

# 琉球大学理学部講義「熱力学」

前野 昌弘

平成31年4月7日

琉球大学理学部物理系

<b>第1章 はじめに</b>	<b>4</b>	4.4 van der Waals 気体	85
1.1 本講義における熱力学へのアプローチ	4	4.5 定積熱容量とエネルギー保存則	86
1.2 熱力学は何が難しい？	5	4.6 章末演習問題	88
1.2.1 熱って何？		<b>第5章 最大仕事と熱の定義</b>	<b>89</b>
1.2.2 エネルギーって何？		5.1 等温操作と仕事	89
1.3 分子運動のエネルギーの移動としての「熱」	13	5.1.1 等温操作で系のする仕事	
1.4 熱力学の考え方	14	5.1.2 最大仕事	
1.5 章末演習問題	16	5.2 Helmholtz 自由エネルギー	93
<b>第2章 熱力学への準備としての力学</b>	<b>17</b>	5.2.1 Helmholtz 自由エネルギーの定義	
2.1 エネルギーの定義	17	5.2.2 理想気体の場合	
2.1.1 エネルギーが定義できる条件		5.2.3 van der Waals 気体の場合	
2.1.2 初等力学の簡単な例		5.3 二種の操作、二種の「エネルギー」	97
2.2 力が保存力である条件	22	5.4 熱	99
2.3 位置エネルギーと一般化力	23	5.5 等温操作における吸熱	101
2.3.1 一般化力		5.6 熱力学の変数	106
2.3.2 つりあいと変分原理		5.7 章末演習問題	108
2.3.3 例：糸と滑車		<b>第6章 熱力学第二法則</b>	<b>109</b>
2.3.4 曲線に乗った小球		6.1 熱力学第二法則	109
2.4 例：コンデンサの電荷	34	6.2 Kelvin の原理	110
2.4.1 孤立したコンデンサ		6.2.1 等温操作に対する熱力学第二法則	
2.4.2 電池をつないだコンデンサ		6.2.2 平和島は Kelvin の原理を破る？	
2.5 Legendre 変換とその物理的意味	40	6.3 Planck の原理	114
2.6 章末演習問題	48	6.3.1 断熱操作に対する熱力学第二法則	
<b>第3章 熱力学の状態と操作</b>	<b>50</b>	6.3.2 Planck の原理と温度	
3.1 状態と変数	50	6.3.3 内部エネルギーの温度依存性	
3.1.1 状態の記述		6.3.4 Kelvin の原理から Planck の原理を導く	
3.1.2 示量変数と示強変数		6.4 Planck の原理と断熱操作の不可逆性	120
3.1.3 Euler の関係式		6.4.1 断熱操作による到達可能性	
3.2 示量変数を変化させる操作	55	6.4.2 新しい変数（予告のみ）	
3.2.1 断熱操作と等温操作		6.5 Kelvin の原理と最大仕事	125
3.2.2 体積変化と仕事		6.5.1 最大仕事の満たすべき条件	
3.3 平衡状態	59	6.5.2 準静的なときが最大仕事であること	
3.3.1 平衡と非平衡		6.5.3 準静的なら仕事は一つに決まること	
3.4 平衡状態と温度	61	6.6 等温線と断熱線	129
3.5 熱力学で扱う変数について	64	6.7 章末演習問題	131
3.6 準静的操作	65	<b>第7章 Carnot の定理と Carnot サイクル</b>	<b>133</b>
3.6.1 準静的操作と平衡状態		7.1 Carnot サイクルとは	133
3.6.2 断熱操作の記述		7.2 Carnot の定理の前半の一般的証明	139
3.6.3 等温操作の記述		7.2.1 吸熱比が普遍的であること	
3.6.4 熱力学の独立変数		7.2.2 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	
3.7 章末演習問題	71	7.3 Carnot の定理後半と温度の定義	144
<b>第4章 断熱仕事と内部エネルギー</b>	<b>73</b>	7.3.1 Carnot サイクルの結合と吸熱比	
4.1 断熱操作と仕事	73	7.3.2 理想気体で動かす Carnot サイクル	
4.1.1 断熱操作で可能なこと		7.3.3 熱力学的温度	
4.1.2 断熱操作で系のする仕事と不可逆性		7.4 少し一般的なサイクルの効率	148
4.1.3 断熱操作の存在			
4.2 断熱仕事	79		
4.2.1 断熱仕事の一価性			
4.2.2 内部エネルギーの定義			
4.3 理想気体	82		
4.3.1 理想気体の定義			
4.3.2 理想気体を断熱準静的操作する場合			

7.5 Clausius による熱力学第二法則の表現	149	10.2.2 定圧熱容量	
7.6 章末演習問題	151	10.3 Gibbs 自由エネルギー	201
<b>第 8 章 エントロピー</b>	<b>152</b>	10.4 Maxwell の関係式	203
8.1 エントロピーの定義	152	10.4.1 Maxwell の関係式 ( $G$ と $H$ から)	
8.1.1 断熱準静的操作で変化しない物理量		10.4.2 Maxwell の関係式 (3 変数)	
8.1.2 エントロピーを定義する		10.5 Jules-Thomson 過程	207
8.1.3 $F$ の温度依存性を決定する		10.6 章末演習問題	209
8.1.4 積分分母としての温度		<b>第 11 章 相転移</b>	<b>211</b>
8.2 エントロピーの性質	163	11.1 相転移	211
8.3 熱の移動	165	11.1.1 凸関数でない Helmholtz 自由エネルギー	
8.4 エントロピー増大の法則	167	11.1.2 相転移	
8.4.1 エントロピーで表現する熱力学第二法則		11.1.3 潜熱	
8.4.2 熱の移動とエントロピー最大		11.2 van der Waals 気体	215
8.4.3 体積も変化可能な場合のエントロピー最大		11.2.1 van der Waals の状態方程式	
8.5 章末演習問題	171	11.2.2 液相・気相が共存していると きの $V$ - $F$ グラフ	
<b>第 9 章 完全な熱力学関数としての <math>U</math> と <math>F</math></b>	<b>173</b>	11.3 Clayperon の式	218
9.1 完全な熱力学関数	173	11.4 磁性体の相転移	221
9.1.1 ここまで使った「変数」		<b>付録 A 熱力学で使う数学</b>	<b>223</b>
9.1.2 $U(T; V)$ は完全な熱力学関数ではない		A.1 偏微分と全微分	223
9.2 完全な熱力学関数としての $U[S, V]$	178	A.1.1 常微分の復習	
9.3 $U - TS$ の物理的意味	180	A.1.2 偏微分の計算	
9.4 Maxwell の関係式	182	A.1.3 全微分と積分可能条件	
9.5 エネルギー方程式	184	A.1.4 積分因子・積分分母	
9.6 変数としての $N$ と化学ポテンシャル	186	A.1.5 積分分母が見つかる条件	
9.6.1 熱力学関数を $N$ で微分する		A.2 偏微分の相互関係	233
9.6.2 Euler の関係式と化学ポテンシャル		A.3 多変数関数の変数変換	234
9.7 平衡の条件と変分原理	190	A.4 ヤコビアン	236
9.8 章末演習問題	194	<b>付録 B 練習問題のヒントと解答</b>	<b>239</b>
<b>第 10 章 いろいろな熱力学関数</b>	<b>195</b>	<b>付録 C 章末演習問題のヒントと解答</b>	<b>255</b>
10.1 残った独立変数の組み合わせ	195	<b>索 引</b>	<b>272</b>
10.2 エンタルピー	196		
10.2.1 エンタルピーの物理的意味			

## 第 1 章

# はじめに

最初に「熱力学」とはどんな学問なのか、を見ておこう。

### 1.1 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。

初等力学の学習と教授においては、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、という経験は力学を勉強したときに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も広げていく。

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ある。

仕事が行われる操作を  $\left\{ \begin{array}{l} \text{周囲と熱をやり取りしない断熱操作} \\ \text{周囲と熱をやり取りする等温操作} \end{array} \right.$  という二

種類<sup>†1</sup>にわけると、それぞれの操作においてそれぞれの「仕事」が定義されるのだが、この二種類の仕事を使って、 $\begin{cases} \text{内部エネルギー } U \\ \text{Helmholtz}^{\dagger 2} \text{ 自由エネルギー } F \end{cases}$  の二種類のエネルギーが定義される（のちにもっと増える）。

「断熱操作」の方は名前からして熱が関与しないように思えるが、この場合でも熱力学と通常の力学との間には大きな違いがある。その違いは「熱力学の断熱操作は（多くの場合）一方通行である」という点に現れる。そしてその「一方通行性」を表現するためにあらたな物理量が必要になる。その物理量こそが「エントロピー」<sup>†3</sup>なのである。

違う操作で定義されているため、 $U$  と  $F$  の変化量には差が生じる。本講義では、 $U$  と  $F$  の変化量の差から「熱  $Q$ 」を、さらに  $U$  と  $F$  の差を温度で割った量として「エントロピー  $S$ 」を定義していく<sup>†4</sup>ことになる。

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アプローチの仕方である。

「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、以下で「そもそもなんで熱力学は難しいと言われるのだろうか？」ということを考えていこう。

## 1.2 熱力学は何が難しい？

### 1.2.1 熱って何？

#### 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ると、答は以

<sup>†1</sup> これらの操作の詳細は後の章でじっくりと考える。

<sup>†2</sup> Hermann Ludwig Ferdinand von Helmholtz（カタカナ表記は「ヘルムホルツ」）は、19世紀の物理学者。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>†3</sup> 熱力学をまだ勉強していないがなんとなく知っているという人はこの「エントロピー」という言葉を非常に神秘的なものとする傾向がある。実際にはどうなのかは本講義の中で理解して欲しい。

<sup>†4</sup> このあたりは「熱力学～現代的視点から」（田崎晴明）の流儀に従っている。

下のようないろいろな答えが返ってくるだろう。

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

(↑には、間違っているものも入っているので注意)

この答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。たとえば一番最初の「暖かかったり、冷たかったりを表すもの」というのは、むしろ「温度とは何か」に対する解答（それも、中途半端な解答）だろう。

注意すべきことは、

熱は状態量 (stock) なのか、変化量 = 流れ (flow) なのか。

という点が曖昧な、あるいはその点を間違っている説明が実に多いということである。状態量 (stock) は名前の通り、ある状態を決めるとそれで一つ決まる量である。流れ (flow) はある状態から別の状態への変化が起こったときに、その変化に対して一つ決まる量である。

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。
- まさつで熱が発生した。

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ものなのである。

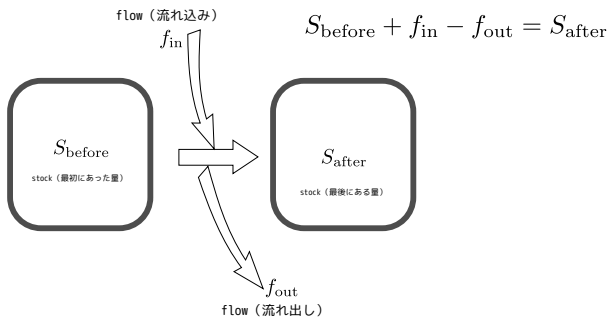
一方、上で挙げられた「熱って何？」の答えのうち、たとえば「分子の振動のエネルギー」は状態量 (stock) であることを表現した言葉なので正しくない。

物理量には 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>†5</sup>。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、非常に危険である。

### 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>†6</sup>



上の図は一般的なstockとflowの関係を示した。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>†7</sup>。

状態量（stock）は名前の通り、「ある状態」に対して定義されているもの。流れ（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

<sup>†5</sup> どちらにも属してないようなものももちろんある。

<sup>†6</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、あまり使われてない。

<sup>†7</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。

出たりその系に入ってきたりしたもの。「熱」は流れ (flow) として定義されているものである。

「熱」を「温度を上げるもの」と呼ぶのは間違っていない (ちゃんと flow であるという概念は入っている) が、説明はまだ不足している。まず (この後で厳密に定義するところの) 「熱」以外にも、温度を上げるものはある。

そしてもっと大事なことは物理量としてちゃんと定義されたものであるためには、「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ことになるのか」をちゃんと示す必要がある<sup>†8</sup>、ということだ。

たとえば

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るように接触させ、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  $0^{\circ}\text{C}$  の水に向けて移動した」と言う。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。中学理科では (熱容量)  $\times$  (温度差) で熱が計算できたことを覚えているだろう。

エネルギーという状態量 (stock) が移動するときの、その移動量 (flow) が熱である。ただし、エネルギーの移動量としては (先に表で示したように) 「仕事」もある。エネルギーの増減のうちどの部分が「仕事」によるもので、どの部分が「熱」によるものなのか、ということ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「眼には見えないエネルギー」が存在を仮定すること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 (記号は  $U$  を使う)。

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。温度に関係する stock としてのエネルギーという意味なら、「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。

この、何が状態量で何が移動量か? をしっかり認識しなくてはいけない、

<sup>†8</sup> たとえばエネルギーなら「100Jの仕事をするればエネルギーは100J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)。



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はある）。

### 1.2.2 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。

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ったりの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

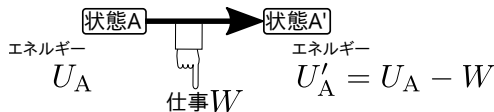
- 物体が持っているもの
- 仕事をする能力
- 物体の中にたまっていて、移動するもの

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、エネルギーとは

エネルギーの定義



のように「仕事をしたら、その仕事の分だけ減少する物理量<sup>†9</sup>」ということ

<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。

になる。この図こそがエネルギーの定義である<sup>†10</sup>。

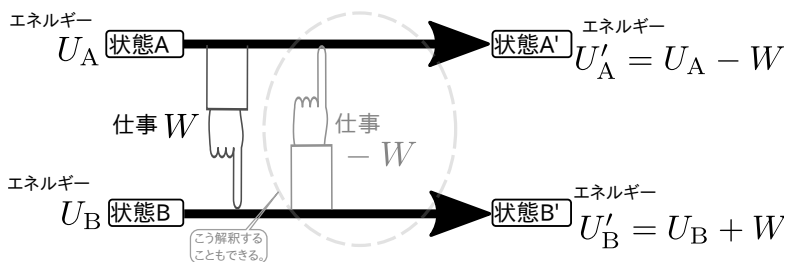
これを見て、「そんなにうまくいくの？」という疑問を感じる人もいるだろう。先人たちが自然を観察した上で、どのような量を定義したら自然をうまく理解できるかを考えた結果がこの仕事およびエネルギーの定義なのだ。

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。


その条件を述べていこう。すぐにわかる条件は「まず仕事ができること」である<sup>†11</sup>。さらにその仕事がある性質を持っていてはといけないが、それについては2.1.1項で考える。

→ p17

とりあえず、仕事がちんと定義できて、かつその仕事の下図に示すように、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>†12</sup>。



この結果、仕事をした方（系1）は $W$ だけエネルギーを失い、仕事をされた方（系2）はエネルギーが $W$ 増える。よって一方で $-W$ 、もう一方で $+W$ だけエネルギーが変化して、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

<sup>†10</sup> 以下、状態変化の間に系が $W$ の仕事をすることを  と表現する。

<sup>†11</sup> 物理を学ぶにおいてはそれぞれの物理量の「定義」をきっちり知ることがまず大事である。そこが曖昧なまま勉強を進めても実りがない。「定義を知る」ということはつまり「その量を計算する方法を知っている」ということである。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（これ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、何だったそうでしょ？）。

<sup>†12</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。

ある。

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ということである。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仮定の中で作り出した（あるいは、発明した）概念である<sup>†13</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計算されている（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「そうだった？」と思った人は力学の本を読み返しておこう。

物理を勉強するとき<sup>†14</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>†15</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、Helmholtz 自由エネルギーだのエントロピーなの、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。

さて、では力学の話に戻ろう。

#### 疑問

どうして「仕事」を使うのだろう？？

<sup>†13</sup> これは後で出てくるエントロピーだって同じだ。

<sup>†14</sup> いや、何を勉強しているときだってそうか。

<sup>†15</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。

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

考えている力が「保存力」と呼ばれるカテゴリーに属する場合、その力のする仕事の大きさは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。

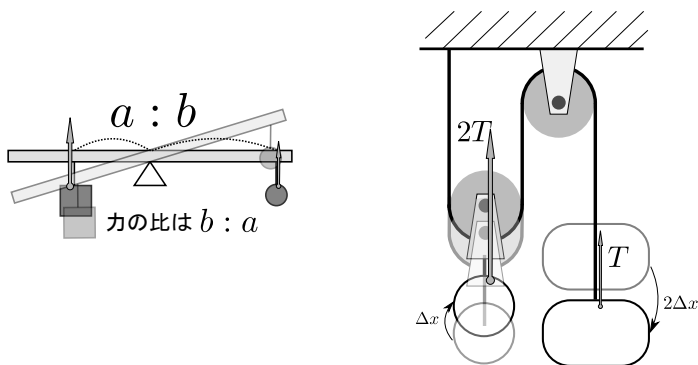
という力のカテゴリーが定義できるからである。力学で登場する重要な力の多く（重力、万有引力、バネの弾性力など）が「保存力」に分類される。もう一つの仕事に関係する力のカテゴリーが「束縛力」（こちらの例は垂直抗力）で、こちらは仕事を一切しない。

また、

### 仕事の原理

道具を使っても仕事の量は変わらない。

ということが言えることも、仕事が便利な物理量である理由である。

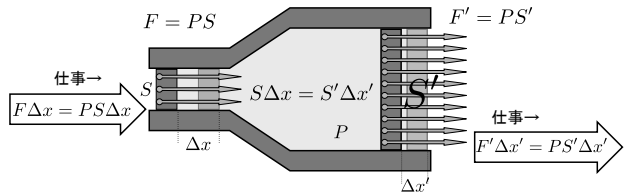


たとえばテコや動滑車などの道具を使うと、力を増幅することはできる。しかし、仕事は「道具による増幅」ができない。だからこそエネルギーを考えるときは力学の主役は「仕事」になる。

道具を使って力の大きさを変える例は上の図のようなものがある。シー

ソーでも動滑車でも、移動距離に反比例して力が変わるので、(力) × (移動距離) の積である仕事は変化しない。

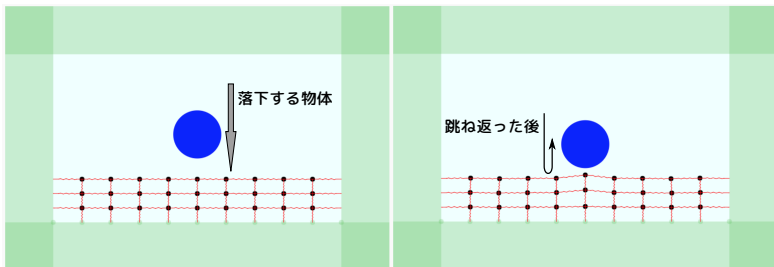
右の図の面積が  
違うピストンの場  
合も同じで、この場  
合中の気体の圧力  
は変化しない。そ



のため面積が増えれば (力) = (圧力) × (面積) は大きくなるが、そのときは移動距離がちょうどそれに反比例して減り、積である仕事は変わらない。この仕事は体積変化を  $\Delta V$  と書くと  $P\Delta V$  と表現することができることに注意しよう。

### 1.3 分子運動のエネルギーの移動としての「熱」

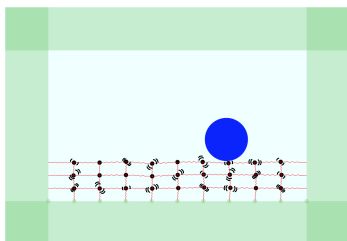
と、ここまでいかにも当然のように「エネルギーは保存する」という話をしてきたが、実は実際に見られる物理現象を見てみると、エネルギーが保存するようにはちっとも見えない。たとえば物体を落下させると床にあたり跳ね返るが、けっして元の高さまで戻ってこない (位置エネルギー  $mgh$  がどこかへ行ってしまった)。



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「食われた」と思えば  $mgh$  がどこに行っただかが説明できる。

上の図の右で、分子にみたてたバネ振子の集団が振動を始めていることに注意しよう。バネ振子の振動はどんどん大きくなり、右図のようにエネルギーが物体からバネ振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。ところが、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」為である（いわば「カンニング」だ）。どちらの場合も「分子を見る眼」があれば「エネルギーは散逸する（広範囲に広がっていく）だけでなくってはいない」ということがわかる。しかし、分子などというもの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という「隠れたエネルギー」の存在を仮定して成り立つものではない。

## 1.4 熱力学の考え方

では熱力学の考え方はどういうものか？—真面目に計算するならば、コップ一杯の水の物理を考えるだけでもアボガドロ数 ( $6 \times 10^{23}$ ) 個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。分子のようなミクロな「細かいこと」を考えるのではなく、マクロな「目に見える現象」だけを追いかけて物理をしよう、というものである<sup>†16</sup>。

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「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。力学におけるエネルギーの概念をもう一度思い出しておこう。まず仕事を定義し、仕事によってその分だけ増減する量として「エネルギー」を定義した。熱力学

<sup>†16</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。

でも同様の手順を持って「エネルギー」を定義するのだが、そのエネルギーの定義の仕方には工夫すべき点がある。

というのは「エネルギーのような量」の定義を二通り（あとでもっと増える）用意する必要がある。まず一つめとして、

—— 内部エネルギー  $U$  の定義 ——

周りとの熱のやりとりを断った（断熱材で周りを覆った）状態で物体（多くの場合気体）に仕事をさせ、その時の仕事によって変化する量

を、もう一つの「エネルギーのような量」として

—— Helmholtz 自由エネルギー  $F$  の定義 ——

周りを熱浴（一定温度に保たれた物体）で覆った状態で気体などに仕事をさせたとき、その仕事（実は「最大仕事」）によって変化する量

を定義する。これはもちろん、上の内部エネルギー  $U$  とは違うものになる（環境と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、それに対応するエネルギーも変わる）。こちらは「Helmholtz 自由エネルギー  $F$ 」と呼ぶ<sup>†17</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。

詳しい説明はあとでじっくりやるので、そこは楽しみにしておいて欲しい。仕事は、ピストンにかかる力という「測れるもの」と、移動距離という「目に見えるもの」で定義される。そのように「操作で定義される量」から「熱」という得体の知れない量を導くに至る…というのがこの後行いたいことである。

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注意しなくてはいけない。我々は温度をいわゆる「温度計」で測る<sup>†18</sup>。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、

<sup>†17</sup> 実はこの「仕事」を定義する時にも、どう行か（すばやく行かゆっくり行か）によって仕事が変わってくるので、「最大仕事」というものを考えなくてはならないのだが、これについては後でじっくり説明しよう。

<sup>†18</sup> 困ったことに今時の温度計は「どうやって温度を測っているのか」がわかりにくい形をしていることが多い。

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。

次の章でまず力学を復習しよう。と同時に、熱力学で特に重要となる「Legendre 変換」<sup>†19</sup> という操作の物理的イメージを力学の例で確認しておいてから、熱力学に入ろうと思う。「力学は大丈夫」という人は次の章を飛ばしてもかまわない。

## 1.5 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。

解答 → p259 へ

### ★【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している電子は、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。

解答 → p259 へ

---

<sup>†19</sup> Adrien-Marie Legendre (カタカナ表記は「ルジャンドル」) は、フランスの数学者。Legendre 変換の他、Legendre 多項式などにも名を残す。



## 第 2 章

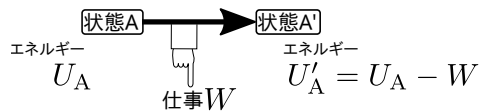
# 熱力学への準備としての力学

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。

### 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。エネ  
ルギーは状態量 (stock) の一



種であるが、(エネルギーに限らず一般的に) 状態量が状態量であるためには条件が必要である。後でエネルギー以外の状態量を定義していくので、ここでその条件をちゃんと確認しておこう。

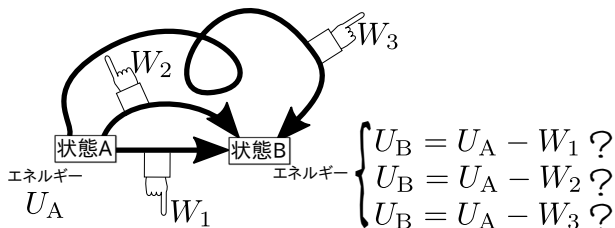
#### 状態量であるための条件

ある状態から別の状態へ変化させるときにその状態量の変化は途中経過によらず、始状態と終状態だけで決まる。

が成り立っていないとその量は状態量とは呼べない。

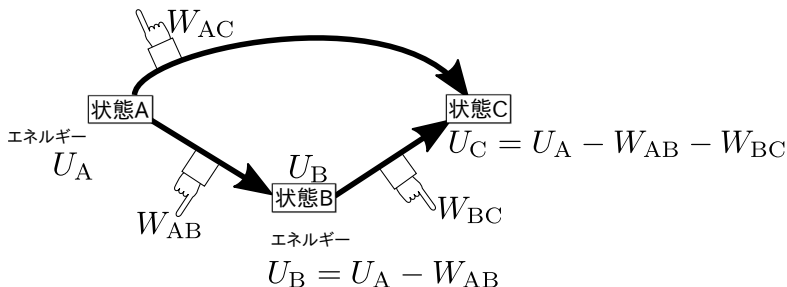
エネルギーの場合で、次の図のように「状態A」から「状態B」へと変化させる方法が複数個ある場合を考えよう。

<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2-5】を見よ。



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。初等力学では、仕事途中の経過によらない場合、その系の出す力を「保存力」と呼ぶ。保存力ならば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）。

なお、上の条件が満たされていてエネルギーがちゃんと定義できる場合だったならば、



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。質点の位置が微小変位したときの微小な仕事を以下のように定義する。

#### 微小変位による仕事の定義

質点が力  $\vec{F}$  を他の物体に及ぼしつつ、微小変位  $d\vec{x}$  だけ移動したとすると、その質点は  $\vec{F} \cdot d\vec{x}$  だけの仕事をする。

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。

仕事を定義したのち、以下のようにして系のエネルギーを定義する。

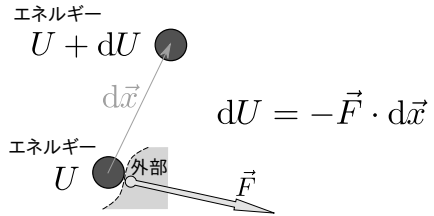
—— 微小変位を使ったエネルギーの定義 ——

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

$$dU = -\vec{F} \cdot d\vec{x} = -F_x dx - F_y dy - F_z dz \quad (2.1)$$

のような微小変化を起こす物理量  $U$  が定義できたとき、系の持つエネルギーは  $U$  である。

図に示すと右のようになる。この図では移動は図の下から上へと起こっているとした。そのため、下での位置エネルギーが  $U$  ならば上での位置エネルギーは  $U + dU$  である（この場合仕事をした分エネルギーが「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>†2</sup>）。



【補足】 ++++++

(2.1) の左辺は偏微分記号を使えば  $dU = \frac{\partial U}{\partial x} dx + \frac{\partial U}{\partial y} dy + \frac{\partial U}{\partial z} dz$  と書くことができるので、

$$\frac{\partial U}{\partial x} dx + \frac{\partial U}{\partial y} dy + \frac{\partial U}{\partial z} dz = -F_x dx - F_y dy - F_z dz \quad (2.2)$$

と表すこともできる。  $dx, dy, dz$  の前の係数を比較すると

$$\frac{\partial U}{\partial x} = -F_x, \quad \frac{\partial U}{\partial y} = -F_y, \quad \frac{\partial U}{\partial z} = -F_z \quad (2.3)$$

という三つの式ができる。

式 (2.2) は

$$\underbrace{\frac{\partial U}{\partial x} \vec{e}_x + \frac{\partial U}{\partial y} \vec{e}_y + \frac{\partial U}{\partial z} \vec{e}_z}_{\text{grad } U} = -F_x \vec{e}_x - F_y \vec{e}_y - F_z \vec{e}_z \quad (2.4)$$

というベクトルの式の両辺と  $d\vec{x} = dx \vec{e}_x + dy \vec{e}_y + dz \vec{e}_z$  と内積を取ったもの、と考えることもできる。つまり、

$$dU = -\vec{F} \cdot d\vec{x} \quad \leftarrow (\text{同じことの別の表現}) \rightarrow \vec{F} = -\text{grad } U \quad (2.5)$$

<sup>†2</sup> よくある間違いは「減っているから」と上でのエネルギーを  $U - dU$  にしてしまうことだが、それは大きなお世話である。

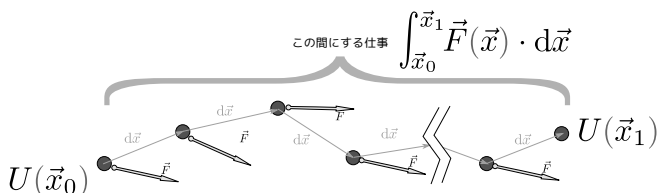
と言える。

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」という情報を読取るようにしよう。

+++++ 【補足終わり】

上の定義ではエネルギーは  $dU = -\vec{F} \cdot d\vec{x}$  という「微分形」で表現されていたが、積分形で表現するなら以下のようになる。

#### 積分形のエネルギーの定義



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

$$U(\vec{x}_1) - U(\vec{x}_0) = - \int_{\vec{x}_0}^{\vec{x}_1} \vec{F}(\vec{x}) \cdot d\vec{x} \quad (2.6)$$

で表される物理量が位置エネルギー  $U(\vec{x})$  である。

微分形の式(2.5)と積分形の式(2.6)の示す物理的内容は同じである。

→ p19

もちろん上のようにして定義できるのは、19ページに書いた「エネルギーが定義できるための条件」が満たされている場合に限る。

### 2.1.2 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）で考えると、 $z$  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。この場合の位置エネルギーは  $U(z) = mgz$  で

ある<sup>†3</sup>。こうしておけば、

$$\vec{F} = -\text{grad}(mgz) = -\vec{e}_z \frac{\partial}{\partial z}(mgz) = -mg\vec{e}_z \quad (2.7)$$

となり、確かにエネルギーの grad にマイナス符号をつけたものが力となる。

または、

$$dU = mg dz = - \underbrace{(-mg)}_{F_z} dz \quad (2.8)$$

となるから、エネルギーの全微分は（力）×（座標の微分）にマイナスをつけたものになる、と言ってもよい。

### 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

$$U(x, y, z) = \frac{1}{2}k(x^2 + y^2 + z^2) \quad (2.9)$$

である。これによって発生する力を求めるには、これの全微分

$$dU = k(x dx + y dy + z dz) \quad (2.10)$$

を考えて

$$F_x = -kx, \quad F_y = -ky, \quad F_z = -kz \quad (2.11)$$

を読み取って、

$$\vec{F} = -kx\vec{e}_x - ky\vec{e}_y - kz\vec{e}_z \quad (2.12)$$

となる。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  $M$  の物体（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  $G$  とした）。その微分は

<sup>†3</sup> この場合の  $U$  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。

$$dU = \frac{GMm}{r^2} dr = \frac{GMm \overbrace{(x dx + y dy + z dz)}^{r dr}}{\underbrace{(x^2 + y^2 + z^2)^{\frac{3}{2}}}_{r^3}} \quad (2.13)$$

となり<sup>†4</sup>、力は極座標なら  $\vec{F} = -\frac{GMm}{r^2} \vec{e}_r$  ( $r$  方向に  $-\frac{GMm}{r^2}$ )、直交座標なら

$$\vec{F} = -\frac{GMmx}{(x^2 + y^2 + z^2)^{\frac{3}{2}}} \vec{e}_x - \frac{GMmy}{(x^2 + y^2 + z^2)^{\frac{3}{2}}} \vec{e}_y - \frac{GMmz}{(x^2 + y^2 + z^2)^{\frac{3}{2}}} \vec{e}_z \quad (2.14)$$

であることがわかる。

## 2.2 力が保存力である条件

場所に依存する力  $\vec{F}(\vec{x})$  がそれに対応する位置エネルギー  $U(\vec{x})$  を持っている (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) とき、この力は保存力となるが、保存力となるためにはこの  $-\vec{F}(\vec{x}) \cdot d\vec{x}$  という量が  $dU$  と書ける条件を満たしていなくてはいけない。それは「積分可能条件」と呼ばれていて、  
→ p229

$$\left( \frac{\partial F_x(x, y, z)}{\partial y} \right)_{x, z} - \left( \frac{\partial F_y(x, y, z)}{\partial x} \right)_{y, z} = 0 \quad (2.15)$$

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

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

のように書くことができる。  $F_x = -\frac{\partial U}{\partial x}, F_y = -\frac{\partial U}{\partial y}, F_z = -\frac{\partial U}{\partial z}$  なら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.1.3項を見よ)。  
→ p228

<sup>†4</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)、

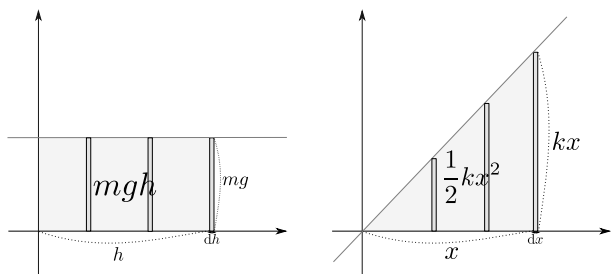


うな一般化座標でも正しくなるように書けば

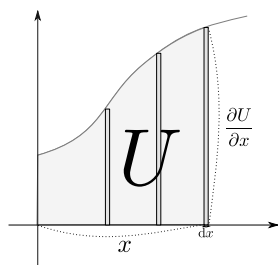
$$(\text{仕事}) = (\text{一般化力}) \times (\text{一般化座標の変化}) \quad (2.21)$$

である。つまり、 $x$ がいわゆる普通の座標でない場合でも、係数  $\left(\frac{\partial U(x, y, z)}{\partial x}\right)_{y, z}$  は「 $x$ を  $dx$  変化させるのに必要な一般化力」<sup>†6</sup>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。もし  $x$ が角度変数ならその場合の「一般力」は「力」ではなく「トルク（力のモーメント）」となる<sup>†7</sup>。また、この後、何度も出てくる仕事は（圧力）×（体積変化）であり、この場合一般化座標は体積、一般化力に対応するものは圧力となる<sup>†8</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  $U = \frac{1}{2}kx^2$  を図で示すと、次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  $\square$  のように示した。この長方形の面積が  $dU$  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、微分という計算からもわかる）。



一般的な場合を右に示したが、縦軸の  $\frac{\partial U}{\partial x}$  は上で述べた「一般力」である。 $U$  が面積になるような二次元領域の縦横が一般化座標座標と一般力に

<sup>†6</sup> より厳密に述べるならば「 $y, z$ を変化させずに  $x$ を  $dx$  変化させるのに必要な一般化力」となる。

<sup>†7</sup> （トルク）×（角度）で仕事になる。

<sup>†8</sup> 面積変化に対する一般化力は表面張力になる。



なる。このような二つの変数を「共役な変数」という呼び方をする。解析力学では正準変換によって座標と運動量という「共役な変数」のペアが入れ替わるといふ変換ができた。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。

→ p40

### 2.3.2 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

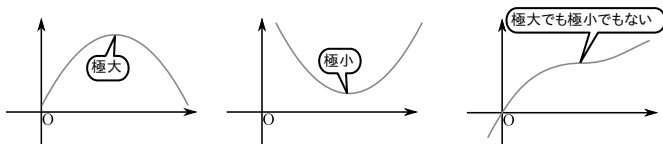
$$\vec{F}(\vec{x}) = -\vec{\nabla} \left( \sum_i U_i(\vec{x}) \right) \quad \text{または} \quad d \left( \sum_i U_i(\vec{x}) \right) = -\vec{F}(\vec{x}) \cdot d\vec{x} \quad (2.22)$$

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、

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

となる<sup>†9</sup>。つまり、位置エネルギーの和  $\sum_i U_i(\vec{x})$  の微分が0であるということからつりあいの位置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、

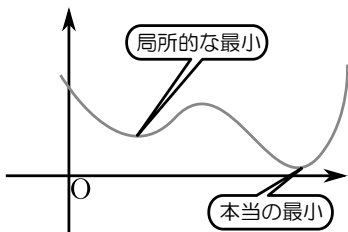


のようないろいろなケースが有り得る（ここでは1変数で考えているが、多変数の場合「 $x$ 方向は極大だが $y$ 方向には極小」というようなこともある）。極大・極小のどれになっているかを指定せず、単に微小変化量が0になっている状況は「停留」している、と言う。

極小になっている時は「安定」、極大になっている時は「不安定」と表現することも多い。極大の場所は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ので「不安定」だというわけである。

<sup>†9</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。

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、極小ではあるが最小ではない。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のかどうかは個々に調べる必要がある。



位置エネルギー  $U$  の微小変化が 0 になる点を探してつりあい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、一般的に「変分原理」と呼ばれる。「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。変分を行ったときにある量（位置エネルギーに対応する量）の変化の 1 次部分が 0 になることから「つりあい点」を求めるというのが「変分原理」である。以下で力学の例で変分原理の練習をしてみよう。

### 2.3.3 例：糸と滑車

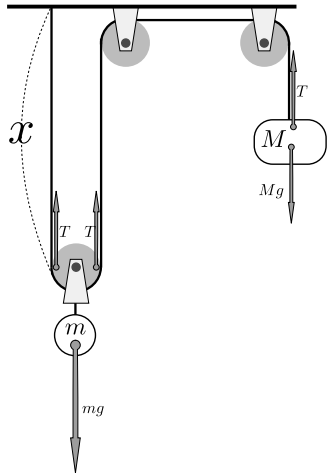
#### 動滑車と質点

図のように、天井から掛けた糸、動滑車と定滑車（この滑車や糸の質量は無視できるものとする）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つりあいの式を使って考えるとすれば、糸の張力を  $T$  として図に描いたような力が働くと考えれば、つりあいの式は

$$2T = mg \quad (2.24)$$

$$T = Mg \quad (2.25)$$



となり（質量  $m$  のおもりは 2 本の糸で吊るされているから、張力  $T$  も二つ勘定することに注意）、 $2M = m$  ならつりあうということがわかる。

これを位置エネルギーの変分原理から考えてみよう。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  $\ell$

とすると、天井から質量  $M$  の物体までの距離は  $\ell - 2x$  となる<sup>†10</sup>。よって、

$$U = -mgx - Mg(\ell - 2x) \quad (2.26)$$

となる<sup>†11</sup>。この式の両辺を微分<sup>†12</sup>

$$dU = -mg dx - Mg(-2 dx) = (-m + 2M)g dx \quad (2.27)$$

が 0 となるべきだから、やはり  $m = 2M$  がつりあいの条件となる。

【補足】 ++++++ 同じことを、(2.26) を  $x$  で微分して 0 と置いて

$$\frac{dU}{dx} = -mg + 2Mg = 0 \quad (2.28)$$

とすることで求めることも、もちろんできる。

++++++ 【補足終わり】

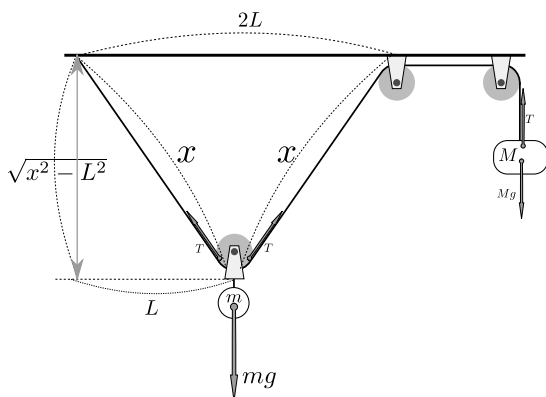
この問題の場合、変分原理を使っても使わなくても難しさはそう変わらないだろう（変分原理では張力  $T$  を導入する必要がない分だけ、楽）。

### 斜めの動滑車

次に少し状況を変えて、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定滑車が  $2L$  だけ離れているものとする（ $L=0$  にすると先の問題に戻る）。

今度はエネルギーの変

分原理の方から考えてみよう。やはり滑車の大きさを無視して考えると、質



<sup>†10</sup> 滑車の大きさは小さいとして（図では結構大きい）が無視して考える。もっとも、滑車の大きさを考慮することによるずれは  $U$  に定数を付け加えるだけの変化しかもたらないので、本質的な結果は変わらない。気になる人は実際にやってみること。

<sup>†11</sup> 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になる。

<sup>†12</sup>  $\ell$  は定数（変化しない）なのだから、微分すれば 0 である。

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  $\ell - 2x$  だけ低い位置にいるから、

$$U = -mg\sqrt{x^2 - L^2} - Mg(\ell - 2x) \quad (2.29)$$

（第2項は  $+2Mgx$  にしてもよい）であり、両辺を微分する<sup>†13</sup>と

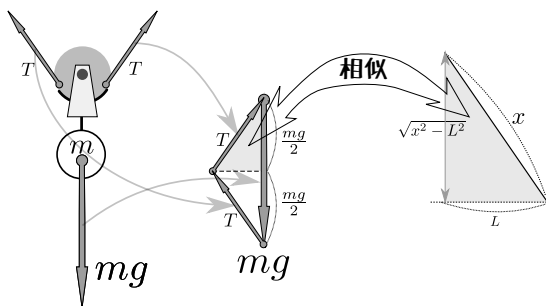
$$dU = -mg \times \frac{x}{\sqrt{x^2 - L^2}} dx + 2Mg dx \quad (2.30)$$

となるから、 $dU = 0$  は

$$2M = m \frac{x}{\sqrt{x^2 - L^2}} \quad (2.31)$$

を意味する。

同じ問題を力のつりあいから考えてみることにする。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、さっき考えた「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

$$\frac{mg}{2} : T = \sqrt{x^2 - L^2} : x \quad (2.32)$$

がわかる<sup>†14</sup>。さらに  $T = Mg$  であるから

$$Mg\sqrt{x^2 - L^2} = \frac{mg}{2} x \quad (2.33)$$

という式が出る。この式は (2.31) と同じ式となる。張力  $T$  を考えたりその方向を考えなくてはいけない分だけ、力のつりあいで考える方がややこしくなっている。

<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 ( $f(x) \rightarrow f'(x)$ ) という意味にも、「微小変化を考える」という意味 ( $f(x) \rightarrow df(x)$ ) にも使う。ここで使っている「微分する」は「微小変化を考える」の方。よって  $U$  を微分すると  $dU$ 、 $-Mg(\ell - 2x)$  を微分すると  $2Mg dx$  となる。

<sup>†14</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。

ここで、 $M$  という質点が眼に見えないブラックボックスの中に入っていたとしよう。「ブラックボックスの中にある何かが  $T = Mg$  の力でこの糸を引っ張っている」ということだけはわかっていたとする。この場合でもつりあいの式  $2T \frac{\sqrt{x^2 - L^2}}{x} = mg$  は成立するし、エネルギーの式は、 $Mg = T$  とした

$$U = -mg\sqrt{x^2 - L^2} + 2Tx \quad (2.34)$$

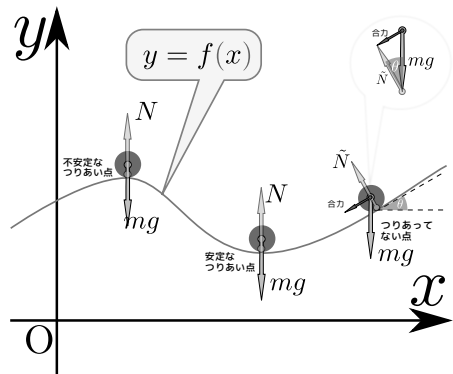
(定数項も落としてある) を使えばつりあいの式が出る。

【補足】 ++++++  
 $x$  は今の場合、「 $x$  座標」ではない。質量  $m$  の物体の位置も単純に  $x$  では表現できないのもちろんのことだが、質量  $M$  の物体の位置は「天井から  $\ell - 2x$  低い場所」であって、 $x$  は「2倍して  $\ell$  から引く」という操作をして始めて位置を表現できる変数なのだ。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。(2.30)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。

++++++ 【補足終わり】

### 2.3.4 曲線に乗った小球

摩擦のない曲線の上に乗った小球<sup>†15</sup>の静力学という、簡単な場合を考えよう。この曲線のいわば「平坦」な場所では、重力  $mg$  と垂直抗力  $N$  がつりあって(合力が0となって)、小球は静止する。「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。



合力の大きさを、図を描いて考えてみよう。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。

<sup>†15</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。

図から見ても、 $\theta = 0$  が成り立つときが「つりあい点」なのは確かである。

曲線を  $y = f(x)$  とするとき、この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

$$\frac{dU(x)}{dx} = mgf'(x) = 0 \quad (2.35)$$

である。この場合の水平方向に働く力は  $F = -\frac{dU}{dx}$ 、すなわち「 $U(x)$  の傾きが0であること」がつりあいの条件である。別の書き方をすると、

$$dU = mgf'(x) dx \quad (2.36)$$

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である。

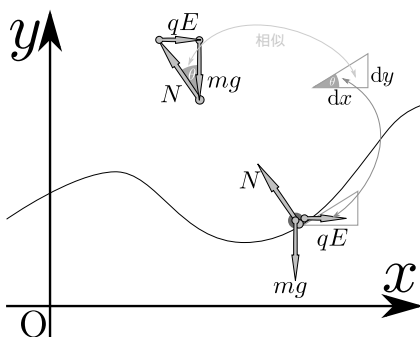
実はつりあっている条件  $\frac{dU}{dx} = 0$  だけでは「安定なつりあい点」か「不安

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。物理的に実現する場所としては「安定なつりあい点」だけを考えればよい。

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合わせて、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

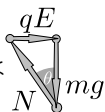


$$qE = mg \tan \theta \quad (2.37)$$

がわかる。 $\tan \theta = f'(x)$  だから

$$mgf'(x) = qE \quad (2.38)$$

という式がつりあいの式となることがわかる。クーロン力  $qE$  が働かないときなら  $f'(x) = 0$  (つまり傾きが0) というのがつりあいの式だが、この場合はグラフの傾きが  $\frac{qE}{mg}$  のときがつりあいとなるというのが上の式の意味である。



この場合のつりあいの式は  $N = mg + qE$  のような図を描いてベクトルの和を考えなくてはいけない分だけ複雑になっているが、変分原理を使って表現すると意外なほど簡単になる。というのは

$$U_{\text{全}}(x) = \underbrace{mgf(x)}_{U(x)} + \underbrace{-qEx}_{qV(x)} \quad (2.39)$$

傾き  $-qE$  の関数

という関数の停留条件 ( $x$  で微分して 0) がまさに (2.38) である。  
→ p30

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  $\frac{dU_{\text{全}}(x)}{dx} = 0$  から自動的につりあいの式が出てくる。(2.39) に示したように、 $U(x)$  に傾きが  $-qE$  になる関数を足した関数  $U_{\text{全}}(x)$  の傾きが 0 になる (つまり平衡になる) のは  $U(x)$  の傾きが  $qE$  になるときである、ということ  $-qEx$  が足される意味と考えてもよい。

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な計算になる。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 (成分というものがない分) 楽になっていると考えることもできる。

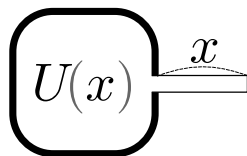
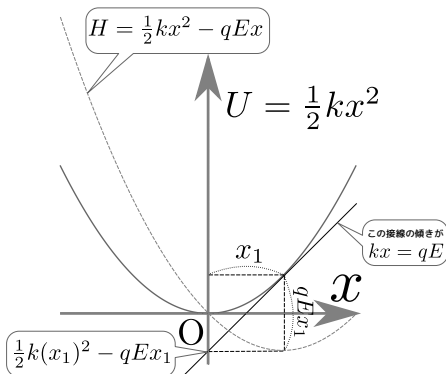
次に、バネにつながれた質点を考えてみよう (重力はないことにする)。このときはバネの位置エネルギーが  $U(x) = \frac{1}{2}kx^2$  であるから、

$$U_{\text{全}}(x) = \frac{1}{2}kx^2 - qEx \quad (2.40)$$

となる。電場が 0 なら  $x = 0$  がつりあい点だが、そうでないならつりあい点は  $kx - qE = 0$  から決まる  $x = \frac{qE}{k}$  である。

ここで  $U \rightarrow U_{\text{全}}$  への「変換」で行っていることは、  
 「電場のエネルギーを足した」と考えてもよいし、グラフに示したように  
 「接線を引いて切片を計算した」と考えてもよい。

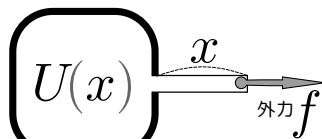
以上を一般的な「エネルギー  $U(x)$  を持つ系」のつりあいを求める式の出し方として図に表すと以下ようになる。



$U(x)$  の停留点

$$\frac{\partial U(x)}{\partial x} = 0$$

がつりあいの位置



$U(x) - fx$  の停留点

$$\frac{\partial (U(x) - fx)}{\partial x} = 0$$

すなわち  $\frac{\partial U(x)}{\partial x} = f$  がつりあいの位置

系が  $U(x)$  という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。外力がないならば、 $\frac{\partial U(x)}{\partial x}$  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。

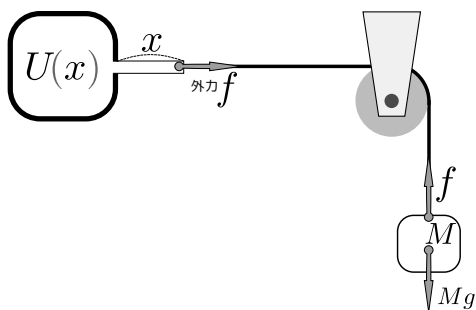
上の例の場合、 $U(x)$  が弾性力の位置エネルギーで、外力は電場による力  $qE$  である。変分すべき「エネルギー」が  $U(x)$  ではなく  $U(x) - fx$  になることで、「外力  $f$ 」の存在が式に導入されているわけである。

いわば、 $U(x) - fx$  は「外力を発生させるメカニズムの持つエネルギー」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、右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  $f$  が外力となる。この仕掛けのおかげで外力は  $f = Mg$  という一定値に保たれる。



このメカニズム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」ということを考えると、 $-Mgx$ 、つまり  $-fx$  である。 $U(x) - fx$  は、

$$\underbrace{U(x)}_{\text{系のエネルギー}} \quad \underbrace{-Mgx}_{\text{おもりの位置エネルギー}} \quad (2.41)$$

という解釈ができる<sup>†16</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  $\frac{\partial U(x)}{\partial x} = f$  ではなく

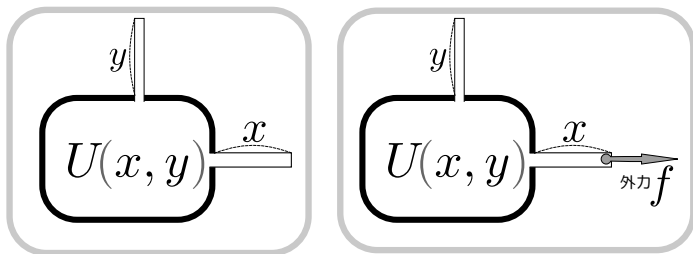
$$-\frac{\partial U(x)}{\partial x} = f \text{ になる。外力が押す場合でも引く場合でも、}$$

$$U(x) - \frac{\partial U(x)}{\partial x} \quad (2.42)$$

という形にまとめることができる。この変換  $U(x) \rightarrow U(x) - \frac{\partial U(x)}{\partial x} x$  は数学的には「Legendre 変換」と呼ばれる手続きになっている (2.5 節で詳しく説明する)。Legendre 変換などと言われると不思議な数学的手続きをしているように思われるが、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エネルギーを考えると、『外部のエネルギー』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。

<sup>†16</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、とにかく外力  $f$  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。

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。下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ができる（よってエネルギーは  $x, y$  の二変数関数になる）場合、外力が働いている場合とそうでない場合で、「 $y$  を変化させるのにことによる影響」が違う、ということはわかるだろう。

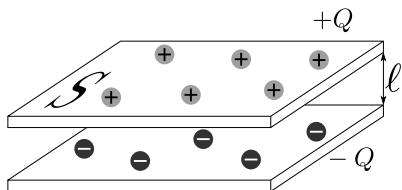


このような場合の具体例として、次の節でコンデンサを考えよう。

## 2.4 例：コンデンサの電荷

### 2.4.1 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、間に誘電率  $\varepsilon$  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 → p24

$$dU(Q, \ell) = \frac{Q\ell}{\varepsilon S} dQ + \frac{Q^2}{2\varepsilon S} d\ell \quad (2.43)$$

となる（ここでは  $\varepsilon$  と  $S$  は定数とした）。

【補足】 ++++++  
 具体的な全微分を計算するには、変化後と変化前の差である

$$\frac{(Q + dQ)^2(\ell + d\ell)}{2\epsilon S} - \frac{Q^2\ell}{2\epsilon S} \quad (2.44)$$

を微小量の1次のオーダーまでを計算してもよいし、以下のように「 $U$ の偏微分の計算」を変数の数だけ繰り返してもよい。すなわち

$$U(Q, \ell) \text{ を } \left\{ \begin{array}{l} Q \text{ で偏微分すると } \left( \frac{\partial U}{\partial Q} \right)_\ell = \frac{Q\ell}{\epsilon S} \\ \ell \text{ で偏微分すると } \left( \frac{\partial U}{\partial \ell} \right)_Q = \frac{Q^2}{2\epsilon S} \end{array} \right. \quad \text{より}$$

$$dU = \frac{\partial U}{\partial Q} dQ + \frac{\partial U}{\partial \ell} d\ell = \frac{Q\ell}{\epsilon S} dQ + \frac{Q^2}{2\epsilon S} d\ell \quad (2.45)$$

と計算しても(2.43)が得られる。

→ p34

+++++ 【補足終わり】

第1項の  $dQ$  の係数  $\frac{Q\ell}{\epsilon S}$  ( $Q$  という一般

化座標に対する一般化力) は実は  $\frac{Q}{C} = V$

(コンデンサの極板間電位差) である。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、ということを示している。

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」

ということを示している。この係数力  $\frac{Q^2}{2\epsilon S}$

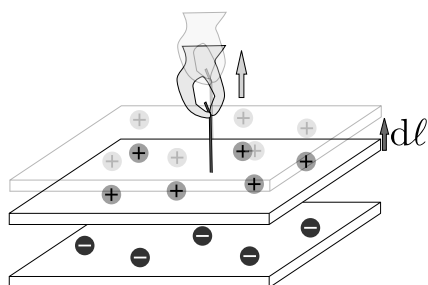
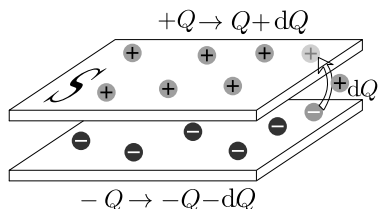
は  $\ell$  に対する一般化力であり、極板を離す

ときにこれだけの力が必要であること(つ

まりこの状態で  $F = \frac{Q^2}{2\epsilon S}$  の極板間引力が

働いていること) を示している。

どちらも物理的にはもっともな結果である。



### 練習問題

【問い2-2】  $S$  が定数ではなかったとすると(2.43)はどのように変わるか。そ

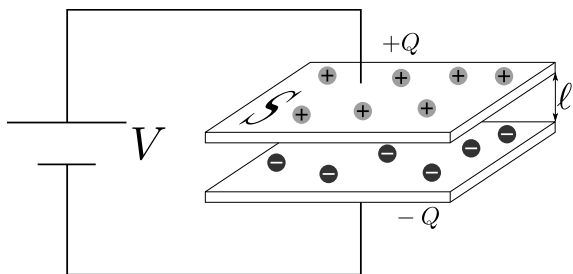
→ p34

の物理的意味は何か？

### 2.4.2 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。前節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>†17</sup>、 $V(Q, \ell)$  のように書いた。

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、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

$$U(V, \ell) = \frac{\epsilon S}{2\ell} V^2 \quad (2.46)$$

となる<sup>†18</sup>。 $U$  の全微分は

$$dU = \frac{\epsilon S}{\ell} V dV - \frac{\epsilon S}{2\ell^2} V^2 d\ell \quad (2.47)$$

となる。ここで  $d\ell$  の前の係数が負になっていることを「あれっ？」と思うだろうか？—前節の考え方に従い「 $d\ell$  の前の係数は極板間引力を示す」とする

<sup>†17</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制御変数でないかは、実験者によって決められる。

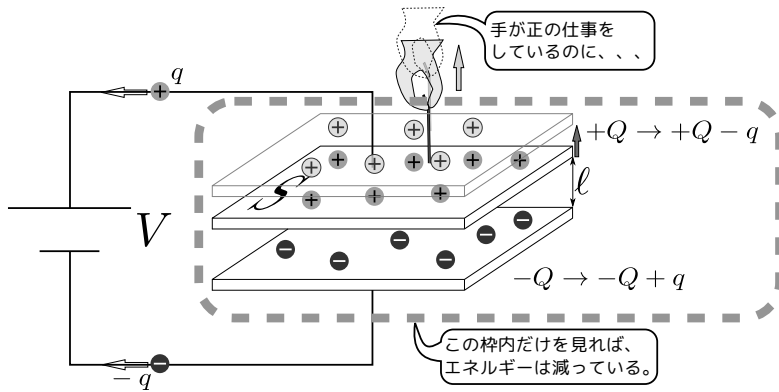
<sup>†18</sup>  $U(V, \ell)$  と  $U(Q, \ell)$  は「何を独立変数として表現しているか」が違うが、表している値は同じである。紛らわしいが、 $U(Q, \ell)$  に  $Q = V$  を代入すると  $U(V, \ell)$  になるのではないので注意。

ならば、これが負になったということは「極板間には斥力が働く」ということを主張していることになる—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。ということは、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。今の場合は $V$ 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(2.47)の第2項の  $d\ell$  の係数が負なのはそれで正しい。

→ p36

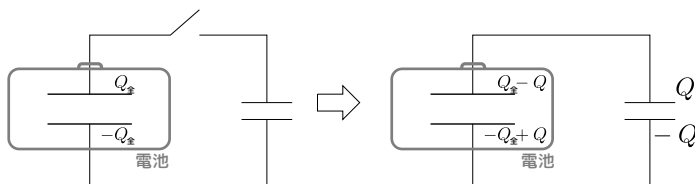


手が正の仕事をしているのにエネルギーが減ったとなると、どこかが間違っている。どこだろう???—上の図を見ながらじっくり考えてみよう（かなりヒントは与えてある）。

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！

前の2.4.1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  
 $\rightarrow$  p34  
 「 $U(V, \ell)$  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>†19</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>†20</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  $Q_{\text{全}} - Q$  に変わっている。よってこの（電池も含めた）系のエネルギーは

$$U_{\text{全}}(V, \ell) = U(V, \ell) + (Q_{\text{全}} - Q)V = \frac{\varepsilon S}{2\ell} V^2 + (Q_{\text{全}} - Q)V = -\frac{\varepsilon S}{2\ell} V^2 + Q_{\text{全}}V \quad (2.48)$$

になる（ $Q = \frac{\varepsilon S}{\ell} V$  を代入した<sup>†21</sup>）。

この  $U_{\text{全}}$  の全微分を求めると

$$\begin{aligned} dU_{\text{全}} &= \overbrace{-\frac{\varepsilon S}{2\ell} 2V dV}^{d(-\frac{\varepsilon S}{2\ell} V^2)} + \frac{\varepsilon S}{2\ell^2} d\ell + Q_{\text{全}} dV \\ &= \underbrace{\left(-\frac{\varepsilon S}{\ell} V + Q_{\text{全}}\right)}_{Q_{\text{全}} - Q} dV + \frac{\varepsilon S V^2}{2\ell^2} d\ell \end{aligned} \quad (2.49)$$

<sup>†19</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、現実にはそんなものはない。

<sup>†20</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>†21</sup> この計算手順は必須。今考えている  $U_{\text{全}}(V, \ell)$  は  $V$  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。

となって  $\left( d\left(\frac{1}{\ell}\right) = -\frac{1}{\ell^2} d\ell \right)$  に注意)、 $\ell$  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、実はその力の大きさは

$$\frac{\varepsilon S V^2}{2\ell^2} = \frac{Q^2}{2\varepsilon S} \quad (2.50)$$

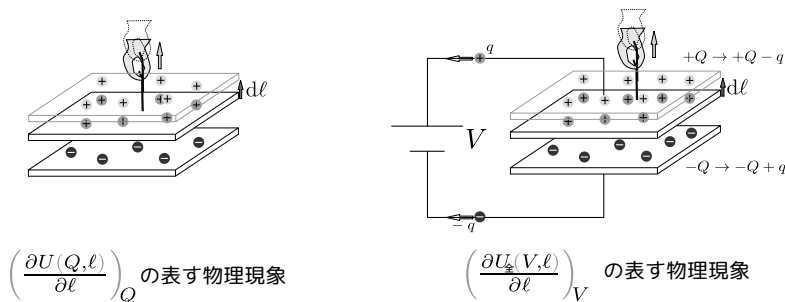
となって、電池がない場合と同じになる。そもそもこの力は「極板に溜まった電荷によるクーロン力に逆らうための力」だから、極板に溜まっている電荷が同じなら同じになることは、物理的にみて全く正しい。

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、

$$\left( \frac{\partial U(Q, \ell)}{\partial \ell} \right)_Q = \left( \frac{\partial U_{\text{全}}(V, \ell)}{\partial \ell} \right)_V \quad (2.51)$$

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、(2.51) の左辺と右辺の示す物理現象は違う。



しかし、(2.51) の左辺と右辺は「極板間の引力」<sup>†22</sup> という同じ物理量だから等式が成立するのは当然である。

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して  $V$  が制御される)。

<sup>†22</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)」ということになるが、それはつまり極板間の引力である。

