

講義アンケート（2022年11月29日）熱力学部分のコメントと回答

熱力学で、ある変数で表したら完全な熱力学関数になるのに、別の変数でその量を表したら完全な熱力学関数にはならない、という話が未だに理解できていなくて不思議な感じがしています。

$U(T,V)$ が不完全であることを納得するのが第一歩でしょうか。

熱力学の理想気体温度の導入のところで、 PV/N の希薄極限での漸近値に比例する値として理想気体温度を導入しますよね。ここで目盛り間隔を摂氏温度と同じにする恣意性が気になっていて、何故このような必然性が分からない定義がなされるのでしょうか。

温度目盛りの間隔の不定性ですね？理想気体温度の議論では決めようがないですが、熱力学の論理として、目盛り間隔を一意に定める論旨があるかどうか、という問いだと思います。熱力学の絶対温度の議論から、物質の種類に依存せずエネルギーだけで決まる温度目盛りがあることが分かります。この温度目盛りも目盛り間隔だけ不定です。（そして絶対温度と理想気体温度も比例することまでしかいえない。）その不定性は、エントロピーの間隔の不定性にひきつがれます。熱力学の中の論旨では、その不定性は残ったままです。今の統計力学の体系でも、仮に量子統計まですすんでも、ずっとこの不定性は残ります。「なぜ、不定性が残るのか」という問いに対する答えは、「(どの立場の) 温度の定義でも、目盛り間隔を決める論旨 (必要) がない」からですが、そうならざるを得ないことを理解しているわけではないです。

先生の熱力学の本では、「 $PV=NRT$ がすべての平衡状態で成立する仮想的な物質」として理想気体が導入されています。高校化学では、理想気体は分子の体積が0、分子間力が働かない、などの性質も習いましたが、これらの性質も「 $PV=NRT$ が……」ということから導かれるのでしょうか。

熱力学とは、状態方程式、熱容量など物質の個性をパラメータとして、物質の種類に依存しない普遍的な関係（法則）を議論する体系です。理想気体にしろ、その他の物質にしろ、個性の特徴づけがある、というのが前提となっています。その際、その個性と微視的な世界との関係は議論されません。統計力学では、既に計算したように、粒子が相互作用している確率が無視できるほど希薄な場合、状態方程式が理想気体のそれを再現することが示されることになっています。高校化学のその表現は、ミクロな世界の性質を使っている、と考えて

よいかと思えます。

熱力学入門 p19 (2.7)の直前、 $\Delta T, \Delta T^*$ が微小でなくてはならないのは、熱を温度の微小変化を用いて定義したから、 $\Delta T, \Delta T^*$ が微小でなくてはそもそも熱の話が出来ないためですか？

熱容量という物質の個性を議論するための具体的な方法（のひとつ）を紹介しています。 $\Delta T, \Delta T^*$ の線形関係を実験で確認して、そこから、熱容量を定義しています。その線形性を抜き出すために、微小という言葉を使っています。（もっと正確にいうと、非線形性が効くよりも微小になる領域に焦点をあてている。）

バネの熱力学、変位固定での熱容量が T, x によらない定数だというのは実験結果ですか？
熱力学入門でいう「前提」？

熱力学の中の論旨では、物質の個性の指定です。ある温度範囲において、一定となっている物質があったとせよ。（そして、実際のゴムでは、そうになっています。）

$k(T)$ に T の二次の項が出てきたら第二種永久機関が出来る、というのが分からなかったです。

論理的には、第2種永久機関が存在しないことを前提にして、熱力学関係式が導出されているので、それが破綻するときには、前提のどこかが破綻することになります。特に、カルノーの定理は、第2種永久機関の存在と強くむすびついています。実際に第2種永久機関をつくることもできます。僕の熱力学試験の過去問などをみてください。

バネの温度依存性の話で、 k_0 や k_1 の値は実験で決めるしかないというのは、(バネの形状やバネを作る物質の種類などに依る) k_0 や k_1 を理論的に考察して導く物理も考えられるけど、それは熱力学の範囲では無い、という理解でいいですか？

