

はじめに

本書は、筑波大学理工学群工学システム学類の2年生に対して、筆者が2014年度から担当している基礎物理学としての「熱力学」の講義資料をもとに構成されたものである。当該学類は、機械・土木・建築・電気・情報など、幅広い領域を包含する学際的な学科であり、主としてマクロな工学の教育がなされている。より工学的な熱力学（たとえば機械工学領域の工業熱力学）は他科目で扱われている。このような背景を踏まえ、本書ではマクロな工学のための基礎的な熱力学の理解を重視している。工学系では、公式や計算問題に偏らず理論をかみ砕いて説明する教科書は比較的少なく、理学・工学双方の読者に開かれた構成を目指したものが本書である。

もともとが講義用の配布資料であったため、いわゆる「教科書」とは異なり、文体はややくだけた部分を残している。重要事項についても、冗長に感じられるほど強調を繰り返すなど、講義中の口頭説明の雰囲気を引き継ぐ構成となっている。これらは、情報の一方通行になりがちな紙面上でも、理解が定着するよう意図したものであり、あえて「解説書」な距離感を残した。本書に掲載した問題は本文の確認を目的とするものであり、演習中心型の教科書ではない。本文の理解を十分に深めたいうえで、必要に応じて他の演習書に進んでほしい。なお、誤植の修正や読者からの質問対応などをサポートページ（筆者のホームページあるいは共立出版社のホームページ）において行う。

筆者は狭義の物理学を専門とする研究者ではないが、物理と工学の接点の領域に立つ立場から、熱・流体力学の理論的な研究と教育を行っており、本書でもそれを鑑みての執筆を行った。特に第13～15章の熱力学ポテンシャルの導入から一般関係式に至る展開については、独自の構成を試みた。一方で、熱力学第2法則関連は読者によって評価のわかれる部分もあるかもしれない。巨視的理論としての熱力学の位置づけを明確にするため、気体分子運動論や統計力学的背景には立ち入らなかった。また、熱力学的温度、不可逆過程のエントロ

ii ● はじめに

ピー、相変化と相平衡、熱力学不等式、エクセルギー、サイクル論、蒸気などは重要性を認めつつも、本書の主眼と紙幅の都合から他書に譲った。

筆者が大学の熱力学に出会って24年目になる。機械工学科の学生時代には、教養レベルの熱力学と工業熱力学を受講しただけであり、研究（圧縮性の流体力学）においては部分的に用いる程度であった。2014年度に筑波大に着任したとき、専門からはかなり遠い熱力学を講義で担当するという意外な展開が待ち受けていた。熱力学自体は学生時代から好きではあったものの、講義を担当することによって初めて、熱力学に「ハマる」ことができた。既習部分は、表面的な理解や問題の解法で満足していたことに気づかされ、一方では未修であった一般関係式の美しさには強く感動した。熱平衡（第1章）とは何かがつかめず、深く悩み抜いた時期もあった。この数年間の猛勉強を経て、初学者にとっての熱力学とは何か、どのような形で伝えるべきかを考え抜いた。本書は、狭義の物理学・熱工学のいずれの専門家でもない立場だからこそ得られた独自の視点によるものである。「熱を避ける」「エントロピーを消す」といった方針も、概念をより本質的に捉え直す試みの一貫である。

最後に、工学システム学類および他学類から、筆者の熱力学を受講してくれた筑波大学生の皆さんに感謝の意を表したい。本書のもととなった講義資料は、まさしく、学生に熱力学を身につけさせたいとの一心で書かれたものである。教員になって始めの数期間は、熱力学の講義に最も大きなエフォートを割いた。履修者の真摯な学修姿勢があり、連日質問が絶えず、まさしく履修者とともに学んできた。より一層講義資料を充実させなければとの思いが本書に結実し、熱力学の講義は筆者にとってライフワークとなった。履修者の中でも、2024年度の履修者の有志、青木奨斗さん、上原己太郎さん、齋藤伸悟さん、佐久間脩さん、杉浦快さん、鈴木達也さん、高取智弥さん、平尾快さんには、原稿精査の助力をいただいたことに感謝申し上げる。最後に、出版にあたり多大なご尽力を賜った共立出版の中村一貴様と、作図でご協力くださった藤原印刷の皆様、心より謝意を申し上げます。

