

## 第 4 章 熱力学テキスト・ナンセンス集

これまでいくつかの典型的な熱力学的問題を解いてきたが、ここで、より熱力学を理解するために従来の熱力学テキスト中から、いくつかの熱力学的ナンセンス集を以下に示しておこう。取り上げたテキストはいずれも名の知れた物理、あるいは化学者達の書かれたものである。但し、こうしたナンセンスは少なくとも著者がそれなりに熱力学論理を理解しようとした結果であり、単に他人の論理を鵜呑みにしたようなテキストを書いている方々とは全く異なっていることは確かである。著作権上の問題があるかも知れないが、ここは熱力学発展の為、多少の恥は引き受けていただきたい。必要とあらば、著作権云々に関する手続きも厭わないと考えている。

### 例 - 1 気体の不可逆膨張

<その 1 >

” 気体の圧力を突然  $P_1$  から  $P_2$  に下げる (図参照)。新しい圧力  $P_2$  で気体を体積  $V_2$  まで膨張させれば仕事を取り出すことができる。

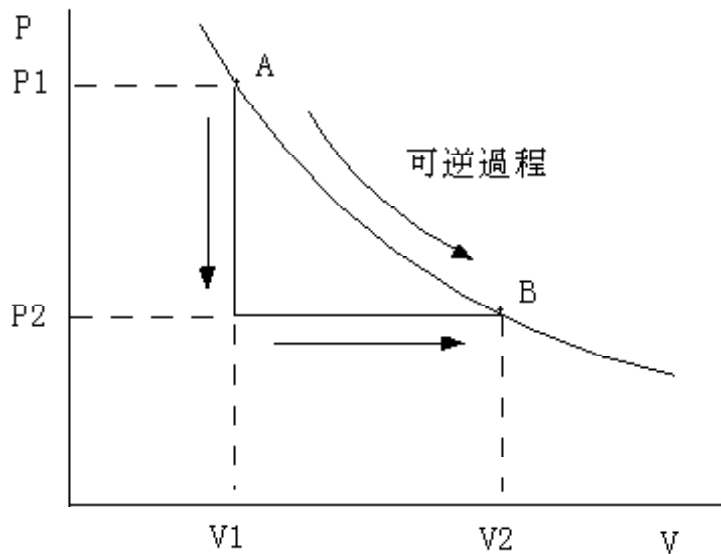
$$w = - \int P \, dV = - P_2 (V_2 - V_1) \quad (1)$$

この膨張を断熱的に行うと、 $q = 0$  であり、 $\Delta U = q + w = w$  であるから、

$$w = \Delta U = C_v (T_2 - T_1) \quad (\text{気体は理想気体とする}) \quad (2)$$

となる。この二つの  $w$  の式を等しいとおくと、 $T_2$  が求まり、従って断熱不可逆膨張の  $w$  が得られる。”

この例はヨーロッパ圏で広く用いられている熱力学テキスト中にあるものであるが、そのようなテキストでありながら、疑問は存在するのである。



気体の可逆膨張、及び不可逆膨張

率直に言って、先ず断熱不可逆膨張の仕事を求めるということからして、それが不可逆故に、議論されていることがよく分からない（不可逆であれば、系の圧力でもって仕事は決まらない！）。しかし、この議論の後に挙げられた例題を見ると、次のような意味である。すなわち、” 気体の不可逆膨張は  $P_1$  から  $P_2$  に急激に減圧された後生じる。この時  $P_2$  一定で為される仕事が気体の不可逆膨張のする仕事（1）であるとされる（しかし、 $P_2$  は理想気体の状態方程式を満足するものとして扱われている）。そして、この膨張の仕事は断熱的に為されている（急激な圧力変化故）為に  $\Delta U = q + w = w$  であり、従って（1）（2）は等しい” というものである。しかし、結論を先に言ってしまえば、この論理は全くの誤りであるとしか言いようがない、すなわち断熱不可逆膨張の仕事が気体の圧力（状態方程式を満足する圧力は気体のそれであり、外界の圧力ではない）で計算する限り、その変化は既に可逆変化となることは明らか、故である。従って、この議論は不可逆膨張の仕事を求めるということからすれば、根本的におかしいものであるが、以下、思いつくままに疑問点を述べてみる。

先ず、第一に疑問と思われることは、図内に不可逆変化の経路が書かれてあることである。不可逆変化とは系が平衡を保った変化ではない故、その変化の過程の状態は状態変数が定まっていないことにおいて、書き表せない、すなわち変化の経路は不明である。例えば、 $P_2$  において、 $V_1$  から  $V_2$  への変化は、すでに” 熱

力学的状態認識”において論じたように、外界の圧力との均衡を保った定圧変化と考えるとすれば、その可逆的扱いが成立し、その変化の軌跡の記述、そして（１）の計算結果は正しい、と見ることは可能である。しかし、 $P_1$ から $P_2$ への変化については、それが”突然の変化”としている故、熱の流れは存在しにくい、すなわち断熱、また”突然の変化”は、系と外系間に大きな圧力差があつて初めて生じる変化故、それは断熱不可逆変化となる。然るに、図中の変化は変化の経路が状態変数： $P V$ で表されており（不可逆変化の経路が書かれてある）、著者の言うところの不可逆過程にならないのである。従つて著者は不可逆過程を論じたとは言えない。

第二に、多少の繰り返しであるが、著者は”この膨張を定圧で行う”として、 $w = - \int P d V = - P_2 (V_2 - V_1)$  とするが、積分する限り、それは変化の経路に沿った仕事を計算している故に、それは可逆変化を意味していることになる（但し、クラウジウス不等式に見られるように不可逆過程の積分も十分思考可能である。しかし、それは極めて論理的なものであり、実質それは計算可能なものではない。即ち、実質計算されている場合は可逆過程と見ることが合理である）また後段（例文中には引用していない）、 $P_2$ が理想気体の状態方程式を満足する圧力として $V_2$ を計算していることも、その取り扱いが可逆であることは明らかである。

第三に、 $q = 0$ として $\Delta U = q + w = w$ を導き、この変化の断熱故のエントロピー変化を考察していないことは、著者のこの取り扱いが可逆的、あるいは不可逆的であるかどうかには言及していないことを危惧させる。そして、著者の言うようにこの取り扱いが、正しく”断熱不可逆膨張”であれば、エントロピーは増加していなくてはならない。

第四に、このエントロピー変化に関して気になってくることは状態； $A$ 、 $B$ があたかも等温線上にあるかのように書かれていることである。もし等温線上であれば、著者は明らかに理想気体を考えているから、内部エネルギー変化はゼロであり、エントロピー変化は増加となる。然るに著者は定圧仕事を算出し、それが内部エネルギー変化に等しいとしている故に、内部エネルギー変化はゼロではなく、従つて、 $A$ 、 $B$ は等温線上にはないことになる。しかし、そのエントロピー変化については、著者は単に断熱： $q = 0$ としただけに止まっているから、不明であり、従つて考慮している変化が可逆、あるいは不可逆であるかは判断できな

い。

第五に、この著者は  $P_2 V_2 = R T_2$ 、 $P_1 V_1 = R T_1$  の関係（以下、考えている理想気体は 1 モルとする）を考えて  $P \int dV = P_2 \int dV = P_2 (V_2 - V_1) = P_2 (R T_2 / P_2 - R T_1 / P_1)$  と変形している。すなわち、 $P_2$ 、 $P_1$  も状態方程式を満足するものである。いわゆる定圧不可逆変化においては圧力は系のものではなく、外系のそれである故、このような関係は成立しない。しかし、敢えてこの著者の主張を解釈するとすれば（著者の変化の過程の設定は無視して）、変化の初めと終わりの平衡状態を考慮して、初期平衡状態（ $P_1 V_1$ ）に外圧： $P_2$  を作用させ、その後最終平衡状態（ $P_2 V_2$ ）に至る際には系の圧力は外系のそれと平衡になっているような場合の不可逆過程仕事計算と考えることができそうである（あくまで”出来そう”ということである）。このような場合については後段、”このナンセンスの解”を見ていただきたい。しかし、この解釈は、すでに断っておいたが、著者が想定したような断熱不可逆変化（圧力を急激に下げ、その後の圧力の下に定圧膨張）ではないことは明らかである。

付言するならば、著者の考えている定圧変化は定積、かつ急激な圧力降下後の  $P_2$  の下でのそれであるから、平衡状態（ $P_2 V_1$ ）（ $T$  については  $T_1$ 、 $T_2$  の何れでもない  $T$  である）から平衡状態（ $P_2 V_2$ ）への可逆変化における仕事は、 $P \int dV = P_2 (V_2 - V_1) = R (T_2 - P_2 V_1 / R)$  の関係も成立しなくてはならない。

$$\begin{aligned} \because dP &= (R/V) dT - (RT/V^2) dV = 0 \quad (\because PV = RT) \\ \therefore (V/T) dT &= (R/P_2) dT = dV \\ \therefore P_2 \int dV &= P_2 (V_2 - V_1) \\ &= R \int dT = R (T_2 - T) = R (T_2 - P_2 V_1 / R) \\ &(\because P_2 V_1 = RT) \end{aligned}$$

一方、これを不可逆的に膨張させたとすれば、その仕事は体積変化既知としても、外圧不明故に記述不可能である。

第六に、（１）（２）の仕事は著者の言うように等しいとできるか、の疑問である。明らかに著者は何の理由も述べていない。そこで、我々はこの系の内部エネルギー変化を可逆的に（変化を図中に示されている経路で考えること）みてみ

よう。先ず (1) の仕事は  $P_1$  から  $P_2$  への変化は定積で変化している故に、この過程では系は仕事をしない。しかし、内部エネルギーにおいては、明らかに系が温度変化；降下を生じていることから、熱： $dQ_1$  の出入りがあり、従ってそれは減少している ( $dE_1$  とする)。更に  $P_2$  の定圧で膨張する過程においては、これは決して断熱可逆過程ではあり得ない故 (2 変数系。従って P S 共に一定では変化不能)、またも熱の出入りがあることになり、系の内部エネルギー変化は

(1) で表される仕事のみではない、すなわち出入りした熱量にも関係している ( $dE_2$  とする)。従って、(1) における内部エネルギー変化は著者の示す如く、単に (1) の仕事のみではないことになる。もっとも、ここで  $P_1$  から  $P_2$  への定積変化における熱の出入りと定圧膨張過程における熱の出入りが互いに相殺するのであれば、著者は (2) は熱の出入り無しに内部エネルギー変化を決めているから、(1) (2) の仕事は等しいであろう。これを見るために、 $P_1$  から  $P_2$  に移った状態での温度を  $T$  としよう。 $dQ_2$  は膨張過程で出入りする熱量とする。また  $dE_2 > 0$  は図より明らか (温度上昇) であり、 $\Delta E_2 = C_v (T_2 - T)$  でもある。

$$\begin{aligned} dE &= dE_1 (< 0) + dE_2 (> 0) \\ &= dQ_1 + dQ_2 - P dV \\ &= C_v dT + dQ_2 - P dV \\ \therefore \Delta E &= C_v (T - T_1) + \Delta Q_2 - P_2 (V_2 - V_1) \end{aligned}$$

従って、第 3 項の仕事量が (2) に等しくある為には第 1 項、第 2 項が

$$C_v (T - T_1) (= \Delta Q_1) + \Delta Q_2 = 0$$

でなくてはならない。このことは減圧、そしてそれに続く定圧膨張過程が、全体的に見れば熱の出入りゼロの可逆過程であることを意味する (ここで、この全体変化を断熱可逆過程と見、そのエントロピー変化はゼロであると考えたことは誤りである：実は我々自身もこの誤りに陥った経緯がある)。一方、 $\Delta E_2 = \Delta Q_2 - P_2 (V_2 - V_1) > 0$  から

$$\Delta Q_2 > P_2 (V_2 - V_1) > 0 \quad (\because V_2 > V_1)$$

従って、理論上、 $C_v (T - T_1)$  は負値故、 $C_v (T - T_1) + \Delta Q_2 = 0$  を満足する  $T$  が存在可能である。更に  $\Delta E_2 = C_v (T_2 - T)$  でもあるから

$$\begin{aligned} \Delta Q_2 &= P_2 (V_2 - V_1) + C_v (T_2 - T) \quad (\because \text{第一法則}) \\ &= -\Delta Q_1 \\ &= C_v (T_1 - T) \end{aligned}$$

$$\therefore P_2 (V_2 - V_1) = C_v (T_1 - T_2) \quad (3)$$

この結果 (3) は正に著者の主張に同じである。

さて、果たしてこの著者は正しいか？。正しくはないのである。すなわち、以上の我々の可逆過程に関する考察から明らかのように、この著者の考察は彼の意に反して、定積過程、及びそれに続く定圧膨張過程で出入りする熱量が互いに相殺されるような可逆過程を考えているに過ぎない（その変化の経路を図示すること自体が可逆過程を考えている！）。しかも、更にこの著者は断熱過程から、可逆不可逆にかかわらず成立する  $w = \Delta U = C_v (T_2 - T_1)$  を用いて (2) の関係を得ていることを思えば（第三の疑問）、前者の過程から到達される状態に、断熱膨張可逆過程で到達出来ると考えている恐れもあるのである（このことの不可能性は以下、明らかになって行く）。この結果、これら両過程の内部エネルギー変化は同じであるとして (1) (2) は等しいとしているとも考えられるのである。

そして、第四の疑問で触れた B 点の位置は、(3) 成立が定積、そしてそれに続く定圧膨張過程が、全体として熱の出入りゼロの可逆過程であるとして導かれたもの故、それは全体としてエントロピー変化ゼロとは必ずしも言えない。このことは次のようにしても確認される。すなわち、各過程におけるエントロピー変化を考慮すれば

$$dE_1 = dQ_1 = C_v dT = T dS \quad (\text{定積}) \text{ より、}$$

$$\Delta S_1 = \int C_v dT/T = C_v \ln T/T_1$$

$$dE_2 = dQ_2 - P_2 dV = T dS - P_2 dV \quad (\text{定圧}) \text{ より}$$

$$\begin{aligned}
\Delta S_2 &= \int C_v dT/T + P_2 \int dV/T \\
&= C_v \ln T_2/T + R \int dT/T \\
&= C_v \ln T_2/T + R \ln T_2/T \\
&= C_v \ln T_2/T + R \ln V_2/V_1 \\
&\quad (\because P_2 V_1 = R T, P_2 V_2 = R T_2)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\therefore \Delta S_1 + \Delta S_2 &= C_v \ln T/T_1 + C_v \ln T_2/T + R \ln V_2/V_1 \\
&= \ln (T_2/T_1)^{C_v} (V_2/V_1)^R \quad (4)
\end{aligned}$$

ここで全エントロピー変化がゼロであるとすれば  $(T_2/T_1)^{C_v} (V_2/V_1)^R = 1$  故、周知の断熱可逆過程に成立する関係： $TV^{\gamma-1} = K$  ( $\because$  Mayer の関係、 $R/C_v = \gamma - 1 > 0$ ) が導出される。しかし、今、考察されている変化は熱の総出入りがゼロであるのであり、決して総エントロピー変化がゼロであるわけではない。従って (4) がゼロであるとは未だ言えないことである。そこで、(4) 導出過程で、個々の過程の熱の総出入りゼロとすれば、

$$\begin{aligned}
\Delta Q_1 + \Delta Q_2 &= \int_{T_1}^{T_2} C_v dT + \int_{T_1}^{T_2} dE_2 + P_2 \int_{T_1}^{T_2} dV \\
&= \int_{T_1}^{T_2} C_v dT + \int_{T_1}^{T_2} C_v dT + P_2 \int_{T_1}^{T_2} dV \\
&= \int_{T_1}^{T_2} C_v dT + P_2 \int_{V_1}^{V_2} dV \\
&= C_v (T_2 - T_1) + P_2 (V_2 - V_1) = 0 \\
\therefore C_v (T_1 - T_2) &= P_2 (V_2 - V_1)
\end{aligned}$$

即ち、既に求めていた熱の出入りゼロの関係 (3) が求まる。従って、この関係成立において (4) がゼロであれば、B 点は断熱可逆線上にあることになる。しかし、この考察は不要である。断熱可逆、総熱量出入りゼロの各過程の最終状態の温度  $T_2$  を見てみれば

$$\begin{aligned}
T_2 &= T_1 (V_1/V_2)^{R/C_v} \quad (\because (T_2/T_1)^{C_v} (V_2/V_1)^R = 1) \\
T_2 &= -P_2 (V_2 - V_1) / C_v + T_1 \\
&= C_v T_1 V_2 / (C_v V_2 + R (V_2 - V_1)) \quad (\because P_2 V_2 = R T_2)
\end{aligned}$$