はい。熱力学ではその値は実験による測定で決めるしかありません。それをミクロな情報を使って決めるのが統計力学です。

ばねを「急に」伸ばす話、「ばねが環境と熱交換する時間スケール」よりは短く「平衡状態が実現する(とみなせる?)時間スケール」くらいには長いときを考えているんですね。これは自分で行間を読み取るのは厳しい、というか無理だなあと思いました。

そうですね。僕も学生のときに全くわかりませんでした。熱力学を学ぶときの大きなポイントのひとつだと思います。

昨年熱力学の講義を受けたときも思いましたが、エントロピー弾性とエネルギー弾性の話がとても好きです。復元力だけ見てると同じだけれど、熱力学を使って考えることで弾性の起源に迫れて、それが全く違うことが判明する。ミクロなバネの集合体という自然で単純な描像がゴムには通用しないことが明らかになる。熱力学を勉強しなければ、熱力学的な量であるエントロピーがゴムの弾性に寄与しているなんて想像もしなかつたらうと思います。

ありがとうございます。僕自身もとっても好きです。熱力学の醍醐味の一つだと思います。

熱力学入門の本を持って行ったらサインしてもらえますか？笑

僕のサインでよければ・・・。

示量性・示強性は「しりょうせい・しきょうせい」と読みますか？

熱溜は「ねつだめ」と読みますか？

じりょうせい、じきょうせい、と読むらしいです。ねつだめ、だと思います。

熱力学入門 p22 (2.17) 式の直前、

ΔT を十分小さく選ぶ必要があるのが何故か分からないので、理由と、何と比べて小さく選ぶのか教えていただけませんか。

あ、これは具体的な実験手順を考えないと難しいです。ある ΔT を選んで、プロットするだけだと、**式の比例関係が分かりません。この比例関係は、 ΔT についての線形領域で成り立つので、非線形性が効いてくる ΔT の値よりも小さくとる必要があります。このとき、どこから非線形性が効いてくるのか前もって分からないので、実際に様々な ΔT についてプロットして、線形部分が観測されると、それをもって、非線形性がきく温度差よりも小さいと認定され、かつ、同時に期待している関係式 ** が分かります。そのデータから、物質の個性である熱容量を決めるわけです。

もし永久機関を実現する再現可能な実験が見つ

られたら、自然科学としてはそれを受け入れて説明を試みるのでしょうか、このとき既存の熱力学はどう修正されることになるのでしょうか？(この時にひっくり返さないといけない(自然を極めて良く予言する完成された)熱力学の理論の「重さ」から、永久機関の不可能性

が保証されていると理解していいのでしょうか？熱力学・統計力学の専門家は、永久機関がまず実現しないであろうことをどう理解されてるのでしょうか？物理未履修の人に「永久機関ってなんでありえないの？」と聞かれたらなんと答えますか？)

第2種永久機関がないことによって、示されている非自明な結果が数多くあるので、熱力学で定義されているそのままの意味で、第2種永久機関があることはない、と考えています。もし、そんな物質がでてきたら、個性を規定する状態方程式を測定した環境が「平衡状態」になっていないことを疑います。十分に長い時間放置しても、平衡状態に到達していない、という物質はありますし。あるいは、ゆらぎの世界の熱力学では、第2法則は確率的に破れますが、その確率に無茶苦茶有用な規則が宿っていました。そういう形での発展はありえるかと思います。

物理未履修の方に聞かれたら「第2種永久機関となる物質があって、その物質がこの宇宙の物質と相互作用するなら、時間の向きを制御できることになってしまうので、時間の向きに関わるありとあらゆる現象の制御に影響を及ぼすことになる。そうなるとこの宇宙はなくなるのではないか。」くらいかな。

