

熱力学教育における概念形成について

鵜飼 正和・服部 忠一朗

A Remark on Some Concepts of Undergraduate Thermodynamics

Masakazu UKAI, Chuichiro HATTORI

One of the reasons why not a few students fall into confusions in learning of thermodynamics is that they fail to understand exactly what situation is treated in each thesis of thermodynamics. In this paper, some thermodynamical concepts are analysed from the educational point of view, taking the fundamental equation of thermodynamics as an example. And, in order to make clear the situation, the two concepts, that is, "quasistatistical interaction" and "internal irreversible change" are introduced and the changes of a macroscopic system surrounded by an environment are classified with these concepts.

1. はじめに

大学の1, 2年次における物理学の講義を担当していて痛感することは、学生に種々の物理学の概念を相互の連関のもとで明確に把握してもらうようにすること、つまり物理学が単なるこまぎれの公式の寄せ集めでないということを理解してもらうことが大変困難であるということである。この原因は学生の学習姿勢やこれまでの理科教育の弱点などいろいろあり、もちろん筆者らの講義能力によるところも大きいと日頃自省している。

ところで筆者らが加わって作成し、本学で使用していた大学1, 2年次の物理学の教科書を見直す機会を得て、個々の場面では正しく記述されている命題もそれらの述べられている状況設定が明確でないときには、それらを結合するとき、必ずしも連関が明らかにならず、場合によってはかえって学生概念形成を妨げ混乱を引き起こさせる可能性があることを発見した。ある前提条件のもとで正しい命題も、その前提条件が学生にとって十分明確でないときはかえって誤ったイメージを形成してしまうのである。その点で物理教育に携わるものとしてそれぞれの段階で正しい物理学の命題を伝えるだけでなく、どうしたら全体として正しい概念を、正しいイメージを作り上げさせるかを固有の課題として絶えず論

議し改善をはかる必要がある。

この小論において、学生にとって特に概念上混乱が起りやすい熱力学の分野におけるささやかな問題提起と解決のための提案を行いたいと思う。

2. 問題提起—熱力学基本式について

前節で述べたことをもう少し具体的にするために、熱力学基本式を話題として取り上げてみよう。

熱力学基本式は通常次のように導入される。「内部エネルギー E がエントロピー S 、体積 V の関数で表わされる系を考える。着目する系が環境体と相互作用を行なうことによって準静的に微小変化をするとき、環境体から受け取る熱量 δQ と仕事 δW は、 T 、 p を系の温度、圧力として

$$\delta Q = TdS \quad (1)$$

$$\delta W = -pdV \quad (2)$$

で与えられる。これと熱力学第1法則

$$dE = \delta Q + \delta W \quad (3)$$

から、熱力学基本式

$$dE = TdS - pdV \quad (4)$$

が得られる。」と。

このように基本式は着目する系が準静的過程を経て変化を行なうとして導かれる。これは、変化の過程に依存する非状態量である δQ 、 δW が(1)、(2)式の

ように、系の状態量とその変化量で表されるために必要な前提である。しかし、「導かれた基本式(4)は系の状態量、および状態量の微小変化の間の関係を表すものであるから、系の状態量がはっきりした意味を持つために変化の前後で系が平衡でなければならないが、これを要請しさえすれば、途中の変化過程が準静的であることを条件にしなくても成立する」ことになる。基本式(4)の意義についてのこの指摘は、状態量が変化の過程のよらないということであらためて理解させる上での重要な指摘である。