すなわち、両者は明らかに異なり、従ってB点は断熱可逆線上にはないことがわかる。然らば、B点はどこに位置するか、であるが、これに関しては後段”このナンセンスの解”で詳細に述べるが、その結論は、この総熱量出入りゼロの変化はエントロピー増大を来たしており、従ってB点は断熱可逆線上の点（ $P_2V$ ）より、圧力： $P_2$ が同じ故、より大きい体積を持った位置（ $P_2V_2 (> V)$ ）にあることがわかる。

以上の考察から、注意すべきこと：確かに変化の全過程は断熱可逆変化（正しくは総熱量出入りゼロの可逆過程とでも言うべきもの）であるが、しかし個々の過程は決して断熱可逆過程ではないことに注意しなくてはならないのである（既に記したが、我々自身もこの誤りに陥った）。そして、個々の過程のエントロピー変化の総和がゼロであるような変化においては、正にエントロピーが状態量であることによって、その最終状態は断熱可逆線上にあるということは明らかである。

詰まるところ、この著者の断熱不可逆膨張の仕事を計算するという、その論理とは何であろうか。言えることはただ一つ、すなわちこの著者は不可逆過程を論じるとしながら、可逆、不可逆概念が全く理解されていない、ということである。具体的に言えば、著者の主張するところの”断熱不可逆過程の仕事”とは、要するに定積・定圧での総熱量出入りゼロの可逆過程のものであり、そしてエントロピーは確かに増加しているが、しかし、それは、以下、このことを指摘してゆくが、必ずしも断熱不可逆過程のそれではないのである。

このナンセンスへの解：気体の定圧断熱不可逆膨張についての熱力学的処理を説明しておく。

外圧： $P_0$ が系の圧力とかけ離れたものであっても、系がした仕事は、明らかにエネルギー保存則から、内部エネルギー変化に等しい。すなわちこのような場合の断熱変化においては、その仕事、及び内部エネルギー変化は

$$\begin{aligned} \Delta E &= -P_0 (V_2 - V_1) && \text{(不可逆)} \\ &= \int T dS - \int P dV && \text{(可逆)} \end{aligned}$$



著者との違いは変化の経路を示していないこと、また定圧仕事は不可逆変化故に積分に依っていないこと、すなわち不可逆過程の仕事は状態変数からは求まらないことである。我々の論理からすれば、 $P_0$ は系の状態変数ではなく、従って著者の如く状態方程式を満足する圧力でもなく、それは外界の圧力故に $P_0$ 。dVは不可逆量、従って積分不可と簡潔に主張しても良いであろう。この事情を系とほぼ均衡に保たれた、いわゆる定圧変化（可逆変化と見ている）についてみれば、すでに3章第一節で考察したように、その仕事は次式で与えられる。

$$\int P dV = P \int dV \quad (2 \text{ 変数系とする})$$

$$\int dV = \int \left( \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP \right)$$

$$= \int \left( \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT \quad (\because dP = 0) \right)$$

$$= \int f(T) dT$$

従って、 $P$ 一定であれば、仕事は1変数、 $T$ で定まる。つまり、この積分が可能であるためには変化の各瞬間において、系についての右辺の関数形： $f(T)$ が分かっている必要はない。すなわち、系はその状態が決まっていなくてもはならない故、その変化は可逆過程でなくてはならない。然るに、今の場合は、系は不可逆変化をしている故に右辺の関数形は不明であり、計算不可ということになる。それ故、不可逆変化後の体積： $V_2$ が測定によって分かっているとすれば、エネルギー保存則から $(-P_0(V_2 - V_1))$ とできる。そして、それは断熱不可逆変化故に必ずエントロピー増加をもたらすものである。これについても考察しておこう。エントロピー変化は

$$\int dS = \int dE/T + \int (P/T) dV$$

$$= C_v \int dT/T + R \int dV/V$$

ここで、 $E$ に付いては以下のように与えられているから

$$\int dE = \Delta E = -P_0(V_2 - V_1) \quad (\text{但し、} V_2 > V_1、V_2 \text{測定値})$$

$$= C_v(T_2 - T_1) < 0 \quad (\because -P_0(V_2 - V_1) < 0)$$

(理想気体： $E = E(T)$ 、 $T$ のみの関数故、変化の過程の如何に依らない)

$$\therefore T_2 = -P_0(V_2 - V_1) / C_v + T_1 < T_1$$

従って、変化後の温度  $T_2$  が分かる。この  $T_2$  と  $V_2$  を用いて、 $\int dS (TV)$  が計算されることになる。

$$\begin{aligned} \int dS &= \int dE/T + \int (P/T) dV \\ &= C_v \int dT/T + R \int dV/V \\ &= C_v \ln (T_2/T_1) + R \ln (V_2/V_1) \\ &= \ln (T_2/T_1)^{C_v} (V_2/V_1)^R \end{aligned} \quad (5)$$

$$= C_v \ln \left( (-P_e (V_2 - V_1) / C_v T_1) + 1 \right) + R \ln (V_2/V_1) \quad (6)$$

(5) において  $(T_2/T_1)^{C_v} (V_2/V_1)^R > 1$ 、従って  $\int dS > 0$  であることを示しておく。さて、このことが成り立つためには  $(T_2/T_1)^{C_v} > (V_2/V_1)^{-R}$ 、あるいは  $(T_2/T_1)^{C_v} - (V_2/V_1)^{-R} > 0$  であることを示せばよい。

$$\begin{aligned} (T_2/T_1)^{C_v} - (V_2/V_1)^{-R} &= (T_2/T_1)^{C_v} - (V_2/V_1)^{-C_v(\gamma-1)} \\ &= (T_2/T_1)^{C_v} (1 - (V_1/V_2)^{C_v(\gamma-1)}) / (T_2/T_1)^{C_v} \\ &\quad (\because \text{Mayer の関係、} R/C_v = \gamma - 1 > 0) \\ &= (T_2/T_1)^{C_v} (1 - ((V_1/V_2)^{(\gamma-1)}) \cdot (T_1/T_2))^{C_v} \end{aligned}$$

右辺が正值であるためには

$$\begin{aligned} (V_1/V_2)^{(\gamma-1)} \cdot (T_1/T_2) &< 1 \\ \therefore T_2 &> T_1 (V_1/V_2)^{\gamma-1} \end{aligned} \quad (7)$$

でなくてはならない。ここで、2-5節を参照されたい。そこでは断熱不可逆膨張におけるエントロピー変化は正でなくてはならないとして、 $\int dS > 0$ 、 $V_2 > V_1$  から  $T_2 < T_1$  であることを導いているのであるが、ここでは、いわばその逆、すなわち  $V_2 > V_1$ 、 $T_2 < T_1$  から  $\int dS > 0$  を言わんとしているのである。そして(7)において  $(V_1/V_2) < 1$ 、 $\gamma - 1 > 0$  故、明らかに  $\int dS > 0$  であることに必要な条件、 $T_2 < T_1$  は満たされていることがわかる。すなわち、エント

ロピーは増加しているのである。但し、 $V_2 > V_1$ 、 $T_2 < T_1$ の関係は  $\int dS = 0$ 、即ち断熱可逆膨張の場合にも成立するが、しかし、この時には  $T_2 = T_1 (V_1/V_2)^{\gamma-1}$  でなくてはならない。然るに、今の場合  $T_2 = -P_2 (V_2 - V_1) / C_v + T_1$  故に断熱可逆膨張変化ではないのである。

詰まる所、(6) で示されるエントロピー変化が状態  $(T_1, V_1)$  から状態  $(T_2, V_2)$  への断熱定圧(外界)膨張不可逆変化のそれである(読者は断熱定圧圧縮についても計算されてみるが良い)。そして第二項は、系の温度こそ異なるが、断熱真空膨張の際のエントロピー変化であり、また第一項が明らかに負であることを思えば( $\because T_2 < T_1$ )、気体は断熱真空膨張に比べてより小さいエントロピー変化を生じているのであり、従って我々のエントロピー概念：非仕事能からすれば、より大きい仕事能を残していることを意味する。こうした視点から断熱真空膨張という変化を見れば、それが外界から何ら系への圧力が掛かっていない、すなわち外界からの何の作用：仕事も受けてはいないが為に、系は一方向的にその仕事能を失うことを意味する。一方、第二項のエントロピー変化を等温可逆過程のそれと捉えて比較することは許されない。変化は断熱故に類似操作のそれではないからである。

更に、すでに考察してきた定積・定圧総熱量出入りゼロの可逆過程も  $V_2 > V_1$ 、 $T_2 < T_1$  成立故、そのエントロピー変化は正值であり、それは断熱不可逆膨張変化と類似の関係： $-P_2 (V_2 - V_1) = C_v (T_2 - T_1)$  成立故、(6)において、 $P_0 = P_2$  とすれば求まる。但し、この時の  $P_2$  は  $P_0$  と異なって、総熱量出入り量ゼロになるまで膨張させた時に定まる状態  $(V_2, T_2)$  から決まる圧力でなくてはならない。そして、いわゆる断熱不可逆膨張のエントロピー変化との関係を考えれば、同一条件： $V_2 > V_1$ 、 $T_2 < T_1$  に依るエントロピー増加という共通性から、この定積・定圧総熱量出入りゼロの可逆過程で到達する状態は断熱不可逆膨張過程で到達する状態の中の一つである(但し、 $P = P_2$  でなくてはならない)ということである。更に、この  $P_2$  への制約について見ておけば

$$\begin{aligned} \int dE = \Delta E &= -P_2 (V_2 - V_1) && (\text{但し、 } P_2 = R T_2 / V_2) \\ &= C_v (T_2 - T_1) < 0 && (\because -P_2 (V_2 - V_1) < 0) \end{aligned}$$

この  $(-P_2(V_2 - V_1) = C_v(T_2 - T_1))$  関係、また  $P_1V_1 = RT_1$ 、 $P_2V_1 = RT$ 、 $P_2V_2 = RT_2$  から、 $T_2 = -P_2(V_2 - V_1) / C_v + T_1 = (RT + C_vT_1) / (C_v + R)$  が求まる。すなわち、定積変化で失った熱量を相殺するために必要な定圧： $P_2$ 膨張をさせる時、相殺されるべき熱量は定積変化の如何： $T$ 値に依り、必要な定圧膨張体積： $V_2$ が決まる。従って、その最終状態の温度： $T_2$ は定積変化から定圧変化に変換する時点での温度  $T$  に対して、この関係を有してはならないのである。

\*\*\*  $\Delta E = -P_0(V_2 - V_1)$  (不可逆) とすることについて

疑問：第五で言及したこと、すなわち著者とは異なる、そして考え得る断熱不可逆変化を想定するのであれば、 $\Delta E = -P_0(V_2 - V_1)$  における  $V_2$ 、 $V_1$  をそ変化の前後の平衡状態におけるそれとすること、また  $P_0 = P_2$  とすることが可能のように思われる。しかし、このことは不可能なのである。なぜならば、すでに述べた定圧  $P_2$  に対する条件を思い起こせば（例えば、定圧可逆膨張変化可能な圧力は  $P_2 = RT_2/V_2$  であった）、この  $P_2$  は変化後の状態 ( $V_2, T_2$ ) を知らない限り設定できない、あるいは不可逆変化以前にその最終平衡状態は決して知ることにはできないのである：最終状態の  $P_2$  は確かに平衡状態到達故に圧平衡にあることは確かに分かる。しかし、この場合にはこの最終状態を決める、残る一つの状態変数 ( $T$ 、あるいは  $V$ ：2変数系故) は測定に依らない限り、不明である。このこともまた可逆変化の意味をより深く理解できることになる。すなわち、我々は、これまでこの著者の処理は可逆的処理と指摘してきたが、正に著者が不可逆変化の最終平衡状態を知っていること、そのこと自体が既に可逆過程考察可能になっているのである。従って、これも第五の疑問で既に記した記述であるが、” $P_2V_2 = RT_2$ 、 $P_1V_1 = RT_1$  の関係を考えて、、、いわゆる定圧不可逆変化においては圧力は系のものではなく、外系のそれである故、このような関係は成立しない” においても、 $P_2V_2 = RT_2$  を用いていることにおいて、すでに可逆過程を考察していることになるのである。

ところが、ここで理想気体という特殊な気体 ( $E = E(T)$  成立) においては、断熱不可逆過程でありながら、その過程の仕事が計算可能という事態が生じるこ

とになる。この観点から、この仕事を計算した著書（化学同人：新物理化学：坪村著、明らかにこの問題の”改良”をおこなっている）もある。これは、明らかに本著者とは異なって、系の最終状態は我々の以上の考察の如く、外圧に等しい圧力で平衡に至っている。従って、以上の我々の考察からすれば、不可逆過程、従って最終状態は不明： $V_2$ 不明故、仕事は計算不可ということになるが、実は理想気体という系の特殊性によって、仕事量は計算可能なのである。即ち、最終状態は確かに外圧＝系の圧力に加えて、残る一つの状態変数が決められる必要があるのだが、ここに  $\Delta E = C_v (T_2 - T_1) = W = -P_0 (V_2 - V_1)$  の関係が成立しているために、最終状態  $P_0 V_2 = R T_2$  の関係と連立させて、 $T_2$ ,  $V_2$  を求めることが可能であり、従って仕事量は求まるのである。理由は容易である。即ち、理想気体内部エネルギー変化の関数形が既知であることである。換言すれば、通常物質であれば、その関数形は不明であり、既に述べたように、系の圧力が与えられたとしても、仕事を求めるには  $T$ 、あるいは  $V$  値の測定が必要なのである。

\*\*\*

<その2>

” 気体が真空（あるいは減圧）空間に対し膨張する過程は明らかに不可逆である。いま簡単のため、断熱下で体積  $V_1$  の理想気体 1 モルが真空に対し膨張し体積  $V_2$  になる過程を考えよう。先に？頁に述べたように、この時膨張に対する仕事はゼロであり、断熱下であるから  $q$  もゼロである。よって  $\Delta U$  はゼロとなる。従って、気体の温度も変わらない。可逆定温体積変化においてはエントロピー変化は式？より（注；？は著作権の関係上記せないことを意味する）

$$\Delta S = R \ln (V_2 / V_1)$$

となる。すなわち、 $V_2 > V_1$  のとき  $\Delta S > 0$  であり、気体が不可逆的に断熱膨張するとき、エントロピーはさらに増加する。”

ここにおける誤りは、もはや説明は不要であろう。すなわち、” 気体が不可逆的に断熱膨張するとき、エントロピーはさらに増大する” とは、、、ただただ、著者のミスを期待するだけである。しかし、何たるミスか！。

#### 例 - 2 摩擦

” 摩擦の場合のように、仕事を全部熱に変え、それ以外の変化を残さないような過程を考える。変化は仕事をした物体と仕事をされた物体に起こる。仕事をした物体は仕事をしただけであって、初めの状態から終わりの状態へ熱の授受なしに準静的に移れるからエントロピーの変化はない。仕事をされた物体では仕事が全部熱に変わり、温度が高くなっている。この変化は熱源から準静的に熱を吸収させる過程に依って起こせるから、エントロピーが増加している。”

さて誤りは指摘できるか。

まず、第一に摩擦は互いに作用している両物体に熱を生じることが理解されて

いない。仮に理解されているとしても、その取り扱いに誤りがある。すなわち、摩擦が仕事を熱に変えるという観点は両物体を一つの系として見たときに言えることである。例えば不可逆サイクルがカルノーサイクルの熱効率を超えることはできない、ということはケルビンの原理と共に、この観点から証明されているのである。

第二に仕事をした物体は、”仕事をしただけであるから、熱の授受なしに準静的に元に戻られる”ということ自体が、摩擦の存在を忘れている。すでに著者は”可逆変化は現実には存在しない変化”（P P - ?）と言ってるのであり、”仕事をしただけ”とは言えない。矛盾、甚だしい。あるいは”仕事をしただけの物体”は断熱不可逆変化をしたわけであるから、そのエントロピーは明らかに増大しているのである、、、第二法則！。

第三に、この誤りは少し気が付かないものであるが、”仕事をされた物体では仕事が全部熱に変わり、、、。この変化は準静的に熱を吸収させる過程に依って起こせるから、、、。”ここで前半部分の問題はすでに指摘したことであるから、これは除いて後半を考える。ここで言っていることは物体が高温になる時、”準静的に熱を吸収できることによって、それが可能かどうか”が問題なのである。熱が準静的に移せるかどうかは系と熱源が等温において初めて可能である。すなわち系が準静的に高温になる、あるいは低温になるでもいいが、いずれにしても準静的に系の温度変化が可能であるかどうかは熱源も同時にその温度を変化させる必要がある。すなわち全系はその全エネルギーをエネルギー保存則に反しながら、増加、あるいは減少させなくてはならない。従って、この準静的変化はあり得ない。そうすると系は先ず熱源と等温下で準静的に熱を吸収し（エントロピー増大；外系に仕事をする）、そして断熱可逆的に圧縮されて（エントロピー不変；外系から仕事をされる）、その温度を上げなくてはならない。すなわち系は熱源から準静的に熱源から熱を吸収するだけでは、その温度変化は不可能である。熱を断つ過程が必要であり、かつ仕事の出入りもなくなくてはならないのである。さて文面からこのことが伺われるであろうか

