第 4 章

断熱操作と内部エネルギー

断熱操作における仕事を考え、内部エネルギーを定義しよう。

4.1　断熱操作とは

ここで、まだ「熱」を定義していない段階であるのにもかかわらず、「断熱 **(adiabatic)**」を定義したい。「断熱」は「adiabatic」の和訳であるが、「adiabatic」自体は「渡って行かない」という意味のギリシャ語であって[†1]、そのルーツを考えると「断」の意味は入っているが「熱」という意味は入ってない[†2]。

「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。後に→ p101、「力学的な仕事以外によるエネルギーの移動」を「熱」と名付けることになるので、「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[†3]。なお、電気的なエネルギーの flow（2.5 節→ p34で $V\,\mathrm{d}Q$ と表された量[†4]な

[†1] 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。

[†2] 英語で熱力学を勉強している人にとっては「熱」を定義するまえに「断熱」が定義されるのは不思議なことではない。日本語で勉強している人は損しているかというと、ある程度勉強が進んだあとなら「断熱」という言葉を見れば「ああ熱を断つのだな」と連想できるというのはメリットであるから、どっちが得とも言い切れまい。

[†3] 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。

[†4] この $V\,\mathrm{d}Q$ 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。

ど）は「仕事」の方に入れる。

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

$$\boxed{T;\{V\},\{N\}} \xrightarrow{\text{断熱}} \boxed{T';\{V'\},\{N\}} \tag{4.1}$$

のように書こう。とくにこれが準静的操作であった場合は、

$$\boxed{T;\{V\},\{N\}} \xrightarrow{\text{断熱準静}} \boxed{T';\{V'\},\{N\}} \tag{4.2}$$

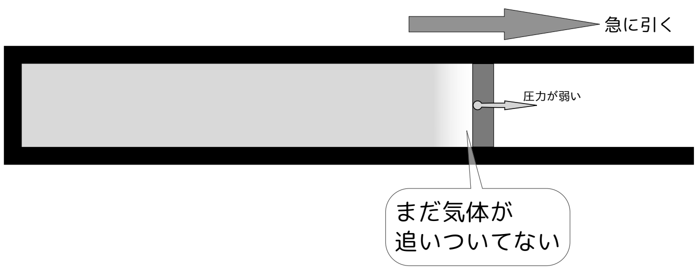
と書くことにする（後で示すが、断熱準静的操作は双方向に可能なので $\xleftrightarrow{\text{断熱準静}}$ という記号で表現することもある）。

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人間側が決めることができる量（制御変数）→ p62ではない。

4.2 断熱操作での仕事：気体の例

まず第一の例として、周囲と熱のやりとりのない状況で（断熱的に）シリンダーとピストンに閉じ込められた気体を考えよう。

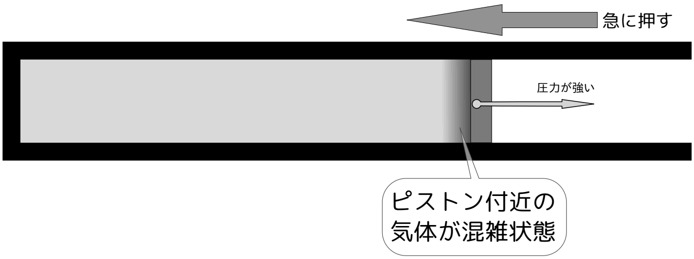
ピストンを引いてみよう。前に→ p54ピストンを急に引いたときには中の気体がついてこないという話をしたが、断熱されている場合もその点は変わりなく、温度や圧力は全体が一斉に変化するのではなく、ピストンに近い部分でまず「気体が膨張する」「気体の温度が下がる」という変化が起こり、それが伝わる。



電流 I が $\boxed{I\,\mathrm{d}t = \mathrm{d}Q}$ で定義されていると思えば $\boxed{V\,\mathrm{d}Q = VI\,\mathrm{d}t}$ であり、これは「$\mathrm{d}t$ 間に発生するジュール熱」の式となる。

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。

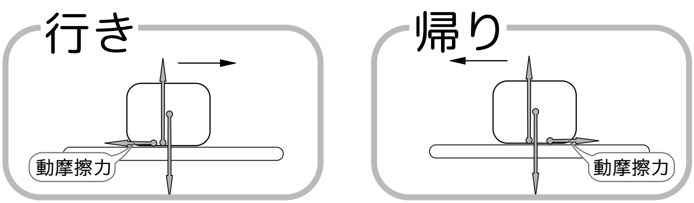
逆に戻すときも急に戻すとピストンに近い部分で気体が圧縮され温度上昇が起こるために圧力があがり、ピストンに対して及ぼす力が大きくなる。