「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」というのが前節の結果であるが、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が違う。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。

## 2.5 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）となんから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、状況に応じてエネルギーを変更しなければいけない。

ということである。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。ある物理量  $f(x, y)$  が表す物理現象を考えると、「独立変数を  $(x, y)$  から  $(p_x, y)$  に変えたい（ただし、 $p_x = \frac{\partial f(x)}{\partial x}$ ）」という状況がよくある。前節で行った  $Q \rightarrow V$  の変換も、 $V = \left( \frac{\partial U}{\partial Q} \right)_\ell$  と考えるとまさにこの状況であるし、この後もそういう変数の取り換えをしたくなることがよくある<sup>†23</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。そうならないように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>†23</sup>  $p_x \leftrightarrow x, V \leftrightarrow Q$  は、後で出てくる「共役な変数」のペアである。  
→ p174



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。

$f(x, y)$  という関数があるとしよう。この関数の偏微分係数  $p_x = \left( \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} \right)_y$

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>†24</sup>。

計算をやっていくうちに、 $x$  を変数にするよりも  $p_x$  を変数に使う方が扱い易いということが判明し、 $(x, y)$  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、 $Q$  じゃなく  $V$  を変数にしたいくなったときと同様である）。

しかし、単に  $p_x = \frac{\partial f(x, y)}{\partial x}$  を  $x = x(p_x, y)$  と変形して代入しただけの  $f((p_x, y), y)$  を使うことにすると、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、 $f(x(p_x, y), y)$  は  $f(x, y)$  が持っていなかった  $x(p_x, y)$  を通じての  $y$  依存性を持ってしまいうからである。



そこで、

$$\tilde{f}(p_x, y) = f(x(p_x, y), y) - x(p_x, y)p_x \quad (2.52)$$

で  $p_x, y$  の新しい関数を定義する。

上の式では  $x$  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  $x, y$  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）、

$$\tilde{f}(p_x(x, y), y) = f(x, y) - xp_x(x, y) \quad (2.53)$$

となる。しばしば (2.52) と (2.53) は省略形を使って

<sup>†24</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。

$$\tilde{f}(p_x, y) = f(x, y) - xp_x \quad (2.54)$$

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、(2.54)が(2.52)の意味なのか(2.53)の意味なのかわからなくなる。  
 $\rightarrow$  p41  $\rightarrow$  p41  
 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>†25</sup>。

(2.52)を  $p_x$  を一定にして  $y$  で微分すると、

$$\left( \frac{\partial \tilde{f}(p_x, y)}{\partial y} \right)_{p_x} = \left( \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} \right)_y \left( \frac{\partial x(p_x, y)}{\partial y} \right)_{p_x} + \left( \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} \right)_x - \left( \frac{\partial x(p_x, y)}{\partial y} \right)_{p_x} p_x \quad (2.55)$$

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

$$\left( \frac{\partial \tilde{f}(p_x, y)}{\partial y} \right)_{p_x} = \left( \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} \right)_x \quad (2.56)$$

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、(2.52)の両辺を  $y$  を一定にして  $p_x$  で偏微分すると、

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial \tilde{f}(p_x, y)}{\partial p_x} \right)_y &= \underbrace{\left( \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} \right)_y}_{p_x} \left( \frac{\partial x(p_x, y)}{\partial p_x} \right)_y - \left( \frac{\partial x(p_x, y)}{\partial p_x} \right)_y p_x - x(p_x, y) \\ &= -x(p_x, y) \end{aligned} \quad (2.57)$$

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、以下ようになる。

<sup>†25</sup> 慣れるといちいち書くのが億劫になるもので、(2.54)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。

	$f(x, y)$	$\tilde{f}(p_x, y)$
$x$ で微分	$\left(\frac{\partial f(x, y)}{\partial x}\right)_y = p_x(x, y)$	できない
$p_x$ で微分	できない	$\left(\frac{\partial \tilde{f}(p_x, y)}{\partial p_x}\right)_y = -x(p_x, y)$
$y$ 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

$$df(x, y) = \left(\frac{\partial f(x, y)}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f(x, y)}{\partial y}\right)_x dy \quad (2.58)$$

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

$$\begin{aligned} d\tilde{f} &= \overbrace{\frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy}^{df} - \overbrace{(dp_x x + p_x dx)}^{d(p_x x)} \\ &= \underbrace{\frac{\partial f}{\partial x} dx}_{p_x} + \frac{\partial f}{\partial y} dy - dp_x x - p_x dx \end{aligned} \quad (2.59)$$

となって、第1項  $\frac{\partial f}{\partial x} dx$  と第4項  $-p_x dx$  がちょうど消えて、

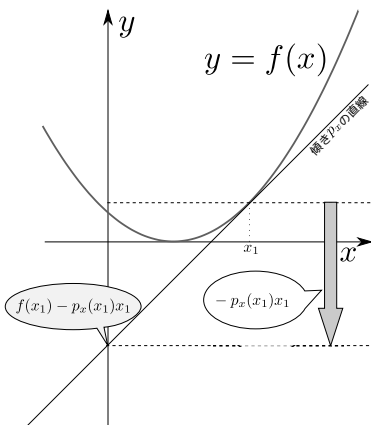
$$d\tilde{f} = \frac{\partial f}{\partial y} dy - dp_x x \quad (2.60)$$

となる。これと、

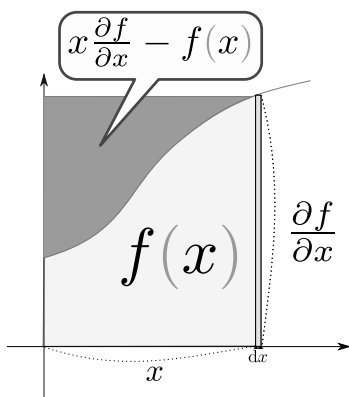
$$d\tilde{f}(p_x, y) = \left(\frac{\partial \tilde{f}(p_x, y)}{\partial y}\right)_{p_x} dy + \left(\frac{\partial \tilde{f}(p_x, y)}{\partial p_x}\right)_y dp_x \quad (2.61)$$

を見比べれば、 $\frac{\partial f}{\partial y} = \frac{\partial \tilde{f}}{\partial y}$  が確認できるし、これからも、 $\frac{\partial \tilde{f}}{\partial p_x} = -x$  となっていることがわかる。

少し  $y$  を忘れて1変数関数  $f(x)$  を考えることにして、Legendre 変換を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  $p_x = \frac{df}{dx}$  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、 $p_x x$  を引くということは、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。



24 ページに「 $x$  を横軸、 $\frac{\partial U}{\partial x}$  を縦軸」としたグラフで、 $x$  軸との間の面積が  $U(x)$  になる、ということを書いたが、上で求めたルジャンドル変換の結果というのは右のグラフに示した  $x \frac{\partial f}{\partial x} - f(x)$  の符号を反転させたものであることがわかる。ルジャンドル変換は「グラフと  $x$  軸との間の面積」を考えるか「グラフと  $\frac{\partial f}{\partial x}$  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  $f(x) - x \frac{\partial f}{\partial x}$  を使っても、現象を記述することができる。

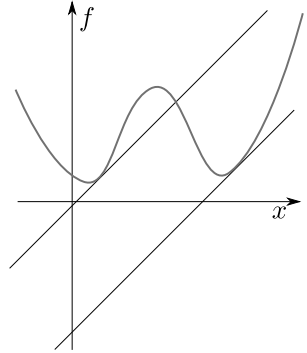


Legendre 変換は「情報を失わない変換」なので、

$$\underbrace{\tilde{f}(p_x) = f(x) - x \frac{\partial f}{\partial x} \left( p_x = \frac{\partial f}{\partial x} \right)}_{\text{Legendre 変換}}, \quad \underbrace{f(x) = \tilde{f}(p_x) - p_x \frac{\partial \tilde{f}}{\partial p_x} \left( x = -\frac{\partial \tilde{f}}{\partial p_x} \right)}_{\text{逆 Legendre 変換}} \quad (2.62)$$

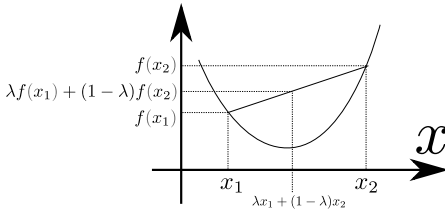
と同じ形 ( $x \leftrightarrow p_x, f \leftrightarrow \tilde{f}$  と取り替えた形) の変換を2回やると元に戻る。

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  $\tilde{f}$  の値があったりしないのか？」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>†26</sup>でなくてはならない。



関数が下に凸であるということは、任意の点  $x_1, x_2$ 、任意の 0 から 1 までの実数  $\lambda$  に対して

$$f(\lambda x_1 + (1 - \lambda)x_2) < \lambda f(x_1) + (1 - \lambda)f(x_2) \quad (2.63)$$



が成り立つということである（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 点を選んで線分をつないだとき、その線分が必ずグラフより上にあれ、というのが「下に

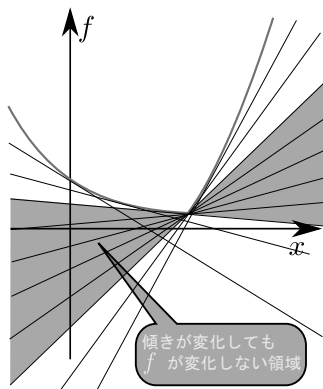
凸」の意味である。下に凸な場合、 $x$  が増加するに従い傾き  $p_x$  が増加していることになるので、常に  $\frac{dp_x}{dx} > 0$  である（上に凸なら不等号が逆）。

「上に凸」であれ「下に凸」であれ、 $\frac{d^2 f}{dx^2} = \frac{dp_x}{dx}$  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。

もう一つ問題になるのは凸関数であっても、微分が連続ではない場合である。

<sup>†26</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。



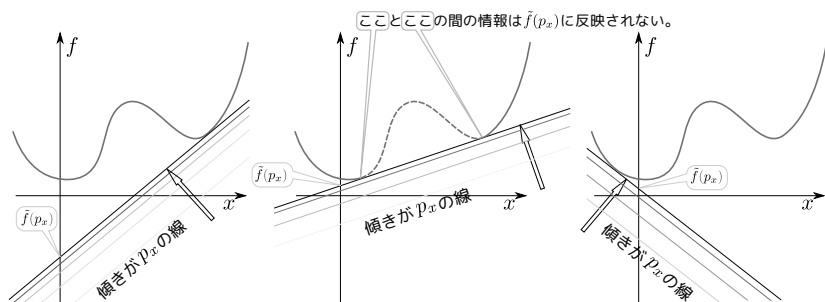
その場合は微分が連続でない点で傾きが定義できず、結果として変数  $p_x$  すなわち傾きが変わっても  $f$  が変化しない領域ができる。左図では接線が灰色に塗りつぶされた部分を動いている間は、 $p_x$  が変化しても  $f$  が変化しない。Legendre 変換後は、「 $x$  が変化しないのに  $\tilde{f}$  が変化する」という現象が起こることになる。

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  $\tilde{f}(p_x)$  にするというのである。



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 変換した場合は情報が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 ——

$$\text{Legendre 変換} \quad \tilde{f}(p_x) = xp_x - f(x) \quad \text{ただし、} p_x = \frac{\partial f(x)}{\partial x} \quad (2.64)$$

$$\text{逆 Legendre 変換} \quad f(x) = xp_x - \tilde{f}(p_x) \quad \text{ただし、} x = \frac{\partial \tilde{f}(p_x)}{\partial p_x} \quad (2.65)$$

のように、上とは符号を変えた定義になっている。

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。

## 2.6 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

$$\vec{F} = -\text{grad} \left( \frac{1}{2}kx^2 \right) = -kx\vec{e}_x \quad (2.66)$$

または

$$dU = kx dx = - \underbrace{(-kx)}_{F_x} dx \quad (2.67)$$

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

$$U(x, y, z) = \frac{1}{2}k(x^2 + y^2 + z^2) \quad (2.68)$$

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。

ヒント → p255 へ 解答 → p259 へ

## ★【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。

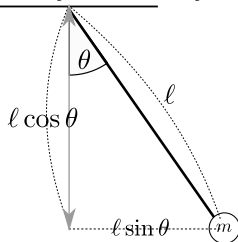
- (1)  $f(x, y) = x^2 y$
- (2)  $f(x, y) = e^x y$

## ★【演習問題 2-3】

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と、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。

ヒント → p255 へ 解答 → p260 へ

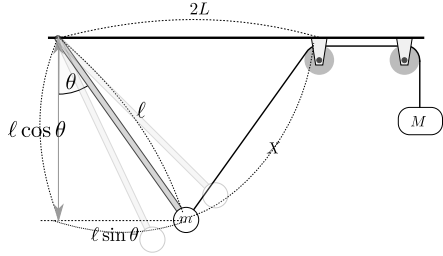


ヒント → p255 へ 解答 → p261 へ



## ★【演習問題 2-4】

図のように長さ  $\ell$  で軽くて硬い棒<sup>†27</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  $M$  の物体を定滑車を通してつなげる。



- (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。

ヒント → p255へ 解答 → p261へ

## ★【演習問題 2-5】

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、 $U(\vec{x})$  のように書けない。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。

ヒント → p256へ 解答 → p262へ

## ★【演習問題 2-6】

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

$$U = \frac{(Q_1)^2}{2C_1} + \frac{(Q_2)^2}{2C_2} \quad (2.69)$$

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？

ヒント → p256へ 解答 → p262へ

<sup>†27</sup> 「軽くて硬い」というのは「質量と変形が無視できる」ということを表す符牒である。

## 第 3 章

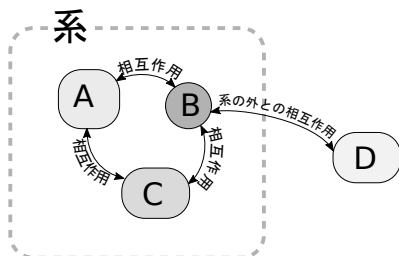
# 熱力学の状態と操作

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 状態と変数

#### 3.1.1 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。系に含まれる複数の物体は、互いに相互作用を及ぼしあっている<sup>†1</sup>。二つ以上の物体をまとめて考える系を「複合系」などと



呼ぶこともある。熱力学では、気体などの連続的な物体もしくはその集まりを系として想定することが多い<sup>†2</sup>。系の変化を考えていくとき、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。

温度は単位 K（ケルビン）で測る<sup>†3</sup>。ケルビンは日常的に使われる「°C（摂氏温度）」とは目盛り間隔は同じだが、原点が 273.15 ほどずれている（0K

<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> 「一塊の気体」は一つの物体のように思えるが、これを「気体分子の集合」と考えれば多数の物体からなる複合系である。

<sup>†3</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。

が  $-273.15^{\circ}\text{C}$ )。

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  $\text{Pa}$  (パスカル) 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。物質質量  $N$  は単位を  $\text{mol}$  (モル) にして測ることが多いだろう<sup>†4</sup>。

$P, V, N, T$  の間には「状態方程式」と呼ばれる関係式がついていて、これらの変数のうち一つは独立でない (他の量から求められる)。



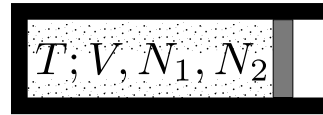
考えている系が 1 成分である (一つの物質だけで構成されている) ならば、 $P, V, N, T$  の四つのうち、どれか一つが状態方程式によって消されるので、系の自由度は 3 となる。本講義では最初のうちは圧力  $P$  を消去して独立変数から外す立場で考える (また、物質質量  $N$  はしばらくは定数扱いとする)。

【補足】 ++++++

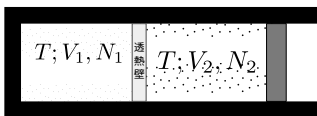
### 1成分の気体



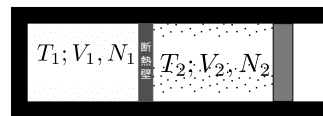
### 2成分の気体



熱を通すピストンで隔てられた2気体



熱を通さないピストンで隔てられた2気体



系に含まれている物質が二種類以上ある場合、それぞれの物質について  $N_1, N_2, \dots$  のように物質質量を用意する。また、今考えている系が二つ以上の「区画」を持っている場合は  $V_1, V_2, \dots$  のように体積を表す変数を複数個用意する<sup>†5</sup>。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。

これを  $V_1, V_2, \dots$  のように書くのは場所を取るのので、まとめて  $\{V\}$  のように記述することにする。たとえばある量  $F$  が多成分それぞれの体積  $V_1, V_2, \dots$  とそれぞれの物質質量  $N_1, N_2, \dots$  の関数である場合、 $F(V_1, V_2, \dots, N_1, N_2, \dots)$  と書くのを省

<sup>†4</sup> 物質質量の単位を  $\text{kg}$  (キログラム) にしても別に構わないのだが、その場合は気体定数  $R$  を物質の種類に合わせて変える必要があり多成分のときにややこしくなる。本講義では  $\text{mol}$  だと思っていい。

<sup>†5</sup> 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場合もあるし、「水と油」のように物質の性質により自然と別れる場合もある。

略して  $F(\{V\}, \{N\})$  と書くことにしよう。1成分が多成分かに限らない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「 $\{V\}, \{N\}$ 」と書いてあっても「 $V, N$ と同じことだな」と思いながら読んでくれればよい。

+++++ 【補足終わり】

### 3.1.2 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>†6</sup>。「あたりまえじゃん」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 (300K の水と 300K の水が存在している状態は「600K 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)」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」は同じであるように思えるかもしれない。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>†7</sup>。相加性の方が意味が広い。

+++++ 【補足終わり】

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。

系全体を大きくしても変化しない変数

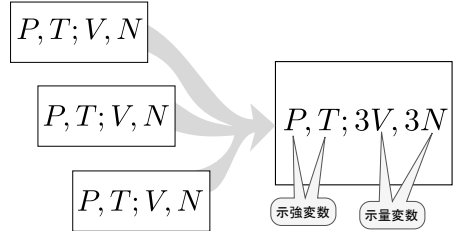
 は「示強変数 (intensive variable)」

<sup>†6</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>†7</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」なのである。それが「相加的」ということ。

と呼ぶ。圧力  $P$  や温度  $T$  はこちらに属する<sup>†8</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（温度や圧力はそういう性質を持っている）。

右の図は、三つの全く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ものである。



図の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  $(P, T; V, N)$  のように<sup>†9</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) 2.4 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。  
→ p34
- (2) 示量変数を全て  $\lambda$  倍すると 2.4.1 項で考えた式  $U = \frac{Q^2 \ell}{2\epsilon S}$  はどう変わるか。  
→ p34
- (3) 2.4.2 項で考えた  $U_{\text{全}}(V, \ell) = -\frac{\epsilon S}{2\ell} V^2$  ( $Q_{\text{全}}$  の項は省略) ではどうか。  
→ p36

解答 → p242 へ

### 3.1.3 Euler の関係式

示量変数と示強変数を独立変数に持つ関数（関数自体も示量変数か示強変数であるとする）に関する便利な式があるので、ここでそれを導入しておく。

ある関数  $f$  が示強変数  $a, b$  と示量変数  $x, y$  を持っているとする。この関数  $f(a, b; x, y)$  そのものが示量的ならば、系の全体を  $\lambda$  倍に変更すると、

<sup>†8</sup> この定義だけからすると物質量の密度  $\rho = \frac{N}{V}$  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>†9</sup> すぐ後で示すように、この表現は冗長である。

$$f(a, b; x, y) \rightarrow f(a, b; \lambda x, \lambda y) = \lambda f(a, b; x, y) \quad (3.1)$$

のように変数の値が変化することになる。 $f$  が示強変数なら、

$$f(a, b; x, y) \rightarrow f(a, b; \lambda x, \lambda y) = f(a, b; x, y) \quad (3.2)$$

と変化する。 $\lambda \rightarrow 1$  の極限を考えてみよう。 $\lambda = 1 + \epsilon$  と置くと (3.1) は

$$\begin{aligned} f(a, b; x + \epsilon x, y + \epsilon y) &= (1 + \epsilon) f(a, b; x, y) \\ f(a, b; x + \epsilon x, y + \epsilon y) - f(a, b; x, y) &= \epsilon f(a, b; x, y) \\ \frac{f(a, b; x + \epsilon x, y + \epsilon y) - f(a, b; x, y)}{\epsilon} &= f(a, b; x, y) \end{aligned} \quad (3.3)$$

となるが、左辺は  $\epsilon \rightarrow 0$  の極限で

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{f(a, b; x + \epsilon x, y + \epsilon y) - f(a, b; x, y)}{\epsilon} = x \frac{\partial f(a, b, x, y)}{\partial x} + y \frac{\partial f(a, b, x, y)}{\partial y} \quad (3.4)$$

のように偏微分<sup>†10</sup>を使って表現できるから、

$$x \frac{\partial f(a, b, x, y)}{\partial x} + y \frac{\partial f(a, b, x, y)}{\partial y} = \left( x \frac{\partial}{\partial x} + y \frac{\partial}{\partial y} \right) f(a, b, x, y) = f(a, b, x, y) \quad (3.5)$$

となる。

### 練習問題

【問い3-2】 上の式 (3.5) を、 $f(a, b; \lambda x, \lambda y) = \lambda f(a, b; x, y)$  (3.1) を  $\lambda$  で微分

してから  $\lambda = 1$  と置くことにより導け。

ヒント → p239へ 解答 → p242へ

式 (3.5) に現れた  $x \frac{\partial}{\partial x}$  は「 $x$  の次数を数える演算子」と考えることができる。

$x \frac{\partial}{\partial x} (x^m) = m x^m$  であることはすぐ確認できるだろう。よって (3.5) (短く

書くと  $x \frac{\partial f}{\partial x} + y \frac{\partial f}{\partial y} = f$ ) は「 $x$  の次数 +  $y$  の次数 = 1」を表している。

<sup>†10</sup> 偏微分の定義から、 $\frac{\partial f(a, b, x, y)}{\partial x} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(a, b, x + \Delta x, y) - f(a, b, x, y)}{\Delta x}$  であり、(3.3)

の場合は  $\Delta x = \epsilon x$  である。(3.3) では  $y$  の方も  $\Delta y = \epsilon y$  だけ変化しているから、そちらも微分に置き換える。

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  $f(X_1, X_2, \dots; Y_1, Y_2, \dots)$  (以下では引数をまとめて  $f(\{X\}; \{Y\})$  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。 $f$  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になるというわけである (これを「Euler の関係式」と言う)<sup>†11</sup>。

$f$  が示強変数である場合は次数の和が0になると考えればよいから、

$$\sum_i Y_i \frac{\partial}{\partial Y_i} f(\{X\}; \{Y\}) = 0 \quad (3.7)$$

である。

### 練習問題

【問い3-3】 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 → p242 へ

【問い3-4】 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 の関係式を作れ。

解答 → p242 へ

## 3.2 示量変数を変化させる操作

「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。ここでの操作は「手で引っ張って体積を変える」などの物理的操作による変化 (状態変化を伴う) であって上の「系の大きさを  $\lambda$  倍する」というのは別の操作である。この「変化」のさせ方として、代表的な二つの状況を考えることにする。

<sup>†11</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 ( $N = 1$ ) しか現れないと思っていい。

### 3.2.1 断熱操作と等温操作

一つは、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）に対する操作である。この状況で系に対するいろんな操作を行うことを「断熱操作 (adiabatic operation)」と呼ぼう。

もう一つは、周りにある「環境」と接触している操作である。「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ということを仮定する。このような性質を持つ環境を「熱浴 (heat bath)」と呼ぶ。この状況で系に対して行う操作を「等温操作 (isothermal operation)」と呼ぼう。

【補足】 ++++++

ここで「断熱」という言葉を使った（実はまだ我々はまだ「熱」を定義していない段階であるにもかかわらず）。これは「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>†12</sup>が「熱」という意味は入ってない。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こと、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、どちらが得とも言い切れまい。

+++++ 【補足終わり】

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。後で行う「熱」の明確な定義は「力学的な仕事<sup>→ p103</sup>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>†13</sup>。もう一つの操作である等温操作では、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。

<sup>†12</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うのも面倒だし、今や定着しているからこれでいいのだろう。

<sup>†13</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。



なお、電氣的なエネルギーのflow (2.4節で  $V dQ$  と表された量<sup>†14</sup>など) は  
→ p34  
 「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。

### 3.2.2 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エネルギーが変化するが、力学的エネルギー  $U(\vec{x})$  と力  $\vec{F}(\vec{x})$  の間に

$$dU(\vec{x}) = -\vec{F}(\vec{x}) \cdot d\vec{x} \quad \text{または} \quad \vec{F}(\vec{x}) = -\text{grad } U(\vec{x}), \quad (3.8)$$

あるいはベクトル記号を使わずに書けば

$$dU(\vec{x}) = -F_x(\vec{x}) dx - F_y(\vec{x}) dy - F_z(\vec{x}) dz \quad (3.9)$$

または

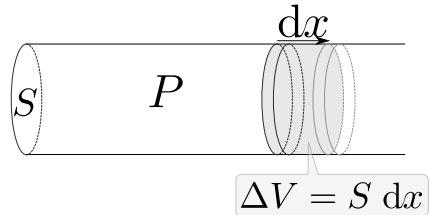
$$\vec{F}(\vec{x}) = -\frac{\partial U(\vec{x})}{\partial x} \vec{e}_x - \frac{\partial U(\vec{x})}{\partial y} \vec{e}_y - \frac{\partial U(\vec{x})}{\partial z} \vec{e}_z \quad (3.10)$$

という関係があったように、エネルギー(ここでは  $U$  で表そう)と圧力  $P$  の間に  
→ p19

$$dU = -P dV \quad \text{または} \quad P = -\frac{\partial U}{\partial V} \quad (3.11)$$

のような関係がある(実は操作の状況により、 $U$  に入る量が変わる)。

右の図に示したように、力は圧力  $\times$  面積  $PS$  であり、断面積  $S$  のピストンなら  $dV = S dx$  ( $dx$  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についても(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。

<sup>†14</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「 $dt$  間に発生するジュール熱」の式となる。

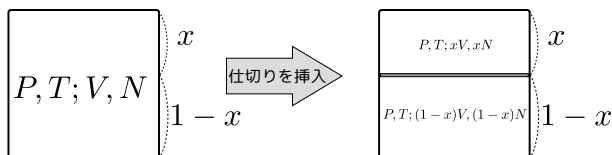
(3.11) の  $P = -\frac{\partial U}{\partial V}$  の「微分」は ある条件のもとでの微分であるが、どんな条件なのかについてはだいぶ後でわかる。

解析力学で我々が得た教訓に「座標というもの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）、 $P$  がそれに対応する一般化力  $\rightarrow p24$  になっている。

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。

「 $N$  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に近い。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  $T$ ）が変化させない（という条件をおく）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。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も使ったように）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  $(1-x)N$  へ、というふうに）。示強変数の方は変化しない<sup>†15</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

<sup>†15</sup> 「100 度の水を二つに分けたら 50 度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？

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。特に仕切りがあったときに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のであろう。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。

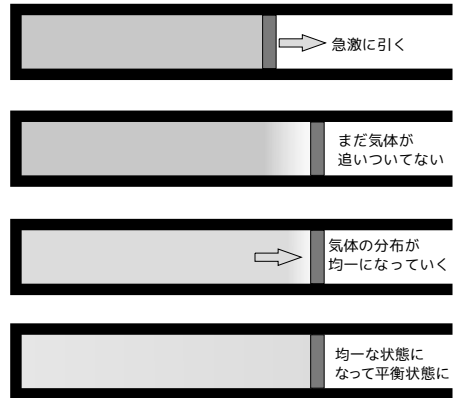
### 3.3 平衡状態

#### 3.3.1 平衡と非平衡

熱力学を考えるにあたっては、特に典型的な状態として、「平衡状態」を考える。「平衡状態」とは何で、平衡状態でない状態はどんなものなのかについて説明しておこう。

気体をシリンダに閉じ込め、さっとピストンを引いた状態を考える。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、右の図のように引いた直後は気体はピストンの動きについていけない。

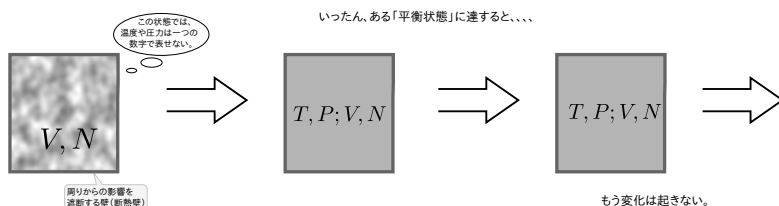
極端な場合、そこに真空状態が発生する。しかしその状態が長く続くことは考えられない。気体の密度が小さく圧力が小さい状態にある右側（ピストン付近）に、密度が高く圧力の大きい状態にある左側から気体が流れ込み、結果として全体が均等な密度・圧力<sup>†16</sup>になるように変化が起こるだ



<sup>†16</sup> 実はこ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。

ろう。

この「均一になる方向に変化が起こるだろう」ということは日常生活によって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。



経験事実ではあるが、それを「証明しろ」と言われても簡単にはできそうにない。そこでこれを要請 (postulate) として置く<sup>†17</sup>。

#### 要請 1: 断熱環境下の平衡

系を周りからの影響を受けない状態にして（断熱環境にして）、示量変数を一定にした状態で十分な時間がたてば熱力学系は平衡状態に達し、そのまま変化することはない。

新しく出てきた言葉「平衡状態 (equilibrium state)」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。こう書くとき「最終的に到達する状態を平衡状態と呼ぶのなら、上の要請は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。だがそうではない。この要請は「必ず平衡自体に達する」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ようなことはない、と主張している<sup>†18</sup>。平衡状態では、シリンダー内の気体の温度・圧力が全く一様になって

<sup>†17</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」ということで置かれる仮定を「要請」と呼ぶ。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>†18</sup> たとえば（現実にはない理想的状態だが）摩擦も空気抵抗もない状況で単振り子を振れば、永遠に振動し続けるだろう。これは要請を満たしていない例である。このような単振り子が要請を満たさない

いる。

平衡状態は温度・圧力などが一様なので、「温度は $T$ です」「圧力は $P$ です」と語ることによって状態を指定できるが、平衡でない状態では「左の方の温度は $T_1$ で、右に行くほどだんだん低くなって最後は $T_2$ に」というふうに、場所の関数である温度変数 $T(\vec{x})$ を使わないと状態が指定できない。つまり、平衡状態の方が使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>†19</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、「考える初期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）単純化をしてもなお、熱力学という学問はとても役に立つということだ。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、摩擦がないという単純化をしてなお、力学は豊富な内容と実用性を持っている。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 平衡状態と温度

まだ「温度って何？」を定義してないのだが、ここでは以下の要請をもって  
**とりあえずの** 温度の定義とする。

#### 要請 2: 温度の存在と等温環境下の平衡

系の状態を指定する「温度」という実数パラメータがある。

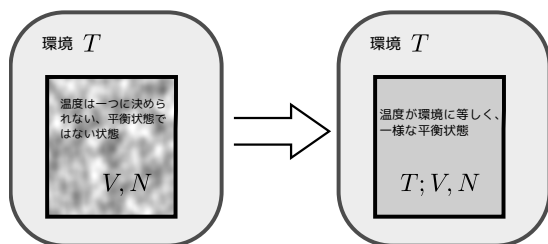
一様で一定の温度にある環境の中で示量変数を固定した系は平衡に達し、そのときの系の温度は環境温度と同じになる。

先の**要請 1**では「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、上の要請で考えているのは、周りから「熱が出入

のは「熱力学的でない系」だからである。摩擦や空気抵抗のある単振り子の（抵抗を及ぼして空気などを含む）系は熱力学的系であって、いつかは平衡（振り子が止まって温度が一様な状態）に達する。熱力学的要請を満たしている系の方がより現実的である。

<sup>†19</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。

りする」という形の影響を受けている場合の平衡である。熱は「力学的仕事以外でのエネルギーのやりとり」だから、考えている系は力学的仕事ではない形でエネルギーを周囲とやりとりできる（このことを「熱的に接触している」と表現する）。この「周囲」が一様で一定な温度を持っていれば、平衡に達する。



まわりの環境は、系の「温度」なる物理量（示強変数）が環境の温度と同じになる方向へと影響を及ぼす。その結果温度が環境の温度と一致した一定値になると平衡状態に達すると考える（考えている系が多成分を含んでいてすべての成分が熱的に接触している場合、各成分の温度は一致する）。つまり温度は「平衡状態が実現するための指標（の一つ）」である。

「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。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2」の通り、周りと温度計が平衡状態に達して<sup>†20</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（アルコールなど）が温度によって膨張・収縮すること（体積を変えること）を利用している<sup>†21</sup>。

もちろんこの要請だけでは、温度という量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か指定していない。講義が進むにつれて、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

<sup>†20</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いけない。

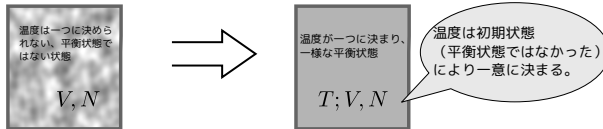
<sup>†21</sup> 後で定義する理想気体の場合は「 $PV = NRT$ 」が成り立つので、 $P, V, N$  を測れば温度を測ることができる。

きかについてもわかってくる。

**要請1** で要請した断熱環境下での平衡状態では、温度も一定になる。それ  
→ p60  
も要請としておこう。

### 要請3: 断熱平衡状態での温度

周囲の環境の影響を受けない状態（断熱状態）で平衡に達したとき、系は一定の温度の状態になる。その温度は系の最初の状態にのみ依存する。



周囲の影響を受けない場合は、温度は周囲の温度とは別に、しかしある一定の温度になって平衡状態に達する。

環境の影響を受ける場合も受けない場合も、平衡状態に達してしまうと状態は  $T; \{V\}, \{N\}$  だけで指定される一つの状態となる。これも要請とする<sup>†22</sup>。

### 要請4: 平衡状態の唯一性

温度と示量変数（体積、物質質量など）が決まると、平衡状態はただ一つに決まる。

この要請で述べている「平衡状態」は断熱環境下でも等温環境下でもよい。

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、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と考える（始状態と終状態では系の温度は環境の温度に等しい）。

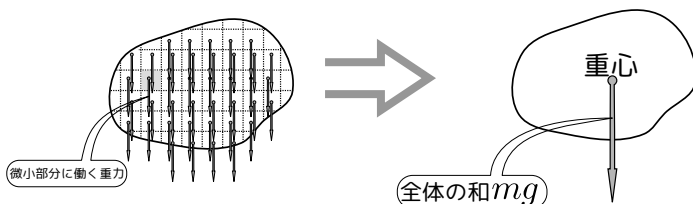
<sup>†22</sup> 前にも指摘したように、熱力学は本来アボガドロ数ぐらゐの自由度のある系を、有限個の示量変数と温度だけで指定できると考える。この要請は「そういうことができるものとする」という約束である。ミクロな目で（原子一個一個の運動を追いかけるような目で）見ればもちろん平衡状態は「ただ一つ」などではない。しかしそれは熱力学で扱わない部分なのだ。

### 3.5 熱力学で扱う変数について

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」しようと思ったらこの分子一個一個の運動を指定しなくてはいけない。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「単純化」を置く必要がある。

実際には多数の変数で表現される複雑な系を小数の変数で表現するというのは力学でもよく行うことである。

たとえば連続的に物質が分布している状態に対して働く重力は、物体を微小区域に分けて微小区域に働く重力の和として表現される。この微小区域に働く重力をいちいち一つ一つ考えなくてはいけないとなるとたいへんな計算が必要になるが、幸いにしてこの物体が剛体であるならば「重心に働く大きさ  $mg$  の重力」で代表させることができる（不安な人は力学の教科書を参照せよ）。



物体の運動は「重心の並進運動」と「重心の周りの回転運動」で表現できる<sup>†23</sup>。

熱力学は、「実際には  $6 \times 10^{23}$  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。

ここで固定した変数は示量変数であり、示強変数は固定しなかった。それは、温度と示量変数を決めると温度以外の示強変数は自動的に決まると考えられるからである。たとえば1成分の系では変数は  $P, T; V, N$  であるが、実

<sup>†23</sup> これは考えている物体が剛体だからであり、剛体であるという近似が使えない場合（物体が曲がったり壊れたりしてしまう場合）はもっとたくさんの変数が必要になる。



は状態方程式と呼ばれるこれらの間の関係式がある（たとえば理想気体では

$PV = NRT$  ( $R$  は気体定数) が成り立つことが知られている)。これにより、

圧力  $P$  は他の変数で表すことができる（理想気体の例でならば  $P = \frac{NRT}{V}$

となる）ので、 $P$  は状態を記述するための変数から外れる<sup>†24</sup>。こうして温度以外の示強変数であった  $P$  は独立変数ではなくなった（理想気体ではない一般的な系についても同様のことができる）。

以上のようにして 1 成分の状態は  $\{T; V, N\}$  のように三つの独立変数で表すことができる<sup>†25</sup>。二つ以上の成分がある場合には  $\{T; V_1, N_1, V_2, N_2, \dots\}$ <sup>†26</sup> のように変数を増やしていく。複数個の  $V, N$  をいちいち書くのが面倒なときには  $\{T; \{V\}, \{N\}\}$  という省略形記号を使う（ $\{X\}$  で「複数種類の  $X$ 」を表す）。

## 3.6 準静的操作

### 3.6.1 準静的操作と平衡状態

3.3.1 項で考えた操作では急  
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。すなわち、

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、途中の状態もすべて平衡状態を保ったまま変化していくと考えてよい。

とする。

<sup>†24</sup> たとえば  $V = \frac{NRT}{P}$  として  $V$  の方を変数から外すことも可能である。これは後で考えよう。

<sup>†25</sup> ただし、変数は他の選び方をしてもよかったのだ、ということが後になってわかる。

<sup>†26</sup> このように体積を成分ごとに  $V_1, V_2$  とできるのは、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。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  $\{T; V, N_1, N_2\}$  のように表すことになるだろう。

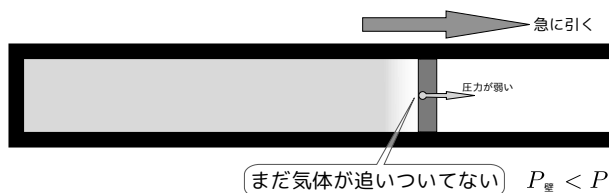
## 【FAQ】「十分にゆっくり」の「十分」とはどういう意味？

.....

「平衡状態を保っているとみな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。このあとで「ゆっくりと言えないのはどういう状況か」を説明していくが、「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ものであるなら「十分ゆっくり」と言ってい

準静的な操作とそうでない操作で、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考えておく。

準静的でない操作を行っているときに何が起きているかを考えよう。



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、それが伝わる。そのため、ゆっくり引いている場合に比べて急に引いたときの方が、気体がピストンに対して及ぼす力が小さくなり、当然仕事も小さくなってしまう。

今考えている準静的でない操作の途中では気体の圧力・温度は一様ではないので、圧力は  $P$  という一つの変数では表せない。「ピストンに接している部分の気体の圧力」<sup>†27</sup>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 ( $dW$  と書く<sup>†28</sup>) は  $dW = P_{\text{壁}} dV$  で

<sup>†27</sup> 厳密に言えばピストンの表面ですら圧力は一様ではないかもしれないが、そこは平均を取っているものとしよう。

<sup>†28</sup> 記号  $d$  は「微小量であるが何かの全微分ではない」量の前につく。 $d$  は「何かの微分というわけではないが微小な量」につける記号である。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からである（全微分については付録のA.1.3項を参照）。 $dW = P_{\text{壁}} dV$  という式を見ても

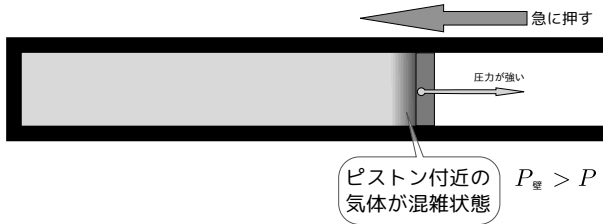
らえば、 $dW$  が何かの微分として書かれていないことがわかる。 $P_{\text{壁}}$  が定数だったり、 $V$  のみの積分可能な関数であった場合は別だが、一般にそうではない。

ある。

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、

$$dW = P_{\text{壁}} dV < P dV \quad (P_{\text{壁}} < P \text{ で } dV > 0) \quad (3.12)$$

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温度上昇が起こるために圧力があがり、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

$$dW = P_{\text{壁}} dV < P dV \quad (P_{\text{壁}} > P \text{ で } dV < 0) \quad (3.13)$$

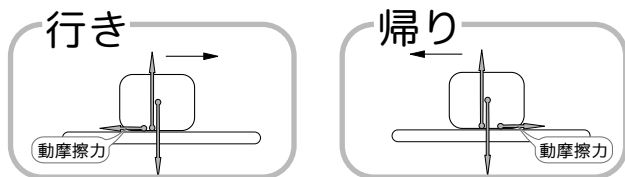
となっている。

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、と思われる<sup>†29</sup>。そして、準静的操作を行った場合に限っては  $\begin{cases} \text{膨張時} (dV > 0) \\ \text{収縮時} (dV < 0) \end{cases}$  で仕事  $dW$  の絶対値が一致する。結果として、この場合二つの  $dW$  の和は0になる（これは「行き」の仕事が「帰り」の仕事と相殺するということ）。

【補足】 ++++++

通常の力学でも動摩擦力や空気抵抗が働くときなどには上と同様に「行きと帰りで働く力が違う」という現象が起こる。

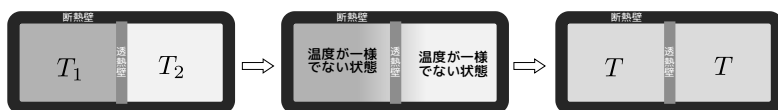
<sup>†29</sup> この時点ではまだ「なりそうだ」という予想でしかないことに注意せよ。



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】

以上は動きのある場合であったが、熱力学でよく扱う「熱伝導」でも、準静的でない（途中が平衡状態でない）変化が起こる。



この場合も準静的でない変化では「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が起こる。透熱壁の熱を伝える速度が非常に遅いならば、この変化が準静的であると考えることができる（この変化は理想的なものであり、実現しない）。

### 3.6.2 断熱操作の記述

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

$$\boxed{T; \{V\}, \{N\}} \xrightarrow{\text{断熱}} \boxed{T'; \{V'\}, \{N\}} \quad (3.14)$$

のように書こう。ここからしばらく物質質量  $N$  が変わる話は出てこないで、最後の  $\{N\}$  は定数扱いして省略することにする（今後、 $\{N\}$  が書かれてない場合も「変化しないから省略しているのだ」と考えて欲しい）。

$$\boxed{T; \{V\}} \xrightarrow{\text{断熱}} \boxed{T'; \{V'\}} \quad (3.15)$$

としよう。特にこれが準静的操作であった場合は、

$$\boxed{T; \{V\}} \xrightarrow{\text{断熱準静}} \boxed{T'; \{V'\}} \quad (3.16)$$

と書くことにする（後で示すが、断熱準静的操作は双方向に可能なので<sup>←断熱準静</sup>という記号で表現することもある）。逆に一方通行である場合はそのことを表現するために以下のような記号を使おう。

$$\boxed{T; V} \xrightarrow{\text{断熱}} \boxed{T'; V'} \quad (3.17)$$

この断熱操作の結果、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。  
→ p71

【補足】 ++++++

「断熱膨張→温度下降」 というイメージ<sup>†30</sup>を持っていると、「断熱操作で  
「断熱収縮→温度上昇」

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5」を参照)を使って温度だけを変化させてもとに戻すという操作がある。  
→ p75

もう一つの例としては、体積の違う二つの領域があって、

$$\boxed{T; V_1, V_2} \xrightarrow{\text{断熱}} \boxed{T'; V'_1, V'_2} \quad (3.18)$$

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】

### 3.6.3 等温操作の記述

「温度  $T$  の環境」内に置かれた系が、最初に  $\boxed{T, V}$ （温度が  $T$  で、体積が  $V$ ）で指定される平衡状態にあったとする。そこから等温環境の中である操作を行い、しばらく待って、 $\boxed{T, V'}$ （体積が  $V'$  に変わる<sup>†31</sup>）で指定される平衡状態に達した。

操作の「出発点（始状態）」と「到着点（終状態）」が平衡状態になっている等温操作を

$$\boxed{T; V} \xrightarrow{\text{等温}} \boxed{T; V'} \quad (3.19)$$

<sup>†30</sup> 実はこれもちが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>†31</sup> 物質  $N$  の方が変わる操作は、しばらくのところは考えないので、ここでも変数のリストから外しておく。

のように書くことにする（上のは体積を変化させる例である）。

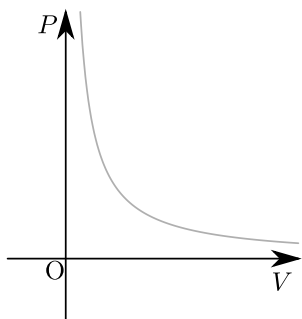
我々の目標は「等温操作におけるエネルギーを定義すること」である<sup>†32</sup>。

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>†33</sup>。

等温でかつ準静的操作ならば途中の段階もすべて平衡状態だから、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！）。

このような状態変化を

$$T; \{V\} \xrightarrow{\text{等温準静}} T; \{V'\} \quad (3.20)$$



と書くことにする（等温準静的操作も双方向が可能なので記号を  $\xleftrightarrow{\text{等温準静}}$  にすることもある）。上の図は1成分の理想気体（定義は4.3節を見よ<sup>†34</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。準静的操作は理想的なもので実現はできないが、これを手がかりにこの後熱力学的現象を考えていくことにする。

### 3.6.4 熱力学の独立変数

ここで、このような操作の記述における変数の取扱、とくに「何が独立変数・制御変数で何が従属変数か」についてまとめておこう。ここで考えた二つの操作ではどちらも体積  $V$  は外部から動かすことができる（実際頻繁に動かす）独立変数である<sup>†35</sup>。

温度  $T$  はどうかというと、等温操作では  $T$  は「環境の温度」に等しく、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

<sup>†32</sup> 実は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>†33</sup> 平衡状態でない状態は  $T; \{V\}$  のように表せないから、途中の状態が「線」にならない。

<sup>†34</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おこう。

<sup>†35</sup> 物質質量  $N$  も独立変数だが、 $N$  を変える話はしばらくは出てこない。

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。

確かに  $[T; V, N]$  で系の平衡状態が定義できる<sup>†36</sup>のだが、この  $T$  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。温度  $T$  という物理的には同じ量（示強変数）が、周りの状況によって「制御変数」になったり、「従属変数」になったりすることに注意せよ。

このように「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<sup>†37</sup>。

この後で出てくることを先に述べておくと、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  $N$  の3変数関数<sup>†38</sup>になる<sup>†39</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  $V, N$  にまだ登場していない変数一つを加えて、三つの独立変数によって決まる。

### 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  $PdV$  になること（ $dV$  は体積の微小変化である）を示せ。

ヒント → p256へ 解答 → p262へ

<sup>†36</sup> くだいようだがもう一度、こんなふうに少数の変数で系の状態が指定できてしまうのは、平衡状態だからである。

<sup>†37</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。

それについては後でじっくりと説明する。

<sup>†38</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。

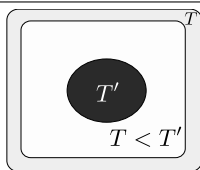
<sup>†39</sup> 考えている物質が単一要素でできていないなら、物質量は  $N_1, N_2, \dots$ 、体積も  $V_1, V_2, \dots$  のように複数個必要になる。 $F$  や  $U$  が3変数関数なのは、単に「今は一番簡単な状況を考えているから」というだけの理由である。

## ★【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の中に熱い物体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3に反する（温度が一定にならないから）。

→ p63



要請は破れていると判断していいのか、それともこんな現象は実は起こらないのか、を判定せよ。

ヒント → p256 へ 解答 → p262 へ

## ★【演習問題 3-3】

状態方程式は  $P, V, N, T$  の間に成り立つ式である。物質質量  $N$  は定数として扱うことにして変数を  $P, V, T$  の三つと考えると、二つが独立変数で、一つが従属変数である。どの変数を独立にするかによって、体積は  $V(T, P)$  と表したり、圧力を  $P(T; V)$  と表したり、あるいは温度を  $T(P; V)$  のように表したりできる。

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

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

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

ヒント → p256 へ 解答 → p262 へ



## 第 4 章

# 断熱仕事と内部エネルギー

断熱操作での仕事を使って内部エネルギーを定義しよう。

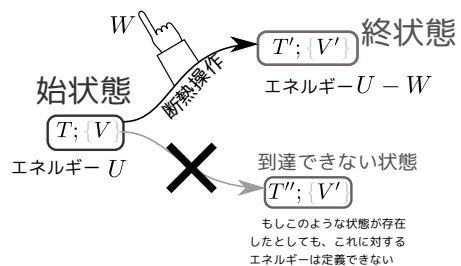
### 4.1 断熱操作と仕事

#### 4.1.1 断熱操作で可能なこと

この章で、「断熱操作により系のする仕事」を使ってそれに対応するエネルギーを定義したい。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。

$(T; V)$  から出発して、体積を変化させる操作を行っていくとする。断熱操作では一般に、体積変化に伴って温度も変わっていくので到着する状態は  $(T'; V')$  となる。では  $T'$  は任意の温度を取ることができ

だろうか？—「基準状態からエネルギーを求めたい状態への変化」が可能でなかったら、その状態のエネルギーは定義できないだろう。そこで「どのような状態変化が可能か？」という点を明確にしておこう。この点を明確にしたい理由は、実はこの操作には



(例えば力学で位置エネルギーを考える場合<sup>†1</sup>に比べ) 少し不自由な点があるからである。

「断熱操作で温度を上げる」という操作について、日常の経験を思い出そう。「寒い時に手をこすると手を温めることができる」ことを思い起こせだろうか?—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>†2</sup>。これに限らず様々な実験事実から

経験から言えること

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、温度は一般に元に戻らず、上昇する(下降することはない)<sup>†3</sup>。

が知られている<sup>†4</sup>。4.1.2項で「示量変数を変えずに温度を上げる」操作の具体的な例を考える。  
→ p76

【補足】 ++++++

この「手をこすって温度を上げる」という操作は日常的場面において「摩擦熱を発生する」と表現されることが多い。考えているのは「断熱」操作であるから、実は厳密に言えばここで「熱」の出番はない。日常用語では「結果として温度が上がる操作」は「熱が出る操作」であるが、「仕事以外でのエネルギーのflow」と定義された『熱』は、「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該当しないのである。潔癖に考えるならば、物理用語として正しい表現は「仕事で内部エネルギーの増加(温度上昇)に使われた」ということになる(もっとも、「摩擦熱が発生する」という言葉は頻繁に使われている)。

+++++ 【補足終わり】

体積や物質質量などの示量変数が変化する場合については温度が下がること

<sup>†1</sup> バネの弾性エネルギーを考えるとときも、「 $x$ 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>†2</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のだということをとりあえず指摘しておく。

<sup>†3</sup> 体積を変化させていなら、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は、温度は変化しない。

<sup>†4</sup> 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の材料となる。

はあるので、示量変数を変化させない（これは、いったん膨張させてから元に戻すような操作も含める）場合についてのみ考える。すなわち、

$$T; \{V\} \xrightarrow{\text{断熱}} T'; \{V\} \quad (4.1)$$

という体積が変化しない操作を考える。 $T \leq T'$  となる操作は可能である（「何もしない」操作では等号が成り立つ）。以下でこれを要請としてまとめていこう。

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>†5</sup>。

要請 5: 温度を上げる断熱操作の存在

示量変数を変化させずに、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  $T, T' (> T)$  および任意の示量変数の状態に対し、 $T; \{V\} \xrightarrow{\text{断熱}} T'; \{V\}$  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。それは、後で考える別の要請から導かれることになる。ここでは「後で『温度が下げられない』ということも要請される」ことを頭に残しておいて、要請 5 だけから言えることを考えていこう。

【補足】 ++++++

平衡状態に関する要請要請 2<sup>→ p61</sup>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、この要請によって温度の上下関係が決められたことになる。しかし、まだ温度の「目盛り」をどのようにすべきかは決まっていない。実数ではあるが、正の実数か負の実数かは（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>†6</sup>。

++++++ 【補足終わり】

<sup>†5</sup> 日常的な例では存在しないが、この要請を満たさない系はある（118 ページの脚注<sup>†12</sup>を参照）。そのような物質が存在したときはこの要請を考え直す必要があるが、本講義では考えない。

<sup>†6</sup> 後でわかることだが、温度の原点には大きな意味がある。実は  $T = 0$  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。

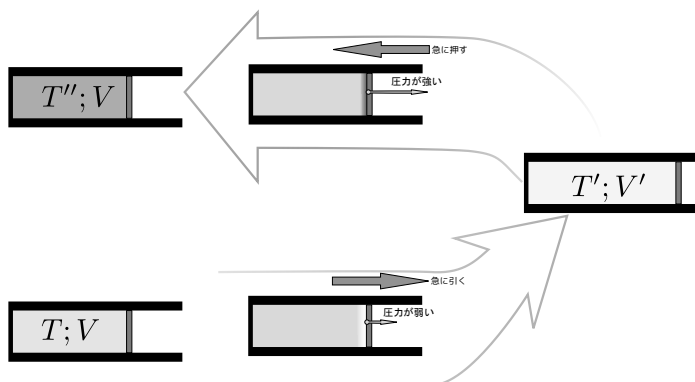
### 4.1.2 断熱操作で系のする仕事と不可逆性

示量変数を変えずに温度を上げる操作の具体的な例を見ておこう。3.6.1項で考えたように、準静的でない操作をして系の示量変数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。  
→ p65

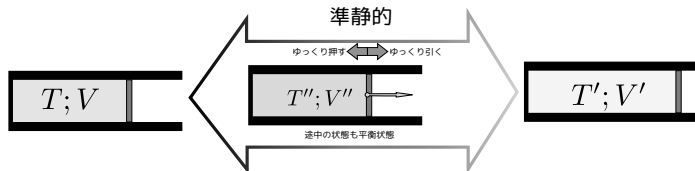
行き帰りの仕事の絶対値が一致する（準静的な場合に）ならば、「元の状態に戻るまでの仕事は0」と結論できるが、仕事は常にそれより小さくなるのだから、

準静的に行わない限り、ピストンを引いてしばらくしてから今度は押して、元の体積に戻した時に気体が外に対して仕事の総量は負である。

ことがわかる（気体が外から正の仕事をされることになる）。



結果として、この一連の操作の始状態と終状態では体積は一致しているが（同じ状態に戻らないので）温度は一致してないと考えられる。



断熱操作では準静的に操作した場合に限り、行きと帰りで同じ状態をたどることになり、そのときは仕事が一致<sup>†7</sup>し、温度も含めて状態が元に戻る。

<sup>†7</sup> 準静的ならば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

このように全ての状態変数を元に戻せるとき、「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。

【FAQ】準静的でなくても、ピストン引いた後押していった、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？

.....