しかし、正しい指摘にもかかわらず、なおかつこれが学生を混乱させる要因ともなりうる。別な場面で述べられていることを結びつけて全体として統一的に理解する努力を払おうとする学生は（これが我々の期待する学生像であるはずであるが）例えば、次のように考えるであろう。「指摘によれば、基本式(4)は準静的過程ではなくとも、つまり非準静的過程でも成り立つということである。非準静的過程による変化は不可逆変化ではなかったか。(教科書の他の部分ではそう書いてある。)そうであれば、不可逆変化についても基本式が成り立つということであろう。不可逆変化では、エントロピーは外部からの熱の流入にともなう増加以上に増加するはずであるから(1)式の代わりに

$$\delta Q < TdS \quad (5)$$

であろうが、それと同時に(2)式も

$$\delta W > -pdV \quad (6)$$

となり、不等号の向きが逆であるから、結果として(4)式が成り立つのであろう。なるほど、これが状態量及び状態量の変化量の間関係式ということの意味か。だがさてよ、(6)式は環境体と着目する系の間の圧力差が有限の場合の式であるが、(5)式でなければならない不可逆変化でも環境体との圧力差が無限小の変化はありえないだろうか。そうすれば、式(5)と式(2)を組み合わせると、式(4)の代わりに

$$dE < TdS - pdV \quad (7)$$

が成立するのではなからうか。ところで、不可逆変化の例として、気体の自由膨張とか、異種気体の混合過程とかを学んだが、それらについても指摘通り(4)式が成り立つのか、それとも(7)式が成り立つのであろうか。(7)式が成立するときはないのであろうか。いや、どうも分からない。」と。

これだけ考える学生は残念ながらそれほど多くはないであろう。少なくとも彼は基本式の意義について

の指摘の意味を正しく理解している。それでも自らの疑問の最終的な解決には到達していない。この学生の疑問に対する解決は、もちろん存在する。基本式を導く記述、およびその意義の指摘はいずれも正しいものである。解決は、上で扱っている系は「内部エネルギー E がエントロピー S と体積 V の関数として表わされる系」であることに留意すれば得られる。このような系の行なう非準静的過程とは、単に環境体との間の温度差、圧力差が有限であるために起こる過程のみであって、一般の非準静的過程が問題となっていないのである。学生はこれを見過ごしたために疑問を解決できなかったのである。式(4)は数学的には関数関係 $E = E(V, S)$ で結ばれた量の微分の間関係を表す式になっており、いま考えている系については、式(7)が成立するという事はない。また、(5)式は、不可逆変化一般について正しい式ではない。不可逆変化一般に成り立つのは、(5)式で T を環境体の温度 T_e で置き換えた不等式である。ここにも、状況把握が出来ないための学生の混乱がある。

さて、問題は何故正しい命題が、そしてある概念の理解を助けるために強調される命題が、学生に混乱を引き起こすかである。その原因の一つは、学生の思考の中に、準静的でない変化=不可逆変化={気体の自由膨張、異種気体の混合過程等}という無条件的な連鎖が形成されているところにある。この結果、環境体との相互作用の結果非準静的に変化するに過ぎない単一の系の変化と、環境体との相互作用の如何によらず内部的に進行する異種気体の混合過程のような不可逆変化とが、何等区別されることなく不可逆変化一般として思考が進められることになってしまう。このように、ある命題の前提条件、もしくは状況設定が簡単に抜け落ち、その命題に現われる一般的な用語（この場合で言えば、「不可逆変化」）だけが一人歩きして、他の命題と無条件的に結合してしまい、混乱を引き起こすというかなり多くの学生に共通した思考上の弱点が問題である。もちろん、このような弱点を克服することは容易ではないが、いくつかの前提条件を結合し、話題となっている状況は何かを把握するための論理的思考力をつけさせるような講義担当者の絶えざる努力が必要であろう。それとともに、熱力学の諸概念を表す用語を、場合によっては概念自身を、教育的観点から分析し、話題となっている事柄の状況設定をイメージ

豊かに伝える手段を生み出し、学生の（上で述べたような）概念の無条件連鎖を断ち切り、できる限り混乱なく正しい概念形成を促す方策を検討することも重要であると思う。

3. 熱力学の諸概念について

前節の問題意識にしたがって、以下、例として取り上げた熱力学基本式に関わりのある熱力学の概念について必要な分析を行ない、それぞれの概念形成上必要な配慮は何かを検討する。

