

第1章 温度と熱

温度は物体の熱い、冷たいを測るための尺度である。また、物体に熱を与えると物体は熱くなり、熱を取り去ると冷たくなる。熱と温度は密接な関係があるのだ。本章は、熱と温度に関して基本的な定式化をする。

1.1 温度計と温度の尺度

氷が冷たく、直射日光にさらされた金属が熱いのは事実であるが、熱いと冷たいでは客観性に欠ける。なぜなら、熱いとか冷たいは個人ごとに基準が違うからである。そのような主観的な感覚を客観的な情報に変換する手段として、温度という尺度を用いる。

温度を測るための器具を発明したのはガリレイと言われている。ガリレイは球形のガラスの容器にガラス管をつなげた容器を用いた。その容器に水を入れ、球を上にし、ガラス管の開口部を水槽に沈める。すると、水位は特定の場所を指す。その水位は、容器内の空気圧と水の質量が大気圧と釣り合う場所である。上部のガラス球を手や、口腔で温めると、容器内の空気が膨張し、水位を下げる。つまり、その水位から温度を測定したのである。

ガリレオの後にもさまざまな温度計が発明された。その中でも、1714年にダニエル・ファーレンハイト (Daniel Fahrenheit) が発明した水銀柱温度計が有名である。水銀柱温度計は、先端に球をもつ細い管に水銀を入れた構造であり、温度による水銀の膨張を利用して温度を計測する器具である。その測定原理は、現在、家庭などで使うアルコール温度計にも利用されている。

温度を計測するには、温度に尺度を定義する必要がある。ファーレンハイトが温度計を発明した時代は、温度計の発明者が勝手な尺度を使っていたが、現在では、主に、華氏温度と摂氏温度が用いられる。

華氏温度 ファーレンハイト度とも呼ばれ、上で紹介した水銀柱温度計の発明者ダニエル・ファーレンハイトが由来である。ファーレンハイトの頭文字から °F なる単位を用いる。また、ファーレンハイトの中国語の音訳「華倫海特」から華氏と記述する。ファーレンハイトは、食塩と塩化アンモニウムを氷に混合させて製作した寒剤の温度と、健康な人の体

温を基準として温度の尺度を決めた。彼は、かつてニュートンが水の凝固点と人の体温の間を12等分した尺度を用いたことになって、彼が基準とする2つの温度を12等分し、さらに、それを8等分に細分化した。つまり、寒剤の温度を0度、人の体温を96度とする温度スケールを考案した¹のだ。

摂氏温度 セルシウス度とも呼ばれ、1742年にスウェーデンのアンデルス・セルシウス (Anders Celsius) がその尺度を考案したことが由来である。セルシウスの頭文字から°Cなる単位を用いる。また、セルシウスの中国語の音訳「摂尔修斯」から摂氏と記述する。摂氏温度の尺度は、1気圧における水の凝固点を0度、沸点を100度と定義する。摂氏温度は、米国と英国を除く世界中の国で使用される。

華氏温度によると、1気圧における水の凝固点は32°F、沸点は212°Fとなる。つまり、摂氏温度による表示を t_C °C、華氏温度による表示を t_F °Fとすると、

$$t_F = 1.8t_C + 32,$$

なる関係が成立する。華氏温度の定義が寒剤の温度を0度としたのは、ファーレンハイトが負の値の温度を嫌ったからである。水の凝固点を0度とする定義の場合、ドイツの真冬の気温が頻繁に負の値になるため、0度の定義をさらに低温にしたのだ。その温度が当時の技術で作り出せる最低の温度だったのかもしれないが、0°Fは-17.8°Cにすぎないので、北極圏の気温でさえ華氏温度で負の値になってしまう。実は、第1.4節で導入する絶対温度 T は、

$$T = t_C + 273.15,$$

のように定義され、この値が負になることはない。どんなに技術が発展しても絶対温度を負の値にすることはできないという意味である。

ところで、華氏温度や摂氏温度のように、2つの基準温度に対する温度計の読みを記録して、その間を等分する温度の決め方は温度計を変えると厳密には一致しない。アルコールや水銀の膨張率は、温度によって微妙に変化するからである。つまり、摂氏温度の目盛りが付けられた温度計であっても、アルコール温度計と水銀温度計では0°Cと100°Cが一致するが、それ以外の温度の読みが一致するとは限らないのである。したがって、客観的な温度を決める他の尺度が必要なのである。

¹Kendall Haven, "History of Invention," Library Ultimaged, ISBN: 1-59158-264-4, p. 67, 2006.

