

熱力学 II (金川哲也) 講義資料 [3] (2014/10/24)

本資料は 10 月 31 日の次回講義でも用いる。

[第 1 回 (前回) 小テスト]⁶⁶ 平均点は 4.9 点, 標準偏差が 3.7 であった. 受験者 75 名のうち, 10 点が 8 名, 9 点が 12 名, 0 点が 14 名であった. 熱力学 I の低得点者の多くが高得点をとっていた点が特長といえる.

[第 2 回 (今回) 小テスト] 次回の講義時に返却する.

[第 3 回 (次回) 小テスト] これまで通り, 出発点 (既知) と到達点 (未知) が明確にわかる形で出題する. 10 分程度で回答可能なように, 導出済の熱力学の諸関係式や, 証明済の数学公式は問題文中に与えるので, 煩雑な公式を記憶する必要はない (むしろ, 導出し, 理解せよ). この方針は中間試験まで変更しない.

[中間試験 (11 月 14 日)] 用語の意味を説明する問題は出題しない. 知識 (公式や法則を含む) だけで回答可能な問題も出題しない. 公式の暗記を要する問題も出題しない⁶⁷. 重箱の隅の知識は問わない. 第 2 回小テストのような形で出題するので, 必要事項は問題文に与えるから, 諸君は, 知識を増やす必要はない⁶⁸. 試験範囲は講義資料を逸脱しない. したがって, 暗記に頼った学習をしている者に, 得点の可能性はありえない⁶⁹.

[中間試験までの予定] 4 つの熱力学ポテンシャル U, F, H, G をとおして, p, V, T, S を与える式 (56)–(59) を導くことが一つの山場であり, 最低限揃えねばならない道具でもあった. 残り 3 回の講義では, これを駆使して, トピックスごとに議論を展開するため, 進度にはさほど拘らない. つぎの事項を講述する: Maxwell の関係式⁷⁰, 熱力学の一般関係式 (Joule の実験とエネルギーの方程式, 理想気体に限らない Mayer の関係式, Joule–Thomson 係数)⁷¹, 熱平衡の条件と自由エネルギーの物理的意味, 理想気体中の音の伝播⁷².

⁶⁶ 小テストの得点の不足をレポートなどで補うことはありえない. その理由は初回講義で詳述した成績評価方針から自明である.

⁶⁷ これらは, “熱力学第 0 法則を説明せよ”, “熱力学第 1 法則を書き下せ”, “比熱の定義式を書け”, “Clausius 積分は不可逆過程においてどうなるか”, などの出題形式をとらないことを意味する.

⁶⁸ 知識の背景を理解して行くことは強く要求する.

⁶⁹ 確固たる記述力だけを評価するので, 講義資料を読み流したり, 上辺だけの知識を記憶するような学習では, 1 点も取れないだろう. しかしながら, 理解型学習を好む者にとっては, これ以上に簡単な試験はない問題を出題する (工学システム学類が基礎に置くのは, 数学と物理学であるので, 諸君のほぼ全ては知識型学習を嫌うと理解している). all or nothing である.

⁷⁰ 本資料で述べるように, 最重要事項である. その利便性と強力性は, 本日以降, 実証される.

⁷¹ これらは, 熱力学 I においては, 理想気体を出発点として議論した. 以後, 熱容量や Joule–Thomson 効果などといった, 理想気体の熱力学の諸関係式の一般化を行う意味で, これらを “一般関係式 (general relation)” とよぶ.

⁷² 初回講義アンケートの結果, 音に興味を示す回答が相当数であったことから, 取り上げることとした. 音速 (speed of sound) $a \equiv \sqrt{(\partial p / \partial \rho)_S}$ は, 状態変数のひとつである. 理想気体ならば, $a = \sqrt{\kappa RT}$ と書けることを示す.

[前回までのまとめ] 熱力学恒等式の議論を行って, 4 つの熱力学ポテンシャル⁷³ の偏微分操作をとおして, 4 つの独立変数を与える 8 つの式を導いた:

$$T = \left(\frac{\partial U(S, V)}{\partial S} \right)_V = \left(\frac{\partial H(S, p)}{\partial S} \right)_p \quad (56)$$

$$p = - \left(\frac{\partial U(S, V)}{\partial V} \right)_S = \left(\frac{\partial F(V, T)}{\partial V} \right)_T \quad (57)$$

$$V = \left(\frac{\partial H(S, p)}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial G(p, T)}{\partial p} \right)_T \quad (58)$$

$$S = - \left(\frac{\partial F(V, T)}{\partial T} \right)_V = - \left(\frac{\partial G(p, T)}{\partial T} \right)_p \quad (59)$$