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「仕事は小さくなる」のである。

【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。



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】

以上のように考えていくと、

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）。となればこの気体の持つエネルギーは大きくなる。体積が元に戻ったとしても、エネルギーは戻らないということになる。

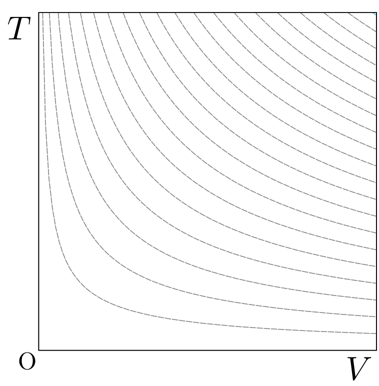
準静的に操作した場合に限り、行きと帰りの仕事が一致[†5]し、温度も含めて状態が元に戻る（このようなとき「この操作は**可逆**である」という言い方をする）。

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

………………………………

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$\boxed{T; \{V\}, \{N\}}$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。

前にも述べたが、→ p62断熱操作と後で述べる等温操作では、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」なのである（人間は体積Vを操作し、結果としてTが変わる）。



理想気体を断熱して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、4.5.2項→ p75の最初を見よ）。断熱準

[†5] 準静的ならば途中も平衡状態なのだから、同じ体積のときに壁にかかる圧力は「行き」でも「帰り」でも同じである。

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。体積 V はどちらの場合でも独立変数である。

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 $\boxed{PV=NRT}$ ）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 は変化させないから自由度は2である（つまり平面で記述できる[†6]）。上のグラフのように考えたとき、グラフ上の一点を指定（T,V を指定、N は最初から指定済みと考える）すると圧力 P も決まるので、状態を指定するには二つの変数がいることになる。つまり「任意の状態」を考えるときは上のグラフの平面上を（T,V ともに正の範囲であれば）自由に動き回れる。操作を「断熱準静的操作に限る」ことにするとグラフの曲線群の上しか動けなくなる（自由度が1減る）ことになる。

後で→ p123、状態を表す変数がもう一個加わるが、その場合でも自由度が2であることは変わらない。

【FAQ】体積 V ではなく圧力 P の方を独立変数にしてはいけないのか？

……………………………

もちろんそうする方法もある。気体にかける圧力が定数になるようにして実験する場合は、その方が都合がよい。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、9.2 項を参照→ p154）。

4.3 断熱操作によって可能なことと不可能なこと

4.3.1 Planck の原理

寒い時に手をこすると手を温めることができる一方、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）という経験事実がある[†7]。

これに限らず様々な実験事実から

[†6] $T;V$ だけを決めれば決まることは、$\boxed{\text{要請 4}}$→ p59から来る。

[†7] 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」を孤立した系として考えている。

> 一連の断熱操作をした後に体積が元に戻ったとき、温度は一般に元に戻らず、上昇する[†8]。

ことが知られている。前節でも、体積が元に戻っても状態は元に戻っていない（エネルギーが増えているはず）ということが推察されたが、自然を観察する限りその通りのことが起こっている。このような経験的事実を、熱力学の法則（第二法則）を考えるための材料とする。

体積や物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、

$$\boxed{T;\{V\},\{N\}} \xrightarrow{\text{断熱}} \boxed{T';\{V\},\{N\}} \tag{4.3}$$

という操作では、常に $\boxed{T \leq T'}$ である（準静的に行った場合のみ等号が成り立つ）という法則を採用しよう。

これを以下のように原理としてまとめ、「**Planck の原理**」と呼ばれる要請とする。

一時的要請: Planck の原理

> 示量変数を変化させずに温度を下げる断熱操作は存在しない。
>
> $$\boxed{T;\{V\},\{N\}} \xrightarrow{\text{断熱}} \boxed{T';\{V\},\{N\}} \tag{4.4}$$
>
> という操作が行われたならば、常に $\boxed{T \leq T'}$ である。

また、このときに系のする仕事は常に 0 以下である[†9]ことが後で→ p74わかる。

Planck の原理は後で出てくる 要請 7 → p88「Kelvin の原理」と等価である。等価性の証明は5.2.2 → p90項にある。この二つの原理はどちらも「**熱力学第 2 法則**」の表現である[†10]。ゆえに Planck の原理と Kelvin の原理はどちらか一つを要