3・1 準静的過程

熱力学で、巨視系を特徴付けるために用いられる状態量の多くは、平衡状態で意味を持つ統計的な量である。巨視系の変化は本質的に非平衡から平衡への移行過程であるが、系の変化を状態量を用いて記述するために、理想化された過程—準静的過程が導入される。通常、準静的過程は「系の途中の状態がほとんど平衡状態もみなし得るような過程である」と述べられる。そして、続いて「このような準静的過程が可能なのは、着目する系とこれと相互作用する外系との間の温度と圧力の差が無限小であるような場合である。」と記述される。これらの記述は間違いなく正しい。準静的過程は平衡状態に関わって述べられるのであるから、系がすでに平衡状態にあることは前提として、その過程は外系との相互作用の特性によって決められるのであるから、上のように述べられるのは当然である。だが、このことによって、多くの学生の意識の中では、準静的過程の概念と相互作用の特徴が密接不可分なものとして定着してしまう。しかし、系の変化過程が準静的でないのは、外系から系の平衡状態を乱すような作用を受けた結果として生ずる場合のみではなく、系内に必然的にある変化が進行することによって、系が平衡では有り得ない場合もあるということを意識させおくことが重要であると思われる。したがって、系がすでに平衡状態にあることを当然の前提とせず、系が準静的過程を行なうためには

[1] 系がすでに平衡状態にあること

[2] 系が相互作用する環境体との温度差と圧力差が無限小であること

の2つの条件が必要であることを意識化する必要があると思われる。しかしながら、[1]を強調したとしても、必ずしも系内に必然的にある変化が進行し

て系が平衡では有り得ない場合もあるということ意識させることが出来るわけではない。教科書の記述の流れからして、準静的過程の導入部分で、系の非平衡状態に立ち入って議論することは適切ではない。ではどうすればよいか。

その一つの解決は、準静的過程の概念と、[2]のような特性を持つ相互作用の概念を意識的に分離することであろう。ところが、考えてみると、[2]の相互作用の特性を表現する用語が特に用意されていない。このことが学生の意識の中で二つの概念が分離されない大きな理由ではないだろうか。そこで、力学において、力のある特性を保存力と表現したように、[2]の特性を持つ相互作用を「準静的相互作用」と呼ぶことにする。このような用語の導入は（適切なものであれば）、その用語の表す概念を簡潔に表現しつつ、これまで未分離であった概念の分化をもたらすものとなりうる。準静的過程と準静的相互作用という二つの用語によって、系の行なう変化過程を特徴付ける概念と、これと関連しつつも一応独立な2つの系間の相互作用を特徴づける概念を明確に分離することが出来る。このような用語の導入と概念の分離を行なうことによって「環境体との間の相互作用が準静的であっても系の過程は必ずしも準静的ではないことがある」ことを自然に把握できる基礎をつくっておくことが出来る。

3・2 不可逆変化

巨視系は非平衡状態から平衡状態へ移行する。その始状態と終状態との関係を熱力学で取り扱う理論的な道具は不可逆変化の概念である。不可逆変化とは通常次のように述べられる。「巨視系にある変化が起きたとき、その系をもとに戻し、かつこの変化に関わったすべての系ももとに戻すような過程が存在するとき、この変化を可逆変化といい、どの様な過程によってもそれが不可能なとき不可逆変化という。」不可逆変化の例として、気体の自由膨張、異種気体の混合、化学反応、摩擦熱の発生、有限温度差での熱伝導等があげられる。ところで、準静的過程は、その定義から、完全に逆の経過をたどることが出来るという意味の逆行可能な過程である。したがって、準静的過程によって引き起こされた変化は、可逆変化である。しかし、可逆変化は、終状態から始状態へ戻ることが出来る過程が存在すればよいのであるから、準静的過程によって引き起こされる変