1.2 熱の正体

水が入ったやかんにガスコンロで火をかけると水温が上昇し、湯気がのぼり、さらに時間が経つと水は沸騰する。このような現象は、水が火から熱を受け取り、温度が上昇したからである。それとは逆に、氷の上に湯の入ったやかんを置くと、湯の水温が低下し、氷が解ける。この場合、やかんから氷に熱が移ったため、氷の温度が上昇し、融解したのである。または、湯から熱が出て行ったため、やかんの水温が低下したとも言える。さて、熱とは何であろうか？

1.2.1 熱平衡

温度が違う2つの物質を接触させたときを考えよう。温度が低い方を物質A、高い方を物質Bとする。物質Aは温度が上昇し、物質Bは温度が下降する。最終的に物質Aと物質Bは同一の温度に収束することが経験的に知られている。このように物質Aと物質Bが同一温度の状態に落ち着いていることを、物質Aと物質Bは**熱平衡**の状態にあるという。

熱平衡は、物質間でエネルギーを交換されることによって収束する状態である。熱をもった物質は、その構成分子が内部で運動している。その運動は熱運動と呼ばれる。高温の物質は分子の熱運動が激しく、低温の物質は分子の熱運動が緩やかである。物質を接触させることによって、運動する分子が衝突し、運動エネルギーが交換される。分子間でのエネルギー交換を無数に繰り返すことで、運動エネルギーが均等に分散し、物質Aと物質Bが熱平衡に至るのである。熱平衡に至るまでの物質分子の運動エネルギーの交換が熱の拡散というわけである。つまり、熱とはエネルギーの形の一つである。当然、熱平衡状態にあっても、物質Aと物質Bは分子間でエネルギーを交換しているはずである。エネルギー交換していてもなお、状態が変わらない。そのように言うと読者は混乱してしまうかもしれない。実のところ、物質は無数の分子で構成され、それらはある確率分布にしたがって異なる速度で運動しているのだ。熱平衡状態では、たとえ分子間でエネルギーを交換してもその確率分布が変化しないのだ。そのような状態を熱平衡というのだ。

物質Aと物質Bが熱平衡の状態にあるとする。同時に、物質Bと物質Cも熱平衡の状態にあるとする。上で述べた熱平衡の説明によると、物質Aと物質Bはエネルギー交換しても分子運動の速度の確率分布は変化しない。同様に、物質Bと物質Cもエネルギー交換しても分子運動の速度の確率分布が変化しない。その場合、物質Aと物質Cも同様の関係にあることが予想される。つまり、物質Bと物質Cも熱平衡にあることになる。

温度計を用いて温度を測る場合、対象物と温度計の間で熱平衡状態になっている。熱い物質の温度を測る場合、その物質の熱が温度計に移り、温度計の温度が上昇する。その熱

は、温度を示すアルコールや水銀の温度も上げるので、アルコールや水銀は温度上昇に伴って膨張する。十分に時間が経つと、温度計は対象物の温度と同一温度に、すなわち、対象物との間の熱平衡状態に達する。温度計で温度を測るとは、その熱平衡状態でのアルコールや水銀の体積を測っているのだ。

1.2.2 熱量とエネルギー

熱の正体を明らかにする前に、熱量を定義しておこう。水1gの温度を14.5°Cから15.5°Cに上昇するのに必要な熱量を1カロリー(1 cal)と定義する。この単位は、栄養学に現れるカロリーと同一の単位である。栄養学では1999年以前、熱力学のキロカロリーをカロリーと呼ぶことがあったため、栄養学の古い文献については「2500カロリーの栄養」は2500 kcalのように読み替える必要がある。しかし、1999年の計量法の改定によって、栄養学でも熱力学の単位を使用するようになったため、「2500キロカロリーの栄養」のように記載されるようになった。ところで、上で述べた熱量の定義から、1リットルの水を20°Cから50°Cまで加熱するのに必要な熱量は、

$$1000 [\text{g}] \times (50 - 20) [\text{cal/g}] = 1000 [\text{g}] \times 30 [\text{cal/g}] = 30 [\text{kcal}],$$