[†8] 体積を変化させていいなら、断熱状態で体積を増加させる（膨張させる）と温度が下がるという現象はもちろんある。

[†9] 仕事が 0 になるのはちょうど $\boxed{T = T'}$ のときに限る。それは断熱準静的操作のときである（つまり、実際問題としては実現しない）。

[†10] 熱力学第二法則には様々な表現がある。他にもClausius→ p??の原理、Carathéodory→ p??の原理などの表

請すればよい。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、「一時的要請」とする。

平衡状態に関する要請 要請2 → p58 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、ここでPlanckの原理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。後でわかることだが、温度の原点には大きな意味があり、$T=0$ は超えられない壁となり、正の実数しか許されなくなる。

4.3.2　断熱操作の存在

さて、この後断熱操作におけるエネルギーである「内部エネルギー」を定義するが、ある状態のエネルギーが定義できるためには「系がその状態になるまでにする仕事」が必要となり、そのためには系が「その状態」に到達できなくては意味がない。このことを保証するための要請をここで加える。

一時的要請 → p68 （Planckの原理）は「温度は下げられない」という法則だったが、逆である「温度は上げる」ことは常に可能である、ということをもう一つの要請として加えよう。

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 $T, T'(>T), V$ に対し、$\boxed{T;\{V\},\{N\}} \xrightarrow{\text{断熱}} \boxed{T';\{V\},\{N\}}$ が存在する。

ここまで考えたのは示量変数（$\{V\},\{N\}$ など）を変えずに温度を変える操作であったが、もっと一般的にいろんな変数を変えていく断熱操作を以下で考えよう。イメージしやすいのは体積を変える（膨張させたり収縮させたり）であろうから、以下の説明もそれで行う。

Planckの原理（温度を上げる操作はあるが、下げる操作はない）でもわかるように、断熱操作は常に存在できるわけではない。

現がある。

しかし、

結果 1: 任意の断熱操作のどちらかが存在

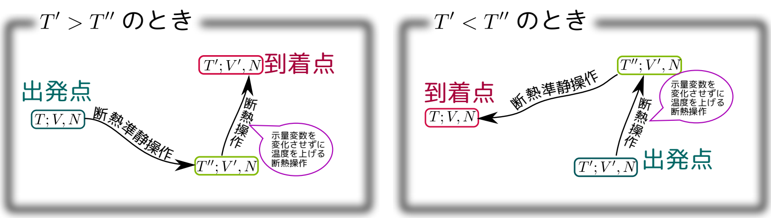
$\begin{cases}\boxed{T;\{V\},\{N\}} \xrightarrow{\text{断熱}} \boxed{T';\{V'\},\{N\}} \\ \boxed{T';\{V'\},\{N\}} \xrightarrow{\text{断熱}} \boxed{T;\{V\},\{N\}}\end{cases}$ のどちらか一つ（双方向のうち一方）は実現できる。断熱準静的操作でつながる場合に限り、双方向が可能である。

ことがわかる。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、$\boxed{T;\{V\},\{N\}} \xrightarrow{\text{断熱準静}} \boxed{T'';\{V'\},\{N\}}$ という断熱準静的操作を考える。もし、$\boxed{T' > T''}$ なら、あとは温度を上げるだけなので、$\boxed{\text{要請 5}}$ → p69 で存在を要請された温度を上げる断熱操作をすれば

$$\boxed{T;\{V\},\{N\}} \xrightarrow{\text{断熱準静}} \boxed{T'';\{V'\},\{N\}} \xrightarrow{\text{断熱}} \boxed{T';\{V'\},\{N\}} \tag{4.5}$$

として $\boxed{T';\{V'\},\{N\}}$ に到着する。



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

$$\boxed{T';\{V'\},\{N\}} \xrightarrow{\text{断熱}} \boxed{T'';\{V'\},\{N\}} \xrightarrow{\text{断熱準静}} \boxed{T;\{V\},\{N\}} \tag{4.6}$$

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。

以上から、以下のことが言えた。

結果 2: 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 $\boxed{T; \{V\}, \{N\}}$ から断熱操作で到達できる状態と、断熱操作では到達できない状態の二つに分けることができる。