その場合、体積が同じになってないから、やっぱり元にはもどってない。平衡状態は  $[T; V]$  のように記述されるのだから、温度も含めて元の状態に戻らないと「戻った」とは言えない。

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。

【補足】 ++++++

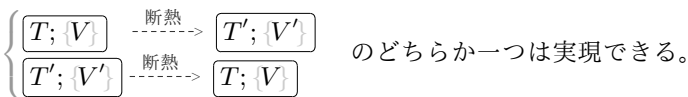
3.6.4 項でも述べたように、断熱操作と等温操作では、温度  $T$  の変数としての意味が違う。等温操作では  $T$  は環境の温度、つまり「これから実験を始めようというときの実験室の温度」であって、実験を始める時に人間が手で（エアコンの調節をして）制御できる「制御変数」であるが、断熱操作では  $T$  は操作のしかたによって変わる量であり、人間の手で直接操作できない「従属変数」である（人間は体積  $V$  を操作し、結果として  $T$  が変わる）。

+++++ 【補足終わり】

### 4.1.3 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 1: 任意の状態間の断熱操作のどちらかが存在



ということと言える（断熱準静的操作でつながる場合に限り、双方向が可能

も同じである。「行き」の状態を逆にたどって元の状態に復する。

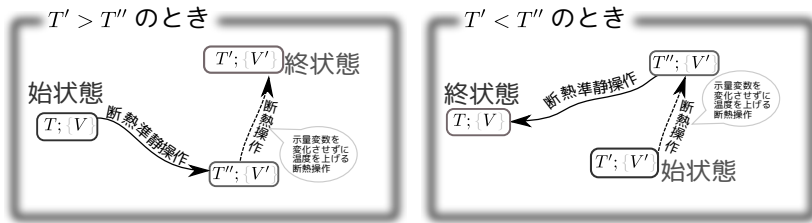
である)。この「どんな状態の間も、(どちらかの方向の)断熱操作でつなげることができる」ということは後で内部エネルギー  $U$  を定義する時に重要であるので、以下で示す。

まず、 $[T; V]$  から、断熱準静的操作で体積を  $[V']$  に変えたとしよう<sup>†8</sup>。このときの終状態の温度を  $T''$  とすると、 $T''$  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。こうして  $[T; V] \xrightarrow{\text{断熱準静}} [T''; V']$  という断熱準静的操作が得られたとする。

もし、 $T' > T''$  なら、あとは温度を上げるだけなので、**要請5**で存在を要請された温度を上げる断熱操作をすれば  
→ p75

$$[T; V] \xrightarrow{\text{断熱準静}} [T''; V'] \xrightarrow{\text{断熱}} [T'; V'] \quad (4.2)$$

として  $[T'; V']$  に到着する。



もし  $T' < T''$  なら、その時は要請により  $[T'; V'] \xrightarrow{\text{断熱}} [T''; V']$  は必ず存在する。そして  $[T; V] \xrightarrow{\text{断熱準静}} [T''; V']$  という断熱準静的操作は逆が存在するから、その逆  $[T''; V'] \xrightarrow{\text{断熱準静}} [T; V]$  を使うと、

$$[T'; V'] \xrightarrow{\text{断熱}} [T''; V'] \xrightarrow{\text{断熱準静}} [T; V] \quad (4.3)$$

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。両方が可能になるのは、最初から断熱準静的操作でつながっていた場合に限る。

こうして、**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、この操作での仕事を使ってエネルギーを定義していこう。

<sup>†8</sup> もちろん、体積を  $[V]$  から  $[V']$  に変えることには暗黙の了解とする。

## 4.2 断熱仕事

### 4.2.1 断熱仕事の一価性

断熱操作におけるエネルギーを、通常の力学でのエネルギーと同様に「系がした仕事の量だけ減少する物理量」として定義したい。そのためにはもちろん、(力学で位置エネルギーが定義できる条件がそうであったように)

—— 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

という条件が成り立っていないといけない。

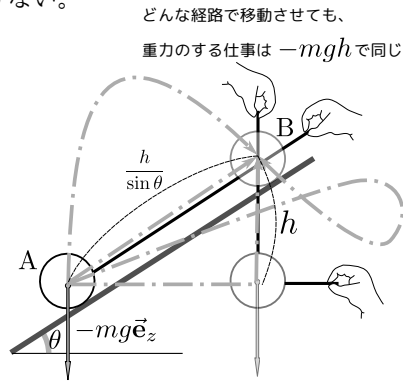
力学の場合、系が質点や剛体でできていて摩擦や空気抵抗がなく保存力しか働かないなら上の条件は導くことができる「結果」である。右の図の場合であれば、どのような経路で積分しても、A地点からB地点へと積分すれば

$$\int_A^B d\vec{x} \cdot (-mg\vec{e}_z) = -mgh \quad (4.4)$$

である(確認してみよう)。これが成り

立つから、「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。

上の条件を熱力学が扱う複雑な系で理論的に証明することはできないが、様々な実験で成り立つことは確認できている。よってこれを経験からくる要請としておく。



#### 要請 6: 断熱仕事の一価性

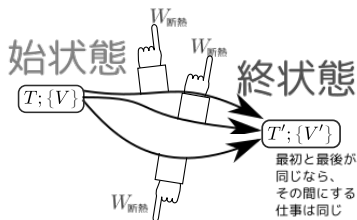
断熱操作で系が行う仕事は、最初の平衡状態(始状態)と最後の平衡状態(終状態)が同一であれば、途中経過によらず等しい。

この要請は、内部エネルギーを定義した後では、熱力学におけるエネルギー保存則<sup>†9</sup>となる。

<sup>†9</sup> ここでは断熱操作のみに関する要請だから、等温操作でのエネルギー保存則についてはもう少し考察が必要になる。

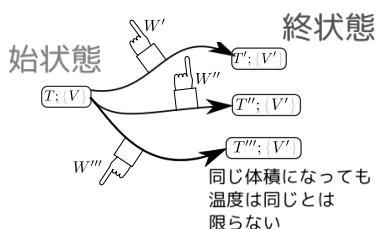
断熱操作によるさまざまな経路のうち、始状態と終状態が同じで経路が違う経路を選びだして図で表現すると右のようになる。

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>†10</sup>。



【補足】 ++++++

ただし、同じ体積変化を起こす場合でも操作の仕方によって終状態の温度は違う（右図を参照）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、その間に系の行った仕事は同じになる」という意味である。右図の仕事  $W', W'', W'''$  は  $(T', T'', T''')$  が異なるならばそれぞれ異なる値を持つ。



+++++ 【補足終わり】

この、「始状態  $T; \{V\}$  と終状態  $T'; \{V'\}$  が決まれば途中経過によらず決まる、系のする仕事」を以下のように書いて「断熱仕事」と呼ぶ。

#### 断熱仕事

$T; \{V\}$  から  $T'; \{V'\}$  への断熱操作であれば途中経過がどのようなものであっても、その間に系のする仕事は一つに決まり、それを

$$W_{\text{断熱}}(T; \{V\} \rightarrow T'; \{V'\}) \quad (4.5)$$

と書き「断熱仕事」と呼ぶ。

#### 4.2.2 内部エネルギーの定義

断熱仕事が定義されたおかげで、以下のようにして「内部エネルギー  $U(T; \{V\})$ 」という量を「断熱操作で系が外部に仕事をするとその分だけ減少

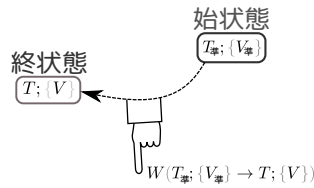
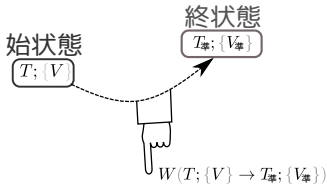
<sup>†10</sup> たとえば体積が  $V_1$  の気体と  $V_2$  の気体を含む系の場合、「まず  $V_1$  を膨張させてから次に  $V_2$  を膨張させる」か、「まず  $V_2$  を膨張させてから次に  $V_1$  を膨張させる」か、のように操作手順が違っても出発点と到着点と同じなら問題ない。



する量」と定義することができる。

$$U(T; \{V\}) = U(T_{\#}; \{V_{\#}\}) + W(T; \{V\} \rightarrow T_{\#}; \{V_{\#}\})$$

$$U(T; \{V\}) = U(T_{\#}; \{V_{\#}\}) - W(T_{\#}; \{V_{\#}\} \rightarrow T; \{V\})$$



### 内部エネルギー $U$ の定義

(準静的とは限らない) 断熱操作  $T; \{V\} \xrightarrow{\text{断熱}} T_{\#}; \{V_{\#}\}$  を行なったとき、系のした仕事を  $W_{\text{断熱}}(T; \{V\} \rightarrow T_{\#}; \{V_{\#}\})$  とすると、

$$U(T; \{V\}) = U(T_{\#}; \{V_{\#}\}) + W_{\text{断熱}}(T; \{V\} \rightarrow T_{\#}; \{V_{\#}\}) \quad (4.6)$$

が成り立つ。または、逆向きの操作  $T_{\#}; \{V_{\#}\} \xrightarrow{\text{断熱}} T; \{V\}$  に対して

$$U(T; \{V\}) = U(T_{\#}; \{V_{\#}\}) - W_{\text{断熱}}(T_{\#}; \{V_{\#}\} \rightarrow T; \{V\}) \quad (4.7)$$

が成り立つ。 $T_{\#}; \{V_{\#}\}$  は  $U$  の基準点である<sup>†11</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、(4.6) が不可能な場合は逆向きの操作を使って (4.7) で定義する。

この定義により「 $T_{\#}; \{V_{\#}\}$  を始状態として断熱操作で到達できる状態」と「断熱操作で終状態が  $T_{\#}; \{V_{\#}\}$  になるような状態」の内部エネルギー  $U$  が定義できる。こうして、取り得る  $T; \{V\}$  すべてに対して  $U(T; \{V\})$  を決めることができる。別の書き方をすれば、

$$W_{\text{断熱}}(T; \{V\} \rightarrow T'; \{V'\}) = U(T; \{V\}) - U(T'; \{V'\}) \quad (4.8)$$

$$W_{\text{断熱}}(T'; \{V'\} \rightarrow T; \{V\}) = U(T'; \{V'\}) - U(T; \{V\}) \quad (4.9)$$

のいずれかを使うということ（どちらを使うかは、どちらの断熱操作が可能かで変わる）。

<sup>†11</sup> 基準点  $T_{\#}; \{V_{\#}\}$  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。 $T_{\#}; \{V_{\#}\}$  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。

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（準静的とは限らない）において、

$$dU = -dW \quad (4.10)$$

が成り立つ。

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）。

断熱操作は、仕事という形の「目に見える」エネルギー移動 だけ<sup>†12</sup>が起きている状況での操作というのがその定義であった。

### 4.3 理想気体

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。

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。

#### 4.3.1 理想気体の定義

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) 状態方程式  $PV = NRT$  を満たす。
- (2) 内部エネルギーが温度と物質量に比例し、 $U = cNRT$  と表せる（ $c$  は定数）。

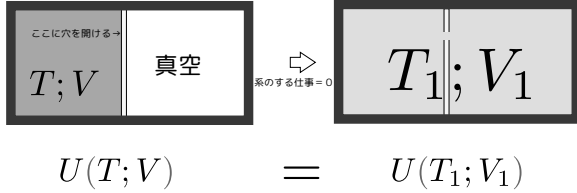
実在の気体はいろいろな意味で上の条件を満たしていないが、近似としては多くの気体がこの条件を満たす。

まず気体に仕事をさせないようにして膨張させると、温度が変化しないと

<sup>†12</sup> 電気的な仕事や音や光などによるエネルギー移動も、計算可能な量となっていれば  $U$  の変化に組み込むことはできる。

ということが知られている<sup>†13</sup>。そのため、理想気体の場合、内部エネルギーが  $V$  の関数ではない ( $U(T; N)$  と表される<sup>†14</sup>) ことがわかる。

このことを確認したのがゲイ＝リュサック・ジュールの実験で、下の図に示すように、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。



この断熱操作  $[T; V] \xrightarrow{\text{断熱}} [T_1; V_1]$  の間に、気体は仕事をしない（何も押し引きしたりしてない）<sup>†15</sup>。ということは、さっき定義した内部エネルギー  $U$  は変化せず、 $U(T; V) = U(T_1; V_1)$  が成り立つ。  
→ p81

この実験結果が「温度がほとんど変化しない ( $T \simeq T_1$ )」であったことから「理想気体の内部エネルギーは体積によらない」という結論が導かれる（「ほとんど」の部分を実験で理想化したのが理想気体である）。

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>†16</sup>。

さらに理想気体ではこの内部エネルギーが  $T$  に比例することも実験から知られている（これから内部エネルギーの式  $U = cNRT$  が導かれた）。なお、比例定数  $c$  は、単原子分子の理想気体の場合で  $\frac{3}{2}$  である。

実験結果の示すところによれば、希薄な気体（つまり体積が物質質量に比べて大きい気体）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、

$$\frac{PV}{NRT} = 1 + B \frac{N}{V} + C \frac{N^2}{V^2} + \dots \quad (4.11)$$

<sup>†13</sup> これも近似的にそうだというだけで、実在の気体では少々変化する。が、ここではそこは「理想的な場合を考える」ということで無視する。

<sup>†14</sup>  $N$  を省略する場合は  $U(T)$  となる。

<sup>†15</sup> 気体が仕事をする場合については、【演習問題4-2】を参照。  
→ p88

<sup>†16</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（分子間の距離が広がることで）位置エネルギーが上がる。

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、温度などに依存する。

### 4.3.2 理想気体を断熱準静的操作する場合

【理想気体の場合】 .....

理想気体を断熱準静的操作した場合、 $U = cNR T$  だから  $U$  の変化は  $dU = cNR dT$  になり、そのときする仕事は準静的であるので  $P dV$  と書いて、状態方程式より  $\frac{NRT}{V} dV$  となる。よって、

$$cNR dT = -\frac{NRT}{V} dV \quad (4.12)$$

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

$$c \frac{dT}{T} = -\frac{dV}{V} \quad (4.13)$$

となってこれを積分して

$$\begin{aligned} c \log T &= -\log V + A \quad (A \text{ は積分定数}) \\ \log T^c + \log V &= A \end{aligned} \quad (4.14)$$

より、 $T^c V = (\text{一定})$  という答が出る。

【補足】 ++++++

以後、理想気体においてのみ成り立つ話をするときは、上のような枠囲みの中で語ることにする。上の枠内の話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、

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を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  $T^c V = \text{一定}$  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 4-1】 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 → p239へ 解答 → p243へ

【理想気体の場合】 .....

上の問題の答えは  $PV^{1+(1/c)} = \text{一定}$  となる。 $\gamma = 1 + (1/c)$  と<sup>†17</sup>置いて  
 $PV^\gamma = \text{一定}$  とも書く ( $\gamma$  のことを「比熱比」と呼ぶこともある (比熱比と呼ぶ理由は 10.2.2 項を見よ))。

→ p199

$T^c V = \text{一定}$  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。

## 4.4 van der Waals 気体

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>†18</sup>を満たすものである。

van der Waals の状態方程式

$$\left(P + \frac{aN^2}{V^2}\right)(V - bN) = NRT \quad (4.15)$$

この式に現れている定数  $a$  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  $U = cNRT - \frac{aN^2}{V}$  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 (9.5 節を見よ。【問い 9-2】も参照)。この式を使うと、断熱操作では

→ p184

→ p185

<sup>†17</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。

<sup>†18</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。

$$\underbrace{cNRdT + \frac{aN^2}{V^2}dV}_{dU} = - \underbrace{\left( \frac{NRT}{V-bN} - \frac{aN^2}{V^2} \right)}_P dV \quad (4.16)$$

が成り立つ。これは

$$\begin{aligned} cNRdT + \cancel{\frac{aN^2}{V^2}dV} &= - \frac{NRT}{V-bN} dV + \cancel{\frac{aN^2}{V^2}dV} \\ cNRdT &= - \frac{NRT}{V-bN} dV \\ c \frac{dT}{T} &= - \frac{dV}{V-bN} \end{aligned} \quad (4.17)$$

と変数分離できて、積分すると

$$c \log T = \log(V-bN) + \text{定数} \quad (4.18)$$

となり、

$$T^c(V-bN) = \text{一定} \quad (4.19)$$

が成り立つことがわかる。

## 4.5 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  $U(T; \{V\})$  の変化を考える。断熱操作で、温度が上がるということは外部から仕事の形でエネルギーが入ってきた、ということ。温度変化を  $T \rightarrow T + \Delta T$  とすれば、

$$U(T; \{V\}) \rightarrow U(T + \Delta T; \{V\}) \quad (4.20)$$

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

$$U(T + \Delta T; \{V\}) - U(T; \{V\}) \simeq \left( \frac{\partial U(T; \{V\})}{\partial T} \right)_{\{V\}} \Delta T \quad (4.21)$$

と書くことができる。よって、「体積を変化させずに温度を単位温度（1 ケルビン）だけ上げるために必要なエネルギー」を「定積熱容量」<sup>†19</sup>と呼ぶこと

<sup>†19</sup> 「熱容量」と呼んだが、本講義は現段階ではまだ「熱」を定義していない。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 は実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」だから「熱」に関連しているとは限らない。

にする。また、単位物質あたり<sup>†20</sup>の定積熱容量を「定積比熱」<sup>†21</sup>と呼び、それを $C_V(T; V)$ と表す( $C_V$ は一般に $T; V$ の関数である)ならば、

$$NC_V(T; V) = \left( \frac{\partial U(T; V)}{\partial T} \right)_V \quad (4.22)$$

である( $NC_V$ で、物質質量 $N$ の物体の定積熱容量となる)。理想気体の場合、定積比熱は定数であり、 $C_V = cR$  ( $R$ は気体定数)と表す。ここで定数 $c$ は単原子分子気体では $\frac{3}{2}$ 、二原子分子気体では $\frac{5}{2}$ となる。

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、「ジュール熱」に名を残すジュールたちが「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(ジュール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(ジュール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ということになる。

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)。

以上、断熱された系における熱力学的現象についていろいろと考えてきたが、ここまでで「なるほどわかった」と思ってしまうのは早計である。というのは我々

<sup>†20</sup> これは「1molあたり」とする場合もあれば「1kg(あるいは1g)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。

<sup>†21</sup> 後で出てくる(結果4)からすると比熱は常に正である。p118を参照。

はまだ「断熱された系」という特別な状況だけしか考えていないからである。最初に述べたように、「環境によって等温に保たれる系」も重要である。等温操作について次の章で考えよう。

## 4.6 章末演習問題

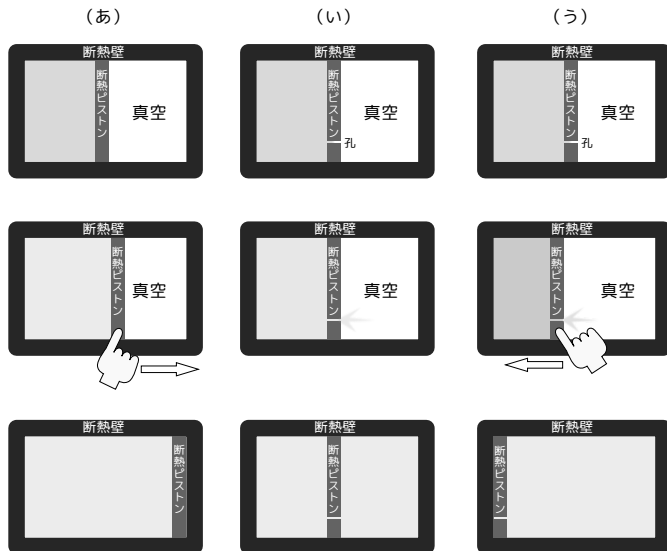
### ★【演習問題 4-1】

内部エネルギーが  $U = cNRT^\alpha$  ( $\alpha$  は 1 ではない正の定数)、状態方程式が  $PV = NRT^\beta$  ( $\beta$  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>†22</sup>。

ヒント → p256 へ    解答 → p263 へ

### ★【演習問題 4-2】

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。

解答 → p263 へ

<sup>†22</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(9.29)に反する。

→ p185



## 第 5 章

# 最大仕事と熱の定義

最大仕事の存在を仮定して、Helmholtz 自由エネルギーを定め、  
これを使って等温準静的操作における「熱」を定義する。

### 5.1 等温操作と仕事

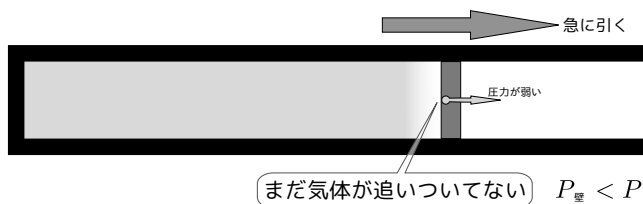
この章では、等温操作において使える「エネルギー」を定義していく。断熱操作の場合、「準静的かそうでないかに関わらず始状態と終状態が同じであれば断熱仕事と同じ」という条件があったおかげで内部エネルギー  $U$  が定義できたわけだが、等温操作ではどうなるだろうか。

#### 5.1.1 等温操作で系のする仕事

まず、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を考察しておく<sup>†1</sup>。

「等温操作」という名前ではあるが、準静的でない操作の間ずっと等温というわけにはいかない。前にも示した図

→ p66



<sup>†1</sup> 断熱操作ではどのような違いがあったかについては、4.1.2 節を参照せよ。  
→ p76

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

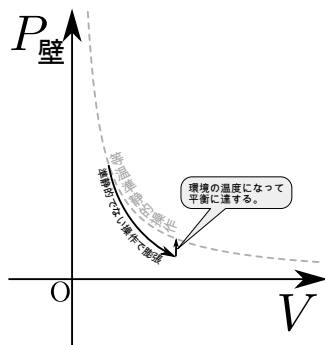
- (1) 膨張して気圧が下がったので、隣の気体がこちらに移動してくる（「高気圧から低気圧へ風が吹く」と同じ現象）。
- (2) ピストン付近の気体の温度が下がったので、隣の気体（まだ温度が下がってない）および環境から熱が移動してきて、ピストン付近の気体は温度が上がる。

という二つの理由で伝わっていく（この二つはどちらも「平衡へと向かう」作用である）。さらに温度  $T$  の環境に接しているために、温度が  $T$  で一様、かつ密度や圧力も一様である平衡状態へと向かう。

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、実際に気体がする仕事はそれとは関係なく、 $P_{\text{壁}}$  にのみ依存する。

前に考えたように、準静的でない場合の仕事は  $dW = P_{\text{壁}} dV$  のように、「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>†2</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の  $P_{\text{壁}} - V$  の線である<sup>†3</sup>。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>†4</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

<sup>†2</sup> より厳密には、準静的でない状況では壁の場所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。

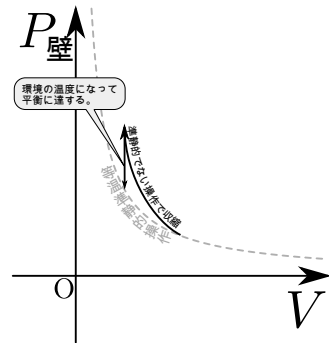
<sup>†3</sup> 準静的な場合は圧力は場所に依らず均一なので  $P_{\text{壁}}$  は  $P$  に等しい。

<sup>†4</sup> 「等温環境だから下がらないはず」と思ってしまうといけない（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）。

さい。

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ということは「小さくなる」ということである。



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

### 5.1.2 最大仕事

以上のように考えると、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>†5</sup>される。この仕事を「最大仕事」と呼ぶことにしよう。現実的に（準静的でなく）ピストンを引くときは、最大仕事よりも小さい仕事になってしまう。準静的に引く時が気体から得られるエネルギーが最大である<sup>†6</sup>。

最大仕事（準静的に動かしたときの仕事）は微小量で表現すると  $PdV$  と書ける。最大とは限らない、一般の微小な仕事  $dW$  は  $dW \leq PdV$  を満たす。上で考えたように  $dW = P_{\text{壁}}dV$  とすれば、 $P_{\text{壁}}dV \leq PdV$  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）。

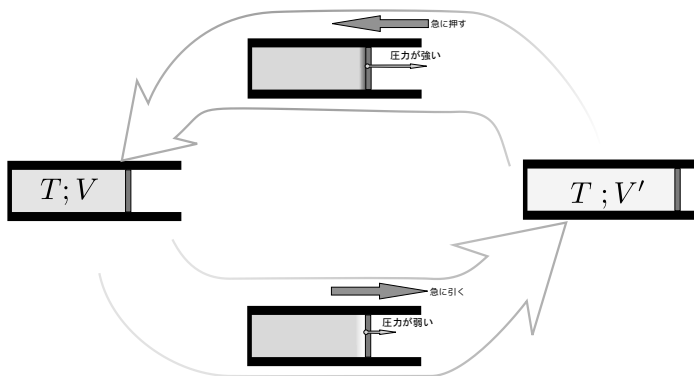
ここで  $\begin{cases} \text{ピストンを引く} \\ \text{ピストンを押す} \end{cases}$  といういっけん「逆」に見える現象が、細か

<sup>†5</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。歴史的には、ここで考えたような「準静的な仕事」が最大になるという現象がこの場合に限らず普遍的に起こっていることが確認されたので、それを導く「原理」があることがわかった。後で、その原理を使って準静的なときが最大仕事であることを導く。→ p126

<sup>†6</sup> これが本当に最大であるということは実験的に確認されていて、物理現象がそのようになっている理由が「Kelvinの原理」という形でまとめられているが、それについては後で示そう。

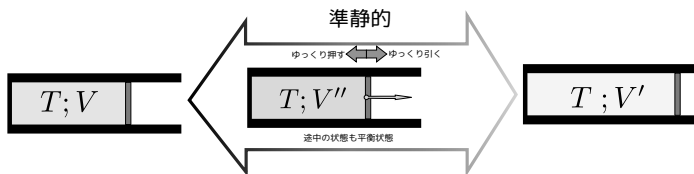
く見ると「逆」になっていないことに注意しよう。これもまた、熱力学で何度も登場する「不可逆性」の顕れである<sup>†7</sup>。ピストンのある状態から引いて、押して、元の状態に戻したとしよう。力学でエネルギー保存則が成立しているときは「元の状態に戻ってきたのだから、エネルギーも元に戻っている。だから仕事は0」というふうに考える。しかし、この場合の仕事は明らかに0ではない。つまり、通常と同じように「仕事の分だけ変化する物理量」としてエネルギーを定義することには無理がある。

p76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、



のようになる。等温操作では戻ってきたとき、温度も同じになる（熱浴が温度を決めるから）。戻ってきたときに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。

そして、等温で準静的な操作のときは行きと帰りの間の状態もすべて温度  $T$  の平行状態であり、



のように行きと帰りで同じ状態を通過し、全仕事は0になると考えられる。

<sup>†7</sup> 断熱操作における同様の不可逆性については4.1.2節を見よ。また、初等力学で摩擦がある場合については68ページの補足を参照。  
→ p76

【補足】 ++++++++++

「不可逆性が顕れている」と書いたが、実は今考えている等温操作では「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<sup>†8</sup>。

ただしこのときも、環境または熱浴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】

## 5.2 Helmholtz 自由エネルギー

### 5.2.1 Helmholtz 自由エネルギーの定義

力学では「仕事によって変化する状態量として「エネルギー」を定義」という流れで「エネルギー」を定義したが、そのためには仕事は「経路によらず、出発点と到着点だけで決まる」という条件（力が保存力であること）が必要であった。断熱操作では、その条件が満たされていることが実験により確認されていた。しかし、等温操作ではそうはいかない。そのかわり、「準静的（仕事は最大）」という条件がつけば、仕事は経路によらなくなり、エネルギーが定義できる。このことは後で Kelvin の原理という要請<sup>†9</sup>を認めれば導くことができる。ここではとりあえず「最大仕事は経路によらず、出発点と到着点だけで決まる」と考えて話を進めよう。

最大仕事を使って定義されるエネルギーが「Helmholtz 自由エネルギー」 $F$ である。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  $F$  の定義は

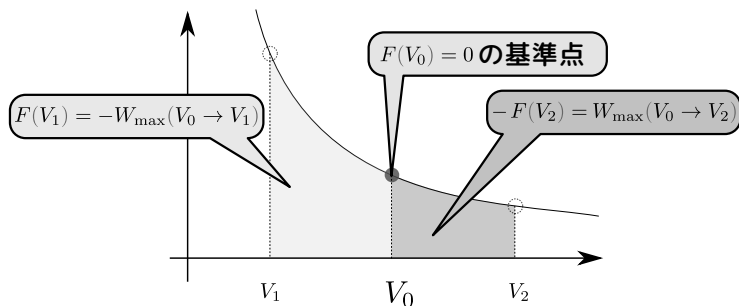
$$F[T; \{V\}] = W_{\max}(T; \{V\} \rightarrow \{V_0(T)\}) \quad (5.1)$$

<sup>†8</sup> 断熱操作では「体積は戻っても温度が戻っていない」という点で「可逆／不可逆」が問える。

<sup>†9</sup> Kelvin の原理を保証するのは実験なので、等温操作におけるエネルギーの存在も、s やはり実験という経験により保証されているということになる。

である（基準点では  $F[T; \{V_0(T)\}] = 0$ ）<sup>†10</sup>。

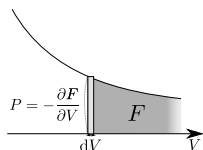
今の段階では基準点  $\{V_0(T)\}$  は温度によって変わっていい（まだ基準点は決めてない）。



よって  $F$  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）で表されることになる（上の図参照）。

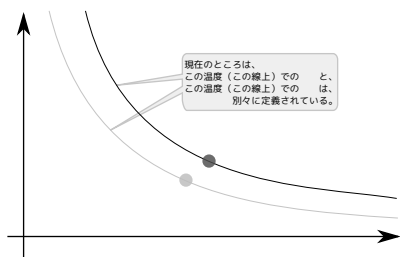
さらに、 $W_{\max}(V \rightarrow V + \Delta V) = P\Delta V$  と書けるから、

$$\left( \frac{\partial F[T; V]}{\partial V} \right)_T = -P(T; V) \quad (5.2)$$



( $P(T; V)$  は圧力) がわかる<sup>†11</sup>。

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。「温度が変わったときの  $F$  の変化」を決める法則はまだない。



<sup>†10</sup> ここで、 $F[T; \{V\}]$  が  $F(T; \{V\})$  ではないこと（ $[ ]$  と  $( )$  の違い）に気づいたであろうか？—実はこの違いには意味がある。実は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。

<sup>†11</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。

## 5.2.2 理想気体の場合

【理想気体の場合】 .....

ここで理想気体を等温準静的操作したときの仕事を具体的に計算しておく。

断面積  $S$  のシリンダーに閉じ込められた圧力  $P$  の気体を考えると、気体がピストン（やはり断面積  $S$  を押す力は  $PS$  だから、ピストンが  $\Delta x$  動いて気体が膨張したときの仕事は  $PS\Delta x = P\Delta V$  と書くことができる。

$P$  は変数だから、仕事は  $\int P dV$  であり、 $P = \frac{NRT}{V}$  で、かつ

ずっと等温のままで変化が起こるとすれば、仕事は

$$\begin{aligned} W(T; V_0 \rightarrow V_1, N) &= NRT \int_{V_0}^{V_1} \frac{dV}{V} \\ &= NRT \left[ \log V \right]_{V_0}^{V_1} = NRT \log \left( \frac{V_1}{V_0} \right) \end{aligned} \quad (5.3)$$

となる。この式は  $V_1 > V_0$  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）。

理想気体の Helmholtz 自由エネルギーを計算しておこう。

$$\left( \frac{\partial F[T; V]}{\partial V} \right)_T = -P = -\frac{NRT}{V} \text{ を積分して、}$$

$$F[T; V] = -NRT \log V + (V \text{ に依らない部分}) \quad (5.4)$$

となる。偏微分方程式を解いた結果であるから  $(V \text{ に依らない部分})$  はこれだけでは決まらない。

以下では示量性について考察するので、ここまで書くのを省略していた物質数  $N$  も入れて考えよう。 $V$  に依らないということは  $T$  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。示量性があるので、

$$F[T; \lambda V, \lambda N] = \lambda F[T; V, N] \quad (5.5)$$

でなくてはいけない<sup>†12</sup>。つまり「 $V$  と  $N$  をともに  $\lambda$  倍したときに、 $F$  も元の  $\lambda$  倍にならなくてはいけない」。(5.4) で  $V$  に依らない部分がないと、

→ p95

$$F[T; \lambda V, \lambda N] = -\lambda NRT \log(\lambda V) = \underbrace{-\lambda NRT \log V}_{\lambda F} - \lambda NRT \log \lambda \quad (5.6)$$

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けば<sup>†13</sup> よい。つまり、

$$F[T; V, N] = -NRT \log \left( \frac{V}{N} \right) + N \times f(T) \quad (5.7)$$

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 $f(T)$ は今では決まらない。後で決めよう。

→ p156

### ----- 練習問題 -----

【問い5-1】 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。(5.4)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

→ p95

Eulerの関係式を使って $N$ 依存性を決める過程を示せ。

→ p53

ヒント → p239へ 解答 → p243へ

### 【FAQ】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、式の上では無限の仕事ができる。ただし、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れる）がなくてはいけないし、外気圧が0でなくてはならない。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6-1】の場合でも、無限の仕事はできない。

→ p128

### 5.2.3 van der Waals 気体の場合

van der Waals の状態方程式(4.15)に従う気体の圧力は  $P = \frac{NRT}{V - bN} - \frac{aN^2}{V^2}$

→ p85

であるから、等温操作の場合の仕事は

$$\begin{aligned} W(T; V_0 \rightarrow V_1, N) &= \int_{V_0}^{V_1} dV \left( \frac{NRT}{V - bN} - \frac{aN^2}{V^2} \right) \\ &= \left[ \log(V - bN) + \frac{aN^2}{V} \right]_{V_0}^{V_1} \\ &= NRT \log \left( \frac{V_1 - bN}{V_0 - bN} \right) + \frac{aN^2}{V_1} - \frac{aN^2}{V_0} \end{aligned} \quad (5.8)$$

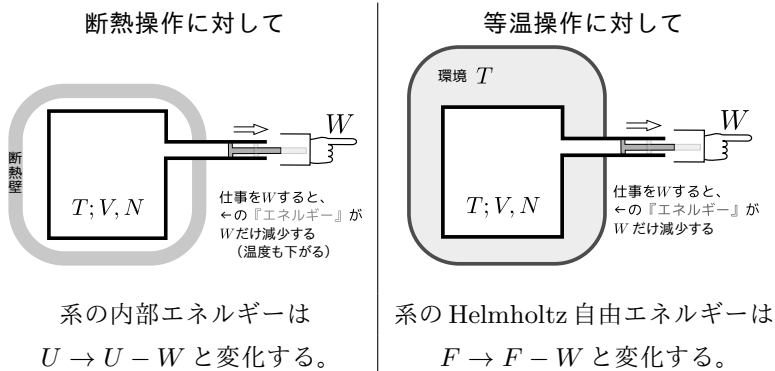
となる。

<sup>†13</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。



### 5.3 二種の操作、二種の「エネルギー」

断熱操作と等温操作について考えてきたが、以下で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、



の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証明されており、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。

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、

{

 電池とつながっていない場合 (2.4.1 項) → p34  
 電池とつながっている場合 (2.4.2 項) → p36
}
の違

いに似ている。等温操作の場合、『系』は『環境』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>†14</sup>。具体的には、（コンデンサの話で電池から電荷が流れ込んだように）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。逆に言うと、環境の持っているエネルギーのうち、熱の形で流れ込むことができるエネルギー

<sup>†14</sup> これは電池につながれたコンデンサを考えたとき (2.4.2 項) に「電池の持つエネルギー」を忘れてはいけなかったことと同様である。  
→ p36

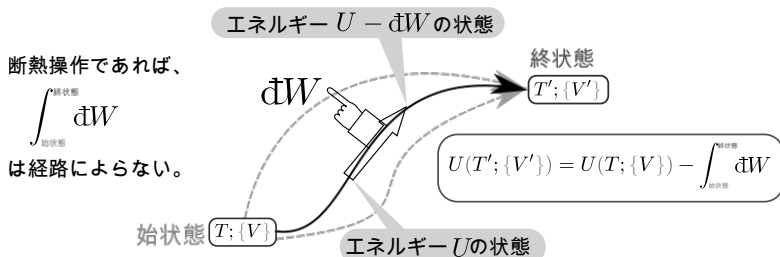
だけが考慮される（そうなるように、Helmholtz 自由エネルギーをうまく定義する）。

ここまでで、 $U$  と  $F$  という二つのエネルギーを（まだ不十分な形であるが）定義した。定義をまとめておくと、

### $U$ の定義

任意の断熱操作において、 $dU = -dW$

である。これで「 $U$  の基準となるを決めて、基準状態から  $U$  を求めたい状態まで変化させたときに系がどれだけ仕事をするかを知る<sup>†15</sup>」という作業を行えばその状態の  $U$  が求められる。

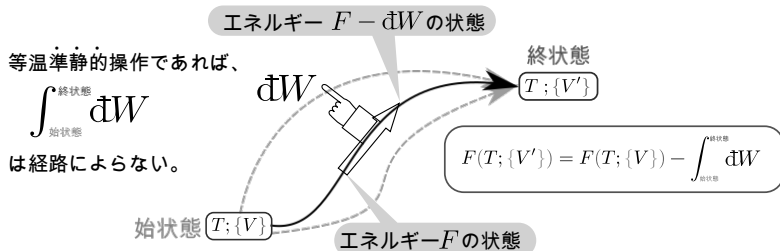


これに対し、 $F$  の方は今のところ、

### $F$ の不十分な定義

等温準静的操作において、 $dF = -P dV$

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>†15</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。

以上のように、 $dU$  は任意の断熱操作で定義されているが、 $dF$  は等温準静的操作でしか定義されていない。ゆえに  $F$  はすべての領域では定義されていない。状態量が状態量であるためには「経路によらずに定義できる」必要があるが、今の段階では  $F$  は「温度が変化しない経路」でのみ定義されている（温度が変化しないならば経路によらないという条件が満たされているかどうかについては、熱力学第二法則が出てきた後で説明しよう）。

→ p127

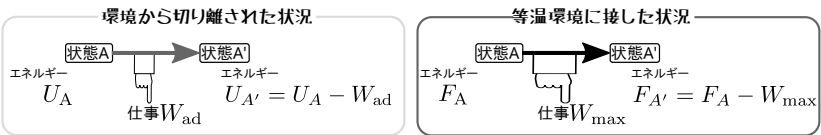
断熱準静的操作では  $dW = PdV$  なので、 $dU = -PdV$  が成り立つ。

ある状態  $(T; V)$  での  $F$  を決めると同じ温度の状態  $(T; V')$  での  $F$  は求めることができる（ $dF = -PdV$  を積分すればよい）。ところが、温度が違う状態  $(T'; V')$  ( $T' \neq T$ ) 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いけないのである。

## 5.4 熱

ここまでで、 $W_{\max}$  を使って定義された Helmholtz 自由エネルギー  $F$  と、 $W_{\text{断熱}}$  を使って定義された内部エネルギー  $U$  の二つが出てきた。この二つは定義された状況が違うが、どちらも「どれだけの仕事ができるか」という量になっている。この二つの差を考えていくことで「熱」の意味がわかってくる。

ある状態  $A$  から別の状態  $A'$  へと変化させる操作を、以下に示すような別々の状況でやる。



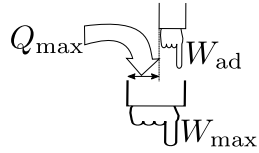
左図と右図の状態  $A$  と状態  $A'$  は、それぞれ同じ状態とする<sup>†16</sup>。この二つの操作では始状態と終状態は等しいが、系のする仕事である  $W_{\text{ad}}$  と  $W_{\text{max}}$ <sup>†17</sup> は一致しない。

<sup>†16</sup> 違う操作なのに同じ終状態に到着するのか？—という問題については後で考えよう。そうなるような操作を選び出す。

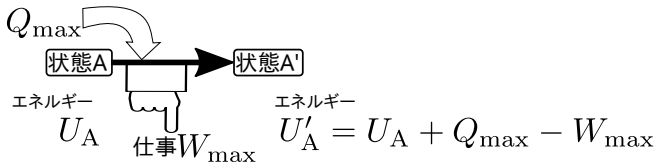
<sup>†17</sup> この  $\text{ad}$  や  $\text{max}$  の意味も後で明らかになる。

仕事  $W_{ad}$  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  $W_{max} - W_{ad}$  の分だけの

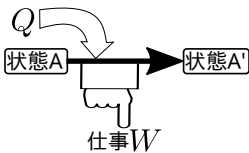
環境からのエネルギーの流れ込みがあったとしてもいいけない（右の図参照）。つまり、環境と接しているときは環境から「仕事とは違う形でのエネルギーの流れ込み」がある。その「仕事以外のエネルギーのflow」を「熱」と名付ける<sup>†18</sup>。



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）」 $Q_{max}$  だけ増加し、「環境への外部にした仕事」 $W_{max}$  の分だけ減少する。



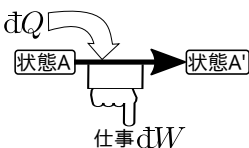
つまり、エネルギーという stock に対応する「流れ (flow)」は仕事以外にもう一つ、熱がある。



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' の変化が微量である場合、熱と仕事も微量になる。



左の図に示したように、その微量であるところの熱を  $dQ$  という記号で表わす（前に使った  $dW$  という記号と同様である<sup>†19</sup>）。具体的に  $dQ$  がどのように書かれるのかは、後で示す。

<sup>†18</sup> 図には熱を  $Q_{max}$  と書いたが、これが max である意味も後で説明する。

<sup>†19</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」なのであるが、単に  $Q, W$  と書いたのでは微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。「微量だが、何かの微分ではない」ということを心に刻み込んでおこう。

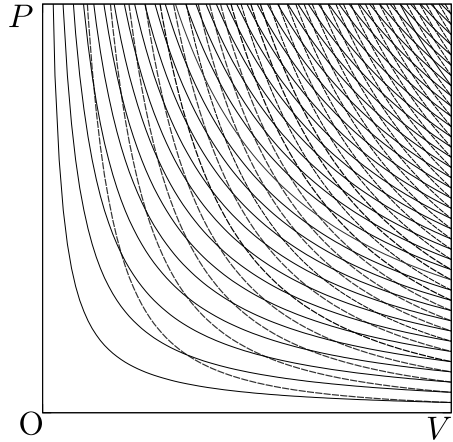
## 5.5 等温操作における吸熱

ここまでで、二種類のエネルギーが定義できたので、これらに基づいて「等温操作における吸熱」を定義することができる。この二つのエネルギーはそれぞれ

- 内部エネルギー  $U$  は「準静的とは限らない断熱操作」で
- Helmholtz 自由エネルギー  $F$  は「等温準静的操作」で

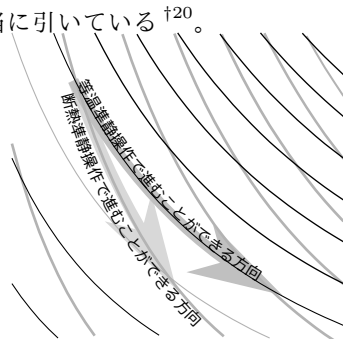
定義される。 $U$  と  $F$  を定義する操作の仕方には「断熱か等温か」という違いと、「準静的に限らないか限るか」という違いがある。

右のグラフは理想気体の場合の、等温準静的操作による変化の過程と、断熱準静的操作による変化の過程を表すグラフを重ねて描いたものである。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ないので）、適当に引いている<sup>†20</sup>。

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、破線の上しか進めない。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。

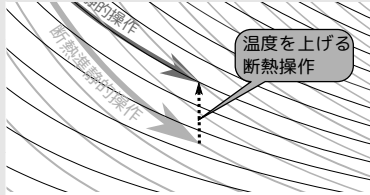


任意の等温準静的操作  $[T; V] \xrightarrow{\text{等温準静}} [T; V']$  に対し、我々は「それと同じ結果を為す断熱操作（一般に準静的ではない）  $[T; V] \xrightarrow{\text{断熱}} [T; V']$  か、「それと逆の結果を為す断熱操作（一般に準静的ではない）  $[T; V'] \xrightarrow{\text{断熱}} [T; V]$ 」のどちらかを持ってくることができる。

<sup>†20</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。

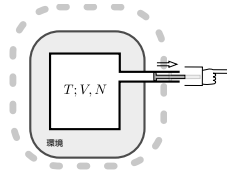
【FAQ】  $V < V'$  の場合、断熱膨張したら温度が下がるんだから、 $T; V'$  に到着しないのでは？

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5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  $T; V'$  に到着する。



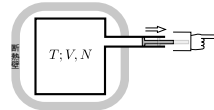
とりあえず「断熱操作（準静的ではない） $T; V \xrightarrow{\text{断熱}} T; V'$ 」が可能だったとして<sup>†21</sup>以下の二つの操作における仕事を比較しよう。

$$T; V \xrightarrow{\text{等温準静}} T; V'$$



$$\text{系のする仕事} : W_{\max} = -\Delta F = F[T; V] - F[T; V'] \quad (5.9)$$

$$T; V \xrightarrow{\text{断熱}} T; V'$$

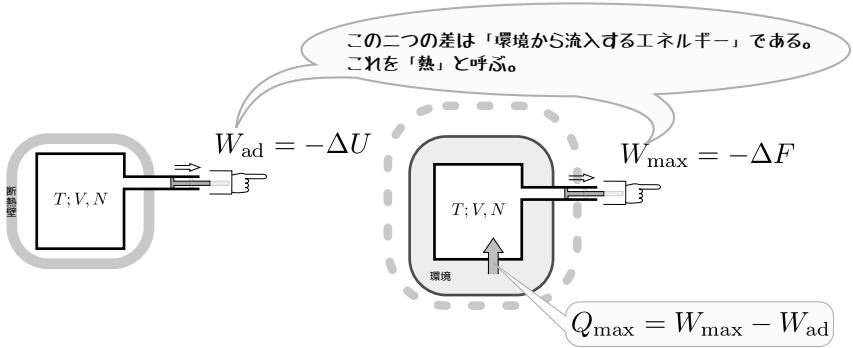


$$\text{系のする仕事} : W_{\text{ad}} = -\Delta U = U(T; V) - U(T; V') \quad (5.10)$$

$\left\{ \begin{array}{l} (5.9) \text{ の } -\Delta F \text{ は } \boxed{\text{環境からエネルギーの供給を受けながらした仕事}} \\ (5.10) \text{ の } -\Delta U \text{ は } \boxed{\text{環境からエネルギーの供給を受けることなくした仕事}} \end{array} \right.$

<sup>†21</sup> これが可能でなかった場合は  $T; V \xrightarrow{\text{断熱}} T; V'$  が可能になるからすべ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。

である<sup>†22</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。

$[T; V] \xrightarrow{\text{等温準静}} [T; V']$ で系が吸収する熱  $Q_{\max}(T; V \rightarrow V')$  (これを、「最大仕事をするとき吸収する熱」ということで「最大吸熱」<sup>†23</sup>と呼ぼう) は

$$Q_{\max} = \overbrace{F[T; V] - F[T; V']}^{\text{熱をもらってした仕事}} - \overbrace{(U(T; V) - U(T; V'))}^{\text{熱をもらわずした仕事}} \quad (5.11)$$

と表せる。(5.11)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、

$$Q_{\max} \underbrace{F[T; V] - U(T; V)}_{T; V \text{ での値}} - \underbrace{(F[T; V'] - U(T; V'))}_{T; V' \text{ での値}} \quad (5.12)$$

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、

$$\underbrace{U(T; V') - U(T; V)}_{\Delta U} = \underbrace{Q_{\max}(T; V \rightarrow V')}_{\text{もらった熱}} - \underbrace{(F[T; V] - F[T; V'])}_{\text{した仕事}} \quad (5.13)$$

<sup>†22</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。

<sup>†23</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。(5.13)を見ると、 $\Delta U$ が同じなら「した仕事」が大きいくほど「もらった熱」も大きくなるとわかる。

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、

$$\underbrace{dU}_{U \text{ の変化}} = \underbrace{dQ}_{\text{もらった熱}} - \underbrace{dW}_{\text{した仕事}} \quad (5.14)$$

となる。もらった熱（微小量）はたとえ準静的操作を考えていた（このときは  $dW = P dV$ ）としても、 $dQ = dU + P dV$  となる。これ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（100 ページで導入した） $dQ$  という記号で表わす。後で、準静的な場合であれば  $dQ = T dS$  と書ける<sup>†24</sup> ことがわかる（まだ  $S$  について説明してないので、今はわからなくてよい）。

【理想気体の場合】 .....

理想気体が  $[T; V_0, N] \xrightarrow{\text{等温準静}} [T; V_1, N]$  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、

$$-NRT \log \left( \frac{V_0}{N} \right) + Nf(T) - \left( -NRT \log \left( \frac{V_1}{N} \right) + Nf(T) \right) = -NRT \log \left( \frac{V_1}{V_0} \right) \quad (5.15)$$

である。 $\xrightarrow{\text{p103}}$  (5.13) 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、

$$Q_{\max} = NRT \log \left( \frac{V_1}{V_0} \right) \quad (5.16)$$

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 (5.14) で  $dT = 0$  ( $dU = 0$ ) にして、

$$dQ = NRT \frac{dV}{V} \quad (5.17)$$

を  $V_0$  から  $V_1$  まで積分すれば (5.16) が出る<sup>†25</sup>。

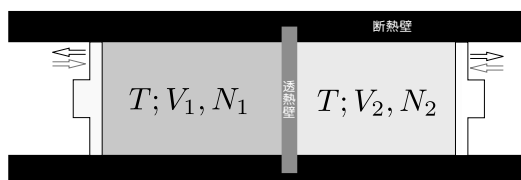
<sup>†24</sup> この形でも全微分ではないことに注意。

<sup>†25</sup> (5.17) 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



## 練習問題

【問い5-2】 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。



回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>†26</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。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 → p239へ 解答 → p244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

$$dU = dQ - dW \quad (5.18)$$

が、準静的でない場合も含め成立する<sup>†27</sup>。

積分  $\int_{\text{始状態}}^{\text{終状態}} dQ$  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）のである。

「 $NRT \log V$  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、ここでの

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）。

<sup>†26</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>†27</sup> 準静的なら、 $dW = P dV$  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。

なお、(5.12)の右辺の  $\underbrace{F[T;V] - U(T;V)}_{T;V \text{ での値}} - \underbrace{(F[T;V'] - U(T;V'))}_{T;V' \text{ での値}}$  を見る  
→ p103

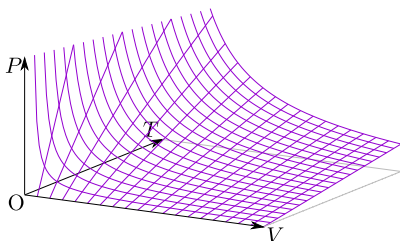
と「 $(T;V \text{ での値}) - (T;V' \text{ での値})$ 」になっているから、 $(F[T;V] - U(T;V))$  を一つの状態量と考えて、その状態量の移動を「熱」と呼べばいいのでは？— と思ってしまう人もいるかもしれない。話を「等温準静的操作」に限るのならばそれでもよい。しかし、一般の変化で  $F - U$  がどう変化するか、我々はまだ知らない。

というのも、実はまだ我々は「温度  $T$  が違う場合の Helmholtz 自由エネルギー  $F[T;V]$ 」について何も言っていない（決めていない）<sup>†28</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  $\left(\frac{\partial F[T;V]}{\partial T}\right)_V$  を知らない。→ p156 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。

## 5.6 熱力学の変数

ここまでで出てきた状態を表す変数は  $P, V, T, N$  である。この変数の間には状態方程式（理想気体なら  $PV = NRT$ ）が成立するから、自由に変更できる変数の数（自由度）は3である。しばらく  $N$  は変化させないとすれば自由度は2である（つまり面で記述できる<sup>†29</sup>）。

右の立体グラフに、 $(V, T, P)$  の3次元空間で理想気体の状態方程式  $PV = NRT$  が成り立つ面を示した。 $T, V$  を指定（ $N$  は最初から指定済みと考える）すると圧力は  $P = \frac{NRT}{V}$  と決まる<sup>†30</sup>。



「任意の状態」を考えるとときはグラフの曲面上を（ $T, V$  ともに正の範囲であれば）自由に動き回れるが、操作を「断熱準静的操作に限る」ことにすると

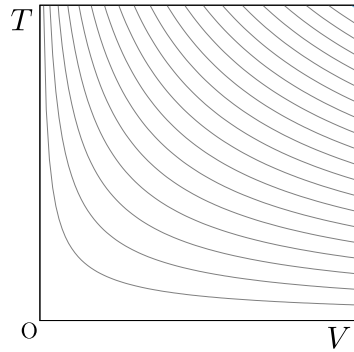
<sup>†28</sup> 決めてないのは落ち度でもなんでもない。そもそも「等温環境下でのエネルギー」として定義しているのだから温度が変わった場合に  $F$  がどうなるかは定義できてなくて当たり前。

<sup>†29</sup>  $T, V$  だけを決めれば決まることは、**要請4** から来る。

<sup>†30</sup> 別の言い方をすれば、ここでは  $T, V$  を独立変数として  $P$  を従属変数に選んでる。  
→ p63

特定の曲線群の上しか動けなくなる（自由度が1減る）。

理想気体を断熱準静的に体積を変化させたときに温度がどのように変わるかをグラフにしたのが右の図である（この曲線をどのように計算したのかは、4.3.2項の最初を見よ）。断熱準静的操作で膨張させると温度は下がるし、収縮させると温度は上がる。



【FAQ】圧力  $P$  ではなく体積  $V$  や温度  $T$  の方を従属にしてはいけないのか？

.....

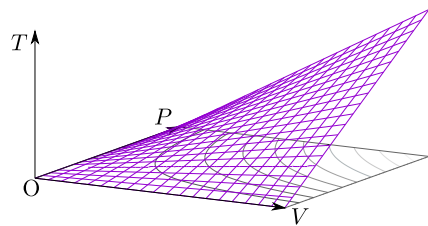
もちろんそうする方法もある。たとえば、気体にかかる圧力が定数になるようにして実験する場合は、 $P$  を独立変数にして  $V$  を従属変数にした方が都合がよい。その場合、また別の物理量を「エネルギーのようなもの」として定義する（かなり後ろの方になるが、10.2 項を参照）。

→ p196

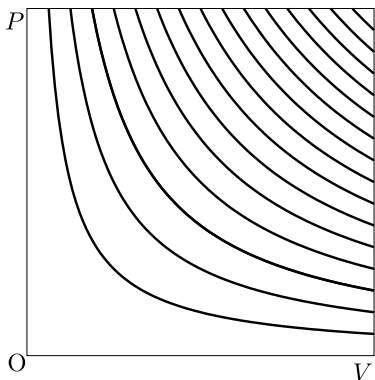
上では  $T; V$  を指定して状態を決めたが、 $P; V$  を指定し、 $T$  を従属変数としても、もちろん構わない。

右の図は、それが表現した立体グラフである。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いる。



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」である。等高線の一本一本に「この線上なら温度は  $T$  」という条件がついている。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>†31</sup>。



後で、状態を表す変数がもう一個加

→ p152

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。

## 5.7 章末演習問題

### ★【演習問題 5-1】

状態方程式  $PV^\alpha = NRT$  を満たし、内部エネルギーが  $U = cNRT$  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)」にあたる式を導け。

→ p85

ヒント → p256へ 解答 → p263へ

### ★【演習問題 5-2】

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。ということは

$-\frac{\partial U(T; V, N)}{\partial V} = P$  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。

解答 → p263へ

【問い 5-3】【演習問題 4-2】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、終状態の温度はすべて同じ（環境の温度）である。この場合、三つの操作で違うのは何か？

解答 → p264へ

<sup>†31</sup> ならば、断熱線につけるべきラベルとなる物理量は何なのか？—ということもこの後で考えていきたいことだ。

## 第 6 章

# 熱力学第二法則

熱力学には「どのような操作が可能か」を決める物理法則がある。

### 6.1 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いう予想 ——

- 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）。
- 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。

本講義では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上で重要な「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。

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が0以下であることを示している。つまりこれらは「系の状態を変更せずに正の仕事をさせることはできない」と述べていることに

なる。

これはつまり、「(断熱環境下であれ等温環境下であれ) 自分自身は元に戻っているのに、外に正の仕事をするができる機械は作れない」ということを示している。これを「エネルギー保存則からあたりまえ」と思っはいけない。エネルギー保存則は「断熱操作で体積が元に戻って、自分の温度が下がるかわりに外に正の仕事をする機械」を否定しない<sup>†1</sup>し、「等温操作で体積が元に戻って、外に正の仕事をする機械」も否定しない<sup>†2</sup>。エネルギー保存則とは別の物理法則がそこにある。これについて以下で説明していこう。

## 6.2 Kelvin の原理

### 6.2.1 等温操作に対する熱力学第二法則

5.1.1 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そうなるということを示したわけではない。我々の御先祖様であるところの物理の先人たちは、状況証拠を集めることから、以下で述べる「Kelvin の原理」<sup>†3</sup>という原理が成り立っている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「原理」は証明できないので、

#### 要請 7: Kelvin の原理

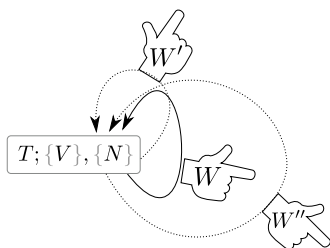
示量変数が元に戻る等温操作

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

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  $W, W', W''$  はすべて 0 以下)



<sup>†1</sup> この機械は自分の内部エネルギーを下げることで外に仕事をしている。

<sup>†2</sup> この機械は環境からエネルギーをもらうことで外に仕事をしている。

<sup>†3</sup> Kelvin (カタカナ表記は「ケルビン」または「ケルヴィン」) は 19 世紀に活躍したイギリスの物理学者。本名は William Thomson (ウィリアム・トムソン) であるが、爵位を送られて以後は「Kelvin 卿」と呼ばれている。というわけで同じ原理や法則が「Thomson の～～」と呼ばれたり「Kelvin の～～」と呼ばれたりする。熱力学以外にも電磁気などの物理全般に業績を残す。

という「要請」とする。

5.1.2 節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「元に戻す」と系のする仕事は負になる」ということを説明したが、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 の原理がある為、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。

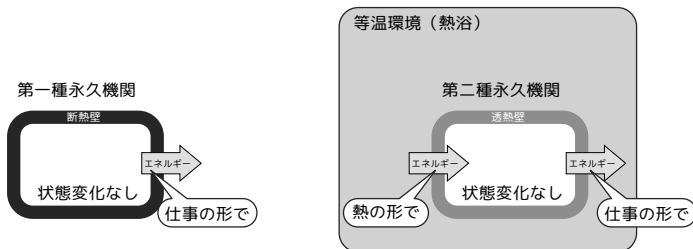
この「系」が例えば車のエンジンだとしたら、「元に戻る等温操作」とはすなわち、「車のエンジンが元の状態に戻る<sup>†4</sup>」ということで、その結果として『車を走らせる』という正の仕事を行うことがありえないというのが Kelvin の原理の主張である。

#### 【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 の原理を満たさないかそんなものは存在できない。「等温環境からエネルギーを取り出してくるようなことは、たとえエネルギー保存則を満たしていたってできないのだ」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、

<sup>†4</sup> この「元に戻る」はガソリンタンクの状態も含めて「元に戻る」。「ガソリンが減っていたら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。

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。

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。

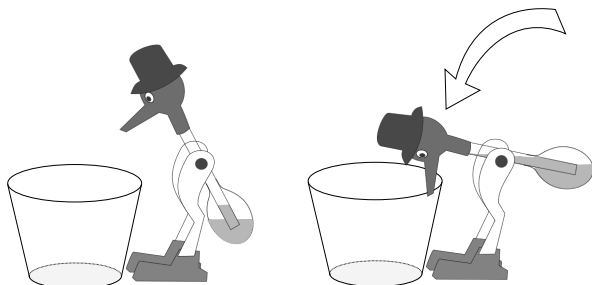
地球上で、「仕事をし続ける」という現象が起きているときは、なんらかの形で Kelvin の原理の前提が成り立っていない。たとえば植物は光合成をしてエネルギーを（ブドウ糖や澱粉を合成するという形で）作り出し続けている。これがなぜ許されるかという、太陽という地球（常温は約 300K）よりも高温の熱源（太陽の温度は約 6000K）から、温度差によりエネルギーを取り出せるからである。Kelvin の原理は等温環境の話だから、6000K の物体と 300K の物体が共存しているところで仕事をし続けることを禁じてはいない。

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。

### 6.2.2 平和鳥は Kelvin の原理を破る？

平和鳥<sup>†5</sup>というおもちゃがある。以下のように動作する。

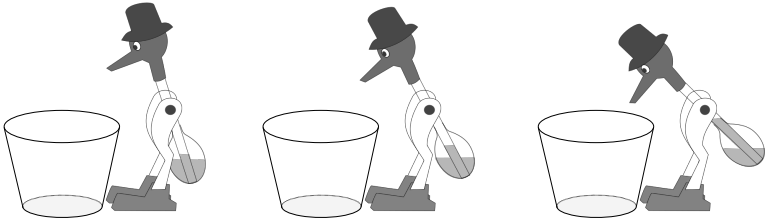
- (1) まず最初に鳥のくちばしを水につける。



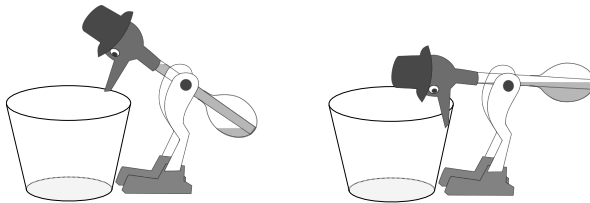
<sup>†5</sup> 「水飲み鳥」「ドリンキングバード」などの名前もある。



- (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。



- (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。

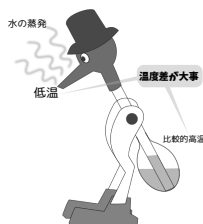
この鳥、周囲からエネルギーを取り出してサイクル運動をしているように見える。では Kelvin の原理はどうなったのか？

この鳥のおもちゃの作動原理は、

- (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。

というサイクルである。ここで大事なのは「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」だということ。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によって動く。

## 6.3 Planck の原理

### 6.3.1 断熱操作に対する熱力学第二法則

109 ページに書いた予想の (1) を、以下のように一般化した法則と考えよう。

#### 結果 2: Planck の原理

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

後でわかるが、仕事は 0 になるのは断熱準静的操作のとき<sup>†6</sup>に限る（つま

<sup>†6</sup> trivial な、「全く操作しない」操作も仕事は 0 である。

り、実際問題としては実現しない)。

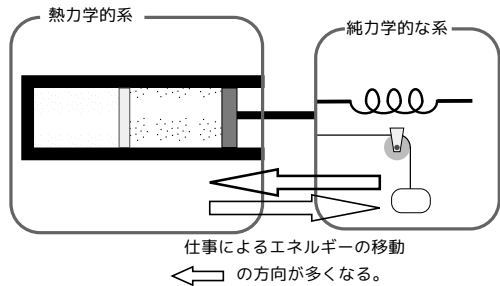
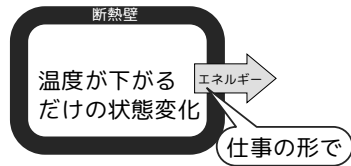
この「Planck の原理」は、**要請 7**「Kelvin の原理」から導くことができる  
→ p110  
 (証明はすぐ後の6.3.4項で行う)。この二つの原理はどちらも「熱力学第二法  
→ p119  
 則」の表現である<sup>†7</sup>。本講義では Kelvin の原理を「要請」とし、Planck の原理は後で出てくる要請である Kelvin の原理から導かれる「結果」とする。

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>†8</sup>を作ることができる(もちろん、どちらの機関も実現不可能である)。  
→ p111

熱力学的な系と純力学的な系<sup>†9</sup>が互いに仕事をしあっているとすると、全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のは、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。

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」という概念を持ってしまう理由である。実は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のだが、それが「運動」という目に見える形でなくってしまい、「エネルギーが保存する」ということが見えにくくなっている。

Planckの原理により  
禁止される機関



<sup>†7</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。  
→ p149

<sup>†8</sup> 温度はいくらでも下げるといふ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>†9</sup> ここでは、熱という形のエネルギーのflowがない系を「純力学系」と呼んでおくことにする。

## 6.3.2 Planckの原理と温度

4.1.1項では「示量変数を変えずに温度は上げることは可能」という要請をした。

→ p73

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  $T; V$  と  $T'; V$  をつなぐ断熱操作（下の図に示した）を考えてみる。このとき、

$T < T'$  とすると、この二つの操作のうち、

$$T; V \xrightarrow{\text{断熱}} T'; V \quad (6.1)$$

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5により、実現可能な操作である。Planck

→ p75

の原理(結果2)により、このとき系のする仕事は負である<sup>†10</sup>。

→ p114

もう一つの操作、すなわち (6.1) の逆の操作

$$T'; V \xrightarrow{\text{断熱}} T; V \quad (6.2)$$

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6)から、元に戻

→ p79

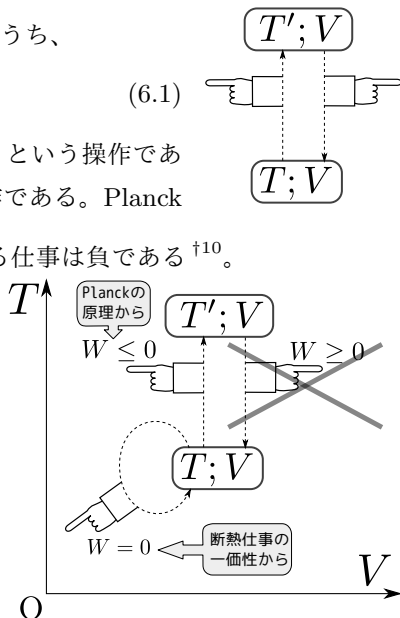
てくる操作である

$$T; V \xrightarrow{\text{断熱}} T'; V \xrightarrow{\text{断熱}} T; V \quad (6.3)$$

で系のする仕事は  $T; V \xrightarrow{\text{断熱}} T; V$  という操作（何もしない操作）で系のする仕事と同じ値（つまり0）にならなくてはいけない。

そして、操作  $T'; V \xrightarrow{\text{断熱}} T; V$  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2)は「温度は下げられない」という法則に書き直すこともできる。



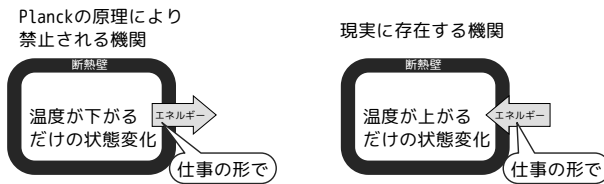
<sup>†10</sup> Planckの原理の主張は「仕事が0以下」であるが、0の場合はとりあえず除しておく。

## 結果 3: Planck の原理 (温度で表現)

$$T; \{V\} \xrightarrow{\text{断熱}} T'; \{V\} \quad (6.4)$$

という操作が行われたならば、常に  $T \leq T'$  である。

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。ということはそのとき、系の内部エネルギーを増やしているということになる（負の仕事をすればエネルギーは増える）。



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。  
→ p115

## 6.3.3 内部エネルギーの温度依存性

前節の最後で考えたことから、「系が負の仕事をする（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。

$$T < T' \text{ ならば } U(T; \{V\}) < U(T'; \{V\}) \quad (6.5)$$

微分を使って表現すれば、 $\left(\frac{\partial U(T; \{V\})}{\partial T}\right)_{\{V\}} > 0$  である。

が言える<sup>†11</sup>。

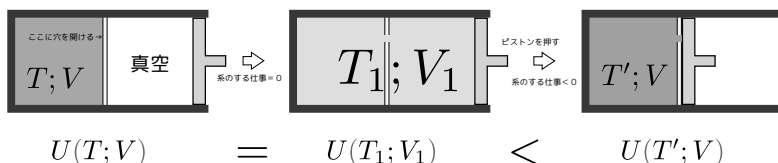
こうして、系の内部エネルギーが温度の増加関数であることがわかった。別の言い方をするとこれは「定積熱容量（または定積比熱）が正である」と