独立な状態変数は 2 つであることは経験則である. 熱力学は, この仮定のもとで発展してきた. 熱力学ポテンシャルの独立変数は, 式 (56)–(59) 左辺の圧力 p , 温度 T , 体積 V , エントロピー S から選ぶ⁷⁴. 熱力学の仮定にしたがって, この 4 つから, 独立変数として 2 つを任意に選ぶのだが, 4 通りの特殊な選び方 (S, V), (T, V), (S, p), (T, p) に対して, それに応じた熱力学ポテンシャルが唯 1 つに対応する:

$$U(S, V) \quad (60)$$

$$F(T, V) = U - TS \quad (61)$$

$$H(S, p) = U + pV \quad (62)$$

$$G(T, p) = H - TS (= F + pV) \quad (63)$$

これ以外の選び方では, 熱力学ポテンシャルは対応しない. したがって, 熱力学ポテンシャルとは, 熱力学の状態変数のきわめて特殊な場合なのである.

[独立変数への注意] 式 (56)–(59) において, 1 つの独立変数 (左辺) を与える式 (熱力学ポテンシャルの偏導関数) が 2 通りあること (右辺) に注意すべきである. たとえば, 温度 (56) の場合

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

と

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

では, 温度の独立変数が異なるが⁷⁵, 温度という物理的意味に変化はない. さらに, 温度の独立変数の選び方は

⁷³ 熱力学ポテンシャルの全ては, もちろん状態変数であって, さらに, 示量変数である.

⁷⁴ もし, これら 4 つの状態変数が決まったならば, それは, 極めて有益な情報といえる. なぜならば, pV 線図が仕事を, TS 線図が熱を, それぞれ教えてくれるからである. なお, 状態変数と独立変数を混同・同一視してはならない.

⁷⁵ 引数 (カッコの中の記号) を確認せよ.

これ以外であっても許されるが $[T(p, V)$ など], 温度を熱力学ポテンシャルから計算するならば, 式 (56) 以外にありえない。

独立変数であるにもかかわらず独立変数を有する点⁷⁶を, すぐに受け入れられる方が不自然である。熱力学では, 独立変数も従属変数も, とともに状態変数であることに注意を要する⁷⁷。

[熱力学ポテンシャルは特殊例に過ぎない] 式 (56)–(59) の左辺で, 独立変数を明記しなかった理由を述べる。たとえば, エンタルピーは, 式 (56)(58) より, $H(S, p)$ とかける。しかしながら, これ以外にも $H(V, T)$ や $H(p, V)$ など独立変数には無数の選び方がある。熱力学の2つの独立な状態変数の選び方が任意⁷⁸であることを考えれば, 当然のことである。それでいて, “エンタルピー”という物理的意味は変化しない。唯一, (S, p) として働くときに限って, エンタルピー H が, 熱力学ポテンシャルとしても働いてくれる“特殊な場合”があるのである。内部エネルギー U , Helmholtz の自由エネルギー F , エンタルピー H , Gibbs の自由エネルギー G が⁷⁹, つねに熱力学ポテンシャルであると勘違いしてはならない⁸⁰。したがって, 数式表現するならば,

熱力学的状態変数 \supset 熱力学ポテンシャル

とかける。以後の議論で混乱せぬよう, 独立変数が何かに常に注意を払わねばならない⁸¹。

混乱を避けるためには, その都度, 何が独立で何が従属かを注意深く観察するしかない。体積を一定に保つ実験もあれば(鉄の加熱), 圧力を一定に保つ場合もある(室内空調)。それにもかかわらず, 一般的表現を目指しているのだから, 独立変数が目まぐるしく移り変わるのは自然なことである。

[状態方程式と熱力学ポテンシャルの注意] たとえ, 式 (63) のように, $G(T, p)$ と与えられて, その上で T と p

⁷⁶ 用語よりも, 数学的および物理学的意味に注視することが望ましい。用語に捉われすぎると, 混乱を招きかねない。

⁷⁷ 10月10日の講義冒頭で述べた(板書)ように, 熱力学の場合, 古典力学[時間 t と空間座標 $\mathbf{x} = (x, y, z)$ を独立変数として, 変位・速度・加速度などの運動学(kinematics)的情報, および, 圧力・密度・温度などの熱力学(thermodynamics)的情報を従属変数(未知関数)とする理論体系]とは異なる。力学(mechanics)と運動学(kinematics)は異なる: 運動学は, 熱力学的情報を対象とせず, 速度から得られる情報だけを議論するものである。なお, 静力学(statics)と動力学(dynamics)という分類とも異なる。

⁷⁸ 前回も注意したが, 体積 V と密度 ρ という選び方では, 独立変数にはなりえない。

⁷⁹ Gibbs の自由エネルギーの定義 $H - TS$ に即して, これを, 自由エンタルピーとよぶことがある。これに対応して, Helmholtz の自由エネルギーを, 単に, 自由エネルギーとよぶことがある。

