t)g(x(t))) \quad (\text{A.83})$$

である場合は、この量に対する Euler-Lagrange 方程式を考えて

$$\frac{\partial f}{\partial x} - \frac{d}{dt} \left( \frac{\partial f}{\partial \dot{x}} \right) + \lambda \frac{\partial g}{\partial x} = 0 \quad (\text{A.84})$$

が変分が停留する条件となる。

---

<sup>†19</sup> ここでは  $t$  積分としたが、積分する変数は時間に限るわけではない。

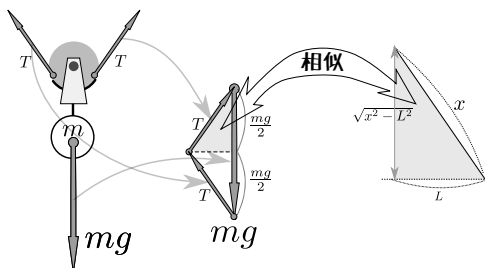
## 付録 B

# 問いのヒントと解答

【問い 2-2】のヒント ..... (問題 p25、解答 p302)

(1) 滑車の大きさを無視すると、質量  $m$  のおもりは天井から測って高さ  $\sqrt{x^2 - L^2}$  のところにいる (図に辺の長さが  $x, L, \sqrt{x^2 - L^2}$  の直角三角形があることに注意)。一方質量  $M$  のおもりは天井から  $\ell - a - 2x$  だけ低い位置にいる。

(2) 右の図のように力のつりあいを考える ( $T$  二つと  $mg$  の、合計三つの力が閉じた三角形をなす)。そのときできる三角形の半分 (灰色に塗りつぶした部分) が、「長さが  $x, L, \sqrt{x^2 - L^2}$  の直角三角形」と相似であることから  $\frac{mg}{2}$  と  $T$  の比がわかる。



【問い 2-3】のヒント ..... (問題 p30、解答 p302)

$U = \frac{Q^2 \ell}{2\epsilon S}$  を、 $S$  も変数だとして微分する。 $\frac{1}{S}$  を微分すればよい。

【問い 3-2】のヒント ..... (問題 p50、解答 p303)

$f(a, b; \lambda x, \lambda y)$  の  $\lambda x, \lambda y$  をそれぞれ  $X, Y$  において、

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} f(a, b; X, Y) = \frac{\partial X}{\partial \lambda} \frac{\partial}{\partial X} f(a, b; X, Y) + \frac{\partial Y}{\partial \lambda} \frac{\partial}{\partial Y} f(a, b; X, Y) \quad (\text{B.1})$$

と計算する。

【問い 3-3】のヒント ..... (問題 p51、解答 p303)

$Y_i$  の次数の和が 0 になると考えればよい。

【問い 3-6】のヒント ..... (問題 p65、解答 p303)

このように 3 つの変数に関係がついているときは、偏微分に関する式

<sup>†1</sup> こういう問題でやたらと「張力  $T$  を水平成分  $T \sin \theta$  と鉛直成分  $T \cos \theta$  に分解して」とやりたがる人がいるのだが、三角形図を描いた方がシンプルでいい。

$$\left(\frac{\partial V(T, P)}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P(T, V)}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T(P, V)}{\partial V}\right)_P = -1 \quad (\text{B.2})$$

が成り立つ。偏微分でも、固定する変数が同じなら  $\left(\frac{\partial x(y, z)}{\partial y}\right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial y(x, z)}{\partial x}\right)_z}$  が成り立つ

つことに注意。別解としては、 $V(T, P)$  の全微分の式

$$dV = \left(\frac{\partial V(T, P)}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial V(T, P)}{\partial T}\right)_P dT \quad (\text{B.3})$$

から出す方法もある。

【問い5-1】のヒント．（問題 p108、解答 p304）

$$c \frac{dT}{T} = -\frac{dV}{V} \text{ は } dT \text{ と } dV \text{ の式だったから、これを } dP \text{ と } dV \text{ の式に直してから積分すればよい。状態方程式 } PV = NRT \text{ から、} dP, dV, dT \text{ の関係式を作ることから始める。}$$

【問い5-2】のヒント．（問題 p109、解答 p304）

(1)  $PV^\gamma = \text{一定}$  を使うために、まず最初の状態での圧力を計算すると

$$P_1 = \frac{NRT_1}{V_1} \text{ である。体積 } V \text{ になった時点での圧力は } P_1(V_1)^\gamma = PV^\gamma \text{ を満たすから、} P_1 \left(\frac{V_1}{V}\right)^\gamma \text{ となる。これを } V \text{ で積分する。}$$

(2) 状態方程式の微分から、

$$V dP + P dV = NR dT \text{ がまずわかる。}$$

$$PV^\gamma = \text{一定} \text{ から } V^\gamma dP + \gamma PV^{\gamma-1} dV = 0$$

もわかるから、この二つから  $dP$  を消して  $dV$  と  $dT$  の関係式を作る。

【問い5-3】のヒント．（問題 p109、解答 p304）

$$\overbrace{cNR dT}^{dU} = -f \left(\frac{V}{N}\right) T dV \quad (\text{B.4})$$

を解く。

【問い5-4】のヒント．（問題 p111、解答 p305）

(1) 内部エネルギー

$$U = cNR T - \frac{aN^2}{V} \text{ が一定と考える。}$$

$$(2) \text{ 上の答えで } T_1 = T + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right) dV,$$

$$V_1 = V + dV \text{ としてもよいし、(5.16) } \rightarrow \text{p107}$$

を使ってもよい。

【問い6-1】のヒント……………（問題 p130、解答 p305）

この場合のオイラーの関係式は、(3.6) で  $[X]$  が  $T$  で  $[Y]$  が  $V, N$  だから、  
 $\rightarrow \text{p51}$

$$\left(V \frac{\partial}{\partial V} + N \frac{\partial}{\partial N}\right) F[T; V, N] = F[T; V, N] \quad (\text{B.5})$$

である。

【問い6-2】のヒント……………（問題 p130、解答 p306）

理想気体なので、この系の持つ全 Helmholtz 自由エネルギーは

$$-N_1 RT \log \left(\frac{V_1}{N_1}\right) + N_1 f(T) - N_2 RT \log \left(\frac{V_2}{N_2}\right) + N_2 f(T) \quad (\text{B.6})$$

である。できる仕事は「Helmholtz 自由エネルギーの差」に等しいから、現在の Helmholtz 自由エネルギーから、「最低の Helmholtz 自由エネルギー」を引けばよい。Helmholtz 自由エネルギーの最低値は、微分して 0 になる、という条件から求められる。 $V_1 + V_2 = V_{\text{全}}$  で一定になることに注意。

【問い 7-1】のヒント．（問題 p143、解答 p306）

この場合、仕事量は Helmholtz 自由エネルギー（6.11）の差。内部エネルギーは  
→ p130

$$cNRT - \frac{aN^2}{V_0} \text{ から } cNRT - \frac{aN^2}{V_1} \text{ へと}$$

変化している。

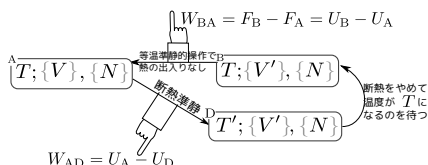
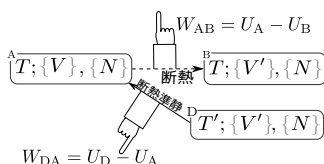
【問い 7-2】のヒント．（問題 p144、解答 p307）

理想気体であるから、温度が変化しなかったら  $U$  は変化しない。

$F = -NRT \log V$ <sup>†2</sup> を使って、 $F$  の変化を計算する。

【問い 8-1】のヒント……………（問題 p159、解答 p307）

次のような二つの一連の操作を考える。



【問い 8-2】のヒント．（問題 p161、解答 p307）

演習問題 5-1 の解答より、

$$\frac{\alpha c'}{\alpha - \beta} T^{\alpha - \beta} + \log V \text{ が一定になる。また、}$$

$U$  が温度によらないから、吸熱は  $-\Delta F$  に等しい。等温準静的操作では  $dF = -P dV$  なので、これを積分して  $\Delta F$  が計算できる。

【問い 8-3】のヒント．（問題 p164、解答 p308）

逆 Carnot サイクルは、温度  $T_{\text{低}}$  の低温熱源から  $-Q_{\text{out 低}}$  の熱を奪って、温度  $T_{\text{高}}$  の高温熱源に  $-Q_{\text{in 高}}$  の熱を与える（熱にマイナス符号がついているのは、元々の Carnot サイクルとは逆回転だから）。このとき系が  $Q_{\text{in 高}} - Q_{\text{out 低}}$  の仕事（実は負の仕事）をする。

【問い 8-4】のヒント．（問題 p164、解答 p308）

温度  $T_{\text{高}}$  の熱浴に接触させたときは仕事はしないから、吸熱は内部エネルギー

の変化である。

【問い 8-5】のヒント．（問題 p164、解答 p309）

(1) 低温部からの吸熱は、 $b \rightarrow a$  と  $a \rightarrow d$  の二つある。この二つの吸熱の和が正にならなくては行けない。

(2) 上で求めた吸熱を、仕事で割る。仕事は【問い 8-4】の場合と同じ（サイクル  
→ p164

は逆回転しているが、「する仕事」から「される仕事」に変わっているので符号は変わらない。

【問い 9-1】のヒント．（問題 p170、解答 p309）

等温準静的操作での仕事は  $F$  の減少、断熱準静的操作での仕事は  $U$  の減少。たとえば、高小 等温準静 高大 での仕事は

$F_{\text{高小}} - F_{\text{高大}}$  となる（変化前から変化後を引く）。

【問い 9-3】のヒント．（問題 p175、解答 p310）

$S$  を一定にするというのは「断熱

<sup>†2</sup> 温度と物質量は変化しないので  $V$  の関数でない部分は省略。

準静的操作を行う」ことだから、そのとき  $dU = -PdV$ 。これを使うと  $\left( \frac{\partial U[S, V, N]}{\partial V} \right)_{S, N}$  がわかる。

【問い9-4】のヒント ..... (問題 p178、解答 p310)

(6.11)で  $F = -NRT \log \left( \frac{V - bN}{N} \right) - \frac{aN^2}{V} + Nf(T)$  まではわかっているので、  
→ p130

未知である  $f(T)$  を求めるために微分方程式  $-T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{F}{T} \right) = U$  を解く。

【問い9-9】のヒント . (問題 p189、解答 p312)

(9.47)で、温度が  $T$  から  
→ p189

$T' = T + \Delta T$  に上昇するとし、 $v' = 0$

とする。

$cNR\Delta T = \frac{1}{2}mv^2$  が成り立つので、

これに数値を代入する。

【問い9-10】のヒント (問題 p193、解答 p312)

物質量が  $N_1, N_2$  と場合、拘束条件は

$$cN_1RT_1 + cN_2RT_2 = c(N_1 + N_2)RT_0 \quad (\text{B.7})$$

となる。エントロピーのうち温度に関係

する部分は

$$S = cN_1R \log T_1 + cN_2R \log T_2 \quad (\text{B.8})$$

【問い10-1】のヒント (問題 p202、解答 p313)

理想気体なら  $U = NcRT$  で

$PV = NRT$  だから、

$$NcRdT = TdS - \frac{NRT}{V}dV \quad (\text{B.9})$$

【問い10-2】のヒント (問題 p203、解答 p313)