となる。ただし、1gの水の温度を1°C上昇するのに必要な熱量は、この程度の温度変化ではほぼ一定であるが、厳密には水温に依存することを注釈しておく。

熱の正体を見極めるため、火をかけること以外に温める手段がないか考えてみよう。読者は摩擦することで熱を感じたことはないだろうか？ 体温計を洋服で擦って体温が上がったかのように見せかけるズル休みのワザが昔から知られている。その常套手段は、摩擦による加熱を利用した知恵である。摩擦しながら、体温計などを動かすには摩擦力に打ち勝つ力を作用させなければならない。言い換えると、物理学で言う「仕事」をしなければならないのだ。仕事をすることで、エネルギーが対象物(体温計など)に移っているのだ。つまり、熱の正体はエネルギーではないか、というのだ。

熱がエネルギーであることは、1845年にジュール(James P. Joule)が熱の仕事当量を測定する実験によって示した。ジュールは図1.1に示すような水槽に羽根車を入れ、滑車で羽根車を回せるような仕掛けを組み込んだ。滑車は左右に設けられ、左右の滑車には、それぞれ、おもりが取り付けられている。左右のおもりが下降すると滑車が回転し、水槽内の羽根車を回転させる機構が仕組みられている。羽根車は水の粘性のためゆっくり回転するようにつくられているので、おもりが落下するときの運動エネルギーが無視できる。おもりが下降することによって、おもりの位置エネルギーが減少し、その減少分と等しいエネルギーが水に吸収される。そのときの温度上昇を実験によって確かめたのだ。片方のおもりの質量を M とし、おもりが高さ h だけ下降したとする。左右のおもりが下降したこと

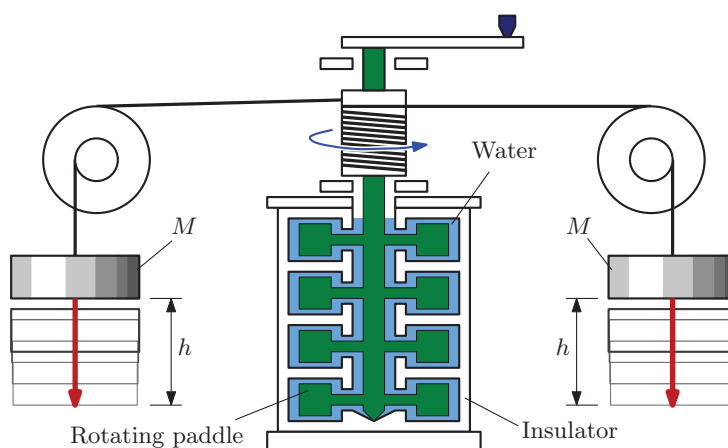


図 1.1: ジュールの熱の仕事当量の測定実験

による位置エネルギーの減少分は,

$$E = 2Mgh \text{ [J]},$$

となる。このエネルギーが水の温度上昇に使われる。水槽内の水の質量を W [kg], 水槽の熱容量を C [cal/°C], 温度上昇を Δt [°C] とすると, 温度上昇に使われる熱量は,

$$Q = (1000W + C)\Delta t \text{ [cal]},$$

となる。ここに示した E と Q は等しいはずなので, 熱量 (cal) からエネルギー (J) に変換するための比例係数を J とすると, $E = JQ$ となる。この比例係数 J を熱の仕事当量と呼び,

$$J = \frac{E \text{ [J]}}{Q \text{ [cal]}} = 4.1855 \text{ [J/cal]},$$

である。ジュールの実験によって, 熱量が力学的エネルギーと等価であることが示された。そのため, 熱量の単位もエネルギーと同様に J を用いることができる。

1.3 気体の法則

気体が熱すると膨張する現象は古くから知られていた。その現象は, 中国やタイなどのアジア諸国で, 通信手段や節句における祈祷儀式の用具として応用されていた。その用具は天灯 (図 1.2 (a)) と呼ばれ, 紙袋の開口を底部とし, 竹で開口を保つ構造をしている。開口の中央に油を染み込ませた紙を固定し, その紙に点火すると, 内部の空気が熱せられる。熱せられた空気は膨張するため, 比重が小さくなり, 上昇するのだ。天灯をさらに, 乗り物として応用したのが熱気球 (図 1.2 (b)) である。熱気球は, フランスのモンゴルフィエ兄弟が煙突から上る煙を見て着想したと言われている。モンゴルフィエ兄弟の 1783 年の有