→ p87

<sup>†11</sup> 「内部エネルギーは温度の増加関数」と言えるのは、「内部エネルギー  $U$  を  $T; \{V\}$  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。わざわざ注意するのは、後で示すように、 $U$  は  $T; \{V\}$  の関数として表さないことも、よくあるからである。

いうことになる。比熱が負であるような変な物質を考えると(結果4)はもちろん成り立たない。これは実はそのような物質があると(要請5) (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)<sup>†12</sup>。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4.1.2節で考えた例よりもずっと単純なものを考えよう。



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  $(T_1; V_1)$  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、 $U(T; V) = U(T_1; V_1)$  が言える。次にこれを断熱準静的に押していった体積を  $V$  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)。よって結果である  $(T'; V)$  の持っているエネルギー  $U(T'; V)$  は  $U(T_1; V_1)$  より大きい(あるいは  $U(T; V)$  より大きいと言ってもよい)<sup>†13</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、そんなこともあるだろう。だが、 $(T_1; V_1)$  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

<sup>†12</sup> そんなものはないだろうと言いたくなるのだが、重力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。実際のところ比熱が負の系が存在するといろいろ都合が悪い。

<sup>†13</sup> 圧力が負である物質があると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のである。

いては考えない<sup>†14</sup>。この「途中の状況（しゅーっと噴出）」はもちろん、準静的な操作にはなっていないことに注意しよう（準静的操作でなくても「要請 6」  
→ p79  
はもちろん成立している）。この変化は準静的でないから、今考えた操作は可逆ではない。

### 6.3.4 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、

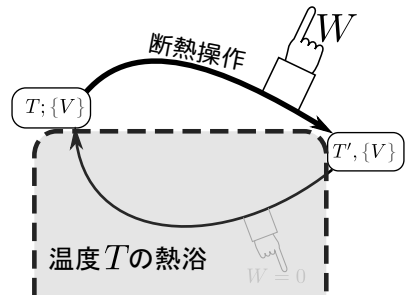
Planck の原理を破る操作（実在しない）

状態  $T; V$   $\xrightarrow{\text{断熱}}$   $T'; V$  という変化において系が正の仕事をする。

が存在したと「仮定」する。

「Planck の原理が破れる  $\Rightarrow$  Kelvin の原理が破れる」すなわち「Kelvin の原理  $\Rightarrow$  Planck の原理」の対偶を示そう。

上の操作の後、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）。以上の全工程



$$\underbrace{T; \{V\} \xrightarrow{\text{断熱}} T'; \{V\}}_{\text{断熱壁で覆って操作}} \xrightarrow{\text{温度 } T \text{ の熱浴と接触}} T; \{V\} \quad (6.6)$$

を「等温サイクル」<sup>†15</sup>と考えれば、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（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。

<sup>†14</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>†15</sup> 「最初が断熱操作なのに等温サイクルと考えていいの？」と思うかもしれないが、この過程全体は等温環境の中で行われ、最初の断熱操作の間は系と環境の間に「断熱壁」が設けられていたと思えばよい。

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<sup>†16</sup>。

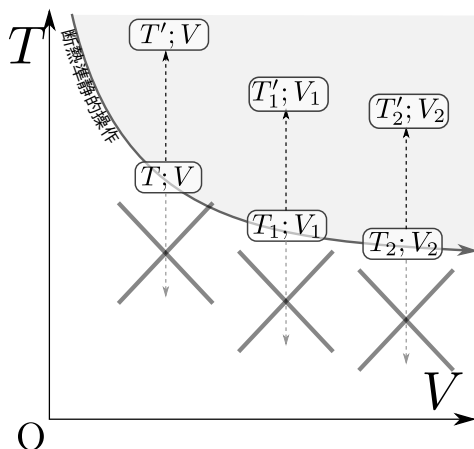
Planck の原理と Kelvin の原理はどちらも、「状態を元に戻す」（ただし、Planck の原理の方は温度は元に戻っていない）間に、「系が 0 以下の仕事しかできない」と規定している。熱力学第二法則は「系の状態を変えずに正の仕事は取り出せない」ことを決めている原理となっている。

## 6.4 Planck の原理と断熱操作の不可逆性

### 6.4.1 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が連動して変化していき、それは  $(T, V)$  の二次元面の上で一本の曲線になる（右の図の曲線）。さらに要請断熱操作の存在で存在を要請した「体積を変えずに温度を上げる断熱操作（準静的ではない）」を使うと、温度を上げる方向への変化（操作）ができるから、「そこから↑へ」と移動することができる。ある状態  $(T; V)$  から出発すると、「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。

結果は以下のようにまとめることができる。



<sup>†16</sup> この逆、すなわち Planck の原理からの Kelvin の原理の導出においては、「熱浴（温度一定の環境）」がどういふ存在なのかを決めてやらなくては行けない。【演習問題6-5】を見よ。



## 結果 5: 状態は断熱操作での到達可能性で分類される

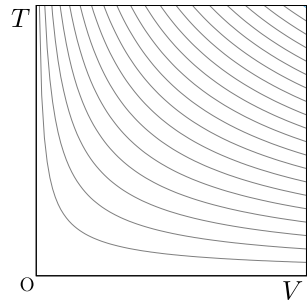
系の全状態は、ある状態  $T; V$  から断熱操作で到達できる状態と、断熱操作では到達できない状態の二つに分けることができる。

$T; V$  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。

前節の最後で考えた「断熱操作によってある状態からある状態へと変化させることができるか」というのは重要な情報であり、これが後で、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。

Poisson の関係式  $T^c V = (\text{一定})$  (理想気体  
→ p85

の断熱準静的操作で成り立つ式) を  $c = \frac{3}{2}$  の場合で  $T$ - $V$  グラフに描くと右のようになる。このグラフは理想気体の場合であるが、そうでない場合でも、断熱準静的操作で移動可能な場所を表現した線 (これを「断熱線」と呼ぼう<sup>†17</sup>) は以下のような性質がある。

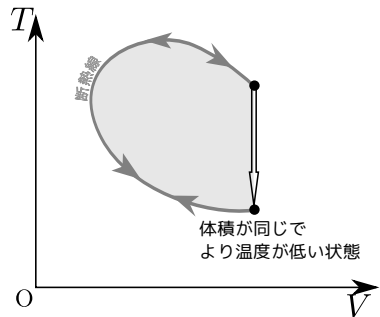


## 結果 6: 断熱線は同じ示量変数を二回通過しない

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。

Planck の原理<sup>→ p116</sup> (結果 3) を使って上の結

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

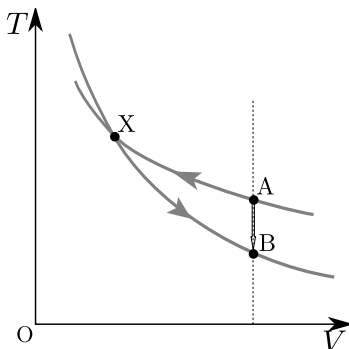


<sup>†17</sup> 断熱準静的操作で移動可能な場所なのだから「断熱準静的線」なのでは、と思う人もいるかもしれないが、そもそも準静的操作でない場合は状態は  $V$ - $P$  グラフから一旦外れてしまう (非平衡状態はグラフ上の点として表現できないから)。「線」となっている以上準静的操作であることは「当然のこと」と読み取って欲しい。

うが、Planckの原理によればそれは不可能である（断熱操作では $V$ - $T$ グラフにおいて「真下」にはいけない）。

当然、断熱線がループをなすことも有り得ない。

同じ体積を一回しか通過しないので、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。

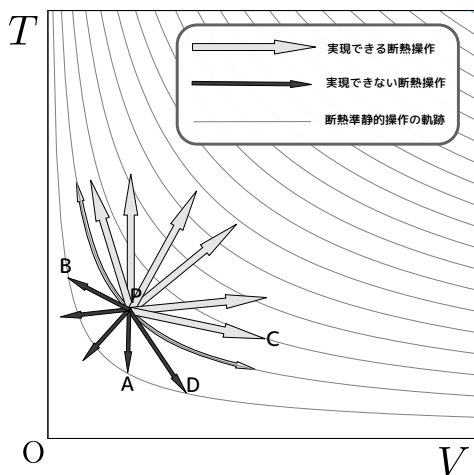
結果7: 断熱線は共有点を持たない

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5  
→ p120

で「状態は断熱操作での到達可能性で分類される」と述べたが、このことが断熱線の性質からも理解できる。右のグラフは、「実現できる変化の方向」と「実現できない変化の方向」を示したものである。

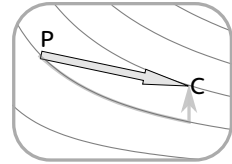


$P \rightarrow A$ が実現できないのは、示量変数 $V$ を変えずに温度を下げる変化だからである。 $P \rightarrow B$ は

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、もしこれ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  $P \rightarrow B$  が実現してしまう。よってこれも実現しない<sup>†18</sup>。

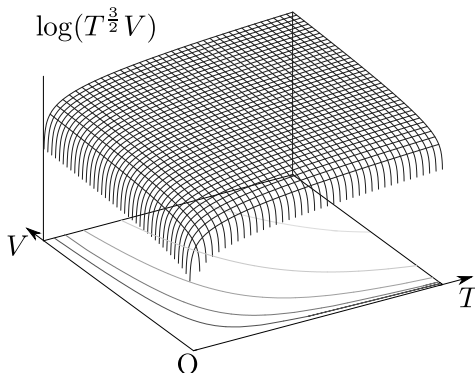
$P \rightarrow C$  は温度を下けているが、体積を変化させているから Planck の原理には反しておらず、実際の右の図のような経路をたどれば断熱準静的操作と温度を上昇させる操作で到達できる。



$P \rightarrow D$  が実現するとすると、 $D \rightarrow A$  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」方向だとして。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準静的の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準静的の線上の一点」には決して移動できない。



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」の形を描いたのが左のグラフである。縦軸を  $T^{3/2}V$  ではなくその対数  $\log(T^{3/2}V)$  にしている理由は後で実際の式を出すときに、その式に  $\log V$  が含まれていたからである。  
→ p157

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。

<sup>†18</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。

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>†19</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。

#### 6.4.2 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）。

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>†20</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』」である量（ $S$ ）は変化しない。すなわち、

$$\boxed{T; V} \xrightarrow{\text{断熱準静}} \boxed{T'; V'} \quad \text{ならば、} \quad S(T; V) = S(T'; V') \quad (6.7)$$

である。

このような変数があったとすると、 $U$ の微小変化は

$$dU = \mathcal{T}dS - PdV \quad (6.8)$$

のように書ける。 $dS$ の係数である $\mathcal{T}$ は、まだ何だかわからない係数（定数ではない）である<sup>†21</sup>。 $S$ も $\mathcal{T}$ 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 $dU = -PdV$ である」と言っているに過ぎない。

<sup>†19</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ことにする。

<sup>†20</sup>  $T' \neq T''$ である状態 $\boxed{T''; V'}$ への断熱準静的操作が存在したら、

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」になってしまうから、Planckの原理からありえない。

<sup>†21</sup> 勘のいい人はおわかりだろうが、実はこれが温度 $T$ そのものであることが後でわかる。  
→ p160

【理想気体の場合】 .....

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  $S(T^c V, N)$   
→ p85  
 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、

$$\left( V \frac{\partial}{\partial V} + N \frac{\partial}{\partial N} \right) S(T; V, N) = S(T; V, N) \quad (6.9)$$

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、

$$S(T; V, N) = N f\left(\frac{T^c V}{N}\right) \quad (6.10)$$

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、その形を決めるために、【問い 5-2】の  
→ p105  
 答えて、透熱壁で接している二つの理想気体の系の断熱準静操作では  $N_1 \log V_1 +$   
→ p244  
 $N_2 \log V_2$  が不変であったことを思い出す。 $f(x) = \log x$  とすれば関数がこの形になるから、

$$S(T; V, N) = N \left( \log \left( \frac{T^c V}{N} \right) + \text{定数} \right) \quad (6.11)$$

という形までは予想ができる。

$S$  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しておく。

## 6.5 Kelvin の原理と最大仕事

### 6.5.1 最大仕事の満たすべき条件

5.1.1 項では、気体の例で、準静的に動かさなかった場合「気体がついていけない」などの理由により系のする仕事は準静的に動かした場合よりも小さくなることを述べた。それが一般的に正しいことを Kelvin の原理を使って示そう。

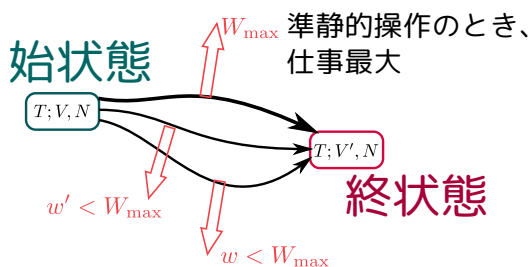
出発点（始状態）と到着点（終状態）を指定して等温操作を行ったとき、系がする仕事の最大値を「最大仕事」と定義する。大事なことは通常の「仕事」は過程により違うが「最大仕事」は始状態と終状態だけで決まることである。「そうでないと「状態量であるための条件」を満たせない。

→ p17

最大仕事を  $W_{\max}(T; \{V\} \rightarrow \{V'\}, \{N\})$  のように  $T, \{V\}, \{V'\}, \{N\}$  の関数として書くが、こう書けるためには、 $T; \{V\} \rightarrow \{V'\}, \{N\}$  を決めれば最大仕事が一つに決まらなくてはならない。

### 6.5.2 準静的なときが最大仕事であること

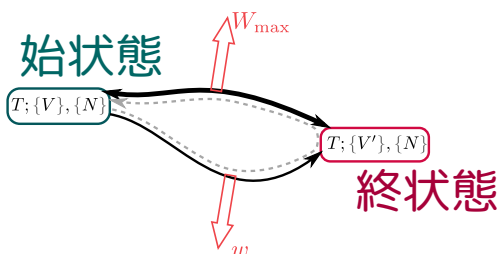
まず、準静的な等温操作で系のする仕事は「最大仕事」であることを、Kelvin の原理から導出しよう<sup>†22</sup>。



5.1.1 節で行ったのは「一  
→ p89  
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 の理  
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」ということである<sup>†23</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。よって右の図に破線で示したような「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 8: 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。

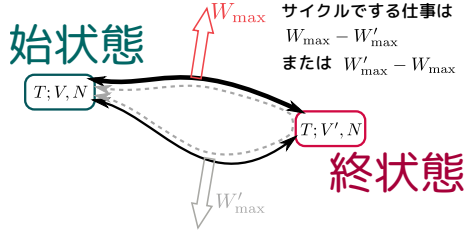
<sup>†22</sup> 5.1.2 節では、これは予想として示したのみであった。導出はここで行う。  
→ p91

<sup>†23</sup> 準静的操作では、途中はすべて平衡状態なので、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。

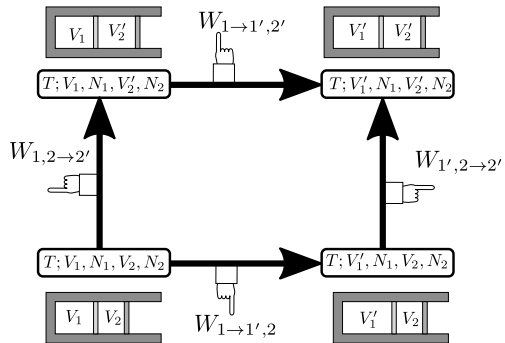
### 6.5.3 準静的なら仕事は一つに決まること

「等温準静的操作における仕事」が出发点と到着点だけで決まること<sup>†24</sup>も Kelvin の原理から示することができる。

というのはもし  $[T; V, N]$  から  $[T; V', N]$  に等温準静的操作で持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って Kelvin の原理に反する。よって二つの仕事は一致してはいけない。



1 成分の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 の原理は多成分系でも成立するよう要請されていることである。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（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、

$$W_{1 \rightarrow 1', 2} + W_{1', 2 \rightarrow 2'} = W_{1, 2 \rightarrow 2'} + W_{1 \rightarrow 1', 2'} \quad (6.12)$$

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。

<sup>†24</sup> そうでなかったらエネルギーは定義できないから、そうでないことを確認しておく必要がある。

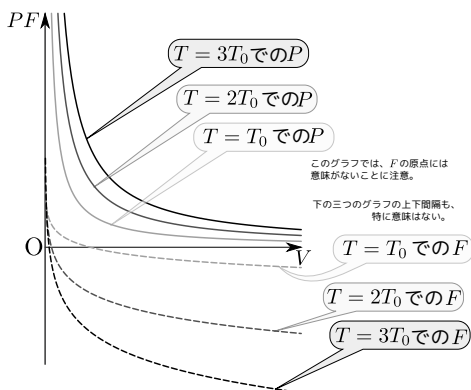
## 練習問題

【問い6-1】 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 → p239へ 解答 → p244へ

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。

→ p156

ここでは、 $F$  の傾き  $\times (-1)$  が  $P$  になっている  $P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_N$  というこ

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。

$F$  は、示量的であることと相加的であるというエネルギーが持つべき条件を満たしている。相加的であるとは、独立な二つの、示量変数が  $V_1, N_1$  の系 1 と示量変数が  $V_2, N_2$  の系 2 がそれぞれ  $F_1[T; V_1, N_1]$  と  $F_2[T; V_2, N_2]$  の Helmholtz 自由エネルギーを持っていたら、合成系の Helmholtz 自由エネルギーは  $F_1[T; V_1, N_1] + F_2[T; V_2, N_2]$  になる、ということである。

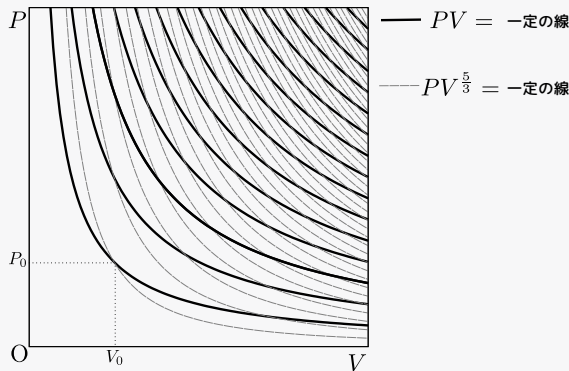


## 6.6 等温線と断熱線

ここまでで、 $\left\{ \begin{array}{l} \text{断熱操作を使って内部エネルギー } U \text{ を、} \\ \text{等温操作を使って Helmholtz 自由エネルギー } F \text{ を、} \end{array} \right.$   
 “ある程度” 定義することができた（ただし、 $F$  の定義はまだ完結していない）。

【理想気体の場合】 .....  
 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  $\frac{5}{3}$ ）。

次の図は、 $PV = iP_0V_0$  のグラフと  $PV^\gamma = iP_0V_0^\gamma$  のグラフ（ $i$  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。

$PV = \text{一定の線}$  は実は  $T = \text{一定}$  である。

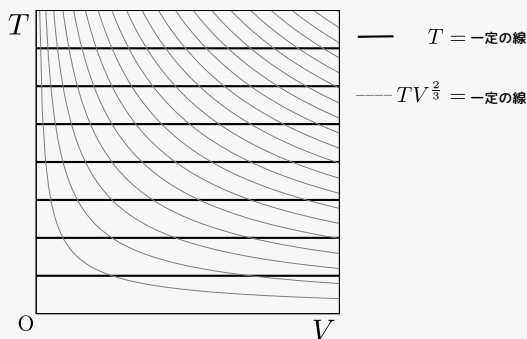
$x$ - $y$  平面のグラフにおいて  $\left\{ \begin{array}{l} x = \text{一定} \text{ の線が } \text{鉛直線、つまり } y \text{ 軸と平行な線} \\ y = \text{一定} \text{ の線が } \text{水平線、つまり } x \text{ 軸と平行な線} \end{array} \right.$

であることを思い出すと、グラフが  $\left\{ \begin{array}{l} PV^{5/3} = \text{一定の線} \text{ が鉛直線} \\ PV = \text{一定の線} \text{ が水平線} \end{array} \right.$  になるよ

うな「座標」はないかな？—と思えてくる。

$PV = \text{一定の線}$  が水平線になる方はすぐわかる。 $PV = NRT$  で  $N$  と  $R$  はここでは定数だから、この線は  $T = \text{一定の線}$  であり、縦軸を  $T$  にすればよい。

そのグラフは下のようになる。



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」に等温線と断熱準静的線を引くと、上に示したような「歪んだ碁盤の目」のようになる。これは以下のようにしてしめすことができる。

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。

→ p122

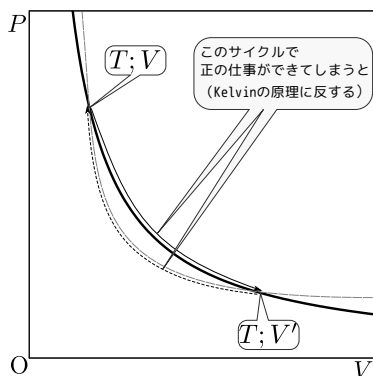
ここで、断熱準静的操作によって温度を任意の温度に調整することが必ずできると仮定しよう。よって1本の断熱線と1本の等温線を考えると、かならず1回は交わる。

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

$\left\{ \begin{array}{l} \boxed{T; V} \xrightarrow{\text{断熱準静}} \boxed{T; V'} \\ \boxed{T; V} \xrightarrow{\text{等温準静}} \boxed{T; V'} \end{array} \right.$ 
 の両方が可能に

なるが、この操作はどちらも可逆だから、

$$\boxed{T; V} \xleftrightarrow{\text{断熱準静}} \boxed{T; V'} \xleftrightarrow{\text{等温準静}} \boxed{T; V} \quad (6.13)$$



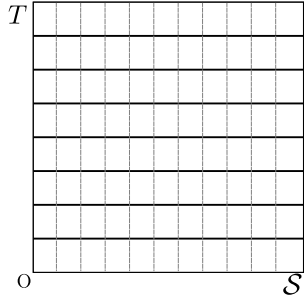
という可逆なサイクルを作ることができてしまう。このサイクルは等温環境の中で動かせる<sup>†25</sup>から、Kelvin の原理によりこの操作の間に系がする仕事は0である（可逆なサイクルなので正でも負でも Kelvin の原理に反する）が、 $P$ - $V$  グラフで2回交わっていたらこのサイクルで仕事は0ということはありえない<sup>†26</sup>。

上の  $T$ - $V$  グラフを見ていると、「断熱準静的」が鉛直線になるような座標が欲しくなる。

6.4.2 項で途中まで考えた  $S$  である。

→ p124

そのような「座標」となる変数を見つめるための手がかりが次の章で考える「Carnot の定理」である。



## 6.7 章末演習問題

### ★【演習問題 6-1】

van der Waals の状態方程式(4.15)を満たす気体の Helmholtz 自由エネルギーを求めよ。ただし、ここまでの段階では  $T$  依存性はわからないので、そこは未知のままでよい。

→ p85

ヒント → p256 へ 解答 → p264 へ

### ★【演習問題 6-2】

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。

ヒント → p257 へ 解答 → p264 へ

### ★【演習問題 6-3】

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。

ヒント → p257 へ 解答 → p264 へ

<sup>†25</sup> まず断熱壁を立てて環境と切り離れた状態  $[T; V]$  断熱準静  $[T; V']$  を行い、次に壁を取り払って環境

と接触させて  $[T; V']$  等温準静  $[T; V]$  を行えばよい。

<sup>†26</sup> もっとも複雑な系で、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。

## ★【演習問題 6-4】

怪しいおっさんが

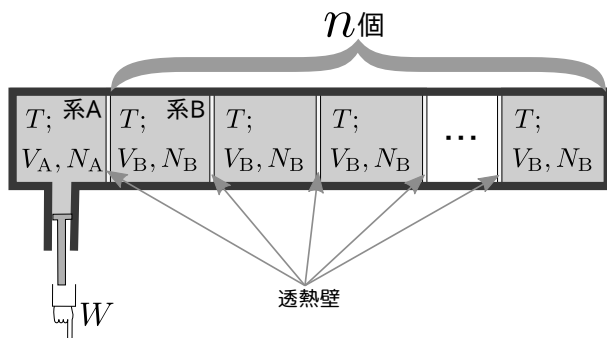
宇宙に 3K の黒体輻射が満ちているという話を知ってますか。これはその輻射からエネルギーを取り出して携帯の電池を充電してくれる機械です。永久機関みたいな詐欺じゃありませんよ。エネルギーは宇宙から取り出しているんですから。

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。

ヒント → p257 へ    解答 → p264 へ

## ★【演習問題 6-5】

以下の図のように、系 A と  $n$  個の系 B の複合系を考える。



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」に対して全体の系に対して Planck の原理を適用したのちに  $n \rightarrow \infty$  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。

ヒント → p257 へ    解答 → p265 へ

## 第 7 章

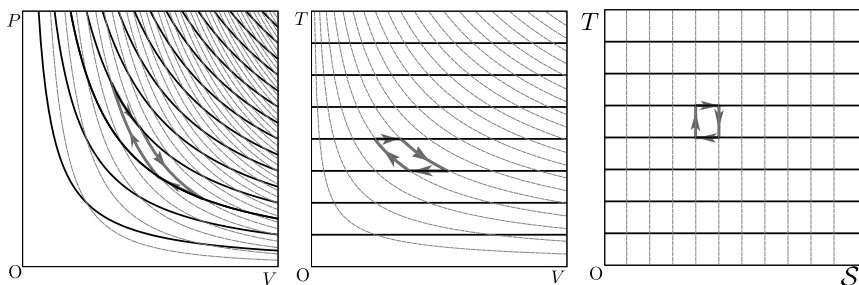
# Carnot の定理と Carnot サイクル

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。

### 7.1 Carnot サイクルとは

ここからの計算では、しばらく 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。

「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操作を指す。下の図にその碁盤の目を示した。



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変化が起こるような操作を行う。

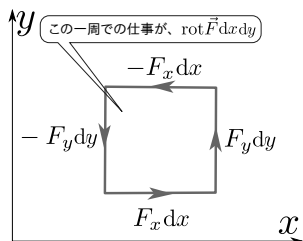
<sup>†1</sup> Nicolas Léonard Sadi Carnot (カタカナ表記は「カルノー」) は 19 世紀フランスの物理学者。

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、エネルギー ( $U$  でも  $F$  でも) などの状態量 (特に、前章の最後で予告した  $S$  すなわちこの後定義するエントロピー  $S$ ) が「状態量」として定義できるための条件を見たいということである。

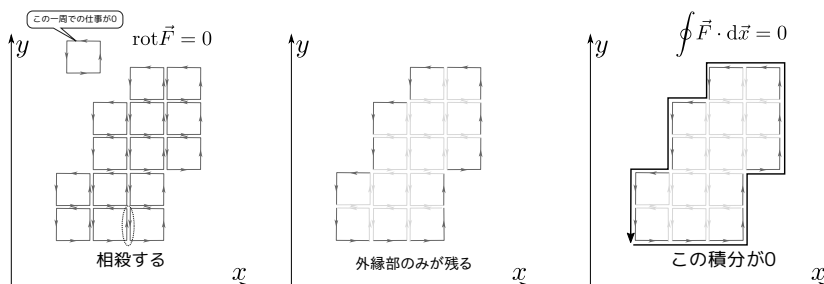
力学で、ある力  $\vec{F}$  に対応する位置エネルギーが定義できるためには、 $\vec{F}$  が  $\text{rot } \vec{F} = 0$

または  $\oint \vec{F} \cdot d\vec{x} = 0$  という条件 (積分可能条件) を満たす必要があった。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>†2</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。

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。

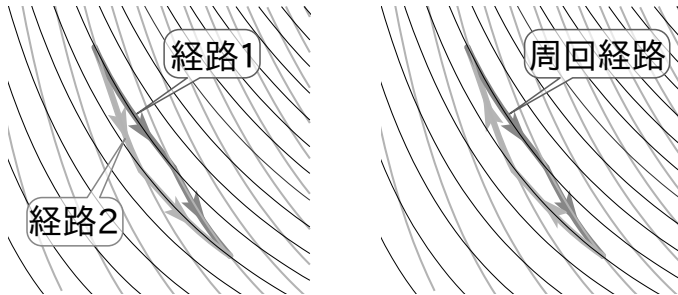


= 0 ということは、 + = 0 を意味している。この式はさらに = と変形できて、 $\text{rot } \vec{F} = 0$  という式が「仕事が経路によらない」という結果を出す。

<sup>†2</sup>  $dU$  が積分可能条件を満たすことは、**要請 6** と  $U$  の定義から来ているので、示すことなく経路  $\rightarrow$  p79

験事実として認めるべきことである。 $F$  に関してはまだ  $dF$  が定まってない ( $F$  の温度依存性をまだ決めてない) から積分可能条件について考えることができてない。

熱力学においても、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（状態量でなくてはならない）。この条件の成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5.5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、右の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ということである）。

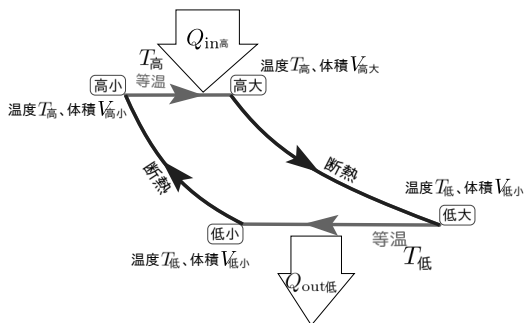
内部エネルギー  $U$  と Helmholtz 自由エネルギー  $F$  はどちらも「仕事をするときだけ減る状態量」として定義したが、等温環境下での仕事を使って定義した  $F$  は、まだ温度を変えたときにどう変化するかが決まっていない（断熱準静的操作での変化も、もちろん決まってい）。この後、それを決めていく<sup>†3</sup>。

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、このようなサイクルを考えると（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。

我々が今知っている「仕事や熱が計算できる操作」の手持ちは断熱準静的操作と等温準静的操作しかないのだから、この二つだけでちゃんと「サイク

<sup>†3</sup> その段階で「エントロピー」という量が現れる。

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以下のような四つの状態  $\boxed{\text{高小}} \rightarrow \boxed{\text{高大}} \rightarrow \boxed{\text{低大}} \rightarrow \boxed{\text{低小}}$  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>†4</sup>）。

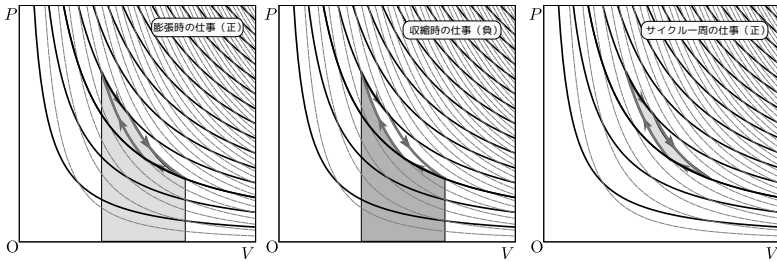


$\boxed{\text{高小}} \xrightarrow{\text{等温準静}} \boxed{\text{高大}}$	等温準静的に、温度を $T_{\text{高}}$ に保ちつつ、体積を $V_{\text{高小}} \rightarrow V_{\text{高大}}$ と膨張させる。
$\boxed{\text{高大}} \xrightarrow{\text{断熱準静}} \boxed{\text{低大}}$	断熱準静的に、周りとの接触を断って体積を $V_{\text{高小}} \rightarrow V_{\text{低小}}$ と膨張させる（このあいだに、温度は $T_{\text{高}} \rightarrow T_{\text{低}}$ に変化する）。
$\boxed{\text{低大}} \xrightarrow{\text{等温準静}} \boxed{\text{低小}}$	等温準静的に、温度を $T_{\text{低}}$ に保ちつつ、体積を $V_{\text{低小}} \rightarrow V_{\text{低大}}$ と収縮させる。
$\boxed{\text{低小}} \xrightarrow{\text{断熱準静}} \boxed{\text{高大}}$	断熱準静的に、周りとの接触を断って体積を $V_{\text{低大}} \rightarrow V_{\text{高大}}$ 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。図のように動くと、膨張しているときは収縮しているときに比べて圧力が高いから、全体としてプラスの仕事をしていることになる。

<sup>†4</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。





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という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、ということになる。

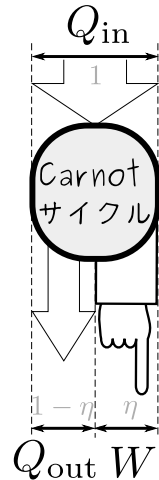
断熱操作では熱の出入りがない。図で温度 $T_{\text{高}}$ の等温操作（**高小**→**高大**）で入ってくる熱を $Q_{\text{in高}}$ 、温度 $T_{\text{低}}$ の等温操作（**低大**→**低小**）で出ていく熱を $Q_{\text{out低}}$ とすると、全体で熱は $Q_{\text{in高}} - Q_{\text{out低}}$ だけ入ってきたことになり、これが仕事になるから、 $Q_{\text{in高}} - Q_{\text{out低}} = W$ である。なお、サイクルが時計回りではなく反時計回りになったときは仕事がマイナスになる。そのときは、膨張するときの方が圧力が低くなっている。

Carnotはこのサイクルを内燃機関のモデルとして考えた<sup>†5</sup>。ガソリンで動く車のエンジンであれば、 $Q_{\text{in高}}$ はガソリンによって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

$$\eta = \frac{W}{Q_{\text{in高}}} = \frac{Q_{\text{in高}} - Q_{\text{out低}}}{Q_{\text{in高}}} = 1 - \frac{Q_{\text{out低}}}{Q_{\text{in高}}} \quad (7.1)$$

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



<sup>†5</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。

ギーに対する仕事が大い（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 9: 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ない。

および

結果 10: Carnot の定理（後半）

Carnot サイクルの吸熱比は以下の式で温度だけで決まる。

$$\frac{Q_{\text{out低}}}{Q_{\text{in高}}} = \frac{T_{\text{低}}}{T_{\text{高}}} \quad (7.2)$$

という「Carnot の定理」を見つけてしまった。 $T_{\text{低}} < T_{\text{高}}$  で  $T_{\text{低}}$  は常に正とすれば<sup>†6</sup>、 $Q_{\text{out低}}$  を 0 にすることはできない<sup>†7</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」ということになる。

【補足】 ++++++

熱力学第二法則は「一定温度の熱源から吸収した熱をすべ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>要請 7</sup>の表現を少し変えたものだとも言える）。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（つまり、物体が何かには依らない）。

<sup>†6</sup> 実は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>†7</sup> たとえば 6000K の高温熱源（これはだいたい太陽の温度）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、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）。

## 7.2 Carnot の定理の前半の一般的証明

### 7.2.1 吸熱比が普遍的であること

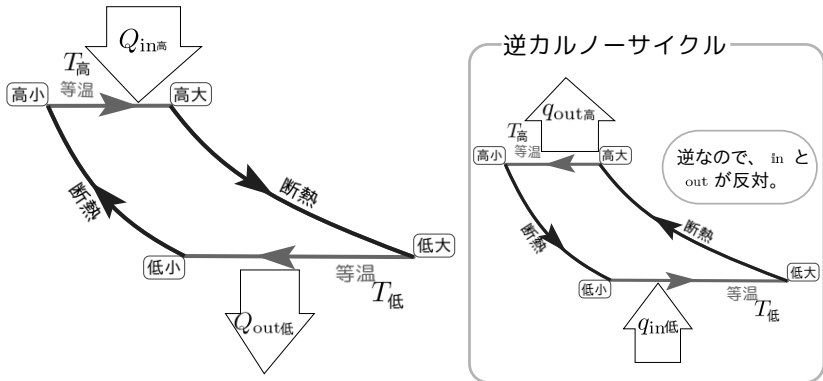
まず「結果9」を示そう。証明には、Kelvin の原理「要請7」を使うのだが、  
→ p110  
 Carnot サイクルは二つの温度 ( $T_{\text{高}}, T_{\text{低}}$ ) の熱源と相互作用するサイクルだから、そのままでは Kelvin の原理<sup>†8</sup>の適用範囲外である。

そこで、「 $T_{\text{低}}$  の熱源の効果を打ち消す」メカニズムを持ってくる<sup>†9</sup>。

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

$$Q_{\text{in高}} = Q(T_{\text{高}}; V_{\text{高小}} \rightarrow V_{\text{高小}}), \quad Q_{\text{out低}} = Q(T_{\text{低}}; V_{\text{低小}} \rightarrow V_{\text{低大}}) \quad (7.3)$$

と書かれている<sup>†10</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>†11</sup>を動かそう。



<sup>†8</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になってはいけない。

<sup>†9</sup> この考え方は今後もよく使う。

<sup>†10</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>†11</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）。

この逆 Carnot サイクルの吸収、放出する熱は

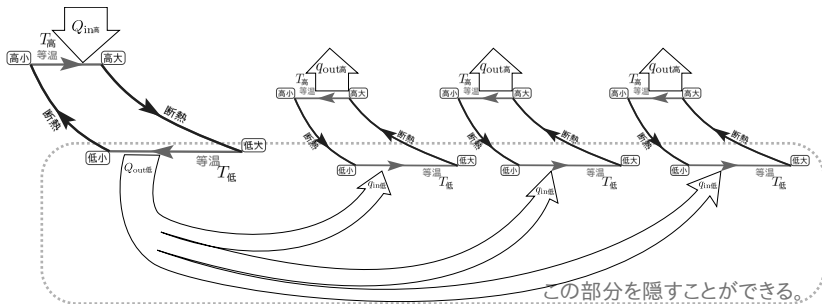
$$q_{\text{in低}} = Q(T_{\text{低}}; v_{\text{低大}} \rightarrow v_{\text{低小}}), \quad (7.4)$$

$$q_{\text{out高}} = Q(T_{\text{高}}; v_{\text{高大}} \rightarrow v_{\text{高小}}) \quad (7.5)$$

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  $\alpha$  倍違うとする（すなわち、 $Q_{\text{out低}} = \alpha q_{\text{in低}}$ ）。そこで逆 Carnot サイクルを  $\alpha$  個用意する<sup>†12</sup>。

たとえば  $\alpha = 3$  だとしたら

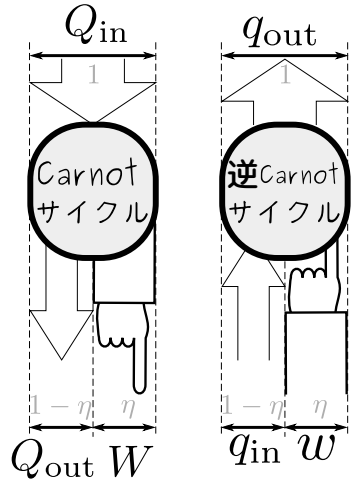


のように三つの Carnot サイクルを組み合わせ、温度  $T_{\text{低}}$  の状況の中で Carnot サイクルが放出する熱が三つの逆 Carnot サイクルが吸収する熱と釣り合うようにする。この Carnot サイクルの組み合わせが吸収した熱は

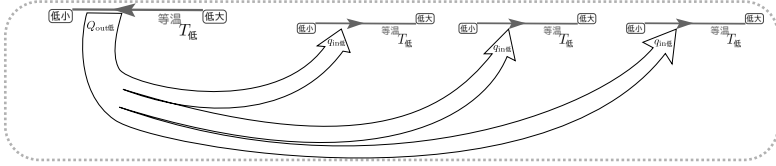
$$Q_{\text{in高}} - \alpha q_{\text{out高}} = Q(T_{\text{高}}; V_{\text{高大}} \rightarrow V_{\text{高小}}) + \underbrace{\alpha Q(T_{\text{高}}; v_{\text{高小}} \rightarrow v_{\text{高大}})}_{-Q(T_{\text{高}}; v_{\text{高大}} \rightarrow v_{\text{高小}})} \quad (7.6)$$

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）。(7.6) 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。

<sup>†12</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すべてを  $\alpha$  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）。



破線枠の中で起きている



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>†13</sup>。

次の節で一般的に

結果 11: 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能

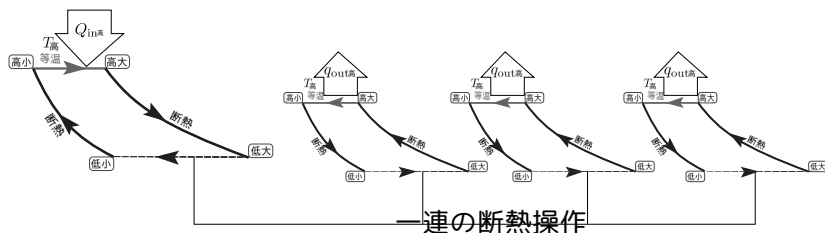
$[T; \{V\}] \xrightarrow{\text{等温準静}} [T; \{V'\}]$  において熱の正味の出入りが0になる<sup>†14</sup> ならば、同じ効果をもたらす断熱準静的操作  $[T, \{V\}] \xrightarrow{\text{断熱準静}} [T; \{V'\}]$  が可能である。

という事実を、Kelvin の原理を使って示そう。 $\{V\}$  が  $V_{\text{低大}}, \alpha v_{\text{低小}}$  で  $\{V'\}$  が  $V_{\text{低小}}, \alpha v_{\text{低大}}$  だと思えば、 $[T; \{V\}] \xrightarrow{\text{等温準静}} [T; \{V'\}]$  はまさに上で「ないことにしたい」と覆った操作（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、

<sup>†13</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うが、そうなってしまうと Kelvin の原理が使える状況ではない。

<sup>†14</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。



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。

一方、すべてのサイクルを逆回転させると以上の計算のすべてが逆になるから、

$$Q_{\text{in高}} - \alpha q_{\text{out高}} \geq 0 \quad \text{すなわち、} \quad Q_{\text{in高}} \geq \alpha q_{\text{out高}} \quad (7.7)$$

も言える。結局、

$$Q_{\text{in高}} = \alpha q_{\text{out高}} \quad (7.8)$$

であり、 $\alpha$  の定義を思い出せば、

$$Q_{\text{in高}} = \frac{Q_{\text{out低}}}{q_{\text{in低}}} \times q_{\text{out高}} \quad \text{すなわち} \quad \frac{Q_{\text{out低}}}{Q_{\text{in高}}} = \frac{q_{\text{in低}}}{q_{\text{out高}}} \quad (7.9)$$

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。

### 7.2.2 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”を「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。

(結果 11) の証明を行うために、「正味の熱の出入りのない等温準静的操作」を行った  
 $\rightarrow$  p141  
 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、ということをもまず  
 念頭に置こう。等温準静的操作では系のする仕事は  $-\Delta F$  だが、熱の出入りが無いとい  
 うことは、 $\Delta F$  と  $\Delta U$  が一致している  $[-\Delta F = -\Delta U]$  ということである<sup>†15</sup>。

ここで証明したいことは  $[T, \{V\}] \xleftrightarrow{\text{断熱準静}} [T; \{V'\}]$  という操作が存在することである  
 (温度が変化していないことに注意)。

準静的に限らないなら、 $\left\{ \begin{array}{l} [T, \{V\}] \xrightarrow{\text{断熱}} [T; \{V'\}] \\ [T, \{V'\}] \xrightarrow{\text{断熱}} [T; \{V\}] \end{array} \right.$  のどちらかは必ず存在するの

だから、 $[T, \{V\}] \xrightarrow{\text{断熱}} [T; \{V'\}]$  という操作が存在すると仮定する (この仮定が成り立  
 $\rightarrow$  p144  
 たない場合については【問い 7-1】を見よ)。この操作と同じように体積を変化させる断

熱準静的操作の結果が、 $[T, \{V\}] \xleftrightarrow{\text{断熱準静}} [T'; \{V'\}]$  だった (温度が  $T \rightarrow T'$  と変わってし  
 まった) と仮定しよう。

あとと仮定した二つの操作を組合せて (準静的な操作は可逆なことに注意)

$$[T'; \{V'\}] \xrightarrow{\text{断熱準静}} [T, \{V\}] \xrightarrow{\text{断熱}} [T; \{V'\}] \quad (7.10)$$

という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、もしも  
 $\rightarrow$  p114  
 温度が下がっていたら Planck の原理に反する<sup>†16</sup>。よって  $T \geq T'$  である。

次に、以下のようなサイクルを考える。

$$[T; \{V'\}] \xrightarrow[\text{熱の出入り 0}]{\text{等温準静で}} [T; \{V\}] \xrightarrow{\text{断熱準静}} [T'; \{V'\}] \xrightarrow[\text{T になるのを待つ}]{\text{断熱をやめ温度が}} [T, \{V'\}] \quad (7.11)$$

このサイクルをなす三つの状態変化で系のする仕事を考えると、

$[T; \{V'\}] \xrightarrow[\text{熱の出入り 0}]{\text{等温準静で}} [T; \{V\}]$  では等温準静的操作だから Helmholtz 自由エネルギーの  
 差となり、 $F[T, \{V'\}] - F[T, \{V\}]$  であるが、すでに述べたようにこの量は内部エネル  
 ギーの変化に等しいから  $U(T, \{V'\}) - U(T, \{V\})$  でもある。

次の  $[T; \{V\}] \xrightarrow{\text{断熱準静}} [T'; \{V'\}]$  の段階は、断熱準静的操作だから系のする仕事は内  
 部エネルギーの変化の  $U(T, \{V'\}) - U(T'; \{V'\})$  である。

<sup>†15</sup> これはこの経路のすべての段階において  $dF = dU$  と言っているのではない。あくまで

$[T_{\text{低}}, V_{\text{低小}}, \alpha v_{\text{低大}}] \xrightarrow{\text{等温準静}} [T; V_{\text{低大}}, \alpha v_{\text{低小}}]$  という操作の前後だけについて述べている。

<sup>†16</sup> 6.3.4 項で考えたように、Planck の原理は Kelvin の原理から導かれるので、これはつまり Kelvin  
 $\rightarrow$  p119  
 の原理にも反しているということ。

最後の  $\boxed{T'; \{V'\}} \xrightarrow[\text{T になるのを待つ}]{\text{断熱をやめ温度が T になるのを待つ}} \boxed{T; \{V'\}}$  の段階では系を環境（温度  $T$  の熱浴）と接触させて、平衡に達するのを待つ。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

$$\underbrace{F[T; \{V'\}] - F[T; \{V\}] + U(T; \{V\}) - U(T'; \{V'\})}_{U(T; \{V'\}) - U(T; \{V\})} = U(T; \{V'\}) - U(T'; \{V'\}) \quad (7.12)$$

となるが、これは Kelvin の原理から 0 以下でなくてはならない。

つまり  $U(T; \{V'\}) \leq U(T'; \{V'\})$  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。

### 練習問題

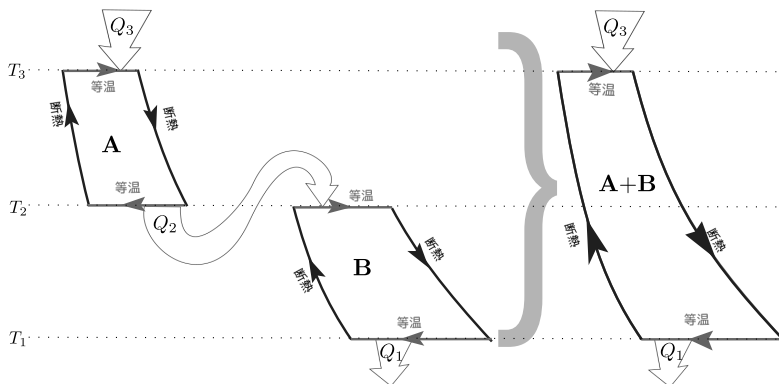
【問い 7-1】 以上では、 $\boxed{T; \{V\}} \xrightarrow{\text{断熱}} \boxed{T; \{V'\}}$  という操作が存在すると仮定したが、それが成り立たない場合でも、 $\boxed{T; \{V\}} \xrightarrow{\text{断熱準静}} \boxed{T; \{V'\}}$  が可能であることを示せ。

ヒント → p240 へ    解答 → p244 へ

## 7.3 Carnot の定理後半と温度の定義

### 7.3.1 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、7.2.2 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  $\frac{Q_3}{Q_2}, \frac{Q_2}{Q_1}, \frac{Q_3}{Q_1}$  だから、

$$\begin{array}{c} \text{A の吸熱比} \\ \frac{Q_3}{Q_2} \end{array} \times \begin{array}{c} \text{B の吸熱比} \\ \frac{Q_2}{Q_1} \end{array} = \begin{array}{c} \text{A+B の吸熱比} \\ \frac{Q_3}{Q_1} \end{array} \quad (7.13)$$

が成り立つ。これは、

$$\boxed{T_2, T_3 \text{ の熱源で動くときの吸熱比}} = \frac{\boxed{T_1, T_3 \text{ の熱源で動くときの吸熱比}}}{\boxed{T_1, T_2 \text{ の熱源で動くときの吸熱比}}} \quad (7.14)$$

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、

$$\boxed{T_2, T_3 \text{ の熱源で動くときの吸熱比}} = \frac{f(T_3)}{f(T_2)} \quad (7.15)$$

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（後で実は  $f(T) = T$  になることがわかる）。ここまでが Carnot の定理の前半である。

### 7.3.2 理想気体で動かす Carnot サイクル

ここまですで考えた Carnot サイクルを、理想気体を使って動かしてみる。

【理想気体の場合】 .....

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、

$$\frac{Q_{\text{out低}}}{Q_{\text{in高}}} = \frac{NRT_{\text{低}} \log \left( \frac{V_{\text{低大}}}{V_{\text{低小}}} \right)}{NRT_{\text{高}} \log \left( \frac{V_{\text{高大}}}{V_{\text{高小}}} \right)} = \frac{T_{\text{低}}}{T_{\text{高}}} \times \frac{\log \left( \frac{V_{\text{低大}}}{V_{\text{低小}}} \right)}{\log \left( \frac{V_{\text{高大}}}{V_{\text{高小}}} \right)} \quad (7.16)$$

である。この式の後ろにある  $\frac{\log \left( \frac{V_{\text{低大}}}{V_{\text{低小}}} \right)}{\log \left( \frac{V_{\text{高大}}}{V_{\text{高小}}} \right)}$  は実は 1 である。

理想気体では断熱準静的操作において  $T^c V = \text{一定}$  (Poisson の関係式) であるこ

とを思い出すと、 $\begin{cases} (T_{\text{高}})^c V_{\text{高大}} = (T_{\text{低}})^c V_{\text{低大}} \\ (T_{\text{高}})^c V_{\text{高小}} = (T_{\text{低}})^c V_{\text{低小}} \end{cases}$  の二つの式が成り立つ。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。

### 7.3.3 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9)) こと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、

Carnot サイクルの吸熱比は温度比

$$\frac{Q_{\text{out低}}}{Q_{\text{in高}}} = \frac{T_{\text{低}}}{T_{\text{高}}} \quad (7.17)$$

であると言える。こうして(結果10)が示された ((7.15)の関数  $f(T)$  が  $T$  そのものであった、と言ってもよい)。

これを変形した  $\frac{Q_{\text{out低}}}{T_{\text{低}}} = \frac{Q_{\text{in高}}}{T_{\text{高}}}$  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？

.....

7.2.1 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<sup>→ p139</sup>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。本項の始め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、理想気体ではない気体で計算しても、(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(一つの例としては、【演習問題7-2】を参照せよ)。<sup>→ p151</sup>

「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」

ということ、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<sup>→ p145</sup> ((7.15)と同じ式)になることにある。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、たった今決めるのである。

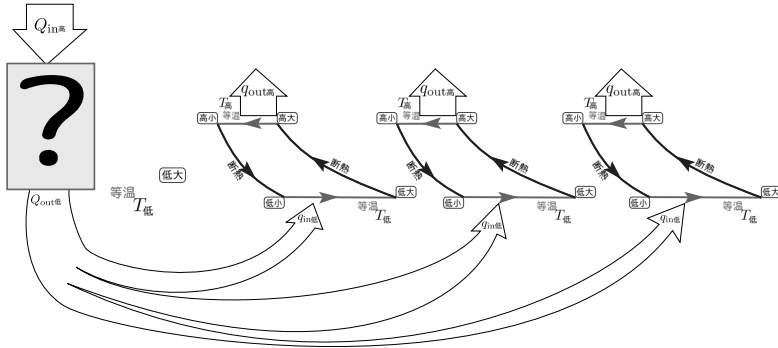
つまり Carnot の定理の後半は実は定理ではなく、「温度の定義」になっているとも解釈できる。このような温度の決め方を「熱力学的温度」と呼ぶ。温度計で測っている温度は「経験温度」である。熱力学的温度を定義したらたまたまそれは経験温度と一致していて、結果として理想気体の状態方程式から来る  $T = \frac{PV}{NR}$  と一致していたのである。

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>†17</sup>。

<sup>†17</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。

## 7.4 少し一般的なサイクルの効率

Carnot サイクル以外の二つの熱源を利用するサイクル<sup>†18</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



のようなサイクルの集まりを考えればこの系がする仕事は  $W = Q_{\text{in高}} - \alpha q_{\text{out高}}$  となる<sup>†19</sup>ので、

$$Q_{\text{in高}} \leq \alpha q_{\text{out高}} \quad (7.18)$$

が言える。「謎のサイクル」は逆操作ができるとは限らないから、 $Q_{\text{in高}} \geq \alpha q_{\text{out高}}$  の方は出ない。このことから「謎のサイクル」の吸熱比は等号にならず、

$$\frac{Q_{\text{out低}}}{Q_{\text{in高}}} \geq \frac{q_{\text{in低}}}{q_{\text{out高}}} = \frac{T_{\text{低}}}{T_{\text{高}}} \quad (7.19)$$

となる。よって「謎のサイクル」の吸熱比は、Carnot サイクルより大きくなる（つまり、熱機関の効率は Carnot サイクルより悪くなる）。

「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 (7.19) 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いない。誰かが「ば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くる限り (7.19) が成立し、そのサイクルは Carnot サイクルに負ける。

<sup>†18</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。

<sup>†19</sup>  $\Delta U = q - W$  でサイクルなので  $\Delta U = 0$  とすれば (した仕事) = (もらった熱)。熱は  $Q_{\text{in高}}$  もらって  $\alpha q_{\text{out高}}$  出す。

理想的なエンジンは、与えられる熱をすべて仕事にできる（つまり、 $Q_{\text{out低}} = 0$ ）ものだが、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 の定理からわかることは「サイクルに仕事をさせるのに大事なのは温度差が存在することである」ということ。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】

## 7.5 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>†20</sup>による表現が

### 結果 12: 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 7</sup>の同等性を示そう。

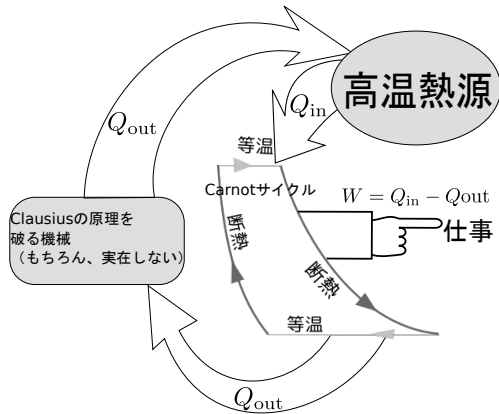
→ p110

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

<sup>†20</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。

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。

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7.2.2項の方法  
→ p142  
で断熱準静的操作に置き換えてしまえば）、「高温熱源から  $Q_{\text{in}} - Q_{\text{out}}$  の熱をもらって<sup>†21</sup>すべて仕事に変える」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

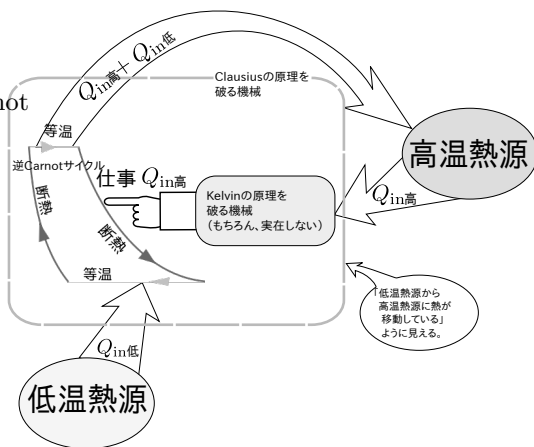
否定  $\Rightarrow$  Kelvinの原理の否定」だから、「Kelvinの原理  $\Rightarrow$  Clausiusの原理」が示せた。

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  $Q_{\text{in高}}$  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  $Q_{\text{in低}}$  をもらって、高温熱源に  $Q_{\text{in高}} + Q_{\text{in低}}$  の熱を放出する。

まとめると低温熱源から高温熱源へと  $Q_{\text{in低}}$  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>†21</sup> 細かいことを言えば、高温熱源から  $Q_{\text{in}}$  の熱をもらって、 $Q_{\text{out}}$  の熱を返す。

## 7.6 章末演習問題

### ★【演習問題 7-1】

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！！

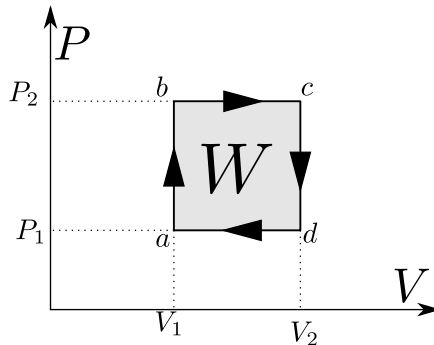
ヒント → p257 へ 解答 → p265 へ

### ★【演習問題 7-2】

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>†22</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、この気体の Helmholtz 自由エネルギーは【演習問題6-1】<sup>→ p131</sup>で途中まで求めているし、断熱操作で成り立つ式は(4.19)<sup>→ p86</sup>で求めている。ヒント → p257 へ 解答 → p265 へ

### ★【演習問題 7-3】

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する。効率  $\frac{W}{Q_{\text{in}}}$  を計算せよ。



ヒント → p257 へ 解答 → p266 へ

<sup>†22</sup> 83 ページの脚注<sup>†16</sup>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 8 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。

### 8.1 エントロピーの定義

#### 8.1.1 断熱準静的操作で変化しない物理量

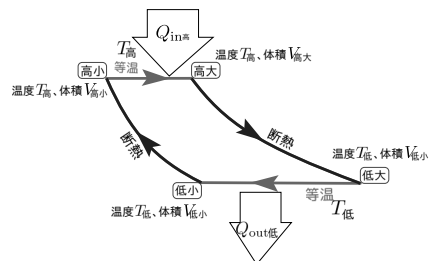
さて、ここで「断熱線が鉛直線になるような座標が欲しい」という野望に戻ろう。その「野望」を実現するのが、すぐ後で定義する「エントロピー  $S$ 」という物理量なのだ。この物理量  $S$  が状態量となる条件を考えるのに、前章の Carnot の定理が役に立つ。

理想気体の場合、断熱準静的操作では  $T^c V = \text{一定}$  だから、 $x = T^c V$  として新しい変数  $x$  を使えばよい、と思うかもしれない<sup>†1</sup>。しかし理想気体でない場合はまだ「断熱線上で一定となる量」を見つけてない。一般的にそういう量が見つけられる保証はあるだろうか？

もう一度 Carnot サイクルの図を

見ながらそういう量が見つかるための条件を考えてみよう。

今欲しい状態量は、



<sup>†1</sup> この量  $x = T^c V$  はこのままでは使いづらいので、後で修正して使う。



- (1)  $\boxed{\text{高大}} \xrightarrow{\text{断熱準静}} \boxed{\text{低大}}$  と  $\boxed{\text{低小}} \xrightarrow{\text{断熱準静}} \boxed{\text{高小}}$  で「変化量」が0。
- (2)  $\boxed{\text{高小}} \xrightarrow{\text{等温準静}} \boxed{\text{高大}}$  での変化量と  $\boxed{\text{低大}} \xrightarrow{\text{等温準静}} \boxed{\text{低小}}$  での変化量が逆符号で絶対値が同じ。

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、「変化量」をサイクルで一周積分すれば0になる<sup>†2</sup>。

たとえばその変化量として熱量  $Q$  を使う—というのはまずいアイデアである。というのは  $Q_{\text{in高}}$  と  $Q_{\text{out低}}$  は絶対値が一致しない。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 (状態量) を作ることができない。

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、

$$\frac{Q_{\text{out低}}}{Q_{\text{in高}}} = \frac{T_{\text{低}}}{T_{\text{高}}} \quad (8.1)$$

あるいは、

$$\frac{Q_{\text{out低}}}{T_{\text{低}}} = \frac{Q_{\text{in高}}}{T_{\text{高}}} \quad (8.2)$$

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、ちゃんと  $\boxed{\text{高小}} \xrightarrow{\text{等温準静}} \boxed{\text{高大}}$  での変化量と  $\boxed{\text{低大}} \xrightarrow{\text{等温準静}} \boxed{\text{低小}}$  での変化が逆符号で消し合う。よって、「 $\frac{Q}{T}$  を flow とするような stock (状態量)」を作ることならできそうだ。

そこでこの量を、これまで出てきた状態量  $T, U, F$  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、

$$Q_{\text{in高}} = (U_{\text{高大}} - U_{\text{高小}}) - (F_{\text{高大}} - F_{\text{高小}}) \quad (8.3)$$

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

$$Q_{\text{out低}} = (U_{\text{低大}} - U_{\text{低小}}) - (F_{\text{低大}} - F_{\text{低小}}) \quad (8.4)$$

という式が出る。

<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」と思ってしまうのはおかしい。今はそうなるための条件を確認している最中なのだ。

## 練習問題

【問い8-1】 このCarnotサイクルの一周での仕事  $W$  を、 $U$  と  $F$  を使って表わせ。結果より、 $W = Q_{\text{in高}} - Q_{\text{out低}}$ を確認せよ。 ヒント → p240 へ 解答 → p245 へ

(8.3) と(8.4) を、状態量の引き算になるように順番を変えると、  
→ p153 → p153

$$Q_{\text{in高}} = (U_{\text{高大}} - F_{\text{高大}}) - (U_{\text{高小}} - F_{\text{高小}}) \quad (8.5)$$

$$Q_{\text{out低}} = (U_{\text{低大}} - F_{\text{低大}}) - (U_{\text{低小}} - F_{\text{低小}}) \quad (8.6)$$

となる。(8.2) に代入すれば、  
→ p153

$$\frac{(U_{\text{低大}} - F_{\text{低大}}) - (U_{\text{低小}} - F_{\text{低小}})}{T_{\text{低}}} = \frac{(U_{\text{高大}} - F_{\text{高大}}) - (U_{\text{高小}} - F_{\text{高小}})}{T_{\text{高}}} \quad (8.7)$$

となる。この式は  $\frac{U - F}{T}$  という量の  $\left\{ \begin{array}{l} \boxed{\text{低大}} \rightarrow \boxed{\text{低小}} \\ \boxed{\text{高大}} \rightarrow \boxed{\text{高小}} \end{array} \right.$  の変化 が等しいことを意味している。

## 8.1.2 エントロピーを定義する

以上のようにして、

—— エントロピーの定義 ——

$$S = \frac{U - F}{T} \quad (8.8)$$

が  $\boxed{\text{断熱準静的操作では変化しない状態量}}$  の候補となりそうだということがわかった。

この新しい状態量（現在はまだ候補）を「エントロピー (entropy)」<sup>†3</sup> と名付ける。エントロピーは「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、きまっていなかった  $F_{\text{低大}} - F_{\text{高大}}$  と  $F_{\text{低小}} - F_{\text{高小}}$  を決めることができたことになる。

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状態量」になるように定義した（人間が作った）物理量であるのと同様に、エントロピー

<sup>†3</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。

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いけない（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）。ここで定義したエントロピーは確かにそうになっていることを確認していこう。

$\frac{U - F}{T}$  という量を  $S$  と（たとえば  $S_{\text{高大}} = \frac{U_{\text{高大}} - F_{\text{高大}}}{T_{\text{高}}}$ ）すれば、

$$S_{\text{低大}} - S_{\text{低小}} = S_{\text{高大}} - S_{\text{高小}} \quad (8.9)$$

という、「**高小**→**高大**」における  $S$  の増加量と、「**低大**→**低小**」における  $S$  の減少量<sup>†4</sup>が等しいことを示す式が出てくる。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

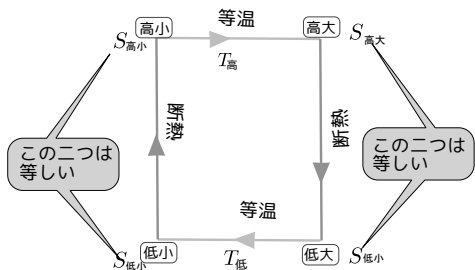
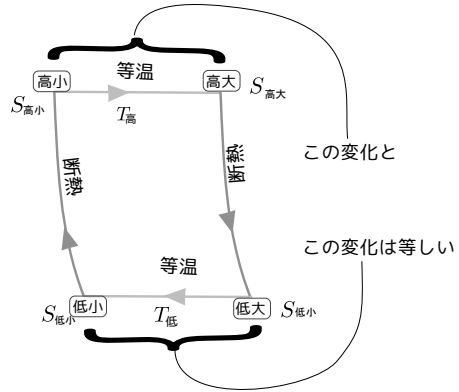
$$S_{\text{低大}} - S_{\text{高大}} = S_{\text{低小}} - S_{\text{高小}} \quad (8.10)$$

であるが、 $S$  は断熱準静的操作で変化しない量だから、左辺も右辺も 0 である。これは 153 ページに書いた条件 (1) そのものである。

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、できる。

なぜできるかというと、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。



<sup>†4</sup> 増加と減少の違いに注意。

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）は決っているが、違う等温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、 $S_{\text{低大}} = S_{\text{高大}}, S_{\text{低小}} = S_{\text{高小}}$  にすることができる。

### 8.1.3 $F$ 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。

【理想気体の場合】 .....

