

テキスト鑑定「等温変化」

「等温変化」とは、どういうことか？ テキストに見られる定義は、次の2通りに大別される。

(定義1)「等温変化とは、温度を一定にした状態変化」

(定義2)「等温変化とは、温度一定の条件での状態変化」

この両者は、微妙に違う。定義1は、「温度を一定に保った状態変化」と書かれていることもあり、高校の「物理」では、このように学ぶ。つまり、定義1では、温度 T はつねに一定であり、変化の途中の任意の時点で、 $dT=0$ である。では、定義2はどうか。定義2は、「温度一定の条件の下での状態変化」、あるいは、「温度一定の環境下の状態変化」のことであり、しかも、その変化に際し、最初と最後の温度は T で等しく、 $\Delta T=0$ であるが、変化の途中の温度 T は、決まるとは限らない。定義2は、大学のテキストや専門書に見られる。

上では「等温変化」と表記したが、違う表記も見られる。「等温」が「定温」であったり、「変化」が「過程」や「操作」であったりすることもある（「定温変化」、「等温過程」、「等温操作」など）。これでは、教える側も、学ぶ側も、混乱を避けられない。いったい全体、何でこんなことになるのか？問題はどこにあるのか。掘り下げてみよう。

そのためには、何を問題にしているのかを、より明確にする必要がある。記述の対象となる物体（「系」という）とその周囲（「外界」という）を区別しなければならない。また、状態についても、温度が定義できる「平衡状態」（より詳しくは「熱平衡状態」と温度は定義できない「非平衡状態」を区別することも重要である。

「等」とは、何と何とが「等しい」ことなのか、明確にする必要がある。また、「定」「一定」とは、何が「一定」のことなのか、明確にしなくてはならない。さらに、「変化」とは、ある時点（始状態）と別な時点（終状態）の状態の「相違の比較」なのか、それとも任意の瞬間の「変わり方」を指すのか、明確にする必要がある。つまり、言語表記の意味するところが明確になるよう努めることが望まれる。

定義1は、簡潔な表記で、すっきりしているが、何の温度が一定なのか、明記されていない。通常、暗黙の前提として「系」のことが主題なので、問題としている「系」の温度 T が一定と解釈するのが自然であり、「一定にした」というところは、「常に一定にした」あるいは「一定に保った」こと、すなわち、常時一定であることを意味し、任意の時点での系の温度の微小変化 $dT=0$ である。より詳しくいうと、変化の途中で系の温度が常に定義されているから、系は常に平衡状態にある。つまり、定義1は、「平衡状態を保ったままの変化」であり、「平衡状態（=変化しない状態）を保って変化させる」という論理的矛盾が気になるが、これについては、後で論じる。定義1を採用しているどのテキストでも、「系」の温度はつねに一定としているが、あまのじゃくに、一定なのは、「系」の温度ではなく、「系」が接している「外界」の温度であると解釈すると、定義2と同じことになる。

定義2では、「温度一定の条件」と表記されているので、温度が一定であるのは「系」ではなく、「系」に影響を与える条件となる「外界」であると理解できる。ではあるものの、誤解がまったく生じないように、「系が接触している外界の温度を一定にした変化」であることを明記しているテキストは少ない。

Check Point 1: 何の温度が一定なのか、明記されているか？

すでに述べたように、「変化」の意味も、どう解釈するかが問題になる。「変化」をどうとらえるかによって、「等温」の意味も違ってしまふ。異なる時点での相違なら、数学の「差分」に相当し、等温の意味は $\Delta T=0$ となる。一方、瞬間的な変化のしかたなら、数学の「微分」に相当し、等温の意味は $dT=0$ となる。多くのテキストでは、定義1は $dT=0$ の意味で、定義2は $\Delta T=0$ の意味で使われている。「変化」の代わりに「過程」という表記も使われているが、「過程」の場合も、変化の全体のプロセスを指す場合と、任意の時点でのプロセスを指す場合があり得るので、「変化」と「過程」の区別は自明でない。このため、「等温過程は、等温変化ともいう」などとしている表記もあり、「変化」と「過程」を同義とする扱いが

ある一方、「変化」を異なる時点の相違に用い、時々刻々のことは、「変化の過程」または、単に「過程」としているケースが見られる。言語上、「変化」は離散的な場合も連続的な場合にも用いられ、「過程（変化の過程）」は、連続的な描写に用いられ、別の時点の記述には使われない。そこで、定義1は「等温過程」、定義2は「等温変化」とすると、用語上の混乱が緩和される。

Check Point 2: 「変化」と「過程」を、適切に区別して記述しているか?