⁸⁰ 初学者は, 勘違いするのが普通であるので, 十分に時間を掛けて一つ一つ整理するしかない。

⁸¹ 逆にいえば, 独立変数にさえ注意を払うことができているれば, 実は, この単元で学ぶ事項は極めて少ないといってもよい。実際に, 熱力学 II の前半の内容は, 数頁で済ませる成書も多いのだが, 真に理解するためには, 相当量の学習が必要である。

に具体値を代入したからといって, まだ, G の値や関数形を求めることはできない⁸²。現時点では, 状態方程式の具体形(すなわち, 関数形)が与えられていない(わかっていない)からである。逆にいえば, 状態方程式(対象に応じた“モデル”)さえわかれば, 全てが計算できるのである。

状態方程式を振り返ろう。理想気体を仮定せずとも

$$p = f(V, T) \quad (64)$$

あるいは⁸³,

$$g(p, V, T) = 0 \quad (65)$$

のように与えられる⁸⁴。この f や g の関数形がわからない限り, 状態変数を計算することはできない。いいかえれば, 関数 f や g こそが状態方程式なのである⁸⁵。

理想気体ならば, f は, 熱力学 I で学んだように

$$p = f(V, T) \equiv mRT/V \quad (66)$$

と与えられる(m は系の質量, R は気体定数)。すなわち, 温度に対して比例し, 体積に対して反比例にあり, その比例定数が mR と認識すればよい⁸⁶。すなわち, 任意の固体や液体あるいは実在気体に対しても, f や g の関数形がわかればよいのだが, 本講義では, そこに踏み込むことはせずに, 対象を制限しない一般論を引き続き展開する。以後の議論でも, 理想気体に限らない一般関係式を導く(すなわち, 状態方程式の関数形は使わない)が, 適宜, 理想気体を例示して, 具体的理解をも促す。その結果, 理想気体に対して学んだ, Joule の実験や Mayer の関係式などが, 対象を制限せずに拡張されることとなる。むしろ, これまでの成果は理想気体にしか適用できないという意味において, これらを否定的に解釈することを動機として, 理想気体の仮定を取り払った一般関係式を導いた後に, そこから, 理想気体への帰結をも議論する。これが, 以降の講義の主題といえる。

⁸² G 以外の状態変数の場合も, 同様である。

⁸³ 式 (65) を訳するならば, “3つの独立変数の間に関数関係はない”, あるいは, “3つの変数は独立ではない”といえるだろう。式 (65) のような状態方程式の表現を, 陰関数表記(implicit function representation)という。状態方程式 $g = 0$ を独立変数 p について解いたものが f である。もちろん, 独立変数 V や T について解くことも可能だが, その場合は, f ではない別の陽関数(explicit function)が対応する。 f ではなく, g に頼るのならば, 3変数関数の微積分法を駆使する必要がある。(基礎)関数と変数の差異を復習せよ。

⁸⁴ 何度も繰り返すが, 状態方程式 (64) において, 独立変数が V と T でなければならぬ必然性は, どこにもない。

⁸⁵ これを強調すべく, $p = p(V, T)$ ではなく, あえて, $p = f(V, T)$ と書いたのである(右辺に注目せよ)。どちらの表現も, 数学的に正しいことはいうまでもない。しかしながら, 本節の議論を鑑みると, 後者の方が物理的に明瞭な表現を与えるといえるだろう。

⁸⁶ こう例えると, mR とは, Hooke 則に基づく線形バネのばね定数あるいは線形弾性体の Young 率や, Newton 流体(応力とひずみ速度が線形関係)の粘性係数や, Fourier の熱伝導則の熱伝導係数(熱伝導率)などに類似していることに気づくだろう。

[Maxwell の関係式 (全微分の準備)]

前回の演習問題 2 で復習したように、微分⁸⁷

$$P(x, y)dx + Q(x, y)dy \quad (67)$$

が、全微分 (完全微分) で表されるための必要十分条件は

$$\left(\frac{\partial P}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial Q}{\partial x}\right)_y \quad (68)$$

であった⁸⁸. これを 4 つの熱力学恒等式⁸⁹

$$dU(S, T) = T(S, T)dS - p(S, T)dV \quad (69)$$

$$dF(V, T) = -p(V, T)dV - S(V, T)dT \quad (70)$$

$$dH(S, p) = T(S, p)dS + V(S, p)dp \quad (71)$$

$$dG(p, T) = V(p, T)dp - S(p, T)dT \quad (72)$$

に適用する. 熱力学恒等式は、完全微分方程式である (確かめよ)⁹⁰. したがって、式 (69)–(72) のおのおのに対して、条件 (68) が満たされねばならない. 突拍子であると感じるかもしれないが、実は、全微分を仮定したときに、すでに、同値であったのである. これが満足されることなしに、これまでの議論は成立しない. 破綻する. その意味で、極めて自然な数学的拘束である⁹¹.