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、

$$U(T; V) = cNR T, \quad (8.11)$$

$$F(T; V) = -NRT \log\left(\frac{V}{N}\right) + Nf(T) \quad (8.12)$$

である。これから、

$$S = \frac{U-F}{T} = cNR + NR \log\left(\frac{V}{N}\right) - N \frac{f(T)}{T} \quad (8.13)$$

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、

$$\frac{f(T)}{T} = -R \log(T^c) + \text{定数} \quad \text{となればよい。よって}$$

$$S = cNR + NR \log\left(\frac{T^c V}{N}\right) + N \times \text{定数} \quad (8.14)$$

となる。最後まで未知のまま残った「定数」は  $T, V, N$  のすべてに依存しない。第1項の  $cNR$  も  $N \times \text{定数}$  だからまとめて

$$S = NR \log\left(\frac{T^c V}{N}\right) + N s_0 \quad (8.15)$$

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）。

$s_0$ を決める手段は今のところない。もし  $T = T_0, V = V_0$  で  $S = 0$  と基準を決めたなら、この式は

$$S = NR \log \left( \frac{T^c V}{(T_0)^c V_0} \right) \quad (8.16)$$

となる。

こうして理想気体のエントロピー、内部エネルギーと Helmholtz 自由エネルギーは、

$$S(T; V) = NR \log \left( \frac{T^c V}{N} \right) + N s_0 \quad (8.17)$$

$$U(T; V) = cNRT \quad (8.18)$$

$$F(T; V) = cNRT - NRT \log \left( \frac{T^c V}{N} \right) - N s_0 T \quad (8.19)$$

となった<sup>†5</sup>。

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。まず  $dS$  を具体的に計算すると

$$d \left( \frac{U - F}{T} \right) = d(U - F) \times \frac{1}{T} + (U - F) d \left( \frac{1}{T} \right) = \frac{dU - dF}{T} - \frac{U - F}{T^2} dT \quad (8.20)$$

である<sup>†6</sup>。断熱準静的操作では  $dU = -P dV$  でかつ  $dS = 0$  だから、

$$\begin{aligned} & \frac{\overbrace{-P dV - dF}^{dU}}{T} - \frac{U - F}{T^2} dT = 0 \\ & \qquad \qquad \qquad \searrow \text{(両辺に } T \text{ を掛ける)} \\ & -P dV - dF - \underbrace{\frac{U - F}{T}}_S dT = 0 \\ & -P dV - dF - S dT = 0 \end{aligned} \quad (8.21)$$

<sup>†5</sup> 123 ページで「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っていたことから来ている。

<sup>†6</sup>  $\frac{U - F}{T}$  を  $(U - F) \times \frac{1}{T}$  と積に分けてから微分のライプニッツ則を使う。  $d \left( \frac{1}{T} \right) = -\frac{1}{T^2} dT$

に注意。  $d \left( \frac{U - F}{T} \right) = \frac{dU - dF}{dT}$  なんて無茶苦茶をしないように。

となる。この式から、断熱準静的操作では、 $dF = -SdT - PdV$  がわかる。一方、等温準静的操作では、 $dF = -PdV$  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 —

$$dF = -SdT - PdV \quad (8.22)$$

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  $dF = -PdV$  になる）。なお、上の式では物質質量  $N$  が変数扱いされていないので  $dN$  の項がないことに注意。

### ----- 練習問題 -----

【問い8-2】 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  $dF = -PdV$  が成り立ち、温度  $T = \frac{U-F}{S}$  が変化しないということから、等温準静的操作における  $dU$  を求めよ。

解答 → p245へ

(8.22) から

$$\left( \frac{\partial F[T; V]}{\partial T} \right)_V = -S(T; V) = \frac{F[T; V] - U(T; V)}{T} \quad (8.23)$$

が言える。少し変形すると

$$F[T; V] - T \frac{\partial}{\partial T} F[T; V] = U(T; V) \quad (8.24)$$

という  $F[T; V]$  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

$$-T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{F[T; V]}{T} \right) = U(T; V) \quad (8.25)$$

と変形することができる<sup>†7</sup>。この式は後で出てくるもう一つの式と併せて

→ p203

<sup>†7</sup> 任意の微分可能な関数  $f(x)$  に対し  $\frac{d}{dx} \left( \frac{f(x)}{x} \right) = -\frac{f(x)}{x^2} + \frac{f'(x)}{x}$  であることを使えば、逆

「Gibbs-Helmholtz の式」と呼ばれている。

この微分方程式の右辺にある  $U(T; V)$  はすべての  $T; V$  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>†8</sup>。

【理想気体の場合】 .....  
 理想気体の場合で、まだ  $F[T; V] = -NRT \log \left( \frac{V}{N} \right) + Nf(T)$  までしかわかってなかったところに戻って、微分方程式(8.25)を解いてみよう。代入すると、  

$$-T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{-NRT \log \left( \frac{V}{N} \right) + Nf(T)}{T} \right) = cNRT \quad \left( \text{両辺を } T^2 \text{ で割る} \right)$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( -NR \log \left( \frac{V}{N} \right) + \frac{Nf(T)}{T} \right) = -\frac{cNR}{T} \quad \left( \text{両辺を } N \text{ で割る} \right)$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{f(T)}{T} \right) = -\frac{cR}{T}$$
(8.26)

となる（残っている変数は  $T$  しかないので、実は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

$$\frac{f(T)}{T} = -cR \log T + C \quad \left( \begin{array}{l} c \log T = \log (T^c) \text{ としつつ} \\ \text{両辺に } T \text{ を掛ける} \end{array} \right)$$

$$f(T) = -RT \log (T^c) + CT \quad (8.27)$$

となり、これで  $F$  が

$$\begin{aligned} F[T; V] &= -NRT \log \left( \frac{V}{N} \right) - NRT \log (T^c) + NCT \\ &= -NRT \log \left( \frac{T^c V}{N} \right) + NCT \end{aligned} \quad (8.28)$$

と決まった。 $C = -s_0 + cR$  と置き直せば(8.19)と同じ結果になる。  
→ p157

に(8.25)から(8.24)を出すのは容易である。

<sup>†8</sup> もちろんこの式だけで  $F[T; V]$  は決まるのではない。

$F$  の  $V$  依存性は  $\left( \frac{\partial F[T; V]}{\partial V} \right)_T = -P(T; V)$  で決まっているし、 $N$  依存性は「全体が示量性を持つこと」から決まっている。これら三つの条件をすべて使うことで  $F[T; V]$  が決まる。

$F, U, T$  の関係から  $F = U - TS$  という式を作りこれを全微分すれば、

$$\begin{aligned} \overbrace{-S dT - P dV}^{dF} &= dU - \overbrace{(dT S + T dS)}^{d(TS)} \\ -S dT - P dV &= dU - S dT - T dS \\ T dS - P dV &= dU \end{aligned} \quad (8.29)$$

と  $U$  の全微分が決まる<sup>†9</sup>。この式はすでに[問い8-2]の解答で求めている。  
→ p158                      → p245

この式から

$$\left( \frac{\partial U[S, V]}{\partial S} \right)_V = T(S, V), \quad \left( \frac{\partial U[S, V]}{\partial V} \right)_S = -P(S, V) \quad (8.30)$$

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る、以下のように書くことができる。

結果 13: 準静的操作での熱力学第一法則

$$\overbrace{dU}^{\text{内部エネルギーの変化}} = \overbrace{T dS}^{\text{もらった熱}} - \overbrace{P dV}^{\text{した仕事}} \quad (8.31)$$

仕事も熱も、エネルギーという状態量 (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>†10</sup> の変化  $dV$  に比例するエネルギーの 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。

#### 8.1.4 積分分母としての温度

等温準静的操作のときの熱の定義の微分形  $dU = dQ - P dV$  に戻って  
→ p104  
 （つまり「まだエントロピーを定義しなかったとき」に戻って）ここでやった

<sup>†9</sup> ここで、6.4.2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。

<sup>†10</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。



ことを整理してみる。

$$dQ = dU + PdV \quad (8.32)$$

という量が積分可能かどうかを考えてみると、可能ではない。積分可能というこ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になるということだが、微小な Carnot サイクルを取って計算してみれば、それは0ではない（つまり、 $\oint dQ \neq 0$ ）ことをすでに知っている（ $Q_{\text{in高}} \neq Q_{\text{out低}}$ ）。ところが Carnot の定理から、 $Q$  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

$$dS = \frac{1}{T} dQ = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV \quad (8.33)$$

が積分可能（つまり、 $\oint dS = \oint \frac{1}{T} dQ = 0$ ）である<sup>†11</sup>こともわかっている。

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。

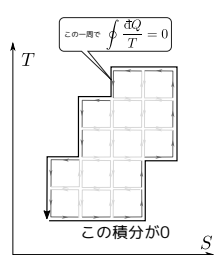
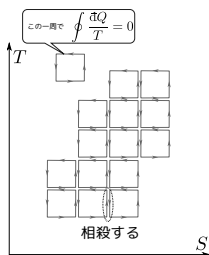
### 練習問題

【問い8-3】理想気体の場合、(8.33) が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 → p245 へ

$\frac{1}{T} dQ = dS$  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

<sup>†11</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。

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>†12</sup>ことになる。

よって、以下の「Clausius の不等式」が成り立つ。

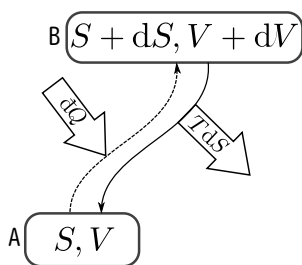
結果 14: Clausius の不等式

一般的なサイクルにおける吸熱  $dQ$  に関して<sup>†13</sup>

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0 \quad (8.34)$$

である。等号成立は、すべての操作が準静的である場合に限る。

一般的なサイクルの例として、状態 A  $[S, V]$  と状態 B  $[S + dS, V + dV]$  (この二つは微小操作でつながるとする) 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



$dS \geq \frac{dQ}{T}$  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。 $dQ < 0$  で  $dS < 0$  である場合でも、 $dS \geq \frac{dQ}{T}$  は負の量どうしの不等式として成り立つ。

<sup>†12</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) が負ける。

<sup>†13</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ある。そして、Clausius の不等式は準静的でなくても成立する。

## 8.2 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、 $U, F$  が示量的で相加的な ( $T$  は示強変数) ことを考えるとわかる。

次に大事な性質として、以下のことも言える。

結果 15: 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

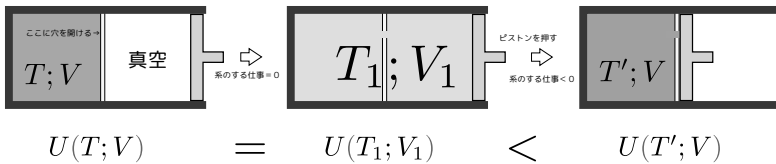
$$S(T; \{V\}) < S(T'; \{V\}) \quad (8.35)$$

が成り立つ。よって

$$\left( \frac{\partial S(T, \{V\})}{\partial T} \right)_{\{V\}} > 0 \quad (8.36)$$

である。

エントロピーの温度変化を、118 ページで考えた図 (下に再掲) のような操作について考えてみよう。



ピストンは準静的に押されたとして、 $S(T; V), S(T_1; V_1), S(T'; V)$  の大小関係を判定する。

ピストンは準静的に押されたのだから、 $S(T_1; V_1) = S(T'; V)$  である。全体で体積一定で温度が上がるとい Planck の原理により不可逆な操作だから、 $S(T; V) < S(T'; V)$ 。まとめて

$$S(T; V) < S(T_1; V_1) = S(T'; V) \quad (8.37)$$

である。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。

$\left(\frac{\partial U[S, V]}{\partial S}\right)_V = T(S, V)$  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。これにより、Planck の原理 (結果2) → p114 を以下のように書き換えることができる。

結果 16: 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

示量変数を変えずにエントロピーを小さくする断熱操作は存在しない。

すなわち、

$$S, \{V\} \xrightarrow{\text{断熱}} S', \{V\} \quad (8.38)$$

という操作が行われたならば、常に  $S \leq S'$  である。

(結果16)の「示量変数を変えずに」という条件は実はなくてもよく、「エントロピーを小さくする断熱操作は存在しない」が一般的に成り立つ<sup>†14</sup>。というのは、もしもエントロピーを減らす操作

$$S, \{V\} \xrightarrow{\text{断熱}} S', \{V'\} \quad \text{ただし、} S > S' \quad (8.39)$$

が存在していたとすると、断熱準静操作を使って体積を  $\{V\}$  に戻せば、

$$S, \{V\} \xrightarrow{\text{断熱}} S', \{V'\} \xrightarrow{\text{断熱準静}} S', \{V\} \quad \text{ただし、} S > S' \quad (8.40)$$

が実現してしまい、(結果16)に反する。

この法則は任意の断熱操作に対するものである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のである<sup>†15</sup>。

エネルギーとエントロピーは、それぞれに違う物理的意味を持った物理量である。本講義の流れにおいては、エントロピーという物理量はもともと

<sup>†14</sup> (結果17)として後でまとめて書く。

<sup>†15</sup> → p167 「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。

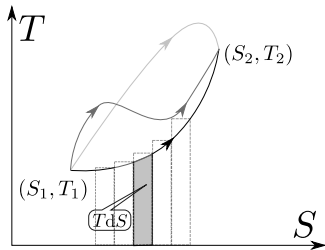
「断熱準静的操作で変化しない状態量が欲しい」という動機から作られた<sup>†16</sup>。

4.3.2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6.4.2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。

つまり、エントロピーは一般の断熱操作では減らない。一般の断熱操作では、熱という形でのエネルギーの出入り（flow）は絶っているが仕事という形でのエネルギーのflowは絶っていない。つまりいかに外部から仕事を加えようと、系のエントロピーを減らすことはできない（増やすことはできる）。

### 8.3 熱の移動

5.5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（→(5.13)または(5.14)）。その段階ではまだ $F$ の $T$ 依存性が決定されていなかったので等温準静的操作に限ったのだが、この章で $F[T; V]$ および $S(T; V)$ 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系がもらった熱を定義できる。



系のすべての状態 $T; V$ に対して $S(T; V)$ 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 $T\Delta S$ を積分に変えて、

$$Q = \int_{\text{経路}} T dS \quad (8.41)$$

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かうが、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 $dQ = T dS$ が全微分ではないからである）。

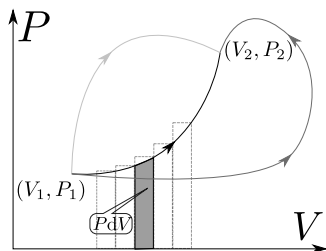
<sup>†16</sup> どのようにエントロピーという物理量を導入するかについてはいろんな流儀がある。「熱」を仕事以外のエネルギーのflowと定義したのち、この後で考えるように $dS = \frac{dQ}{T}$ でエントロピーの変化を定義するという導入もある。

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」ということである。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、と言ってもよい。

同様に仕事  $W$

$$W = \int_{\text{経路}} P dV \quad (8.42)$$

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



$$\Delta U = \int_{\text{経路}} (T dS - P dV) \quad (8.43)$$

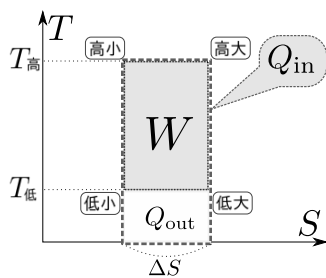
は、始状態と終状態だけで決まり途中の経路によらない。よってこの積分は、

$$\Delta U = \int_{\text{始状態}}^{\text{終状態}} (T dS - P dV) \quad (8.44)$$

のように書いていい。

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）、右のような長方形のグラフになる。  
→ p133

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>†17</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、仕事をも表現している。



<sup>†17</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。

## 8.4 エントロピー増大の法則

### 8.4.1 エントロピーで表現する熱力学第二法則

本講義におけるエントロピーは6.4.2項で「断熱準静的操作では変化しない  
→ p124  
状態量」として予告されたのち  $S = \frac{U - F}{T}$  という定義が与えられ、断熱準静的操作では変化しないように  $F$  の  $T$  依存性が決まった。つまり  $S$  は「断熱準静的操作での不変量」である。さらに Planck の原理により、  
→ p156  
「断熱操作では減少しない状態量」であることもわかっている（4.3.2節の議論を参照）。  
→ p84

よってエントロピーという物理量が定義された今となつては、以下の「エントロピー増大の法則」で熱力学第二法則を表現できる。

結果 17: 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が減少することはない。

断熱操作を使って記述されているので、この表現は Planck の原理(結果 2)に近い。  
→ p114

熱力学第一法則は、「内部エネルギーは外部から吸収した熱の分だけ増加し、系がした仕事の分だけ減少する」という法則であり、断熱系であれば「内部エネルギーは系がした仕事の分だけ減少する」ということになる。つまり断熱系では、 $U$  は系のした仕事だけ減少するが、 $S$  は何をしても増加する（あるいは変わらない）。外部に仕事をするかもしれない場合は  $U$  は保存し  $S$  は増加する（あるいは変わらない）。

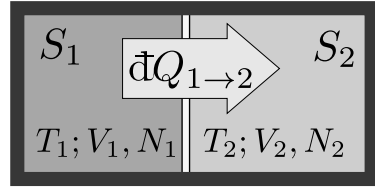
ここで「断熱された系」と限定されてはいるが系が外から仕事をされることは禁止されていないことに注意しよう。外部から仕事という形でのエネルギーの flow があつたとしても、系のエントロピーを減らすことはできない。たとえば「クーラーは電力を使って仕事をしているから室内を冷却する（エントロピーを減らす）ことができる」と単純に考えている人がいるが、仕事を行っても仕事をされた系のエントロピーは決して減らない。仕事を行うことにより、「系の一部のエントロピーを下げた別の部分のエントロピーを上げ、かつトータルのエントロピーが減少しないようにする」ことは可能である。クーラーが行っているのはそういうこと（室内のエントロピーを下げ

室外のエントロピーを上げる)なのだ。

#### 8.4.2 熱の移動とエントロピー最大

エネルギーが保存することとエントロピーが増大することを使って、二つの区画に入れた2成分の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いて、 $\boxed{T_1; V_1, N_1} + \boxed{T_2; V_2, N_2}$



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。間の断熱壁がさっと透熱壁（やはり動かない）に取り替えられた。この後どのように状態が変化していくかを考えてみよう。この状況では  $V$  と  $N$  は変化しないから、変化させることができるのは  $T_1, T_2$  のみである。

【補足】 ++++++

この透熱壁は非常にゆっくりと熱が伝わるような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ゆっくりと変化する（もちろん、これは理想的な過程であって、実現しない）。この操作は準静的ではあるが可逆ではない（熱が高温か低温へと移動する操作は不可逆である）。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（68 ページを参照）。

+++++ 【補足終わり】

合成系  $\boxed{T_1; V_1, N_1} + \boxed{T_2; V_2, N_2}$  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  $U_1[S_1(T_1; V_1, N_1); V_1, N_1] + U_2[S_2(T_2; V_2, N_2); V_2, N_2]$  は変化しない。よって、 $\boxed{\Delta U_1 + \Delta U_2 = 0}$ （微分形にすれば  $\boxed{dU_1 + dU_2 = 0}$ ）である。これがこの合成系に課された拘束条件とある。今  $V, N$  は一定だから拘束条件を  $\boxed{T_1 dS_1 + T_2 dS_2 = 0}$  と書いてもよい。

移動する微小な熱を  $dQ_{1 \rightarrow 2}$  とすると、「系1から  $\boxed{dQ_{1 \rightarrow 2} = T_1 dS_1}$  のエネルギーが熱の形で出ていき、系2はそのエネルギー  $\boxed{dQ_{1 \rightarrow 2} = -T_2 dS_2}$  を熱の形で受け取る」となる。このような変化を準静的に起こすには、ものすごくゆっくりと熱を伝える物質で壁を作る必要がある。とりあえず準静的操作



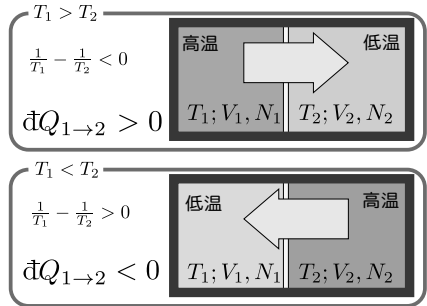
を仮定<sup>†18</sup>して式を作ると、エントロピーの変化は

$$dS_1 = \frac{dQ_{1 \rightarrow 2}}{T_1}, \quad dS_2 = -\frac{dQ_{1 \rightarrow 2}}{T_2} \quad (8.45)$$

と書くことができる<sup>†19</sup>。温度  $T_1, T_2$  は常に正だから、 $dS_1$  と  $dS_2$  の符号は逆である<sup>†20</sup>。

熱力学第二法則から「エントロピーが増える方向の変化」しか許されないことがわかる。よって

$$\begin{aligned} & \frac{dS_1}{dQ_{1 \rightarrow 2}} + \frac{dS_2}{dQ_{1 \rightarrow 2}} \geq 0 \\ & \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dQ_{1 \rightarrow 2} \geq 0 \quad (8.46) \end{aligned}$$



である。これから、 $\begin{cases} T_1 > T_2 \text{ ならば } dQ_{1 \rightarrow 2} \leq 0 \\ T_1 < T_2 \text{ ならば } dQ_{1 \rightarrow 2} \geq 0 \end{cases}$  がわかる。つまりは「エントロピーが増える」は「高温から低温へと熱が移動する」を示している (Clausiusの原理を思い出せ)。

状態が変化していくとき、「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 (8.46) 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。熱力学第二法則からくる「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>†18</sup> 準静的でなかったら、等号が不等号になり  $dS > \frac{dQ}{T}$  という式に変わる。こう変わっても、

$dS_1 + dS_2 \geq 0$  という式が成り立たなくなることはない。

<sup>†19</sup>  $dS$  や  $dQ$  は微量なので、このような計算をやっているのか？—と心配になる人もたまにいるが、 $dS_1$  や  $dQ$  は確かに微量だが、微量と微量の比にはちゃんと意味があるので、この計算には問題はない。この後でも同様の計算を行う。

<sup>†20</sup> 「符号は逆」とは言ったが、「消し合う」とは言っていない。「 $dS_1 = -dS_2$  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、示量変数を変化させない操作では

$$\left( \frac{\partial U_1[S_1, V_1, N_1]}{\partial S_1} \right)_{V_1, N_1} dS_1 + \left( \frac{\partial U_2[S_2, V_2, N_2]}{\partial S_2} \right)_{V_2, N_2} dS_2 = 0 \quad (8.47)$$

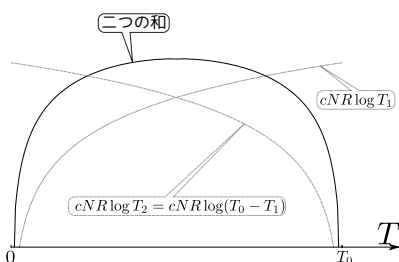
が成り立つ。一方エントロピーが極大に達した最終状態では  $dS_1 + dS_2 = 0$  になると考えてよい。これから、

$$\underbrace{\left( \frac{\partial U_1[S_1, V_1, N_1]}{\partial S_1} \right)_{V_1, N_1}}_{T_1} = \underbrace{\left( \frac{\partial U_2[S_2, V_2, N_2]}{\partial S_2} \right)_{V_2, N_2}}_{T_2} \quad (8.48)$$

が導かれる。

+++++ 【補足終わり】

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關係



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

$$cNRT_1 + cNRT_2 = \text{一定} \quad (8.49)$$

になるから、右辺の(一定)を  $2cNRT_0$

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  $T_1 = T_2 = T_0$  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 8-4】 上で考えた理想気体二つの状況において、物質量  $N$  が二つで違っていても、エントロピー最大の条件は温度が等しいことを示せ。

### 8.4.3 体積も変化可能な場合のエントロピー最大

前節の状況で取り替えた透熱壁が動くことができる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

$$dU_1 + dU_2 = 0, \quad dV_1 + dV_2 = 0 \quad (8.50)$$

の二つの条件を満たしつつ、 $S$  が最大となる条件を探す。

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、ここで考えているような拘束条件を満たしながらの変化を考えると、エントロピーはどこかで最大値を持つ。そして最大値に達したらもはやそれ以上の変化は起きない。

エントロピーが最大のとき、その微分が 0 なので

$$dS_1 + dS_2 = 0 \quad (8.51)$$

が満たされる。

$$\overbrace{T_1 dS_1 - P_1 dV_1}^{dU_1} + \overbrace{T_2 dS_2 - P_2 dV_2}^{dU_2} = 0 \quad (8.52)$$

に  $dV_2 = -dV_1, dS_2 = -dS_1$  を代入して、

$$(T_1 - T_2) dS_1 - (P_1 - P_2) dV_1 = 0 \quad (8.53)$$

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。これももっともな結果である。

## 8.5 章末演習問題

### ★【演習問題 8-1】

温度  $T$  の等温環境下で

$$\boxed{\begin{matrix} \text{A} \\ T; V \end{matrix}} \xrightarrow{\text{等温準静}} \boxed{\begin{matrix} \text{B} \\ T; V' \end{matrix}} \xrightarrow{\text{断熱準静}} \boxed{\begin{matrix} \text{C} \\ T'; V \end{matrix}} \xrightarrow{\text{断熱をやめ温度が } T \text{ になるのを待つ}} \boxed{\begin{matrix} \text{A} \\ T; V \end{matrix}} \quad (8.54)$$

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「 $C \rightarrow A$  で内部エネルギーが減っているならばエントロピーも減っている」ことを示せ。

「 $C \rightarrow A$  で内部エネルギーが減る」ということは「温度が下がる」ことを意味するから、系が環境により冷却されたということ。上で示したのは系が冷却されるときにはエントロピーが減る、ということである。

## ★【演習問題 8-2】

$F[T; V] = -NkT^2 \sqrt{R^2 - (V - V_0)^2}$  のような架空の Helmholtz 自由エネルギーを持った系を考える。架空の系なのでおかしいことも起こるが、そこはおおらかに考えよう。

- (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)  $\frac{\partial U}{\partial V} = -P$  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。

解答 → p266 へ

## ★【演習問題 8-3】

van der Waals 状態方程式に従い、内部エネルギーが  $U = cNRT - \frac{aN^2}{V}$  で表される気体の Helmholtz 自由エネルギーを求めよ。

ヒント → p258 へ 解答 → p267 へ

## ★【演習問題 8-4】

【演習問題 7-3】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  
て、 $c = \frac{3}{2}$  を使え。

ヒント → p258 へ 解答 → p268 へ

## 第 9 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について考えていこう

### 9.1 完全な熱力学関数

#### 9.1.1 ここまで使った「変数」

ここまでで、熱力学を記述するための独立変数の候補は、(1 成分の場合で考えることにすると)

$$\text{温度 } T, \text{ エントロピー } S, \text{ 圧力 } P, \text{ 体積 } V, \text{ 物質質量 } N \quad (9.1)$$

である。これらの中から独立変数を選ぶことになる。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  $T; V, N$  を除いた<sup>†1</sup>である  $S(T; V, N), P(T; V, N)$  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というだけで、一つに決まるものではない<sup>†2</sup>。

またしばらく  $N$  は変数から外すとして、 $T; V$  を独立変数とした場合、 $F$  は  $\begin{cases} T \text{ で微分すると } -S \\ V \text{ で微分すると } -P \end{cases}$  という関係を満たす。いわば、 $\begin{cases} T \leftrightarrow S \\ P \leftrightarrow V \end{cases}$  とい

<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  $T$  を従属変数にしたってよいわけである。

う「相棒関係」がある。この相棒関係を、

$$\begin{cases} T \text{ と } S \\ P \text{ と } V \end{cases} \text{ は共役な変数 (conjugate variables) である}$$

と表現する。ある関数  $\Phi$  が変数  $X$  の関数であるとき、 $P = \frac{\partial \Phi}{\partial X}$  (場合によってはマイナス符号が着く) で定義される  $P$  が「 $X$  に共役な変数」だということになる<sup>†3</sup>。(9.1) 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 (後で  $N$  に共役な変数もちゃんと出てくる)。  $P = \frac{\partial \Phi}{\partial X}$  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、 $X$  が示量変数なら  $P$  は示強変数となる (逆に  $X$  が示強変数なら  $P$  は示量変数)。共役な変数の「示量性/示強性」は反転する。

$N$  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  $F[T; V]$  の関数形がわかっていると、エントロピー  $S$  と圧力  $P$  は微分を使って

$$\left( \frac{\partial F[T; V]}{\partial V} \right)_T = -P(T; V) \quad (9.2)$$

および

$$\left( \frac{\partial F[T; V]}{\partial T} \right)_V = -S(T; V) \quad (9.3)$$

と表現できる。こうして知るべき物理量がすべて得られた。

$T; V$  を独立変数として使う表示では、 $F[T; V]$  が決まれば他の全て ( $S, P, U$ <sup>†4</sup>) が求められる。そういう意味で  $F[T; V]$  を「完全な熱力学関数」と呼ぶ。

### 9.1.2 $U(T; V)$ は完全な熱力学関数ではない

上で述べたように  $F[T; V]$  は完全な熱力学関数である。しかし  $U(T; V)$  はそうではない。なぜならば、たとえば  $U(T; V)$  から圧力  $P$  を求めることは一

<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

$$\frac{\partial \bar{S}(x, t)}{\partial x} = p \text{ と } \frac{\partial \bar{S}(x, t)}{\partial t} = -H \text{ を満たす。}$$

<sup>†4</sup>  $N$  を変数扱いする場合には、 $F[T; V, N]$  から、後で出てくる  $\mu$  も出てくる。

般にはできない。

断熱準静的操作での仕事は  $\Delta U = -P\Delta V$  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、 $\left(\frac{\partial U(T; V)}{\partial V}\right)_T = -P(T; V)$  ではない<sup>†5</sup>。

$\frac{\partial U}{\partial V}$  と  $\frac{\partial F}{\partial V}$  が違うのは、 $U$  と  $F$  が違う関数だから当たり前と言えば当たり前だが、この違いは重要である。

たとえば理想気体の場合で  $U$  を  $T; V$  で表すと  $U = cNRT$  であった。この式から  $\left(\frac{\partial U(T; V)}{\partial V}\right)_T$  を計算すれば結果は  $0$  である。この式は「大事な物理量である  $V, P$  の情報が入っていない」という困った式である<sup>†6</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  $\boxed{\text{エントロピー } S \text{ を独立変数にしてみるといいのでは?}}$  という考えを進めてみることにして、 $U$  を  $U[S, V]$  と書く<sup>†7</sup>。

【理想気体の場合】 .....

理想気体で具体的に実行してみよう。理想気体では

$$S = NR \log \left( \frac{T^c V}{N} \right) + N s_0 \quad (9.4)$$

だから、 $cNR$  で割ってから整理して、

$$\frac{S - N s_0}{cNR} = \log \left( T \left( \frac{V}{N} \right)^{(1/c)} \right) \quad (9.5)$$

さらに両辺を  $\exp$  の肩に上げて、

$$\exp \left( \frac{S - N s_0}{cNR} \right) = T \left( \frac{V}{N} \right)^{(1/c)} \quad (9.6)$$

ゆえに、

<sup>†5</sup>  $T$  を変化させない微分では、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5-2】を参照。  
→ p108

<sup>†6</sup> 後で出てくるエネルギー方程式  $\frac{\partial U(T; V)}{\partial V} = T \frac{\partial P(T; V)}{\partial T} - P$  という式を考えると、理想気体  
→ p185  
でなくてもこの右辺が  $0$  になるような場合（ $P$  が  $T$  の  $1$  次の項のみできている場合）は  $U(T; V)$  は  $V$  に依存しなくなってしまうことがわかる。

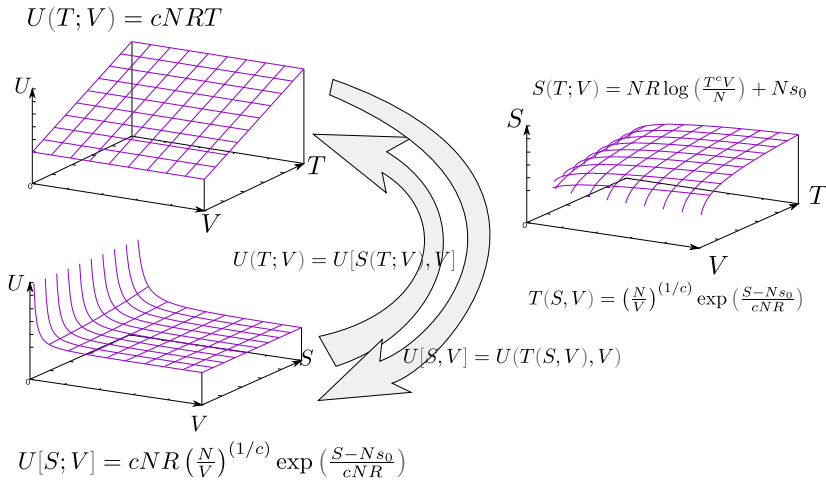
<sup>†7</sup> 括弧が  $()$  ではなく  $[]$  なのは、これが完全な熱力学関数であることがすぐ後でわかるからである。

$$T = \left(\frac{N}{V}\right)^{(1/c)} \exp\left(\frac{S - Ns_0}{cNR}\right) \quad (9.7)$$

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。

$$U[S, V] = cR \times \frac{N^{1+(1/c)}}{V^{(1/c)}} \exp\left(\frac{S - Ns_0}{cNR}\right) \quad (9.8)$$

理想気体の内部エネルギー  $U$  を  $T, V$  で表したものと  $S, V$  で表したものを 3D グラフにすると下の図のようになる ( $S$  と  $T, V$  の関係も同時に示した)。



$U[S, V]$  に比べ、 $U(T; V)$  の持つ情報が少ない、ということはこのグラフからもなんとなく読み取れるだろう。

$U$  を  $T, V$  でなく  $S, V$  で表したわけだが、こうする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は  $\left(\frac{\partial U[S, V]}{\partial V}\right)_S$  ( $S$  を変化させずに  $V$  を変化させる) なのだ。

というわけで、ここで  $\frac{\partial U[S, V]}{\partial V}$  を計算してみよう。



【理想気体の場合】 .....  
 上で考えた  $U[S, V]$  を  $S$  を一定にしつつ  $V$  で偏微分する。

$$\frac{\partial U[S, V]}{\partial V} = \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{cN^{1+(1/c)}R}{V^{(1/c)}} \exp \left( \frac{S - Ns_0}{cNR} \right) \right) \quad (9.9)$$

という式を見るとややこしそうだが、よく見ると  $V$  は分母の  $V^{(1/c)}$  の一箇所しかないので、

$$\frac{\partial U[S, V]}{\partial V} = cN^{1+(1/c)}R \exp \left( \frac{S - Ns_0}{cNR} \right) \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{1}{V^{(1/c)}} \right) \quad (9.10)$$

となり、最後の微分は  $\frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{1}{V^{(1/c)}} \right) = -\frac{1}{c} \frac{1}{V^{(1/c)+1}}$  と実行され、

$$\begin{aligned} \frac{\partial U[S, V]}{\partial V} &= -N^{1+(1/c)}R \exp \left( \frac{S - Ns_0}{cNR} \right) \times \frac{1}{V^{(1/c)+1}} \\ &= -\underbrace{\frac{NR}{V} \left( \frac{N}{V} \right)^{(1/c)} \exp \left( \frac{S - Ns_0}{cNR} \right)}_T \end{aligned} \quad (9.11)$$

となり、ちゃんと  $-\frac{NRT}{V} = -P$  が出る。

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、2.5節で力学の例で導入しておいた「Legendre 変換」である。

$F[T; V]$  は「完全な熱力学関数」だが、 $U(T; V)$  はそうではない。しかし、 $[T; V]$  から  $T \rightarrow S$  と変数を変える Legendre 変換を行った結果である  $U[S, V]$  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）。

もう一度  $F$  の全微分を書いておくと、

$$dF = \underbrace{\left( \frac{\partial F[T; V]}{\partial T} \right)_V}_{-S} dT + \underbrace{\left( \frac{\partial F[T; V]}{\partial V} \right)_T}_{-P} dV \quad (9.12)$$

である。 $U = F + TS$  の両辺の全微分を計算すると、

$$dU = \underbrace{-SdT - PdV}_{\text{相殺} \rightarrow} + \underbrace{dT S + TdS}_{\leftarrow \text{相殺}} = TdS - PdV \quad (9.13)$$

となる。これは、 $U$  の全微分が

$$dU = \underbrace{\left( \frac{\partial U[S, V]}{\partial S} \right)_V}_T dS + \underbrace{\left( \frac{\partial U[S, V]}{\partial V} \right)_S}_{-P} dV \quad (9.14)$$

になるということである。

## 9.2 完全な熱力学関数としての $U[S, V]$

理想気体の場合の内部エネルギーの式  $U(T; V) = cNR T$  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

$$U[S, V] = cNR \left( \frac{N}{V} \right)^{(1/c)} \exp \left( \frac{S - Ns_0}{cNR} \right) \quad (9.15)$$

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すでに見た (式(9.11))。微分のとき、 $S$  を固定して微分していることに注意)。  
→ p177

では温度  $T$  は出てくるのか、ということでこれを  $S$  で微分してみると、

$$\begin{aligned} \frac{\partial U[S, V]}{\partial S} &= cNR \left( \frac{N}{V} \right)^{(1/c)} \times \frac{1}{cNR} \exp \left( \frac{S - Ns_0}{cNR} \right) \\ &= \left( \frac{N}{V} \right)^{(1/c)} \exp \left( \frac{S - Ns_0}{cNR} \right) = T \end{aligned} \quad (9.16)$$

となって、ちゃんと  $T$  が出てくる。

これは、以下のように考えると比較的簡単にわかる。 $\frac{\partial U(T; V)}{\partial T} = T \frac{\partial S(T; V)}{\partial T}$

という式は、「 $dV = 0$ 」という状況下において  $\frac{dU}{dT} = T \frac{dS}{dT}$  という意味だ

から、( $V$  が一定という条件において)  $T = \frac{dU}{dS}$  である。

ここで、 $-\frac{\partial F[T; V]}{\partial V}$  も  $-\frac{\partial U[S, V]}{\partial V}$  もどちらも同じ  $P$  となった。 $U$  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。

### 練習問題

【問い 9-1】  $F$  と  $U$  の関係を、 $T; V$  を独立変数として書くと

$$F[T; V] = U[S(T; V), V] - T \times S(T; V) \quad (9.17)$$

となる。

- (1) これを  $T$  を一定にして  $V$  で微分してみると、 $\left(\frac{\partial U(S(T; V), V)}{\partial V}\right)_S$  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ておこう）。
- (2) 上と同じ式を  $S, V$  を独立変数で書いてから  $S$  を一定にして  $V$  で微分するとうなるか。

ヒント → p240 へ    解答 → p246 へ

$U$  と  $F$  の間の Legendre 変換は

$$U[S(T; V), V] = F[T; V] - T \frac{\partial F[T; V]}{\partial T} \quad (9.18)$$

または

$$F[T(S; V), V] = U[S, V] - S \frac{\partial U[S, V]}{\partial S} \quad (9.19)$$

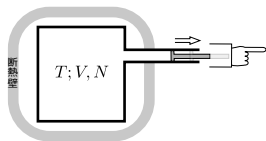
のように対称な形に書ける（ $T$  と  $S$  が共役な変数だということでもある）。

$U$  と  $F$  は  $F = U - TS$  という関係でつながった「別の関数」だった。そして、 $F$  は  $T; V$  という変数で記述すると完全な熱力学関数  $F[T; V]$  になり、 $U$  は  $S, V$  という変数で記述すると、完全な熱力学関数  $U[S, V]$  になる。

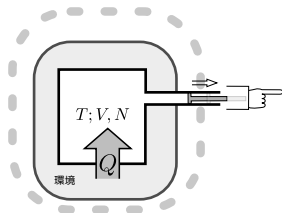
それぞれを違う方法（一方は  $T$  を固定して、もう一方は  $S$  を固定して）で  $V$  で微分した結果は、

$$\left(\frac{\partial F[T; V]}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U[S, V]}{\partial V}\right)_S = -P \quad (9.20)$$

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>†8</sup>。このような理由は、 $F$  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ということを思えば納得が行く。



$$\left( \frac{\partial U[S; V]}{\partial V} \right)_S \text{ の表す物理現象}$$



$$\left( \frac{\partial F[T; V]}{\partial V} \right)_T \text{ の表す物理現象}$$

39 ページのコンデンサの図と上の図を見比べてほしい。

【FAQ】  $U[S, V]$  がそんなに大事なら、 $U(T; V)$  を考える意味は何？

.....

$S$  は測定しにくい量なので、 $U[S, V]$  は測定からすぐに求めるには不向きな関数なのである。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  $U(T; V)$  の出番は多い。

### 9.3 $U - TS$ の物理的意味

この「 $TS$  を引く」という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とにかく「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。

<sup>†8</sup> 厳密には  $\frac{\partial F}{\partial V}$  は  $-P(T; V)$  で  $\frac{\partial U}{\partial V}$  は  $-P(S, V)$ 。表現は違うが取る値は同じ。

ここで、**エネルギーは絶対値ではなく『差』が大事**という点<sup>†9</sup>に注意して欲しい。

系が仕事をするには自分のエネルギーを下げなくては行けない。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」と「 $TS$ 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）」でも仕事ができる、ということになる。

今は準静的操作を考えているから、環境エントロピーの和は増大しない<sup>†10</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>†11</sup>。

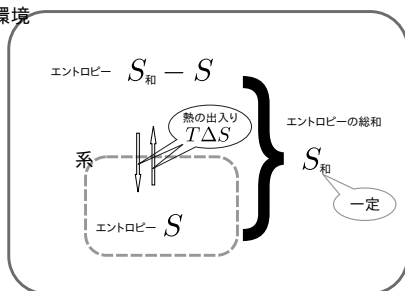
エントロピーは  $\left\{ \begin{array}{l} \text{系は } S \\ \text{環境は } S_{\text{和}} - S \end{array} \right.$  と分けて持っていることになる。環境から熱の形で ( $T\Delta S$  という形で) エネルギーが補給されるとすると、

**環境はまだ  $T(S_{\text{和}} - S)$  だけエネルギーを補給できる用意がある**

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「どうせ定数だし」と忘れることにすれば、 $U - TS$  が「等温環境の中での系の持つエネルギー」と解釈できることになる。

例によってお金で説明する。断熱状態、つまり他から熱が入ってこない（お金が補給されない）状況では、サイフの中にある金額だけが「払える金額」である。一方 ATM が近くにあるならば、「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「最初に貯金されていた



<sup>†9</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。

<sup>†10</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を保ちつつ操作される場合、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きとみなせるので、合計のエントロピーは変化しない。実は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>†11</sup> 環境は系に比べて十分大きいという前提なので、 $S_{\text{和}}$  は無限とみなしていいほどに大きな定数である。

金額」で、 $TS$  は「すでに引き出したお金」だと思えばよい。 $TS$  が大きいということは、「すでに引き出してある量」が大きく、それだけ「使える残額が減っている」と考えることができる。

## 9.4 Maxwell の関係式

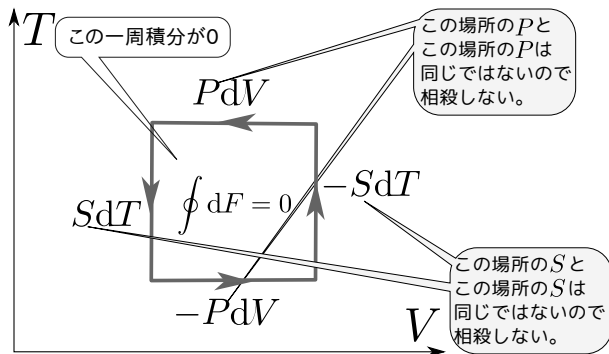
ここまでで一貫して大事にしてきたことは「 $U, F, S$  が状態量であること」であった。この大事なことから、以下で説明する有用な式を導くことができる。

$F$  の全微分の式を整理して書いておくと

$$dF[T; V] = \underbrace{\left(\frac{\partial F[T; V]}{\partial T}\right)_V}_{-S(T; V)} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial F[T; V]}{\partial V}\right)_T}_{-P(T; V)} dV \quad (9.21)$$

である<sup>†12</sup>。

右辺の  $-S dT - P dV$  が全微分であるためには条件（積分可能条件）が成り立たなくてはならない<sup>†13</sup>。その条件とは、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」である。

<sup>†12</sup> ここではまだ  $N$  は変数として扱っていないので、 $dN$  の項はない。

<sup>†13</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。

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial}{\partial V} F[T; V] \right) &= \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial}{\partial T} F[T; V] \right) \\ \frac{\partial}{\partial T} (-P(T; V)) &= \frac{\partial}{\partial V} (-S(T; V))\end{aligned}\quad (9.22)$$

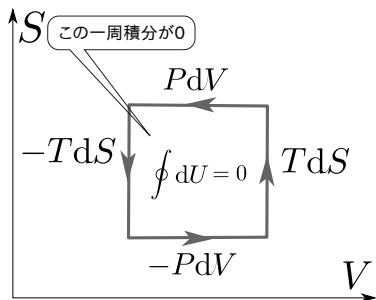
であるから、

$$\frac{\partial P(T; V)}{\partial T} = \frac{\partial S(T; V)}{\partial V} \quad (9.23)$$

である。

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>†14</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、

$$dU[S, V] = \underbrace{\left( \frac{\partial U[S, V]}{\partial S} \right)_V}_{T(S, V)} dS - \underbrace{\left( \frac{\partial U[S, V]}{\partial V} \right)_S}_{P(S, V)} dV \quad (9.24)$$



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 の関係式が得られる。まとめておこう。

Maxwell の関係式（2 変数で  $F$  と  $U$  から）

$$dF \text{ から } (T; V \text{ が独立変数}) \quad \left( \frac{\partial S(T; V)}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial P(T; V)}{\partial T} \right)_V \quad (9.25)$$

$$dU \text{ から } (S, V \text{ が独立変数}) \quad \left( \frac{\partial T(S, V)}{\partial V} \right)_S = - \left( \frac{\partial P(S, V)}{\partial S} \right)_V \quad (9.26)$$

180 ページの 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  $\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$  を知りたいと思っても、なかなか即座には得られない。Maxwell の関係式 (9.25) は  $\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$  が  $\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$  に等しいことを教えてくれる。 $\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$  は「体積を一定にして温度を変えたときの圧力変化」で測

<sup>†14</sup> 新しい名前が着いているが、中身は積分可能条件と変わるものではない。

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 の関係式は有用である (【演習問題9-1】も参照せよ)。

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \text{ から、同体積で温度を上げると圧力も上がる } \left(\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V > 0\right)$$

物質ならば、等温で膨張するとエントロピーが増える ( $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T > 0$ ) ことがわかる。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。

## 9.5 エネルギー方程式

Maxwell の関係式を使うと、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ることができる。まず、 $dU = T dS - P dV$  という式を見て「温度を一定 (すなわち  $dT = 0$ )」とする。これを  $dV$  で割り

$$\frac{dU}{dV} = T \frac{dS}{dV} - P \quad (9.27)$$

という式を作る。温度一定の条件を置いていることを考えるとこの式は

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P \quad (9.28)$$

のように偏微分を使って書くことができる<sup>†15</sup>。

Maxwell の関係式の一つ  $\left(\frac{\partial S(T; V)}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P(T; V)}{\partial T}\right)_V$  があるから、以下の「エネルギー方程式」が導かれる。

<sup>†15</sup>  $dU = T dS - P dV$  の右辺に  $dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$  を代入して

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \text{ と比較する、という計算をしても (9.28) は出せる。}$$

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、

$$\left(\frac{\partial U(T; V)}{\partial T}\right)_V = T \left(\frac{\partial S(T; V)}{\partial T}\right)_V \text{ という式を得る。}$$



## エネルギー方程式

$$\frac{\partial U(T; V)}{\partial V} = T \frac{\partial P(T; V)}{\partial T} - P \quad (9.29)$$

エネルギー方程式は「右辺が計測可能な  $T, V, P$  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 ( $T, V, P$ ) から推測していかなくてはいけない。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。

理想気体では  $P = \frac{NRT}{V}$  だから  $\frac{\partial U(T; V)}{\partial V} = T \frac{\partial P(T; V)}{\partial T} - P = 0$  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。

## 練習問題

【問い 9-2】  $\text{van der Waals}$  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。 ヒント → p240 へ 解答 → p247 へ

【問い 9-3】 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、圧力が  $P = \frac{1}{3}u(T)$  である系の内部エネルギーの式を作れ。実は真空中の電磁場に関してこの式が成立するので、この系は光子の気体であるとも言える。 ヒント → p240 へ 解答 → p247 へ

【補足】 ++++++

このあたりで、「式がたくさんできて大変だ」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  $dU = T dS - P dV$  と  $dF = -S dT - P dV$  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】

## 9.6 変数としての $N$ と化学ポテンシャル

### 9.6.1 熱力学関数を $N$ で微分する

ここまで、物質質量  $N$  は変数から外してきたことが多いが、実際のところ  $N$  も変数として扱わねばならない。これまで  $U[S, V], F[T; V]$  と書いてきた関数をここからは  $U[S, V, N], F[T; V, N]$  と書くことにしよう。

そうなると、熱力学関数を  $N$  で微分することを考えてみたくなる。

$\left(\frac{\partial U[S, V, N]}{\partial N}\right)_{S, V}$  は「物質質量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。素直に考えると「粒子を箱の中に放り込む」のような動作に必要なエネルギーにあたる量となるが、少し想像しにくい操作<sup>†16</sup>ではある。実は「 $N$  が変化する状況」として興味があるのは化学変化である。たとえば酸素、水素、水蒸気の混合気体を考えると、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質量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。

$U, F$  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「物質質量を変化させたときの手応え」に対応する量

$$\frac{\partial F[T; V, N]}{\partial N} = \frac{\partial U[S, V, N]}{\partial N} = \mu \quad (9.30)$$

が得られる。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<sup>†17</sup>。この量  $\mu$  は「化学ポテンシャル」と呼ばれる量<sup>†18</sup>で、他の独立変数を変えずに物質質量を増やした時の  $F$  もしくは  $U$  の増加率になる。

【理想気体の場合】 .....

理想気体の内部エネルギーおよび Helmholtz 自由エネルギーに、 $N$  に比例する  $Nu$  を付け加えよう。温度と物質質量に比例するエネルギーの他に、温度によらず物質質量に比例するエネルギー  $Nu$  があるものとして考える。

<sup>†16</sup> 体積やエントロピーを変えない、という条件が付いているので、それで  $N$  が変わるというのが想像しにくいかもしれない。

<sup>†17</sup>  $\frac{\partial F}{\partial N}$  で得られる  $\mu$  は  $T; V, N$  の関数、 $\frac{\partial U}{\partial N}$  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。

<sup>†18</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。

$$U[S, V, N] = \frac{cN^{1+(1/c)}R}{V^{(1/c)}} \exp\left(\frac{S - Ns_0}{cNR}\right) + Nu \quad (9.31)$$

$$F[T; V, N] = -NRT \log\left(\frac{T^c V}{N}\right) - Ns_0 T + Nu \quad (9.32)$$

それぞれ  $N$  で微分すると、

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial F[T; V, N]}{\partial N}\right)_{T, V} &= -RT \log\left(\frac{T^c V}{N}\right) - NRT \times \left(-\frac{1}{N}\right) - s_0 T + u \\ &= -RT \log\left(\frac{T^c V}{N}\right) + RT - s_0 T + u \end{aligned} \quad (9.33)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U[S, V, N]}{\partial N}\right)_{S, V} &= \left(1 + \frac{1}{c}\right) \frac{cN^{(1/c)}R}{V^{(1/c)}} \exp\left(\frac{S - Ns_0}{cNR}\right) \\ &\quad + \frac{cN^{1+(1/c)}R}{V^{(1/c)}} \left(-\frac{S}{cN^2 R}\right) \exp\left(\frac{S - Ns_0}{cNR}\right) + u \\ &= \left(c + 1 - \frac{S}{NR}\right) \frac{N^{(1/c)}R}{V^{(1/c)}} \exp\left(\frac{S - Ns_0}{cNR}\right) + u \end{aligned} \quad (9.34)$$

となる。(9.33)と(9.34)は、見た目は違うが同じ量である。

$\rightarrow$  p187  $\rightarrow$  p187

まとめると、Helmholtz 自由エネルギー  $F[T; V, N]$  の微小変化は

$$dF[T; V, N] = -S(T; V, N) dT - P(T; V, N) dV + \mu(T; V, N) dN \quad (9.35)$$

となる。縮めて、

$$dF = -S dT - P dV + \mu dN \quad (9.36)$$

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）、

$$dU = -S dT - P dV + \mu dN + dT S + T dS = T dS - P dV + \mu dN \quad (9.37)$$

となる。ちゃんと関数の引数も含めて書くと、

$$dU[S, V, N] = T(S, V, N) dS - P(S, V, N) dV + \mu(S, V, N) dN \quad (9.38)$$

という関係を作ることができる。 $dF = -S dT - P dV + \mu dN$  にせよ

$dU = T dS - P dV + \mu dN$  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>†19</sup>、 $T; V, N$  の変化によって  $F$  がどう変わるか<sup>→ p53</sup>が、物理的に意味のある（しかも決して0にならない）量になっているからだと言える。 $U$  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。

### 9.6.2 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3.1.3 項で考えた Euler の関係式を作ると（ $V, N$  が示量変数であることに注意）、

$$\begin{aligned} F[T; V, N] &= \frac{\partial F[T; V, N]}{\partial V} V + \frac{\partial F[T; V, N]}{\partial N} N \\ &= -PV + \mu N \end{aligned} \quad (9.39)$$

という式を得る。別の書き方をすればこれは  $\mu = \frac{F + PV}{N}$  だから、 $F, P, V, N$  がわかれば  $\mu$  は計算できる量になる。実は  $F + PV$  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。 $G$  を単位物質あたりになおしたものが化学ポテンシャルだと言うことができる。このあたりは  $G$  の導入後にまた考えよう。

#### 練習問題

【問い 9-4】  $U[S, V, N]$  に対する Euler の関係式を作れ。

解答 → p247

<sup>†19</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。

【理想気体の場合】 .....  
理想気体の場合で確認すると、

$$\begin{aligned}
 F + PV &= \overbrace{cNRT - NRT \log \left( \frac{T^c V}{N} \right)}^F - Ns_0T + \overbrace{\frac{NRT}{V}V}^P \\
 &= cNRT - NRT \log \left( \frac{T^c V}{N} \right) - Ns_0T + NRT \\
 &= (c+1)NRT - NRT \log \left( \frac{T^c V}{N} \right) - Ns_0T \quad (9.40)
 \end{aligned}$$

となるから、

$$\mu = \frac{F + PV}{N} = (c+1)RT - RT \log \left( \frac{T^c V}{N} \right) - s_0T \quad (9.41)$$

である。一方  $F$  の  $N$  微分から  $\mu$  を求めると

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial F[T; V, N]}{\partial N} &= \frac{\partial}{\partial N} \left( cNRT - NRT \log \left( \frac{T^c V}{N} \right) - Ns_0T \right) \\
 &= cRT - RT \log \left( \frac{T^c V}{N} \right) - NRT \times \overbrace{\left( -\frac{1}{N} \right)}^{\frac{\partial}{\partial N} \log \left( \frac{1}{N} \right)} - s_0T \quad (9.42)
 \end{aligned}$$

となって確かに成立している。

$F = -PV + \mu N$  という式を全微分すると、

$$\begin{aligned}
 \overbrace{-S dT - P dV + \mu dN}^{dF} &= \overbrace{-dP V - P dV}^{d(-PV)} + \overbrace{d\mu N + \mu dN}^{d(\mu N)} \\
 -S dT + V dP - N d\mu &= 0 \quad (9.43)
 \end{aligned}$$

という微分に関する関係式が出る。

多成分の場合は

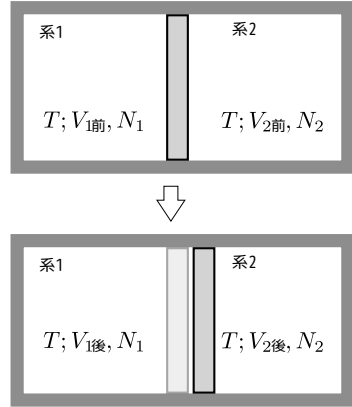
$$-S dT + V dP - \sum N_i d\mu_i = 0 \quad (9.44)$$

となる。この式は「Gibbs-Duhem の式 (Gibbs-Duhem equation)」と呼ばれている。この式は  $T, P, \mu$  という三つ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 (202 ページの FAQ でこれについてもう一度触れる)。

## 9.7 平衡の条件と変分原理

力学の問題でエネルギーの変分原理を使うと「つりあい」の問題が解けるという話をした。熱力学でもここまでででてきた  $U$  と  $F$  という二つのエネルギーについての変分原理を使うと、「平衡」の問題が解ける。それについていくつかの例を考えていこう。

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が  $[T; V_{1前}, N_1, V_{2前}, N_2]$  にあったとして、壁が動くことが可能になった結果  $[T; V_{1前}, N_1, V_{2後}, N_2]$  に変化したとする。この変化によって外部にすることができる最大仕事は前後での Helmholtz 自由エネルギーの差

$$W_{\max} = F[T; V_{1前}, N_1, V_{2前}, N_2] - F[T; V_{1後}, N_1, V_{2後}, N_2] \quad (9.45)$$

である。実際にはこの状況では二つの系の合成系は全く外部に仕事をしていない。よってこの最大仕事は0以上である<sup>†20</sup>。よって最初の Helmholtz 自由エネルギーと最後の Helmholtz 自由エネルギーの間には

$$F[T; V_{1前}, N_1, V_{2前}, N_2] \geq F[T; V_{1後}, N_1, V_{2後}, N_2] \quad (9.46)$$

という関係がある。つまり変化は常に Helmholtz 自由エネルギーを減らす方向に進む<sup>†21</sup>。

Helmholtz 自由エネルギーが極小値を取った状態になればそれ以上の変化は起きないことになる。そこで  $F$  が極小値となる条件を求めよう。  $V_1, V_2$  の

<sup>†20</sup> この (9.45) で表される最大仕事を果たければ、ピストンを準静的に動かし、ピストンに働く力に仕事をさせればよい。

<sup>†21</sup> この場合、仕事という形でエネルギーを取り出すことはできていないにもかかわらず、Helmholtz 自由エネルギーは減ってしまう。

うち  $V_2$  を  $V_2 = V - V_1$  として消去して作った  $F[T; V_1, V - V_1]$  という式極小値となるための必要条件<sup>†22</sup>は

$$\frac{\partial}{\partial V_1} F[T; V_1, N_1, V - V_1, N_2] = 0 \quad (9.47)$$

である。合成系の Helmholtz 自由エネルギーは

$$F[T; V_1, N_1, V_2, N_2] = F_1[T; V_1, N_1] + F_2[T; V_2, N_2] \quad (9.48)$$

のように系 1 の Helmholtz 自由エネルギーと系 2 の Helmholtz 自由エネルギーの和で書かれるから、それを微分すれば 0 になるという

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial V_1} (F_1[T; V_1, N_1] + F_2[T; V - V_1, N_2]) &= 0 \\ \frac{\partial F_1(T; V_1, N_1)}{\partial V_1} + \frac{dV_2}{dV_1} \frac{\partial F_2(T; V_2, N_2)}{\partial V_2} \Big|_{V_2=V-V_1} &= 0 \\ \frac{\partial F_1(T; V_1, N_1)}{\partial V_1} - \frac{\partial F_2(T; V_2, N_2)}{\partial V_2} \Big|_{V_2=V-V_1} &= 0 \end{aligned} \quad (9.49)$$

が平衡の条件である<sup>†23</sup>。これはつまり、 $P_1 = P_2$  ということになる。

【理想気体の場合】 .....  
理想気体の場合で計算してみよう。定数部分を省略した

$$F_1[T; V_1, N_1] = -N_1 RT \log \left( \frac{T^c V_1}{N_1} \right) \quad (9.50)$$

を使う ( $F_2$  も同様とする)。合成系の Helmholtz 自由エネルギーは

$$F[T; V_1, N_1, V_2, N_2] = -N_1 RT \log \left( \frac{T^c V_1}{N_1} \right) - N_2 RT \log \left( \frac{T^c V_2}{N_2} \right) \quad (9.51)$$

であり、これを  $V_2 = V - V_1$  としてから  $V_1$  で微分すると

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial V_1} \left( -N_1 RT \log \left( \frac{T^c V_1}{N_1} \right) - N_2 RT \log \left( \frac{T^c (V - V_1)}{N_2} \right) \right) &= 0 \\ -N_1 RT \frac{1}{V_1} - N_2 RT \left( -\frac{1}{V - V_1} \right) &= 0 \end{aligned} \quad (9.52)$$

となって、圧力が等しい (すなわち、 $\frac{N_1 RT}{V_1} = \underbrace{\frac{N_2 RT}{V - V_1}}_{V_2}$ ) という条件になる。

<sup>†22</sup> 「必要条件」と書いている理由は、一階微分が 0 になるだけでは極小でなく極大や変曲点である可能性があるからである。

<sup>†23</sup>  $\Big|_{V_2=V-V_1}$  は、計算終了後に  $V_2 = V - V_1$  を代入することを意味する

次に壁（ピストン）は動かさずに、小さな穴を空けて気体が出入りできるようにしてみよう。この場合、 $N_1 + N_2 = N$ （一定）を保ちながら変化が起こる（そしてこのとき、Helmholtz 自由エネルギーは減少する<sup>†24</sup>）。同様に Helmholtz 自由エネルギーが極小値となる条件を考えると

$$\frac{\partial}{\partial N_1} F[T; V_1, N_1, V_2, N - N_1] = 0 \quad (9.53)$$

である。同様の計算により、

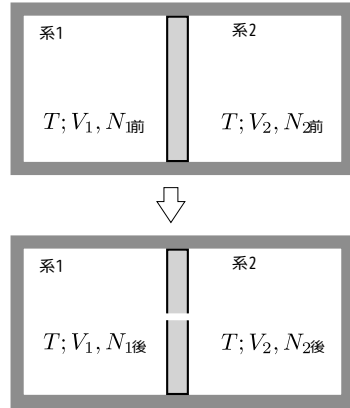
$$\left. \frac{\partial F_1(T; V_1, N_1)}{\partial N_1} - \frac{\partial F_2(T; V_2, N_2)}{\partial N_2} \right|_{N_2 = N - N_1} = 0 \quad (9.54)$$

という条件を得る。これは  $\mu_1 = \mu_2$  だということになる。

【理想気体の場合】 .....  
 今度は  $N_2 = N - N_1$  として  $N_1$  で微分してみよう。

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial N_1} \left( -N_1 RT \log \left( \frac{T^c V_1}{N_1} \right) - (N - N_1) RT \log \left( \frac{T^c V_2}{(N - N_1)} \right) \right) = 0 \\ & - RT \log \left( \frac{T^c V_1}{N_1} \right) - N_1 RT \left( \frac{1}{N_1} \right) \\ & + RT \log \left( \frac{T^c V_2}{(N - N_1)} \right) - (N - N_1) RT \left( -\frac{1}{N - N_1} \right) = 0 \\ & RT \left( \log \left( \frac{T^c V_2}{(N - N_1)} \right) - \log \left( \frac{T^c V_1}{N_1} \right) \right) = 0 \\ & RT \log \left( \frac{V_2 N_1}{V_1 (N - N_1)} \right) = 0 \end{aligned} \quad (9.55)$$

となるが、 $\log$  が 0 になるということは  $\frac{V_2 N_1}{V_1 (N - N_1)} = 1$  つまりは  $\frac{N_1}{V_1} = \frac{N_2}{V_2}$  を意味していて、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。



<sup>†24</sup> ということは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」と気体を通り抜けるから、そこに風車でも取り付けておけば仕事を取り出せる。空気の動きが十分ゆっくり（純正で）であれば最大仕事ができる。



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。

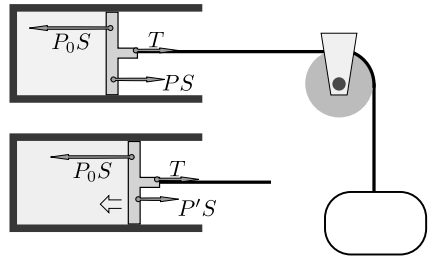
### 【FAQ】 穴も空いていてピストンも動くなら？

.....