### 例 - 3 熱伝導

$dS = dQ' (1/T_1 - 1/T_2)$  の説明に関して

”  $T_1$  と  $T_2$  の差を無限に小さくする極限を考えれば  $dS \rightarrow 0$  となる。これが準静的変化の極限であり、この時に限ってエントロピーが一つの物体から他の物体へ、増加することなく移ることになる。”

ここでの誤りは、” 温度差無限小の準静的変化の極限でエントロピーが移る” という、実に陳腐なものである。準静的変化の極限は明らかに変化がないことである。すなわちエントロピー等全ての物理量は不変である。式からも明らかではないか。

ここで何か言えるとすれば、もし仕事がこの過程に存在するのであれば、等温可逆過程では熱の移動によるエントロピー変化はなく、仕事に関するエントロピー変化があるということである。例えば理想気体を考えれば

$$dE = T dS - P dV = 0 \quad \therefore \quad dS = P dV / T$$

このエントロピー変化は互いに相互作用している二つの系では、その総和はゼロである。おそらく著者は” エントロピーが移る” の言葉からして、このことを伝えたかったのであろうが、しかし、文面からして仕事の存在を考慮していないから、それは伝わらず、要するに等温であれば変化がないと言えるだけである。もっと簡単には、仕事を考慮していないこと、そして等温間の熱移動故、熱移動は存在しない。従って平衡状態にある系内では何の変化も無いという、極明らかなことが言えるだけである。

#### 例 - 4 孤立系の平衡条件

” 熱が伝わりにくければ変化はゆっくり起こり、A, B それぞれはいつもほとんど熱平衡状態にある。(しかし、系全体は熱平衡でないから、この変化は準静的ではない)”



これは明らかにおかしい。すでに著者は”準静的変化においては系は変化の途中は常にほとんど熱平衡状態にある”（P P - ?）と言っていたではないか！。そして、この主張は文面上では、”系全体が熱平衡でないから”の理由に依ることになる。しかし、系全体とはなんだ？。二つの系 A, B がほとんど熱平衡にありながら熱を交換している全系こそ、系全体ではないのか。素直に読めば”系全体は平衡にある”のであり、”この変化は準静的”としか言えないではないか。

しかもこの主張の後に、著者は”準静的ではない”熱の流れから、なんとエントロピー変化を算出する。エントロピー算出可能な熱の流れは、変化が準静的でなければならなかったはずである。すなわち、ここでのエントロピー算出は、論理的には本来出来ないことを行うわけであるから、算出のための新しい論理が必要であり、主張も全く矛盾することになる。

#### 例 - 5 $T d S \geq d U + d w$ の導出

先行する頁において、 $d S \geq d Q / T_e$ 、 $d U = d Q - d w$  より、 $T_e d S \geq d U + d w$  を導出しておきながら、ヘルムホルツ自由エネルギー減少（即ち、 $T = T_e$  の時  $d F_T = d U - T d S \leq -d w$ ）を論じる頁において、次のような論述がなされる。

”外界の温度が一定である場合を考えることにしよう。、、、熱力学第一法則によって、 $U_2 - U_1 = w + Q$  である。、、、系のエントロピー変化は  $S_2 - S_1$  であり、外界のそれは  $(-Q / T_e) = -(U_2 - U_1 - w) / T_e$  であるから

$$S_2 - S_1 - (U_2 - U_1 - w) / T_e > 0 \quad (a)$$

でなければならない。”

読者は疑問を感じることに、間違いはないであろう。なぜならば、(a) はすでに先行する頁に導かれていること； $T_e d S \geq d U + d w$  に同じであるからである。なぜ、このようなことが為されたのであろうか。ところで、先行する頁での導出

は全く一般的なテキストによくみられるものであるが、後者のそれは、常に熱力学学者に絶賛されながら、ほとんど引用されることのないプランクの論理である。

さて、この二重の導出には目をつむって、というより、こうした論理展開は論じるに値しないことである。

そこで、次に”、、、”部分を考察してみよう。おかしいことは何か？”系は仕事； $w$ をされた”のであるから、外界は”仕事をしている”ことになる。ということは変化が不可逆である限り、外界のエントロピーは失った熱； $Q$ のみでは定まらないことになる。著者はこれに対して、次のように答えるであろう、すなわち”外界の温度は一定であるから、外界からの熱の流れは可逆的であり、従って可逆的变化においては、エントロピー変化はその熱で定まる”。さて、”外界の温度が一定であれば”可逆的と言えるか、であるが、これは例えば巨大熱容量の熱源からの熱の流れを考えれば、明らかに熱の流れがある故にこの過程は不可逆である。しかし不可逆でありながら、この時流れた熱でもって、確かに熱源のエントロピー変化は求められる。なぜであろうか、エントロピーの定義は可逆過程の、事実としては存在しない熱の流れによって定義されたのであるから、ここには不可逆的な熱の流れにおけるエントロピー決定の論理があるはずである。この論理こそ我々が主張するところの、可逆不可逆概念である。すなわち可逆とは系のエネルギー変化がすべてわかっている変化、あるいは系の状態変数でもって、そのエネルギー変化が計算可能である変化なのである。従って熱源が不可逆的熱の流れを生じて、この熱の流れ以外のエネルギー出入り；体積仕事等がなければ、エネルギー出入りは熱だけということにおいて、エネルギー変化は完全にわかっている故、それは可逆的变化であり、その熱でもってエントロピー変化は求められるのである。あるいは熱の流れは定積での内部エネルギー変化に等しく、熱は状態量で表されている。これに関する議論は、いままでの我々の熱力学論理の展開をみていただければ明らかである。この論理を見出せなかったが為に、従来の熱力学は”熱源の温度一定性”を、おそらくカルノーサイクル概念の延長において、持ち出しているということである。すなわち、そこでは熱源は巨大熱容量の為に温度不変である。しかし、カルノーサイクルを持ち出しても、決してそれで正しいというわけではない。単に温度一定という、類似性だけに依っているだけである。なぜならば、今考察の対象になっているのは不可逆過程であ

り、カルノーサイクルの可逆過程とは異なるからである。要するに、ここには論理的誤りがあるのである。言うまでもなく、それは可逆不可逆概念の正確な定義、あるいは論理が欠けている故である。そして、我々の論理からすれば、熱の流れのみ生じている系のエントロピー変化を決定するにおいて、この外界温度一定の条件さえ不要であることは理解していただけるであろう。

以上のことから、このテキスト著者の論理に依る限り、すなわち熱のみでエントロピー変化が決められている故に、扱っている変化は可逆変化であり、従って (a) における温度； $T_0$  は明らかに系、及び熱源の温度であることになり、不等号関係は成立しない。この理由によって、この論理を提出してきたプランクにおいては、次のような条件が付く、すなわち、不可逆過程ではあるが、”系、及び熱源は同温とする”。フェルミはさらに厳密にこの同温について、”系は変化を行うに当たって、変化の初めと終わりにおいて、熱源と同温とする”と断るのである。すなわち、系はその変化の途中においては同温にある必要はない（本著者も先行するページではこの断りを入れている。しかし、 $F = U - T_0 S$  というとんでもない定義を行う。とんでもない理由は  $F$  を系と外界に関する状態量で定義しているということである。一体この量は何を意味するということのか？）。ここで、等温変化の意味に関して、変化の全ての過程において系は一定温度；等温であること、変化の初めと終わりにおいて系は等温であること、更に系と熱源が常に等温を保っていること（この場合、明らかに変化の初めと終わりの温度が必ずしも等温である必要はない）の3種があることを知っておくことも大事であるかもしれない。

詰まるところ、このテキストの著者は、以上述べたように論理的には決して不等号関係は成立しない (a) を成立させ、その後”系の温度が外界と等しい温度に保たれている時”と断って、(a) より周知のヘルムホルツの自由エネルギー減少を説明しているのである。プランク、フェルミに同じようではないのである。但し、断っておかなくてはならないが、我々はプランク、フェルミが正しいとは言っていない、すなわちプランクの誤りについては既に本文中で論じた通り、またフェルミについても、決して完全な論理展開にはなっていない。フェルミの場合、ヘルムホルツ自由エネルギー減少論理は決して誤りとこれまで主張して来なかったが、前段の  $dQ/T_0 < dS$  導出論理に問題がある限り（本文中で

言及済み)、それよりの自由エネルギー減少論理故に、むしろ誤りであると言うべきであると思われる。

## 例 - 6 自由エネルギー減少

これについては、実に多くのテキストで極々一般的に見られるものである。しかも自由エネルギー減少則という実に重要な事柄でありながら、それが論理的に正しい記述になっていないのである。

### < その 1 >

”定温定積変化では  $\Delta F \leq 0$ 、定温定圧変化では  $\Delta G \leq 0$ 、すなわち不可逆変化では各自由エネルギーは減少し、可逆変化では不変である、一定である、あるいは平衡状態は  $F$ 、 $G$  が最小の状態である。”

ある変化の  $F$ 、 $G$  の変化量を計算する時、我々は言うまでもなく、適当な可逆過程から、これらを計算する。つまり可逆過程で  $F$ 、 $G$  は不変、あるいは一定ではない。自由エネルギー減少則における等号関係の意味は、正に変化が無い、あるいは生じないということである。この問題について、仮にここに日本語の表現の問題があるとしても、”この時、変化は生じない”と書かれたテキストの一つや二つはあってもよさそうなのであるが、、、それが無いのである。

そして、後半、”平衡状態では  $F$ 、 $G$  が最小である”事に関して、この表現はそう悪くはない。しかし、従来の熱力学が自発変化の定義を明確にしていないことから来る曖昧さは存在する。そこで、我々はすでにこの問題についても答えているのであるが、その答えを再度示しておこう。すなわち、”自発変化においては  $F$ 、 $G$  は常に減少する。変化がなければ、明らかに  $F$ 、 $G$  は変化しない。この時、 $F$ 、 $G$  が最大値あるいは最小値を取るかどうかは、変化がある限りこれらの物理量は減少するのであるから、変化が止まっていれば、明らかに最小値をとっていることになる”のである。似ているようで、似ていないのである。

### < その 2 >

(1) ”  $T d S > d Q$ 、 $d E = d Q + d w$ 。従って、 $d U - T d S \leq d w$ 、ここ

で  $U - TS = F$  とおけば、 $dF_T \leq dw$ 。  $dw$  は体積仕事しかない時、定積変化をさせれば、 $dw = 0$ 、従って  $dF_T \leq 0$ 。”

(2) ” 仕事が体積仕事しかなければ、 $dU - T dS + P dV \leq 0$ 。ここで定温定圧変化とすれば、 $dG_{TP} \leq 0$ 。”

(3) ” 体積仕事以外に、例えば粒子のやりとりがあるとすれば、 $dU - T dS + P dV - \sum \mu d n \leq 0$ 。あるいは正味の仕事と称して、 $dU - T dS + P dV - d w' \leq 0$ 。”

ここからの展開はテキストに依って異なる場合がある。

”  $dG \leq d w'$  として、定温定圧での不可逆、可逆の仕事の大小関係をいうもの。そして、 $d(G - \mu n) \leq 0$  として、定温定圧定  $\mu$  のとき、 $(G - \mu n)$  が減少するというもの。”

さて、ナンセンスはどこにあるのだろう。(1) において、 $dF \leq 0$  は  $dw = 0$  の条件があった。(2) での  $dG \leq 0$  には  $dw = 0$  に相当した条件がない。

(3) で  $d w' = 0$  とすれば、(2) が (1) と同様に主張できることにはならないのか? いやいや、他にも疑問がある、すなわち (1) において、 $dw = 0$  であれば、 $dF_T \leq 0$  というが、体積仕事:  $dw = 0$  であれば、 $TV$  一定故に 2 変数系である系 ( $\because dU - T dS \leq dw$ ) は変化は出来ないはずである。ところが ” 確かに一定量の純物質についてはその通りである。しかし、例えば化学変化や相変化などによって、、、こうした条件での変化が考えられるのである ” と来るのが従来の熱力学論理の常套手段である。さて、どう反論するか? 簡単なことである! すなわち、このような変化があるとすれば、それは我々に認識されているということであるから、その第一法則関係式は  $dE = dQ + dw$  (体積仕事) +  $d w'$  としなくてはならない (従来の熱力学では (1) 導出は  $dE = dQ + dw$  を  $T dS > dQ$  に代入して得られる)。従って、この関係を  $T dS > dQ$  に代入すれば、 $dF_{TV} = dE - T dS < d w' + dw = d w'$  ( $dV = 0$ ) としなくて

はならないであろう。言うまでもなく、系は  $T V$  一定で  $d w'$  の変化を生じているのであるから、系は 2 変数系ではあり得ず、また 2 変数であるとすれば  $d V = d w = 0$ 、 $d F_T \leq 0$  とはできないことは明らかである。

$(G - \mu n)$ 、ここでまた新たに状態関数を作りたいのか？。その前にもっと気になることがある。(3) を述べる前に著者は、 $d U = T d S - P d V + \mu d n$  を定義しているのである。ということは、 $\mu d n = d U - T d S + P d V$  であり、従って右辺はギブス自由エネルギーの定温定圧変化量である。つまり  $\mu d n = d G$  ではないか。どうして不等号関係が出てくるのか？。もはや根本的にナンセンスなのである。この根本的ナンセンスをもっとも効果的に消滅させるには、特に  $(G - \mu n)$  が減少するという主張については、実際に実験で示せよ、ということである。我々の論理からすれば、この量は決して減少しない；すなわち不変であることは明らかであるからである。

$d G \leq d w'$  については、 $d w' = 0$  で  $d G$  が減少するという主張までは全く正しい。しかし、これを  $d(G - w) \leq 0$  として、 $(G - \mu n)$  同様、この量が減少すると言うことは無意味であると言うより、むしろ誤りである。なぜならば、仕事； $w$  は我々には不明の量であり、この確認は不可能であるからである。もし  $d w$  を  $\mu d n$  と特定できれば、その時点で  $(G - w)$  はすでに述べたように減少しないことになる。この理由が理解不能であれば、我々の論理をあらためて見直して欲しい。すなわち、仕事； $w$  が不明であることは、その変化が不可逆的であることであり、著者が  $d w = -P d V + \mu d n$  と書く限り、それは可逆変化であることになる。しかも、この時  $d G_{TP} = \mu d n$  であるから、 $T P$  一定で  $(G - w)$  は不変であることは明らかである。従って、我々の論理からすれば、もし、この  $d w$  を不可逆の関係式である  $T d S > d Q$  に代入するとすれば、可逆項； $T d S$  に代入されなくてはならない。すなわち

$$d E = T d S - P d V + \mu d n$$

$$T d S = d E + P d V - \mu d n > d Q$$

の関係が得られることになる。物理量； $d E + P d V - \mu d n$  は例えば、 $P$ 、 $n$

一定で考えれば、この条件下での、いわゆるエンタルピー変化量である。従って、こうしたことは言えても、テキストのようなことは決して言えないのである。詰まるところ、従来の熱力学の誤り、あるいは不備は可逆、不可逆の表式化ができなかったことであり、要するに可逆、不可逆の本質が理解されていなかったことである。

<その3>最近、でもないが、プリゴジン非平衡熱力学提唱以来のものであり、  
いわば手抜き論理、、、そして、それは誤りなのである。

これは論理を重視すると、実に滑稽な論理展開をしているものである。さて、その手法を見よう。

”第一法則： $dU = d'Q - PdV$ に第二法則： $dS = dQ'/T + d'Q'/T$ を代入すると（著者はここで $d'Q' (> 0)$ を非補償熱として紹介、従って $dS$ の式にて不可逆過程のエントロピー生成を表していることを以て、この関係式を第二法則の表式としている：悪くない）、 $dU = TdS - PdV - d'Q'$ 従って、 $d(U - TS) = dF_{T,V} = -d'Q' < 0$ ：ヘルムホルツの自由エネルギー減少則が導出された”。

この著者に依れば、以上は物質の流入を伴う”開放系”についてのものらしい。ところで、今第一法則を $dU = dQ' + dw$ とおいて、 $dS = dQ'/T + d'Q'/T$ の関係を導入すれば、 $dU - TdS = dF_T - dw = -d'Q' < 0$ 。 $dF_T < dw$ 、 $dw = 0$ の時、明らかに $dF_T < 0$ 。うん、確かに通常よく見かける定温変化における自由エネルギー減少則も導ける！ところで系は2変数？もし、そうであるなら、 $dw = 0$ は体積仕事が無いことと考えられるから、これはすでにどこかで述べたが（第2章3節：自由エネルギー）、系は $TV$ 不変故、変化できない。従って、 $dF_T < dw$ は言えても、 $dF_T < 0$ は言えない。