化より広い概念である。しかし、「巨視系の(内部運動に関わる)可逆変化は実際は準静的過程によって引き起こされた変化のみである。」この命題は自明ではない。これを言い替えば「巨視系の非準静的過程(=非平衡から平衡への移行を含む過程)によって引き起こされた変化は、すべて不可逆変化である。」ということであり、経験法則としての熱力学第2法則の一つの表現であると見ることが出来る。上記の命題は、このように概念上は異なったものとして導入された2つの概念が表す系の変化が実は同一であったということを示している。この結果として、可逆変化と準静的過程(の引き起こす変化)が[もしくは不可逆変化と非準静的過程(の引き起こす変化)が]同一の意味内容を持つ用語として区別なく使用されることになる。だが、それぞれの概念が導入される場面の違いから、非準静的過程というときには、非準静的相互作用によって引き起こされる変化のみがイメージされ易いが、これとは逆に、学生が不可逆変化という用語によって思い浮かべる変化は、複合系の内部の乱雑さの増大するある変化という色合いが濃くなるという事情があることは留意すべきであろう。

3・3 エントロピー増大則

熱力学第2法則は、巨視系の非平衡から平衡への移行についての法則である。他と相互作用をしない孤立系については「孤立した巨視系の非平衡から平衡への移行は不可逆変化である」として定式化される。この法則をエントロピーという状態量を導入して表現する場合、古典的に任意の循環過程に対する Clausius の不等式をもとにエントロピーを導入するか、統計力学的に Boltzmann の式でエントロピーを定義するかで、議論の展開の仕方が異なる。ここでは、その違いには立ち入らず、いずれにせよ得られる関係式のもつ意味の分析を行なうこととする。

孤立系のエントロピー増大則は、「孤立した巨視系のエントロピー S は、系の行なう変化が不可逆の時は必ず増大し、可逆の時は一定のままであり、決して減少することはない。つまり、いかなる微小変化についても必ず

$$dS \geq 0 \quad (8)$$

が成立する。」と述べられる。上式の等号は孤立系が平衡状態のまま変化しない場合、または複合系で内

部的な準静的相互作用によって行なった変化=可逆変化の場合であり、不等号は孤立系が非平衡状態から平衡状態へ移行する過程を含む変化=不可逆変化を行なった場合である。

ところで、(8)式がきっちりとした意味を持つためには非平衡状態のエントロピーが定められていなければならない。本来巨視系を巨視的状态量で記述する学問である熱力学で非平衡状態を取り扱うためには、ある系の非平衡状態を、仮想的な内部的な拘束条件を持つ複合系の非平衡状態と同一視して取り扱う必要がある。こうすると、系の非平衡状態でのエントロピーを、系を構成する近似的に平衡とみなされる部分系のエントロピーの総和として決めることが出来る。したがって、一つの系の二つの状態のエントロピー変化を、一般的には内部拘束条件の違う二つの系の平衡状態間のエントロピー差として取り扱うことになる。このようにして、微小変化と言っても、実際の時間経過にともなう微小変化と言うよりも、上の意味での微小に異なる二つの平衡状態の比較を意味していると取るべきであろう。

次に、孤立系ではなく、環境体と相互作用をして変化するある系のエントロピー変化を考える。系が環境体から受け取る熱量を δQ とすると、このときのエントロピー変化は

$$dS \geq \delta Q/T_e \quad (9)$$

で与えられる。ここで、 T_e は環境体の温度である。この等号、不等号のいずれが成立するかは、着目する系と環境体全体が行なう変化が可逆か不可逆かで決まる。環境体は大きな系で着目する系との相互作用によって温度(及び圧力)が変わることはなく準静的に変化するとすれば、上式の不等号は環境体と着目する系との間での非準静的相互作用によって非準静的過程が進行した場合か、相互作用の如何にかかわらず系内部に本質的な非準静的過程(例えば、異種気体の混合、有限の温度勾配による熱伝導、化学反応等の過程)が進行した場合のいずれかである。

((9)式で $\delta Q = 0$ とすれば(8)式と同じ形の式が得られる。断熱系のエントロピー増大則である。当然のことながら式の等号、不等号の成り立つ場合については(8)式の場合と同じであるので繰り返さない。)