$\boxed{T; \{V\}, \{N\}}$ から断熱準静的操作で到達できる状態が上の二つの状態群を分ける『境界』になる。

こうして「断熱操作による到達可能性で状態を分類することができる」ということが、「状態を分類するための状態量がもう一つあるのでは？」という推測につながっていく。

4.4　熱力学におけるエネルギー保存則と断熱仕事

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

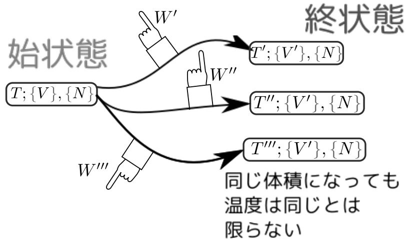
という条件が成り立っていなくてはいけない。力学の場合、系が質点や剛体でできていて摩擦や空気抵抗がなく保存力しか働かないなら上の条件は導くことができる「結果」である。

上の条件を熱力学が扱う複雑な系で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。よってこれを要請にしておく。

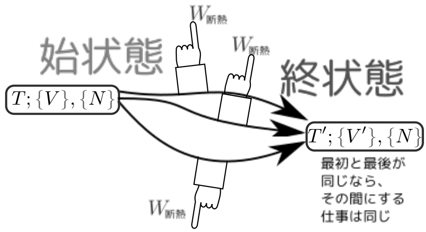
要請 6: 断熱仕事の一価性

断熱操作で系が行う仕事は、最初と最後の平衡状態だけで決まり、途中経過によらない。

ただし、終状態の温度は操作者が制御するものではない（同じ体積変化を起こす場合でも操作の仕方で終状態の温度は違う）ので、上の「一価性」の意味は「結果として（温度も含めて）同じ状態に到達したならば、その間に系の行った仕事は同じになる」という意味である。



断熱操作で出発点と到着点が同じで経路が違う場合を図で表現すると右のようになる。



この図は1成分の系の場合で書いてあるが、多成分系であってもこの要請は成り立つ[†11]。

この、「始状態 $\boxed{T;\{V\},\{N\}}$ と終状態 $\boxed{T';\{V'\},\{N\}}$ 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。

$$W_{断熱}\left(T;\{V\},\{N\} \to T';\{V'\},\{N\}\right) \tag{4.7}$$

「断熱仕事」が定義されたおかげで、

内部エネルギー U の定義

内部エネルギー U は「断熱操作で系が外部に仕事をするとその分だけ減少する量」と定義される。すなわち

$$U\left(T;\{V\},\{N\}\right) = W_{断熱}(T;\{V\},\{N\} \to T_{準};\{V_{準}\},N) \tag{4.8}$$

または

$$U\left(T;\{V\},\{N\}\right) = -W_{断熱}(T_{準};\{V_{準}\},N \to T;\{V\},\{N\}) \tag{4.9}$$

である。$T_{準}, \{V_{準}\}$ は U の基準点で、$\boxed{U\left(T_{準};\{V_{準}\},\{N\}\right)=0}$ と決められているものとする[†12]。

[†11] 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が同じなら問題ない。

のように「内部エネルギー$U(T;\{V\},\{N\})$」という量を定義することができる。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、(4.8) が不可能な場合は逆向きの操作を使って (4.9) で定義する。

この定義により「$\boxed{T_{\text{準}};\{V_{\text{準}}\},\{N\}}$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$\boxed{T_{\text{準}};\{V_{\text{準}}\},\{N\}}$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$\boxed{T;\{V\},\{N\}}$すべてに対して$U(T;\{V\},\{N\})$を決めることができる。

別の書き方をすれば、

$$W_{\text{断熱}}(T;\{V\},\{N\}\to T';\{V'\},\{N\}) = U(T;\{V\},\{N\}) - U(T';\{V'\},\{N\}) \tag{4.10}$$

または

$$W_{\text{断熱}}(T';\{V'\},\{N\}\to T;\{V\},\{N\}) = U(T';\{V'\},\{N\}) - U(T;\{V\},\{N\}) \tag{4.11}$$

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）。

断熱操作は、$\boxed{\text{仕事という形の「目に見える」エネルギー移動}}$だけ[†13]が起こっている状況での操作というのがその定義であった。

ここで、Planck の原理を思い出そう。$\boxed{T;\{V\},\{N\}}\xrightarrow{\text{断熱}}\boxed{T';\{V\},\{N\}}$が可能になるのは$\boxed{T<T'}$のときであった。このような状況としてもっとも単純なものを考えよう。まず 1 成分の気体を体積V_1の箱のうち、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が膨張し、$\boxed{T_1;V_1,N}$にする。このとき、箱の外には何の影響も及ばない気体のする仕事は 0 とみなしていい。よって内部エネルギーは変化せず、$\boxed{U(T;V,N)=U(T_1;V_1,N)}$が言える。次にこれを断熱準静的に押していって体積をVに戻す。このときは系は負の仕事をする（外界は気体に正の仕事をする）。よって結果である$\boxed{T';V,N}$の持っているエネルギー$U(T';V,N)$は$U(T_1;V_1,N)$より大きい（あるいは$U(T;V,N)$より大きいと言ってもよい）。以上のように考えると、