たとえば  $U[S(T; V, N), V, N]$  を  $V$  で微分するとき、 $V$  が2箇所にあることに注意すること。

【問い10-3】のヒント ..... (問題 p205、解答 p314)

(10.12)の  $U[S, V, N] = cNR \left( \frac{\xi N}{V} \right)^{(1/c)} \exp \left( \frac{S}{cNR} \right)$  から、  
→ p202

$$S[U, V, N] = cNR \log \left( \frac{U}{cNR} \left( \frac{V}{\xi N} \right)^{(1/c)} \right) \quad (\text{B.10})$$

となる。これを微分しよう。

【問い10-6】のヒント ..... (問題 p212、解答 p315)

圧力は  $P = \frac{NRT}{V - bN} - \frac{aN^2}{V^2}$  となるから、これを  $T \frac{\partial P}{\partial T} - P$  に代入。

【問い10-7】のヒント ..... (問題 p212、解答 p315)

エネルギー方程式  $\left( \frac{\partial U(T; V)}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial P(T; V)}{\partial T} \right)_V - P$  に  $U = uV$  と  $P = \frac{1}{3}u$  を代

入。

【問い10-8】のヒント ..... (問題 p221、解答 p315)

全物質量が  $N$  になる条件(10.48)を取り入れるために Lagrange 未定乗数を導入し、  
→ p220



$$\tilde{S} = L^2 R \int_0^L dz \rho(z) \log \left( \frac{T^c}{\xi \rho(z)} \right) + \lambda \left( L^2 \int_0^L dz \rho(z) - N \right) \quad (\text{B.11})$$

が最小となる条件を探す。

【問い 11-4】のヒント (問題 p240、解答 p317)

分離途中では「混ざった状態」が始状態の  $\lambda$  倍、「完全に分離」後の状態が終状態の  $(1 - \lambda)$  倍ある。 $F$  は全て示量変数であるから、それぞれ倍して足す。

【問い 12-2】のヒント (問題 p249、解答 p318)

理想気体の  $T$  を  $S$  で表した式(10.5)に  
→ p199

$$V = \frac{NRT}{P} \text{ を代入して、}$$

$$T = \left( \frac{\xi P}{RT} \right)^{(1/c)} \exp \left( \frac{S}{cNR} \right) \quad (\text{B.12})$$

となるが、これだと両辺に  $T$  があるので、 $T$  を左辺に集める。

【問い 12-6】のヒント (問題 p252、解答 p320)

残りは  $(T, V, \mu), (S, P, \mu), (S, V, \mu)$  の3種類。既出の  $F[T; V, N], H[P; S, N], U[S, V, N]$  に対して  $N \rightarrow \mu$  の Legendre 変換を行う。

【問い A-1】のヒント ..... (問題 p281、解答 p321)

$$(A.10): \text{二項定理より、} (x + dx)^n = x^n + nx^{n-1} dx + \frac{n(n-1)}{2} x^{n-2} dx^2 + \dots$$

$$(A.11): e \text{ の定義は } \left[ \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{e^{\Delta x} - 1}{\Delta x} = 1 \right] \text{ を満たす数} \text{ である。つまり } \Delta x \text{ が小さい}$$

数のときは  $e^{\Delta x} - 1 \simeq \Delta x$  である。これから、 $e^{dx} - 1 = dx$  と考えてよい。

$$(A.12): y = \log x \text{ を、} e^y = x \text{ としてから (A.11) を使うとよい。}$$

(A.13) と (A.14): 三角関数の加法定理と、 $\theta$  が小さいときの近似式  $\sin \theta \simeq \theta, \cos \theta \simeq 1$  を使う。

(A.15): いろいろやり方はあるが、 $y = \tan x$  を  $y \cos x = \sin x$  と変形して両辺を微分するという手もある。

【問い A-3】のヒント ..... (問題 p287、解答 p323)

(1)  $x = x(y(x, z), z)$  の中に  $z$  は2箇所ある。それぞれの微分を計算する。

(2)  $x$  は一箇所しかないから、普通の微分を ( $z$  は定数とみなして常微分と同じように) 行う。

【問い A-4】のヒント ..... (問題 p289、解答 p323)

$$df = \left( \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} \right)_y dx + \left( \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} \right)_x dy \text{ に、} \begin{cases} dx = dr \cos \theta - r \sin \theta d\theta \\ dy = dr \sin \theta + r \cos \theta d\theta \end{cases} \text{ を代入。}$$

以下、解答。

【問い 2-1】の解答..... (問題 p21)

$x, y$  の部分だけ示す。

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial x} \left( -\frac{GMmy}{(x^2 + y^2 + z^2)^{\frac{3}{2}}} \right) - \frac{\partial}{\partial y} \left( -\frac{GMmx}{(x^2 + y^2 + z^2)^{\frac{3}{2}}} \right) \\ &= \frac{3}{2} \frac{GMmy}{(x^2 + y^2 + z^2)^{\frac{5}{2}}} \times 2x - \frac{3}{2} \frac{GMmx}{(x^2 + y^2 + z^2)^{\frac{5}{2}}} \times 2y = \frac{3}{2} \frac{GMm(2xy - 2xy)}{(x^2 + y^2 + z^2)^{\frac{5}{2}}} = 0 \end{aligned} \quad (\text{B.13})$$

サイクリック置換 ( $x \rightarrow y, y \rightarrow z, z \rightarrow x$  と置き換える) していけば三つの式ができる。

【問い 2-2】の解答... (問題 p25、ヒント p297)

(1) ヒントより、

$$U = -mg\sqrt{x^2 - L^2} - Mg(\ell - a - 2x) \quad (\text{B.14})$$

(第2項は  $+2Mgx$  にしてもよい) であり、両辺を微分すると

$$dU = -mg \times \frac{x}{\sqrt{x^2 - L^2}} dx + 2Mg dx \quad (\text{B.15})$$

となるから、 $dU = 0$  は

$$2M = m \frac{x}{\sqrt{x^2 - L^2}} \quad (\text{B.16})$$

を意味する<sup>†3</sup>。

(2) ヒントより、

$$\frac{mg}{2} : T = \sqrt{x^2 - L^2} : x \quad (\text{B.17})$$

がわかる。 $T = Mg$  であるから

$$Mg\sqrt{x^2 - L^2} = \frac{mg}{2} x \quad (\text{B.18})$$

という (B.16) と同じ式が出る。張力  $T$  を考えたりその方向を考えなくてははいけない分だけ、力のつりあいを考える方がややこしくなっている。

【問い 2-3】の解答... (問題 p30、ヒント p297)

ヒントの通り微分して、

$$dU = \frac{Q\ell}{\varepsilon S} dQ + \frac{Q^2}{2\varepsilon S} d\ell - \frac{Q^2\ell}{2\varepsilon S^2} dS \quad (\text{B.19})$$

となる。これは面積が広がるときに

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{外部に } \frac{Q^2\ell}{2\varepsilon S^2} dS \text{ の仕事をする} \\ \text{外部から } -\frac{Q^2\ell}{2\varepsilon S^2} dS \text{ の仕事をされる} \end{array} \right.$$

ことを意味する。つまり面は広がろうとする (正電荷もしくは負電荷が極板に閉じ込められているという状況を考えて、こうなるのは納得できる)。

【問い 3-1】の解答..... (問題 p49)

(1) 示量変数は  $U, Q, S$ 、示強変数は  $\ell, V$ 。「 $\ell$  は長さだから示量変数ではないのか？」と心配になる人がいるかもしれないが、この場合の「系を  $\lambda$  倍する」という操作は「同じコンデンサを  $\lambda$  個用意する」ことで、極板間距離が  $\ell$  であるコンデンサが  $\lambda$  個並んでいるところを思い浮かべるといい<sup>†4</sup>。

(2)  $U = \frac{Q^2\ell}{2\varepsilon S}$  の示量変数を全て  $\lambda$  倍す

<sup>†3</sup> (B.15) の第1項  $-mg \times \frac{x}{\sqrt{x^2 - L^2}}$  も第2項  $2Mg$  も、 $m$  や  $M$  に働く重力そのものにはなっていないことに注意しよう。これは  $x$  が座標のものではなく、一般化座標だからである。

<sup>†4</sup> 「コンデンサを直列につないだら？」と思う人もいるかもしれないけど、直列は同じ状況のくり返しにはなっていない (線がつながれているという意味で)。それでも直列なら何が示量変数になるか考えることはできる。

ると、 $\lambda U = \frac{(\lambda Q)^2 \ell}{\varepsilon(\lambda S)}$  となり、成立。

$$(3) \quad U_{\text{全}}(V, \ell) = -\frac{\varepsilon S}{2\ell} V^2 + Q_{\text{全}} V \text{ の示}$$

量変数を全て  $\lambda$  倍する ( $Q_{\text{全}}$  も  $Q$  と同じく示量変数) と、

$$\lambda U_{\text{全}}(V, \ell) = -\frac{\varepsilon \lambda S}{2\ell} V^2 + \lambda Q_{\text{全}} V \text{ となっ}$$

て、やはり成立。

【問い 3-2】の解答 ..... (問題 p50、ヒント p297)

ヒントの(B.1) に  $\frac{\partial X}{\partial \lambda} = x, \frac{\partial Y}{\partial \lambda} = y$  を代入して、  
 $\rightarrow$  p297

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} f(a, b; X, Y) = x \frac{\partial}{\partial X} f(a, b; X, Y) + y \frac{\partial}{\partial Y} f(a, b; X, Y) \quad (\text{B.20})$$

としてから  $\lambda = 1$  とする。  $\lambda = 1$  なら  $X = x, Y = y$  だから、Euler の関係式を得る。

【問い 3-3】の解答 ..... (問題 p51、ヒント p297)

$$\sum_i Y_i \frac{\partial}{\partial Y_i} f(\{X\}; \{Y\}) = 0 \quad (\text{B.21})$$

【問い 3-4】の解答 ..... (問題 p51)

$$(1) x \frac{\partial f}{\partial x} + y \frac{\partial f}{\partial y} = x \times \frac{1}{2} \sqrt{\frac{y}{x}} + y \times \frac{1}{2} \sqrt{\frac{x}{y}} = \sqrt{xy}$$

$$(2) x \frac{\partial f}{\partial x} + y \frac{\partial f}{\partial y} = x \times \left( \log \left( \frac{x}{y} \right) + x \times \frac{1}{x} \right) - y \times x \times \frac{1}{y} = x \log \left( \frac{x}{y} \right)$$

$$(3) x \times \left( \overbrace{\frac{2x}{\sqrt{x^2 + y^2}} - \frac{1}{2} \frac{x^2 \times 2x}{(x^2 + y^2)^{\frac{3}{2}}}}^{\frac{\partial f}{\partial x}} \right) + y \times \left( \overbrace{-\frac{1}{2} \frac{x^2 \times 2y}{(x^2 + y^2)^{\frac{3}{2}}}}^{\frac{\partial f}{\partial y}} \right) = \frac{x^2}{\sqrt{x^2 + y^2}}$$

【問い 3-5】の解答 ..... (問題 p51)

$$\begin{aligned} Q \times \overbrace{\frac{2Q\ell}{2\varepsilon S}}^{\frac{\partial U}{\partial Q}} + S \times \overbrace{\left( -\frac{Q^2\ell}{2\varepsilon S^2} \right)}^{\frac{\partial U}{\partial S}} \\ = \frac{Q^2\ell}{\varepsilon S} - \frac{Q^2\ell}{2\varepsilon S} = \frac{Q^2\ell}{2\varepsilon S} = U \quad (\text{B.22}) \end{aligned}$$

$$S \times \overbrace{\left( -\frac{\varepsilon}{2\ell} V^2 \right)}^{\frac{\partial U_{\text{全}}}{\partial S}} = -\frac{\varepsilon S}{2\ell} V^2 \quad (\text{B.23})$$