さて、何がおかしいか、これは実に簡単。次の間を設ければいいのである。すなわち、なぜ、 $dS = dQ'/T + d'Q'/T$ の関係を第一法則： $dU = TdS$



$-P dV$ に代入しないのか、である。代入してみると、 $dU = d'Q + d'Q' - P dV$ である！。そう！ $d'Q'$ は可逆過程ではゼロと定義されているものであるから、可逆過程では $dU = d'Q - P dV$ でなくてはならない！。つまり、この著者は $dF_{TV} < 0$ 導出において、可逆式： $dU = d'Q - P dV$ に $dS$ の関係式を代入したのである！。とすると、そう！またもそう！である。つまり、 $d'Q' = 0$ 、従って、この著者の代入操作においては $dS = dQ' / T + d'Q' / T = dQ' / T$ でなくてはならない。これでは $d'Q' = 0$ 故に、自由エネルギー減少則は導けない。ここには可逆・不可逆式の認識が無いのである。

ところで、 $dU = d'Q - P dV$ 、 $dU = d'Q + dw$ と記述することの違いはいったい何なのだ？。特に後者は一般の熱力学テキストでは、 $T dS > d'Q$ から、この著者のように $d'Q'$ などを用いないで、 $dF_T < dw$  ( $dF_T < 0$ 成立はすでに指摘したように言えない)を導いてくるものである。この関係が”閉鎖系”のものであると明確に断っているテキストに出会っているという記憶は臆であるが、”素直”な読み方をする限り、この著者は $dU = d'Q - P dV$ と書くことが開放系の記述と考えているとしか思えない。なぜならば、後者の記述では $dF_{TV} = -d'Q' < 0$ が導出できないからである。通常のテキストでは、つまり $d'Q'$ を用いないものでは、体積仕事以外の仕事：正味の仕事と称して（つまり、系は3変数であることに注意）、 $dU = d'Q - P dV + dw$ 、 $T dS > d'Q$ より、 $d(U - TS) = dF_{TV} < dw$ 。従って、 $dw = 0$ 、 $dF_{TV} < 0$ 、納得！。ところで、 $d'Q'$ を用いる場合と何が異なるのか？

さて、仮に本著者の論理を認めたとしても、自由エネルギー減少則は自発変化に関して成立するものであることから、この自発変化の条件が $dF_{TV} < 0$ に関しては無いのである（第2章4節参照、上述”正味の仕事”概念を用いる場合）。一方、上述の”正味の仕事”概念が、自発変化の条件を指摘できることを以て、それが仮に正しいとしても、それには準じた思考を2変数系に適用すれば、確かに等温変化では $dF_T < dw$ 、従って $dw = 0$ 、 $dF_T < 0$ となるが、これはすでに指摘したように、変数の数の関係上成立しないのである。この論理の不首尾がなぜ認められてきたのか、我々には信じられないことである。

結局、ここには従来の熱力学における論理展開の錯綜があるということであり、また、それは明らかに系の独立変数の数に関する誤り、加えて可逆不可逆概念の

誤り（それらの表式化がない）があるということなのである。換言すれば、この著者が自らの論理に正当性を持たすのであれば、 $dU = d'Q - PdV$ に関して、それが不可逆、あるいは可逆式であるかの判断、あるいは定義をしておかなくてはならない、ということである。詰まるところ、我々の熱力学論理のように、ある一つの熱力学的変化に対して、その可逆、あるいは不可逆表示の論理：定義が必要ということになる。

#### 例－7 開放系における非補償熱導入

この場合における誤り指摘は、これまでの誤り指摘が従来の熱力学論理全体を否定することにおいて実に重要なものであったが、それ以上に重要である。なぜならば、これより示す誤りは現代非平衡熱力学の出発点であるからである。考えるまでもなく、現代非平衡熱力学が古典熱力学の上にあるものであることを思えば、こうした誤りは指摘されて当然であることである。次に引用するテキストは相当に有名なものであることは知っておくべきであろう。

”クラウジウスに依って、 $d_i S$ が導入された。

$$dU = T dS + dw - T d_i S \quad (a)$$

仕事  $dw$  を行うところにだけ非可逆性が伴う場合を考えよう。

$$dw_{\text{irrev}} - dw_{\text{rev}} = T d_i S$$

従って、(a)の最後の2項は可逆不可逆に関係なく、一定（註： $dw - T d_i S$ が可逆不可逆で不変、同じ式で表せる、の意と思われる）となることがわかる。もし、仕事を行う結果として外界と交換されるエネルギーが圧縮仕事に限られているとすれば

$$dU = T dS + dw_{\text{rev}} = T dS - PdV \quad (b)$$

しかしながら、外界と力学的にも熱的にも平衡にある（従って、 $d w = - P d V$ ）系の内部で物理化学的な非可逆変化が起こるときにはエントロピーを生成する付加的な源がある故

$$d U = T d S - P d V - T d_i S \quad (c)$$

$$= T d S - P d V - \sum \mu d n \quad (d)$$

$$\therefore T d_i S = \sum \mu d n \quad (e) \text{、、、、、}”$$

先ず、”（a）の最後の2項は可逆不可逆に関係なく、一定となることがわかる”とは可逆において、 $d_i S = 0$  故に、（a）が不可逆式（ $d U = T d S + d w - T d_i S = d Q + d w \quad \because T d S = d Q + T d_i S$ ）、（b）が可逆式であることになり、これは我々の主張に全く同じである。しかし、このテキストの著者は我々の論理には至らなかったわけである。

さて、このテキストに対して疑問に思うことは”外界と力学的にも熱的にも平衡にある（従って、 $d w = - P d V$ ）系の内部で物理化学的な非可逆変化が起こるときにはエントロピーを生成する付加的な源がある故”（c）が成立すると主張することに関してである。具体的には、我々の論理に従えば（e）の成立は粒子数変化に関する不可逆仕事  $d w = 0$  の条件があつて、初めて可能であることである。然るにここでは、この条件が付かない。なぜか？。結論からすれば（c）が著者が言明こそしていないが、すでに上に記したように不可逆式であり、そして（d）は我々の論理では状態変数で記述されているが故、明らかな可逆式であるにも関わらず、それを不可逆式としたために、このような事態が生じているのである。即ち、不可逆式（c）を可逆式（d）に等しいとするときには  $d_i S = 0$ 、従って（e）は成立しない。要するに著者が（d）を不可逆式と見たことに誤りがあり、不可逆の要因を”力学的にも熱的にも平衡にある系の内部で物理化学的な非可逆変化が起こる”と”断つて”、（d）成立としたことに起因するのである。しかし、果たして、”、、、が平衡にある”ことによって、（d）成立が言えるか？である。ケミカルポテンシャル； $\mu$ は言うまでもなく、状態変数である。従って、それは系の状態が状態変数で表すことの出来ない不可逆過程では、当然

定義不可能である。このことは同時に系の圧力、温度等々もまた定義不可能であることを意味する。この単純な誤りは、しかしこの著者に限った事ではなく、現代非平衡熱力学の先鞭を取った人達以来存在していることなのである。詰まるところ、”外界と力学的にも熱的にも平衡にある系の内部で物理化学的な非可逆変化が起こる、、、”は熱力学論理の根幹にも抵触する仮定であり、その安易な論理展開は許されないものである（我々の熱力学論理における、このような場合の取り扱いに付いては第3章第1節参照。具体例については同章2-4節参照）。

事のついでに、上記著者とは異なる著者ではあるが、次のような類似の説明文を紹介しておこう。

”「準静的過程は可逆であるが、可逆変化は必ずしも準静的過程ではない、、、」学生時代、この二つがどう違うのか、さっぱり分からなくて困った覚えがあります。それはお前がボンクラだからだ、と思われる方はこの項を読まれてみるとよろしいでしょう。

今図3-3（省略）のような（ $TP\xi$ ）系を考えます。 $\xi$ （グザイ）は化学で用いられる反応進行度というものです。ここでは単に化学反応の進行度を示すパラメータと考えてください。ある時点で、図の左の系は、熱的・力学的な平衡状態に達していたといたします。そしてその後、系の状態変化が起こったと考えます。たとえば、化学反応が瞬間的ではなく有限の速さで（従って、じわじわではなく）起これば、系内の温度変化や圧力変化が有限の速さで起こり、不可逆性の原因となります。しかし、もし $T$ や $P$ の変化が、たとえ有限の速さで起こったとしても、その変化が系内の至る所で様に、かつ同時に起こったとすれば、不可逆性は生み出されません。すなわち、無限小だけ状態の異なる平衡状態が、無限に積み重なって起こると考えられる準静的過程は、変化の方向を正逆どちらにも戻ることができますから、可逆になります。しかし、上でも述べたように、有限の速さで起こる変化、従って準静的過程でない変化でも、図3-3から分かるように、可逆変化になることがあります”

率直に言って、この文章意はよくわからない。この文章意がうまく伝わらない理由について述べることは面倒であるので、要するに著者の言わんとすることを述べておけば、”変化が仮に準静的でなく、つまり有限の速さで変化しても、全ての状態変数変化が系の至る所で様にかつ同時に起こったとすれば、それは準静的ではないが、しかし可逆である”ということであろう。詰まりは先の例に同じであることは言うまでもない。しかし、これは、繰り返すが、単なる仮定、願望であり、観念に過ぎない。すなわち、”変化が仮に準静的でなく、つまり有限の速さで変化しても、全ての状態変数変化が系の至る所で様にかつ同時に起こったとすれば”の正否は、それこそ事実即して判断するしかないことである。すなわち論理ではないのである。従って、この著者においても前記著者と同じ誤りを犯しているということである（言うまでもなく、熱力学論理としては決して認められない）。ここには恐るべき論理軽視、すなわち哲学的思考の欠落が見られるだけである。そして、仮にこのことが成立する場合があるとしても、それは事実を論拠とする科学者の弱点でしかないのである（欠点ではない！）。

そして、この著者はこの後、論理として決して無視し得ない誤りを犯すことになる。

”カルノー機関は可逆であり、1周してもエントロピー変化はゼロ、というのはカルノー機関を含めた全体の孤立系の一部のみに着目した結果なのです。全体では、もちろんエントロピーはいつも増大しています”。

言うまでもなく、カルノーサイクルは可逆故に常に外系とエントロピー交換ゼロで運転されている。一体どこにエントロピーが生成するのか？信じられない文章である！この熱力学テキストは”好評を持って”、広く読まれているものなのである。

## 例－8 極めつけのナンセンス

熱力学テキストの極めつけのナンセンスを以下に紹介しよう。”極めつけ”の意味するところはこのナンセンスが化学教育に携わる者への、従って化学教師に対して書かれたものである、ということである。テーマは”如何にしてエントロピーを理解させるか”である。

著者は先ず断熱壁から成る箱を用意し、その中に氷水槽に接したシリンダーを置き、そのシリンダー内には不活性ガスが入れてある。そして、この気体の膨張、圧縮はピストンに接続された歯車を介した錘の上げ下げで為され、その錘の上げ下げは箱の外から操作される。この操作に要するエネルギーは考慮しない。そして気体がこの錘の上げ下げで膨張、圧縮のサイクル変化をした時、錘の位置の変化も元に戻るよう工夫されている。著者の主張は以下の通りである。すなわち、気体のサイクルが終了した時、この箱の中に残った変化は氷水槽の氷が解けたことだけである。他は全て元に戻った。そしてこの氷が解けたことから計算されてくる全系のエントロピー変化は、この膨張、圧縮のサイクルを錘の上げ下げを小刻みにすればすればするほど小さくなり、その極限ではゼロとなることを示し、そして次のように結論する、すなわち錘の上げ下げの小刻み度が大きい不可逆変化においてはエントロピー変化は大きく、従って不可逆の度合いが大きく、そして可逆においてはゼロであることを以て、熱力学第二法則を紹介するのである。

### 疑問 1

第一の疑問は、この思考実験を不可逆過程とすることにある。すなわち、著者はこの過程のエントロピーを計算し、系は元に戻るが環境にエントロピー増加がある故に、この過程は不可逆であると言う。しかし、熱力学は不可逆過程ではエントロピーは計算できないことをその論理に持つ。エントロピーは考察対象である不可逆過程を適当な可逆過程に置き換えてのみ計算可能である。そして、この時、可逆故に全系のエントロピー変化はゼロでなくてはならない。従って、著者のこの計算（可逆扱いを意味する）においても、著者の言うところの環境にエン

トロピー増加があれば、それに見合うエントロピー減少がなくてはならない。

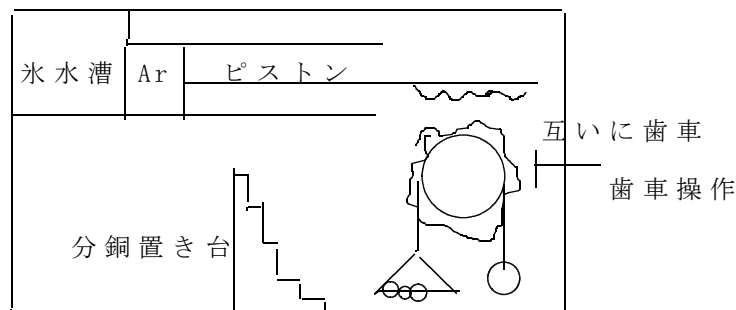
第二の疑問は、この思考実験がエネルギー保存則を満足していないことである。言うまでもなく、この思考実験における変化は、結局箱の中に起きたことは単に氷水槽の氷が解けたこと、すなわち熱が生じただけである。熱はエネルギーである、ということは箱の中に、ポコッとエネルギーが生じたと言っているのである。すなわち物理法則の根幹であるところのエネルギー保存則を満たしていない。このような思考実験は思考実験とは言えない。あるいは、系の不可逆変化によるエントロピー変化を求めるには系の始めと終わりがわかっていなくてはならない。然るに、この思考実験はいわゆる等温不可逆サイクルを含む孤立系のエントロピー変化を求めるものであるが、この系の初めと終わりの状態に関して、すでに述べたエネルギー保存則を満足しない変化となっている。すなわちこの思考実験は物理的には実在し得ない変化の思考実験（従って、正しくは思考実験でない）であるとも言える。

第三の疑問は可逆、不可逆変化をエントロピー変化から説明する事への疑問（記事が便宜的説明であることは承知の上で）である。熱力学論理の流れからみれば”孤立系で不可逆変化があれば、常にエントロピーが増大する”は第二法則である。そして、これは従来の熱力学であれば、熱効率、あるいはケルビンの原理からのクラウジウス不等式から証明されることである。明らかに、その証明はエントロピー変化を直接計算して為されるものではない。なぜならば、それは不可逆性を数式；不等式化したものであり、従って不可逆変化である限り、エントロピー変化は計算できない。それ故、その変化量を可逆過程を用いて計算し、その変化量より不可逆、あるいは第二法則を確認することは、その証明前に可逆・不可逆が定義されている必要があることになる。すなわち論理的に、エントロピー変化を計算して可逆・不可逆性を証明することは不可能であることになり、単にエントロピー変化からのみの可逆・不可逆の説明は不可能である。

\*\*\*更に具体的な誤り指摘\*\*\*

この問題を考えている中、エントロピー計算論理の誤りは明らかではあったが、なぜこの思考実験が極限分割においてエントロピー変化がゼロになるのか、気に

なり出した。そこで、この思考実験を著者の示した操作図も示して、詳細な検討をしておきたくなった。引用文献は”化学と教育” 1997年45巻11号620頁である。



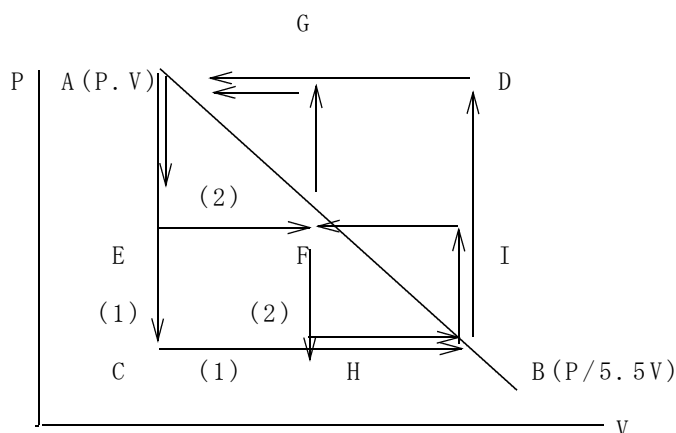
正に拙図であるが、容赦願う。

さて、詳細を期す為に、繰り返すことになるが、著者は次のように述べている。 ”分銅の移動は歯車操作によって滑車の動きを止めてから行う。その際同じ高さの分銅移動には仕事を要しないとする。初め分銅は5個乗せておき、その中の4個を分銅置き台（下から順に1, 2, 3, 4, 5,）5に移動させると、気体にかかる圧力は $1/5$ になり、膨張する。ここで、気体は定温を保つために接せられている氷水槽によって温度変化は無く、従って気体は理想気体故にその内部エネルギー変化もない。それでは気体のした仕事はどこから来たのか、答えは水が氷になる変化を起こした氷水槽からきたのである。、、、その後、4個の分銅を皿に返す。この時気体は圧縮され初めの状態に戻る。皿の位置も元に戻る。またもや氷水槽故に温度変化なし。そこで圧縮されたときに生じた熱は氷水槽の氷を水に変えたのである。そして結局、この全系での変化は氷水槽の変化だけである。氷の解けた分に相当した熱が生じ、これによってエントロピーが生成したことが言える。”更に著者は続ける。”もし、分銅の上げ下げを小刻みに行えば、発生するエントロピーは小さくなり、結局エントロピー生成はゼロになる。すなわち、可逆的变化となる、、、”と。