[†12] 基準点$\boxed{T_{\text{準}};\{V_{\text{準}}\},\{N\}}$での$U$の値は別に 0 でなくても、ちゃんと決まってさえいればよい。その場合は定義を修正する。$\boxed{T_{\text{準}};\{V_{\text{準}}\},\{N\}}$は実現が難しいような仮想的な状態であっても別に構わない。万有引力の位置エネルギーの基準が「無限遠」であったのと同様である。

[†13] 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。

結果 3: 内部エネルギーは温度の増加関数

体積が同じならば、内部エネルギーは温度が高いほど大きい。すなわち、

$$T < T' \quad \text{ならば} \quad U(T;\{V\},\{N\}) < U(T';\{V\},\{N\}) \tag{4.12}$$

である。

が言える。この式は「内部エネルギー U を $T;\{V\},\{N\}$ の関数として表したときに、示量変数を固定して T が増加すれば U も増加する」ということを示している[†14]。

4.5 理想気体の場合

4.5.1 理想気体の定義

ここで理想気体という特別な気体の場合で内部エネルギーと断熱操作について考えておこう。**理想気体**とは、

(1) 状態方程式 $\boxed{PV = NRT}$ を満たす。

(2) 内部エネルギーが温度と物質量に比例し、$\boxed{U = cNRT}$ と表せる（c は定数）。

ものを指す。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いうことが知られている[†15]。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）ことがわかる。ゲイ=リュサック・ジュールの実験と呼ばれる実験で、さらにこの内部エネルギーが T に比例することも知られている。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。

[†14] 「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 $T;\{V\},\{N\}$ の関数として表したときに」という注釈付きであることに注意。

[†15] 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。

4.5.2　断熱操作で行ける場所と行けない場所

【理想気体の場合】……………………………………………

理想気体を断熱操作した場合、U が V によらないから U の変化は $cNR\,\mathrm{d}T$ になり、そのときする仕事 $P\,\mathrm{d}V$ は（状態方程式を使って）$\dfrac{NRT}{V}\mathrm{d}V$ となる。よって、

$$cNR\,\mathrm{d}T = -\frac{NRT}{V}\,\mathrm{d}V \tag{4.13}$$

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

$$c\frac{\mathrm{d}T}{T} = -\frac{\mathrm{d}V}{V} \tag{4.14}$$

となってこれを積分して

$$\begin{aligned} c\log T &= -\log V + A \quad (A\text{ は積分定数}) \\ \log T^c + \log V &= A \end{aligned} \tag{4.15}$$

より、$\boxed{T^cV = （一定）}$ という答が出る。

【補足】＋＋＋＋＋＋＋＋＋＋＋＋＋＋＋＋＋＋＋＋＋＋＋＋＋＋＋＋＋＋＋＋＋＋＋＋

以後、理想気体で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も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 $\boxed{T^cV = 一定}$ 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】

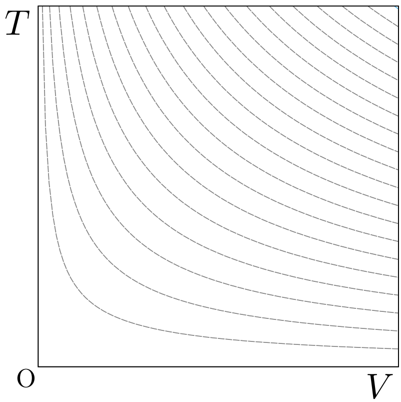
練習問題

【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 → p188 へ　解答 → p191 へ

上の問題の答えは $PV^{1+(1/c)}=$一定となる。$\gamma=1+(1/c)$ と[†16]置いて $PV^{\gamma}=$一定とも書く（γのことを「**比熱比**」と呼ぶこともある[†17]）。$T^cV=$一定または $PV^{\gamma}=$一定は「**Poissonの法則**」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。