【問い 3-6】の解答 .. (問題 p65、ヒント p297)

ヒントより、

$$\frac{\left( \frac{\partial V(T, P)}{\partial P} \right)_T \left( \frac{\partial P(T; V)}{\partial T} \right)_V}{\left( \frac{\partial V(T, P)}{\partial T} \right)_P} = -1 \quad (\text{B.24})$$

が言えるので、

$$\begin{aligned} -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V(T, P)}{\partial P} \right)_T \left( \frac{\partial P(T; V)}{\partial T} \right)_V \\ = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V(T, P)}{\partial T} \right)_P \quad (\text{B.25}) \end{aligned}$$

となる。

別解としては、 $V(T, P)$  の全微分の式

$$dV = \left( \frac{\partial V(T, P)}{\partial P} \right)_T dP + \left( \frac{\partial V(T, P)}{\partial T} \right)_P dT \quad (\text{B.26})$$

で、 $dV = 0$  において  $dT$  で割れば、

$$0 = \left( \frac{\partial V(T, P)}{\partial P} \right)_T \frac{dP}{dT} + \left( \frac{\partial V(T, P)}{\partial T} \right)_P \quad (\text{B.27})$$

となるが、 $dV = 0$  という条件下での  $\frac{dP}{dT}$  は  $\left( \frac{\partial P(T; V)}{\partial T} \right)_V$  である。この方法でも同じ式が出る。

つまり等温圧縮率に圧力係数を掛けると体膨張率となる。

【問い 5-1】の解答．（問題 p108、ヒント p298）

状態方程式  $PV = NRT$  を微分して

$$dPV + P dV = NR dT \quad (\text{B.28})$$

となるので、 $dT = \frac{dPV + P dV}{NR}$  とし

て  $c \frac{dT}{T} = -\frac{dV}{V}$  に代入すると、

$$\begin{aligned} c \frac{dPV + P dV}{\underbrace{NRT}_{PV}} &= -\frac{dV}{V} \\ c \frac{dPV + P dV}{PV} &= -\frac{dV}{V} \\ c \frac{dP}{P} &= -(1+c) \frac{dV}{V} \end{aligned} \quad (\text{B.29})$$

となって、これを積分すれば

$$c \log P = -(1+c) \log V + C \quad (\text{B.30})$$

となり、 $P^c V^{1+c} = \text{一定}$  または、

$PV^{1+(1/c)} = \text{一定}$  となる。

【問い 5-2】の解答．（問題 p109、ヒント p298）

(1) ヒントに従い、圧力を積分する。

$$\begin{aligned} W &= \int_{V_1}^{V_2} P dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{NRT_1}{V_1} \left( \frac{V_1}{V} \right)^\gamma dV \\ &= \frac{NRT_1}{V_1} \left[ -\frac{(V_1)^\gamma}{(\gamma-1)V^{\gamma-1}} \right]_{V_1}^{V_2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &= \frac{NRT_1}{(\gamma-1)V_1} \left( \frac{(V_1)^\gamma}{(V_1)^{\gamma-1}} - \frac{(V_1)^\gamma}{(V_2)^{\gamma-1}} \right) \\ &= \frac{NRT_1}{(\gamma-1)} \left( 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right) \end{aligned} \quad (\text{B.31})$$

ここで、 $\gamma - 1 = \frac{1}{c}$  と、

$T_1(V_1)^{1/c} = T_2(V_2)^{1/c}$  を使うと、結果は

$$W = cNR(T_1 - T_2) = -\Delta U \quad (\text{B.32})$$

となる。

(2)  $V^\gamma dP + \gamma PV^{\gamma-1} dV = 0$  から、

$$dP = -\gamma \frac{P}{V} dV \quad \text{がわかる。}$$

これを  $V dP + P dV = NR dT$  に代入すると、

$$-\gamma P dV + P dV = NR dT \quad (\text{B.33})$$

となり、 $\gamma - 1 = \frac{1}{c}$  を使うと

$$P dV = -cNR dT \quad (\text{B.34})$$

がわかる。よって

$$\begin{aligned} \int_{V_1}^{V_2} P dV &= - \int_{T_1}^{T_2} cNR dT \\ &= cNR(T_1 - T_2) \end{aligned} \quad (\text{B.35})$$

となる。

【問い 5-3】の解答．（問題 p109、ヒント p298）

$$cNR \frac{dT}{T} = -f \left( \frac{V}{N} \right) dV$$

$$cNR \log T = -NF \left( \frac{V}{N} \right) \quad (\text{B.36})$$

より、 $cR \log T + F \left( \frac{V}{N} \right)$  が不変量。

【問い5-4】の解答．（問題 p111、ヒント p298）

(1)

$$cNRT_1 - \frac{aN^2}{V_1} = cNRT - \frac{aN^2}{V}$$

$$T_1 = T + \frac{aN}{cR} \left( \frac{1}{V_1} - \frac{1}{V} \right) \quad (\text{B.37})$$

この式から、 $V_1 > V$  ならば  $T_1 < T$  となる（仕事をしないで体積が増えると温度は下がる）。van der Waals 気体の分子の運動を考えてこれを解釈すると、体分子間の間隔が広がって位置エネルギーが増加することにより、その分だけ分子の運動エネルギーが減っていることになる（仕事をしないので全エネルギーは保存する）。

(2) (5.16) より

→ p107

$$\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_U \left( \frac{\partial (cNRT - \frac{aN^2}{V})}{\partial T} \right)_V = - \left( \frac{\partial (cNRT - \frac{aN^2}{V})}{\partial V} \right)_T$$

$$\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_U \times cNR = - \left( \frac{aN^2}{V^2} \right)$$

$$\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_U = - \frac{aN}{cRV^2} \quad (\text{B.38})$$

$$(1) \text{ の答えを } T_1 = T + \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_U dV,$$

 $V_1 = V + dV$  と展開しても同じ式を得

る。 $\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_U$  が負になるというこの結果はやはり「仕事をしないで（内部エネルギーを変化させずに）体積が増えると温度が下がる」という結果になっている。

【問い5-5】の解答……………（問題 p112）

(1)

$$\alpha T^4 V = \alpha (T_1)^4 V_1$$

$$T_1 = T \left( \frac{V}{V_1} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (\text{B.39})$$

(2) (5.16) から

→ p107

$$\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_U \left( \frac{\partial (\alpha T^4 V)}{\partial T} \right)_V = - \left( \frac{\partial (\alpha T^4 V)}{\partial V} \right)_T$$

$$\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_U \times 4\alpha T^3 V = - (\alpha T^4)$$

$$\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_U = - \frac{T}{4V} \quad (\text{B.40})$$

$$(1) \text{ の答えを } T_1 = T + \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_U dV,$$

 $V_1 = V + dV$  と展開しても同じ式を得る。

【問い6-1】の解答……………（問題 p130、ヒント p298）

(B.5) に  $F[T; V, N] = -NRT \log V + f(T; N)$  を代入する。

→ p298

$$\left( V \frac{\partial}{\partial V} + N \frac{\partial}{\partial N} \right) (-NRT \log V + f) = -NRT \log V + f$$

$$V \times \left( -\frac{NRT}{V} \right) + N \left( -RT \log V + \frac{\partial f}{\partial N} \right) = -NRT \log V + f \quad (\text{B.41})$$

これを整理すると  $-NRT = f - N \frac{\partial f}{\partial N}$  となるから、p176の脚注†11に書いた方法を

使って  $-NRT = -N^2 \frac{\partial \left( \frac{f(N)}{N} \right)}{\partial N}$  とまとめて、後は積分する。結果は以下の通り。

$$\begin{aligned}\frac{RT}{N} &= \frac{\partial \left( \frac{f(N)}{N} \right)}{\partial N} \\ RT \log N &= \frac{f(N)}{N} + C(T) \\ f(N) &= NRT \log N - NC(T)\end{aligned}\tag{B.42}$$

【問い6-2】の解答..... (問題 p130、ヒント p298)

ピストンの左側の体積が  $V_1$  から  $v_1$  に変化したとする。ピストンの右側の体積は  $V_{\text{全}} - v_1$  に変化する。(B.6) に  $V_1 = v_1$   $V_2 = V_{\text{全}} - v_1$  を代入してから  $v_1$  で微分する。  
→ p298

$$\begin{aligned}& \frac{\partial}{\partial v_1} \left( -N_1 RT \log \left( \frac{v_1}{N_1} \right) + N_1 f(T) - N_2 RT \log \left( \frac{V_{\text{全}} - v_1}{N_2} \right) + N_2 f(T) \right) \\ &= \frac{\partial}{\partial v_1} (-N_1 RT \log v_1 - N_2 RT \log (V_{\text{全}} - v_1)) \\ &= -N_1 RT \times \frac{1}{v_1} - N_2 RT \times \left( -\frac{1}{V_{\text{全}} - v_1} \right)\end{aligned}\tag{B.43}$$

これが0になるのは、 $\frac{N_1}{v_1} = \frac{N_2}{V_{\text{全}} - v_1}$  のとき (つまりは密度が等しくなったとき)。

うなったときの Helmholtz 自由エネルギーは

$$-N_1 RT \log \left( \frac{V_1 + V_2}{N_1 + N_2} \right) + N_1 f(T) - N_2 RT \log \left( \frac{V_1 + V_2}{N_1 + N_2} \right) + N_2 f(T) \tag{B.44}$$

であり、できる仕事は(B.6) と (B.44) の差であるから、

$$\begin{aligned}& -N_1 RT \log \left( \frac{V_1}{N_1} \right) - N_2 RT \log \left( \frac{V_2}{N_2} \right) \\ &+ N_1 RT \log \left( \frac{V_1 + V_2}{N_1 + N_2} \right) + N_2 RT \log \left( \frac{V_1 + V_2}{N_1 + N_2} \right)\end{aligned}\tag{B.45}$$

【問い6-3】の解答..... (問題 p132)

等温操作においては、光子気体の圧力は  $\frac{\alpha}{3} T^4$  で一定である。よって操作(2)を行う間、左側の光子気体と右側の光子気体の圧力も等しい。ゆえに光子気体全体のする仕事は0になる。よってこのサイクルの間に光子気体のなす仕事は0である (0以下ではあるから、Kelvinの原理は破っていない)。

【問い7-1】の解答..... (問題 p143、ヒント p299)

体積  $V_0$  のときと、体積  $V_1$  のときの内部エネルギーの変化は

$$\Delta U = cNRT - \frac{aN^2}{V_1} - \left( cNRT - \frac{aN^2}{V_0} \right) = aN^2 \left( \frac{1}{V_0} - \frac{1}{V_1} \right) \tag{B.46}$$

Helmholtz 自由エネルギーの変化は

$$\begin{aligned}\Delta F &= -NRT \log \left( \frac{V_1 - bN}{N} \right) - \frac{aN^2}{V_1} + Nf(T) \\ &\quad - \left( -NRT \log \left( \frac{V_0 - bN}{N} \right) - \frac{aN^2}{V_0} + Nf(T) \right) \\ &= NRT \log \left( \frac{V_0 - bN}{V_1 - bN} \right) + aN^2 \left( \frac{1}{V_0} - \frac{1}{V_1} \right)\end{aligned}\quad (\text{B.47})$$