[Maxwell の関係式 (導出)] 本講義で最重要といえるので、中間試験で出題する⁹². 4 つの熱力学恒等式 (69)–(72) のそれぞれに対して、条件 (68) を使う. すると、それぞれ

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \quad (73)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \quad (74)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \quad (75)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \quad (76)$$

が導かれる⁹³. これを Maxwell の関係式とよぶ⁹⁴.

⁸⁷ 本当に、式 (67) は微小量であるのか. これを、有限 (finite) と微小 (無限小; infinitesimal) の観点から確認せよ.

⁸⁸ dx を微分 (differential) とよぶ. 全微分 (完全微分) とは、微分のうちの特殊な場合といえる (第 1 回講義資料にこれに関する誤植があった).

⁸⁹ 左辺を、微分ではなくて、全微分とみなしたことに注意せよ.

⁹⁰ 式 (69)–(72) において、あえて独立変数を明示した理由を考えよ (重要). なぜ、この選び方でなければならないのか. 確かめよ (最重要).

⁹¹ 数学的拘束という、素直に受け入れがたいかもしれない. 物理的に同値あるいは等価と受け入れるべきである.

⁹² このような複雑な数式を暗記する必要はない. 問題文に与えるので、得点にもつながらない. ただし、導けるようにしておく. 意味を理解しておく. 使いこなせるようにしておく.

⁹³ (基礎) なぜ、4 本導かれるのか. 考察せよ.

⁹⁴ 別の導出法を挙げる: 式 (56) を V で、式 (57) を S で、それぞれ偏微分して、2 変数関数の偏導関数が連続ならば、微分の順序は問題とならない性質 [特異点 (singular point) を除く] を使うと、式 (73) をうる. ただし、この方法では、偏微分するという発

新しい数式が得られたならば、やはり、数式を良く眺めて、式の構造を観察し、そのうえで物理的意味を理解することが重要である. 先週の式 (56)–(59) は、熱力学ポテンシャル U, F, H, G の偏微分操作から、独立変数 T, p, V, S を導くものであった. 一方、式 (73)–(76) は、これら独立変数の間の関係を教えてくれている. どこにも熱力学ポテンシャルは含まれておらず、圧力 p 、温度 T 、体積 V 、エントロピー S からなる. これら 4 つの状態変数が決まったならば、 pV 線図が仕事を、 TS 線図が熱を、それぞれ教えてくれる⁹⁵意味において、極めて有効といえる.

従属変数 (未知変数) は、 T, p, V, S の 4 つであり、式の数は 4 本である. このように、未知数の数と方程式の本数が一致するとき、その連立微分方程式 (微分方程式系) は (数学的に) 閉じているという (closed set/system). 微分方程式が閉じていないならば、その解を求めることは不可能である⁹⁶. 式 (73)–(76)⁹⁷は、1 階の 4 連立線形偏微分方程式⁹⁸である.

想 (アイディア) が必要となる. 金川個人は、この発想に必然性を感じないため、数学的拘束という自然なものに頼った. 単なる好みの問題であって、正しい数式を、論理的に矛盾なく導くことができるならば、導き方は問題ではない. なお、Jacobian (Jacobi 行列式) を用いると、式 (73)–(76) をつぎのように書くこともできる (確かめよ):

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(p, V)} = 1$$

⁹⁵ この意味で、自由エネルギー F, G や内部エネルギー U よりもわかりやすく、かつ、強力といえる. 状態変数から一歩進んで、仕事と熱を求めることこそが、熱力学の究極の目的といえるからである.

⁹⁶ たとえ閉じていても、手計算で解が求まるとは限らない. 非線形微分方程式の場合、多くの場合、数値解法に頼ることとなる (計算力学; computational mechanics). 古典力学を例示するならば、たとえば、Newton 流体の運動を Newton の運動の第二法則 (Newton's second law of motion) に基づいて記述する、Navier–Stokes 方程式系 (2 階の連立非線形偏微分方程式) の厳密解 (exact/analytical solution) は、未だ発見されていない. しかしながら、数値的研究 (numerical/computational study) の目覚ましい発展によって、多くの近似解 (approximate solution) が得られているし、その基礎を築いた摂動法 (perturbation method) とよばれる近似解法による解も [とくに振動や波動など非線形性の弱い現象 (weakly nonlinear phenomena) に対して] 山積されている.