さて、エントロピー変化を着目する系の状態量と関係付け基本式を得るためには、環境体との間の相互作用を準静的とし、(9)式で環境体の温度 T_e を着目する系の温度 T におきかえる必要がある。得られ

る式は、

$$dS \geq \delta Q/T \quad (10)$$

であるが、どのようなとき等号が、あるいは不等号が成り立つのかは、これまでの記述から明かである。不等号が成立するのは、相互作用が準静的であっても、なおかつ系内部に本質的な非準静的過程が進行した場合である。状況は明確であるが、しかし、いくつかの概念を組み合わせて表現されている。(すでに導入した用語によって簡潔になっているが、もとのままの表現であるともっと長くなるであろう。)もちろん、いろいろな状況が存在するのであるから、基本的な用語を用いて、複合的な表現で表現されるということであるのは当然である。しかし、式(10)のようなエントロピー変化を評価する関係式が、どのようなときどのようになるかという重要な、かつ典型的な状況を表現するのに、複合的な表現を必要とするというのは、教育的観点からはよい状態とは言えない。筆者らは、状況設定を学生が的確に意識するためには、そのような状況を簡潔に表現する用語を導入することが大切であると思う。そこで、(10)式の不等号が成り立つ変化、言い替えれば「着目する系の内部変化で、環境体との現実の外的な相互作用をどの様に取ろうとも、決して全体としての可逆変化の一部とはなり得ない変化」を「内部的不可逆変化」と呼ぶことにしよう。定義から、非準静的過程であっても、環境体との相互作用を準静的にすれば、全体としての可逆変化の一部となることが出来る変化(例えば、単一系の環境体との有限圧力差にもとづく非準静的膨張過程)は、内部的不可逆変化には含まれない。このようにして、(10)式は系と環境体との相互作用が準静的であることを前提としての式であり、等号、不等号は、着目する系の変化が、内部的可逆変化か、内部的不可逆変化であるかによる。この内部的不可逆変化という用語は、着目する系の内部変化が、乱雑さが増大し、エントロピーが増大する本質的な不可逆変化を含んでいることを強調するものである。そして、系がこのような変化を行なうためには、系が“内部自由度”を持つ複合系でなければならない。異種気体の混合とか、化学反応の過程を考えれば、この意味は明らかであろう。

なお、理解を進めるためにはまだ行なうべき議論がある。ある系の任意の二つの状態1, 2間のエントロピー変化は、二つの状態を結ぶ任意の準静的過程を取り上げ

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \delta Q/T \quad (11)$$

で評価する。このとき、式(10)の等式の場合を用い、不可逆変化で結ばれた2つの状態の間にも仮想的準静的過程の存在を前提とする。(例えば、よく論じられるように、異種気体の混合の場合も、仮想的な半透膜を外部からコントロールし、仕事のやりとりとさせることによって準静的過程とみなすことが出来る。)このことと、上の記述の関係はどうなっているのであろうか。ここでの不可逆変化を結ぶ仮想的準静的過程には、式(10)の後の記述では想定していない内部拘束条件を外部からコントロールし、内部的拘束条件の変化を系と環境体との相互作用によるエネルギーの授受に転化するというまさに“仮想的な操作”が想定されている。しかし、非平衡状態を取り扱うために導入した内部拘束はあくまでも仮想的であり、式(10)で我々の扱うのは、“現実的な変化”である。二つの記述に矛盾はない。

4. 結論—再び熱力学基本式について

さて、再び熱力学基本式に戻ろう。我々の基本的な状況設定は、着目する系(一般的には複合系)とこれを取りまく温度、圧力一定の環境体である。(環境体の変化は準静的であることを前提として)全系の行なう変化を特徴付けるのは、環境体と着目する系の相互作用が準静的かどうかと、着目する系の変化が内部的不可逆変化かどうかである。この二つの用語の表す概念はいわば“直交”しており、その組合せで、4つの場合が存在する。