となるので、

$$Q_{\max} = \Delta U - \Delta F = NRT \log \left( \frac{V_1 - bN}{V_0 - bN} \right) \quad (\text{B.48})$$

となる。

【問い 7-2】の解答 ..... (問題 p144、ヒント p299)

理想気体 1 の  $F$  の変化は  $-N_1 RT \log \left( \frac{V'_1}{V_1} \right)$  で、理想気体 2 の  $F$  の変化は  $-N_2 RT \log \left( \frac{V'_2}{V_2} \right)$  である。それぞれの気体が吸収した熱は、「 $U$  の変化  $-F$  の変化」だが  $U$  は変化していないからそれは  $F$  の変化  $\times (-1)$  である。二つの理想気体の吸収した熱の和が 0 になるので、

$$\begin{aligned}N_1 RT \log \left( \frac{V'_1}{V_1} \right) + N_2 RT \log \left( \frac{V'_2}{V_2} \right) &= 0 \\ N_1 \log \left( \frac{V'_1}{V_1} \right) &= N_2 \log \left( \frac{V_2}{V'_2} \right) \\ N_1 \log V'_1 + N_2 \log V'_2 &= N_1 \log V_1 + N_2 \log V_2\end{aligned}\quad (\text{B.49})$$

が成り立たなくてはいけない。これは  $N_1 \log V_1 + N_2 \log V_2$  という量が不変量であることを示している。

【問い 8-1】の解答 ..... (問題 p159、ヒント p299)

ヒントの図を見て計算する。左の図では状態 D から状態 B まで体積の変化しない断熱操作をされているから、結果 3により、 $T \geq T'$ 。右の図は等温サイクルと見

ることができるから、一周の間にした仕事  $W_{\text{BA}} + W_{\text{AD}} = U_{\text{B}} - U_{\text{D}}$  は 0 以下。つまり、

$U_{\text{B}} \leq U_{\text{D}}$  より、 $T \leq T'$ 。以上から、 $T = T'$  が言えたから、 $(T; V, N) \xrightarrow{\text{断熱準静}} (T; V', N)$  という操作が存在することがわかる。

【問い 8-2】の解答 ..... (問題 p161、ヒント p299)

まず体積が  $V_1 \rightarrow V_2$  と変化したときの Helmholtz 自由エネルギーの変化は

$$\Delta F = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{NRT^\beta}{V} dV = -NRT^\beta \log \left( \frac{V_2}{V_1} \right) \quad (\text{B.50})$$

である。ヒントより、吸熱は  $-\Delta F$  に等しいので、

$(T_{\text{高}}; V_{\text{高小}}) \rightarrow (T_{\text{高}}; V_{\text{高大}})$ での吸熱	$N\mathcal{R}(T_{\text{高}})^\beta \log \left( \frac{V_{\text{高大}}}{V_{\text{高小}}} \right)$	である。この比は
$(T_{\text{低}}; V_{\text{低大}}) \rightarrow (T_{\text{低}}; V_{\text{低小}})$ での放熱	$N\mathcal{R}(T_{\text{低}})^\beta \log \left( \frac{V_{\text{低大}}}{V_{\text{低小}}} \right)$	

$$\frac{Q_{\text{out 低}}}{Q_{\text{out 高}}} = \frac{(T_{\text{低}})^{\beta}}{(T_{\text{高}})^{\beta}} \times \frac{\log\left(\frac{V_{\text{低大}}}{V_{\text{低小}}}\right)}{\log\left(\frac{V_{\text{高大}}}{V_{\text{高小}}}\right)} \quad (\text{B.51})$$

となる。断熱不変量から、

$$\frac{\alpha c'}{\alpha - \beta} (T_{\text{高}})^{\alpha - \beta} + \log V_{\text{高大}} = \frac{\alpha c'}{\alpha - \beta} (T_{\text{低}})^{\alpha - \beta} + \log V_{\text{低大}} \quad (\text{B.52})$$

$$\frac{\alpha c'}{\alpha - \beta} (T_{\text{高}})^{\alpha - \beta} + \log V_{\text{高小}} = \frac{\alpha c'}{\alpha - \beta} (T_{\text{低}})^{\alpha - \beta} + \log V_{\text{低小}} \quad (\text{B.53})$$

なので辺々引いて、

$$\log\left(\frac{V_{\text{高大}}}{V_{\text{低大}}}\right) = \log\left(\frac{V_{\text{高小}}}{V_{\text{低小}}}\right) \quad (\text{B.54})$$

となるので、吸熱比は

$$\frac{Q_{\text{out 低}}}{Q_{\text{out 高}}} = \frac{(T_{\text{低}})^{\beta}}{(T_{\text{高}})^{\beta}} \quad (\text{B.55})$$

である。 $\beta = 1$  でない限り、Carnot の定理は満たされない。実は  $\beta = 1$  というのは後で出てくるエネルギー方程式を満たす条件でもある。そしてこれらの大本は Kelvin の原理である。  
→ p211

【問い8-3】の解答..... (問題 p164、ヒント p299)

問題で定義されたクーラーの効率は  $\frac{-Q_{\text{out 低}}}{-(Q_{\text{in 高}} - Q_{\text{out 低}})} = \frac{1}{\frac{Q_{\text{in 高}}}{Q_{\text{out 低}}} - 1}$  であるが、

Carnot の定理により  $\frac{Q_{\text{in 高}}}{Q_{\text{out 低}}} = \frac{T_{\text{高}}}{T_{\text{低}}}$  なので、効率は  $\frac{1}{\frac{T_{\text{高}}}{T_{\text{低}}} - 1} = \frac{T_{\text{低}}}{T_{\text{高}} - T_{\text{低}}}$  である。こ

れは1を超える。Carnot サイクルの効率とは定義が違うので、これ自体は別に驚くことではない。クーラーが運べる熱は、クーラーの消費電力より大きくなる。

【問い8-4】の解答..... (問題 p164、ヒント p299)

全仕事は

$$NRT_{\text{高}} \log\left(\frac{V_2}{V_1}\right) - NRT_{\text{低}} \log\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = NR(T_{\text{高}} - T_{\text{低}}) \log\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad (\text{B.56})$$

高温熱源からの吸熱は

$$NcR(T_{\text{高}} - T_{\text{低}}) + NRT_{\text{高}} \log\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad (\text{B.57})$$

であるから、

$$\eta = \frac{NR(T_{\text{高}} - T_{\text{低}}) \log\left(\frac{V_2}{V_1}\right)}{NcR(T_{\text{高}} - T_{\text{低}}) + NRT_{\text{高}} \log\left(\frac{V_2}{V_1}\right)} \quad (\text{B.58})$$



となる。この式は、分母の  $NcR(T_{\text{高}} - T_{\text{低}})$  (これは正の量) がなければ Carnot サイクルの場合の  $\frac{T_{\text{高}} - T_{\text{低}}}{T_{\text{高}}}$  になる。Carnot サイクルの効率に比べて分母が大きいことから、効率は Carnot サイクルより悪い。

【問い 8-5】の解答..... (問題 p164、ヒント p299)

- (1)  $a \rightarrow d$  の吸熱は、 $NR T_{\text{低}} \log \left( \frac{V_2}{V_1} \right)$  で正であるが、 $b \rightarrow a$  での吸熱は  $NcR(T_{\text{低}} - T_{\text{高}})$  となって負。よって、

$$NR T_{\text{低}} \log \left( \frac{V_2}{V_1} \right) + NcR(T_{\text{低}} - T_{\text{高}}) > 0 \quad (\text{B.59})$$

でないとこのサイクルはクーラーとして機能しない。

- (2) サイクルを動かすために必要な仕事は、 $NR(T_{\text{高}} - T_{\text{低}}) \log \left( \frac{V_2}{V_1} \right)$  であるから、クーラーの効率は

$$\frac{NR T_{\text{低}} \log \left( \frac{V_2}{V_1} \right) + NcR(T_{\text{低}} - T_{\text{高}})}{NR(T_{\text{高}} - T_{\text{低}}) \log \left( \frac{V_2}{V_1} \right)} = \frac{T_{\text{低}} \log \left( \frac{V_2}{V_1} \right) + c(T_{\text{低}} - T_{\text{高}})}{(T_{\text{高}} - T_{\text{低}}) \log \left( \frac{V_2}{V_1} \right)} \quad (\text{B.60})$$

である。分子第 2 項の  $c(T_{\text{低}} - T_{\text{高}})$  (負の量) がなければこれは  $\frac{T_{\text{低}}}{T_{\text{高}} - T_{\text{低}}}$  となり、逆 Carnot サイクルをクーラーとして用いた場合の効率に等しい。よって、クーラーとしての効率は逆 Carnot サイクルのものより悪い。なお、p165 の脚注†24 で触れたように、 $b \rightarrow a$  での吸熱を  $d \rightarrow c$  での放熱を利用する (なんらかの方法で熱を輸送する) ことが完璧にできれば、分子第 2 項の  $c(T_{\text{低}} - T_{\text{高}})$  はなくなるので効率は Carnot サイクルの場合と同じになる。しかし、実際にはそれを完璧に行うことはできない。

【問い 9-1】の解答..... (問題 p170、ヒント p299)  
仕事を表にすると

操作	仕事	操作	仕事
(1) 高小 等温準静 高大	$F_{\text{高小}} - F_{\text{高大}}$	(2) 高大 断熱準静 低大	$U_{\text{高大}} - U_{\text{低大}}$
(3) 低大 等温準静 低小	$F_{\text{低大}} - F_{\text{低小}}$	(4) 低小 断熱準静 高小	$U_{\text{低小}} - U_{\text{高小}}$

で、全部足すと (9.3) の  $Q_{\text{in高}}$  引く (9.4) の  $Q_{\text{out低}}$  に一致。  
→ p169
→ p169

【問い 9-2】の解答..... (問題 p175)

$T = \frac{U - F}{S}$  の両辺を微分すると

$$dT = \frac{dU - dF}{S} - \frac{dS}{S^2}(U - F) \quad (\text{B.61})$$

となる。等温準静的操作だから  $dF = -P dV$  と  $\frac{U - F}{S} = T$  を代入し



となる。積分定数  $C$  は決まらないが、 $C = cR + R \log \xi$  と選んでおけば、

$$F[T; V, N] = cNRT - \frac{aN^2}{V} - NRT \log \left( T^c \frac{V - bN}{\xi N} \right) \quad (\text{B.68})$$

となり、 $a = 0, b = 0$  にすると理想気体の式(9.20)と一致する形になる。

【問い 9-5】の解答 ..... (問題 p178)

(9.27) に  $F = -\frac{\alpha}{3} T^4 V$  を代入して  
→ p176

$$-T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( -\frac{\alpha T^4 V}{3} \right) = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( -\frac{\alpha}{3} T^3 V \right) = -T^2 \times (-\alpha T^2 V) = \alpha T^4 V \quad (\text{B.69})$$

【問い 9-6】の解答 ..... (問題 p178)

$$\text{van der Waals 気体} \quad S = NR \log \left( T^c \frac{V - bN}{\xi N} \right) \quad (\text{B.70})$$

$$\text{光子気体} \quad S = \frac{\alpha T^4 V - \left( -\frac{\alpha}{3} T^4 V \right)}{T} = \frac{4}{3} \alpha T^3 V \quad (\text{B.71})$$