「等温」は、英語では *isothermal* と表記され、気体の状態を表す P - V 図上で温度一定の曲線は、等温線 (*isotherm*) とよばれる。定義1は、気体の状態変化の等温線に相当するため、等温変化、あるいは、等温過程とよぶのは自然である。一方、定義2では、系の外界の温度が一定に保たれているという条件（環境）下での変化であるので、「定温変化」と表記するのが適切であろう。

以上では、主として言語表記の明確さについて検討してきたが、上で扱った状態変化について、本質的な問題が潜んでいる。上でも少し述べたが、「等温変化」の定義1では、「系」の温度を一定に保った変化が扱われており、系は常に平衡状態にありながら変化する。「平衡状態」は、一定した状態で、変化しない状態であるはずなので、「平衡状態＝変化しない状態」を保って「変化する」ことには、論理的矛盾があると懸念される。熱力学では、「無限にゆっくりとした過程」では、つねに平衡状態を保ちながら変化を進行させることができるとしており、これを「準静的過程」とよんでいる。準静的過程は、逆行可能であり、外部に何の影響も残さずに、変化を起こす前の状態に戻ることができるので、可逆過程とみなされる（ただし、可逆過程は、逆行可能でなくてもよいので、準静的過程は、可逆過程の一形態である）。したがって、定義1は、可逆的な等温変化（「等温可逆変化」）を扱ったものである。

それでは、定義2はどうかというと、定義2は、変化の途中で系が非平衡状態にあるのか平衡状態にあるかについて、何も制限をつけていない。すなわち、定義2は、可逆過程と不可逆過程の両方を包括しており、定義1より対象範囲が一般化されている。このため、定義2の場合にも、「準静的過程」を導入する必要がある。

ここで、「変化しない状態を保って変化する」ことの論理的矛盾を救済する論拠として、「平衡状態になっているかどうかの判定」には、長時間は必要としないのに対し、最初の状態から最後の状態への変化にかかる時間は、いくら長く取ってもよいことに注意することが重要である。つまり、平衡の判定に要する時間 τ と系の状態変化を見届けるための時間 Δt とで、 $\tau \ll \Delta t$ となることを容認できることが、準静的過程の非合理性を回避する根拠を与える。このことについて説明しているテキストはきわめて少ない。

Check Point 3: 「可逆」と「不可逆」を区別し、可逆過程の例として「準静的過程」を合理的に記述しているか?

定義1に該当する「等温可逆変化」には、準静的過程と関連して、不思議な現象が付随している。よく扱われる例では、シリンダーに入った気体を恒温槽（温度一定）に入れて、等温膨張や等温収縮を行わせる。このとき、気体の膨張・収縮に伴ってシリンダーのピストンが移動し、気体は大気に対し仕事のやり取りをする。それに伴って、恒温槽の水と気体の間では、熱の移動が起こる。これは、気体と恒温槽の水の温度が互いに等しいはずなので、非常に不思議な現象である。つまり、同じ温度なのに、気体と水の間で熱の移動が起こっているのである。これと同様のことは、気体の状態変化の P - V 図の等温線に沿う変化でも起きる。等温線は、同じ温度なので、熱の出入りがないと考えたら間違いである。気体が等温線に沿って膨張・収縮するとき、当然、仕事の出入りがあるが、同時に、気体は出入りする仕事を償う量の熱エネルギーをその周囲から授受する。等温線に沿う変化も可逆変化なので、この熱の授受は、気体とその周囲の温度が等しい状態で行われる。このように、等温可逆変化では、同じ温度の物体間で熱が移動する。等温条件での熱の移動について、きちんと記述しているテキストは、おどろくほど少ない。

Check Point 4: 等温条件下での熱の移動が可逆的であることを説明しているか?