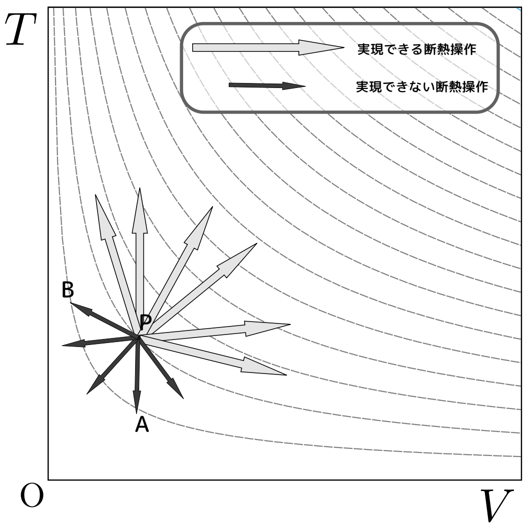
$c=\dfrac{3}{2}$ の場合で $T^cV=$（一定）の線を T-V グラフに描くと右の図のようになる。右の図は理想気体の場合であるが、そうでない場合でも、断熱操作で移動可能な場所と可能でない場所がこのような図に描けるのは同じである。



Planckの原理によれば、このグラフで「真下」には決していけない（温度を下げる操作は存在しないのだから）。

結果2 → p71 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。そのことをこの T-V グラフで確認しよう。

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→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→Bは温度が上がって

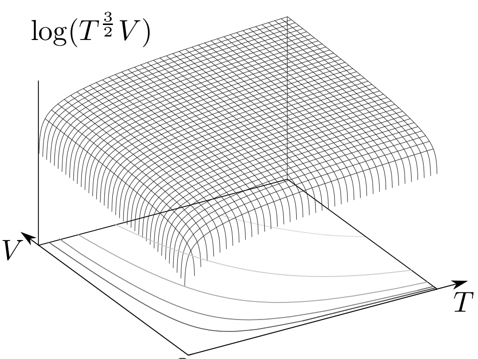


[†16] γは単原子分子理想気体の場合で $\dfrac{5}{3}$（$c=\dfrac{3}{2}$ から計算できる）。

[†17] 比熱比と呼ぶ理由は9.2.2項を見よ。→ p156

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→A が可能なので、P→B→A と経過することで P→B が実現してしまう。よってこれも実現しない[†18]。

断熱準静線を一種の「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$\boxed{\text{高くなる}}$方向だとしよう。すると、ある断熱準静線の一点から、$\boxed{\text{高くなる}}$方向にある別の断熱準静的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「$\boxed{\text{低くなる}}$方向にある別の断熱準静的線上の一点」には決して移動できない。この事実を知るとますます、断熱準静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「断熱準静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 $\mathcal{S}$ とすることにすると、この $\mathcal{S}$ が減る方向への変化は禁止される。つまり $\mathcal{S}$ 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 $\mathcal{S}$ は「エントロピー」と名付けられ、S という文字で表される。ちゃんと S が定義されるのは少し後なので、それまでは $\mathcal{S}$ と字体[†19]を変えて表現しておくことにする。



このように「断熱準静線」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 $T^{\frac{3}{2}}V$ ではなく その対数 $\log\left(T^{\frac{3}{2}}V\right)$ にしている理由は後で→ p??明らかになる。ここではとりあえず「グラフが描きやすかったんだな」という程度に思っていてもらえばよい。

[†18] 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のである。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。

[†19] この字体は「カリグラフィーフォント」と呼ばれる。

4.5.3 新しい変数（予告のみ） +++++++++++++++++ 【補足】

$\mathcal{S}$ 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）。

$\boxed{T;\{V\},\{N\}} \xrightarrow{\text{断熱準静}} \boxed{T';\{V'\},\{N'\}}$ という操作において、到着点の温度 T' は途中経路によらず一つに決まる[†20]。そして、この操作において「断熱準静線を等高線と考えたときの『高さ』」である量（$\mathcal{S}$）は変化しない。すなわち、

$$\boxed{T;\{V\},\{N\}} \xleftrightarrow{\text{断熱準静}} \boxed{T';\{V'\},\{N'\}} \text{ ならば、} \mathcal{S}(T;\{V\},\{N\}) = \mathcal{S}(T';\{V'\},\{N'\}) \tag{4.16}$$

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

$$\mathrm{d}U = \mathcal{T}\,\mathrm{d}\mathcal{S} - P\,\mathrm{d}V \tag{4.17}$$

のように書ける。$\mathrm{d}\mathcal{S}$ 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[†21]。$\mathcal{S}$ も $\mathcal{T}$ も全く決めていないから、これは単に、「$\mathcal{S}$ が変化しないときは $\boxed{\mathrm{d}U = -P\,\mathrm{d}V}$ である」と言っているに過ぎない。

【理想気体の場合】 ....