【問い 9-7】の解答 ..... (問題 p180)

理想気体:  $dU + P dV$  に  $U = cNRT$  と  $P = \frac{NRT}{V}$  を代入すると、

$$\overbrace{cNR dT}^{\text{d}U} + \overbrace{\frac{NRT}{V} dV}^{\text{P}} \quad (\text{B.72})$$

である。 $T; V$  の関数として見ると積分可能条件は

$$\frac{\partial}{\partial V} (cNR) - \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{NRT}{V} \right) = -\frac{NR}{V} \neq 0 \quad (\text{B.73})$$

である。 $T$  で割ってから積分可能条件を計算すると、

$$\frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{cNR}{T} \right) - \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{NR}{V} \right) = 0 \quad (\text{B.74})$$

となり、満たされる。

**van der Waals 気体:** 理想気体と同様に、

$$\overbrace{cNR dT}^{\text{d}U} + \overbrace{\left( \frac{NRT}{V - bN} - \frac{aN^2}{V^2} \right) dV}^{\text{P}} = cNR dT + \frac{NRT}{V - bN} dV \quad (\text{B.75})$$

$T; V$  の関数として見ると積分可能条件は

$$\frac{\partial}{\partial V} (cNR) - \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{NRT}{V - bN} \right) = -\frac{NR}{V - bN} \neq 0 \quad (\text{B.76})$$

である。 $T$ で割ってから積分可能条件を計算すると、

$$\frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{cNR}{T} \right) - \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{NR}{V - bN} \right) = 0 \quad (\text{B.77})$$

となり、満たされる。

光子気体：同様に、

$$\overbrace{4\alpha T^3 V dT + \alpha T^4 dV}^{dU} + \overbrace{\frac{\alpha}{3} T^4 dV}^P = 4\alpha T^3 V dT + \frac{4}{3} \alpha T^4 dV \quad (\text{B.78})$$

$T; V$  の関数として見ると積分可能条件は

$$\frac{\partial}{\partial V} (4\alpha T^3 V) - \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{4}{3} \alpha T^4 \right) = 4\alpha T^3 - \frac{16}{3} \alpha T^3 \neq 0 \quad (\text{B.79})$$

である。 $T$ で割ってから積分可能条件を計算すると、

$$\frac{\partial}{\partial V} (4\alpha T^2 V) - \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{4}{3} \alpha T^3 \right) = 4\alpha T^2 - 4\alpha T^2 = 0 \quad (\text{B.80})$$

となり、満たされる。

【問い9-8】の解答…………… (問題 p181)

二つの  $dU$  は等しいから、

$$T dS - P dV = dQ - dW$$

$$T dS - dQ = P dV - dW \quad (\text{B.81})$$

となる。左辺が0以上だから右辺も0以上、すなわち、 $dW \leq P dV$  である。

【問い9-9】の解答． (問題 p189、ヒント p300)

$$cNR\Delta T = \frac{1}{2}mv^2 \text{ に数値を代入し}$$

$$\frac{3}{2} \times 1 \times 8.31 \times \Delta T = \frac{1}{2} \times 1 \times 1^2$$

$$\Delta T = \frac{1}{3 \times 8.31} \text{ K} \simeq 0.0401 \text{ K} \quad (\text{B.82})$$

となる。実感することはちょっと難しい。

【問い9-10】の解答…………… (問題 p193、ヒント p300)

ヒントの(B.7) より、 $T_2 = \frac{(N_1 + N_2)T_0 - N_1 T_1}{N_2}$  として消去できるので、  
 $\rightarrow \text{p300}$

$$S = cN_1 R \log T_1 + cN_2 R \log \left( \frac{(N_1 + N_2)T_0 - N_1 T_1}{N_2} \right) \quad (\text{B.83})$$

となる。これを  $T_1$  で微分して0と置けば、

$$\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial T_1} &= \frac{cN_1 R}{T_1} + cN_2 R \frac{-\frac{N_1}{N_2}}{\frac{(N_1 + N_2)T_0 - N_1 T_1}{N_2}} = 0 \\ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{\frac{(N_1 + N_2)T_0 - N_1 T_1}{N_2}} &= 0 \end{aligned} \quad (\text{B.84})$$

となる。この式は  $T_1 = T_2$  を意味する。

【問い 10-1】の解答 (問題 p202、ヒント p300)  
 ヒントの(B.9) を  $T$  で割って  
 $\rightarrow$  p300

$$NcR \frac{dT}{T} = dS - NR \frac{dV}{V} \text{ にしてから}$$

積分して、

$$\begin{aligned} NcR \log T &= S - NR \log V + C(N) \\ S &= NR \log (T^c V) - C(N) \end{aligned} \quad (\text{B.85})$$

となる ( $T, V$  に関する微分方程式を解いたのだから、 $N$  依存性は決まらないので、積分定数は  $N$  の関数)。

次に、 $S$  が示量性を持つようにする。

$\log$  の中にある  $V$  が  $N$  で割られていなくてはいけなくと考えると、

$$S = NR \log \left( \frac{T^c V}{N} \right) + N s_0 \quad (\text{B.86})$$

という形になる。 $N$  に比例する定数は付け加えていいので、最後に  $N s_0$  を足した。

$s_0 = R \log \left( \frac{1}{\xi} \right)$  と置けば、

$$S = NR \log \left( \frac{T^c V}{\xi N} \right) \quad (\text{B.87})$$

と書くこともできる。

示量性を持つようにするために Euler の関係式を満たすようにするという方法もある。(B.85) を Euler の関係式に代入して、

$$\begin{aligned} \left( V \frac{\partial}{\partial V} + N \frac{\partial}{\partial N} \right) (NR \log (T^c V) - C(N)) &= NR \log (T^c V) - C(N) \\ V \times \frac{NR}{V} + NR \log (T^c V) - N \frac{d}{dN} C(N) &= NR \log (T^c V) - C(N) \\ N \frac{d}{dN} C(N) &= NR + C(N) \end{aligned} \quad (\text{B.88})$$

これを解くと  $C(N) = NR \log N - N s_0$  ( $s_0$  は積分定数) となる。

【問い 10-2】の解答 ..... (問題 p203、ヒント p300)

(1)

$$\begin{aligned} & \left( \frac{\partial F[T; V, N]}{\partial V} \right)_{T, N} \\ &= \underbrace{\left( \frac{\partial U[S, V, N]}{\partial S} \right)_{V, N}}_{S=S(T; V, N)} \left( \frac{\partial S(T; V, N)}{\partial V} \right)_{T, N} + \underbrace{\left( \frac{\partial U[S, V, N]}{\partial V} \right)_{S, N}}_{S=S(T; V, N)} - T \times \left( \frac{\partial S(T; V, N)}{\partial V} \right)_{T, N} \\ &= \underbrace{\left( \frac{\partial U[S, V, N]}{\partial V} \right)_{S, N}}_{S=S(T; V, N)} \end{aligned} \quad (\text{B.89})$$

となる。つまり、 $-TS$  の項のおかげで、 $-\left( \frac{\partial F[T; V, N]}{\partial V} \right)_{T, N}$  と  $-\left( \frac{\partial U[S, V, N]}{\partial V} \right)_{S, N}$  が

同じ (後者に  $S = S(T; V, N)$  を代入すれば一致) になる。

(2) 同じ式を、独立変数が  $S, V, N$  だと思って書けば

$$F[T(S, V, N); V, N] = U[S, V, N] - T(S, V, N) \times S \quad (\text{B.90})$$

となるが、左辺を  $V$  で微分すると、

$$\underbrace{\left(\frac{\partial F[T; V, N]}{\partial T}\right)_{V, N}}_{T=T(S, V, N)} \underbrace{\left(\frac{\partial T(S, V, N)}{\partial V}\right)_{S, N}}_{-S} + \underbrace{\left(\frac{\partial F[T; V, N]}{\partial V}\right)_{T, N}}_{T=T(S, V, N)} \quad (\text{B.91})$$

となる。一方右辺を  $V$  で微分すれば

$$\left(\frac{\partial U[S, V, N]}{\partial V}\right)_{S, N} - \left(\frac{\partial T(S, V, N)}{\partial V}\right)_{S, N} \times S \quad (\text{B.92})$$

であり、両辺の  $-S\left(\frac{\partial T(S, V, N)}{\partial V}\right)_{S, N}$  は相殺して、  

$$\underbrace{\left(\frac{\partial F[T; V, N]}{\partial V}\right)_{V, N}}_{T=T(S, V, N)} = \frac{\partial U[S, V, N]}{\partial V}$$

が言える。

【問い 10-3】の解答…………… (問題 p205、ヒント p300)  
 微分する前に、 $\log$  を分けて、

$$S[U, V, N] = cNR \left( \log U + \frac{1}{c} \log V - \frac{1}{c} \log(\xi N) - \log(cNR) \right) \quad (\text{B.93})$$

としておく。微分すると、

$$\left(\frac{\partial S[U, V, N]}{\partial U}\right)_{V, N} = \frac{cNR}{U}, \quad \left(\frac{\partial S[U, V, N]}{\partial V}\right)_{U, N} = \frac{NR}{V} \quad (\text{B.94})$$

となり  $U = cNRT$  と  $PV = NRT$  を使うと、  

$$\left(\frac{\partial S[U, V, N]}{\partial U}\right)_{V, N} = \frac{1}{T}, \quad \left(\frac{\partial S[U, V, N]}{\partial V}\right)_{U, N} = \frac{P}{T}。$$

【問い 10-4】の解答…………… (問題 p211)

$U(T; V) = F[T; V] - T\left(\frac{\partial F[T; V]}{\partial T}\right)_V$  を  $T$  を一定にして  $V$  で微分すれば

$$\left(\frac{\partial U(T; V)}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial F[T; V]}{\partial V}\right)_T - T \left( \frac{\partial \left( \left(\frac{\partial F[T; V]}{\partial T}\right)_V \right)}{\partial V} \right) \quad (\text{B.95})$$

である。偏微分の順番を交換して

$$\left(\frac{\partial U(T; V)}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial F[T; V]}{\partial V}\right)_T - T \left( \frac{\partial \left( \left(\frac{\partial F[T; V]}{\partial V}\right)_T \right)}{\partial T} \right)_V = P(T; V) - T \left( \frac{\partial P(T; V)}{\partial T} \right)_V \quad (\text{B.96})$$

となる。

【問い 10-5】の解答..... (問題 p211)

$U, F, P$  を  $T; V$  の関数としてみて、

$$dF = -\frac{U(T; V) - F[T; V]}{T} dT - P(T; V) dV \quad (\text{B.97})$$

の積分可能条件は

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial \left( -\frac{U(T; V) - F[T; V]}{T} \right)}{\partial V} \right)_T &= \left( \frac{\partial (-P(T; V))}{\partial T} \right)_V \\ \frac{1}{T} \left( -\left( \frac{\partial U(T; V)}{\partial V} \right)_T + \left( \frac{\partial F[T; V]}{\partial V} \right)_T \right) &= -\left( \frac{\partial P(T; V)}{\partial T} \right)_V \quad \rightarrow \left( \left( \frac{\partial F[T; V]}{\partial V} \right)_T = -P(T; V) \right) \\ -\left( \frac{\partial U(T; V)}{\partial V} \right)_T - P(T; V) &= -T \left( \frac{\partial P(T; V)}{\partial T} \right)_V \end{aligned} \quad (\text{B.98})$$