以下の考察は、先ず著者がこの思考実験からエントロピー変化を考察していることを考慮して、従ってこれは可逆的考察であることから、我々もまた全てを可



逆的に考察することにする。



A, Bは等温：T線上にあるとする。作図の拙さから直線になっているがそうではないことに注意：ボイル線である。

過程（１）ACBDAは気体の変化を熱力学的に行わせた時の経路である。思考実験は気体を力学的にCに持っていき、そこからの膨張を考えていることになる。然るにCからBへの膨張は事実としては温度変化を生じるが故に、それを考慮しない思考実験ということになる。しかし、A, Bは等温線上にある故、結果として生じたBには温度変化は無い。

ここで理解を助けるために、過程（１）の内部エネルギー変化をまとめておくと、ACではそれは減少し、その結果Cでは温度が下がる。次のCBでは増加し、温度は上がるが、前AC過程の変化をこれらは互いに打ち消してしまう。BDAはこの逆の変化が起こる。ここで理想気体の内部エネルギー変化は温度のみに依るという特性を考慮すれば、AC, CB間の温度変化の絶対値は互いに等しい。またBD, DAにおいてもこのことは成り立つ。具体的にこれを示せば、AC変化では $(T/5 - T)$ であり、以下、CB: $(T - T/5)$ 、BD: $(T(5 - 1))$ 、DA: $(T(1 - 5))$ である。これらに定積比熱： $C_v$ を乗じた量は気体1モル当たりの内部エネルギー変化ということになる。

思考実験は明らかにCB過程とDA過程のみでサイクルを閉じている。つまり、AC過程、BD過程を無視している故に、思考実験におけるサイクルのエネルギー収支はゼロにはならず、 $C_v((T - T/5) + T(1 - 5)) = C_v(-16T/5) < 0$ である。すなわち、気体

はCB過程で外界からもらった仕事以上の内部エネルギーを外界にDA過程において捨てているのである。すなわち、この思考実験のエントロピー増加のトリックは分銅の上げ下げによる、気体の力学的状態変化の導入にあったのであり、それは正にこの気体のエネルギー収支がゼロにならない力学的状態変化をゼロとしたことであり、氷水の氷解はこれに依るのである。

そして著者が言うところの可逆過程、例えば図中の(2)の過程のごとく、変化の過程を極限まで分割してAB変化を行わせた時には、氷解はもはや起こらず、従ってエントロピー変化はゼロという意味は何か、であるが、例えば(2)で、EFとGAでのエネルギー収支は前述の関係が成立しているから、当然ながら外界へのエネルギー放出があり、しかもその放出量はEF過程で外界より加えられたエネルギーが少なくなった分、より少なくなっている。つまり極限分割過程ではもはや外界からの仕事は必要ではなく、従って外界へエネルギー放出することなく、気体はサイクルを行うことになる。要するに気体はABの等温線上をサイクルすることを意味し、それはAB過程で気体は仕事をし、BA過程でその仕事によって元に戻るなのである。これを数学的に示すとすれば、サイクルの細分化をすることにより、例えば過程(2)において、第一段階の小サイクル：EF、GAの放出エネルギーが細分化と共にゼロに近づくことを示せば良い。なぜならばそれがゼロになることが明らかであれば、それに続く各小サイクルのそれもまたゼロであり、結局細分化された全小サイクルの放出エネルギー総和はゼロであることになるからである。このことを見るために、先ず系の最初の状態を以上の場合と同じく(P・V)とする。そうするとn段階に細分化された第一段階の小サイクルにおけるエネルギー収支は、定積で減圧された時の圧力が(P-P/n)であることに注意、かつ系を1mol理想気体として

$$\begin{aligned} \Delta E &= C_v(T - V(nP - P)/nR) + C_v(T - nTP/(nP - P)) \\ \therefore \Delta E(n \rightarrow \infty) &= 2C_vT - C_v(PV/R + TP/P) \\ &= 0 \end{aligned}$$

以上のことから、この思考実験におけるエントロピー増大、あるいは可逆過程で、その変化はゼロとなることの原因は理解されたと思われる。そしてこの思考

実験の特徴とは、すでに示したように、この思考実験の可逆的考察では気体の内部エネルギー収支はゼロではなく、従って気体はサイクルできないにも関わらず、サイクルできるとしたことである。

しかしながら、この思考実験では分銅の上げ下げによる力学的外部仕事：不可逆的仕事を設定していることから、以上の可逆的考察は著者への反論としては相応しくない。それ故、以下、我々も著者の意向に添って、この力学的状態変化を急激な圧力変化に依る変化故に熱力学的に断熱定圧不可逆変化と捉えて、この思考実験を考察することにする。

( $P \cdot V$ ) から急激 (断熱と考える) な圧力変化による ( $P/5 \cdot 5V$ ) への仕事は、いわゆる外圧の仕事であり、このことはエネルギー保存則で保証される (ナンセンス集 例-1 参照)。

$$W = -P/5 \cdot (5V - V) = -4PV/5 = E_1 \quad (1)$$

次に錘を乗せて元に戻す操作では、すなわち ( $P/5 \cdot 5V$ ) から ( $P \cdot V$ ) では

$$W = -P \cdot (V - 5V) = 4PV = E_2 \quad (2)$$

従って気体の内部エネルギー変化は  $E_1 + E_2 = 16PV/5$

以上から、変化の1サイクル後気体の内部エネルギーは増加する。然るに、著者はここで氷水層と気体間の熱の授受を考慮して、理想気体温度の一定性を述べることにより、その内部エネルギー不変を言うのである。ここには明らかに熱の伝達という不可逆過程の存在があるが、ここでは、取りあえず、それを思考実験として考慮しないこととする。そうすると、以上の気体の内部エネルギー増加はあり得ないことになる故、この内部エネルギーは明らかに氷水層のエネルギー増加になる。すなわち、著者に言わせると”氷水層を除く全ては元に戻り、その氷水層では熱が発生、すなわちエントロピー増加が生じた”ことになる。これがこの著者の考えたことである。

さて、どこがおかしいか？。氷水と気体との熱交換は物理学的には何の問題もない、それは気体の内部エネルギー増加に依る温度上昇に伴う単なる熱移動である。それ故、問題とされることは気体の内部エネルギー増加ということになる。ところが、この著者はこの内部エネルギー増加を氷水との接触による熱移動を考

えて、気体においてはゼロとし、気体はサイクルを終了していると見ている。そして、このサイクル存在は決して物理学的に許されないものでもなく、実際的な熱の流れを伴う、いわゆる不可逆サイクルと見なせるものである。ここまでは要するに何の問題もないことになる。

さて、ここで我々の熱力学論理を持ってこよう。すなわち、我々の論理からすれば(1)(2)は不可逆式であり、その関係は単に内部エネルギー変化を算出ただけであり、系の状態変化には言及し得てはいない。系の状態変化に言及し得るには内部エネルギーに限らず、系の状態を決定する少なくとも、今の場合2変数系故に、二つの状態変数について考察する必要があることになる。そこで、以上の取り扱いをもう一つの変数、例えばエントロピー変化について考察すれば、(1)(2)の過程は共に断熱不可逆過程故、何れの過程においてもエントロピーは増加し、従って気体は明らかに第二法則から元に戻れないのである(著者は第二法則に矛盾する変化を設定した!)。すなわち、それを戻したが為にエネルギー保存則を破る思考実験が存在することになったのである。

ところがである、この我々の主張は未だ不完全である。なぜならば、この著者は内部エネルギーが増加した時と同様、このエントロピー増加はまたもや氷水の方に移動したと反論するかも知れないのである。我々はこれにどう答えるか?内部エネルギー増加に対しては理想気体が等温であることを用いて、その一定性を、この著者は主張した。ならばこのエントロピー増加に対して、その不変性はどのように言えるかである。すなわち、気体に関する条件は等温のみであり、エントロピー不変を言うにはこの等温条件下で気体と氷水がエントロピー交換をしなくてはならないことになり、気体は等温下でサイクル中に増加してくるエントロピーを氷水へと移動させることになる。即ち、等温を保ちながら、エントロピー一定状態になくなくてはならない。然るに、この変化は系が2変数系故に不可能であることは明らか、従ってエントロピー不変は言えない。気体は元には戻れず、従ってサイクルしていない、ことになる。もっとも、ここで更に反論があるかも知れない、それは気体が理想気体であることを以て、2変数系でありながら、エントロピー、及び温度が共に不変なままの変化の可能性を言うことである。例えば、理想気体の存在はジュールの実験から創出されたものであるが、そこでは確かに内部エネルギー、温度の2変数が共に不変なまま、一定量の気体はその体積を自

由に変化させ得、そしてエントロピー増加という変化が可能である。すなわち、ここでは一見、系は3変数系とみられ、その変化の可能性を保証している。従って、理想気体は時にこうした擬似的3変数系とも考え得るのである（正しくは理想気体の内部エネルギーが $E = E(T)$  故に、 $T$ 一定であれば、 $E$ 一定、従って $T P V$ の3変数の中、 $T$ のみ一定故、系は変化可能。一般には $dE = dE(T P) = 0$ 、 $dT = 0$ であれば、明らかに $P$ 、 $T$ 共に一定で変化不能）。さて、これに対する反論はどうすべきか？。言うまでもなく、ここにおける変化は等温、エントロピー不変に加え、内部エネルギーまでも不変であることがその変化の条件でもある故、仮に理想気体の擬似的3変数系を考慮したとしても、もはや変化はできない（ $dE = dE(T) = 0$ 、 $dS = dS(T P) = 0$ 、 $dT = 0$  故、 $T P$ 一定で変化不能）ということが反論となるのである。結局、この思考実験は気体は確かに元の温度に戻すことはできるが、しかしその状態は決して元のそれではあり得ない。それにも関わらず、元に戻した状態を設定したが故に、それは物理学的に存在し得ない状態、従ってエネルギー保存則を満たさないものとなっているのである。

詰まるところ、この著者の誤りは系に常にエントロピー増加を伴う断熱不可逆変化をさせながら、系は元に戻れるという、信じられないような初歩的誤り、ついでに言えば不可逆過程そのものからエントロピー変化を計算するという、これもまた信じられないような誤りを犯した上で”エントロピー講釈”をしていたということになる。

## 例 - 9 口直しのナンセンス

次のテキストのナンセンス、もうわかるでしょう？。多少長くなるが、仕上げの学習としよう。

” 熱機関とエントロピー；熱機関の働きについての考察から状態量としてのエントロピーが導かれたが、今度はこのエントロピーに注目して、、、。熱機関が高温の熱源から熱  $Q_2$  を吸収するとき、熱源の温度を  $T_2$  として熱源のエントロピー変化は  $\Delta S_2 = -Q_2 / T_2$  となる。、、、。サイクルを終えた熱機関のエントロピーは変わっていないから、全体のエントロピー変化は

$$\Delta S = Q_1 / T_1 - Q_2 / T_2 \quad (?)$$

である。もちろん前(??)式からわかるように(?)で、 $\Delta S \geq 0$  である。

さて、高温熱源から熱を吸収するときに、それが準静的過程であれば全エントロピーの変化はなく、熱源で減少したエントロピー  $Q_2 / T_2$  の分だけ熱機関のエントロピーが増加する。つまり、エントロピー  $Q_2 / T_2$  が熱源から熱機関に移った、と見ることができる。しかし、この熱の授受が不可逆的であれば全エントロピーが増加し、熱機関のエントロピーの増加は  $Q_2 / T_2$  より多い。これは、熱源から  $Q_2 / T_2$  のエントロピーが移った他に、余分なエントロピーが生まれた、あるいは発生した、と見ることができよう。

低温熱源との熱の授受についても事情は同じで、不可逆的であれば熱機関で減少するエントロピーは熱源のエントロピー増加より少なく、ここでもエントロピーが発生する。さらに、熱源と熱を授受するときばかりでなく、サイクルの間に摩擦や気体の自由膨張のような不可逆変化が起これば、ここでもまたエントロピーが発生する。このように不可逆変化が起こるときには、いつもエントロピーが生まれ、サイクルについての合計額が(?)で与えられるのである”

さてどこがおかしいか、わかりましたか？。実はこの文章はすでに本文中で” 何やら訳の分からないもの” として、引用していたものであるが、ここら辺で、そ

のわけを考えてみようというものである。

(1) 断熱過程の不可逆変化に触れないでいいのかな？。断熱不可逆過程でのエントロピー増加は正に熱力学第二法則の教えることではないか。すなわち、系はその断熱不可逆過程で第二法則に従ってそのエントロピー増大を来すが、それは著者の言う如く、そのサイクル終了後はそれは確かにゼロとなる。しかし、外界は異なる。外界に生じたエントロピー増加は膨張過程であれ、圧縮過程であれ、減少することはないのである。要するに、外界のエントロピー増加は熱のみでは定まらない。ここには不可逆変化でありながら、そのエントロピー変化を熱のみで決まるとする、大きな論理的誤りが存在する。更に、この誤り以前に著者は熱源のエントロピー変化を(？)式で決めているのであるから、考察対象はすでに可逆過程であることに気付いていない、という実に滑稽な誤りが存在するのである。

(2) ”熱機関のエントロピーの増加は $Q_2/T_2$ より多い”。また”熱機関で減少するエントロピーは熱源のエントロピー増加より少なく、ここでもエントロピーが発生する”。そして、更に”熱源と熱を授受するときばかりでなく、サイクルの間に摩擦や気体の自由膨張のような不可逆変化が起これば、ここでもまたエントロピーが発生する”。

と、すると熱機関は一体、いつ、どこでエントロピーを減少させるのだろうか？。熱機関はサイクルをする、と言ってるのに、これでは熱機関は元に戻れないと違うか？。エントロピーは増えっぱなしではないのか？。

しかし、この疑問が生じる前にもっと文章的におかしいことがある。すなわち、(？)式は”全体”のエントロピー変化であり、サイクルは元に戻っており、エントロピー不変であるから、(？)のエントロピー変化は熱源のそれである。著者も確かに初めはそう言っている。然るに、エントロピー増大の説明文は(？)のエントロピー変化は熱機関のそれに関するものであり、このような文の存在は、ただただ首を傾げるしかない。

(3) (??)の関係式とはみんなの良く知っている $Q_1/T_1 \geq Q_2/T_2$  (但し、 $T_2 > T_1$ )である。つまりカルノーサイクルに関する式で、可逆の時は等号、不可逆で不等号成立というものである。従って、可逆の時は $Q/T$ は確かにエント

ロピー変化を意味する。しかし不可逆の時は、、、。そう！エントロピー変化ではない。一体いつの間に不可逆過程における熱源のエントロピー変化量になったのか。

実は熱源の熱容量が例によって無限大、あるいは温度変化が無視できるほどに大きくしてあるわけである。すなわち熱力学論理からすれば、この熱の流れは等温を保つての変化故に準静的であり（換言すれば、この巨大熱容量の熱源を設定した時点で、考察される変化は可逆過程になっているのである。それ故にこそ  $Q/T$  はエントロピーを意味し得るのである）、従ってこの不可逆的熱の流れはエントロピー変化を決める、という論理である。これについてはすでに本文中で論じたことである（\*\*\* 第3章2-1 熱源概念参照）。そして、この論理の欠点は、出入りした熱量が熱源の温度変化が無い故に不明であり、全くの思考実験ということである。しかも系が仕事を作用させるもう一つの系を考慮に入れることを忘れやすい欠点がある。つまり、この著者もこの仕事を交換する外系を忘れていた。従って、力学的不可逆性が完全に扱えなくなっているのである。すなわち熱源の不可逆性はこの思考実験の前提（実は著者の忘失）によって、単に熱の流れによるものしか、この論理の出発点から、考察できないようになっているのである。従来の熱力学論理の弱点が実によくわかる論理とも言えよう。そして、この力学的過程の不可逆性は次の疑問となる。