⁹⁷ これに類するものに、複素関数論の Cauchy–Riemann 方程式や、2 次元非圧縮渦なし流れの流れ関数と速度ポテンシャルを定める式などが挙げられる. とともに、2 連立の 1 階線形偏微分方程式である (確かめよ).

⁹⁸ 工学や物理学にあらわれる全ての現象は、偏微分方程式 (partial differential equation) によって記述されるといっても過言ではないだろう. 代表的な線形偏微分方程式の呼称が、拡散 (熱伝導) 方程式や波動方程式といった、数学用語ではなく、物理現象に起源することがその一つの証拠といえる. 実際に、工学の問題は、たいてい、偏微分方程式を解くことに帰着する. 実現象として、空間 1 次元の定常問題 (これが常微分方程式となることを確かめよ) などは存在しえない. その意味で、偏微分方程式の解法に習熟することは極めて重要である. 微分方程式は、線形方程式 (従属変数やその導関数の 2 次以上の項を含まないもの) と非線形方程式 (線形方程式以外のもの) に分類されるが、まず、解析的に解が求まる前者の解法に習熟することが重要といえる (後者は数値解析に頼ることが有効である). 数値解析や計算力学の分野では、拡散方程式 (diffusion equation)、波動方程式 (wave equation)、Laplace 方程式を、それぞれ、放物型 (parabolic)、双曲型 (hyperbolic)、楕円型 (elliptic) とよぶ [2 次曲線 (quadratic curve) とのアナロジー (analogy)] ことを付記する.

[Maxwell の関係式 (物理的意味と使い方)] 式 (73)–(76) はどのような場面で役立つのか. この問いに答えるべく, 再度, よく眺める. 測りにくいエントロピー S は, 左辺にも右辺にも含まれているが, 注意深く観察すると, 左辺の S は断熱変化⁹⁹を明示する役割を果たしている [式 (73)(75) の左辺]. その一方で, 右辺では, エントロピー自身を偏微分すること¹⁰⁰, もしくは, エントロピーに対する変化率¹⁰¹を意味する. 以上より, 右辺側を測定して左辺側を知る道具としては, 有用性は期待できなさそうである.

左辺を眺めよう. 式 (74) と (76) の左辺は, 比較的計測しやすい圧力 p , 温度 T , 体積 V で構成されている. この意味において, 左辺を計測して右辺を導く道具 (測りにくい状態変数であるエントロピーを計算する強力な道具) としては, 有用であることが期待される¹⁰².

この他, 以下の応用例で示すように, 種々の一般関係式に現れるエントロピーの偏導関数を Maxwell の関係式 (73)–(76) の左辺で置き換えて, 計測しやすい量だけで表現する操作において, 強力な道具となる. 繰り返すが, 難しい状態変数を求める困難は, 避けるのが得策なのである. 2 変数がわかれば全てがわかるからである.

[[応用] いくつかの一般関係式と理想気体への帰結]

前回出題の演習問題 3–7 において, 熱力学ポテンシャルから導かれる諸関係式 (56)–(59) を用いて, いくつかの公式 (47)–(51) を導出した. 式 (47)–(51) の形のままで, これらの物理的意味は, 決して見通しのよいものではなかったといえる. 最大の理由は, わかりにくいエントロピー (の偏導関数) を含むことによる.

エントロピーを消去すべく, 今回導いた, Maxwell の関係式 (73)–(76) を式 (47)–(51) に代入する. すると, 断然と見通しがよくなる. これを実感すべく, いくつかの例を取り上げる. その次に, ある特殊な場合としての理想気体への帰結をも確かめる. すなわち, 理想気体の状態方程式を代入して, 熱力学 I においては, 理想気体に対する特殊な例として学んだ, Joule の法則 (実験), Mayer の関係式, Joule–Thomson 効果 (係数) などが, 実験結果からではなく, 一般関係式から導かれる.

⁹⁹ エントロピーを固定した偏導関数を意味するのだから, 断熱変化 (adiabatic change/process) といえる.

¹⁰⁰ 式 (74) 右辺では, つぎの量を教えてくれる: “体積がわずかに変化したときにエントロピーがどれだけ変化するのか”. この量を測ることは難しそうと予想される.

¹⁰¹ 式 (75) 右辺では, つぎの量を教えてくれる: “エントロピーがわずかに変化したときに体積がどれだけ変化するのか”. この量を測ることも難しそうと予想される.

¹⁰² 理想気体の状態方程式を例示して, 確かめよ. 理想気体の場合を思い起こしても, 圧力・体積・エントロピーによる表現を作るためには煩雑な計算を要したが (10 月 3 日出題の演習問題 2), 圧力・体積・温度の関係は, Boyle–Charles の法則そのものといえ, かつ, 数学的に扱いやすい. なお, 本脚注は, いうまでもなく, 以後の議論を理想気体に限定するものではない.