となって、確かにエネルギー方程式(10.30)が出る。

→ p211

【問い 10-6】の解答 (問題 p212、ヒント p300)

$$T \times \frac{\frac{\partial P}{\partial T}}{V - bN} - \overbrace{\left( \frac{NRT}{V - bN} - \frac{aN^2}{V^2} \right)}^P = \frac{aN^2}{V^2} \quad (\text{B.99})$$

となるから、 $\frac{\partial U}{\partial V} = \frac{aN^2}{V^2}$  となり、積分すれば

$$U = cNRT - \frac{aN^2}{V} \quad (\text{B.100})$$

となる。 $V$  に依らない部分は  $cNRT$  だとした。

【問い 10-7】の解答 (問題 p212、ヒント p300)

ヒントの続きから

$$u(T) = \frac{1}{3} T \frac{du(T)}{dT} - \frac{1}{3} u(T)$$

$$4u(T) = T \frac{du(T)}{dT} \quad (\text{B.101})$$

となる。後は変数分離して積分してもよいし、 $T \frac{d}{dT}$  という演算子を「 $T$  の次数を数える演算子」とみなして、この式を「 $u$  は  $T$  の 4 次」という意味に読み取ってもよい。どちらにせよ結果は

$$u(T) = (\text{定数}) T^4 \quad (\text{B.102})$$

である。定数は熱力学からは決まらない。なお、この式は Stefan-Boltzmann の法則と呼ばれる式で、量子力学による計算ではこの定数も含めて計算できる。しかしこの式は、古典電磁気学からは導出できず、初期の量子力学による成果の一つなのだが、熱力学はそれを先取りしている。

【問い 10-8】の解答..... (問題 p221、ヒント p300)

ヒントの(B.11)を  $\rho(z)$  で変分を取って 0 と置くと、

→ p301

$$L^2 R \left( \log \left( \frac{T^c}{\xi \rho(z)} \right) - \rho(z) \times \frac{1}{\rho(z)} \right) + \lambda L^2 = 0$$

$$\log\left(\frac{T^c}{\xi\rho(z)}\right) = 1 - \frac{\lambda}{R} \quad (\text{B.103})$$

となるので、 $\rho(z)$  は  $z$  に依らない。

【問い 11-1】の解答..... (問題 p229)

【問い 10-4】と同じ方法で:  $U(T; V, N) = F[T; V, N] - \left(\frac{\partial F[T; V, N]}{\partial T}\right)_{V, N}$  を  $T; V$   
 $\rightarrow$  p211

を一定にして  $N$  で微分すれば

$$\left(\frac{\partial U(T; V, N)}{\partial N}\right)_{T, V} = \left(\frac{\partial F[T; V, N]}{\partial N}\right)_{T, V} - T \left(\frac{\partial\left(\left(\frac{\partial F[T; V, N]}{\partial T}\right)_{V, N}\right)}{\partial N}\right)_{T, V} \quad (\text{B.104})$$

である。偏微分の順番を交換して

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U(T; V, N)}{\partial N}\right)_{T, V} &= \left(\frac{\partial F[T; V, N]}{\partial N}\right)_{T, V} - T \left(\frac{\partial\left(\left(\frac{\partial F[T; V, N]}{\partial N}\right)_{T, V}\right)}{\partial T}\right)_{N, V} \\ &= \mu(T; V, N) - T \left(\frac{\partial\mu(T; V, N)}{\partial T}\right)_{N, V} \end{aligned} \quad (\text{B.105})$$

となる。

【問い 10-5】と同じ方法で:  $U, F, \mu$  を  $T; V, N$  の関数として考える。体積一定という条件において  $-P dV$  の項は 0 にすると

$$dF = -\frac{U(T; V, N) - F[T; V, N]}{T} dT + \mu(T; V, N) dN \quad (\text{B.106})$$

という式が出る。この  $dF$  の積分可能条件は

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial\left(-\frac{U(T; V, N) - F[T; V, N]}{T}\right)}{\partial N}\right)_{T, V} &= \left(\frac{\partial\mu(T; V, N)}{\partial T}\right)_{V, N} \\ \frac{1}{T} \left(-\left(\frac{\partial U(T; V, N)}{\partial N}\right)_{T, V} + \left(\frac{\partial F[T; V, N]}{\partial N}\right)_{T, V}\right) &= \left(\frac{\partial\mu(T; V, N)}{\partial T}\right)_{V, N} \\ -\left(\frac{\partial U(T; V, N)}{\partial N}\right)_{T, V} + \mu(T; V, N) &= T \left(\frac{\partial\mu(T; V, N)}{\partial T}\right)_{V, N} \end{aligned} \quad (\text{B.107})$$

以上より、

$$\left(\frac{\partial U(T; V, N)}{\partial N}\right)_{T, V} = \mu(T; V, N) - T \left(\frac{\partial\mu(T; V, N)}{\partial T}\right)_{V, N} \quad (\text{B.108})$$



【問い 11-2】の解答..... (問題 p229)

$$U[S, V, N] = \left( \frac{\partial U[S, V, N]}{\partial S} \right)_{V, N} S + \left( \frac{\partial U[S, V, N]}{\partial V} \right)_{S, N} V + \left( \frac{\partial U[S, V, N]}{\partial N} \right)_{V, S} N$$

$$= TS - PV + \mu N \quad (\text{B.109})$$

これは、 $U = F + TS$ であることを思い出せば、(11.10)と同じ式。  
→ p229

【問い 11-3】の解答..... (問題 p229)

理想気体では

$$F + PV = \overbrace{cNRT - NRT \log \left( \frac{T^c V}{\xi N} \right)}^F + \overbrace{NRT}^{PV}$$

$$= (c+1)NRT - NRT \log \left( \frac{T^c V}{\xi N} \right) \quad (\text{B.110})$$

となるから、

$$\mu = \frac{F + PV}{N} = (c+1)RT - RT \log \left( \frac{T^c V}{\xi N} \right) \quad (\text{B.111})$$

である。一方  $F$  の  $N$  微分から  $\mu$  を求めると

$$\left( \frac{\partial F[T; V, N]}{\partial N} \right)_{T, V} = \frac{\partial}{\partial N} \left( cNRT - NRT \log \left( \frac{T^c V}{\xi N} \right) \right)$$

$$= cRT - RT \log \left( \frac{T^c V}{\xi N} \right) - NRT \times \overbrace{\left( -\frac{1}{N} \right)}^{\frac{\partial}{\partial N} \log \left( \frac{T^c V}{\xi N} \right)} \quad (\text{B.112})$$

となって確かに  $\mu = \frac{\partial F[T; V, N]}{\partial N} = \frac{F + PV}{N}$  が成立している。

【問い 12-4】の解答..... (問題 p251)

$$G[T, P; N] = \frac{\partial G[T, P; N]}{\partial N} N = \mu N \quad (\text{B.113})$$

となり、 $\mu = \frac{G}{N}$  であることがわかる。

【問い 11-4】の解答..... (問題 p240、ヒント p301)

「分離の途中」での Helmholtz 自由エネルギーは

$$F_A[T; (1-\lambda)V, (1-\lambda)N_A]$$

$$\overbrace{(1-\lambda)F_A[T; V, N_A]} + \lambda F_{AB}[T; V, N_A, N_B] + (1-\lambda)F_B[T; V, N_B] \quad (\text{B.114})$$

である。等温準静的に  $\lambda$  を  $d\lambda$  だけ微小変化させるのに必要な仕事は、

$$-d\lambda F_A[T; V, N_A] + d\lambda F_{AB}[T; V, N_A, N_B] - d\lambda F_B[T; V, N_B] \quad (\text{B.115})$$

であり、これが0になる条件は

$$F_{AB}[T; V, N_A, N_B] = F_A[T; V, N_A] + F_B[T; V, N_B] \quad (\text{B.116})$$

である。これは系の Helmholtz 自由エネルギーが、分離の影響を受けないという式そのものである。理想気体なら、この条件を満たしている。

【問い 12-1】の解答..... (問題 p248)

合成関数の微分を行って、

$$\left( \frac{\partial U[S(T; V, N), V, N]}{\partial T} \right)_{V, N} = \underbrace{\left( \frac{\partial U[S, V, N]}{\partial S} \right)_{V, N}}_{S=S(T; V, N)} \left( \frac{\partial S(T; V, N)}{\partial T} \right)_{V, N} \quad (\text{B.117})$$

$$\left( \frac{\partial H[S(T, P; N), P, N]}{\partial T} \right)_{P, N} = \underbrace{\left( \frac{\partial H[P; S, N]}{\partial S} \right)_{P, N}}_{S=S(T, P; N)} \left( \frac{\partial S(T, P; N)}{\partial T} \right)_{P, N} \quad (\text{B.118})$$

【問い 12-2】の解答..... (問題 p249、ヒント p301)

(1) ヒントの式(B.12)で  $T$  を左辺に集めて、  
 $\rightarrow$  p301

$$T^{1+(1/c)} = \left( \frac{\xi P}{R} \right)^{(1/c)} \exp \left( \frac{S}{cNR} \right) \quad (\text{B.119})$$

として次に両辺を  $\frac{1}{1+(1/c)} = \frac{c}{c+1}$  乗して

$$T = \left( \frac{\xi P}{R} \right)^{(1/(c+1))} \exp \left( \frac{S}{(c+1)NR} \right) \quad (\text{B.120})$$

となる。これを代入して、

$$H = (c+1)NR \left( \frac{\xi P}{R} \right)^{(1/(c+1))} \exp \left( \frac{S}{(c+1)NR} \right) + Nu \quad (\text{B.121})$$

である。

(2)

$$\frac{\partial H}{\partial S} = \left( \frac{\xi P}{R} \right)^{(1/(c+1))} \exp \left( \frac{S}{(c+1)NR} \right) \quad (\text{B.122})$$

となるが、これは  $T = \left( \frac{\xi P}{R} \right)^{(1/(c+1))} \exp \left( \frac{S}{(c+1)NR} \right)$  ((B.120) より) と

同じ式になっているから、 $T$  である。次に、

$$\frac{\partial H}{\partial P} = \frac{NR}{P} \left( \frac{\xi P}{R} \right)^{(1/(c+1))} \exp \left( \frac{S}{(c+1)NR} \right) \quad (\text{B.123})$$

であるが、これも  $T$  を使って書き直すと  $\frac{NRT}{P}$  となり、 $V$  である。最後に

$$\begin{aligned}\frac{\partial H}{\partial N} &= (c+1)R \left( \frac{\xi P}{R} \right)^{(1/(c+1))} \exp \left( \frac{S}{(c+1)NR} \right) + u \\ &\quad + (c+1)NR \left( \frac{\xi P}{R} \right)^{(1/(c+1))} \exp \left( \frac{S}{(c+1)NR} \right) \times \left( -\frac{S}{(c+1)N^2R} \right) \\ &= \left( c+1 - \frac{S}{NR} \right) R \left( \frac{\xi P}{R} \right)^{(1/(c+1))} \exp \left( \frac{S}{(c+1)NR} \right) + u \quad (\text{B.124})\end{aligned}$$

である。  $P = \frac{NRT}{V}$  と  $T = \left( \frac{\xi N}{V} \right)^{(1/c)} \exp \left( \frac{S}{cNR} \right)$  ((10.5) より) → p199 を使って