まず、理想気体では $\boxed{U = cNRT}$ で、かつ $\boxed{P = \frac{NRT}{V}}$ である。これを使って (4.17) を書き直すと、

$$\begin{aligned} NcR\,\mathrm{d}T &= \mathcal{T}\,\mathrm{d}\mathcal{S} - \frac{NRT}{V}\,\mathrm{d}V \\ \mathrm{d}\mathcal{S} &= \underbrace{\frac{NcR}{\mathcal{T}}}_{\left(\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial T}\right)_V}\mathrm{d}T + \underbrace{\frac{NRT}{\mathcal{T}V}}_{\left(\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial V}\right)_T}\mathrm{d}V \end{aligned} \tag{4.18}$$

[†20] $\boxed{T' \neq T''}$ である状態 $\boxed{T'';\{V'\},\{N'\}}$ への断熱準制操作が存在したら、$\boxed{T';\{V'\},\{N'\}} \xrightarrow{\text{断熱準静}} \boxed{T;\{V\},\{N\}} \xrightarrow{\text{断熱準静}} \boxed{T'';\{V'\},\{N'\}}$ およびこの逆操作がともに可能になってしまうが、どちらかの操作は「示量変数が同じで温度を下げる操作」になってしまうから、Planck の原理からありえない。

[†21] カリグラフィーフォントの T を使っている。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。
→ p??

となる。ここで、$\mathrm{d}\mathcal{S}$ が全微分であるために積分可能条件を満たさなくてはいけ → p177
ない。

$$
\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial V}\overbrace{\left(\frac{cNR}{\mathcal{T}}\right)}^{\left(\frac{\partial\mathcal{S}}{\partial T}\right)_V} =& \frac{\partial}{\partial T}\overbrace{\left(\frac{NRT}{V\mathcal{T}}\right)}^{\left(\frac{\partial\mathcal{S}}{\partial V}\right)_T}\\
cV\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{1}{\mathcal{T}}\right) =& \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{T}{\mathcal{T}}\right)\\
cV\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{1}{\mathcal{T}}\right) =& \frac{1}{\mathcal{T}} + T\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{1}{\mathcal{T}}\right)
\end{aligned}
\tag{4.19}
$$

のように計算される。$V\dfrac{\partial}{\partial V}$ は（51 ページで出てきた $x\dfrac{\partial}{\partial x}$ のように）「V の次数を数える演算子」になっている（$T\dfrac{\partial}{\partial T}$ も同様）。そこで、$\boxed{\dfrac{1}{\mathcal{T}} = V^\alpha T^\beta}$ と置くことで、

$$
cV\underbrace{\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{1}{\mathcal{T}}\right)}_{\alpha\frac{1}{\mathcal{T}}} = \frac{1}{\mathcal{T}} + \underbrace{T\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{1}{\mathcal{T}}\right)}_{\beta\frac{1}{\mathcal{T}}}
\tag{4.20}
$$

という式を得る。これから、$\boxed{c\alpha = \beta + 1}$ であれば積分可能条件を満たす。つまり、$\dfrac{1}{\mathcal{T}}$ は $V^\alpha T^{c\alpha-1}$ の形の関数である。

$$
\frac{1}{\mathcal{T}} = \sum_\alpha f_\alpha V^\alpha T^{c\alpha-1}
\tag{4.21}
$$

と置くと、

$$
\begin{aligned}
\mathrm{d}\mathcal{S} =& NR\sum_\alpha f_\alpha V^\alpha T^{c\alpha-1}\left(c\,\mathrm{d}T + \frac{T}{V}\mathrm{d}V\right)\\
=& NR\sum_\alpha f_\alpha\left(cV^\alpha T^{c\alpha-1}\,\mathrm{d}T + V^{\alpha-1}T^{c\alpha}\,\mathrm{d}V\right)
\end{aligned}
\tag{4.22}
$$

となり、その積分は積分定数を C として

$$
\begin{aligned}
\mathcal{S} =& NR\sum_{\alpha\neq 0}\frac{f_\alpha}{\alpha}V^\alpha T^{c\alpha} + f_0 NR\left(c\log T + \log V\right) + C\\
=& NR\sum_{\alpha\neq 0}\frac{f_\alpha}{\alpha}(T^c V)^\alpha + f_0 NR\log(T^c V) + C
\end{aligned}
\tag{4.23}
$$