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。

ここまでは  $F$  の一階微分 (主に  $\frac{\partial F}{\partial V}$ ) を考えてきたが、実は  $F$  が極小値を取るための条件としては一階微分が0だけでは足りない。 $\frac{\partial F}{\partial V} = 0$  だが極大になっている可能性があるからである。極小である条件は二階微分が正 ( $\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} > 0$ ) でなくてはならない。圧力で考えると、 $\frac{\partial P}{\partial V} < 0$  ということになる。体積が増えたときに圧力が減らないと安定な状態にならない。この事実は他の系と力を及ぼしあっている状況を考えてと納得できる。

右のように気体の圧力が  $P$  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。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。

$\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} > 0$  は「 $F$  が下に凸」ということである。安定な状況ではこうなっ

いる。もし  $\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} < 0$  になるような状況があればどのような物理現象が起こるか、というのが第11章の「相転移」のテーマである。

→ p211

## 9.8 章末演習問題

### ★【演習問題 9-1】

エントロピーそれ自体は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。一つの方法は定義である  $S = \frac{U - F}{T}$  から求めることだが、 $S$  を  $T, V$  の関数として求めたいときは

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV \quad (9.56)$$

と書く。定積比熱の定義と Maxwell の関係式を使うことで

$$dS = \frac{NC_V}{T} dT + \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV \quad (9.57)$$

がわかり、測定できる値  $C_V, \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$  †25 を用いた全微分形がわかる。(9.56) から (9.57) を導く過程を示せ。

ヒント → p258 へ 解答 → p268 へ

### ★【演習問題 9-2】

$dU = T dS - P dV$  という式 ( $N$  はここでは定数扱いとする) を変形して

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV \quad (9.58)$$

とすると、この式を  $S$  は  $U, V$  を変数としたときに完全な熱力学関数となる という意味に読み取ることもできる。すなわち、関数  $S[U, V]$  を知って独立変数  $U, V$  を指定すれば、系の熱力学変数のすべてを知ることができる。

つまり関数  $S[U, V]$  を知れば

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S[U, V]}{\partial U} \right)_V \quad (9.59)$$

$$\frac{P}{T} = \left( \frac{\partial S[U, V]}{\partial V} \right)_U \quad (9.60)$$

のようにして  $T, P$  を知ることができる。理想気体の場合でこれらの式が成り立っていることを確認せよ。

ヒント → p258 へ 解答 → p269 へ

### ★【演習問題 9-3】

理想気体の  $U[S, V, N]$  の式(9.31)から状態方程式  $PV = NRT$  を導け。

→ p187

ヒント → p258 へ 解答 → p269 へ

†25  $\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$  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)。

## 第 10 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。

### 10.1 残った独立変数の組み合わせ

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

示強変数	$T$	$P$	$\mu$
示量変数	$S$	$V$	$N$

である。上と下のペアが「互いに共役な変数」となっている。

この中から  $S, V, N$  を選んで独立変数としたエネルギーが  $U[S, V, N]$  であり、 $T, V, N$  を選んで独立変数としたエネルギーが  $F[T; V, N]$  であった<sup>†1</sup>。

$F(T; V, N)$	$T$	$P$	$\mu$
$U(S, V, N)$	$S$	$V$	$N$

$\left\{ \begin{array}{l} U \text{ が断熱準静的操作 } (S \text{ が一定の操作}) \text{ を元に定義されたエネルギー} \\ F \text{ が等温準静的操作 } (T \text{ が一定の操作}) \text{ を元に定義されたエネルギー} \end{array} \right.$ 
 で  
 あったが、この二つは互いに Legendre 変換でつながっていて、

$$U[S(T; V, N); V, N] = F[T; V, N] - \underbrace{T(-S(T; V, N))}_{\frac{\partial F}{\partial T}} \quad (10.1)$$

<sup>†1</sup> もうちょっと物理的な書き方で書いておくと、「断熱操作 ( $S$  が一定)」において「エネルギー (仕事により増減するもの)」として機能するのが  $U$ 、「等温操作 ( $T$  が一定)」において「エネルギー (仕事により増減するもの)」として機能するのが  $F$  である。

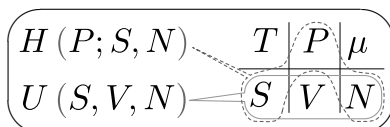
$$F[T(S, V, N); V, N] = U[S, V, N] - \underbrace{T(S, V, N)S}_{\frac{\partial F}{\partial S}} \quad (10.2)$$

と書くことができた。

$$\begin{cases} U[S, V, N] = F[T; V, N] - T \frac{\partial F[T; V, N]}{\partial T} \\ F[T; V, N] = U[S, V, N] - S \frac{\partial U[S, V, N]}{\partial S} \end{cases} \quad \text{と書き}$$

表してみると、上の二つの式が同じ操作であることがわかる。

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。



これは単純に数学的な問題ではない。

**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**になる。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（エネルギーのようなもの）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」が系に付随しているだろうから、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」を定義しておくくと便利なのである。

これの真似をして、

$$\begin{cases} H = U - V \frac{\partial U}{\partial V} \\ G = F - V \frac{\partial U}{\partial V} \end{cases} \quad \text{のように} \quad \begin{cases} H = U + PV \\ G = F + PV \end{cases} \quad \text{と}$$

いう新しい物理量を作ることができる。 $H$ （「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であり、 $G$ （「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。

## 10.2 エンタルピー

### 10.2.1 エンタルピーの物理的意味

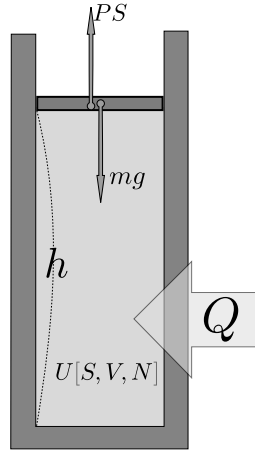
前節で作った「エンタルピー (enthalpy)」という量を引数もちゃんと書く

$$H[S, P(S, V, N), N] = U[S, V, N] - \underbrace{(-P(S, V, N))V}_{\frac{\partial U}{\partial V}} \quad (10.3)$$

である。 $H$ は内部エネルギーを 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>†2</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>†3</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>†4</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。



そのエネルギーはもちろん  $mgh$  だが、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  $V$  であるからこれは  $PV$  という項そのものである。

エンタルピーは、この「外部の (気体を等圧に保ってくれるもの) のエネルギー」

<sup>†2</sup> エントロピーと名前は2文字違いが全然違うものである。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>†3</sup> 仕事という flow が出入りすることにより増減する stock がエネルギー、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不都合でも定着すると使われ続けてしまう。

<sup>†4</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。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かもしれない。

ギー」という「隠れたエネルギー」 $PV$ を内部エネルギーに足したものだと考えればよい<sup>†5</sup>。

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。

$\begin{cases} U \rightarrow F \\ U \rightarrow H \end{cases}$  が同様の手続きであることを式で整理してみると、

$$T = \frac{\partial U[S, V, N]}{\partial S} \quad F[T; V, N] = U - S \frac{\partial U}{\partial S} = U - TS \quad (10.4)$$

$$P = - \frac{\partial U[S, V, N]}{\partial V} \quad H[P; S, N] = U - V \frac{\partial U}{\partial V} = U + PV \quad (10.5)$$

である。

微分形を使った表現を書いておこう。

$$dU = T dS - P dV + \mu dN \quad (10.6)$$

だったから、 $H = U + PV$ の微分は

$$dH = \overbrace{T dS - P dV + \mu dN}^{dU} + \overbrace{d(PV)}^{d(PV)} = T dS + V dP + \mu dN \quad (10.7)$$

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>†6</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変換が必要なのだ。

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。結果が $H$ である。

<sup>†5</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。

<sup>†6</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）」が「コントロールできる変数」とい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コントロールする」ということなので、 $S$ は不自由ながらもコントロールできる。

## 10.2.2 定圧熱容量

$\left(\frac{\partial U(T; V, N)}{\partial T}\right)_{V, N}$  が定積熱容量（体積を一定として温度を単位温度だけ上昇させるのに必要な熱）であったのと同様に、 $\left(\frac{\partial H(T, P; N)}{\partial T}\right)_{P, N}$  を定圧熱容量と呼ぶ。圧力を一定として温度を単位温度だけ上昇させるのに必要な熱である。単位物質あたり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、

$$C_V = \frac{1}{N} \left( \frac{\partial U(T; V, N)}{\partial T} \right)_{V, N}, \quad C_P = \frac{1}{N} \left( \frac{\partial H(T, P; N)}{\partial T} \right)_{P, N} \quad (10.8)$$

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。完全な熱力学関数を使った表示にしなければ、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

$$dU = T dS \underbrace{- P dV + \mu dN}_{V, N \text{ が一定としているので } 0}, \quad dH = T dS \underbrace{+ V dP + \mu dN}_{P, N \text{ が一定としているので } 0} \quad (10.9)$$

となる。これを  $dT$  で割って

$$\frac{dU}{dT} = T \frac{dS}{dT} (V, N \text{ が一定のとき}), \quad \frac{dH}{dT} = T \frac{dS}{dT} (P, N \text{ が一定のとき}) \quad (10.10)$$

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、

$$NC_V = T \left( \frac{\partial S(T; V, N)}{\partial T} \right)_{V, N}, \quad NC_P = T \left( \frac{\partial S(T, P; N)}{\partial T} \right)_{P, N} \quad (10.11)$$

と書くこともできる。

## 練習問題

【問い 10-1】 (10.11) 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 → p248 へ

【理想気体の場合】 .....

理想気体であれば、 $U = cNRT$ であり、

$$H = U + PV = cNRT + Nu + NRT = (c+1)NRT + Nu \quad (10.12)$$

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、

$$C_V = \frac{3}{2}R, C_P = \frac{5}{2}R \text{ である } ^{†7}.$$

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、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）。

(10.12)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  
てみよう。

理想気体の  $T$  を  $S$  で表した式  $T = \left(\frac{N}{V}\right)^{(1/c)} \exp\left(\frac{S - Ns_0}{cNR}\right)$  ((9.7) より)

に  $V = \frac{NRT}{P}$  を代入して、

$$T = \left(\frac{P}{RT}\right)^{(1/c)} \exp\left(\frac{S - Ns_0}{cNR}\right) \quad (10.13)$$

となるが、これだと両辺に  $T$  があるので、

$$T^{1+(1/c)} = \left(\frac{P}{R}\right)^{(1/c)} \exp\left(\frac{S - Ns_0}{cNR}\right) \quad (10.14)$$

として次に両辺を  $\frac{1}{1+(1/c)} = \frac{c}{c+1}$  乗して

$$T = \left(\frac{P}{R}\right)^{(1/(c+1))} \exp\left(\frac{S - Ns_0}{(c+1)NR}\right) \quad (10.15)$$

となる。これを代入して、

$$H = (c+1)NR \left(\frac{P}{R}\right)^{(1/(c+1))} \exp\left(\frac{S - Ns_0}{(c+1)NR}\right) + Nu \quad (10.16)$$

である。

<sup>†7</sup> 高校物理で  $C_P = \frac{5}{2}R$  を学んだとき、「等圧過程のエネルギーは  $\frac{5}{2}NRT$  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。



## 練習問題

【問い 10-2】 上の式で、 $\frac{\partial H}{\partial S} = T, \frac{\partial H}{\partial P} = V, \frac{\partial H}{\partial N} = \mu$  を確認せよ。

解答 → p248 へ

## 10.3 Gibbs 自由エネルギー

もう一步進めてみよう。 $U[S, V, N]$  を出発点と考えると、

- 等温環境だから、 $S \rightarrow T$  と Legendre 変換。 $\rightarrow F[T; V, N]$  ができる。
- 等圧環境だから、 $V \rightarrow P$  と Legendre 変換。 $\rightarrow H[T, P; N]$  ができる。

をしたのだから、等温で等圧な環境に対しては、「 $S \rightarrow T, V \rightarrow P$  と二回の Legendre 変換をしたい」と思いつく。実際それは、

$$U \rightarrow \overbrace{F}^{U-TS} + PV = U - TS + PV \quad (10.17)$$

と考えてもよいし、

$$U \rightarrow \overbrace{H}^{U+PV} - TS = U + PV - TS \quad (10.18)$$

と考えてもよい（結果は同じ）。すなわち

$$G[T(S, V, N), P(S, V, N); N] = U[S, V, N] + \underbrace{P(S, V, N)V}_{-\frac{\partial U}{\partial V}} - \underbrace{T(S, V, N)S}_{\frac{\partial U}{\partial S}} \quad (10.19)$$

または<sup>†8</sup>

$$G[T, P; N] = U[S(T, P; N), V(T, P; N), N] + PV(T, P; N) - TS(T, P; N) \quad (10.20)$$

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。

これを「Gibbs 自由エネルギー Gibbs free energy」と呼ぶ。4つ目の完全な熱力学関数である。温度一定、圧力一定という条件のもとで実験などを行

<sup>†8</sup> 二つの式は、同じ内容を  $S, V, N$  を変数として表したか、 $T, P, N$  を変数として表したかの違いである。

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。

【理想気体の場合】 .....

理想気体の場合、 $F[T; V, N] = -NRT \log \left( \frac{T^c V}{N} \right) - Ns_0 T + Nu$  ((9.32)より  $\rightarrow$  p187

り) を使って  $F + PV$  を計算してみよう。  $V = \frac{NRT}{P}$  を使って消すことにより、

$$\begin{aligned} G &= cNRT - NRT \log \left( \frac{RT^{c+1}}{P} \right) - Ns_0 T + Nu + \overbrace{NRT}^{PV} \\ &= (c+1)NRT - NRT \log \left( \frac{RT^{c+1}}{P} \right) + Nu - Ns_0 T \end{aligned} \quad (10.21)$$

### ----- 練習問題 -----

【問い 10-3】 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  $\rightarrow$  p249 へ

【FAQ】  $G$  からさらに  $N \rightarrow \mu$  の Legendre 変換はできませんか？

.....

そうしたくなるころだ。だが、 $G$  から  $G - N \frac{\partial G}{\partial N}$  とやっても Legendre 変換はできない。というのは(9.39)のところで述べたように  $G = \mu N$  と書ける。 $\rightarrow$  p188  
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  
とできない。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(9.44)で  $T, P, \mu$  の微分が独立でなかったこと  
 $\rightarrow$  p189  
からもわかる。 $G$  からさらに  $N \rightarrow \mu$  の Legendre 変換をしたとしたら、  
 $d? = -SdT + VdP - Nd\mu$  となりそうだがこの式の右辺は(9.44)から0なのである（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）。 $\rightarrow$  p189

もしこの Legendre 変換が成功したとすると、結果は？  $[T, P, \mu]$  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。

## 練習問題

【問い 10-4】  $G$  と  $H$  の関係は、 $F$  と  $U$  の関係と平行である。そこで、

(8.25)の  $-T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{F[T; V, N]}{T} \right) = U(T; V, N)$  を出したときと同様の計算を  
→ p158

することにより、以下の式を導け。

$$-T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{G[T, P; N]}{T} \right) = H(T, P; N) \quad (10.22)$$

これが二つめの Gibbs-Helmholtz の式である（一つめは(8.25)）。

→ p158

解答 → p249 へ

【問い 10-5】 

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  $(T, P, \mu)$  はすべ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 → p240 へ

解答 → p249 へ

## 10.4 Maxwellの関係式

### 10.4.1 Maxwellの関係式（ $G$ と $H$ から）

熱力学関数が二つ増えたので、9.4 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 自由エネルギーについても、  
→ p182

$$dG[T, P] = \underbrace{\left( \frac{\partial G[T, P]}{\partial T} \right)_P}_{-S(T, P)} dT + \underbrace{\left( \frac{\partial G[T, P]}{\partial P} \right)_T}_{V(T, P)} dP \quad (10.23)$$

$$dH[P; S] = \underbrace{\left( \frac{\partial H[P; S]}{\partial S} \right)_P}_{T(P; S)} dS + \underbrace{\left( \frac{\partial H[P; S]}{\partial P} \right)_S}_{V(P; S)} dP \quad (10.24)$$

があるから、これら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  
→ p228  
 Maxwell の関係式が得られる。四つまとめて書いておこう（(10.25)は(9.25)  
→ p204 → p183  
 の、(10.26)は(9.26)の再掲である）。

→ p204

→ p183

## Maxwell の関係式 (2 変数)

$$dF \text{ から } (T; V \text{ が独立変数}) \quad \left( \frac{\partial S(T; V)}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial P(T; V)}{\partial T} \right)_V \quad (10.25)$$

$$dU \text{ から } (S; V \text{ が独立変数}) \quad \left( \frac{\partial T(S; V)}{\partial V} \right)_S = - \left( \frac{\partial P(S; V)}{\partial S} \right)_V \quad (10.26)$$

$$dG \text{ から } (T; P \text{ が独立変数}) \quad - \left( \frac{\partial S(T; P)}{\partial P} \right)_T = \left( \frac{\partial V(T; P)}{\partial T} \right)_P \quad (10.27)$$

$$dH \text{ から } (P; S \text{ が独立変数}) \quad \left( \frac{\partial T(P; S)}{\partial P} \right)_S = \left( \frac{\partial V(P; S)}{\partial S} \right)_P \quad (10.28)$$

## 練習問題

【問い 10-6】 上の Maxwell の関係式のそれぞれについて両辺の逆数を取ってみる<sup>†9</sup>と

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial V(T; S)}{\partial S} \right)_T &= \left( \frac{\partial T(P; V)}{\partial P} \right)_V, & \left( \frac{\partial V(T; S)}{\partial T} \right)_S &= - \left( \frac{\partial S(P; V)}{\partial P} \right)_V, \\ - \left( \frac{\partial P(T; S)}{\partial S} \right)_T &= \left( \frac{\partial T(P; V)}{\partial V} \right)_P, & \left( \frac{\partial P(T; S)}{\partial T} \right)_S &= \left( \frac{\partial S(P; V)}{\partial V} \right)_P \end{aligned} \quad (10.29)$$

となって、左辺は  $T; S$  の関数、右辺が  $P; V$  の関数である式になる。この式は  $(P, V) \rightarrow (T, S)$  の変数変換におけるヤコビアンが1である<sup>→ p236</sup>  $\frac{\partial(T, S)}{\partial(P, V)} = 1$  ことと同等であることを示せ。

ヒント → p240 へ 解答 → p250 へ

【問い 10-7】 ヤコビアンに関する公式  $\left( \frac{\partial z(x, y)}{\partial x} \right)_y = \frac{\partial(z, y)}{\partial(x, y)}$  を使って表現すると、(10.25) は

$$\frac{\partial(S, T)}{\partial(V, T)} = \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, V)} \quad (10.30)$$

である。ヤコビアン of 反対称性と約分できるという性質を使うと、上の【問い 10-6】で求めた式  $\frac{\partial(T, S)}{\partial(P, V)} = 1$  が出ることを示せ。同様にして他の Maxwell

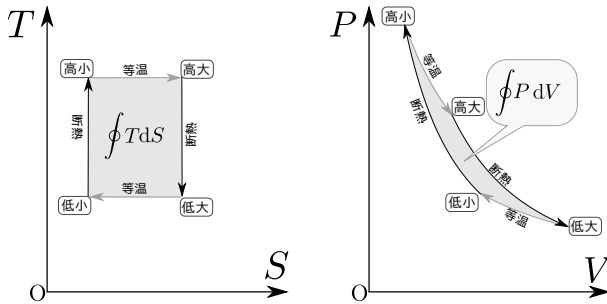
の関係式から  $\frac{\partial(T, S)}{\partial(P, V)} = 1$  を導け。

解答 → p250 へ

【補足】 ++++++

上の問いと逆に  $\frac{\partial(T, S)}{\partial(P, V)} = 1$  を変形していけば Maxwell の関係式を導き出すこともできる。

ヤコビアン  $\frac{\partial(T, S)}{\partial(P, V)}$  が 1 であるという式には、ちゃんと物理的意味がある。2 変数の場合のヤコビアンは「2 次元のある領域の面積を各々の変数で計算したときの比」(変数変換によって面積が何倍されるかという因子だともよい)である。そこで、 $P$ - $V$  の 2 次元面と  $T$ - $S$  の 2 次元面の面積を考えよう。



$P$ - $V$  面での面積ということで思い浮かぶのは、 $P$ - $V$  グラフに Carnot サイクルを描いたとき、面積  $\oint P dV$  が「サイクルがなす仕事  $W$ 」になったことである。一方、 $T$ - $S$  グラフに Carnot サイクルを描くと、面積  $\oint T dS$  は「サイクルが吸収する熱量  $Q$ 」である。熱力学第一法則  $\Delta U = Q - W$  (しかもサイクルなので  $\Delta U = 0$ ) によりこの二つは等しい。 $\frac{\partial(T, S)}{\partial(P, V)} = 1$  は「 $T$ - $S$  面でも  $P$ - $V$  面でも閉曲線を描くと同じ量が計算できる」という物理的内容を表している。

++++++ 【補足終わり】

<sup>†9</sup> 偏微分であっても、固定する変数を揃えておけば常微分での  $\frac{dy}{dx} = \frac{1}{\frac{dx}{dy}}$  と同様の式である

$\left(\frac{\partial z(x, y)}{\partial y}\right)_x = \frac{1}{\left(\frac{\partial y(x, z)}{\partial z}\right)_x}$  が成り立つことに注意。

### 10.4.2 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、

$$dF[T; V, N] = \underbrace{\left(\frac{\partial F[T; V, N]}{\partial T}\right)_{V, N}}_{-S(T; V, N)} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial F[T; V, N]}{\partial V}\right)_{T, N}}_{-P(T; V, N)} dV + \underbrace{\left(\frac{\partial F[T; V, N]}{\partial N}\right)_{T, V}}_{\mu(T; V, N)} dN \quad (10.31)$$

である。偏微分の交換から、

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial}{\partial V} F[T; V, N] \right) &= \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial}{\partial T} F[T; V, N] \right) \\ \frac{\partial}{\partial T} (-P(T; V, N)) &= \frac{\partial}{\partial V} (-S(T; V, N)) \end{aligned} \quad (10.32)$$

であるから、

$$\frac{\partial P(T; V, N)}{\partial T} = \frac{\partial S(T; V, N)}{\partial V} \quad (10.33)$$

である。上では  $T$  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

$$\frac{\partial \mu(T; V, N)}{\partial T} = -\frac{\partial S(T; V, N)}{\partial N} \quad (10.34)$$

が出てくるし、 $V$  微分と  $N$  微分の交換を考えれば

$$\frac{\partial \mu(T; V, N)}{\partial V} = -\frac{\partial P(T; V, N)}{\partial N} \quad (10.35)$$

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、

$$dU[S, V, N] = \underbrace{\left(\frac{\partial U[S, V, N]}{\partial S}\right)_{V, N}}_{T(S, V, N)} dS + \underbrace{\left(\frac{\partial U[S, V, N]}{\partial V}\right)_{S, N}}_{-P(S, V, N)} dV + \underbrace{\left(\frac{\partial U[S, V, N]}{\partial N}\right)_{S, V}}_{\mu(S, V, N)} dN \quad (10.36)$$

$$dG[T, P; N] = \underbrace{\left(\frac{\partial G[T, P; N]}{\partial T}\right)_{P, N}}_{-S(T, P; N)} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial G[T, P; N]}{\partial P}\right)_{T, N}}_{V(T, P; N)} dP + \underbrace{\left(\frac{\partial G[T, P; N]}{\partial N}\right)_{T, P}}_{\mu(T, P; N)} dN \quad (10.37)$$

$$dH[P; S, N] = \underbrace{\left(\frac{\partial H[P; S, N]}{\partial S}\right)_{P, N}}_{T(P; S, N)} dS + \underbrace{\left(\frac{\partial H[P; S, N]}{\partial P}\right)_{S, N}}_{V(P; S, N)} dP + \underbrace{\left(\frac{\partial H[P; S, N]}{\partial N}\right)_{P, S}}_{\mu(P; S, N)} dN \quad (10.38)$$

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>†10</sup>。

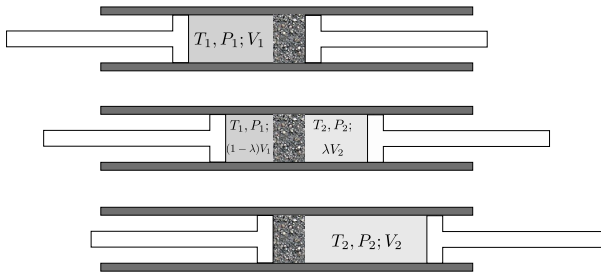
<sup>†10</sup> こんなものを暗記する必要はまったくない。すぐに導けるし、忘れたら本を見ればいいのだ。

## Maxwell の関係式

$$\begin{array}{ll}
 dF \text{ から } (T; V, N \text{ が独立変数}) & \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{\partial P}{\partial T}, \quad -\frac{\partial S}{\partial N} = \frac{\partial \mu}{\partial T}, \quad -\frac{\partial P}{\partial N} = \frac{\partial \mu}{\partial V} \\
 dU \text{ から } (S, V, N \text{ が独立変数}) & \frac{\partial T}{\partial V} = -\frac{\partial P}{\partial S}, \quad \frac{\partial T}{\partial N} = \frac{\partial \mu}{\partial S}, \quad -\frac{\partial P}{\partial N} = \frac{\partial \mu}{\partial V} \\
 dG \text{ から } (T, P; N \text{ が独立変数}) & -\frac{\partial S}{\partial P} = \frac{\partial V}{\partial T}, \quad -\frac{\partial S}{\partial N} = \frac{\partial \mu}{\partial T}, \quad \frac{\partial V}{\partial N} = \frac{\partial \mu}{\partial P} \\
 dH \text{ から } (P; S, N \text{ が独立変数}) & \frac{\partial T}{\partial P} = \frac{\partial V}{\partial S}, \quad \frac{\partial T}{\partial N} = \frac{\partial \mu}{\partial S}, \quad \frac{\partial V}{\partial N} = \frac{\partial \mu}{\partial P}
 \end{array}
 \tag{10.39}$$

## 10.5 Jules-Thomson 過程

Jules-Thomson 過程とは、下の図のように、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。二つのピストンの移動速度が違うので、 $V_1 \neq V_2$  であることに注意しよう。

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  $(T_2; \lambda V_2)$  が平衡状態にあると考えていいぐらいゆっくりと動かしたと考えれば準静的操作である。

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、

$$U(T_1; V_1, N) - U(T_2; V_2, N) = -P_1 V_1 + P_2 V_2 \quad (10.40)$$

$$U(T_1; V_1, N) + P_1 V_1 = U(T_2; V_2, N) + P_2 V_2 \quad (10.41)$$

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>†11</sup>。

圧力と温度の関係を知るには、エンタルピーを  $T; V, N$  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

$$dH = T \overbrace{\left( \left( \frac{\partial S(T, P, N)}{\partial T} \right)_{P, N} dT + \left( \frac{\partial S(T; P, N)}{\partial P} \right)_{T, N} dP \right)}^{dS} + V dP \quad (10.42)$$

と書く。 $dH = 0$  となる条件から  $dT$  と  $dP$  の関係を求めると、

$$-T \left( \frac{\partial S(T, P, N)}{\partial T} \right)_{P, N} dT = \left( T \left( \frac{\partial S(T; P, N)}{\partial P} \right)_{T, N} + V \right) dP \quad (10.43)$$

となる。この式の左辺は  $-NC_P dT$  であることを使うと、

$$\frac{dT}{dP} = - \frac{T \left( \frac{\partial S(T; P, N)}{\partial P} \right)_{T, N} + V}{NC_P} \quad (10.44)$$

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>†12</sup>。Maxwell の関係式の一つである  $\rightarrow \text{p207}$   $\left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T, N} = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, N}$

<sup>†11</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ないのがちょっと普通と違うところである。

<sup>†12</sup> なお、偏微分の公式(A.62)を使えば  $\rightarrow \text{p233}$   $\left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_{H, N} = - \frac{\left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_{T, N}}{\left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P, N}}$  となることから (10.44) を出すこともできる。



を使えば、

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{H,N} = \frac{T\left(\frac{\partial V(T;P,N)}{\partial T}\right)_{P,N} - V}{NC_P} \quad (10.45)$$

と書くこともできる。

【理想気体の場合】 .....

理想気体では  $V = \frac{NRT}{P}$  なので

$$T\left(\frac{\partial\left(\frac{NRT}{P}\right)}{\partial T}\right)_{P,V} - V = \frac{NR}{P} - V = 0 \quad (10.46)$$

となり、Jules-Thomson 過程では理想気体の温度が変化しないことがわかる。

【補足】 ++++++

今更どうしようもないことなのであるが、 $U, F, G, H$  に関してはもっとわかりやすい名前にしておけばよかったのに、と思わずにいられない。たとえば  $U$  を「断熱エネルギー」、 $F$  を「等温エネルギー」、 $H$  を「等圧エネルギー」、 $G$  を「等温等圧エネルギー」とかにしておけばよかったのではないかな？

残念ながら、いったん定着した名前というのはなかなか変えられない。

++++++ 【補足終わり】

## 10.6 章末演習問題

### ★【演習問題 10-1】

エネルギー方程式

$$\left(\frac{\partial U(T;V,N)}{\partial V}\right)_{T,N} = T\left(\frac{\partial P(T;V,N)}{\partial T}\right)_{V,N} - P(T;V,N) \quad (10.47)$$

は 159 ページの脚注 <sup>†7</sup> に書いた手法を使うと、

$$\left(\frac{\partial U(T;V,N)}{\partial V}\right)_{T,N} = T^2\left(\frac{\partial\left(\frac{P(T;V,N)}{T}\right)}{\partial T}\right)_{V,N} \quad (10.48)$$

と書き直せる。これは  $U$  に関する式だが、 $U$  から  $V \rightarrow P$  という Legendre 変換をすれば  $H$  ができることを考えると、 $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T,N}$  を左辺とする式を作ることができそうである。過程を示しつつ、その式を示せ。

## ★【演習問題 10-2】

$S$  を  $T, P$  の関数とだとして、【演習問題9-1】の(9.57)と同様の式を導け。

→ p194

ヒント → p259へ 解答 → p269へ

## ★【演習問題 10-3】

エンタルピー  $H$  は、 $P; S$  の関数だとして  $H[P; S]$  と書くことも、 $T, P$  の関数だとして  $H(T, P)$  と書くこともできる。

二つの書き方には  $H(T, P) = H[P; S(T, P)]$  という関係がある。

- (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。

解答 → p270へ

## 第 11 章

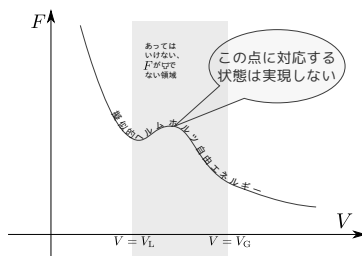
# 相転移

状態が二つの相に分かれる場合について考える

### 11.1 相転移

#### 11.1.1 凸関数でない Helmholtz 自由エネルギー

9.7 節で Helmholtz 自由エネルギーが  
→ p190  
極小になる状況が実現するという話をした。「極小」が一つに決まるためには、その関数が常に「下に凸 (凸)」でなくては  
いけない。これは Legendre 変換ができる条件でもあった。



状態方程式から計算した (擬似的) Helmholtz 自由エネルギーが凸でない状況を含んでいる可能性もある。上のグラフの  $V = V_L$  から  $V = V_G$  までのような状況である。このときは凸になる「正しい Helmholtz 自由エネルギー」を作る必要がある。

なぜ「正しいエネルギー」が別にあるのかというと、この系の体積が  $V_L < V < V_G$  の範囲にあるとき、Helmholtz 自由エネルギーはこのグラフ上にあるよりも小さい値を取ることができるからである。これは前に述べた、凸でない  $F$  は不安定状態を表現している、ということに  
→ p193  
関係している。

一例として、系がある体積

$$V_1 = \lambda V_L + (1 - \lambda)V_G \quad (\lambda \text{ は } 0$$

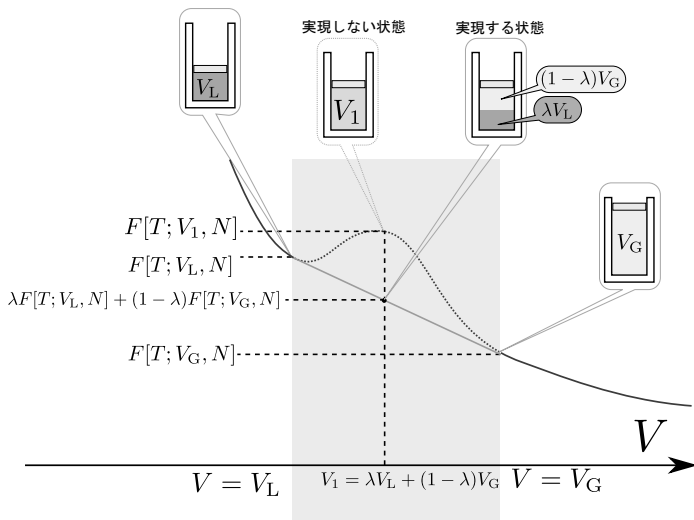
から1までの実数で、 $V_1$  は  $V_L$  と  $V_G$  を  $1 - \lambda : \lambda$  に内分した点である) にあるとしよう。

図でない「擬似的 Helmholtz 自由エネルギー」はこの状態

のとき  $F[T; V_1, N]$  である。しかし、この場合、体積は  $V_1$  で、より  $F$  の小さい状態を作ることができる。全体の  $\lambda$  倍の部分（全物質質量  $N$  のうち、 $\lambda N$ ）が状態  $[T; \lambda V_L, \lambda N]$  となって体積  $\lambda V_L$  になり、残りの部分が状態  $[T; (1 - \lambda)V_G, (1 - \lambda)N]$  で体積  $(1 - \lambda)V_G$  になっている状態である。その場合の Helmholtz 自由エネルギーは

$$\underbrace{F[T; \lambda V_L, \lambda N]}_{\lambda F[T; V_L, N]} + \underbrace{F[T; (1 - \lambda)V_G, (1 - \lambda)N]}_{(1 - \lambda)F[T; V_G, N]} \quad (11.1)$$

となる。この複合状態は、下の図にあるように  $(V_L, F[T; V_L, N])$  と  $(V_G, F[T; V_G, N])$  を結ぶ直線上来るから、そのエネルギーは  $F[T; V_1, N]$  より小さい。

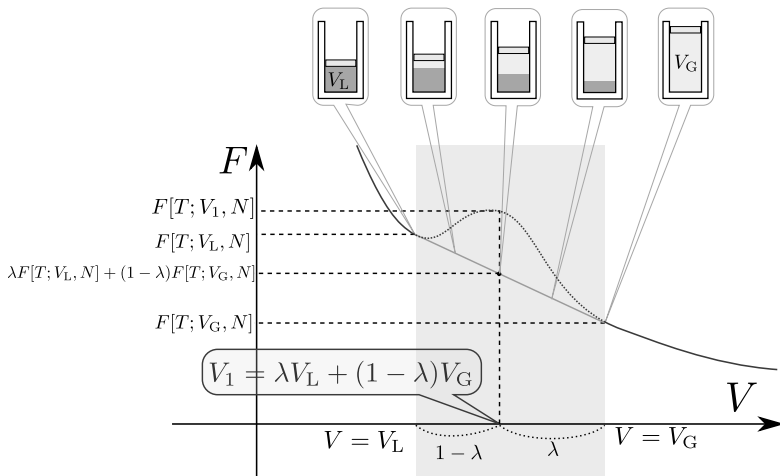


## 11.1.2 相転移

$[T; \lambda V_L, \lambda N]$  と  $[T; (1-\lambda)V_L, (1-\lambda)N]$  は同じ温度だが物質質量密度がそれぞれ  $\frac{N}{V_L}$  と  $\frac{N}{V_G}$  と、違う状態になっている。同じ条件のもとなら Helmholtz 自由エネルギーの低い方が実現する、という考えかたからすると、実現するのはこちらの、 $\left\{ \begin{array}{l} \text{密度の高い状態} \\ \text{密度の低い状態} \end{array} \right.$  が一つの容器の中で共存している状況

である<sup>†1</sup>。この違う状態のそれぞれを「相 (phase)」と呼ぶ。たとえば密度  $\frac{N}{V_L}$  の状態は「液相」(液体の状態)であり、密度  $\frac{N}{V_G}$  の状態が「気相」(気体の状態)である。相の変化を「相転移 (phase transition)」と呼ぶ。

体積変化に応じて系の状態が変化していく様子を図示すると以下の図のようになる。



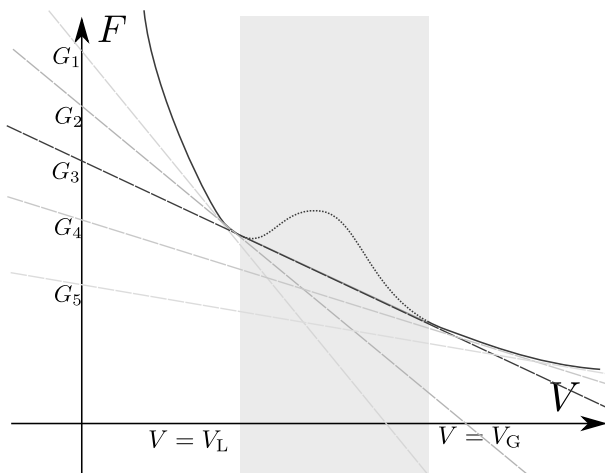
こうしてこの範囲では状態  $[T; V_L, N]$  と状態  $[T; V_G, N]$  を内分した点にあたる状態が実現する。結果としてグラフはこの2点を結ぶ直線になる。この直線になった方が「真の Helmholtz 自由エネルギー」である。グラフが直線になる範囲では  $\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} = -\frac{\partial P}{\partial V} = 0$  になっている。この状況  $V_L \leq V \leq V_G$  では

<sup>†1</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。

異なる密度  $\left(\frac{N}{V}\right)$  の状況（二つの相）が共存し、圧力は一定になる。

この時 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ということは、この範囲では  $F + VP$  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、 $P$ （接線の傾き  $\times (-1)$ ）を変化させるにしたがって下の図のように  $G$  の値は変化していく（Legendre 変換の結果の関数は接線の傾きと切片の関係である）。

→ p46



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。 $G$  の全微分は  $dG = -SdT + VdP + \mu dN$  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。状況が変化しているのに変化しないという意味で、この状況で  $G$  はよい変数ではない<sup>†2</sup>。

### 11.1.3 潜熱

ある物質が液体の状態  $[T; V_L, N]$  から気体の状態  $[T; V_G, N]$  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

<sup>†2</sup> 状態が違うのに  $G$  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。

→ p218

の内部エネルギーの変化  $U_G - U_L$  となるだろう。一方、このときの圧力（一定）を  $p_v$ <sup>†3</sup>と書くと、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、

$$Q_{L \rightarrow G} = U_G + p_v V_G - (U_L + p_v V_L) \quad (11.2)$$

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）は相転移の際に必要な熱」と言える。

$dH = T dS + V dP + \mu dN$  で今  $P, N$  は変化してないことを考えると、

$$Q_{L \rightarrow G} = T(S_G - S_L) \quad (11.3)$$

と書くこともできる。つまりこのときの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」と呼ぶ。液体→気体のときは「気化熱（蒸発熱）」、固体→液体のときは「融解熱」と呼ぶ。

## 11.2 van der Waals 気体

### 11.2.1 van der Waals の状態方程式

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<sup>†4</sup>

$$\left(P + \frac{aN^2}{V^2}\right)(V - bN) = NRT \quad (11.4)$$

((4.15)を再掲) に従う気体である。

→ p85

この気体の Helmholtz 自由エネルギーは[問い 8-3]の答え(C.60)

→ p172

→ p268

$$F[T; V, N] = cNRT - \frac{aN^2}{V} - NRT \log \left( T^c \frac{V - bN}{N} \right) - Ns_0T \quad (11.5)$$

である。この  $F$  を  $V$  の関数として考えたとき、 $T$  が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凸関数ではなくなる。

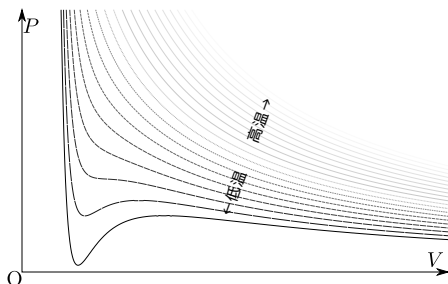
<sup>†3</sup>  $p_v$  の添字  $v$  は「vaporize（気化する）」の「v」。それ以外の相転移のときは別の文字を使うこともある。

<sup>†4</sup> 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。

$F$  を  $V$  で微分すると、

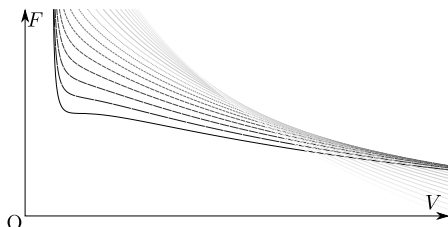
$$\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{aN^2}{V^2} - \frac{NRT}{V - bN} \quad (11.6)$$

となり、これは状態方程式から計算した  $-P$  と一致する。 $V$ - $P$  のグラフを書いてみると、温度の変化によって右の図のように変化する

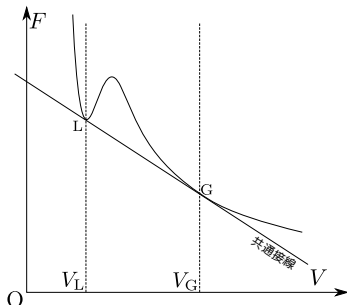


ことがわかる。高温では第1項が効かないので理想気体に近い形のグラフとなり、低温では第1項の効果で「くぼみ」が現れ、結果として  $F$  が凹でない場所ができる。

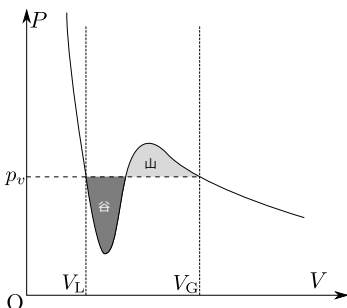
圧力がこうなると、Helmholtz 自由エネルギーに凹でない領域が現れる。右がそのグラフである。このとき、前節で考えたように液相と気相の共存状態が出現する。



van der Waals 気体のグラフを真面目に書くと上の二つの図のようになるが、この図は少し見づらいので、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）を描いたのが右の二つのグラフである。



$F$  が凹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 G と L）では圧力が等しい。 $V_L$  から  $V_G$  までの間は直線「真の  $F$ 」と曲線「擬似的  $F$ 」の両方で結ばれているが、この範囲での真の  $F$  の積分は  $p_v(V_G - V_L)$  である。



一方擬似的  $F$  の方の積分は曲線の下の部分になる。この二つの積分が等しいという

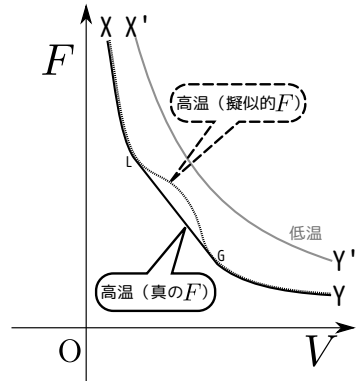
ことは右図の「山」の部分の面積が「谷」の部分の面積に等しい（山を崩す



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>†5</sup>。

### 11.2.2 液相・気相が共存しているときの $V$ - $F$ グラフ

どのような状況で液相と気相の共存が起こるかをもう一度グラフで説明しよう。グラフの「高温」の状態 ( $X' \rightarrow Y'$  という変化) では  $F$  は常に単調である。しかし「低温」( $X \rightarrow G \rightarrow L \rightarrow Y$  という変化) では  $F$  上に凸な「有り得ない」領域が出現する (この意味で、「擬似的な  $F$ 」なのだ)。その領域を直線でつないだ「真の  $F$ 」が実際に実現する状況だが、実はこの状況は図で「L」と示した (液体状態) と「G」と示した気体

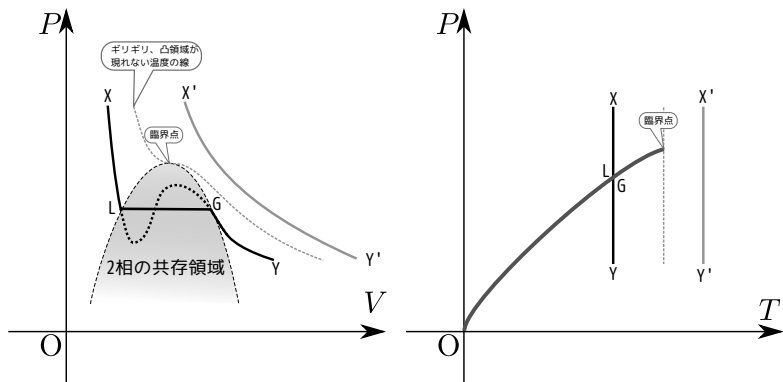


状態が共存した状態になっている。ここでこのグラフの傾きは  $-P$  だから、「L から G へ」という直線の上では圧力一定である。

この状況の  $T$ - $P$  グラフの上では  $X' \rightarrow Y'$  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、このグラフ上では、「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るということに注意しよう。極端な場合、 $V$ - $F$  グラフでの有限な線分である領域が  $T$ - $P$  のグラフでは一点になってしまう。

<sup>†5</sup> 等面積則は有名なのであるが、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。

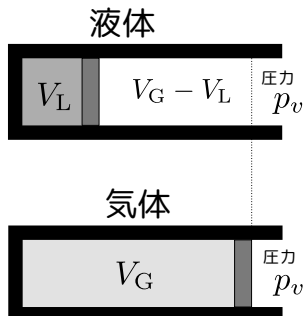


$T$ - $P$  グラフ上で相転移が起こる場所は線になるが、ある程度より高温になると相転移がおきなくなるから相転移が起こる場所を示す線は途中（図に「臨界点」と示したところ）で途切れる。臨界点より温度が高い状況では、液体と気体は劇的な相転移を経ることがない。むしろ、「臨界点より高温では液体と気体の区別がない」という状況になる。臨界点よりも温度や圧力が高い領域では相転移がない（というより液体と気体の区別がない）。この領域を回り込むように変化をさせると、相転移せずに気体が液体になる（またはその逆）。

$T$ - $P$  グラフの方を見ると気体と液体の境界線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、「共存領域」という面積のあった部分が、潰れて押し込まれてしまっていると考えた方がよい。

### 11.3 Clayperon 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。その関数がどういう形かを知りたい。そこで「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。そのために、右の図のように一定温度  $T$  で、一定圧力  $p_v(T)$  を保ったまま液体状態から気体状態へと変化した



ときを考えよう。この間に系のした仕事は  $p_v(T)(V_G - V_L)$  になる。よって Helmholtz 自由エネルギーの定義から

$$F[T; V_L(T; N), N] - F[T; V_G(T, N), N] = p_v(T)(V_G - V_L) \quad (11.7)$$

となる（液体から気体へと変化すると、左辺の分だけ Helmholtz 自由エネルギーが減り、その分が外部にする仕事（右辺）になる）。この式は

$$F[T; V_L(T; N), N] + p_v(T)V_L = F[T; V_G(T, N), N] + p_v(T)V_G \quad (11.8)$$

と書き直せば「Gibbs 自由エネルギー  $G = F + PV$  が不変」という式になっている。Gibbs 自由エネルギーは  $T, P; N$  の関数だから  $T, P; N$  が変化せずに体積が変化するという相転移現象を記述するには少々相性が悪いように思える。無理やり書くと

$$\overbrace{G_G[T, P; N]}^{\text{液体}} = \overbrace{G_L[T, P; N]}^{\text{気体}} \quad (11.9)$$

となるが、左辺と右辺が同じ関数になる。

等式として意味をなしているのか？—と不安になる人もいるかもしれないが、この式は「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>†6</sup>ことに注意しよう。 $G_G$  と  $G_L$  は違う数だが、境界でのみ (11.9) が成り立つ。

つまり上の式は

$$G_G[T, P_v(T); N] = G_L[T, P_v(T); N] \quad (11.10)$$

のように、気液境界面上でのみ成り立つ形で書くのが正しい。

この式の左辺を  $T$  で微分する<sup>†7</sup>と（ $T$  が二箇所にあるので）

$$\underbrace{\left( \frac{\partial G_G[T, P_v; N]}{\partial T} \right)_{P_v, N}}_{S_G(T, P_v(T); N)} + \underbrace{\left( \frac{\partial G_G[T, P_v; N]}{\partial P_v} \right)_{T, N}}_{V_G(T, P_v(T); N)} \frac{dP_v(T)}{dT} \quad (11.11)$$

となり、関数の引数を省略して略記しつつまとめると  $S_G + V_G \frac{dP_v}{dT}$  と表すことができる。同様に右辺も微分して  $S_L + V_L \frac{dP_v}{dT}$  となるので、結果をまと

<sup>†6</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。

<sup>†7</sup> 圧力を  $P_v(T)$  にしているということは、境界線上を移動する微分を行っているということである。

めると

$$\begin{aligned} S_G + V_G \frac{dP_v(T)}{dT} &= S_L + V_L \frac{dP_v(T)}{dT} \\ S_G - S_L &= (V_L - V_G) \frac{dP_v(T)}{dT} \end{aligned} \quad (11.12)$$

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、

$$\frac{Q_{L \rightarrow G}}{T} = \frac{dp_v(T)}{dT} (V_G - V_L) \quad (11.13)$$

から

$$\frac{dp_v(T)}{dT} = \frac{Q_{L \rightarrow G}}{T(V_G - V_L)} \quad (11.14)$$

という式を導ける。これが Clayperon<sup>†8</sup> の式である（この式は実験的にも支持される式となっている）。

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。

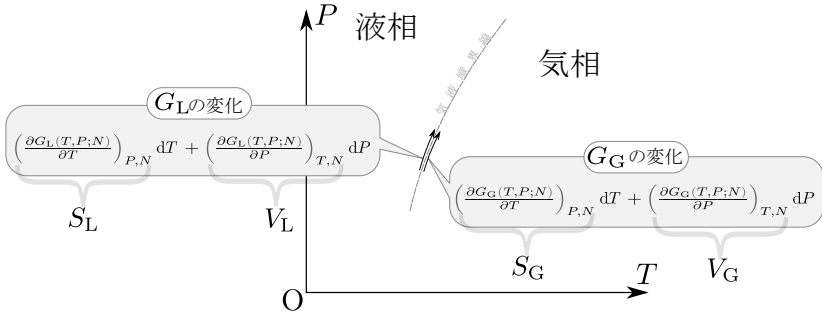
そうでない例が氷→水という「固体→液体」の相転移で、この場合は体積は固体の方が大きい（つまり、 $V_L - V_S$  が負）。よってこの相転移の相図では、 $T$ - $P$  グラフは右下がりになる（もちろん、これも実験とあった結果である）。

Clayperon の式は

$$\frac{dp_v(T)}{dT} = \frac{S_G - S_L}{V_G - V_L} \quad (11.15)$$

と書けるが、この式は Maxwell の関係式  $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N}$  に似ていることに気づいたろうか？—Clayperon の式は、下のグラフのように気液境界線の両側での  $G$  の微小変化を考えて、その二つが一致するという関係だと考えることもできる。

<sup>†8</sup> Clayperon（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。



図に示した式から、境界線上において

$$S_L dT + V_L dP = S_G dT + V_G dP \quad (11.16)$$

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、上の式から(11.12)が出る。

→ p220

Clayperon の式は、Maxwell の関係式（つまりは積分可能条件）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。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>†9</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、Clayperon 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、この式が破れるということは熱力学第2法則が破れていることを意味している）。

## 11.4 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>†10</sup>。 $M$  は示量変数である。外

<sup>†9</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。

<sup>†10</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）だけを考慮していることにして、ベクトルでなく1成分量で表す。

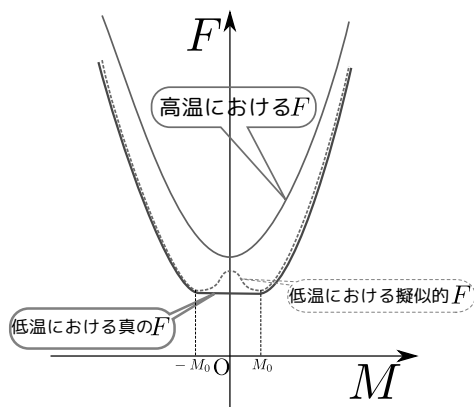
部から磁場  $H$ （こちらは示強変数）が書けられているとすると、磁化が増えることは系のエネルギーを増加させるが、磁化の持つ位置エネルギーの増加を  $H dM$  と書くことができる<sup>†11</sup>。磁化の位置エネルギーを Helmholtz 自由エネルギーに入れて考えると、

$$dF = T dS - P dV + \mu dN + H dM \quad (11.17)$$

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（一応書いたが、磁性体では  $dV$  を考えることは少ない）。

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」（これが磁化するということ）。

<sup>†11</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。

## 付録 A

# 熱力学で使う数学

### A.1 偏微分と全微分

#### A.1.1 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、

$$dy = \frac{df(x)}{dx} dx \quad \text{あるいは} \quad dy = f'(x) dx \quad (\text{A.1})$$

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

$$y = x^3 \quad \text{ならば} \quad dy = (x + dx)^3 - x^3 \quad (\text{A.2})$$

であるが、この計算は

$$(x + dx)^3 - x^3 = x^3 + 3x^2 dx + 3x dx^2 + dx^3 - x^3 = 3x^2 dx + \underbrace{3x dx^2 + dx^3}_{\text{無視する部分}} \quad (\text{A.3})$$

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>†1</sup>。

よって、

$$y = x^3 \quad \text{ならば} \quad dy = 3x^2 dx \quad (\text{A.4})$$

---

<sup>†1</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」ということになる。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。

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、

$$d(x^n) = nx^{n-1} dx \quad (\text{A.5})$$

$$d(e^x) = e^x dx \quad (\text{A.6})$$

$$d(\log x) = \frac{1}{x} dx \quad (\text{A.7})$$

$$d(\sin x) = \cos x dx \quad (\text{A.8})$$

$$d(\cos x) = -\sin x dx \quad (\text{A.9})$$

$$d(\tan x) = \frac{1}{\cos^2 x} dx \quad (\text{A.10})$$

などが計算できる。

### 練習問題

【問い A-1】 上の (A.5) から (A.10) までを (A.2) と同様にして導け。

→ p223

ヒント → p241 へ 解答 → p251 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、

$$f(x + dx) = f(x) + \frac{df(x)}{dx} dx + (\text{無視できる部分}) \quad (\text{A.11})$$

と置いてしまえ、というのが微分の考え方である。なお、 $dx$  について高次の項を残す場合は、

$$f(x + dx) = f(x) + \frac{df(x)}{dx} dx + \frac{1}{2} \frac{d^2 f(x)}{dx^2} dx^2 + \frac{1}{3!} \frac{d^3 f(x)}{dx^3} dx^3 + \dots \quad (\text{A.12})$$