$P$  を消すと、

$$\begin{aligned}&= \left( c+1 - \frac{S}{NR} \right) R \left( \left( \frac{\xi N}{V} \right)^{1+(1/c)} \exp \left( \frac{S}{cNR} \right) \right)^{(1/(c+1))} \exp \left( \frac{S}{(c+1)NR} \right) + u \\ &= \left( c+1 - \frac{S}{NR} \right) R \left( \frac{\xi N}{V} \right)^{(1/c)} \exp \left( \left( \frac{1}{c(c+1)} + \frac{1}{c+1} \right) \frac{S}{NR} \right) + u \\ &\hspace{15em} (\text{B.125})\end{aligned}$$

これは、(11.4)での  $\mu$  の形  $\left( c+1 - \frac{S}{NR} \right) R \left( \frac{\xi N}{V} \right)^{(1/c)} \exp \left( \frac{S}{cNR} \right) + u$  に → p227 等しい。

【問い 12-3】の解答..... (問題 p251)

$$\begin{aligned}\frac{\partial G}{\partial T} &= (c+1)NR - NR \log \left( \frac{RT^{c+1}}{\xi P} \right) - NRT \left( (c+1) \frac{1}{T} \right) \\ &= -NR \log \left( \frac{RT^{c+1}}{\xi P} \right) \quad (\text{B.126})\end{aligned}$$

$P = \frac{NRT}{V}$  を代入した後に  $S(T; V, N) = NR \log \left( \frac{T^c V}{\xi N} \right)$  ((9.18) より) → p173 と見比べると、この結果は  $-S$  である。

$$\frac{\partial G}{\partial P} = NRT \times \frac{1}{P} \quad (\text{B.127})$$

となり、これは  $V$  である。

$$\frac{\partial G}{\partial N} = (c+1)RT - RT \log \left( \frac{RT^{c+1}}{P} \right) - s_0 T \quad (\text{B.128})$$

これに  $P = \frac{NRT}{V}$  を代入すれば、  $(c+1)RT - RT \log \left( \frac{T^c V}{\xi N} \right) + u$  ((11.5) より) → p227 と一致する。

【問い 12-5】の解答..... (問題 p252)

$H = G + TS$  を  $T, P, N$  の関数として書くと

$$H(T, P, N) = G[T, P, N] - T \overbrace{\left( \frac{\partial G[T, P, N]}{\partial T} \right)}^{-S(T, P, N)}_{P, N} \quad (\text{B.129})$$

となるので、右辺を変形して、 $H(T, P, N) = -T^2 \left( \frac{\partial \left( \frac{G[T, P, N]}{T} \right)}{\partial T} \right)_{P, N}$  となる。

【問い 12-6】の解答..... (問題 p252、ヒント p301)

$$\Omega[T, \mu(T; V, N); V] = F[T; V, N] - \underbrace{\left( \frac{\partial F[T; V, N]}{\partial N} \right)}_{\mu(T; V, N)} N \quad (\text{B.130})$$

$$\Theta[P, \mu(P; S, N); S] = H[P; S, N] - \underbrace{\left( \frac{\partial H[P; S, N]}{\partial N} \right)}_{\mu(P; S, N)} N \quad (\text{B.131})$$

$$\Upsilon[\mu(S, V, N); S, V] = U[S, V, N] - \underbrace{\left( \frac{\partial U[S, V, N]}{\partial N} \right)}_{\mu(S, V, N)} N \quad (\text{B.132})$$

である。 $\mu N = G$ であることを考えると、

$$\Omega = F - G = -PV, \quad \Theta = H - G = TS, \quad \Upsilon = U - G = -PV + TS \quad (\text{B.133})$$

となる。簡単な式になってしまったように見えるかもしれないが、独立変数を明示すると、

$$\Omega[T, \mu; V] = -P(T, \mu; V)V \quad (\text{B.134})$$

$$\Theta[P, \mu; S] = T(P, \mu; S)S \quad (\text{B.135})$$

$$\Upsilon[\mu; S, V] = -P(\mu; S, V)V + T(\mu, S, V)S \quad (\text{B.136})$$

で、これらの熱力学関数を使うときは  $\mu$  が独立変数となるように書きなおさなくてはいけないので、少々手間がかかる。そのせいもあってか、あまり使われていないが、有用となる場面もある。 $\mu$  が本領を発揮するのは粒子数  $g$  (化学変化などで) 変化するときであり、そのときはここで与えた熱力学関数も出番がある。 $\Omega$  は統計力学ではよく登場し「グランドポテンシャル」と呼ばれている。

【問い 13-1】の解答..... (問題 p267)

$$\underset{\rightarrow \text{p267}}{(13.10)} \times \frac{V_c}{3} \underset{\rightarrow \text{p267}}{\text{を(13.9)から引いて}}$$

$$-2aN^2(V_c - bN)^2$$

$$+\frac{4}{3}aN^2(V_c - bN)V_c = 0 \quad (\text{B.137})$$

求めたい臨界点は  $V_c = bN$  ではないので、 $aN^2(V_c - bN)$  (0ではない) で割って、

$$-2(V_c - bN) + \frac{4}{3}V_c = 0 \quad (\text{B.138})$$

より、 $V_c = 3bN$  となる。これを(13.9)に代入して、  
→ p267

$$-2aN^2(2bN)^2 + NRT_c(3bN)^3 \quad (\text{B.139})$$

より、 $T_c = \frac{8a}{27bR}$  となる。最後に  $P_c$  は

$$P_c = \frac{NR\frac{8a}{27bR}}{2bN} - \frac{aN^2}{9b^2N^2} = \frac{a}{27b^2} \quad (\text{B.140})$$

である。

【問い 13-2】の解答 ..... (問題 p273、ヒント p77)

(1) ヒントの式を変数分離して、

$$\begin{aligned} \frac{dp_v}{p_v} &= \frac{Q_{L \rightarrow G}}{NRT^2} dT \\ \log p_v &= -\frac{Q_{L \rightarrow G}}{NRT} + \text{積分定数} \end{aligned} \quad \left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} \text{(積分)} \quad (\text{B.141})$$

より、 $p_v = \text{定数} \times \exp \left[ -\frac{Q_{L \rightarrow G}}{NRT} \right]$  となる。

(2)  $\frac{Q_{L \rightarrow G}}{N} = 4.0 \times 10^4 \text{ J/mol}$  である。 $R = 8.3 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$  も使って、(B.141) から、

$$\begin{aligned} \log(640 \text{ hPa}) - \log(1013 \text{ hPa}) &= \frac{4.0 \times 10^4 \text{ K}}{8.3} \left( \frac{1}{373 \text{ K}} - \frac{1}{T} \right) \\ -0.459 \times \frac{8.3}{4.0 \times 10^4 \text{ K}} - \frac{1}{373 \text{ K}} &= -\frac{1}{T} \end{aligned} \quad (\text{B.142})$$

となって、これを計算すると  $T \simeq 360 \text{ K}$  でいたい  $87^\circ \text{C}$  となる。

【問い A-1】の解答 ..... (問題 p281、ヒント p301)

(A.10): ヒントから、 $dx$  の二次以上を無視して、 $dy = nx^{n-1} dx$  となる。

(A.11):  $e^{x+dx} - e^x = e^x (e^{dx} - 1)$  となるが、ヒントより  $e^{dx} - 1 = dx$  なので、

$dy = e^x dx$  となる。

(A.12):  $e^y = x$  としてから両辺の変化量を考えると、 $e^y dy = dx$  である。 $e^y = x$  を使うと、 $dy = \frac{1}{x} dx$  となる。

$$(A.13): \sin(x + dx) - \sin x = \underbrace{\sin x \cos dx}_{\simeq 1} + \underbrace{\cos x \sin dx}_{\simeq dx} - \sin x = \cos x dx \text{ より、}$$

$dy = \cos x dx$  となる。

$$(A.14): \cos(x + dx) - \cos x = \underbrace{\cos x \cos dx}_{\simeq 1} - \underbrace{\sin x \sin dx}_{\simeq dx} - \cos x = -\sin x dx \text{ より、}$$

$dy = -\sin x dx$  となる。

(A.15):  $y \cos x = \sin x$  の両辺を微分すると

$$dy \cos x - y \sin x dx = \cos x dx$$

$$dy \cos x = \cos x dx + \tan x \sin x dx$$

$\left. \begin{array}{l} (y = \tan x \text{ を代入し整理}) \\ (\cos x \text{ で割る}) \end{array} \right\}$

$$dy = \left( 1 + \tan x \frac{\sin x}{\cos x} \right) dx \quad (B.143)$$

となるが、 $1 + \tan^2 x = \frac{1}{\cos^2 x}$  である。

【問い A-2】の解答 ..... (問題 p285)

$x_1 - x_0 = \Delta x$  と  $y_1 - y_0 = \Delta y$  を微小量とすると、(A.28)–(A.29)は  
 $\xrightarrow{\text{p284}} \xrightarrow{\text{p284}}$

$$\begin{aligned} \Delta x \left( \frac{\partial f(x, y_0)}{\partial x} \right)_{y_0} + \Delta y \left( \frac{\partial f(x_1, y)}{\partial y} \right)_{x_1} - \left( \Delta y \left( \frac{\partial f(x_0, y)}{\partial y} \right)_{x_0} + \Delta x \left( \frac{\partial f(x, y_1)}{\partial x} \right)_{y_1} \right) &= 0 \\ \Delta x \left( \left( \frac{\partial f(x, y_0)}{\partial x} \right)_{y_0} - \left( \frac{\partial f(x, y_1)}{\partial x} \right)_{y_1} \right) + \Delta y \left( \left( \frac{\partial f(x_1, y)}{\partial y} \right)_x - \left( \frac{\partial f(x_0, y)}{\partial y} \right)_x \right) &= 0 \end{aligned} \quad (B.144)$$

となるが、第1項の括弧内は

$$\left( \frac{\partial f(x, y_0)}{\partial x} \right)_{y_0} - \left( \frac{\partial f(x, y_1)}{\partial x} \right)_{y_1} = -\Delta y \frac{\partial}{\partial y} \left( \left( \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} \right)_y \right) \quad (B.145)$$

と、第2項の括弧内は

$$\left( \frac{\partial f(x_1, y)}{\partial y} \right)_{x_1} - \left( \frac{\partial f(x_0, y)}{\partial y} \right)_{x_0} = \Delta x \frac{\partial}{\partial x} \left( \left( \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} \right)_x \right) \quad (B.146)$$

と展開できて、

$$\Delta x \Delta y \left( -\frac{\partial}{\partial y} \left( \left( \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} \right)_y \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left( \left( \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} \right)_x \right) \right) = 0 \quad (B.147)$$

という式が出る。これは(A.27)である。  
 $\xrightarrow{\text{p284}}$

【問い A-3】の解答．（問題 p287、ヒント p301）

(1) 微分すると

$$0 = \left( \frac{\partial x(y, z)}{\partial y} \right)_z \left( \frac{\partial y(x, z)}{\partial z} \right)_x + \left( \frac{\partial x(y, z)}{\partial z} \right)_y \quad (\text{B.148})$$

より、

$$\left( \frac{\partial x(y, z)}{\partial y} \right)_z \left( \frac{\partial y(x, z)}{\partial z} \right)_x = - \left( \frac{\partial x(y, z)}{\partial z} \right)_y \quad (\text{B.149})$$