(4)  $T dS > dQ$  からエントロピー変化量は、不可逆過程においては熱のみでは決まらない、ということである（このことは(3)の理解にも役立つ）。そして著者は”摩擦や真空膨張のような、、、。このように不可逆変化が起こるときには、いつもエントロピーが生まれ、サイクルについての合計額が(?)式で与えられるのである”と言うのだが、(?)を見る限り熱以外の不可逆性はどうもよくわからない。このことを例8のナンセンスに関係付けて考えれば、詰まるところこの著者の取り扱いでは外系のエントロピー増加は熱；エネルギーの発生に等しく（と考え、従って当初は紀要10で指摘したものと同一誤りと理解していた。しかし、この考えは誤りである。なぜならば、このエントロピー増加は高温、低温熱源でのエントロピー変化： $Q/T$ が異なるために生じるのであり、またそれは熱の流れに依るエントロピー増加であり、熱の発生に依るとは言えないからである。つまり紀要10におけるエントロピー増加は定温熱源において生じたが故に



熱の発生と言えたが、ここではそうではないからである。しかし、全系におけるエントロピー増加に見合うエネルギー変化は一体何かと問うに至れば、以下の論述には誤りはないのである。すなわちエネルギー保存則の観点からすれば、サイクルが運転され、系が外界に仕事をするという前提からすれば、全系の何処かに熱の流れ以外の何らかのエネルギー変化が生じていなくてはならないのである。しかし、この理由は証明が必要かもしれないが、実はこの証明は第3章2-6節で既に終えている。そこで、今度は熱の流れのみからのエントロピー増大もエネルギー保存則を満足し、かつそれ以外に何の変化も来さないことを場所を変えて証明しよう)、外界には、今の場合、この熱的变化以外、従って力学的変化はないのである。あるいは著者は外界における力学的変化への言及はし得ていない。つまり、この変化は(3)ですでに指摘したように力学的不可逆性が考察から外れており、例8同様、エネルギー保存則を満足していないことになる。一体どうして、このような論理展開が理解されるのだろうか、なぜみんなは黙っているのだ？

\*\*\* 熱の流れのみからのエントロピー増加はエネルギー保存則を満足する

我々の論理では、互いに熱のみのやりとりをしている系のそれぞれの変化は次式で表される。

$$dE1=dQ1=T1dS1, \quad dE2=dQ2=T2dS2 \quad (1)$$

$$dE1+dE2=dQ1+dQ2=0 \quad : \text{エネルギー保存則} \quad (2)$$

従来の熱力学では巨大熱容量(観測されない熱の流れの存在と力学的仕事の存在しないことを保証する)の系を仮定して初めて、これらの関係が成立する。この時の全系のエントロピー増加は言うまでもなく $dS=dQ1(T2-T1)/T1T2$ であり、エネルギー保存則成立は示すまでもないが、敢えて同義反復を承知の上で示せば、

$$dS1=dQ1/T1, \quad dS2=dQ2/T2 \quad (3)$$

$$\therefore dS=dQ1(T2-T1)/T1T2$$

$$\begin{aligned}
dE_1+dE_2 &= T_1dS_1+T_2dS_2 \\
&= (T_2-T_1)(dQ_1+dQ_2)/T_2 \\
&= 0 \quad (\because dQ_1+dQ_2=0) \quad (4)
\end{aligned}$$

すなわち、熱の流れのみからのエントロピー増加はエネルギー保存則を満足している。従って逆に、熱の流れ以外のエネルギー変化があれば、(1)における内部エネルギー変化を表す関係式は熱以外のエネルギー変化を含む故、(3)は成立せず、従ってまた(4)も成立しない：エネルギー保存則は成立しないのである。

実は、この証明は我々の熱力学論理からすれば誤っている。なぜならば  $dS=dQ_1(T_2-T_1)/T_1T_2$  を用いる時点で、既に我々はエネルギー保存則： $dE_1+dE_2=dQ_1+dQ_2=0$ 、を用いている故である。しかし、ここではこの全エントロピー変化を通常のテキストは、我々とは異なる論理、すなわち巨大熱容量熱源を仮定、導出してくる、すなわち(3)式から出発してくる故、そこにはエネルギー保存則が見えにくいのである。それ故、以上のような証明を敢えて行ったのである。

## 例 - 10 資源物理学

ナンセンス集、これくらいでいいか、挙げればキリが無い、と一度は思ったが、世に資源物理学、環境経済学、あるいはエントロピー経済学なる科学の存在することを知り、その理論の根底概念：エントロピー生成論を知るに至っては、再度ナンセンス集を書かねばならないと思った次第である。

”熱学第二法則の展開”（朝倉書店）第11章には資源物理学なる科学の紹介がある。そこにおいては、一連の熱力学史紹介の後、著者は復元するどのような系においても、その系のエントロピー収支はゼロであることに注目し、彼がこの後展開せんとする資源物理学の論理的基盤としての、次のようなエントロピー収支式を導く。

$$\sigma^{\text{in}} + \sigma' = \sigma^{\text{out}} \quad (1)$$

この式は説明の必要が無いほど明らかな式であるが、不可逆過程を取り上げるという視点から、 $\sigma'$ がエントロピー生成を表すことは指摘しておこう。

さて問題は各項が意味するエントロピー変化を如何に表すか、にある。彼は(1)式の有効性を示すために不可逆熱機関を例として取り上げ、次のような式展開を示す。すなわち、作業物質：系は高熱源： $T_1$ から $q_1$ の熱を取り込む故、系のエントロピー取り込み： $\sigma^{\text{in}} = q_1 / T_1$ 、同様にして、低熱源におけるエントロピー放出： $\sigma^{\text{out}} = q_2 / T_2$ であるとして、(1)は

$$q_1 / T_1 + \sigma' = q_2 / T_2 \quad (2)$$

言うまでもなく、著者は日本物理学会に属し、かつエントロピー学会の重鎮とも聞いているが、以上の彼の論理展開に周辺の人々が何の違和感を抱いていない様子にはいささか呆れてしまうのである。

さて(1)式はすでに述べたように、従来の熱力学理論による限り、不可逆過程においてはエントロピーの生成( $T dS > dQ$ )があるという知識からすれ

ば、何ら問題はない。しかし、いざ我々が具体的事象について、例えばエントロピー取り込み： $\sigma^{\text{in}}$ は物理学的に如何に表せるかを問う時点で、ハタッと考えざるを得ないであろう。なぜならば、従来の熱力学論理： $T d S > d Q$ の言うところは不可逆過程のエントロピー変化は熱のみでは定まらないことを意味する故に、系のエントロピー取り込み時点で、熱に依らないエントロピー生成があることになり、我々はそれが何であるかを知る由もなく、従ってそれは書けない。ところが、著者はそれを $q_1/T_1$ と書く！。詰まり彼にあつてはエントロピー取り込みは熱のみで決まるのである。これは明らかに第二法則に反する。言うまでもなくそれは可逆過程なのである。それ故、彼に100歩譲って、この考察を続けるとすれば、(2)は系が外界と可逆的熱交換をし、その後系内の不可逆過程で生じたエントロピー生成を、可逆的に取り込んだエントロピーと共に、またもや可逆的に外界へ放出することを意味する。一見、系内に生じた不可逆過程のエントロピー生成を論じるためには妥当にも思える解釈であるが、しかしこの論理は成立しない。すなわち、このように理解したとしても、そのエントロピー生成は(2)式より、明らかに $\sigma' = q_2/T_2 - q_1/T_1$ であるから、何と！エントロピー生成は熱のみで決まることになる！のである。この論理的破綻は論理的には先行する論理展開になくしてはならないが、それはすでに指摘済みであり、もはやこれ以上の議論は不要であろう、なぜこのような論理が放置されるのか、ここには疑問さえ不要とする、ただただ啞然とせざるを得ないのみの状況が存在するのである。

ナンセンス、100余年以上もの間自然科学の基礎理論として君臨していた熱力学論理である、挙げればキリ：端がない。この”端無し”の意味することは、それが論理でなかったということである。論理は決して解釈の自由を与えない。大きな声の出せる者が、それでいて実に不自由な思考を自ら強いられてきた者が、つまり伝統を重んじた解釈から、ただ、熱力、熱力と叫んでいたに過ぎないのである。諸君、自由、かつ冷静、いや冷徹であれ！。

例 - 1 1 一体どこまでこの状況は続くのか？。

最近、”現代的視点から”従来の熱力学論理を捉え直そうとする二つの熱力学テキストが出版され、しかも、それらは相当に注目されているそうである。さて、果たして”現代的”か？。以下、これらテキスト著者らとのメールのやりとりを記録しておこう。

まずは、熱力学：培風館、新物理学シリーズ32：田崎晴明著の読後感想。

等温操作、特に広義の等温操作の定義に見られるように、本熱力学論理の特徴は”変化の過程における不可逆性”を完全に消し去っていることにある。こうした取り扱いは、当然ながら論理展開の不完全さを残すことになり、例えば、系（温度  $T$  とする）が環境  $T'$  におかれ、かつ示量変数  $X$  不変（具体例は定積での温度変化）時の変化は  $(T, X) \rightarrow (T', X)$  と表されているが、この取り扱いが  $T-V$  状態図などに示されるときには、完全にその変化は可逆変化のそれとして扱われている。すなわち、 $T-V$  状態図にその変化の軌跡が示されている限り、系の状態は状態変数で表されている、すなわち平衡状態であるからである。一方で、こうした立場は可逆不可逆概念、あるいは準静的概念の明確な定義を可能としているが（不可逆過程の存在は断熱過程に限られており、これはむしろ従来の熱力学論理が構築してきたところの不可逆概念を矮小化させることでもある）、それらは要するに論理展開の明確さを求めるだけのものであり、詰まるところ変化の過程の不可逆性を考慮しないことに過ぎない。

またケルビンの原理の表現も従来のそれと異なって、”等温サイクルにおける仕事は正ではあり得ない”とされる。ケルビンの原理の本質は、カルノー可逆サイクルにおける熱効率はいかなる熱機関もそれを超えることができない、という別の表現であることである。すなわち、熱の仕事への変換は可逆サイクルにあっても、決してその全てを変えられない、もし変えられるとすれば、それは低熱源に捨てられた熱が周囲に何の変化もなく、元の高熱源に帰ることが可能であること：クラウジウスの原理を要求し、それはこの世界にあっては決して生じない、ことを言うものである。すなわち、一つの熱源から（等温サイクルといっても良いことは確かである）は仕事は取り出せない：ケルビンの原理。と

ころが、サイクルが可逆、そして摩擦等による理由からの不可逆サイクルにあっても、このクラウジウスの原理に反することが可能であれば、熱効率は1となる。すなわち、ここにおいて、ケルビンの原理の不可逆サイクルへの拡張が、歴史を見る限り、暗黙の了解の下に為されたのである。それ故、著者のこの表現は決して誤っているとは言えないことになるのは確かである。然るに、ケルビンの原理はクラウジウスの原理から、すなわちこの世界における熱の流れの現象から、証明できるものである。従って、論理的に示すことが可能な、ケルビンの原理の意味することは熱の流れという不可逆性のみであり、いわゆる不可逆サイクルの不可逆原因であるところの摩擦等は含まれていないのである。カルノーが考察した可逆不可逆性は、ギリスピーに依る限り、熱の流れの不可逆性ではなかったものであり、彼にとって、熱の仕事への最大変換率を決定するものは、変化の過程におけるカロリックの移動把握如何であったのである（現代的には各種エネルギーの移動把握、とでも言うべきもの）。それ故、この著者においても、依然として変化の過程における不可逆性は論じられていない、というより、完全に意識、問題化されていない。

後日の検討で、この田崎氏、そしてこの田崎氏に遅れて出版された佐々氏の各熱力学テキストは詰まるところ、その論理展開の基調はケルビンの原理、プランクの原理（これはジュールの羽根車の実験、すなわち仕事と熱の等価性発見のことである）、そしてこれらを結びつけるものとして広義の等温操作があることがわかった。即ちケルビンの原理に依って等温過程における仕事と熱への変換、プランクの原理に依っては非等温過程における仕事と熱への変換を考察し、これら二つの原理の両立性は広義の等温操作を事実として持ち込むことによって証明されるのである。要するに、前者の原理では温度変化には言及できないが為、後者の原理を必要とするのであるが、これら互いの原理の同値性は広義の等温操作という事実で結ばれているのである。一見論理的には明快な、その論理展開は読者をして得心させるものであることは確かである。しかし、ここは要注意、なのである。なぜならば広義の等温操作なるものは、単に熱の流れの不可逆性：クラウジウスの原理を意味するものであり、またケルビン、プランクの原理もこの熱の流れから、導出可能である。すなわち彼らの熱力学論理はクラウジウスの原理一つで完全に展開可能である。それ故、彼らのように敢えて、いわば一つの原理を三つに区分けして用いることは科学論理としては誠に不可解な論理展開と言わざ

るを得ない。換言すれば、既に我々は熱の流れのみの不可逆性原理によっては熱力学論理の十全なる展開は不可能であることを示してきたのであるが、彼らの熱力学論理をこの視点から見れば、従来の熱力学における可逆不可逆概念がいわば矮小化されているとも言えるのである。すなわち、彼らにあっては不可逆過程は断熱過程においてのみ定義され得、従って従来の熱力学が定義していた不可逆性、すなわちある系の変化が元に戻る時、それに伴って生じた全ての変化が元に戻ることを可逆、そうでなければ不可逆、というそれを断熱過程に限定したのである。つまり、系以外の変化には言及しない彼らにあっては系そのものが断熱過程で元に戻れないことのみが不可逆なのである。特に田崎氏においては、不可逆過程にしか存在し得ない熱そのものを考察の対象から外し、単に変化の前後の状態のみを考察する故、当然ながら、我々が問題視してきた”変化の過程における不可逆”には決して言及し得ない、あるいは不可逆の本質には言及できないのである。我々は既にクラウジウスの原理、従ってケルビン、プランクの各原理をこの”変化の過程における不可逆性”で以て導出済みである。即ち、我々の熱力学論理こそ真であり、普遍的不可逆性とは正に”変化の過程における不可逆性”であり、最大最小仕事の原理なのである。詰まるところ、彼らの熱力学とは、”変化の過程における不可逆性”には決して言及し得ない従来の熱力学論理の整理ではあるが、それがクラウジウスの原理一つで為され得ることに気づいていないところに論理的弱点があるものとも言える。

田崎様

ところで、今日は、田崎さんの熱力学に出会って、大方半年を過ぎる頃となりましたので、そろそろ田崎さん自身にお尋ねできるところはお尋ねして、”卒業”したく思って書いた次第です。しかし、田崎さんの熱力学の評判は、事実、お世辞無しにいいようです。僕は、しかし今ひとつ納得できていないところがありますので、最終的な質問をさせていただいたら、と思う次第です。

1) 3 ページ、最大仕事についてですが、これは田崎さんがその後の熱力学論理を展開する以前に、紹介されています。そして、これは後にヘルムホルツの自由

エネルギーに関連付けられるわけですが、それでは、この論理の熱力学論理への先行性はどのように説明出来ることなのでしょう？これは熱力学論理ではない？カルノーの発見は正しくこの最大仕事、あるいは最小仕事だと思いますが、、、そうだとすれば熱力学論理はこれより始まることになりませんか？

2) 38 ページ、におけるケルビンの原理はサイクルの可逆不可逆に関わらず、言われています。その後これより40 ページで等温準静サイクルでの仕事ゼロ、そして44 ページで最大仕事証明、更に74 ページで最大吸熱量証明で、今後取り扱うべき仕事、熱はこれで全て、変化における条件付き状態量に変換された。エントロピー増大についても同じくこの原理からです。別段、これで悪いというわけではないのですが、詰まるところ、この熱力学論理では、なぜ一般サイクルがカルノーのそれより熱効率が悪いのかという、サイクルの不可逆理由は問われていない。あるいはケルビンの原理が存在し、その上に立っての論理展開をしているということです。ケルビンの原理はクラウジウスの原理、熱の流れから言えますので、要は熱の不可逆性のみを論拠とした熱力学ということですが、ここでは一般サイクルの不可逆性は、もしそれがカルノーサイクルの熱効率を超えるのであれば、それは熱の流れという不可逆性に反する、として説明されるわけです。もっとも田崎さんは、これでよし、とされていることは承知していますが、、、。

3) 127 ページ、変分原理ですが、温度、体積、粒子数を固定して、ヘルムホルツの自由エネルギー減少を言われていますが、二つの部屋の圧力は、系を簡単に理想気体とすれば、当然ながら異なっています。ということは”薄い”仕切の壁を通して、二つの気体は平衡にはなれない。二つの気体が接する外界との圧力平衡も異なる。そして壁を取れば、この圧力の違いによる互いの仕事が生じて、全系の圧力も外界のそれとは異なってきますから、ここには外界との仕事も生じることになる。これでは変分原理は示せないと思うのですが？

4) 129 ページ、変分原理、”温度一定の環境で、、、”とありますが、ここには”体積も一定”の条件が必要ではありませんか？通常の熱力学テキストで、



$dF_T < dW$ 、ここで  $dW = 0$  として、等温で云々、として自発変化を説明しているようですが、例えば理想気体、等温、かつ仕事ゼロであれば、体積変化は無いわけですから、 $TV$ 一定で変化は生じ得ない。自発変化はない。ここでは”新しい示量変数の自由度が生じた時”とありますから、2変数系ではなく、この時は  $TV$ 一定の条件が付くはずですが。