2026年3月

金川哲也

目次

はじめに *i*

第 0 章	力学と熱力学，そして保存法則	1
0.1	力学と運動方程式	1
0.2	運動方程式と運動量保存則	2
0.3	保存量	6
0.4	保存則の必要性	6
第 1 章	熱力学の準備	9
1.1	熱に関連する話し言葉がもたらす落とし穴	9
1.2	系と外界と境界	10
1.3	熱平衡と熱力学第 0 法則	12
1.3.1	熱平衡	12
1.3.2	熱力学第 0 法則	14
1.3.3	温度計——熱平衡の尺度としての温度	14
1.4	状態量	16
1.4.1	状態	16
1.4.2	状態量	17
1.4.3	代表的な状態量——温度と圧力と容積	17
1.4.4	強度変数と示量変数	19

iv ● 目次

1.4.5	強度変数として強力な比状態量	19
1.4.6	状態方程式	20
1.5	過程	21
1.6	単位	23

第 I 部 熱力学第 1 法則

第 2 章	熱力学第 1 法則	26
2.1	熱力学第 1 法則——内部エネルギーの保存則	26
2.1.1	言葉による表現	26
2.1.2	数式による表現	27
2.2	内部エネルギー	29
2.2.1	熱力学の立場	29
2.2.2	内部エネルギーの導入	29
2.3	第 1 法則の数式表現	30
2.3.1	添え字の決まりと有限量による表現	30
2.3.2	仕事と熱は非状態量	33
2.3.3	微小量と有限量の表現と相互関係	34
2.3.4	微分, 微分係数, 全微分	36
2.3.5	有限と微小の意義と応用	37
2.4	準静的過程	39
2.5	仕事と p - V 線図	42
2.5.1	仕事の積分	43
2.5.2	p - V 線図による幾何学的な仕事の求め方	43
2.6	エンタルピー	45
2.6.1	定義式	46
2.6.2	熱力学第 1 法則のエンタルピーによる表現	46
2.7	定圧過程と定容過程	48

2.8	サイクルと第 1 種永久機関	50
第 3 章	理想気体と状態方程式	53
3.1	Boyle–Charles の法則	53
3.2	理想気体の状態方程式	55
3.2.1	質量ベース気体定数	55
3.2.2	気体定数の次元	56
3.2.3	強度変数による表現	56
3.3	モルベースと質量ベースの気体定数	58
3.3.1	モル数とモルベース気体定数	58
3.3.2	モルベースの気体定数の求め方	60
第 4 章	熱容量と比熱	61
4.1	理想気体の熱容量	61
4.1.1	熱力学第 1 法則の 2 つの表現	61
4.1.2	理想気体の熱容量の定義	62
4.1.3	定圧過程と定圧熱容量	63
4.1.4	定容過程と定容熱容量	64
4.2	理想気体の比熱	66
4.2.1	比熱の定義と意義	66
4.2.2	熱力学第 1 法則の単位質量あたりの表現	66
4.2.3	定容比熱と定圧比熱	67
4.3	Mayer の式	69
4.4	比熱比	70
4.4.1	理想気体の比熱比	71
4.4.2	理想気体の比熱を計算する式	71

第 5 章	等温過程と断熱過程	73
5.1	理想気体の等温過程	73
5.1.1	理想気体の準静的な等温過程	74
5.1.2	仕事と熱の積分計算	75
5.2	理想気体の断熱過程	78
5.2.1	変数分離形の微分方程式への帰着	79
5.2.2	理想気体の断熱過程の Poisson の状態方程式	81
5.2.3	断熱仕事の計算	83
5.3	等温線と断熱線	87
5.3.1	等温線の勾配	87
5.3.2	断熱線の勾配	88
5.3.3	断熱線の方が急勾配——断熱過程とエネルギーの有効利用	89