を得る。字面を見て「 $\partial y$ を約分」と考えると間違える。これは、これらの微分が（最初から順に）「 $z$ が一定」「 $x$ が一定」

「 $y$ が一定」と、条件の違う微分だからである。こういう場合に「常微分と同じだろう」と甘く考えてはいけない。

(2) 微分すると左辺は1になり、

$$1 = \left( \frac{\partial x(y, z)}{\partial y} \right)_z \left( \frac{\partial y(x, z)}{\partial x} \right)_z \quad (\text{B.150})$$

という式が出る。この式の場合、二つの微分で「 $z$ が一定」という条件が同じなので、変数なのは $x, y$ の二つしかない（どちらか一方が独立変数でもう一方が従属変数）。この場合は常微分と同様に「 $\partial x$ などの約分」的操作ができる。

【問い A-4】の解答……………（問題 p289、ヒント p301）  
ヒントにしたがって計算すると、

$$df = \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} (dr \cos \theta - r \sin \theta d\theta) + \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} (dr \sin \theta + r \cos \theta d\theta) \quad (\text{B.151})$$

並べ直して、

$$\begin{aligned} df = & \left( \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} \cos \theta + \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} \sin \theta \right) dr \\ & + \left( -\frac{\partial f(x, y)}{\partial x} r \sin \theta + \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} r \cos \theta \right) d\theta \end{aligned} \quad (\text{B.152})$$

となり、

$$\frac{\partial f(r, \theta)}{\partial r} = \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} \cos \theta + \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} \sin \theta \quad (\text{B.153})$$

$$\frac{\partial f(r, \theta)}{\partial \theta} = -\frac{\partial f(x, y)}{\partial x} r \sin \theta + \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} r \cos \theta \quad (\text{B.154})$$

【問い A-5】の解答……………（問題 p292）

(1) まず(A.62)を $y_1$ で微分する。第1項は $y_1$ を含まないので関係なくなり、  
→ p291

$$\left( \frac{\partial U(x_1, y_1)}{\partial y_1} \right)_{x_1} = \frac{\partial}{\partial y_1} \left( \int_{y_0}^{y_1} dy Q(x_1, y) \right) \quad (\text{B.155})$$

となるが、これは $Q(x_1, y)$ を $y$ で積分してから $y_1$ で微分する<sup>†5</sup>ので、結果は $Q(x_1, y_1)$ となる。

<sup>†5</sup> 1変数の積分のときの  $\frac{d}{dx} \int_{x_0}^x dt f(t) = f(x)$  の2変数バージョンの式。

次に、(A.62)を  $x_1$  で微分する。

→ p291

$$\left( \frac{\partial U(x_1, y_1)}{\partial x_1} \right)_{y_1} = P(x_1, y_0) + \int_{y_0}^{y_1} dy \frac{\partial Q(x_1, y)}{\partial x_1} \quad (\text{B.156})$$

第1項の微分は上と同様である。ここで積分可能条件を使うと、第2項が

$$\int_{y_0}^{y_1} dy \frac{\partial Q(x_1, y)}{\partial x_1} = \int_{y_0}^{y_1} dy \frac{\partial P(x_1, y)}{\partial y} = \left[ P(x_1, y) \right]_{y_0}^{y_1} \quad (\text{B.157})$$

となるので、

$$\left( \frac{\partial U(x_1, y_1)}{\partial x_1} \right)_{y_1} = P(x_1, y_0) + \overbrace{\left[ P(x_1, y) \right]_{y_0}^{y_1}}^{P(x_1, y_1) - P(x_1, y_0)} = P(x_1, y_1) \quad (\text{B.158})$$

(A.63)の方も同様に

→ p292

$$\left( \frac{\partial U(x_1, y_1)}{\partial x_1} \right)_{y_1} = \frac{\partial}{\partial x_1} \left( \int_{x_0}^{x_1} P(x, y_1) dx \right) = P(x_1, y_1) \quad (\text{B.159})$$

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial U(x_1, y_1)}{\partial y_1} \right)_{x_1} &= Q(x_0, y_1) + \int_{x_0}^{x_1} dx \underbrace{\frac{\partial P(x, y_1)}{\partial y_1}}_{\frac{\partial Q(x, y_1)}{\partial x}} \\ &= Q(x_0, y_1) + Q(x_1, y_1) - Q(x_0, y_1) = Q(x_1, y_1) \end{aligned} \quad (\text{B.160})$$

(2) (A.62)は

→ p291

$$\begin{aligned} U(x_0 + \Delta x, y_0 + \Delta y) &= \int_{x_0}^{x_1} P(x, y_0) dx + \int_{y_0}^{y_0 + \Delta y} Q(x_0 + \Delta x, y) dy \\ &= P(x_0, y_0) \Delta x + Q(x_0 + \Delta x, y_0) \Delta y \\ &= P(x_0, y_0) \Delta x + Q(x_0, y_0) \Delta y + \frac{\partial Q(x_0, y_0)}{\partial x} \Delta x \Delta y \end{aligned} \quad (\text{B.161})$$

となり、(A.63)に対して同様の計算を行うと

→ p292

$$U(x_0 + \Delta x, y_0 + \Delta y) = P(x_0, y_0) \Delta x + Q(x_0, y_0) \Delta y + \frac{\partial P(x_0, y_0)}{\partial y} \Delta x \Delta y \quad (\text{B.162})$$

であるから、積分可能条件を使うとこの2式は等しい。

(3) (A.62)の積分を実行すると、

→ p291

$$\underbrace{\int_{x_0}^{x_1} \left( \frac{\partial U(x, y_0)}{\partial x} \right) dx}_{\left[ U(x, y_0) \right]_{x_0}^{x_1}} + \underbrace{\int_{y_0}^{y_1} \left( \frac{\partial U(x_1, y)}{\partial y} \right) dy}_{\left[ U(x_1, y) \right]_{y_0}^{y_1}} + U(x_0, y_0)$$



$$=U(x_1, y_0) - U(x_0, y_0) + U(x_1, y_1) - U(x_1, y_0) + U(x_0, y_0) = U(x_1, y_1) \quad (\text{B.163})$$

(A.63)の方は  
 $\rightarrow$  p292

$$\underbrace{\int_{y_0}^{y_1} \left( \frac{\partial U(x_0, y)}{\partial y} \right)_{x_0} dy}_{[U(x_0, y)]_{y_0}^{y_1}} + \underbrace{\int_{x_0}^{x_1} \left( \frac{\partial U(x, y_1)}{\partial x} \right)_{y_1} dx}_{[U(x, y_1)]_{x_0}^{x_1}} + U(x_0, y_0)$$

$$=U(x_0, y_1) - U(x_0, y_0) + U(x_1, y_1) - U(x_0, y_1) + U(x_0, y_0) = U(x_1, y_1) \quad (\text{B.164})$$

# 索引

- additive(相加的), 48  
adiabatic operation(断熱操作), 65  
adiabatic system(断熱系), 47  
  
Carnot(カルノー), 148  
Carnot サイクル, 148  
Carnot の定理, 152  
Clapeyron の式, 273  
Clausius (クラウジウス), 165  
Clausius の原理, 165  
Clausius の不等式, 180  
closed system(閉鎖系), 47  
conjugate variable(共役な変数), 197  
control variable(制御変数), 30  
critical point(臨界点), 267  
  
đ, 18  
  
enthalpy(エンタルピー), 245  
entropic force(エントロピー的な力), 211  
entropy(エントロピー), 170  
equilibrium state(平衡状態), 52  
Euler の関係式, 51  
extensive variable(示量変数), 48  
  
Gay-Lussac と Joule の実験, 106  
  
Gibbs-Duhem の式, 230  
Gibbs-Helmholtz の式, 176, 252  
Gibbs 自由エネルギー, 250  
Gibbs の相律, 277  
Gibbs のパラドックス, 238  
  
heat bath(熱浴), 57  
Helmholtz 自由エネルギー, 125  
  
intensive variable(示強変数), 49  
irreversible(不可逆), 77  
isolated system(孤立系), 47  
isothermal operation(等温操作), 66  
  
Kelvin の原理, 81  
  
Lagrange 未定乗数, 295  
Legendre 変換, 35  
  
Maxwell の関係式, 209  
Maxwell の等面積則, 264  
  
open system(開放系), 47  
  
Pfaff 形式, 291  
phase(相), 261  
phase transition(相転移), 261  
Planck の原理, 85

- Poisson の関係式, 108  
 postulate(要請), 58  
 quasistatic(準静的), 53  
 reversible(可逆), 77  
 simple system(単純系), 54  
 thermal efficiency(熱効率), 152  
 van der Waals(ファンデルワールス), 110  
 van der Waals の状態方程式, 110  
 一般化座標, 22  
 エネルギー方程式, 211  
 エンタルピー (enthalpy), 245  
 エントロピー (entropy), 170  
 エントロピー増大の法則, 183  
 エントロピー的な力 (entropic force), 211  
 オイラー (Euler) の関係式, 51  
 開放系 (open system), 47  
 化学ポテンシャル, 226  
 可逆 (reversible), 77  
 仮想仕事の原理, 23  
 カルノー (Carnot), 148  
 カルノー (Carnot) サイクル, 148  
 カルノー (Carnot) の定理, 152  
 完全な熱力学関数, 198  
 ギブス (Gibbs) 自由エネルギー, 250  
 ギブス・デュエム (Gibbs-Duhem) の式, 230  
 ギブス-ヘルムホルツ (Gibbs-Helmholtz) の式, 176, 252  
 共役な変数 (conjugate variable), 197  
 クラウジウス (Clausius) , 165  
 クラウジウス (Clausius) の原理, 165  
 クラウジウス (Clausius) の不等式, 180  
 経験温度, 93  
 ケルビン (Kelvin) の原理, 81  
 光子気体, 111  
 孤立系 (isolated system), 47  
 混合のエントロピー, 237  
 最大吸熱, 142, 181  
 最大仕事, 78  
 三重点, 275  
 示強変数 (intensive variable), 49  
 準静的 (quasistatic), 53  
 状態量, 53  
 示量変数 (extensive variable), 48  
 制御変数 (control variable), 30  
 積分因子, 293  
 積分可能条件, 291  
 積分分母, 293  
 潜熱, 265  
 相 (phase), 261  
 相加的 (additive), 48  
 相転移 (phase transition), 261  
 単純系 (simple system), 54  
 断熱系 (adiabatic system), 47  
 断熱仕事, 96  
 断熱線, 115  
 断熱操作 (adiabatic operation), 65  
 定積熱容量, 102  
 定積比熱, 103  
 停留, 24  
 等温線, 64  
 等温操作 (isothermal operation), 66  
 凸関数, 40

熱効率 (thermal efficiency), 152

熱浴 (heat bath), 57

熱力学第一法則, 144

熱力学第二法則, 85

熱力学的温度, 162

パフ (Pfaff) 形式, 291

比熱比, 108

ファンデルワールス (van der Waals),  
110

ファンデルワールス (van der Waals)  
の状態方程式, 110

不可逆 (irreversible), 77

物質分率, 276

プランク (Planck) の原理, 85

分圧, 235

平衡状態 (equilibrium state), 52

閉鎖系 (closed system), 47

ヘルムホルツ (Helmholtz) 自由エネ  
ルギー, 125

変分原理, 24

ポアッソン (Poisson) の関係式, 108

マックスウェル (Maxwell) の関係式,  
209

マックスウェル (Maxwell) の等面積  
則, 264

モル分率, 276

要請 (postulate), 58

ラグランジュ (Lagrange) 未定乗数,  
295

理想気体, 104

理想気体温度, 105

臨界点 (critical point), 267

ルジャンドル (Legendre) 変換, 35