- [a] 環境体との相互作用が準静的で、系の変化も内部的可逆変化である場合
- [b] 環境体との相互作用は準静的ではないが、系の変化は内部的可逆変化である場合
- [c] 環境体との相互作用は準静的であるが、系の変化は内部的不可逆変化である場合
- [d] 環境体との相互作用も準静的ではなく、系の変化も内部的不可逆変化である場合

このように、導入した用語を用いて4つの場合が明確に区別される。環境体と着目する系からなる全系からみれば、場合[b], [c], [d]はいずれも不可逆変化であって区別はない。しかし、着目する系に視点をおいて生じた変化を論じる場合、例えば、場合[b]と場合[c]を区別して認識しておくこと、及びその区別を簡潔に表現する用語を導入して

おくことは、いまどのような状況が論じられているかを的確に把握する上で重要であろう。この場合分けで考えると、式(9)、(10)の成立条件を簡潔に表現することが出来る。式(9)は [a] の場合が等号, [b], [c], [d] の場合が不等号である。これに対して、式(10)は [a] と [c] の場合のみが扱われ, [a] の場合が等号, [c] の場合が不等号である。

さて話題の熱力学基本式に戻ろう。実は、問題はすでに解決されている。「式(4)を導き出す前提として、内部エネルギー E がエントロピー S , 体積 V の関数で表わされる系を考えている。この場合の系の行なう変化は [a], [b] のいずれかの場合である。そして相互作用が準静的な場合 ([a] の場合) に式(1) (つまり式(10)の等号の場合) と式(2)を組み合わせて、式(3)から式(4)が導かれる。そして、得られた式が状態量と状態量の変化で表されているので、式(4)は場合 [a], [b] について成立する。」以上が、上の変化についての場合分けにしたがって行なった基本式(4)の導出と意味の確認である。ここでは決して場合 [c], [d] は問題になっていない。学生の混乱の契機は「基本式は変化過程が準静的でなくても成立する」という記述から、いま問題になっている系の非準静的過程としては、単に環境体との間の温度差、圧力差が有限であることによる非準静的過程のみであることを読み取れなかったことにある。したがって、記述を変更して「基本式は、環境体との相互作用が準静的でなくとも成立する」とすればよい。そして、基本式にいたるまでの熱力学的諸概念の習得において、準静的相互作用や、内部的不可逆変化といった概念も含めて的確なイメージがつけられておれば、学生は自然にどのような系のどのような変化が問題になっているかを判断し、混乱に陥る

ことは少なくなるであろう。

さて、学生のもう一つの疑問であった、「式(7)の成立することはあるであろうか。」という疑問にも答えることは容易である。すでに述べたように、内部エネルギー E がエントロピー S , 体積 V の関数で表わされる系を扱っている限り式(4)が成立し、式(7)が成立するという事はない。しかし、取り扱う系が限定されず、その系が内部的不可逆変化を行なうときには、式(10)の不等号が成り立つ。これを出発点にして、環境体との相互作用が準静的な場合 (場合 [c]) を用いて、式(7)を導くことが出来る。そして、式(7)は導出の仕方にかかわらず、(場合 [c] とともに場合 [d] を含め) 微小な内部的不可逆変化の前後での状態量の変化の間での関係式として意味を持つ。したがって、異種気体の混合過程等については、式(7)が成立する。学生の“予想”は、意味がなかったわけではない。このように、式(7)の成立する場合が何かを明らかにすることは、逆に基本式(4)の意味をよりの確に理解する助けになるであろう。

以上、熱力学基本式を話題にして、熱力学の諸概念を分析し、準静的相互作用と内部的不可逆変化という概念を導入し、これを用いて環境体の中の系の行なう変化を分類し、問題となっているのがどのような状況かを的確に表現することを試みた。これはささやかな試みにすぎないが、熱力学に限らず、学生の正しい概念形成を促すために、教育的観点からの概念分析の努力が今後とも払われる必要がある。

終わりに、労をいとわず原稿を読み、適切な批判と貴重な助言を与えていただいた本学の荒川泰二教授に感謝の意を表明します。

(受理 昭和63年1月25日)