となる（$\alpha = 0$ の項だけは積分が少し違うことに注意）。結果を見ると、結局は $T^c V$ の関数であるというところまでしか、まだわからない（f_α が今のところ決

まってないのだから)。

これは後→ p??でわかることだが、実は$\alpha = 0$の項しか残らず、そのときには$f_0 = 1$になるので、

$$\mathcal{S} = NR\,(c\log T + \log V) + C = NR\log(T^c V) + C \tag{4.24}$$

が理想気体の場合の$\mathcal{S}$である。77ページの立体グラフはこの関数を描いたものである。

$\boxed{\alpha = 0}$で$\boxed{f_0 = 1}$ということは、$\boxed{\dfrac{1}{T} = \dfrac{1}{T}}$ということである。

4.6 定積熱容量

温度を変える場合の$U(T; \{V\}, \{N\})$の変化を考える。断熱操作では「熱」は関与しないので、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$T \to T + \Delta T$とすれば、

$$U(T; \{V\}, \{N\}) \to U(T + \Delta T; \{V\}, \{N\}) \tag{4.25}$$

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

$$\begin{aligned} & U(T + \Delta T; \{V\}, \{N\}) - U(T; \{V\}, \{N\}) \\ = & \frac{U(T + \Delta T; \{V\}, \{N\}) - U(T; \{V\}, \{N\})}{\Delta T}\Delta T \simeq \left(\frac{\partial U(T; \{V\}, \{N\})}{\partial T}\right)_{\{V\},\{N\}} \Delta T \end{aligned} \tag{4.26}$$

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**」[†22]と呼ぶことにする。また、単位物質量あたり[†23]の定積熱容量を「**定積比熱**」と呼び、それをC_Vと表すならば、

$$NC_V = \left(\frac{\partial U(T; \{V\}, \{N\})}{\partial T}\right)_{\{V\},\{N\}} \tag{4.27}$$

[†22] 本講義は現段階ではまだ「熱」を定義してないので、「熱容量」と呼ぶが、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」であると考えておいてよい。そのエネルギーは実は仕事の形でも熱の形でもいいのである(電力量=電気的な仕事でもいい)。

[†23] 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。

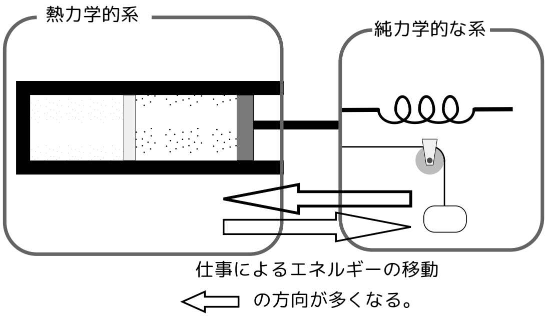
である（NC_V で、物質量 N の物体の定積熱容量となる）。理想気体の場合、$\boxed{C_V = cR}$（R は気体定数。c は単原子分子気体では $\frac{3}{2}$、二原子分子気体では $\frac{5}{2}$）となることが実験的に確かめられている。

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の移動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「ああ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。

多くの物理を勉強する人がたどる手順では、まず力学で「運動の法則からエネルギー保存則を導く（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）」を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が、実際に人類がそれを認めるには、「熱」という量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）。
→ p71

この章で得られた力学的な事実について整理しておくと、熱力学的な対象である系（気体など）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。今熱力学的な系と純力学的な系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では、純力学的系のエネルギーは必ず減ってしまう。

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」という誤った概念を持ってしまう理由である。実は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なってしまっているだけのことなのである。

ただし、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（これもまたひとつの特別な状況であるが）重要である。次の章から、等温環境下ではどうなるかを考えていくことにしよう。

4.7　章末演習問題

★【演習問題4-1】

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 $T^cV =$ 一定（Poissonの関係式）にあたる式を導け。 ヒント → p??へ　解答 → p??へ

★【演習問題4-2】

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、断熱操作では $\mathrm{d}U = -P\mathrm{d}V$ と書ける。ということは $-\dfrac{\partial U(T;V,N)}{\partial V} = P$ だ。理想気体では $P = \dfrac{NRT}{V}$ 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。 ヒント → p??へ　解答 → p??へ