[[例 1] Joule の法則 (理想気体に限らない)] 前回の演習問題 5 で導いた式 (48) から出発する (再導出せよ):¹⁰³

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p \quad (77)$$

これの右辺第一項に, Maxwell の関係式 (74) を代入すると

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \quad (78)$$

をうる. これはエネルギーの方程式とよばれる¹⁰⁴. その由来はつぎのとおりである: 式 (78) の右辺第 1 項 (定積下での温度 T の偏導関数) は, 状態方程式 $p = f(V, T)$ の関数形 f がわかっているならば, 計算できる. 右辺を体積 V で積分することもたやすい. したがって, 式 (78) は, 内部エネルギー U を与える役割を果たす.

なぜ, 式 (74) を代入するのか. 代入せねばならないのだろうか. 疑問を持つべきである. エントロピーは扱いづらい. 見通しをよくしたい. 扱いやすい状態変数に変換できないか. 変換するためにはどうすべきか. 手持ちの道具には何があるか, 使えるか, などという論理的思考こそが, 代入すべきだという発想をうむのである. ここまでは, 系には, 何ら制限を課していない¹⁰⁵.

[Joule の法則 (ここから理想気体に限る)] ここで, ようやく, 理想気体の状態方程式 (66) にしたがって, 式 (78) 右辺第一項の偏導関数を計算すると,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = p \quad (79)$$

であるがゆえに (確かめよ),

$$\left(\frac{\partial U(V, T)}{\partial V}\right)_T = 0 \implies U = F(T) \quad (80)$$

をうる¹⁰⁶. これを, 単なる積分計算と思わずに, 1 階偏微分方程式の一般解を求めたと理解すべきである¹⁰⁷.

これは, Joule の法則, すなわち, “理想気体の内部エネルギーは温度だけの関数”そのものである. Joule の実験結果とは独立に, 手計算だけで, Joule の法則が得

¹⁰³ 導出の要点 (重要. 必ず理解のこと): 準静的かつ可逆的な過程に対する熱力学第一法則 $dU = TdS - pdV$ を眺める. これは熱力学恒等式とは限らない. 任意性がある. この時点では, U の独立変数を (S, V) とみなすとは限らないからである. 題意より, U の (V, T) 依存性の議論が求められているので, 独立変数を (V, T) とみなす. すると, この場合, $U(V, T)$ は熱力学ポテンシャルでもなければ, 上式は熱力学恒等式でもないことがわかる (ていねいに確かめて理解せよ). さて, 第一法則を $dV (\neq 0)$ でわろう. すると, 左辺は, $(\partial U(V, T)/\partial V)_T$ となる (確かめよ). このとき, V は動くけれども, T は自然と固定される (理由がわかるだろうか. 解析学を復習せよ).

¹⁰⁴ 用語を覚えて勉強した気になっても無駄である. 導き方を理解し, 物理的意味を知り, 使い方を習得した結果, 自然と覚えてしまうのである.

¹⁰⁵ 厳密にいうと, 熱力学の過程が準静的かつ可逆的に起こることは, 常に仮定している.

¹⁰⁶ (基礎) 関数形 F を明記しなかった. F を求めよ (履修済み).

¹⁰⁷ 1 階偏微分方程式の一般解は, 1 個の任意変数 (関数) を含む.

られたことは特筆すべきである。振り返ればわかるように、Maxwell の関係式の強力さの効用である。

[[例 2] Mayer の関係式 (理想気体に限らない)]¹⁰⁸ つぎに、すでにわれわれには馴染み深い、比熱に関する Mayer の関係式を取り上げる。前回出題の問題 6 より、定圧熱容量 $C_P(T, p)$ と定容熱容量 $C_V(T, V)$ をつぎのように表現することができた (再導出せよ)¹⁰⁹:

$$C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p, \quad C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad (81)$$

両熱容量の差をとる:

$$\begin{aligned} C_P - C_V &= T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \right] \\ &= T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \right] \\ &= T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \\ &= T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \geq 0 \quad (82) \end{aligned}$$

2 つ目の等号¹¹⁰ では、1 行目の右辺第一項を変形すべく、偏微分係数の 3 つ目の公式¹¹¹を適用した。4 つ目の等号では、Maxwell の関係式 (74) を用いた。エントロピーは測りにくい。不便である。可能ならば、消去したい。消去するための道具 (73)–(76) はすでに整っている。この意図で、扱いやすい、定積条件下での圧力の温度変化に書き換えたのである。結論 (82) の右辺は、一般に正値をとり¹¹²、それゆえ、熱力学の系に依存せず、定圧熱容量は定積熱容量よりも大きい。