第 II 部 熱力学第 2 法則

第 6 章	エントロピーの導入	92
6.1	可逆過程と不可逆過程	92
6.2	熱力学第 2 法則への関門とエントロピー	94
6.3	完全微分から見出されるエントロピー	95
6.3.1	割り算と変数分離形への着目	95
6.3.2	可逆過程のエントロピー	96
6.3.3	エントロピー変化	98
6.3.4	比エントロピー	98
6.3.5	等温過程と断熱過程のエントロピー変化	98
6.4	理想気体のエントロピー変化	99
6.4.1	温度・容積表現	100
6.4.2	圧力・容積表現	100

6.4.3	温度・圧力表現	102
6.5	理想気体の状態方程式のエントロピー表現	102
6.6	熱と仕事の対応	104
6.6.1	熱力学第1法則の新たな形	104
6.6.2	強さと量の対応関係	105
6.7	熱と $T-S$ 線図	107
第 7 章	Carnot サイクルと熱効率	109
7.1	サイクルと状態量・非状態量	109
7.2	周回積分	110
7.3	熱効率	111
7.4	Carnot サイクル	114
7.4.1	2つの等温過程と2つの断熱過程	114
7.4.2	$T-S$ 線図の利用による熱効率導出	115
7.4.3	Clausius の関係式	119
7.4.4	$p-V$ 線図の利用による熱効率導出	119
7.4.5	$T-S$ 線図と $p-V$ 線図に関連する仮定	125
7.5	Carnot の定理の要約	129
第 8 章	Clausius 積分	131
8.1	Carnot サイクルから Clausius 積分へ	131
8.1.1	Carnot 効率から導かれた Clausius の関係式	131
8.1.2	任意サイクルを Carnot サイクルで表す	132
8.1.3	Clausius 積分の登場	133
8.2	可逆過程のエントロピー	136

第 9 章	不可逆過程のエントロピー	138
9.1	Clausius の不等式	138
9.1.1	不可逆サイクルの定義	138
9.1.2	Clausius の関係式の不等式 (不可逆) 版	139
9.1.3	Clausius の不等式	140
9.2	不可逆過程のエントロピー	143
第 10 章	熱力学第 2 法則	147
10.1	永久機関への夢と挫折	147
10.2	第 2 法則のさまざまな表現	149
10.2.1	エントロピーによる数式表現	149
10.2.2	孤立系とエントロピー増大の法則	149
10.3	言葉による第 2 法則の二大表現	151
10.3.1	Kelvin の原理	152
10.3.2	Clausius の原理	155
10.4	Kelvin と Clausius の両原理の等価性	156
10.4.1	Kelvin の原理と Clausius の原理の否定	156
10.4.2	Clausius の原理を否定し, Kelvin の原理を否定を示す	157
10.4.3	ヒートポンプ	159
10.4.4	Kelvin の原理を否定し, Clausius の原理を否定を示す	160
第 11 章	Carnot の定理の証明	162
11.1	少年と謎のエンジン	162
11.2	合成サイクルへの着眼	163
11.3	問題設定	164
11.4	証明	166

11.4.1 示したい3点 166

11.4.2 $\eta_A \leq \eta_C$ 16711.4.3 $\eta_A = \eta_C$ 16711.4.4 $\eta_A < \eta_C$ 169