#### 5) 田崎さんの相変化についての疑問

”実際、講義では、「ぎゅっと押すと、液化して、それが底にたまって」というイメージ、、”と書かれています。他にも”ゆっくり、、、””しばらくしてから引っ張る”とか表現されていますが、

”ぎゅっと押すと”気体は断熱圧縮され、高温になるでしょう、液体には熱は完全には伝わらないかも、、、でも理屈としては少し伝わって一部高温も良いのでは（単に圧縮されて体積のみ減少ではエネルギー保存則に反する）、、、、。そうすると蒸気圧は大きくなりますから、気化。しかし、圧力はその後元に戻されており、また温度は一定に保たれているわけですから、やがてその温度における蒸気圧になる。ところが圧縮によって体積は小さくなっていますから、液化。

”引っ張ると”断熱膨張、低温。今度は液化。以下同様に説明される、と思いますが、どうなのでしょう？

ところで、これらの現象はいわゆる状態平衡であって、相変化とは一般には言わないのではないかと思います。どうなのでしょう？僕の理解している（経験）相変化とは液体をある温度におくとそれなりの蒸気圧を示す。この蒸気圧と同じ外圧の元に加熱していても、もはや温度は上昇しないで気化：相変化が生じる。ある程度この相変化を生じさせておいて、今度は冷却すれば温度不変のまま液化が生じる。

以上、間違っているかも知れませんが（その時はお許し下さい）、質問させてください。

田崎様

追伸させて下さい。大事なことを忘れていました。

1) に関係することですが、100ページで、田崎さんが”準静概念”と”可逆概念”との区別が曖昧である、と書いておられるのですが、このこと事体は全くその通りと思っています。しかし、”準静概念”は”操作的”なものであるということに関しては、少し疑問に思うのです。つまり、カルノーサイクルをクラペイロンが理想気体でもって、従って状態変数でもって、その変化を記述し、その結果絶対温度は理想気体温度に等しいとおけることが判明したわけですが、この時点で準静的概念は（恐らく、この概念はクラペイロンが変化を記述するに当たって用いたと思われませんが、、想像の域です）、この”変化を状態変数で記述する”ことで、数理化されたと思うのです。つまり、力の概念、運動量の概念等々、科学的概念は数理化されてこそ、その科学性が意味あるものになると考えます。田崎さんが不可逆過程に相当した”操作”に関しては、例えば気体の状態変化を  $p-v$  図に表さないことなどは正に田崎さんの思考の中に、この不可逆過程とは状態変数では表せないということがあると思うのですが、どうでしょう？

以上、勝手ながら追伸させていただきます。

ご質問にお答えしようと考え込むうち、とんでもない時間が過ぎてしまいました。申し訳ありません。言い訳のしようもありませんので、そのまま、本論に入らせていただきます。

お陰様で、私の本の第三刷りがでることになりました。

この機会に、前にご指摘いただいた p.97 の図 6.1 がわかりにくく ( $i'$  に対応する線が実線は、よくない) 点について修正することにしました。

以下、ご質問の点について。

考えすぎると、また答えられなくなってしまうので、答えられる範囲で、時には

皮相的に答えさせていただきます。

> 1) 3 ページ、最大仕事についてですが、

ここで最大仕事を紹介した主たる理由は、操作によって仕事が変わりうる、という高校物理では想像もつかない事実、そして、そういうときにも最大仕事という、しっかりした量がある、という本質的な事実を、いちはやく伝えたかったからです。イントロには論理的役割はありません。ぼくとしては、最大仕事の原理（あるいは Kelvin の原理）は、熱力学の一部です。

> 2) 38 ページ、におけるケルビンの原理は

完全には理解していませんが、ともかく、「熱の流れ」という操作的に把握できないものへの言及を極力避けた定式化のひとつを示している、とご理解いただくと嬉しいです。しかし、今にして思うと、「温度一定の環境」を大事にし過ぎて、ところどころ、無駄があるという感触が否めません。

もっとも美しいのは、すべて断熱環境で議論することだろうと思います。

> 3) 127 ページ、変分原理ですが、

外界との圧力平衡は考えていません。外側の壁は、完璧な強い壁であって、内側の壁を抜いても、外壁はびくともしません。実験室では危険ですが、理論展開としては可能です。

> 4) 129 ページ、変分原理、“温度一定の環境で、、、”とありますが、ここには“体積も一定”の条件が必要ではありませんか？

ううむ。たしかに。直上の (7.32) では、露骨に  $V_1+V_2=V$  と体積一定で変分せよと書いてあるわけですが、文章では落ちていますね。困った。より一般の場合に通用する言い方にしようとして、不正確になっています。第四刷への課題としま

す。（お恥ずかしい。）

> 5) 田崎さんの相変化についての疑問

いや、等温環境においたまま、ゆっくりと押したり引いたりするわけですから、温度は一定ですが。

> ところで、これらの現象はいわゆる状態平衡であって、相変化とは一般には言わない> のではないかと思いますが、どうなのでしょう？

ぼくらの感覚（および用語）では、どのパラメーターを動かそうと、液体から気体へ変われば、相変化なのですが。

> 100 ページで、田崎さんが”準静概念”と”可逆概念”との区別が曖昧である、と>書いておられるのですが、

なるほど。そういう捉え方はしたことがなかったですが、確かに、準静概念は、単純素朴な操作的概念というよりも、数理化された状態の表現と表裏一体の考え方なわけですね。深い点だろうと思います。

田崎様

昨日書いたように、カルノーサイクルに関する仕事（カルノーサイクルのみではエントロピー変化は無い。ここは不可逆サイクルとカルノーサイクルから成る複合サイクルの話である）は最大、あるいは最小で、この時孤立系のエントロピーは増大し、その意味は仕事が増えることですから、孤立系のエントロピー増大は厳密な意味では、決して”変化の方向”を規定するものではなく、それは仕事と熱の間の”変化の方向”を規定するものに過ぎない、と見ています。

これは、非常に、明快です。

読んでいて、すっきりします。

田崎さん（田崎さんの以上の言葉が必ずしも、僕の考えを肯定しているものとは断定しませんが、、、）、これはよく考えると、田崎さんにとっては少し拙いことではありませんか？僕自身、以上のことは簡単に孤立系と考えていましたが、よく考えると、これは等温サイクルでは仕事は熱に変わり得るが、その逆はあり得ない、ということに同じですね。これを田崎さん、あるいはケルビン流で言えば、等温サイクルでは仕事は取り出し得ない、を更に詳しく、あるいは、その物理学的意味をも示しているわけであり、その上に田崎さん流のプランクの原理の物理学的意味をも示しているわけですね（但し、田崎さんの場合、熱の存在を明言していませんから、熱量変化は温度変化として、扱われているわけです：（ $T, X$ ）から（ $T', X$ ））。ここには仕事は熱に変わり得る、ということから、簡単な摩擦理解の要素もあります。

そして、このことが拙いという理由は、この結論は実は田崎さんが考えておられる不可逆性は、断熱過程においてのみで定義され、また変化の過程全てに渡って順路の不完全な逆行は必ずしも不可逆とは言わない、とする可逆不可逆概念からは導けないもの、だからです。これについて論じれば、結構長くなりますので、最も簡単なその理由を示しますと、”仕事は熱に変わり得るが、、、”という言明から、明らかにこの論理においては”熱”概念が存在していますが、田崎さんの熱力学においては、この熱の概念が消去されていますので、論理的にみて明らかに、このことは言えないようになっているのです。結局の所、だからといって、田崎さんの熱力学論理が誤っているというわけではありません。ただ、その論理展開に限界がありはしないか、ということです。

> プランクの第二法則を、 $(T, V)$ から $(T', V)$ （但し、 $T' > T$ ）は不可逆と、、、

（後日の註：  $(T, V)$ から $(T', V)$ （但し、 $T' > T$ ）は正にジュールの羽根車による流体の温度上昇を表す。この証明は、第1章、カルノーサイクルのする仕事は最大、される仕事は最小であることを述べた箇所から、可能である。すなわち、この証明の時には、高熱源、あるいは低熱源で仕事が熱に変わることによる熱量増加が

あることが示されるが、この熱量増加は熱源の温度一定性から、温度上昇には結びつけられない。そこで、これらの熱源に、熱源より低温の、そして体積不変にした物体を接すれば、言うまでもなく、物体の温度は上がる。即ち、結果として生じた変化は外界よりの仕事が全てその物体の温度上昇に使われていることになる。即ち彼らの言うプランクの原理は、詰まるところクラウジウスの原理のみで証明可能である)

これはプランクの博士論文に書いてあるそうです。Yngvason からの受け売りでチェックしていないのですが。

> こういう時にも、ケルビンの原理は成立するのですか？

ぼくが Kelvin を使うときは、ともかく、単一の熱浴だけを使って達成できる操作なら何でもあり、ということ使っています。実際、少しでも激しい操作を許せば、系の温度が熱浴と一時的に異なってしまうのは普通でしょうから。(そういう意味で、字義通りの「等温」とは違いますが、概念的には、「等温環境を利用する」ことが本質だと思います。) あの形のを明示的にプランクの原理と呼んでいるのは、Lieb-Yngvason です。他の人がやっているかどうかは知りません。プランクの原理を基本の第二法則として、断熱操作から出発すると、とてもきれいな熱力学の定式化ができます。ただし、教育向きではないので、本や講義では使っていませんが。ぼくが Kelvin を使うときは、ともかく、単一の熱浴だけを使って達成できる操作なら何でもあり、ということ使っています。実際、少しでも激しい操作を許せば、系の温度が熱浴と一時的に異なってしまうのは普通でしょうから。(そういう意味で、字義通りの「等温」とは違いますが、概念的には、「等温環境を利用する」ことが本質だと思います。)

ここには熱の流れ、つまり高温物体から低温物体に向かって熱は流れる(従来の熱力学における不可逆性)、ということが含まれていますが、これは御承知の上でしょうか？

プランクの原理を基本の第二法則として、断熱操作から出発すると、とてもきれいな熱力学の定式化ができます。

そうですね、しかし、ここでもこれよりケルビンの原理を導くときに、たまたま広義の等温操作の成立が必要ですね。

田崎さん、佐々さんの熱力学論理の論理構造が少し分かってきた感じです。つまりケルビンの原理による限り、等温変化しか論じられない。不可逆性を論じても、つまり仕事が熱に変わり得ても、それは温度変化としては表せない。そこで断熱不可逆変化を持ち出す。ここでは確かに温度変化が不可逆変化に対応できる。ところが、これではケルビンの原理に繋がらない、そこで広義の等温操作が必要となってくる。この論理展開を逆転すれば、すなわちこの広義の等温操作を持ってくれば、断熱不可逆変化から、つまりプランクの原理から、田崎さんの言われるような”とても綺麗な熱力学”が出来るのは当然だろうと思います。そして、以上のような論理構造になっている田崎さん達の熱力学になぜ不満を感じるのだろうか、考えてみますと、詰まるところ、広義の等温操作を前提に、ケルビンの原理とプランクの原理が共にならない限り、この熱力学理論は展開できない、ということではないかと思います。換言すれば、第二法則はどれになるのでしょうか？あるいは何なのでしょう

ぼくの本では Kelvin を前提に（あと少しの前提はいりますが） Planck を示します。p100 逆に、Planck を仮定して Kelvin ができることも書いてあります。p249--p.250、よって、（普通の熱力学の言い方のレベルで）両者は「同値」です。普通の本の論理には精通していませんが、第二種永久機関とは単一の熱源から仕事を取り出す装置のことで、装置の内部が等温といったことまで立ち入って仮定するのはやりすぎだし、理論の展開にも不向きだと思います。ぼくの熱力学に不満がある人がいらっしゃる、というのは健全なことだと思っています。耳に入る限りでは、評判がよすぎるので拍子抜けしているところがあります。ぼく自身としては、無理に等温から入るため、何か、仮定が重複しているように見えること（要請 4.1 (p.57) は如何にも格好悪い）、複合系（温度が異なる平衡状態の組

合せ) の扱いがきちこちないこと、が大いに不満です。

田崎様

” よって、（普通の熱力学の言い方のレベルで）両者は「同値」です”

同値とは二つ以上の命題が全く同じであることです。つまり、二つを同等と見なすに際して、何れか一方の命題に新たに加えるべき命題はないということです。従って、今の場合、ケルビンの原理とプランクの原理とが他に何ら新規の命題無しに同等であることが言えれば、それは確かに同値でしょうけれども、しかし、田崎さん、佐々さんにおいては、” 広義の等温操作” があって、初めて、二つが同値となっていますから、この” 広義の等温操作” の存在は無視し得ない、新たな命題なのでしょう。そして、この真の意味は” 熱の流れ” の方向規定であることは明らかですね。従来の熱力学においては、クラウジウスの原理（熱の流れ）とケルビンの原理は正しく、何のまがい物もなく、二つの原理は結ばれていますから、正に同値です。しかし、科学という論理体系は事実を元に展開されてくるものですから、熱の流れという事実こそが、従ってクラウジウスの原理が全てに優先されてきたわけです。第二種の永久機関不在（ケルビン）は従って、熱の存在、流れを認める限り、熱力学論理においては、その不在は経験則でも何でもありません。それは確かな論理展開上にあるのです（論理とは何か、その真理保証性は何なのか？等の質問は未だ僕には答えられません、申し訳ありませんが）。

” 評判がよすぎるので拍子抜けしているところがあります”

確かに、、、しかし、敢えて僕がメールを書いている理由は、田崎さんに続いて（驚くべき事ですが、田崎さんのボスさんも同じようなことを考えているとは、、、）佐々さんまでも、、、。従来の熱力学論理において、確かにその論理展開に疑問は存在しますが、最も不満とされる結論は、自由エネルギーが減少するとき、第二法則に先行する第一法則：エネルギー保存則を考慮すれば、一体どのようなエネルギーが増加したか？一体何に転換したのか、という物理学では決



して無視し得ない論理的帰結が得られないことではないかと、、、僕は思っています。論理展開の”美”、いわば”機能の美”（野依さんが使っていましたね、安吾を知っているのかしら？と思いましたが）を追求することは、決して否定されるべきものではなく、むしろそうでなくてはならない、と思います。しかし、上に述べたように既に、一つの命題から（熱の流れ）展開されている従来の熱力学論理を、ある意味では二つに分割して、その美を構成しようとするのは、、、いささか、不自然でさえあります。付け加えておきますが、この熱の流れのみでも、仕事の熱への転換、あるいは断熱系、孤立系でエントロピーは増大することは、論理的に何ら問題なくできることなのです（但し、仕事は断熱可逆的に為されるという、従来の論理に従わなくてはなりません：換言すれば、この点を現代的に表現することが肝要なのです）。そして、この欠点はいわゆる不可逆過程における、個々の過程のエントロピー生成という問題が解けないということなのです。これさえ導出できれば、前述の自由エネルギー減少に伴う他のエネルギー変化も説明可能なのです。

田崎さん達の論理構造が確認された今、あらためてお礼を述べておきます。田崎さんとあれこれお話しさせていただいて、僕自身の考えも随分刺激を受け、またいくつもの誤りにも気づくことが出来、ありがたく思っています。ありがとうございました。

田崎、佐々様

田崎さんとは既に色々お話しさせていただいて来ましたが、佐々さんとは初めて、そこで佐々さんにはテキストにありましたお言葉に甘えさせていただいて、質問させていただきます。

田崎さんにとっての第二法則はケルビン、あるいはプランクでした。但しこの二つの原理は広義の等温操作によって”同値”とされていました。

佐々さんは、お二人は互いにお知り合いのようで、色々お話しされてこられたようですが、佐々さんの第2法則は、断熱過程の変化を示す為の必要かつ十分条件たるエントロピーが存在する、というものでしたが、

## 質問第一点

なぜお二人で、互いに異なる法則を採用されているのでしょうか？東大、学習院の学生に第二法則とは何かについて論じ合わせるとすると、両者は互いに一つの結論に至るのでしょうか？いや、正しくは一つの結論に到達することなく（これは論理的にあり得ませんね。もし仮にそうであれば、それこそ真理と言うことになるでしょうから）、互いに納得し会えるのですか？つまり、法則とは2種以上の言明が可能と考えておられるのでしょうか？