¹⁰⁸ 厳密にいうと、両比熱の差を Mayer の関係式とよび、両モル比熱の差や両熱容量の差には呼称が与えられていない (ことが多い)。このような軽微な術語の差異に拘ることに意味はないので、本講義では、**全て、Mayer の関係式とよぶ**こととする (試験で出題する場合は、このような用語で問うのではなく、数式を明確に表現する日本語を用意する)。

¹⁰⁹ 導出の要点を振り返っておこう: (i) 熱容量の定義 $d'Q/dT$ から出発する; (ii) 第一法則を利用して、定圧熱容量をエンタルピーで、定容熱容量を内部エネルギーで、それぞれ書き改める; (iii) 偏導関数に関する 4 つ目の公式に頼る:

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

(iv) 熱力学ポテンシャル (56) より温度 T を持ち込む。

¹¹⁰ 2 つ目の等号に至る際に、いきなり、Maxwell の関係式と偏微分公式を利用してよい。この変形方法 (82) は、一案にすぎない。公式に頼らずに済む方法を板書で示す: そのとき、偏微分公式 (54)(55) も、同時に、自然と、導かれる。

¹¹¹ 変数 (x, y, z, t) に対する合成関数の微分法と類似させるとわかりやすい (暗記する必要はないが、一度は証明し、正しいことを納得し、運用できるようにせよ):

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

¹¹² これが正値であることを確かめよ。この項こそが、理想気体であろうところの気体定数に相当する、熱力学の系を特徴付けるものである。もちろん、熱力学の系は何であってよい (気体に限らない) ので、気体定数というべきではない。

[Mayer の関係式 (ここから理想気体に限る)] 熱力学 I で学んだように、理想気体の場合、 C_P と C_V の差は、気体定数という、考えている気体に固有の定数であった。

理想気体の場合は、式 (82) はどうなるか。既知の数式へと帰結するのか。これを確かめよう。理想気体の状態方程式 (66) をつかうと

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{mR}{V}, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{mR}{p} \quad (83)$$

となる。これを (82) に代入すると、すみやかに、

$$C_P - C_V = mR \quad (84)$$

をうる。一般的な Mayer の式から出発して、たしかに、われわれにとって既知の、理想気体の場合に帰結することが確認できた。

式 (82) の段階では、右辺は偏導関数であって、定数ではない。たとえ、状態変数 (p, V, T) がわかっている、それらを関係付ける式¹¹³が不明であれば、それ以上計算することはできない。式 (66) のように理想気体を例示して、関数形 $f(V, T)$ をも与えたのだから、右辺が定数となるのは、極めて自然なことである。

[[例 3] Joule–Thomson 係数] Joule–Thomson 効果とは、気体の断熱絞り (throttling) 膨張において、圧力の低下に伴う温度の変化をさす¹¹⁴。これは、等エンタルピー変化であった (復習せよ)。この圧力変化に伴う温度変化率を表す指標として、新しい状態変数 $\mu_{JT} \equiv (\partial T / \partial p)_H$ は¹¹⁵、Joule–Thomson 係数とよばれ、冷却 (cooling) や逆転温度 (inverse temperature) などの議論に役立つ。

先週の問題 7 の式 (51) を再掲する (再導出せよ)¹¹⁶:

$$\mu_{JT} \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = - \left[V + T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \right] / C_P \quad (85)$$

例 1, 2 と同様に、Maxwell の関係式 (76) を使う。繰り返すが、この動機は、エントロピーは測りづらい、可能ならば消したいからである。だからこそ、消去する:

$$\mu_{JT} = \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right] / C_P \quad (86)$$

¹¹³ これを状態方程式 (equation of state) という。状態変数の間の関数関係を与える式といえる。

¹¹⁴ 熱力学 I で学んだ Joule–Thomson の細孔管実験を復習せよ。すなわち、断熱材 (insulation) で作られた管 (tube) の中に、多孔質 (porous) で作った栓 (valve) をおく。細孔 (pore) をとおして気体を流すとき、内部エネルギーおよびエンタルピーの変化を考察せよ (等エンタルピー変化となることを確認せよ)。

¹¹⁵ 本係数の定義を覚える必要はない (出題するならば問題文に与える。重要でないという意味ではない)。変数の定義や用語を記憶することなど二の次であって、それよりも、形をみたときに物理的意味が説明できて、適切が変形ができねばならない。なお、本講義の後半で扱う化学ポテンシャルは、慣例にならって、記号 μ を使うが、これと μ_{JT} を混同してはならない。

¹¹⁶ 偏微分公式 (53)、熱容量の表式 (81)、エネルギー方程式 (94) を使うだけである。

冷却膨張条件および逆転温度に対する考察を与えておく。係数 μ_{JT} が正値をとるとき、すなわち、

$$\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p > \frac{1}{T} \quad (87)$$