第 III 部 一般関係式

第 12 章 自由エネルギーと独立変数 172

12.1 自由エネルギーと自由エンタルピー 172

12.2 熱力学の独立変数は2つ 175

第 13 章 熱力学ポテンシャル 179

13.1 示量変数より扱いやすい強度変数へ 179

13.2 第1の熱力学ポテンシャル：内部エネルギー 181

13.2.1 独立変数の選び方 181

13.2.2 U がいつでも熱力学ポテンシャルになるわけではない 183

13.2.3 熱力学ポテンシャルの意義 183

13.3 第2の熱力学ポテンシャル：自由エネルギー 184

13.3.1 Legendre 変換による独立変数の変換—— pV と TS 18413.3.2 自然と現れた自由エネルギー F は熱力学ポテンシャル 186

13.4 第3の熱力学ポテンシャル：エンタルピー 189

13.5 第4の熱力学ポテンシャル：自由エンタルピー 191

13.6 まとめ 193

13.6.1 本章全体の要約 193

13.6.2 方針のまとめ 196

13.6.3 独立変数の選び方への注意 197

13.6.4 熱力学ポテンシャルは特殊例に過ぎない 198

x ● 目次

13.6.5 状態方程式と熱力学ポテンシャルの注意 198

第 14 章 Maxwell の関係式 201

14.1 Maxwell の関係式の導出 201

14.1.1 熱力学恒等式の独立変数の決定 201

14.1.2 導出法 A：全微分の必要十分条件を用いる 202

14.1.3 導出法 B：偏微分の順序交換を用いる方法 204

14.2 物理的意味と用法 205

14.2.1 式の構造 205

14.2.2 物理的意味と用法 205

14.2.3 いくつかの状態変数 207

第 15 章 熱力学の一般関係式 209

15.1 エネルギーの方程式と Joule の法則 210

15.1.1 導出法 A：熱力学ポテンシャルの利用 210

15.1.2 理想気体の Joule の法則 212

15.1.3 エネルギーの方程式とは 214

15.1.4 導出法 B——全微分の駆使による系統的方法 215

15.2 熱容量と Mayer の関係式 219

15.2.1 状態変数としての熱容量 219

15.2.2 定容熱容量と定圧熱容量の導入と独立変数 220

15.2.3 Mayer の関係式の導出 223

第 16 章 化学ポテンシャル 237

16.1 基礎知識 237

16.1.1 用語の導入 237

16.1.2 Avogadro 数と Boltzmann 定数 240

16.2	モル数が増える開いた系	242
16.3	化学ポテンシャル	242
16.4	Gibbs–Duhem の式	243
16.5	開いた系の熱力学恒等式と 3 変数関数の世界	246
16.5.1	自由エンタルピー G の熱力学恒等式	246
16.5.2	H, F, U の熱力学恒等式	247
16.5.3	3 変数関数版の Maxwell の関係式	249
16.5.4	化学的仕事 μdn	251
16.6	自由エンタルピーの扱いやすさ	254
第 17 章	熱力学的平衡条件と変化の方向	258
17.1	熱力学的平衡とは	259
17.2	変化の方向を定める一般原理	260
17.2.1	4 本の不等式の導出	260
17.2.2	エントロピーは増加する	263
17.2.3	第 5 の熱力学ポテンシャルとしてのエントロピー	263
17.2.4	自由エネルギーは減少する	265
17.2.5	自由エンタルピーは減少する	266
17.3	孤立系の平衡条件	266
17.3.1	問題設定	266
17.3.2	平衡条件の導出	270
17.4	定容・等温系の平衡条件	273
17.4.1	定容・等温系の熱力学的平衡条件	273
17.4.2	自由エネルギーの物理的意味——最大仕事と束縛エネルギー	276
17.5	定圧・等温系の平衡条件	279

付録	A	熱力学のための数学	282
A.1		2変数関数	282
A.2		全微分	283
A.3		導関数を扱う上での注意	287
	A.3.1	導関数と微分演算子	287
	A.3.2	導関数の分子の扱い	288
A.4		偏導関数に関する4つの公式	289
A.5		完全形の微分方程式	292
	A.5.1	変数分離形と完全形	292
	A.5.2	全微分の必要十分条件	293
A.6		微分方程式の解と任意性	294
		参考文献	297
		索引	299