## 第二点

理解に苦しむのは佐々さんのものですが、前提、定理、そして法則と展開した上で、最終的には法則から、これらを演繹すると、確か序文で述べられていたと思います。、、さて果たして、佐々さんは第一法則（これは問題ありませんが、話の展開上書いておきます）、第二法則で、このことが可能でしょうか？佐々さんご自身は例えば、エントロピー増大則を、結局は田崎さん同様、“不可逆過程の存在”（田崎さんのプランクの原理）を介して、導出されていますね。ガリレオの落下速度、ケプラーの3法則（？二つ）、運動量保存則（ケプラーに重複する）、ニュートンの万有引力等々は、詰まるところ佐々さんの前提、定理、田崎さんの要請等、要するにこれらに相当するものとしてあるわけでしょうが、最終的にはニュートンの力学3法則で全て説明されるわけでしょう（お二人とも、山本氏をご存じのようですが、彼は“重力と力学的世界”も著していますね。そこに詳しいと思います）。そうすると、田崎さん達にとって（佐々さんも使っていますから）広義の等温操作の位置付けはどうなるのでしょうか？法則ではない？従来の熱力学論理において、もしクラウジウスの原理が、つまり熱の流れの不可逆性がないとすれば、一般サイクル、カルノーサイクルの何れにおいても、我々は一つの熱源さえあれば熱を全て仕事に変え得ます。ということは、クラウジウスの原理そのものは、一般サイクルとカルノーサイクル、従って可逆、不可逆の区別には使えないということになります。不可逆の原因は別にある、ということです。そうすると田崎さんの出発点である、ケルビンの原理はクラウジウスの原理から導出できますから、ケルビンの原理には不可逆の原因は含まれていないこと

になります。また田崎さんの言われるプランクの原理も広義の等温操作：要は系は外界と熱交換する、そしてやがては同温になるということですから、これも熱の流れという不可逆性そのものです。従って、ケルビンの原理が等温に拘泥することから、プランクの原理を持ち込んで温度変化を論理内に入れようとも、それは依然として、熱の流れという不可逆性以外のものは含まれていないことになります。このように考えてきますと、田崎さん、佐々さんの熱力学論理は詰まるところ、本来的な不可逆性とは無縁なところに成立しているもの、それはカルノーが問題視した不可逆性ではないということなのです。言うまでもなく、カルノーは熱の流れの不可逆性については全く考慮していません、というより、この不可逆性は熱を考慮するに自明のことであったからです。繰り返すことになりますが、この不可逆性を認めない限り、サイクルの存在はなく、また可逆、不可逆の問題さえないので。

ご質問は、

◎ 「法則」という言葉に関係した質問

◎ 熱力学の不可逆性の理解に関係した質問

のふたつにわけれると思いますので、別々に答えます。

● 第一に、「法則」という言葉に関係したこと：

僕が序文 p6 で書いているのは、

○ 「重要な実験事実が前提になり、そこから帰結されるのが定理である。そして、その 帰結されるもののうち、ふたつの法則は特別の意味をもっている。」

○ 「このふたつの法則を中心に熱力学を整理しなおすことにより、本書で前提としてきた実験事実を演繹的に議論しなおすことができる」

まず第一に、本書では、実験事実 から 法則 を得る作業をやっているわけで、法則を先にだした演繹的議論をやっているわけではありません。

次に、このふたつの法則を「中心に」という、微妙な言い回しの中に表現の裏には、第一法則と第2法則「だけ」から熱力学を演繹することはできないと

思っています。(熱接触の法則 (第 0 法則); 示量 / 示強関係 (俗にいう、第 4 法則) を加えてもたらない。)

しかし、

僕は、第 1 法則 => エネルギー

第 2 法則 => エントロピー

という捉え方は熱力学の骨格をみるのに悪くない見方なので、それを前にだしました。この言い方は標準的なものですが、より明確に表現したつもりです。一方、〇〇法則という形で尽きることがないので、田崎さんは「法則」という言葉を避けた構成したのだと思います。田崎さんの講義でうけても、僕の講義でうけても、熱力学の本質的な理解は変わらないと思います。

---

● 第 2 に、熱力学の不可逆性の理解に関係したこと:

>ということは、クラウジウスの原理そのものは、一般サイクルとカルノーサイクル、従って可逆、不可逆の区別には使えないということになります。不可逆の原因は別にある、ということです。

という文章から推測するに、おっしゃっている「可逆 / 不可逆の区別」とは、僕の本でかいている「準静的過程の可逆性」のことでしょうか? p.32, p.65 の脚注で書いているように、田崎さんや僕の本の可逆性は、「準静的過程の可逆性」とは区別して書いています。そして、準静的過程の可逆性、あるいは、(そこでいう「可逆」な性質なもった)過程が存在することは、ケルビンの原理 (or クラウジウスの原理 or プランクの原理) と別の要請として位置付けられると思います。しかし、これは「不可逆の原因」に関係するものではなく、むしろ、我々が「できること」のボーダーを定める上で重要なものとして捉えるべきでないか、と思います。

例えば、この点をもっと追求するなら、Lieb-Yngvason の公理論で、断熱過程に関する安定性の公理が物理的な準静的過程の存在に深い関係があると思っ  
ています。(少なくとも、Lieb-Yngvason の公理論で、安定性の公理が関わる部分は、準静的過程の存在で書き換えることができる部分はかなりあります。)つまり、

「準静的過程の可逆性」は(ケルビンの原理と独立した)重要な前提としてまじめに考える価値がある性質だと思います。他方、準静的過程の可逆性に対応した、「非静的過程の不可逆性」については、田崎さんも僕も無視しています。今の前提群で、等温環境も含めた形でこれを主張するのは、全く自明ではありません。また、それを主張するために色々と工夫することもできますが、そうするだけの価値を見出せなかったのです。

>田崎さん、佐々さんの熱力学論理は詰まるところ、本来的な不可逆性とは無縁なところに成立しているもの、それはカルノーが問題視した不可逆性ではないということなのです。

という御指摘は、このことを指しているのかもしれませんが。すると問題は、「非静的過程の不可逆性」の重要性の程度にいきつきます。例えば、可能性のひとつとして、ケルビンの原理で言い尽くせない「不可逆性」に関する言明があつて、「非静的過程の不可逆性」はそれを要請として新たに加えないと理解できない、ということはあるかもしれません。そして、そこに加わったものが重要な論点を含むかどうか、ということだと思います。僕が本を書くときには、そこに重要なものはない、という判断をしたわけです

>詰まるところ、これらの法則のみでは熱力学論理の展開は不可能と言うことですね。

第一法則と第2法則だけでは、熱力学は体系化できません。

What!?! We can not understand what they say: "第一法則と第2法則だけでは、熱力学は体系化できません"。 Perhaps they may live in a world we can not know. 流石に驚いたが、ふと手にしたテキストを何気なく見て、これまた驚いた。

”系の温度 < 周囲の温度 ( $T < T_{\text{ex}}$ ) 熱は周囲から系へ流れ込む ( $q > 0$ )

系の温度 > 周囲の温度 ( $T > T_{\text{ex}}$ ) 熱は系から周囲へ流れ出る ( $q < 0$ )

従って判定式には系と周囲の温度が入ってこなければならない、例えば、

$$q_{rev}/T > q_{irr}/T_{ex}$$

なる不等式は、、、具合が良さそうである。”

(註：これを書き写していたときから、奇妙な感覚にとらわれていたが、後日、その理由が分かった。これは”熱力学第二法則の展開”：小野編（朝倉書店）の中で、山本義隆氏が書いていたものだった）ここにはエントロピー存在の科学的、あるいは論理的必然性は全く存在しないことは明らかであろう。なぜ  $q/T$  を考えるのか？ 論理的に見て決して確たる理由も無しに、エントロピー導入の話が続けられるのである。佐々さんどころではないことになる。そうして、このテキストの滑稽さは詰まるところ、そうなのだ！、何とこのテキスト索引にはクラウジウスの原理はもちろんのこと、ケルビンの原理、あるいはプランクの原理もない！のである。果たして彼らが展開している熱力学論理とは何なのであろう。いうまでもなく、それは科学論理ではない、のである。このようなテキストのあることへの憤懣やる方ない思いを、このテキスト中の言葉を挙げて、鎮めることにしよう。これまた挙げれば”キリがない”のであるが、それらの中、いささかユーマア？あるものを選んでみよう。

1) 編著者、その、はじめ文で曰く、”熱力学は、、、極めて美しい理論体系を持っている”

2) また曰く、”熱力学については古来多くの名著があるが、1冊の本で全てを理解することを望むより、何冊もの本を読むことを奨めたい。、、、熱力学の教科書はまだまだ不足していると言わねばならない。本書においても同じ事を二度三度繰り返して説明している、、、。熱力学をわかりやすく説くことが出来ているか心許ない限りである。”

3) 別著者曰く、”圧力をかければ体積が”自発的に”減少するのは当たり前のことである”

さあ、みんなどう読むか？

”極めて美しい理論体系”を”二度三度繰り返す”とは一体どういうことな

のか？まさか同じ言葉を繰り返すわけではあるまい。ということは同じ内容を異なる言葉で説明することか？そうするとそれは果たして美しいのか？むしろ、そのことは色々と解釈していることではないのか？まだまだ熱力学の本が不足している、とは一体どういうことなのか？色々な解釈を許す理論体系は存在可能か？挙げ句の果ては、”圧力をかけての体積減少は自発的”！？。ならば、どのような現象を以て”非自発的”と言うのか？これは熱力学論理に対する暴言である。

何の事はない！以上の文面の意味することは、要するに”我々は熱力学論理はよく分からない。だから色々な名著に出会って、そちらを通して、我々の書いていることを理解してください。我々の著書は多分間違っていないと思う。但し”心許ない”。理論の美しさ、それはみなさんが言われていることであって、多分間違いないことと思う、だってみなさんが言われているのだから。”（ウン？）ということなのである。

驚きのテキスト追加、、、これについては簡単に。僕のケチ付けはもはや、いささか度が過ぎるようでもある故（未だ誹謗に至らず、と考えている）。しかし、このテキストもやはり、クラウジウスの原理等には全く言及されていない！この著者は”熱力学的安定性”なる概念を持ち込み、例えば比熱は常に正值でなくてはならない、あるいは気体の圧縮率は常に正值である、などは熱力学論理展開の大前提として、あれこれと論じられるのである。これらは言うまでもなく（いや、少しは考えを深めなくてはならないが）、クラウジウスの原理、あるいはエネルギー保存則（熱の認識、仕事の認識）から説明可能なものばかりである。詰まりは従来の熱力学論理（ここに書くべき必要性は全くないが、従来の熱力学論理は全てが誤り、ではないのである。これまでのその科学としての説明、あるいは予測能力は決して否定できない！）がよく理解できていない上でのお話（お話とは、事実根拠をおく論理一貫性の無いことを意味する）に過ぎないのである。以下に述べることは、”熱力学的安定性”も、さることながら、結局の所、従来の熱力学論理展開の曖昧性が、これほどまでの奇妙な議論を作り出しているという現状紹介の例として理解されたい。

xさんの熱力学理論の特徴は熱量変化を温度依存、及び体積依存部分

の二つに分けて考察し、特に後者について、 $P' \Delta V$ という新しい関数を導入することにある： $\Delta Q = C_v \Delta T + P' \Delta V$ 、従ってエネルギー保存則は $\Delta E = C_v \Delta T + (P' - P) \Delta V$ と表される（正しくは、 $C_v P P'$ は定数ではない故、 $dE = C_v dT + (P' - P) dV$ である）。しかし、熱の体積依存性は通常のエネルギー保存則関係式： $dQ = dU + P dV$ を思えば、内部エネルギー変化を熱量、体積仕事で表していることにおいて、熱量の十全な考慮は為されていると見なすことが自然であろう。しかし、xさんはこの $P'$ が何であるかは不問の上、これをもとにエントロピー概念に到達するので、xさんの熱力学はこの点で、先ず興味を引く。しかし、結論的には統計力学からエントロピーを導出するわけだ。ということは、熱力学論理内でエントロピーを導出できていないことになる。彼の論理構造をみよう。先ずは、我々は通常熱力学理論から $dQ = T dS$ は既知として、以下の関係を得ることができる。

$$\begin{aligned}
 dU &= dQ - P dV \\
 &= T dS - P dV \\
 &= T \left( \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_v dT + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV \right) - P dV \\
 &= T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_v dT + \left( T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - P \right) dV \\
 &= \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \\
 \therefore dQ &= T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_v dT + T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV \\
 &= C_v dT + T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV \quad (\because dU = T dS - P dV)
 \end{aligned}$$

以上でxさんの主張：熱の体積依存部分と非依存部分のあることの証明終わり。そして、 $P' = T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_v$ ということになる（ $T$ を約せば、Maxwellの関係）。ここで、後者の関係はxさんが”念願の理論公式”と言っているものである。更に、次の関係も上の展開式から明らか。

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

xさんによると、彼は統計力学から、先ず圧力を”あるポテンシアル関数”： $F$



存在仮定の上で定義し（以下に挙げてある）、次式を導出してくる。

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

この後、この圧力：P が新しく導入された P' と関係付けられ、その結果としてエントロピー関数の存在が示される。悪くはない。しかし、我々が先に得ている  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$  の関係を考慮すれば、ここで

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

いわゆる、M a x w e l l の関係が成立しなくてはならない。従って、この時、完全微分の関係から、 $dZ = S dT + P dV$  を満たす状態関数：Z、従って次の F の存在が言える。

$$\begin{aligned} dF &= -S dT - P dV = -dZ \\ \therefore P &= -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \end{aligned}$$

言うまでもなく、これは x さんが統計力学による考察（圧力：P の定義！）の初めにおいていた関係である。つまり、以上の論理展開を逆転させれば（つまり、F による圧力定義は余りにも突飛すぎる。あるいは熱力学論理からは決して思いつかない！。x さんは先ず初めに従来の熱力学から、我々が示しているように、熱とエントロピーとの関係などを知った上で P' 導入を行った？）、x さんの熱力学になり、x さんは詰まるところ、熱力学理論を統計力学から構築していることになる。

それにしても、クラウジウス等の熱力学原理にかくも言及しないで、熱力学を語ろうとする輩の多いこの状況は一考を要する問題と思われる。想えば、我々もまた、ある意味では、こうした視点に立っていた事実がある。すなわち、我々にとっては、クラウジウスの原理は単に熱の認識であり、これより導かれるケルビン、そしてプランクの原理もまた当然ながら、そうであったのである。つまり、我々もまた”熱力学的安定性”あるいは”、、、具合が良さそうである”論理に

走り得た可能性があったのである。しかし、我々が彼らと異なる道を選び得た理由は、正に物理学的に素朴な疑問、すなわち孤立系でエントロピーは増大する、よろしい！ならばその物理学的理由は何か？！を問うたことにある。この問いにおいて初めて、従来の熱力学論理の見直しがあり、特に準静的過程という熱力学独特の概念が数理化されていないことに気づいたのである。我々のこれまでの考察をこのように思い起こしてみると、確かに彼らにとっては、エントロピー増大の物理学的意味は一切問われていないことに気づく。彼らにとって、それは依然として神秘的、哲学的（この言葉を一体いかなる意味において使っているのかと常々疑問に思うのだが、、、）なものとして、実に素直に受け入れているのである。この事実一体何を意味するのか？しかし、この事実、問うことさえおぞましい思いに駆られてしまう、というのが我々の素直な想いである。しかしながら、こうした事態生起の真の理由は、正に従来の熱力学論理が論理的整合性を持っていない、ということに他ならない、ということではないかと思われる。

佐々、田崎様

佐々さんの法則観には驚かされましたが、クラウジウスの原理：熱の流れという不可逆性のみで（詰まり、第二法則）お二人の熱力学は展開可能であることを示しておきます（第一法則の必要性については言うまでもありません）。田崎さんには既にお話ししましたが、カルノーサイクルの最大仕事、最小仕事ですが、これを証明する段で、高低何れかの熱源で仕事は熱に変わることが言えますね。そうすると、ここで、熱源は残念ながら温度変化は言えませんので、そこで各熱源で増加した熱量を受け取るべく、熱源より、より低温の物体を用意し、体積不変の条件下で、接すればいいのです。この結果、関係した系全体での変化は外界よりされた仕事は全て熱に変わることが示され、それは温度上昇で示される。つまり、田崎さん達がケルビンの原理とは別個に採用したプランクの原理が導けません。

要するに、クラウジウスの原理のみで田崎さん達の熱力学論理は展開可能です。また、広義の等温操作を前提するまでもなく（これは熱の流れそのもの：クラウジウスの原理）、ケルビン、プランクは熱の流れから導出されていますから、“同値”ですね（第3章第5節参照）。

フェルミが示したクラウジウスの不等式からの  $T d S > d Q$  導出は、僕は論理的に誤っていると考えていますので、田崎さん達の論理展開は、以上のことを除けば、気に入っています。しかし、その一方で、個々の変化の過程における不可逆性には言及できないために、結局のところ、従来の熱力学論理の整理に過ぎないのではないかと考えています。

\*\*\* 後日、田崎、佐々両氏が原理としているケルビン、プランクの原理を最大最小仕事の原理から導出した論文（紀要論文14）を田崎氏に送ったが、、、返事無しであった、あれえ!?!。ま、世の中、こんなものでしょう。諸君、驚くなかれ！。