が冷却条件となる(確かめよ)¹¹⁷。さらに、逆転温度 T_{inv} は、 $\mu_{JT} = 0$ を与える T であるのだから、

$$T_{inv} = V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p \quad (88)$$

となる(確かめよ)。逆転温度以下で実験を行うと、気体の温度は低下する。これを Joule-Thomson 効果という。

[いくつかの係数(状態変数)] これまで紹介しなかった状態変数に、以下のものがあげられる¹¹⁸。これらを用いて、既出の数式群を表現しなおしてみよ:

- 等温圧縮率 (isothermal compressibility):

$$\kappa_T \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (89)$$

- 等温体積弾性率 (isothermal bulk modulus):

$$k_T \equiv -V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{\kappa_T} \quad (90)$$

- 体膨張率 (coefficient of thermal expansion):

$$\alpha \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (91)$$

- 熱圧力係数 (thermal pressure coefficient):

$$\beta \equiv \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (92)$$

[10月31日実施の小テスト問題集] 諸記号の定義は、講義資料で述べたものと同じである¹¹⁹。

1. 本資料に掲載されている数式の全てを導け。ただし、式(60)–(65)(67), および、式番号が付されていない数式は出題対象外とする。
2. 状態方程式(64)と(65)が同値であることを証明せよ。すなわち、3変数 (x, y, z) に対して、

$$z = \Psi(x, y) \iff \varphi(x, y, z) = 0 \quad (93)$$

が成立することを、多変数関数の偏導関数の公式(52)–(55)を援用して証明すればよい¹²⁰。

¹¹⁷ 熱容量は、つねに正値をとることに注意せよ(確かめよ)。

¹¹⁸ 試験問題文に与えるので、名称や定義式の暗記は要求しないが(重要でないという意味ではない。一般常識であるので、覚えるに越したことはない)、式の形をみたときに、その物理的意味が説明できない者、適切な式変形および具体例への適用ができない者は、想定していない。覚えることを課さないのは、つぎの理由による: 状態変数は無数に定義可能である。その細部まで事細かに記憶させることに価値はないと考えるからである。理解を伴わない無機質な知識にも価値がないと確信するからである。

¹¹⁹ 11月7日実施予定の小テストに持ち越す可能性がある(その場合は、口頭で述べる)。回答にあたっては、講義資料に掲載の全ての数式と、偏微分係数に関する諸公式を、証明せずに既知のものとして使ってよい。

¹²⁰ 数学(多変数関数の微分法)の問題と同一視してよい。

3. (i) 前回出題の演習問題5で導いた

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T + V \quad (94)$$

から出発して、

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + V \quad (95)$$

を導け。さらに、これを用いて、理想気体のエンタルピーが温度のみに依存する1変数関数であることを証明せよ[式(78)に頼ることなく証明せよ]。

(ii) 問題(i)とは逆に、式(80)を出発点として、式(94)(95)に頼ることなく、理想気体のエンタルピーは温度のみに依存することを証明せよ。

4. 熱容量の場合[式(81)]と同様に、定圧比熱 c_P と定積比熱 c_V は、それぞれ、

$$c_P = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p, \quad c_V = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v \quad (96)$$

と与えられる(s は比エントロピー、 v は比容積)。これらを示せ。両比熱の差をとると、

$$c_P - c_V = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \quad (97)$$

となることも示せ。さらに、これに理想気体の状態方程式を代入して、Mayerの関係式をも導け:

$$c_P - c_V = R \quad (98)$$

5. 定圧熱容量 C_P と定容熱容量 C_V に関して¹²¹,

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial p} \right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p \quad (99)$$

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V \quad (100)$$

が成立する。これを示せ。さらに、

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = 0 \quad (101)$$

なる関係式が成立する系においては、状態方程式¹²²が(偏微分方程式の一般解が)

$$p(V, T) = f(V)T + g(V) \quad (102)$$

とかける(f と g はともに V のみに依存する任意変数)¹²³。これも示せ。

6. 理想気体の冷却条件および逆転温度を与える式を導け。それぞれ、式(87)と(88)を利用せよ。

¹²¹ 熱容量や比熱は状態変数である。定数であるのは、理想気体の場合である。勘違いする者が極めて多い。

¹²² 理想気体には限らない。

¹²³ (ヒント・基礎) n 階常微分方程式(ordinary differential equation of n -th order)の一般解(general solution)は n 個の任意定数(arbitrary constant)を含む。一方で、 n 階偏微分方程式の一般解は n 個の任意変数(関数)を含む(偏微分方程式の基礎事項だが、見落としがちである)。