のようにさらに係数を増やして展開を続ける。

(A.11) は

$$df(x) = \frac{df(x)}{dx} dx \quad (\text{A.13})$$

と書くこともできる（左辺は「 $f(x)$  の微小変化」を表す）。

微分がよく計算のテクニックとしては



Leibniz 則 (積の微分)

$$d(XY) = dX Y + X dY \quad (\text{A.14})$$

連鎖律 (合成関数の微分)

$$df(g(x)) = \frac{df(g)}{dg} \frac{dg(x)}{dx} dx \quad (\text{A.15})$$

がある。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変数以上に拡張するのが偏微分である。

### A.1.2 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

$$df(x, y) = f(x + dx, y + dy) - f(x, y) \quad (\text{A.16})$$

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、

$$f(x + dx, y + dy) = f(x, y) + a dx + b dy \quad (\text{A.17})$$

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

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、

$$\begin{aligned} (x + dx)^3 (y + dy)^2 &= (x^3 + 3x^2 dx + \underbrace{3x dx^2 + dx^3}_{\text{無視}}) (y^2 + 2y dy + \underbrace{dy^2}_{\text{無視}}) \\ &= x^3 y^2 + 3x^2 y^2 dx + 2x^3 y dy + \underbrace{6x^2 y dx dy}_{\text{無視}} \\ &= x^3 y^2 + 3x^2 y^2 dx + 2x^3 y dy \end{aligned} \quad (\text{A.18})$$

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.17) 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

$$f(x + dx, y + dy) = f(x, y) + \left( \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} \right)_y dx + \left( \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} \right)_x dy \quad (\text{A.19})$$

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

$$df(x, y) = \left( \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} \right)_y dx + \left( \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} \right)_x dy \quad (\text{A.20})$$

$\left( \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} \right)_y$  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（しばしば省略される）。

(A.18) の場合  $\left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_y = 3x^2y^2$ ,  $\left( \frac{\partial f}{\partial y} \right)_x = 2x^3y$  であるが、これは上のように真面目に計算しなくても、「 $f(x, y) = x^3y^2$  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  $\left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_y = 3x^2y^2$  はすぐに出てくる（実用上はこのように計算した方が速い）。

偏微分の場合の高階微分を2階まで書くと

$$\begin{aligned} f(x + dx, y + dy) = & f(x, y) + \left( \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} \right)_y dx + \left( \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} \right)_x dy \\ & + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 f(x, y)}{\partial x^2} \right)_y dx^2 + \frac{\partial^2 f(x, y)}{\partial x \partial y} dx dy + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 f(x, y)}{\partial y^2} \right)_x dy^2 + \dots \end{aligned} \quad (\text{A.21})$$

となる。この式に現れる  $\frac{\partial^2 f(x, y)}{\partial x \partial y}$  は

$$\left( \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} \right)_y \right)_x = \left( \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} \right)_x \right)_y \quad (\text{A.22})$$

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。

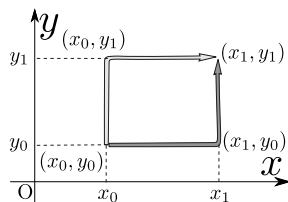
この二つが等しいことは実は

$$\int_{x_0}^{x_1} dx \left( \frac{\partial f(x, y_0)}{\partial x} \right)_y + \int_{y_0}^{y_1} dy \left( \frac{\partial f(x_1, y)}{\partial y} \right)_x \quad (\text{A.23})$$

と

$$\int_{y_0}^{y_1} dy \left( \frac{\partial f(x_0, y)}{\partial y} \right)_x + \int_{x_0}^{x_1} dx \left( \frac{\partial f(x, y_1)}{\partial x} \right)_y \quad (\text{A.24})$$

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



$$\underbrace{\int_{x_0}^{x_1} dx \left( \frac{\partial f(x, y_0)}{\partial x} \right)_y}_{f(x_1, y_0) - f(x_0, y_0)} + \underbrace{\int_{y_0}^{y_1} dy \left( \frac{\partial f(x_1, y)}{\partial y} \right)_x}_{f(x_1, y_1) - f(x_1, y_0)} = f(x_1, y_1) - f(x_0, y_0) \quad (\text{A.25})$$

$$\underbrace{\int_{y_0}^{y_1} dy \left( \frac{\partial f(x_0, y)}{\partial y} \right)_x}_{f(x_0, y_1) - f(x_0, y_0)} + \underbrace{\int_{x_0}^{x_1} dx \left( \frac{\partial f(x, y_1)}{\partial x} \right)_y}_{f(x_1, y_1) - f(x_0, y_1)} = f(x_1, y_1) - f(x_0, y_0) \quad (\text{A.26})$$

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。

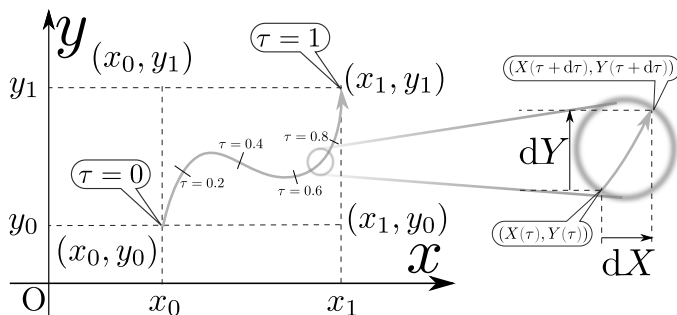
### 練習問題

【問いA-2】 上の二つの式の積分範囲  $\Delta x = x_1 - x_0$  と  $\Delta y = y_1 - y_0$  を微小量だとして、 $\boxed{\text{(A.23)} - \text{(A.24)} = 0}$  を展開して考えると (A.22) が導かれることを  
 $\xrightarrow{\text{p226}} \xrightarrow{\text{p226}}$  示せ。 解答  $\rightarrow$  p251  $\hookleftarrow$

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>†2</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

$$\frac{d}{d\tau} f(X(\tau), Y(\tau)) = \underbrace{\left( \frac{\partial f(X, Y)}{\partial X} \right)_Y}_{P(X, Y)} \frac{dX}{d\tau} + \underbrace{\left( \frac{\partial f(X, Y)}{\partial Y} \right)_X}_{Q(X, Y)} \frac{dY}{d\tau} \quad (\text{A.27})$$

<sup>†2</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、

$$\int_0^1 \frac{d}{d\tau} f(X(\tau), Y(\tau)) d\tau = \int_{(x_0, y_0)}^{(x_1, y_1)} (P(X, Y) dX + Q(X, Y) dY) \quad (\text{A.28})$$

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>†3</sup>、

$$f(x_1, y_1) - f(x_0, y_0) = \int_{(x_0, y_0)}^{(x_1, y_1)} (P(x, y) dx + Q(x, y) dy) \quad (\text{A.29})$$

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

$$f(x_1) - f(x_0) = \int_{x_0}^{x_1} \frac{df}{dx}(x) dx \quad (\text{A.30})$$

は、 $N$  変数では積分が線積分になり、微分が  $\vec{\nabla}$  (あるいは grad) に変わって、

$$f(\vec{x}_1) - f(\vec{x}_0) = \int_{\vec{x}_0}^{\vec{x}_1} (\vec{\nabla} f(\vec{x})) \cdot d\vec{x} \quad (\text{A.31})$$

と拡張される。

### A.1.3 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

$$dU(x, y) = \left( \frac{\partial U(x, y)}{\partial x} \right)_y dx + \left( \frac{\partial U(x, y)}{\partial y} \right)_x dy \quad (\text{A.32})$$

であるが、逆に

$$P(x, y) dx + Q(x, y) dy \quad (\text{A.33})$$

のような式<sup>†4</sup>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、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ので、そうとわからない間は

$$dF = P(x, y) dx + Q(x, y) dy \quad (\text{A.34})$$

<sup>†3</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>†4</sup> このような式 ( $dx$  などの微小量の線形結合) を「Pfaff 形式」と呼ぶ。

のように、微分の記号  $d$  とはちょっと違う記号を使って表現する<sup>†5</sup>。 $\mathrm{d}F$  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

$$\left( \frac{\partial P(x, y)}{\partial y} \right)_x = \left( \frac{\partial Q(x, y)}{\partial x} \right)_y \quad (\text{A.35})$$

である<sup>†6</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.35) を満たさなくてはならないということはすぐに示せる。 $\mathrm{d}U$  を

$$\mathrm{d}F = \mathrm{d}U(x, y) = \underbrace{\left( \frac{\partial U(x, y)}{\partial x} \right)_y}_{P(x, y)} \mathrm{d}x + \underbrace{\left( \frac{\partial U(x, y)}{\partial y} \right)_x}_{Q(x, y)} \mathrm{d}y \quad (\text{A.36})$$

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.22) で示し

た偏微分の交換性

$$\underbrace{\left( \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial U(x, y)}{\partial x} \right)_y \right)_x}_{\left( \frac{\partial P(x, y)}{\partial y} \right)_x} = \underbrace{\left( \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial U(x, y)}{\partial y} \right)_x \right)_y}_{\left( \frac{\partial Q(x, y)}{\partial x} \right)_y} \quad (\text{A.37})$$

(文字は  $f$  から  $U$  に変えたが同じ式である) からすぐわかる。

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、

$$U(x_1, y_1) = \int_{x_0}^{x_1} P(x, y_0) \mathrm{d}x + \int_{y_0}^{y_1} Q(x_1, y) \mathrm{d}y + U(x_0, y_0) \quad (\text{A.38})$$

および

$$U(x_1, y_1) = \int_{y_0}^{y_1} Q(x_0, y) \mathrm{d}y + \int_{x_0}^{x_1} P(x, y_1) \mathrm{d}x + U(x_0, y_0) \quad (\text{A.39})$$

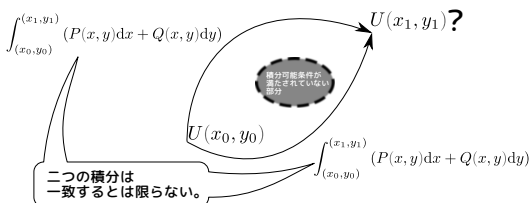
は同じ関数になり、ともに  $\left( \frac{\partial U(x_1, y_1)}{\partial x_1} \right)_{y_1} = P(x_1, y_1), \left( \frac{\partial U(x_1, y_1)}{\partial y_1} \right)_{x_1} = Q(x_1, y_1)$

を満たす。

<sup>†5</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。

<sup>†6</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。

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 Ampere 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）。

### 練習問題

#### 【問い A-3】

- (1) 上の式 (A.38) と (A.39) 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)  $\left(\frac{\partial U(x_1, y_1)}{\partial x_1}\right)_{y_1} = P(x_1, y_1), \left(\frac{\partial U(x_1, y_1)}{\partial y_1}\right)_{x_1} = Q(x_1, y_1)$  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 → p252 へ

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>†7</sup>であり、

$$U(x_1, y_1) = \int_{(x_0, y_0)}^{(x_1, y_1)} (P(x, y) dx + Q(x, y) dy) + U(x_0, y_0) \quad (\text{A.40})$$

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.29) → p228

を導いたときと同様の計算を行えば上の式は示せる。

### A.1.4 積分因子・積分分母

ある  $dF$  が積分可能条件を満たしてなかったとしよう。その場合も、 $dF$  にある関数  $\lambda(x, y)$  を掛けて

$$\lambda(x, y) dF = \lambda(x, y) P(x, y) dx + \lambda(x, y) Q(x, y) dy \quad (\text{A.41})$$

にすると積分可能条件

$$\left(\frac{\partial(\lambda(x, y) P(x, y))}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial(\lambda(x, y) Q(x, y))}{\partial x}\right)_y \quad (\text{A.42})$$

<sup>†7</sup> (A.38) と (A.39) 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。  
→ p229 → p229

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.42) は（節約のため  $(x, y)$  を省いて書くと）

→ p230

$$\lambda \left( \frac{\partial P}{\partial x} \right)_y + \left( \frac{\partial \lambda}{\partial x} \right)_y P = \lambda \left( \frac{\partial Q}{\partial y} \right)_x + \left( \frac{\partial \lambda}{\partial y} \right)_x Q \quad (\text{A.43})$$

$$\lambda \left( \left( \frac{\partial P}{\partial x} \right)_y - \left( \frac{\partial Q}{\partial y} \right)_x \right) = \left( \frac{\partial \lambda}{\partial y} \right)_x Q - \left( \frac{\partial \lambda}{\partial x} \right)_y P \quad (\text{A.44})$$

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

$$dF = P(x, y, z) dx + Q(x, y, z) dy + R(x, y, z) dz \quad (\text{A.45})$$

が全微分である条件は

$$\left( \frac{\partial P(x, y, z)}{\partial y} \right)_x = \left( \frac{\partial Q(x, y, z)}{\partial x} \right)_y \quad (\text{A.46})$$

$$\left( \frac{\partial Q(x, y, z)}{\partial z} \right)_y = \left( \frac{\partial R(x, y, z)}{\partial y} \right)_z \quad (\text{A.47})$$

$$\left( \frac{\partial R(x, y, z)}{\partial x} \right)_z = \left( \frac{\partial P(x, y, z)}{\partial z} \right)_x \quad (\text{A.48})$$

の三つになる<sup>†8</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）

$$\left( \frac{\partial(\lambda(x, y, z)P(x, y, z))}{\partial y} \right)_x = \left( \frac{\partial(\lambda(x, y, z)Q(x, y, z))}{\partial x} \right)_y \quad (\text{A.49})$$

$$\left( \frac{\partial(\lambda(x, y, z)Q(x, y, z))}{\partial z} \right)_y = \left( \frac{\partial(\lambda(x, y, z)R(x, y, z))}{\partial y} \right)_z \quad (\text{A.50})$$

$$\left( \frac{\partial(\lambda(x, y, z)R(x, y, z))}{\partial x} \right)_z = \left( \frac{\partial(\lambda(x, y, z)P(x, y, z))}{\partial z} \right)_x \quad (\text{A.51})$$

が満たされるようにする。

### A.1.5 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。

<sup>†8</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。

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。以下では式を短くするために  $(x, y, z)$  を省略する。まずライブニッツ則を使って

$$\lambda \left( \frac{\partial P}{\partial y} \right)_x + \left( \frac{\partial \lambda}{\partial y} \right)_x P = \lambda \left( \frac{\partial Q}{\partial x} \right)_y + \left( \frac{\partial \lambda}{\partial x} \right)_y Q \quad (\text{A.52})$$

$$\lambda \left( \frac{\partial Q}{\partial z} \right)_y + \left( \frac{\partial \lambda}{\partial z} \right)_y Q = \lambda \left( \frac{\partial R}{\partial y} \right)_z + \left( \frac{\partial \lambda}{\partial y} \right)_z R \quad (\text{A.53})$$

$$\lambda \left( \frac{\partial R}{\partial x} \right)_z + \left( \frac{\partial \lambda}{\partial x} \right)_z R = \lambda \left( \frac{\partial P}{\partial z} \right)_x + \left( \frac{\partial \lambda}{\partial z} \right)_x P \quad (\text{A.54})$$

という式を作り、「(A.52)×R+(A.53)×P+(A.54)×Q」という計算をすると、微分の項がちょうどうまく消し合って、

$$\lambda \left( \frac{\partial P}{\partial y} \right)_x R + \lambda \left( \frac{\partial Q}{\partial z} \right)_y P + \lambda \left( \frac{\partial R}{\partial x} \right)_z Q = \lambda \left( \frac{\partial Q}{\partial x} \right)_y R + \lambda \left( \frac{\partial R}{\partial y} \right)_z P + \lambda \left( \frac{\partial P}{\partial z} \right)_x Q \quad (\text{A.55})$$

という式が出る。全ての項に  $\lambda$  が1次で入っているので、両辺を  $\lambda$  で割ることで

$$\left( \frac{\partial P}{\partial y} \right)_x R + \left( \frac{\partial Q}{\partial z} \right)_y P + \left( \frac{\partial R}{\partial x} \right)_z Q = \left( \frac{\partial Q}{\partial x} \right)_y R + \left( \frac{\partial R}{\partial y} \right)_z P + \left( \frac{\partial P}{\partial z} \right)_x Q \quad (\text{A.56})$$

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

$$\left( \left( \frac{\partial P}{\partial y} \right)_x - \left( \frac{\partial Q}{\partial x} \right)_y \right) R + \left( \left( \frac{\partial Q}{\partial z} \right)_y - \left( \frac{\partial R}{\partial y} \right)_z \right) P + \left( \left( \frac{\partial R}{\partial x} \right)_z - \left( \frac{\partial P}{\partial z} \right)_x \right) Q = 0 \quad (\text{A.57})$$

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.57) 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>†9</sup>。

【補足】 ++++++

熱力学では、エネルギーやエントロピーなどの「状態量」が出てくるが、これらの状態量はある積分で表現される。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ということは（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。

+++++ 【補足終わり】

<sup>†9</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.2 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>†10</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、

$$\left(\frac{\partial f(x, y, z)}{\partial x}\right)_{y, z} dx + \left(\frac{\partial f(x, y, z)}{\partial y}\right)_{x, z} dy + \left(\frac{\partial f(x, y, z)}{\partial z}\right)_{x, y} dz = 0 \quad (\text{A.58})$$

という式が現れる。ここで  $z = z_0$  (一定) の状況の考えると、その時は  $dz = 0$  だから、

$$\left(\frac{\partial f(x, y, z)}{\partial x}\right)_{y, z} dx + \left(\frac{\partial f(x, y, z)}{\partial y}\right)_{x, z} dy = 0 \quad (\text{A.59})$$

となり、これから

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial f(x, y, z)}{\partial x}\right)_{y, z} dx &= - \left(\frac{\partial f(x, y, z)}{\partial y}\right)_{x, z} dy \\ \left(\frac{\partial f(x, y, z)}{\partial x}\right)_{y, z} \frac{dx}{dy} &= - \left(\frac{\partial f(x, y, z)}{\partial y}\right)_{x, z} \end{aligned} \quad (\text{A.60})$$

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

$$\left(\frac{\partial f(x, y, z)}{\partial x}\right)_{y, z} \left(\frac{\partial x(y, z)}{\partial y}\right)_z = - \left(\frac{\partial f(x, y, z)}{\partial y}\right)_{x, z} \quad (\text{A.61})$$

または、

$$\left(\frac{\partial x(y, z)}{\partial y}\right)_z = - \frac{\left(\frac{\partial f(x, y, z)}{\partial y}\right)_{x, z}}{\left(\frac{\partial f(x, y, z)}{\partial x}\right)_{y, z}} \quad (\text{A.62})$$

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>†11</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、

$$\left(\frac{\partial y(x, z)}{\partial z}\right)_x = - \frac{\left(\frac{\partial f(x, y, z)}{\partial z}\right)_{x, y}}{\left(\frac{\partial f(x, y, z)}{\partial y}\right)_{x, y}}, \quad \left(\frac{\partial z(x, y)}{\partial x}\right)_y = - \frac{\left(\frac{\partial f(x, y, z)}{\partial x}\right)_{y, z}}{\left(\frac{\partial f(x, y, z)}{\partial z}\right)_{x, y}} \quad (\text{A.63})$$

<sup>†10</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)。

<sup>†11</sup>  $\frac{\partial f}{\partial y}$  という式の字面だけを見て「 $\partial f$  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。

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、

$$\left(\frac{\partial x(y, z)}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y(x, z)}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z(x, y)}{\partial x}\right)_y = -1 \quad (\text{A.64})$$

という式が出てくる（こちらも字面だけを見て「答えは1」と迂闊な計算をしないように！）。

### 練習問題

【問い A-4】  $x, y, z$  の間に、 $x$  は  $y, z$  の関数  $x = x(y, z)$  であり、 $y$  は  $x, y$  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、

$$x = x(y(x, z), z) \quad (\text{A.65})$$

という式を作ることができる。

- (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.64) と同じ式である）が成り立つことを示せ。

$$\left(\frac{\partial x(y, z)}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y(x, z)}{\partial z}\right)_x = -\left(\frac{\partial x(y, z)}{\partial z}\right)_y \quad (\text{A.66})$$

- (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 → p241へ 解答 → p253へ

## A.3 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.2 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「偏微分の定義の表現」は、

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

$$dP = \frac{\partial P(x, y)}{\partial x} dx + \frac{\partial P(x, y)}{\partial y} dy \quad (\text{A.67})$$

の変数  $x, y$  を  $X, Y$  に変える（二つの変数は  $x = x(X, Y)$  および  $y = y(X, Y)$  のよ  $X = X(x, y)$  のよ  $Y = Y(x, y)$  のよ  
うに<sup>†12</sup>関係づけられているとしよう）。ということは

<sup>†12</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。たとえば、 $r = \sqrt{x^2 + y^2}$  という関係において、 $\sqrt{x^2 + y^2}$  を  $r(x, y)$  のように  $x, y$  の関数として書く。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）。

$$dx = \frac{\partial x(X, Y)}{\partial X} dX + \frac{\partial x(X, Y)}{\partial Y} dY \quad (\text{A.68})$$

$$dy = \frac{\partial y(X, Y)}{\partial X} dX + \frac{\partial y(X, Y)}{\partial Y} dY \quad (\text{A.69})$$

という関係があるということだから、

$$\begin{aligned} dP &= \frac{\partial P(x, y)}{\partial x} \left( \frac{\partial x(X, Y)}{\partial X} dX + \frac{\partial x(X, Y)}{\partial Y} dY \right) \\ &+ \frac{\partial P(x, y)}{\partial y} \left( \frac{\partial y(X, Y)}{\partial X} dX + \frac{\partial y(X, Y)}{\partial Y} dY \right) \end{aligned} \quad (\text{A.70})$$

である。この式を  $dX, dY$  の係数で整理すれば

$$\begin{aligned} dP &= \left( \frac{\partial P(x, y)}{\partial x} \frac{\partial x(X, Y)}{\partial X} + \frac{\partial P(x, y)}{\partial y} \frac{\partial y(X, Y)}{\partial X} \right) dX \\ &+ \left( \frac{\partial P(x, y)}{\partial x} \frac{\partial x(X, Y)}{\partial Y} + \frac{\partial P(x, y)}{\partial y} \frac{\partial y(X, Y)}{\partial Y} \right) dY \end{aligned} \quad (\text{A.71})$$

となることから、

$$\frac{\partial P(x(X, Y), y(X, Y))}{\partial X} = \frac{\partial P(x, y)}{\partial x} \frac{\partial x(X, Y)}{\partial X} + \frac{\partial P(x, y)}{\partial y} \frac{\partial y(X, Y)}{\partial X} \quad (\text{A.72})$$

$$\frac{\partial P(x(X, Y), y(X, Y))}{\partial Y} = \frac{\partial P(x, y)}{\partial x} \frac{\partial x(X, Y)}{\partial Y} + \frac{\partial P(x, y)}{\partial y} \frac{\partial y(X, Y)}{\partial Y} \quad (\text{A.73})$$

のように偏微分が変数変換される。

【補足】 ++++++

常微分のときの  $\frac{dP}{dX} \frac{dX}{dx} = \frac{df}{dx}$  と同じように  $\frac{\partial P}{\partial X} \frac{\partial X}{\partial x} = \frac{\partial P}{\partial x}$  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とってももらしいが、省略せずに書けば常微分の式（正しい式）は

$$\frac{dP(X(x))}{dx} = \frac{dP(X)}{dX} \bigg|_{X=X(x, y)} \frac{dX(x)}{dx} \quad (\text{A.74})$$

偏微分の式（間違った式）は

$$\frac{\partial P(X(x, y), Y(x, y))}{\partial x} = \frac{\partial P(X, Y)}{\partial X} \bigg|_{\substack{X=X(x, y) \\ Y=Y(x, y)}} \frac{\partial X(x, y)}{\partial x} \quad (\text{A.75})$$

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。

+++++ 【補足終わり】

## 練習問題

【問い A-5】  $\begin{cases} x = r \cos \theta \\ y = r \sin \theta \end{cases}$  という変数変換において、 $\frac{\partial f(x, y)}{\partial x}, \frac{\partial f(x, y)}{\partial y}$  と  $\frac{\partial f(r, \theta)}{\partial r}, \frac{\partial f(r, \theta)}{\partial \theta}$  の関係式を作れ。

ヒント → p241へ 解答 → p254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。変数の組  $x, y$  を  $p, y$  に変える ( $p = p(x, y)$ ) 場合を考えてみよう。

$$dp = \frac{\partial p(x, y)}{\partial x} dx + \frac{\partial p(x, y)}{\partial y} dy \quad (\text{A.76})$$

と

$$df = \frac{\partial f(p, y)}{\partial p} dp + \frac{\partial f(p, y)}{\partial y} dy \quad (\text{A.77})$$

から、

$$\begin{aligned} df &= \frac{\partial f(p, y)}{\partial p} \left( \frac{\partial p(x, y)}{\partial x} dx + \frac{\partial p(x, y)}{\partial y} dy \right) + \frac{\partial f(p, y)}{\partial y} dy \\ &= \underbrace{\frac{\partial f(p, y)}{\partial p} \frac{\partial p(x, y)}{\partial x}}_{\left( \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} \right)_y} dx + \underbrace{\left( \frac{\partial f(p, y)}{\partial p} \frac{\partial p(x, y)}{\partial y} + \frac{\partial f(p, y)}{\partial y} \right)}_{\left( \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} \right)_x} dy \end{aligned} \quad (\text{A.78})$$

のようにして偏微分の変換が計算できる。

## A.4 ヤコビアン

多変数関数を変数変換するとき重要な因子となるのがヤコビアンである。まず2変数関数の場合で説明しよう。

$x, y$  という2変数が平面上の直交座標になっているとする。この  $x$ - $y$  平面での微小面積要素を考えるには、以下の手順を踏む。 $d\vec{x} = dx\vec{e}_x + dy\vec{e}_y$  は一般的に  $x$  も  $y$  も変化するときの微小変位を表す。この平面内の範囲範囲の積分  $\int_{x_0}^{x_0+dx} dx \int_{y_0}^{y_0+dy} dy$  を考えよう。この積分によって得られる面積は  $x$  方向の微小変位ベクトル  $dx\vec{e}_x$  と  $y$  方向の微小変位ベクトル  $dy\vec{e}_y$  の外積  $dx\vec{e}_x \times dy\vec{e}_y$  で与えられる。2次元平面では  $\vec{e}_x \times \vec{e}_y = 1$  なので、微小面積要素は  $dx dy$  である。

次に、同じ手順を別の座標  $X, Y$  を考える。 $X, Y$  は元の座標  $x, y$  の適切<sup>†13</sup>な関数になっているとする。位置ベクトルの微分（微小変位） $d\vec{x} = dx\vec{e}_x + dy\vec{e}_y$  は新しい

<sup>†13</sup> この「適切な」というのは実は、後で定義するヤコビアンが0になったり発散したりしないような、という意味になる。

座標を使って書くと、

$$\begin{aligned}
 d\vec{x} &= \overbrace{\left( \frac{\partial x(X,Y)}{\partial X} dX + \frac{\partial x(X,Y)}{\partial Y} dY \right)}^{dx} \vec{e}_x + \overbrace{\left( \frac{\partial y(X,Y)}{\partial X} dX + \frac{\partial y(X,Y)}{\partial Y} dY \right)}^{dy} \vec{e}_y \\
 &= \left( \frac{\partial x(X,Y)}{\partial X} \vec{e}_x + \frac{\partial y(X,Y)}{\partial X} \vec{e}_y \right) dX + \left( \frac{\partial x(X,Y)}{\partial Y} \vec{e}_x + \frac{\partial y(X,Y)}{\partial Y} \vec{e}_y \right) dY
 \end{aligned} \tag{A.79}$$

となる。この  $d\vec{x}$  から  $\boxed{dX \text{ に比例する部分}}$  と  $\boxed{dY \text{ に比例する部分}}$  を取り出して外積を計算すると、

$$\begin{aligned}
 &\left( \frac{\partial x(X,Y)}{\partial X} \vec{e}_x + \frac{\partial y(X,Y)}{\partial X} \vec{e}_y \right) dX \times \left( \frac{\partial x(X,Y)}{\partial Y} \vec{e}_x + \frac{\partial y(X,Y)}{\partial Y} \vec{e}_y \right) dY \\
 &= \left( \frac{\partial x(X,Y)}{\partial X} \vec{e}_x \times \frac{\partial y(X,Y)}{\partial Y} \vec{e}_y + \frac{\partial y(X,Y)}{\partial X} \vec{e}_y \times \frac{\partial x(X,Y)}{\partial Y} \vec{e}_x \right) dX dY \\
 &= \left( \frac{\partial x(X,Y)}{\partial X} \frac{\partial y(X,Y)}{\partial Y} - \frac{\partial y(X,Y)}{\partial X} \frac{\partial x(X,Y)}{\partial Y} \right) dX dY
 \end{aligned} \tag{A.80}$$

となる。これが  $\int_{X_0}^{X_0+dX} dX \int_{Y_0}^{Y_0+dY} dY$  という積分の結果であるところの面積となる。

つまり、 $x, y$  という座標を張ったときの面積要素が  $dx dy$  だとすると、それと同じ積分結果を出すことになる面積要素は  $\left( \frac{\partial x(X,Y)}{\partial X} \frac{\partial y(X,Y)}{\partial Y} - \frac{\partial y(X,Y)}{\partial X} \frac{\partial x(X,Y)}{\partial Y} \right) dX dY$  である（単純に  $dX dY$  としたのでは正しい面積とならない）。この因子を

$$\frac{\partial(x,y)}{\partial(X,Y)} = \left( \frac{\partial x(X,Y)}{\partial X} \frac{\partial y(X,Y)}{\partial Y} - \frac{\partial y(X,Y)}{\partial X} \frac{\partial x(X,Y)}{\partial Y} \right) \tag{A.81}$$

と書き、「ヤコビアン (Jacobian)」と名付ける。ヤコビアンは

$$\frac{\partial(x,y)}{\partial(X,Y)} = \det \begin{pmatrix} \frac{\partial x(X,Y)}{\partial X} & \frac{\partial x(X,Y)}{\partial Y} \\ \frac{\partial y(X,Y)}{\partial X} & \frac{\partial y(X,Y)}{\partial Y} \end{pmatrix} \tag{A.82}$$

のように行列式を使って表現することもできる。

直交座標  $(x, y)$  と極座標  $(r, \theta)$  の場合でこれを計算すると ( $\boxed{X=r, Y=\theta}$  を代入して)、

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial(x,y)}{\partial(r,\theta)} &= \frac{\partial x(r,\theta)}{\partial r} \frac{\partial y(r,\theta)}{\partial \theta} - \frac{\partial x(r,\theta)}{\partial \theta} \frac{\partial y(r,\theta)}{\partial r} \\
 &= \frac{\partial(r \cos \theta)}{\partial r} \frac{\partial(r \sin \theta)}{\partial \theta} - \frac{\partial(r \cos \theta)}{\partial \theta} \frac{\partial(r \sin \theta)}{\partial r} \\
 &= \cos \theta (r \cos \theta) - (-r \sin \theta) \sin \theta = r (\cos^2 \theta + \sin^2 \theta) = r
 \end{aligned} \tag{A.83}$$

となる。直交座標の積分要素が  $dx dy$  であるのに対し、極座標の積分要素は  $r dr d\theta$  となる。

ヤコビアンは単に面積要素の比だというだけでなく、変数変換を行うときに役立つ性質がいくつかある。

引数に関して反対称

$$\frac{\partial(f, g)}{\partial(x, y)} = -\frac{\partial(g, f)}{\partial(x, y)}, \quad \frac{\partial(f, g)}{\partial(x, y)} = -\frac{\partial(f, g)}{\partial(y, x)} \quad (\text{A.84})$$

これは定義から明らか。

「約分」ができる。すなわち、

$$\frac{\partial(f, g)}{\partial(X, Y)} \frac{\partial(X, Y)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(f, g)}{\partial(x, y)} \quad (\text{A.85})$$

である。これはヤコビアンが面積要素の比だということを思い出せば、 $(x, y) \rightarrow (f, g)$  という変換と  $(x, y) \rightarrow (X, Y) \rightarrow (f, g)$  という変換での面積要素の比を計算していると考えれば、わかる。あるいは、行列式で表現されているので、まず行列の関係式

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial f(X, Y)}{\partial X} & \frac{\partial f(X, Y)}{\partial Y} \\ \frac{\partial g(X, Y)}{\partial X} & \frac{\partial g(X, Y)}{\partial Y} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\partial X(x, y)}{\partial x} & \frac{\partial X(x, y)}{\partial y} \\ \frac{\partial Y(x, y)}{\partial x} & \frac{\partial Y(x, y)}{\partial y} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} & \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} \\ \frac{\partial g(x, y)}{\partial x} & \frac{\partial g(x, y)}{\partial y} \end{pmatrix} \quad (\text{A.86})$$

を考えて、両辺の  $\det$  をとっても良い（一般の行列  $\mathbf{A}, \mathbf{B}$  に対し  $\det(\mathbf{AB}) = \det \mathbf{A} \det \mathbf{B}$  である）。この結果から

$$\frac{\partial(f, g)}{\partial(x, y)} = \frac{1}{\frac{\partial(x, y)}{\partial(f, g)}} \quad (\text{A.87})$$

も言える。

「分子」と「分母」に同じ変数が入ると、普通の偏微分

$$\frac{\partial(z, y)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial z(x, y)}{\partial x} \underbrace{\frac{\partial y}{\partial y}}_1 - \frac{\partial z(x, y)}{\partial y} \underbrace{\frac{\partial y}{\partial x}}_0 = \frac{\partial z(x, y)}{\partial x} \quad (\text{A.88})$$

これらの式を使うと、

$$\overbrace{\left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left( \frac{\partial y}{\partial z} \right)_x} = \left( -\frac{\partial(y, z)}{\partial(x, y)} \right) \left( -\frac{\partial(z, x)}{\partial(y, z)} \right) \left( -\frac{\partial(x, y)}{\partial(z, x)} \right) = -1 \quad (\text{A.89})$$

のようにして偏微分に関するいろんな式を作ることができる。

## 付録 B

# 練習問題のヒントと解答

【問い 2-2】のヒント ..... (問題は p35、解答は p242)

$U = \frac{Q^2 \ell}{2\epsilon S}$  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 ..... (問題は p54、解答は p242)

$f(a, b; \lambda x, \lambda y)$  の  $\lambda x, \lambda y$  をそれぞれ  $X, Y$  とおいて、

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} f(a, b; X, Y) = \frac{\partial X}{\partial \lambda} \frac{\partial}{\partial X} f(a, b; X, Y) + \frac{\partial Y}{\partial \lambda} \frac{\partial}{\partial Y} f(a, b; X, Y) \quad (\text{B.1})$$

と計算する。

【問い 4-1】のヒント ..... (問題は p85、解答は p243)

(4.13) は  $dT$  と  $dV$  の式だったから、これを  $dP$  と  $dV$  の式に直してから積分すれば  
→ p84

よい。状態方程式  $PV = NRT$  から、 $dP, dV, dT$  の関係式を作ることから始める。

【問い 5-1】のヒント ..... (問題は p96、解答は p243)

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、  
→ p55

$$\left( V \frac{\partial}{\partial V} + N \frac{\partial}{\partial N} \right) F[T; V, N] = F[T; V, N] \quad (\text{B.2})$$

である。

【問い 5-2】のヒント ..... (問題は p105、解答は p244)

理想気体であるから、温度が変化しなかったということは  $U$  は変化しない。

$F = -NRT \log V$ †<sup>1</sup> を使って、 $F$  の変化を計算する。

【問い 6-1】のヒント ..... (問題は p128、解答は p244)

理想気体なので、この系の持つ全 Helmholtz 自由エネルギーは

$$N_1 RT \log \left( \frac{V_1}{N_1} \right) + N_1 f(T) + N_2 RT \log \left( \frac{V_2}{N_2} \right) + N_2 f(T) \quad (\text{B.3})$$

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

†<sup>1</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。

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 ..... (問題は p144、解答は p244)

$T, V$   $\xrightarrow{\text{断熱}}$   $T, V'$  が存在しないときはその逆である  $T, V'$   $\xrightarrow{\text{断熱}}$   $T, V$  が存在する (任意の状態間の断熱操作は、どちらか片方が必ず存在する)。今度は  $T, V'$  を出発点とした断熱準静的操作を  $T, V' \xrightarrow{\text{断熱準静}} T', V$  として、 $T = T'$  を示す。

【問い8-1】のヒント ..... (問題は p154、解答は p245)

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、 $\text{高小} \xrightarrow{\text{等温準静}} \text{高大}$  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8-4】のヒント ..... (問題は p170、解答は p246)

物質量が  $N_1, N_2$  と場合、拘束条件は

$$cN_1RT_1 + cN_2RT_2 = c(N_1 + N_2)RT_0 = \text{一定} \quad (\text{B.4})$$

となる。エントロピーのうち温度に関する部分は

$$S = cN_1R \log T_1 + cN_2R \log T_2 \quad (\text{B.5})$$

となる。

【問い9-1】のヒント ..... (問題は p179、解答は p246)

たとえば  $U[S(T; V), V]$  を  $V$  で微分するときは、 $V$  が2箇所にあることに注意すること。

【問い9-2】のヒント ..... (問題は p185、解答は p247)

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9-3】のヒント ..... (問題は p185、解答は p247)

エネルギー方程式を作ると

$$\frac{\partial U(T; V)}{\partial V} = T \frac{\partial P(T; V)}{\partial T} - P \quad (\text{B.6})$$

なので、これに  $U = uV$  と  $P = \frac{1}{3}u$  を代入。

【問い10-5】のヒント ..... (問題は p203、解答は p249)

残りの3種類は、 $(T, V, \mu), (S, P, \mu), (S, V, \mu)$ 。既出の  $F[T; V, N], H[P; S, N], U[S, V, \mu]$  に対して  $\mu \rightarrow N$  の Legendre 変換を行う。

【問い10-6】のヒント ..... (問題は p204、解答は p250)

$(P; V) \rightarrow (T; S)$  の変数変換と  $(T; S) \rightarrow (P; V)$  の変数変換は逆変換なので、

$$\left( \left( \frac{\partial T(P; V)}{\partial P} \right)_V \left( \frac{\partial T(P; V)}{\partial V} \right)_P \right) \left( \left( \frac{\partial P(T; S)}{\partial T} \right)_S \left( \frac{\partial P(T; S)}{\partial S} \right)_T \right) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{B.7})$$



が成り立つ。すなわち、

$$\left( \left( \frac{\partial T(P; V)}{\partial P} \right)_V \left( \frac{\partial T(P; V)}{\partial V} \right)_P \right) = \left( \left( \frac{\partial P(T; S)}{\partial T} \right)_S \left( \frac{\partial P(T; S)}{\partial S} \right)_T \right)^{-1} \quad (\text{B.8})$$

である。このことと(10.29)を使うと何が言えるか考えよう。

→ p204

【問い A-1】 のヒント ..... (問題は p224、解答は p251)

$$(A.5): \text{二項定理より、} (x + dx)^n = x^n + nx^{n-1}dx + \frac{n(n-1)}{2}x^{n-2}dx^2 + \cdots$$

$$(A.6): e \text{ の定義は } \left[ \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{e^{\Delta x} - 1}{\Delta x} = 1 \right] \text{ を満たす数 } \text{である。つまり } \Delta x \text{ が小さい数}$$

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。

$$(A.7): y = \log x \text{ を、} e^y = x \text{ としてから (A.6) を使うとよい。}$$

(A.8) と (A.9): 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.10): 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-4】 のヒント ..... (問題は p234、解答は p253)

(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)  $z$  は一箇所にしかないから、普通の微分を ( $x$  は定数とみなして常微分と同じように) 行う。

【問い A-5】 のヒント ..... (問題は p236、解答は p254)

$$df = \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} dx + \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} dy \text{ に、} \begin{cases} dx = dr \cos \theta - r \sin \theta d\theta \\ dy = dr \sin \theta + r \cos \theta d\theta \end{cases} \text{ を代入する。}$$

以下、解答。

【問い 2-1】 の解答 ..... (問題は p23)

$x, y$  の部分だけ示す (後はサイクリック置換)。

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial x} \left( -\frac{GMmy}{(x^2 + y^2 + z^2)^{\frac{3}{2}}} \right) - \frac{\partial}{\partial y} \left( -\frac{GMmx}{(x^2 + y^2 + z^2)^{\frac{3}{2}}} \right) \\ &= \frac{3}{2} \frac{GMmy}{(x^2 + y^2 + z^2)^{\frac{5}{2}}} \times 2x - \frac{3}{2} \frac{GMmx}{(x^2 + y^2 + z^2)^{\frac{5}{2}}} \times 2y = \frac{3}{2} \frac{GMm(2xy - 2xy)}{(x^2 + y^2 + z^2)^{\frac{5}{2}}} = 0 \end{aligned} \quad (\text{B.9})$$

【問い2-2】の解答..... (問題は p35、ヒントは p239)  
 ヒントの通り微分して、

$$dU = \frac{Q\ell}{\varepsilon S} dQ + \frac{Q^2}{2\varepsilon S} d\ell - \frac{Q\ell}{\varepsilon S^2} dS \quad (\text{B.10})$$

となる。これは面積を広げると外部に  $-\frac{Q\ell}{\varepsilon S^2} dS$  の仕事をする、つまり面積を広げると外部に  $\frac{Q\ell}{\varepsilon S^2} dS$  の仕事をすることを意味する。つまり面は広がろうとするのである（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ると、こうなるのは納得できる）。

【問い3-1】の解答..... (問題は p53)

(1) 示量変数は  $U, Q, S$ 、示強変数は  $\ell, V$ 。

(2)  $U = \frac{Q^2\ell}{2\varepsilon S}$  の示量変数を全て  $\lambda$  倍すると、 $\lambda U = \frac{(\lambda Q)^2\ell}{\varepsilon(\lambda S)}$  となり、ちゃんと成  
立している。

(3)  $U_{\text{全}}(V, \ell) = -\frac{\varepsilon S}{2\ell} V^2$  の示量変数を全て  $\lambda$  倍すると、 $\lambda U_{\text{全}}(V, \ell) = -\frac{\varepsilon\lambda S}{2\ell} V^2$  と  
なっており、やはり成立。

【問い3-2】の解答..... (問題は p54、ヒントは p239)

ヒントの(B.1) に  $\frac{\partial X}{\partial \lambda} = x, \frac{\partial Y}{\partial \lambda} = y$  を代入して、  
 → p239

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} f(a, b; X, Y) = x \frac{\partial}{\partial X} f(a, b; X, Y) + y \frac{\partial}{\partial Y} f(a, b; X, Y) \quad (\text{B.11})$$

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..... (問題は p55)

$$(1) x \frac{\partial f}{\partial x} + y \frac{\partial f}{\partial y} = x \times \frac{1}{2} \sqrt{\frac{y}{x}} + y \times \frac{1}{2} \sqrt{\frac{x}{y}} = \sqrt{xy}$$

$$(2) x \frac{\partial f}{\partial x} + y \frac{\partial f}{\partial y} = x \times \left( \log \left( \frac{x}{y} \right) + x \times \frac{1}{x} \right) - y \times x \times \frac{1}{y} = x \log \left( \frac{x}{y} \right)$$

$$(3) x \times \left( \overbrace{\left( \frac{2x}{\sqrt{x^2 + y^2}} - \frac{1}{2} \frac{x^2 \times 2x}{2(x^2 + y^2)^{\frac{3}{2}}} \right)}^{\frac{\partial f}{\partial x}} \right) - y \times \left( \overbrace{\left( -\frac{1}{2} \frac{x^2 \times 2y}{(x^2 + y^2)^{\frac{3}{2}}} \right)}^{\frac{\partial f}{\partial y}} \right) = \frac{x^2}{\sqrt{x^2 + y^2}}$$

【問い3-4】の解答..... (問題は p55)

$$Q \times \overbrace{\left( \frac{2Q\ell}{2\varepsilon S} \right)}^{\frac{\partial U}{\partial Q}} + S \times \overbrace{\left( -\frac{Q^2\ell}{2\varepsilon S^2} \right)}^{\frac{\partial U}{\partial S}} = \frac{Q^2\ell}{\varepsilon S} - \frac{Q^2\ell}{2\varepsilon S} = \frac{Q^2\ell}{2\varepsilon S} = U \quad (\text{B.12})$$

$$S \times \overbrace{\left(-\frac{\varepsilon}{2\ell} V^2\right)}^{\frac{\partial U_{\text{全}}}{\partial S}} = -\frac{\varepsilon S}{2\ell} V^2 \quad (\text{B.13})$$

【問い4-1】の解答 ..... (問題は p85、ヒントは p239)

状態方程式  $PV = NRT$  を微分して

$$dPV + P dV = NR dT \quad (\text{B.14})$$

となるので、 $dT = \frac{dPV + P dV}{NR}$  として (4.13) に代入すると、  
→ p84

$$\begin{aligned} c \frac{dPV + P dV}{NRT} &= -\frac{dV}{V} \\ c \frac{dPV + P dV}{PV} &= -\frac{dV}{V} \end{aligned} \quad \left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} (PV = NRT \text{ を代入})$$

$$c \frac{dP}{P} = -(1+c) \frac{dV}{V} \quad (\text{B.15})$$

となって、これを積分すれば

$$c \log P = -(1+c) \log V + C \quad (\text{B.16})$$

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5-1】の解答 ..... (問題は p96、ヒントは p239)

(B.2) に  $F[T; V, N] = -NRT \log V + f(T; N)$  を代入する。  
→ p239

$$\begin{aligned} \left(V \frac{\partial}{\partial V} + N \frac{\partial}{\partial N}\right) (-NRT \log V + f) &= -NRT \log V + f \\ V \times \left(-\frac{NRT}{V}\right) + N \left(-RT \log V + \frac{\partial f}{\partial N}\right) &= -NRT \log V + f \end{aligned} \quad (\text{B.17})$$

これを整理すると  $-NRT = f - N \frac{\partial f}{\partial N}$  となるから、159 ページの脚注 <sup>†7</sup> 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。

$$\begin{aligned} \frac{RT}{N} &= \frac{\partial \left(\frac{f(N)}{N}\right)}{\partial N} \\ RT \log N &= \frac{f(N)}{N} + C(T) \\ f(N) &= NRT \log N - NC(T) \end{aligned} \quad (\text{B.18})$$

【問い5-2】の解答 ..... (問題は p105、ヒントは p239)

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、「 $F$ の変化 $-U$ の変化」だが $U$ は変化してないからそれは $F$ の変化そのものである。熱が移動したということは二つの理想気体の吸収した熱の和が0になるので、

$$\begin{aligned} N_1 RT \log \left( \frac{V'_1}{V_1} \right) + N_2 RT \log \left( \frac{V'_2}{V_2} \right) &= 0 \\ N_1 \log \left( \frac{V'_1}{V_1} \right) &= -N_2 \log \left( \frac{V'_2}{V_2} \right) \\ N_1 \log (V'_1) + N_2 \log (V'_2) &= N_1 \log (V_1) + N_2 \log (V_2) \end{aligned} \quad (\text{B.19})$$

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6-1】の解答 ..... (問題は p128、ヒントは p239)

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.3)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。  
→ p239

$$\begin{aligned} &\frac{\partial}{\partial v_1} \left( N_1 RT \log \left( \frac{v_1}{N_1} \right) + N_1 f(T) + N_2 RT \log \left( \frac{V_{\text{全}} - v_1}{N_2} \right) + N_2 f(T) \right) \\ &= \frac{\partial}{\partial v_1} (N_1 RT \log v_1 + N_2 RT \log (V_{\text{全}} - v_1)) \\ &= N_1 RT \times \frac{1}{v_1} + N_2 RT \times \left( -\frac{1}{V_{\text{全}} - v_1} \right) \end{aligned} \quad (\text{B.20})$$

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)。そ

うなったときのHelmholtz自由エネルギーは

$$N_1 RT \log \left( \frac{V_1 + V_2}{N_1 + N_2} \right) + N_1 f(T) + N_2 RT \log \left( \frac{V_1 + V_2}{N_1 + N_2} \right) + N_2 f(T) \quad (\text{B.21})$$

であり、できる仕事は(B.3)と(B.21)の差であるから、  
→ p239

$$\begin{aligned} &N_1 RT \log \left( \frac{V_1}{N_1} \right) + N_2 RT \log \left( \frac{V_2}{N_2} \right) \\ &- N_1 RT \log \left( \frac{V_1 + V_2}{N_1 + N_2} \right) - N_2 RT \log \left( \frac{V_1 + V_2}{N_1 + N_2} \right) \end{aligned} \quad (\text{B.22})$$

【問い7-1】の解答 ..... (問題は p144、ヒントは p240)

出発点を同じにして断熱準静的操作を行った結果が $T; \{V'\}$   $\xrightarrow{\text{断熱準静}}$   $T'; \{V\}$ だったと仮定する。するとあると仮定した二つの操作を組合せて

$$T', \{V\} \xrightarrow{\text{断熱準静}} T; \{V'\} \xrightarrow{\text{断熱}} T; \{V\} \quad (\text{B.23})$$

という一連の操作を作ることができ、この操作で温度は下がらないはずなので、 $T \geq T'$  と言える。

次に

$$\boxed{T; \{V\}} \xrightarrow[\text{熱の出入り 0}]{\text{等温準静}} \boxed{T; \{V'\}} \xrightarrow{\text{断熱準静}} \boxed{T'; \{V\}} \xrightarrow[\text{T' になるのを待つ}]{\text{断熱をやめ温度が}} \boxed{T, \{V\}} \quad (\text{B.24})$$

というサイクルを作る。このサイクルの間に系のする仕事は

$$\underbrace{F[T; \{V\}] - F[T; \{V'\}]}_{U(T; \{V\}) - U(T; \{V'\})} + U(T; V') - U(T'; V) = U(T; \{V\}) - U(T'; V) \quad (\text{B.25})$$

となり、Kelvin の原理からこれが 0 以下でなくてはならないから、 $T \leq T'$  となる。結局、この場合も  $T = T'$  でなくてはならない。

【問 8-1】の解答 ..... (問題は p154、ヒントは p240)

- (1)  $\boxed{\text{高小}} \xrightarrow{\text{等温準静}} \boxed{\text{高大}}$  での仕事は  $F_{\text{高小}} - F_{\text{高大}}$
- (2)  $\boxed{\text{高大}} \xrightarrow{\text{断熱準静}} \boxed{\text{低大}}$  での仕事は  $U_{\text{高大}} - U_{\text{低大}}$
- (3)  $\boxed{\text{低大}} \xrightarrow{\text{等温準静}} \boxed{\text{低小}}$  での仕事は  $F_{\text{低大}} - F_{\text{低小}}$
- (4)  $\boxed{\text{低小}} \xrightarrow{\text{断熱準静}} \boxed{\text{高小}}$  での仕事は  $U_{\text{低小}} - U_{\text{高小}}$

で、全部足すと (8.3) の  $Q_{\text{in高}} \rightarrow \text{p153}$  引く (8.4) の  $Q_{\text{out低}} \rightarrow \text{p153}$  に一致。

【問 8-2】の解答 ..... (問題は p158)

$$T = \frac{U - F}{S} \text{ の両辺を微分すると}$$

$$dT = \frac{dU - dF}{S} - \frac{dS}{S^2}(U - F) \quad (\text{B.26})$$

となる。等温準静的操作だから、 $dF = -P dV$  と  $\frac{U - F}{S} = T$  を代入して、

$$0 = \frac{dU + P dV}{S} - \frac{T}{S} dS$$

$$dU = T dS - P dV \quad (\text{B.27})$$

が出る。 $dU$  は断熱準静的操作では  $-P dV$ 、等温準静的操作では  $T dS - P dV$  なので、一般の準静的操作において  $dU = T dS - P dV$  であると結論できる。

【問 8-3】の解答 ..... (問題は p161)

理想気体なので (8.33) に  $\boxed{U = cNRT} \rightarrow \text{p161}$  と  $P = \frac{NRT}{V}$  を代入すると、

$$\frac{1}{T} dQ = \frac{1}{T} \overbrace{cNR dT}^{dU} + \overbrace{\frac{NR}{V}}^{\frac{P}{T}} dV \quad (\text{B.28})$$

である。 $T; V$  の関数として見ると積分可能条件は

$$\frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{cNR}{T} \right) - \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{NR}{V} \right) = 0 \quad (\text{B.29})$$

となり満たされている。

【問い8-4】の解答 ..... (問題は p170、ヒントは p240)

ヒントの(B.4) より、

→ p240

$$T_2 = \frac{(N_1 + N_2)T_0 - N_1T_1}{N_2} \quad (\text{B.30})$$

として消去できるので、

$$S = cN_1R \log T_1 + cN_2R \log \left( \frac{(N_1 + N_2)T_0 - N_1T_1}{N_2} \right) \quad (\text{B.31})$$

となる。これを  $T_1$  で微分して 0 と置けば、

$$\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial T_1} &= \frac{cN_1R}{T_1} + cN_2R \frac{-\frac{N_1}{N_2}}{\frac{(N_1+N_2)T_0-N_1T_1}{N_2}} = 0 \\ \frac{1}{T_1} &= \frac{1}{\frac{(N_1+N_2)T_0-N_1T_1}{N_2}} \end{aligned} \quad (\text{B.32})$$

となる。この式は  $T_1 = T_2$  を意味する。

【問い9-1】の解答 ..... (問題は p179、ヒントは p240)

(1)

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial F[T; V]}{\partial V} \right)_T &= \left( \frac{\partial U(S(T; V), V)}{\partial S} \right)_V \left( \frac{\partial S(T; V)}{\partial V} \right)_T \\ &\quad + \left( \frac{\partial U(S(T; V), V)}{\partial V} \right)_S - T \times \left( \frac{\partial S(T; V)}{\partial V} \right)_T \\ &= \left( \frac{\partial U(S(T; V), V)}{\partial V} \right)_S \end{aligned} \quad (\text{B.33})$$

となる。つまり、 $-TS$  の項のおかげで、 $-\left( \frac{\partial F[T; V]}{\partial V} \right)_T$  と  $-\left( \frac{\partial U[S; V]}{\partial V} \right)_S$  が同じになる。

(2) 同じ式を、独立変数が  $S, V$  だと思って書けば

$$F[T(S, V); V] = U[S, V] - T(S, V) \times S \quad (\text{B.34})$$

となるが、左辺を  $V$  で微分すると、

$$\underbrace{\frac{\partial F[T(S, V); V]}{\partial T}}_{-S} \frac{\partial T(S, V)}{\partial V} + \frac{\partial F[T(S, V); V]}{\partial V} \quad (\text{B.35})$$

となる。一方右辺を  $V$  で微分すれば

$$\frac{\partial U[S, V]}{\partial V} - \frac{\partial T(S, V)}{\partial V} \times S \quad (\text{B.36})$$

であり、両辺の  $-S \frac{\partial T(S, V)}{\partial V}$  は相殺して、 $\frac{\partial F[T; V]}{\partial V} = \frac{\partial U[S, V]}{\partial V}$  が言える。

【問い 9-2】の解答 ..... (問題は p185、ヒントは p240)

$$T \frac{\partial P}{\partial T} - P = T \times \frac{NR}{V - bN} - \left( \frac{NRT}{V - bN} - \frac{aN^2}{V^2} \right) = \frac{aN^2}{V^2} \quad (\text{B.37})$$

となるから、

$$\frac{\partial U}{\partial V} = \frac{aN^2}{V^2} \quad (\text{B.38})$$

となり、積分すれば

$$U = cNRT - \frac{aN^2}{V} \quad (\text{B.39})$$

となる。 $V$  に依らない部分は  $cNRT$  だとした。

【問い 9-3】の解答 ..... (問題は p185、ヒントは p240)  
ヒントの続きから

$$\begin{aligned} u(T) &= \frac{1}{3} T \frac{du(T)}{dT} - \frac{1}{3} u(T) \\ 4u(T) &= T \frac{du(T)}{dT} \end{aligned} \quad (\text{B.40})$$

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

$$u(T) = (\text{定数}) T^4 \quad (\text{B.41})$$

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 9-4】の解答 ..... (問題は p188)

$$\begin{aligned} U[S, V, N] &= \frac{\partial U[S, V, N]}{\partial S} S + \frac{\partial U[S, V, N]}{\partial V} V + \frac{\partial U[S, V, N]}{\partial N} N \\ &= TS - PV + \mu N \end{aligned} \quad (\text{B.42})$$

これは、 $U = F + TS$  であることを思い出せば、(9.39) と同じ式。

→ p188

【問い 10-1】の解答 ..... (問題は p199)

合成関数の微分を行って、

$$\left( \frac{\partial U[S(T; V, N), V, N]}{\partial T} \right)_{V, N} = \underbrace{\left( \frac{\partial U[S, V, N]}{\partial S} \right)_{V, N}}_T \left( \frac{\partial S(T; V, N)}{\partial T} \right)_{V, N} \quad (\text{B.43})$$

$$\left( \frac{\partial H[S(T, P; \cdot, N), P, N]}{\partial T} \right)_{P, N} = \underbrace{\left( \frac{\partial H[P; S, N]}{\partial S} \right)_{P, N}}_T \left( \frac{\partial S(T, P; N)}{\partial T} \right)_{P, N} \quad (\text{B.44})$$

【問い 10-2】の解答 ..... (問題は p201)

$$\frac{\partial H}{\partial S} = \left( \frac{P}{R} \right)^{(1/(c+1))} \exp \left( \frac{S - Ns_0}{(c+1)NR} \right) \quad (\text{B.45})$$

となるが、これは  $T = \left( \frac{P}{R} \right)^{(1/(c+1))} \exp \left( \frac{S - Ns_0}{(c+1)NR} \right)$  ((10.15)より)  $\xrightarrow{\text{p200}}$  と同じ式になっているから、 $T$ である。次に、

$$\frac{\partial H}{\partial P} = NRP^{-c/(c+1)} \left( \frac{1}{R} \right)^{(1/(c+1))} \exp \left( \frac{S - Ns_0}{(c+1)NR} \right) \quad (\text{B.46})$$

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

$$\begin{aligned} \frac{\partial H}{\partial N} &= (c+1)R \left( \frac{P}{R} \right)^{(1/(c+1))} \exp \left( \frac{S - Ns_0}{(c+1)NR} \right) + u \\ &\quad + (c+1)NR \left( \frac{P}{R} \right)^{(1/(c+1))} \exp \left( \frac{S - Ns_0}{(c+1)NR} \right) \times \left( -\frac{S}{(c+1)N^2R} \right) \\ &= \left( c+1 - \frac{S}{NR} \right) R \left( \frac{P}{R} \right)^{(1/(c+1))} \exp \left( \frac{S - Ns_0}{(c+1)NR} \right) + u \end{aligned} \quad (\text{B.47})$$

である。  $P = \frac{NRT}{V}$  と  $T = \left( \frac{N}{V} \right)^{(1/c)} \exp \left( \frac{S - Ns_0}{cNR} \right)$  ((9.7)より)  $\xrightarrow{\text{p176}}$  を使って  $P$  を消すと、

$$\begin{aligned} &= \left( c+1 - \frac{S}{NR} \right) R \left( \left( \frac{N}{V} \right)^{1/(1/c)} \exp \left( \frac{S - Ns_0}{cNR} \right) \right)^{(1/(c+1))} \exp \left( \frac{S - Ns_0}{(c+1)NR} \right) + u \\ &= \left( c+1 - \frac{S}{NR} \right) R \left( \frac{N}{V} \right)^{(1/c)} \exp \left( \left( \frac{1}{c(c+1)} + \frac{1}{c+1} \right) \frac{S - Ns_0}{cNR} \right) + u \end{aligned} \quad (\text{B.48})$$

これは、(9.34)での  $\mu$  の形  $\left( c+1 - \frac{S}{NR} \right) \frac{N^{(1/c)}R}{V^{(1/c)}} \exp \left( \frac{S - Ns_0}{cNR} \right) + u$  に等しい。  
 $\xrightarrow{\text{p187}}$



【問い10-3】の解答 ..... (問題は p202)

$$\begin{aligned}\frac{\partial G}{\partial T} &= (c+1)NR - NR \log \left( \frac{RT^{c+1}}{P} \right) - NRT \left( (c+1) \frac{1}{T} \right) - Ns_0 \\ &= -NR \log \left( \frac{RT^{c+1}}{P} \right) - Ns_0\end{aligned}\quad (\text{B.49})$$

$P = \frac{NRT}{V}$  を代入した後に  $S = NR \log \left( \frac{T^c V}{N} \right) + Ns_0$  ((8.15) より) と見比べると、この結果は  $-S$  である。

$$\frac{\partial G}{\partial P} = NRT \times \frac{1}{P} \quad (\text{B.50})$$

となり、これは  $V$  である。

$$\frac{\partial G}{\partial N} = (c+1)RT - RT \log \left( \frac{RT^{c+1}}{P} \right) - s_0 T \quad (\text{B.51})$$

これに  $P = \frac{NRT}{V}$  を代入すれば、 $\mu = (c+1)RT - RT \log \left( \frac{T^c V}{N} \right) - s_0 T$  ((9.33) より) と一致する。

【問い10-4】の解答 ..... (問題は p203)

$H = G + TS$  を  $T, P, N$  の関数として書くと

$$H(T, P; N) = G[T, P; N] - T \overbrace{\frac{\partial G[T, P; N]}{\partial T}}^{-S(T, P; N)} \quad (\text{B.52})$$

となるので、右辺を変形して、 $H(T, P; N) = -T^2 \frac{\partial \left( \frac{G[T, P; N]}{T} \right)}{\partial T}$  となる。