予備校では、熱は、「内部エネルギーを変化させる原因のうち、仕事以外の全部」、と、熱力学第1法則の式を見ながら教わった気がします。

内部エネルギーが先に定義されていれば、それで問題ありません。内部エネルギーを熱力学仕事だけを使って定義する流儀もあります。そういう行き方だと、熱を「その他」として脇におくことも可能です。ただ、その論旨は、巧妙、かつ、複雑で、「なんで、そこまでして熱を避けたいか」という部分に僕は共感していません。また、仕事については、「マクロな力のする仕事」であって、力学的な仕事ではないので、その定義も熱以上に簡単に受け入れる、というものではない、と僕は思っています。そのため、僕の教科書および講義では、熱力学仕事および熱をそれぞれ別々に（実験を通じて）定義して、その関係から内部エネルギーを議論しています。

熱の定義に関するアンケートへの回答で、「仕事される部分系同士のエネルギー移動では、熱と仕事の割り当ては定義できない、という立場にたっています。」とのことですが3点質問があって、

・その立場に立つ根拠や合理性は何か。一方的に「出来ない」と宣言したに過ぎないのではないのか、という質問に何と答えるのか。

・熱力学入門 p24 注 14 「……。1つの流体が他方の流体にする仕事が測定できると考えるなら、熱を定義することは可能である。……」とある。流体のされる仕事や、熱源から流体

に移動する熱が測定可能であることは前提にしたのに、何故同様に流体 1 から流体 2 への仕事の測定可能性を仮定しないのか。

・熱と仕事の割り当てが定義出来ないのは受け入れたとして、その立場に立ったとき、熱でも仕事でもない第三のエネルギー移動形態の可能性はないのか。

以上の 3 点です。よろしくお願いいたします。

例えば、可動透熱壁を動かすとき、右の系から左の系にも「仕事」をしますが、その仕事を熱力学仕事と熱に分割することが問題になっています。熱力学の範囲で、その分割を与える方法が僕にはわかりませんし、それに対する答えは文献でもないと思います。もちろん、実験で、分割ができる可能性はありますので、存在しないことを主張するものではないです。また、熱力学をゆらぎの世界まで拡張し、その（メソスケールの）世界でモデル化した記述にたつならば、ある系から別の系へのエネルギー移動を仕事と熱にわけるとは可能ですが、いつも混乱する事項ですし、マイクロ・マクロとの関係など議論の余地が残っている課題だと思います。

流体 1 から流体 2 へのエネルギー移動のうち「熱力学仕事」と「熱」への分解が分からないからです。流体がされる仕事を考えるときには、外にある「マクロな力学装置」があって、その装置が系にする仕事として熱力学仕事が定義されますが、流体間のエネルギー移動については、仕事と熱の分解というステップがはいるからです。

そうですね。非平衡過程において、エネルギー移動やエントロピー変化を様々な成分に「分解」するのは、21 世紀でも議論が続いています。現時点で曖昧なものに対しては、将来、別の見方ができるかもしれません。

熱力学入門を読んでいます。微小な状態変化 $(T, V) \rightarrow (T + \Delta T, V + \Delta V)$ での圧力変化が $\Delta V/V$ 程度であることが示せません。 $\Delta V=0$ 周りで展開したときの ΔV の係数 $\partial P(V + \Delta V) / \partial V |_{\Delta V=0}$ が $1/V$ 程度であることはどうやったらわかるのだろうか、と詰まりました。

P は $P(T, V/N)$ のように書けるということから出発したらどうでしょうか。

熱力学入門 p39(3.5)式の成立が分かりません。

(添字だけで書けば)過程 $* \rightarrow 0 \rightarrow 1$ を考えたとき $Q+W$ が $\Phi[* , 1]$ になるのは前提 3.3 から分かるのですが、これが過程 $* \rightarrow 0$ での $Q+W$ と、過程 $0 \rightarrow 1$ での $Q+W$ の和と等しいのが何故か分かりません。

過程1と過程2を続けておこなったとき、全過程の仕事はそれぞれの過程の和である、ということですが、どこにひっかかりを感じるでしょうか？