【問い10-5】の解答 ..... (問題は p203、ヒントは p240)

$$\Omega[T, \mu(T; V, N); V] = F[T; V, N] - \underbrace{\frac{\partial F[T; V, N]}{\partial N}}_{\mu(T; V, N)} N \quad (\text{B.53})$$

$$\Theta[P, \mu(P; S, N); S] = H[P; S, N] - \underbrace{\frac{\partial H[P; S, N]}{\partial N}}_{\mu(P; S, N)} N \quad (\text{B.54})$$

$$\Upsilon[\mu(S, V, N); S, V] = U[S, V, N] - \underbrace{\frac{\partial U[S, V, N]}{\partial N}}_{\mu(S, V, N)} N \quad (\text{B.55})$$

である。 $\mu N = G$  であることを考えると、

$$\Omega = F - G = PV, \quad \Theta = H - G = -TS, \quad \Upsilon = U - G = PV - TS \quad (\text{B.56})$$



$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(V, S)} = \frac{\partial(P, V)}{\partial(V, S)} \quad \left. \begin{array}{l} \text{ } \\ \text{ } \end{array} \right\} \text{(割算して)} \quad \left| \quad \frac{\partial(T, S)}{\partial(P, V)} = 1 \quad (\text{B.64})$$

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(P, V)} = 1 \quad (\text{B.63})$$

(10.27)から  
→ p204

$$-\frac{\partial(S, T)}{\partial(P, T)} = \frac{\partial(V, P)}{\partial(T, P)} \quad \left. \begin{array}{l} \text{ } \\ \text{ } \end{array} \right\} \text{(反対称性)}$$

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(P, T)} = \frac{\partial(P, V)}{\partial(P, T)} \quad \left. \begin{array}{l} \text{ } \\ \text{ } \end{array} \right\} \text{(割算して)}$$

(10.28)から  
→ p204

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(P, S)} = \frac{\partial(V, P)}{\partial(S, P)} \quad \left. \begin{array}{l} \text{ } \\ \text{ } \end{array} \right\} \text{(反対称性)}$$

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(P, S)} = \frac{\partial(P, V)}{\partial(P, S)} \quad \left. \begin{array}{l} \text{ } \\ \text{ } \end{array} \right\} \text{(割算して)}$$

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(P, V)} = 1 \quad (\text{B.65})$$

【問い A-1】の解答..... (問題は p224、ヒントは p241)

(A.5): 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.6):  $e^{x+dx} - e^x = e^x (e^{dx} - 1)$  となるが、ヒントより  $e^{dx} - 1 = dx$  なので、

$dy = e^x dx$  となる。

(A.6):  $e^y = x$  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.8):  $\sin(x + dx) - \sin x = \underbrace{\sin x \cos dx}_{\simeq 1} + \underbrace{\cos x \sin dx}_{\simeq dx} - \sin x = \cos x dx$  より、

$dy = \cos x dx$  となる。

(A.9):  $\cos(x + dx) - \cos x = \underbrace{\cos x \cos dx}_{\simeq 1} - \underbrace{\sin x \sin dx}_{\simeq dx} - \cos x = -\sin x dx$  より、

$dy = -\sin x dx$  となる。

(A.10):  $y \cos x = \sin x$  の両辺を微分すると

$$dy \cos x - y \sin x dx = \cos x dx$$

$$dy \cos x = \cos x dx + \tan x \sin x dx$$

$$dy = \left( 1 + \tan x \frac{\sin x}{\cos x} \right) dx \quad (\text{B.66})$$

となるが、 $1 + \tan^2 x = \frac{1}{\cos^2 x}$  である。

【問い A-2】の解答..... (問題は p227)

$x_1 - x_0 = \Delta x$  と  $y_1 - y_0 = \Delta y$  を微小量とすると、(A.23)–(A.24)は  
→ p226 → p226

$$\begin{aligned} \Delta x \left( \frac{\partial f(x, y_0)}{\partial x} \right)_y + \Delta y \left( \frac{\partial f(x_1, y)}{\partial y} \right)_x - \left( \Delta y \left( \frac{\partial f(x_0, y)}{\partial y} \right)_x + \Delta x \left( \frac{\partial f(x, y_1)}{\partial x} \right)_y \right) &= 0 \\ \Delta x \left( \left( \frac{\partial f(x, y_0)}{\partial x} \right)_y - \left( \frac{\partial f(x, y_1)}{\partial x} \right)_y \right) + \Delta y \left( \left( \frac{\partial f(x_1, y)}{\partial y} \right)_x - \left( \frac{\partial f(x_0, y)}{\partial y} \right)_x \right) &= 0 \end{aligned} \quad (\text{B.67})$$

となるが、第1項の括弧内は

$$\left( \frac{\partial f(x, y_0)}{\partial x} \right)_y - \left( \frac{\partial f(x, y_1)}{\partial x} \right)_y = -\Delta y \frac{\partial}{\partial y} \left( \left( \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} \right)_y \right) \quad (\text{B.68})$$

と、第2項の括弧内は

$$\left( \frac{\partial f(x_1, y)}{\partial y} \right)_x - \left( \frac{\partial f(x_0, y)}{\partial y} \right)_x = \Delta x \frac{\partial}{\partial x} \left( \left( \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} \right)_x \right) \quad (\text{B.69})$$

と展開できて、

$$\Delta x \Delta y \left( -\frac{\partial}{\partial y} \left( \left( \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} \right)_y \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left( \left( \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} \right)_x \right) \right) = 0 \quad (\text{B.70})$$

という式が出る。これは(A.22)である。

→ p226

【問い A-3】の解答 ..... (問題は p230)

- (1) まず(A.38)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、  
→ p229

$$\left( \frac{\partial U(x_1, y_1)}{\partial y_1} \right)_{x_1} = \frac{\partial}{\partial y_1} \left( \int_{y_0}^{y_1} dy Q(x_1, y) \right) \quad (\text{B.71})$$

となるが、これは  $Q(x_1, y)$  を積分してから微分する<sup>†3</sup>ので、結果は  $Q(x_1, y_1)$  となる。

次に、(A.38)を  $x_1$  で微分する。

→ p229

$$\left( \frac{\partial U(x_1, y_1)}{\partial x_1} \right)_{y_1} = P(x_1, y_0) + \int_{y_0}^{y_1} dy \frac{\partial Q(x_1, y)}{\partial x_1} \quad (\text{B.72})$$

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

$$\int_{y_0}^{y_1} dy \frac{\partial Q(x_1, y)}{\partial x_1} = \int_{y_0}^{y_1} dy \frac{\partial P(x_1, y)}{\partial y} = [P(x_1, y)]_{y_0}^{y_1} \quad (\text{B.73})$$

となるので、

$$\left( \frac{\partial U(x_1, y_1)}{\partial x_1} \right)_{y_1} = P(x_1, y_0) + \overbrace{P(x_1, y_1) - P(x_1, y_0)}^{[P(x_1, y)]_{y_0}^{y_1}} = P(x_1, y_1) \quad (\text{B.74})$$

<sup>†3</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。

(A.39)の方も同様に

→ p229

$$\left(\frac{\partial U(x_1, y_1)}{\partial x_1}\right)_{y_1} = \frac{\partial}{\partial x_1} \left( \int_{x_0}^{x_1} P(x, y_1) dx \right) = P(x_1, y_1) \quad (\text{B.75})$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U(x_1, y_1)}{\partial y_1}\right)_{x_1} &= Q(x_0, y_1) + \int_{x_0}^{x_1} dx \frac{\partial P(x, y_1)}{\partial y_1} \\ &= Q(x_0, y_1) + \int_{x_0}^{x_1} dx \frac{\partial Q(x, y_1)}{\partial x} \\ &= Q(x_0, y_1) + [Q(x, y_1)]_{x_0}^{x_1} \\ &= Q(x_0, y_1) + Q(x_1, y_1) - Q(x_0, y_1) = Q(x_1, y_1) \quad (\text{B.76}) \end{aligned}$$

(2) (A.38)の積分を実行すると、

→ p229

$$\begin{aligned} &\underbrace{\int_{x_0}^{x_1} \left(\frac{\partial U(x, y_0)}{\partial x}\right)_{y_0} dx}_{[U(x, y_0)]_{x_0}^{x_1}} + \underbrace{\int_{y_0}^{y_1} \left(\frac{\partial U(x_1, y)}{\partial y}\right)_{x_1} dy}_{[U(x_1, y)]_{y_0}^{y_1}} + U(x_0, y_0) \\ &= U(x_1, y_0) - U(x_0, y_0) + U(x_1, y_1) - U(x_1, y_0) + U(x_0, y_0) = U(x_1, y_1) \quad (\text{B.77}) \end{aligned}$$

(A.39)の方は

→ p229

$$\begin{aligned} &\underbrace{\int_{y_0}^{y_1} \left(\frac{\partial U(x_0, y)}{\partial y}\right)_{x_0} dy}_{[U(x_0, y)]_{y_0}^{y_1}} + \underbrace{\int_{x_0}^{x_1} \left(\frac{\partial U(x, y_1)}{\partial x}\right)_{y_1} dx}_{[U(x, y_1)]_{x_0}^{x_1}} + U(x_0, y_0) \\ &= U(x_0, y_1) - U(x_0, y_0) + U(x_1, y_1) - U(x_0, y_1) + U(x_0, y_0) = U(x_1, y_1) \quad (\text{B.78}) \end{aligned}$$

【問いA-4】の解答……………（問題はp234、ヒントはp241）

(1) 微分すると

$$0 = \left(\frac{\partial x(y, z)}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y(x, z)}{\partial z}\right)_x + \left(\frac{\partial x(y, z)}{\partial z}\right)_y \quad (\text{B.79})$$

より、

$$\left(\frac{\partial x(y, z)}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y(x, z)}{\partial z}\right)_x = - \left(\frac{\partial x(y, z)}{\partial z}\right)_y \quad (\text{B.80})$$

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<sup>3</sup>（最初から順に）「 $z$ が<sup>3</sup>一定」「 $x$ が<sup>3</sup>一定」「 $y$ が<sup>3</sup>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、

$$1 = \left( \frac{\partial x(y, z)}{\partial y} \right)_z \left( \frac{\partial y(x, z)}{\partial x} \right)_z \quad (\text{B.81})$$

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-5】の解答.....（問題はp236、ヒントはp241）

ヒントにしたがって計算すると、

$$df = \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} (dr \cos \theta - r \sin \theta d\theta) + \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} (dr \sin \theta + r \cos \theta d\theta) \quad (\text{B.82})$$

並べ直して、

$$df = \left( \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} \cos \theta + \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} \sin \theta \right) dr + \left( -\frac{\partial f(x, y)}{\partial x} r \sin \theta + \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} r \cos \theta \right) d\theta \quad (\text{B.83})$$

となり、

$$\frac{\partial f(r, \theta)}{\partial r} = \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} \cos \theta + \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} \sin \theta \quad (\text{B.84})$$

$$\frac{\partial f(r, \theta)}{\partial \theta} = -\frac{\partial f(x, y)}{\partial x} r \sin \theta + \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} r \cos \theta \quad (\text{B.85})$$

## 付録 C

# 章末演習問題のヒントと解答

★【演習問題 2-1】のヒント ..... (問題は p48、解答は p259)

- (1) これは公式の通り。
- (2)  $dU$  の  $dx$  の係数と  $\text{grad } U$  の  $x$  成分を比較する ( $y, z$  成分も同様)。
- (3)  $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$  を使えば  $U$  の極座標の表現はすぐわかる。  $\text{grad}$  の計算には

$$\vec{\nabla} = \vec{e}_r \frac{\partial}{\partial r} + \vec{e}_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \vec{e}_\phi \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi}$$

を使う。直交座標と極座標の  $-\text{grad } U$  を比較するには、 $r\vec{e}_r = x\vec{e}_x + y\vec{e}_y + z\vec{e}_z$  (この二つはそれぞれの座標系での位置ベクトルの表現である)を使う。同様に  $dU$  を比較するには、 $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$  の両辺を微分して  $2r dr = \dots$  という式を作り、それと見比べる。

★【演習問題 2-2】のヒント ..... (問題は p48、解答は p260)

- (1)  $p_x = \frac{\partial(x^2 y)}{\partial x} = 2xy$  より、 $x = \frac{p_x}{2y}$  となる。
- (2)  $p_x = \frac{\partial(e^x y)}{\partial x} = e^x y$  より、 $e^x = \frac{p_x}{y}$  すなわち、 $x = \log\left(\frac{p_x}{y}\right)$  となる。

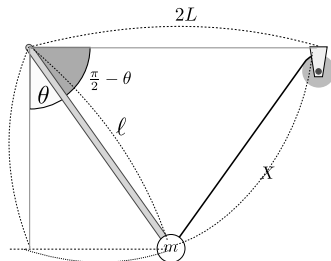
どちらも  $\tilde{f}$  は  $p_x$  と  $y$  で書かなくてはいけない ( $x$  は使えない) ことに注意。

★【演習問題 2-3】のヒント .. (問題は p48、解答は p261)

$U = -mg\ell \cos \theta$  である。

★【演習問題 2-4】のヒント .. (問題は p49、解答は p261)

二つの物体 ( $m, M$ ) の位置エネルギーを足す。 $m$  の方は図に示した通り、天井から測って  $\ell \cos \theta$  だけ下にいる。 $M$  の方は、糸全体の長さ  $L_0$  から図の  $X$  を引いた位置にいると思えばよい。 $X$  の長さ



は余弦定理  $X^2 = (2L)^2 + \ell^2 - 2 \times 2L\ell \cos\left(\frac{\pi}{2} - \theta\right)$  から

$$\sqrt{(2L)^2 + \ell^2 - 4L\ell \cos\left(\frac{\pi}{2} - \theta\right)} \text{ となる。}$$

★【演習問題 2-5】のヒント ..... (問題は p49、解答は p262)

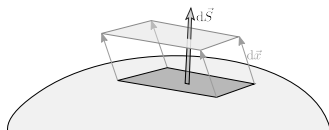
$$K = \frac{1}{2}m|\vec{v}|^2 \text{ から、 } dK = m\vec{v} \cdot d\vec{v} \text{ である。 } \vec{v} = \frac{d\vec{x}}{dt} \text{ だから？}$$

★【演習問題 2-6】のヒント ..... (問題は p49、解答は p262)

$$Q_2 = Q_{\text{全}} - Q_1 \text{ として } U = \frac{(Q_1)^2}{2C_1} + \frac{(Q_{\text{全}} - Q_1)^2}{2C_2} \text{ を } Q_1 \text{ で微分する。}$$

★【演習問題 3-1】のヒント .. (問題は p71、解答は p262)

右の図のような状況。仕事は力と  $d\vec{s}$  の内積である。力は圧力に面積ベクトルを掛けると計算できる。



★【演習問題 3-2】のヒント ..... (問題は p72、解答は p262)

熱が伝わるのは伝導だけだろうか？

★【演習問題 3-3】のヒント ..... (問題は p72、解答は p262)

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

$$\left(\frac{\partial V(T, P)}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P(T, V)}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T(P, V)}{\partial V}\right)_P = -1 \quad (\text{C.1})$$

が成り立つ。偏微分でも、固定する変数が同じなら  $\left(\frac{\partial x(y, z)}{\partial y}\right)_z = \left(\frac{\partial y(x, z)}{\partial x}\right)_z$  が成

り立つことに注意。

別解としては、 $V(T, P)$  の全微分の式

$$dV = \left(\frac{\partial V(T, P)}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial V(T, P)}{\partial T}\right)_P dT \quad (\text{C.2})$$

から出す方法もある。

★【演習問題 4-1】のヒント ..... (問題は p88、解答は p263)

内部エネルギーの微分は  $dU = \alpha NRT^{\alpha-1} dT$  であり、このときにする仕事は

$$dW = \frac{NRT^\beta}{V} dV \text{ である。}$$

★【演習問題 5-1】のヒント ..... (問題は p108、解答は p263)

$dU = -PdV$  に  $U$  と  $P$  の式を代入し、両辺を  $T; V$  の関数として表す。後は積分。

★【演習問題 6-1】のヒント ..... (問題は p131、解答は p264)

$$\text{圧力は } P = \frac{NRT}{V - bN} - \frac{aN^2}{V^2} \text{ となるから、これを積分する。}$$



- ★【演習問題 6-2】のヒント ..... (問題は p131、解答は p264)  
始状態の Helmholtz 自由エネルギーは

$$-N_1 RT \log \left( \frac{V_1}{N_1} \right) + N_1 f(T) - N_2 RT \log \left( \frac{V_2}{N_2} \right) + N_2 f(T) \quad (\text{C.3})$$

終状態の Helmholtz 自由エネルギーは

$$-(N_1 + N_2) RT \log \left( \frac{V_1 + V_2}{N_1 + N_2} \right) + (N_1 + N_2) f(T) \quad (\text{C.4})$$

- ★【演習問題 6-3】のヒント ..... (問題は p131、解答は p264)

等温で  $PV = \text{一定}$ 、断熱で  $PV^\gamma = \text{一定}$  が成立することから  $dV$  と  $dP$  の比を作る。

- ★【演習問題 6-4】のヒント ..... (問題は p132、解答は p264)

こういう人を論破するのはとても難しいのだが、このおっさんの場合、「永久機関みたいな詐欺じゃありませんよ」と言っているのが論破可能ポイント。おっさんが売っている機械は永久機関であることを示せ。

- ★【演習問題 6-5】のヒント ..... (問題は p132、解答は p265)

全体の系  $[T; V_A, N_A, nV_B, nN_B]$  に対して Planck の原理を使うと、終状態を示量変数が元に戻った  $[T'; V_A, N_A, nV_B, nN_B]$  だとすれば、 $T \leq T'$ 。この間の仕事について

$$U(T; V_A, N_A, nV_B, nN_B) = W + U(T'; V_A, N_A, nV_B, nN_B) \quad (\text{C.5})$$

が成り立つ。 $U(T; V_A, N_A, nV_B, nN_B) = U(T; V_A, N_A) + nU(T; V_B, N_B)$  を使ったのち、 $n \rightarrow \infty$  の極限を考える。

- ★【演習問題 7-1】のヒント ..... (問題は p151、解答は p265)

「また別の Carnot サイクル」を動かすためには何が必要かを考えよう。

- ★【演習問題 7-2】のヒント ..... (問題は p151、解答は p265)

van der Waals 状態方程式に従う気体の Helmholtz 自由エネルギーは

$$F = -NRT \log \left( \frac{V - bN}{N} \right) - \frac{aN^2}{V} + Nf(T) \quad (\text{C.6})$$

であるから、この気体が  $V_{\text{高小}} \rightarrow V_{\text{高大}}$  と膨張するときにする仕事は

$$\begin{aligned} W_{\text{高}} &= -NRT_{\text{高}} \log \left( \frac{V_{\text{高小}} - bN}{N} \right) - \frac{aN^2}{V_{\text{高小}}} + NRT_{\text{高}} \log \left( \frac{V_{\text{高大}} - bN}{N} \right) + \frac{aN^2}{V_{\text{高大}}} \\ &= NRT_{\text{高}} \log \left( \frac{V_{\text{高大}} - bN}{V_{\text{高小}} - bN} \right) - \frac{aN^2}{V_{\text{高小}}} + \frac{aN^2}{V_{\text{高大}}} \end{aligned} \quad (\text{C.7})$$

- ★【演習問題 7-3】のヒント ..... (問題は p151、解答は p266)

熱を吸収するのは  $a \rightarrow b$  と  $b \rightarrow c$  なのでこの二つを計算して足せば  $Q_{\text{in}}$  が出る。体積一定では仕事をしないので、 $Q = \Delta U = cNR\Delta T$  が成り立ち、圧力一定では仕事を含めて  $Q = \Delta U + P\Delta V = cNR\Delta T + P\Delta V$  が成り立つ。

## ★【演習問題 8-1】のヒント ..... (問題は p171、解答は p266)

最後の  $\xrightarrow[\text{T になるのを待つ}]{\text{断熱をやめ温度が}}$  の過程では系は仕事をしないから、系のした全仕事は

$$\overbrace{U_A - TS_A}^{F_A} - \overbrace{(U_B - TS_B)}^{F_B} + U_B - U_C = U_A - U_C - T(S_A - S_B) \quad (\text{C.8})$$

である。Kelvin の原理により、これは 0 以下。後は断熱準静的操作ではエントロピーが変化しないことを用いて、A と C での量で成り立つ不等式を作る。

## ★【演習問題 8-3】のヒント ..... (問題は p172、解答は p267)

$F = -NRT \log \left( \frac{V - bN}{N} \right) - \frac{aN^2}{V} + Nf(T)$  まではわかっている、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。

## ★【演習問題 8-4】のヒント ..... (問題は p172、解答は p268)

理想気体なので  $PV = NRT$  と、 $S = NR \log \left( \frac{T^c V}{N} \right) + Ns_0$  が成り立つ。この二

つの式から  $V$  を消去すると、 $S = NR \log \left( \frac{RT^{c+1}}{P} \right) + Ns_0$  になる。

$\left\{ \begin{array}{l} \text{体積一定の操作中は } S = NR \log \left( \frac{T^c V}{N} \right) + Ns_0 \\ \text{圧力一定の操作中は } S = NR \log \left( \frac{RT^{c+1}}{P} \right) + Ns_0 \end{array} \right.$ 
 が成り立つとしてグラフ

にする。

## ★【演習問題 9-1】のヒント ..... (問題は p194、解答は p268)

定積比熱は  $NC_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$  である。

## ★【演習問題 9-2】のヒント ..... (問題は p194、解答は p269)

(9.15) の  $U[S, V] = cNR \left( \frac{N}{V} \right)^{(1/c)} \exp \left( \frac{S - Ns_0}{cNR} \right)$  から、  
 $\rightarrow$  p178

$$S[U, V] = cNR \log \left( \frac{U}{cNR} \left( \frac{V}{N} \right)^{(1/c)} \right) + Ns_0 \quad (\text{C.9})$$

となる。これを微分しよう。

## ★【演習問題 9-3】のヒント ..... (問題は p194、解答は p269)

$U[S, V, N]$  から  $P, T$  を求めるにはそれぞれ  $V, S$  で微分すればよい。

## ★【演習問題 10-1】のヒント ..... (問題は p209、解答は p269)

$H$  を  $P; S, N$  の関数だと考える (つまり完全な熱力学関数として考える) ときは

$dH = TdS + VdP + \mu dN$  であるが、ここでは (あえて完全な熱力学関数の形をとらずに)  $T, P; N$  の関数だと考える。エントロピー  $S$  も同様に  $T, P; N$  の関数だとし、

$$dS = \frac{\partial S}{\partial T} dT + \frac{\partial S}{\partial P} dP + \frac{\partial S}{\partial N} dN \text{ として代入すると、}$$

$$\begin{aligned} dH &= T \left( \frac{\partial S}{\partial T} dT + \frac{\partial S}{\partial P} dP + \frac{\partial S}{\partial N} dN \right) + V dP + \mu dN \\ &= T \frac{\partial S}{\partial T} dT + \left( \frac{\partial S}{\partial P} + V \right) dP + \left( \frac{\partial S}{\partial N} + \mu \right) dN \end{aligned} \quad (\text{C.10})$$

となり、これから  $\left( \frac{\partial H(T, P; N)}{\partial P} \right)_{T, N}$  を読み取る。後はMaxwellの関係式を使って  
→ p207  
 変形。

★【演習問題 10-2】のヒント ..... (問題は p210、解答は p269)

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP \text{ から出発。}$$

以下、解答

★【演習問題 1-1】の解答 ..... (問題は p16)

- (1) 「風邪が引いて熱がある」というのは「体温が高い」という意味で、物理用語の熱ではない。
- (2) 温度を上げると増加するのは stock であるところのエネルギー（内部エネルギー）。
- (3) 「保持」されているものは stock。この場合は「高いエネルギー（またはエネルギー密度）」が正しい。

★【演習問題 1-2】の解答 ..... (問題は p16)

- (1) 「回転のエネルギー」は状態量であって「発し続ける」のように時間的に連続に放射しているものではない。「発し続ける」ではなく「持っている」のように表現すべき。
- (2) 寝だけで回復するのは保存量であるところのエネルギーではない。
- (3) 言葉がエネルギーを持っているわけではない。勇気づけられた結果として湧いてきた元気のもとであるエネルギーは、最初からその人の中にあった。
- (4) このような言葉は「光子から電子・陽電子ペアが生成される」ような状況で使われるが、このときは「光子のエネルギー」が「電子・陽電子のエネルギー」に、とエネルギーのありようが形態変化しているだけであって、エネルギー→物質という転換が行われたわけではない。

★【演習問題 2-1】の解答 ..... (問題は p48、ヒントは p255)

(1)

$$\vec{F} = -\text{grad} \left( \frac{1}{2} k (x^2 + y^2 + z^2) \right) = -kx\vec{e}_x - ky\vec{e}_y - kz\vec{e}_z \quad (\text{C.11})$$

- (2)  $U(x, y, z) = \frac{1}{2}k(x^2 + y^2 + z^2)$  を微分すると

$$dU = kx dx + ky dy + kz dz = \underbrace{-(-kx)}_{F_x} dx - \underbrace{(-ky)}_{F_y} dy - \underbrace{(-kz)}_{F_z} dz \quad (\text{C.12})$$

となる。 $F_x$  と  $-\text{grad } U$  の  $x$  成分が一致する ( $y, z$  成分も同様)。

- (3) 同じ位置エネルギーを極座標を用いて書くと  $U(r) = \frac{1}{2}kr^2$  であり <sup>†1</sup>,

$$\vec{F} = -\text{grad} \left( \frac{1}{2}kr^2 \right) = -kr\vec{e}_r \quad (\text{C.13})$$

$$dU = kr dr = -\underbrace{(-kr)}_{F_r} dr \quad (\text{C.14})$$

となる。(C.11)と(C.13)が同じ式であることを確認する。

→ p259

$r\vec{e}_r = x\vec{e}_x + y\vec{e}_y + z\vec{e}_z$  であるので、

$$-kr\vec{e}_r = -kx\vec{e}_x - ky\vec{e}_y - kz\vec{e}_z \quad (\text{C.15})$$

はすぐにわかる。 $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$  の両辺を微分して

$$2r dr = 2x dx + 2y dy + 2z dz \quad (\text{C.16})$$

とした後に両辺に  $\frac{k}{2}$  を掛ければ、

$$kr dr = kx dx + ky dy + kz dz \quad (\text{C.17})$$

となって、(C.12) と (C.14) の二つの  $dU$  は同じものを表現していることがわかる。

★【演習問題 2-2】の解答..... (問題は p48、ヒントは p255)

- (1)  $\tilde{f}(p_x, y) = x^2 y - p_x x = \frac{(p_x)^2 y}{4y^2} - \frac{(p_x)^2}{2y} = -\frac{(p_x)^2}{4y}$  となるが、これを  $y$  で偏

微分すると、 $\frac{(p_x)^2}{4y^2}$  で、元々の  $\frac{\partial(x^2 y)}{\partial y} = x^2$  と一致する。次に  $p_x$  で偏微分す

ると  $-\frac{p_x}{2y}$  となって  $-x$  となる。

<sup>†1</sup>  $U(r, \theta, \phi) = \frac{1}{2}kr^2$  と書いても同じこと。

(2)  $\tilde{f}(p_x, y) = e^x y - p_x x = p_x - p_x \log\left(\frac{p_x}{y}\right)$  となるが、これを  $y$  で偏微分する

と ( $y$  に関係する部分  $p_x \log y$  を微分して)  $p_x \times \frac{1}{y}$  となって、元々の  $\frac{\partial(e^x y)}{\partial y} = e^x$

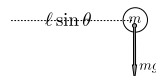
に一致する。 $p_x$  で偏微分すると、 $1 - \log\left(\frac{p_x}{y}\right) - p_x \frac{1}{p_x} \times \frac{1}{y} = -\log\left(\frac{p_x}{y}\right)$

となって、これは確かに  $-x$  である。

★【演習問題 2-3】の解答..... (問題は p48、ヒントは p255)  
微分すると

$$dU = mgl \sin \theta d\theta \quad (\text{C.18})$$

となる。 $d\theta$  の係数である  $mgl \sin \theta$  にマイナス符号をつけた  $-mgl \sin \theta$  が一般化力である。この場合、変数  $\theta$  は角度であるので、それに対応する一般化力は力のモーメント (トルク) になっている。力のモーメントを計算してみよう。図

の  の部分を取り出して見れば、

力  $mg$  でテコの腕の長さにあたる部分  $^{\dagger 2}$  が  $l \sin \theta$

であることがわかるので、確かに  $mgl \sin \theta$  となる (マイナス符号は、 $\theta$  を減らす向きへの力であることを示している)。

この質点の糸が固定された点を中心とした慣性モーメントは  $m\ell^2$  だから、

$$m\ell^2 \frac{d^2\theta}{dt^2} = -mgl \sin \theta \quad (\text{C.19})$$

というのが運動方程式となる。

★【演習問題 2-4】の解答..... (問題は p49、ヒントは p255)  
このときの物体の位置エネルギーは

$$U = -mgl \cos \theta - Mg \left( L_0 - \sqrt{(2L)^2 + \ell^2 - 4L\ell \cos\left(\frac{\pi}{2} - \theta\right)} \right) \quad (\text{C.20})$$

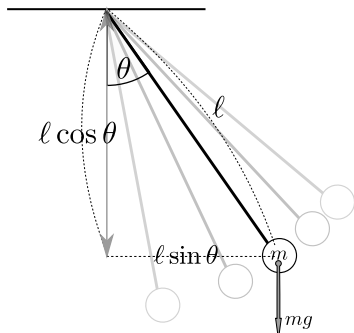
である。つりあい点を求めるにはこれを微分して、

$$dU = mgl \sin \theta d\theta - Mg \times \frac{4L\ell \sin\left(\frac{\pi}{2} - \theta\right) d\theta}{\sqrt{(2L)^2 + \ell^2 - 4L\ell \cos\left(\frac{\pi}{2} - \theta\right)}} \quad (\text{C.21})$$

であるから、つりあいの条件は (上の式を  $d\theta$  で割って)

$$mgl \sin \theta - Mg \times \frac{4L\ell \sin\left(\frac{\pi}{2} - \theta\right)}{\sqrt{(2L)^2 + \ell^2 - 4L\ell \cos\left(\frac{\pi}{2} - \theta\right)}} = 0 \quad (\text{C.22})$$

<sup>†2</sup> テコの支点にあたるのは天井の糸が固定された場所である。



となる。この式の第1項と第2項はそれぞれ重力と糸の張力のモーメントであるが、それをモーメントの式に従って求めようとすると結構面倒である。エネルギーの微分がかなり問題を楽にしてくれる。

★【演習問題2-5】の解答..... (問題は p49、ヒントは p256)

$dK = m\vec{v} \cdot d\vec{v}$  である。 $\vec{v} = \frac{d\vec{x}}{dt}$  を代入すれば以下が導ける。

$$dK = m \frac{d\vec{x}}{dt} \cdot d\vec{v} = m \frac{d\vec{v}}{dt} \cdot d\vec{x} = \vec{F} \cdot d\vec{x} \quad (\text{C.23})$$

★【演習問題2-6】の解答..... (問題は p49、ヒントは p256)

ヒントに書いた微分を実行すれば

$$\frac{dU}{dQ_1} = \frac{Q_1}{C_1} - \frac{Q_{\text{全}} - Q_1}{C_2} = 0 \quad (\text{C.24})$$

より、 $\frac{Q_1}{C_1} = \frac{Q_2}{C_2}$  という式が導かれるが、これは二つのコンデンサにかかる電圧が等

しいということ。このときコンデンサーのエネルギーは極値（実際のところ、最小値）になっている。エネルギーが最小値になったところで電荷の移動が止まる（つまり電圧が等しいところが平衡点）ということを示している<sup>†3</sup>。

★【演習問題3-1】の解答..... (問題は p71、ヒントは p256)

力は  $Pd\vec{s}$  であるから、仕事は  $Pd\vec{s} \cdot d\vec{x}$  だが、この  $d\vec{s} \cdot d\vec{x}$  は底面積が  $d\vec{s}$  な斜めになった直方体の体積であるから、 $dV$  と書ける。

★【演習問題3-2】の解答..... (問題は p72、ヒントは p256)

熱は「放射」でも伝わる。放射は電磁波であり、真空中でも伝わる。よって放射によって温度は一定になっていくので、「いつまでも冷めない」は間違いであり、要請は破れていない。

なお、放射も含めて伝わらないのならば、箱と物体の温度は同じにならない。この場合は箱は箱だけで、物体は物体だけで独自に「周囲の環境の影響を受けない状態」に置かれていて考えるべきである。

★【演習問題3-3】の解答..... (問題は p72、ヒントは p256)

ヒントより、

$$\frac{\left(\frac{\partial V(T,P)}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P(T;V)}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial V(T,P)}{\partial T}\right)_P} = -1 \quad (\text{C.25})$$

が言えるので、

$$-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V(T,P)}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P(T;V)}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V(T,P)}{\partial T}\right)_P \quad (\text{C.26})$$

<sup>†3</sup> なお、ここでは抵抗などは考えずに考察したが、現実ではコンデンサーをつなぐ導線にも抵抗があり、電荷が移動することによって電流が流れれば（つまり  $Q_1$  が変化すれば）ジュール熱の形でエネルギーの損失が起こる。エネルギーが最低の状態に落ち着くとそれ以上エネルギーが低い状態には変わらないから、そこが終状態となる。

となる。

別解としては、 $V(T, P)$  の全微分の式

$$dV = \left( \frac{\partial V(T, P)}{\partial P} \right)_T dP + \left( \frac{\partial V(T, P)}{\partial T} \right)_P dT \quad (\text{C.27})$$

で、 $dV = 0$  において  $dT$  で割れば、

$$0 = \left( \frac{\partial V(T, P)}{\partial P} \right)_T \frac{dP}{dT} + \left( \frac{\partial V(T, P)}{\partial T} \right)_P \quad (\text{C.28})$$

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。

★【演習問題 4-1】の解答…………… (問題は p88、ヒントは p256)

ヒントに書いた  $dU$  と仕事  $dW$  の間に  $dU = -dW$  が成り立つとして、

$$\begin{aligned} \alpha c T^{\alpha-1} dT &= - \frac{T^\beta}{V} dV \\ \alpha c T^{\alpha-\beta-1} dT + \frac{1}{V} dV &= 0 \\ \frac{\alpha c}{\alpha - \beta} T^{\alpha-\beta} + \log V &= C \end{aligned} \quad (\text{C.29})$$

となるので、 $\frac{\alpha c}{\alpha - \beta} T^{\alpha-\beta} + \log V$  が一定になる。

なお、 $\alpha = \beta$  であった場合は  $\alpha c \log T + \log V$  が一定になる。

★【演習問題 4-2】の解答…………… (問題は p88)

断熱されているので、気体が正の仕事をするなら温度が下がり、負の仕事をするなら温度が上がる。(い)では仕事をしないので温度は変化しない(気体が理想気体であることに注意)。(あ)では気体の圧力と運動方向が同じだから仕事は正、(う)では逆に仕事は負。よって温度は、(あ)では下がり、(う)では上がる。

「断熱膨張だから温度は下がる」などと短絡的に考えないように。

★【演習問題 5-1】の解答…………… (問題は p108、ヒントは p256)

$$\begin{aligned} \overbrace{cNR dT}^{dU} &= - \overbrace{\frac{NRT}{V^\alpha}}^P dV \\ c \frac{dT}{T} &= - V^{-\alpha} dV \end{aligned}$$

$$c \log T = (\alpha - 1) V^{-\alpha+1} + C \quad (\text{C.30})$$

$c \log T + (1 - \alpha) V^{-\alpha+1} = \text{一定}$  という結果になる。

★【演習問題 5-2】の解答…………… (問題は p108)

断熱準静的操作では温度は体積の変化に応じて変化する従属変数である。したがって  $V$  で積分を行うときに定数扱いできない。断熱準静的操作で一定になるのは  $S$  (後で  $S$  になる) なので、 $P = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S$  と計算すべきである。

## ★【演習問題5-3】の解答..... (問題は p108)

この場合も気体のする仕事は(あ)は正、(い)は0、(う)は負である。終状態は同じなので、(あ)では正の熱を吸収し、(い)では熱の移動がなく、(う)は負の熱を吸収する。

## ★【演習問題6-1】の解答..... (問題は p131、ヒントは p256)

$$F = - \int P dV = -NRT \log(V - bN) - \frac{aN^2}{V} + \text{積分定数} \quad (\text{C.31})$$

積分定数は  $N, T$  の関数。示量的でなくてはならないことから  $N$  依存性が決まり、

$$F = -NRT \log\left(\frac{V - bN}{N}\right) - \frac{aN^2}{V} + Nf(T) \quad (\text{C.32})$$

となる。 $f(T)$  は現時点ではわからない、 $T$  の任意の関数である。これがどのように決定されるかは【演習問題7-2】の解答を見よ。

## ★【演習問題6-2】の解答..... (問題は p131、ヒントは p257)

ヒントの二つの Helmholtz 自由エネルギーの差(C.3)  $\xrightarrow{\text{p151}}$  (C.4)  $\xrightarrow{\text{p265}}$  を計算する。

$$\begin{aligned} & -N_1 RT \log\left(\frac{V_1}{N_1}\right) + N_1 f(T) - N_2 RT \log\left(\frac{V_2}{N_2}\right) + N_2 f(T) \\ & + (N_1 + N_2) RT \log\left(\frac{V_1 + V_2}{N_1 + N_2}\right) + (N_1 + N_2) f(T) \\ & = -N_1 RT \log\left(\frac{V_1}{N_1} \times \frac{N_1 + N_2}{V_1 + V_2}\right) - N_2 RT \log\left(\frac{V_2}{N_2} \times \frac{N_1 + N_2}{V_1 + V_2}\right) \quad (\text{C.33}) \end{aligned}$$

これが0になるのは  $\log$  の中身が1になるとき、つまり  $\frac{V_1}{N_1} = \frac{V_2}{N_2} = \frac{V_1 + V_2}{N_1 + N_2}$  のとき。

このときは最初から圧力が等しいため気体の移動が起らない。

## ★【演習問題6-3】の解答..... (問題は p131、ヒントは p257)

等温の場合、 $PV = \text{一定}$  から

$$\begin{aligned} dPV + P dV &= 0 \\ dPV &= -P dV \\ \frac{V}{P} &= -\frac{dV}{dP} \\ \frac{1}{P} &= -\frac{1}{V} \frac{dV}{dP} \quad (\text{C.34}) \end{aligned}$$

$$dPV^\gamma + \gamma PV^{\gamma-1} dV = 0$$

$$\begin{aligned} dPV^\gamma &= -\gamma PV^{\gamma-1} dV \\ \frac{V}{P} &= -\gamma \frac{dV}{dP} \\ \frac{1}{\gamma P} &= -\frac{1}{V} \frac{dV}{dP} \quad (\text{C.35}) \end{aligned}$$

同様に断熱の場合、 $PV^\gamma = \text{一定}$  より、

等温の場合と断熱の場合で圧縮率は  $\gamma$  倍違う。

## ★【演習問題6-4】の解答..... (問題は p132、ヒントは p257)

3K という低温熱源からエネルギーを得て、室温 300K ぐらいの高温熱源に熱を排出してエネルギーを得る機械は、熱力学第二法則に反する紛れもない永久機関である。おっさんは「永久機関じゃありませんよ」と言いつつ永久機関を売っている。



★【演習問題 6-5】の解答…………… (問題は p132、ヒントは p257)  
ヒントから、

$$U(T; V_A, N_A) + nU(T; V_B, N_B) = W + U(T'; V_A, N_A) + nU(T'; V_B, N_B) \quad (\text{C.36})$$

が成り立つが、 $n \rightarrow \infty$ の極限では  $n$  の 1 次の係数どうしが一致しないといけないから、 $U(T; V_B, N_B) = U(T'; V_B, N_B)$  すなわち、 $T = T'$  となる。つまり、 $n$  が大きくなると、仕事  $W$  程度では全体の温度を上げることはできない。よって、系 B は温度  $T$  が一定の環境 (すなわち熱浴) の役割を担うことになる。こうして、系 A は  $T; V_A, N_A$  から始まって温度  $T$  の熱浴に折衝しつつ元の状態に戻ってきて、その間に負の仕事をする。すなわち系 A に関して Kelvin の原理が成り立つ。

★【演習問題 7-1】の解答…………… (問題は p151、ヒントは p257)

$T_{\text{低}}$  で捨てられる熱を再利用する、もう一つの Carnot サイクルを運転するために、さらに低い温度  $T_{\text{低低}}$  の熱源 (もう一つの Carnot サイクルが熱を捨てる先) が必要となる。だから、「いくらでもエネルギーを取り出せる」ためには「いくらでも低い温度の熱源」が必要。その低い温度の熱源が用意できないから苦労している。

★【演習問題 7-2】の解答…………… (問題は p151、ヒントは p257)  
ヒントより、この気体が  $V_{\text{高小}} \rightarrow V_{\text{高大}}$  と膨張するときにする仕事は

$$NRT_{\text{高}} \log \left( \frac{V_{\text{高大}} - bN}{V_{\text{高小}} - bN} \right) - \frac{aN^2}{V_{\text{高小}}} + \frac{aN^2}{V_{\text{高大}}} \quad (\text{C.37})$$

で、同様に  $V_{\text{低大}} \rightarrow V_{\text{低小}}$  と収縮するときにする仕事は

$$W_{\text{低}} = NRT_{\text{低}} \log \left( \frac{V_{\text{低小}} - bN}{V_{\text{低大}} - bN} \right) - \frac{aN^2}{V_{\text{低大}}} + \frac{aN^2}{V_{\text{低小}}} \quad (\text{C.38})$$

となる。このときの内部エネルギーの変化は

$$\Delta U_{\text{高小} \rightarrow \text{高大}} = -\frac{aN^2}{V_{\text{高大}}} + \frac{aN^2}{V_{\text{高小}}}, \quad \Delta U_{\text{低大} \rightarrow \text{低小}} = -\frac{aN^2}{V_{\text{低小}}} + \frac{aN^2}{V_{\text{低大}}} \quad (\text{C.39})$$

であり、等温準静的操作における吸熱は  $\Delta U + W$  であるから、

$$Q_{\text{高小} \rightarrow \text{高大}} = NRT_{\text{高}} \log \left( \frac{V_{\text{高大}} - bN}{V_{\text{高小}} - bN} \right) \quad (\text{C.40})$$

$$Q_{\text{低大} \rightarrow \text{低小}} = NRT_{\text{低}} \log \left( \frac{V_{\text{低小}} - bN}{V_{\text{低大}} - bN} \right) \quad (\text{C.41})$$

であり、吸熱比は

$$\frac{-Q_{\text{低大} \rightarrow \text{低小}}}{Q_{\text{高小} \rightarrow \text{高大}}} = \frac{NRT_{\text{低}} \log \left( \frac{V_{\text{低大}} - bN}{V_{\text{低小}} - bN} \right)}{NRT_{\text{高}} \log \left( \frac{V_{\text{高大}} - bN}{V_{\text{高小}} - bN} \right)} \quad (\text{C.42})$$

である。ここで、van der Waals 気体の断熱準静的操作では (4.19) で求めた Poisson の関係式

に似た式  $T^c(V - bN) = \text{一定}$  から

$$(T_{\text{低}})^c(V_{\text{低大}} - bN) = (T_{\text{高}})^c(V_{\text{高大}} - bN) \quad (\text{C.43})$$

$$(T_{\text{低}})^c(V_{\text{低小}} - bN) = (T_{\text{高}})^c(V_{\text{高小}} - bN) \quad (\text{C.44})$$

が得られるから、

$$\frac{V_{\text{低大}} - bN}{V_{\text{低小}} - bN} = \frac{V_{\text{高大}} - bN}{V_{\text{高小}} - bN} \quad (\text{C.45})$$

が導かれ、これから吸熱比は  $\frac{T_{\text{低}}}{T_{\text{高}}}$  になる。

★【演習問題 7-3】の解答…………… (問題は p151、ヒントは p257)  
ヒントの計算を実行すると、

$$Q_{\text{in(a} \rightarrow \text{b)}} = cNR \left( \frac{P_2 V_1 - P_1 V_1}{NR} \right) = c(P_2 - P_1)V_1 \quad (\text{C.46})$$

$$Q_{\text{in(b} \rightarrow \text{c)}} = cNR \left( \frac{P_2 V_2 - P_2 V_1}{NR} \right) + P_2(V_2 - V_1) = (c+1)P_2(V_2 - V_1) \quad (\text{C.47})$$

となる。これから、

$$Q_{\text{in}} = c(P_2 - P_1)V_1 + c(P_2 - P_1)V_1 \quad (\text{C.48})$$

である。仕事はグラフの面積から  $W = (P_2 - P_1)(V_2 - V_1)^{\dagger 4}$  なので、効率は

$$\frac{c(P_2 - P_1)V_1 + c(P_2 - P_1)V_1}{(P_2 - P_1)(V_2 - V_1)} \quad (\text{C.49})$$

★【演習問題 8-1】の解答…………… (問題は p171、ヒントは p258)  
断熱準静的操作ではエントロピーは変化しないので  $S_B = S_C$  を使うと (C.8) から  
→ p258

$$\begin{aligned} U_A - U_C - T(S_A - \overbrace{S_C}^{S_B}) &\leq 0 \\ U_A - U_C &\leq T(S_A - S_C) \end{aligned} \quad (\text{C.50})$$

が言える。「C→A で内部エネルギーが減っている」が仮定されていたから、 $U_A - U_C > 0$  であり、これから  $S_A - S_C > 0$  がわかる。

★【演習問題 8-2】の解答…………… (問題は p172)

(1)

$$S = - \left( \frac{\partial F[T; V, N]}{\partial T} \right)_{V, N} = 2NkT \sqrt{R^2 - (V - V_0)^2} \quad (\text{C.51})$$

(2)

$$P = - \left( \frac{\partial F[T; V, N]}{\partial V} \right)_{T, N} = NkT^2 \frac{-2(V - V_0)}{2\sqrt{R^2 - (V - V_0)^2}} = - \frac{NkT^2(V - V_0)}{\sqrt{R^2 - (V - V_0)^2}} \quad (\text{C.52})$$

<sup>†4</sup> これは  $Q_{\text{in}} - Q_{\text{out}}$  を計算して検算できる。

- (3) 圧力は正でなくてはならないから、 $V < V_0$ 。また、 $\sqrt{R^2 - (V - V_0)^2}$  のルートの中身が0以下になってはいけないから、 $V_0 - R < V$ 。よって、 $V_0 - R < V < V_0$

- (4)  $U = F + TS$ だから

$$\begin{aligned} U &= -NkT^2 \sqrt{R^2 - (V - V_0)^2} - T \times \left( -2NkT \sqrt{R^2 - (V - V_0)^2} \right) \\ &= NkT^2 \sqrt{R^2 - (V - V_0)^2} \end{aligned} \quad (\text{C.53})$$

となるが、 $S, V, N$  で表わさなくてはならない。

(C.51)から  $T = \frac{S}{2Nk\sqrt{R^2 - (V - V_0)^2}}$  という式を作って代入して、  
→ p266

$$U = \frac{S^2}{4Nk\sqrt{R^2 - (V - V_0)^2}} \quad (\text{C.54})$$

- (5)

$$\frac{\partial U}{\partial V} = -\frac{1}{2} \frac{S^2 \times (-2(V - V_0))}{4Nk(R^2 - (V - V_0)^2)^{\frac{3}{2}}} = \frac{S^2(V - V_0)}{4Nk(R^2 - (V - V_0)^2)^{\frac{3}{2}}} \quad (\text{C.55})$$

であるが、(C.51)を使うと、  
→ p266

$$\frac{\partial U}{\partial V} = \frac{NkT^2(V - V_0)}{\sqrt{R^2 - (V - V_0)^2}} \quad (\text{C.56})$$

となって(C.52)の  $P$  に  $-1$  を掛けたものになる。  
→ p266

- (6)  $\frac{\partial U}{\partial S} = T$  となって温度が出てくるはず。微分すると

$$\frac{\partial U}{\partial S} = \frac{S}{2Nk\sqrt{R^2 - (V - V_0)^2}} \quad (\text{C.57})$$

となって、温度が出てくることが確認できる。

★【演習問題 8-3】の解答…………… (問題は p172、ヒントは p258)  
 ヒントの微分方程式は

$$-T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( \overbrace{\frac{-NRT \log \left( \frac{V - bN}{N} \right) - \frac{aN^2}{V} + Nf(T)}{T}}^{F(T;V)} \right) = \overbrace{cNRT - \frac{aN^2}{V}}^{U(T;V)} \quad (\text{C.58})$$

である。微分を行って整理すると、途中で  $V$  がなくなるので偏微分は常微分になり、常微

分方程式  $\frac{d}{dT} \left( \frac{f(T)}{T} \right) = -\frac{cR}{T}$  となる。これを解くと解は  $f(T) = -cRT \log T + CT$

となり、

$$\begin{aligned} F[T; V] &= -NRT \log \left( \frac{V - bN}{N} \right) - \frac{aN^2}{V} - cNRT \log T + CNT \\ &= -NRT \log \left( T^c \frac{V - bN}{N} \right) - \frac{aN^2}{V} + CNT \end{aligned} \quad (\text{C.59})$$

となる。積分定数  $C$  は最後まで決まらないが、理想気体の場合にあわせて  $C = cR - s_0$  と選んでおけば、

$$F[T; V] = cNRT - \frac{aN^2}{V} - NRT \log \left( T^c \frac{V - bN}{N} \right) - Ns_0T \quad (\text{C.60})$$

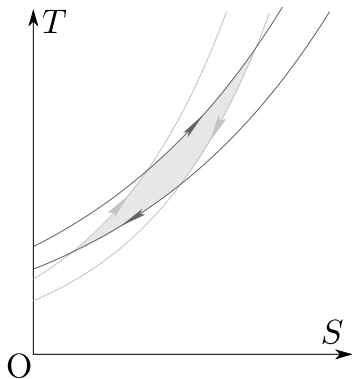
となる。

★【演習問題 8-4】の解答…………… (問題は p172、ヒントは p258)  
 $S$  を横軸にするので  $T =$  の形に書き直すと、

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{体積一定の操作中は } T = \left( \frac{N}{V} \right)^{1/c} \exp \left( \frac{1}{c} \left( \frac{S}{NR} - \frac{s_0}{R} \right) \right) \\ \text{圧力一定の操作中は } T = \left( \frac{P}{R} \right)^{1/(c+1)} \exp \left( \frac{1}{c+1} \left( \frac{S}{NR} - \frac{s_0}{R} \right) \right) \end{array} \right. \quad \text{が成り立つ。}$$

係数が違うが、どちらも指数関数となる。

グラフにすると以下のようになる (傾きが大きい方が体積一定の曲線)



★【演習問題 9-1】の解答…………… (問題は p194、ヒントは p258)

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV \quad (\text{C.61})$$

で、 $NC_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$  と Maxwell の関係式  $\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$  を代入すれば、

$$dS = \frac{NC_V}{T} dT + \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV \quad (\text{C.62})$$

となる。

★【演習問題 9-2】の解答…………… (問題は p194、ヒントは p258)

微分する前に、 $\log$  を分けて、

$$S[U, V] = cNR \left( \log U + \frac{1}{c} \log V - \log \left( cN^{1+(1/c)} R \right) \right) + Ns_0 \quad (\text{C.63})$$

としておく。微分すると、

$$\left( \frac{\partial S[U, V]}{\partial U} \right)_V = \frac{cNR}{U} \quad (\text{C.64})$$

$$\left( \frac{\partial S[U, V]}{\partial V} \right)_U = \frac{NR}{V} \quad (\text{C.65})$$

となる。 $U = cNRT$  と  $PV = NRT$  を使うと、 $\left( \frac{\partial S[U, V]}{\partial U} \right)_V = \frac{1}{T}$ ,  $\left( \frac{\partial S[U, V]}{\partial V} \right)_U = \frac{P}{T}$

となる。

★【演習問題 9-3】の解答…………… (問題は p194、ヒントは p258)

$$-P = \left( \frac{\partial U[S, V, N]}{\partial V} \right)_{S, N} = - \frac{N^{1+(1/c)} R}{V^{(1/c)+1}} \exp \left( \frac{S - Ns_0}{cNR} \right) \quad (\text{C.66})$$

$$T = \left( \frac{\partial U[S, V, N]}{\partial S} \right)_{V, N} = \frac{N^{(1/c)} R}{V^{(1/c)}} \exp \left( \frac{S - Ns_0}{cNR} \right) \quad (\text{C.67})$$

辺々割り算して、

$$-\frac{P}{T} = -\frac{NR}{V} \quad (\text{C.68})$$

となって  $PV = NRT$  が出てくる。

★【演習問題 10-1】の解答…………… (問題は p209、ヒントは p258)

ヒントの計算により、

$$\left( \frac{\partial H[T, P; N]}{\partial P} \right)_{T, N} = \left( \frac{\partial S(T, P; N)}{\partial P} \right)_{T, N} + V(T, P; N) \quad (\text{C.69})$$

という式が作られる。Maxwell の関係式  $\xrightarrow{\text{p207}} \left( \frac{\partial S(T, P; N)}{\partial P} \right)_{T, N} = - \left( \frac{\partial V(T, P; N)}{\partial T} \right)_{P, N}$

を使って、

$$\left( \frac{\partial H[T, P; N]}{\partial P} \right)_{T, N} = - \left( \frac{\partial V(T, P; N)}{\partial T} \right)_{P, N} + V(T, P; N) = -T^2 \left( \frac{\partial \left( \frac{V(T, P; N)}{T} \right)}{\partial T} \right)_{P, N} \quad (\text{C.70})$$

★【演習問題 10-2】の解答…………… (問題は p210、ヒントは p259)

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP \quad (\text{C.71})$$

で、 $NC_P = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P$  と Maxwell の関係式  $\left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = -h \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$  を代入すれば、

$$dS = \frac{NC_P}{T} dT - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP \quad (\text{C.72})$$

となる。

★【演習問題 10-3】の解答…………… (問題は p210)

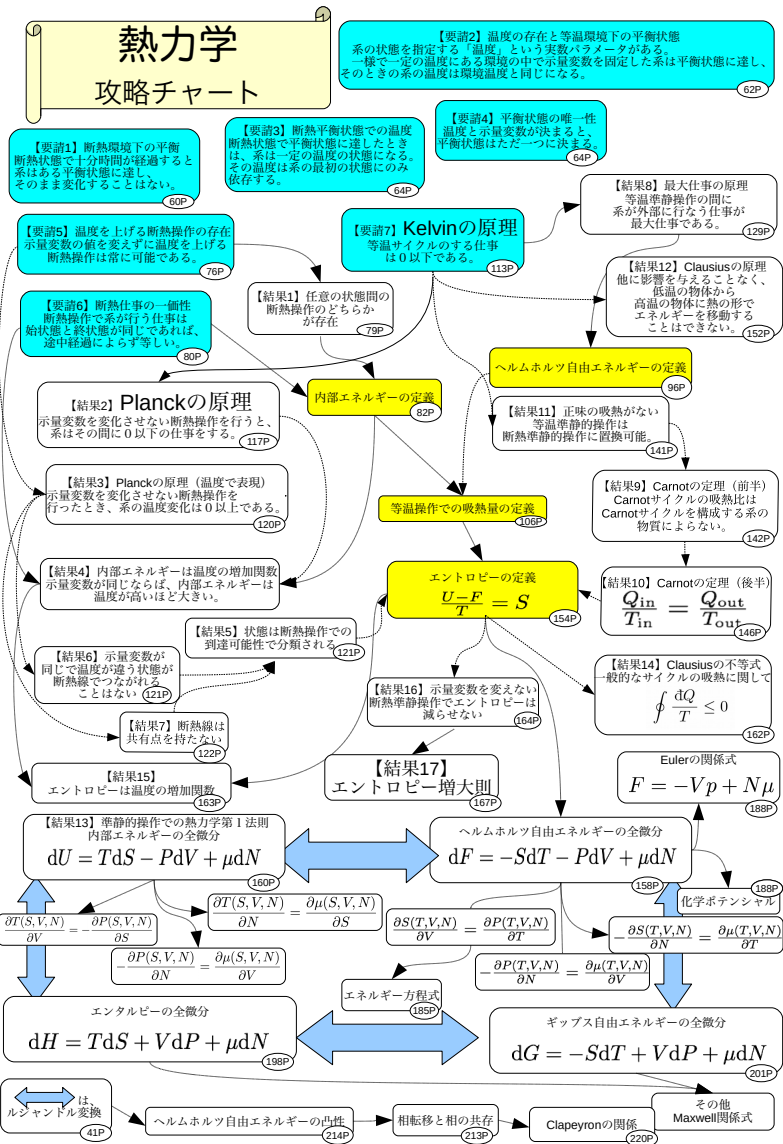
$$(1) \quad \left( \frac{\partial H(T, P)}{\partial P} \right)_T = \left( \frac{\partial H(P; S)}{\partial P} \right)_S + \left( \frac{\partial H[P; S]}{\partial S} \right)_P \left( \frac{\partial S(T, P)}{\partial P} \right)_T$$

$$(2) \quad (1) \text{ の答えに、} \left( \frac{\partial H[P; S]}{\partial P} \right)_S = V \text{ と } \left( \frac{\partial H(P; S)}{\partial S} \right)_P = T \text{ を使い、さらに}$$

Maxwell の関係式から  $-\left( \frac{\partial S(T, P)}{\partial P} \right)_T = \left( \frac{\partial V(T, P)}{\partial T} \right)_P$  であることを使  
うと、

$$V - T \left( \frac{\partial V(T, P)}{\partial T} \right)_P = 0$$

であれば右辺が 0 になることがわかる。



# 索引

- additive(相加的), 52
- adiabatic operation(断熱操作), 56
- Carnot(カルノー), 133
- Carnot サイクル, 133
- Carnot の定理, 138
- Clausius (クラウジウス), 149
- Clausius の原理, 149
- Clausius の不等式, 162
- conjugate variables(共役な変数), 174
- control variable(制御変数), 36
- enthalpy(エンタルピー), 196
- entropy(エントロピー), 154
- equilibrium state(平衡状態), 60
- Euler の関係式, 55
- extensive variable(示量変数), 52
- Gibbs-Duhem equation(Gibbs-Duhem の式), 189
- Gibbs-Helmholtz の式, 159, 203
- Gibbs 自由エネルギー, 201
- heat bath(熱浴), 56
- Helmholtz (ヘルムホルツ), 5
- Helmholtz 自由エネルギー, 93
- intensive variable(示強変数), 52
- irreversible(不可逆), 77
- isothermal operation(等温操作), 56
- Jacobian(ヤコビアン), 237
- Kelvin (ケルビン), 110
- Kelvin の原理, 110
- Legendre (ルジャンドル), 16
- Legendre 変換, 40
- Maxwell の関係式, 183
- Maxwell の等面積則, 217
- Pfaff 形式, 228
- phase(相), 213
- phase transition(相転移), 213
- Planck の原理, 115
- Poisson の関係式, 85
- postulate(要請), 60
- quasistatic(準静的), 65
- reversible(可逆), 77
- thermal efficiency(熱効率), 137
- van der Waals(ファンデルワールス),



- 85
- van der Waals の状態方程式, 85
- エネルギー方程式, 184
- エンタルピー (enthalpy), 196
- エントロピー (entropy), 154
- エントロピー増大の法則, 167
- オイラー (Euler) の関係式, 55
- 可逆 (reversible), 77
- 仮想仕事の原理, 25
- カルノー (Carnot), 133
- カルノー (Carnot) サイクル, 133
- カルノー (Carnot) の定理, 138
- 完全な熱力学関数, 174
- ギブス (Gibbs) 自由エネルギー, 201
- Gibbs-Duhem の式 (Gibbs-Duhem equation), 189
- ギブス-ヘルムホルツ (Gibbs-Helmholtz) の式, 159, 203
- 共役な変数 (conjugate variables), 174
- クラウジウス (Clausius), 149
- クラウジウス (Clausius) の原理, 149
- クラウジウス (Clausius) の不等式, 162
- 経験温度, 147
- ケルビン (Kelvin), 110
- ケルビン (Kelvin) の原理, 110
- 最大吸熱, 103
- 最大仕事, 91
- 示強変数 (intensive variable), 52
- 準静的 (quasistatic), 65
- 示量変数 (extensive variable), 52
- 制御変数 (control variable), 36
- 積分因子, 231
- 積分可能条件, 229
- 積分分母, 231
- 潜熱, 215
- 相 (phase), 213
- 相加的 (additive), 52
- 相転移 (phase transition), 213
- 断熱仕事, 80
- 断熱操作 (adiabatic operation), 56
- 定積熱容量, 86
- 定積比熱, 87
- 停留, 25
- 等温操作 (isothermal operation), 56
- 凸関数, 45
- 熱効率 (thermal efficiency), 137
- 熱浴 (heat bath), 56
- 熱力学第一法則, 105
- 熱力学第二法則, 115
- 熱力学的温度, 147
- パフ (Pfaff) 形式, 228
- 比熱比, 85
- ファンデルワールス (van der Waals), 85
- ファンデルワールス (van der Waals) の状態方程式, 85
- 不可逆 (irreversible), 77
- プランク (Planck) の原理, 115
- 平衡状態 (equilibrium state), 60
- ヘルムホルツ (Helmholtz), 5
- ヘルムホルツ (Helmholtz) 自由エネルギー, 93
- 変分原理, 26
- ポアッソン (Poisson) の関係式, 85
- マックスウェル (Maxwell) の関係式, 183

マックスウェル (Maxwell) の等面積  
則, 217

ヤコビアン (Jacobian), 237

要請 (postulate), 60

理想気体, 82

ルジャンドル (Legendre), 16

ルジャンドル (Legendre) 変換, 40