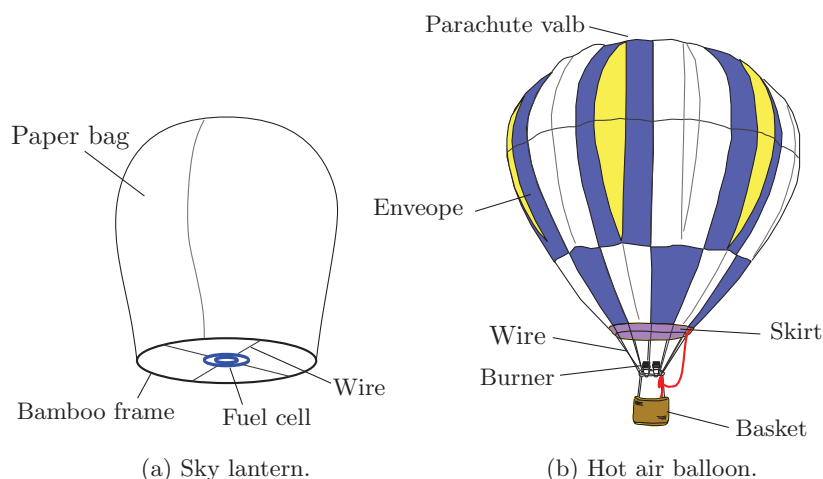


図 1.2: 熱膨張した気体の上昇力を利用した発明

人実験が熱気球による世界初の有人飛行である。熱気球は人を乗せるため、飛行を制御するため、バスケット (basket), バーナ (burner), 排気弁 (parachute valb) などの機構が搭載されている。バスケットは人が乗るためのカゴであり、着地時の衝撃を吸収するため籐で編まれている。バーナは上昇率を制御し、勢いよくバルーン内の空気を温めるための装置である。排気弁は、降下率を制御するため、バルーン内の空気を排気するために用いる。

物理学の分野では、熱による気体の膨張が、ボイル (Robert Boyle) と、シャルル (Jacques A. C. Charles) によって定式化された。ボイルは気体の圧力と体積に関する法則を、シャルルは体積と温度に関する法則を提唱したのである。

ボイルの法則 英国のボイルは1662年、圧力を加えて空気の体積を測定し、圧力と体積が反比例の関係にあることを発見した。その後、他の気体でも同じ法則が成立することを確認した。気体の圧力を p , 体積を V とすれば、温度一定の条件で、

$$pV = \text{const.}, \quad (1.1)$$

が成立する。例えば、1気圧で1リットルの気体を2気圧の圧力で圧縮して十分に時間が経過したとき、その体積は0.5リットルになるのだ。十分に時間が経過したときと書いたのは、その圧縮によって温度が変化するかもしれないからである。十分に時間が経てば、その熱も冷めて圧縮前と同一温度になることを意図している。ただし、実際の気体が厳密にこの法則を満たすわけではない。気体分子には大きさがあり、分子同士に分子間力が作用するので、わずかにこの法則からずれが生じる。分子が小さい気体、また、高温ではそれらの要因が無視できるため、ボイルの法則とのずれが小さくなる。

シャルルの法則 フランスのシャルルは1787年に、圧力を一定にした条件で、温度による気体の膨張の割合 (膨張率) が気体によらず一定であることを発見した。シャルルの研究は

発表されなかったため、1802年にフランスのゲイ・リュサックがこの法則を再発見した。シャルルの法則によると、 0°C のときの気体の体積を基準にすると、温度が 1°C 上昇するごとに基準体積の0.3661%に相当する体積ずつ増加する。温度が 0°C のときの気体の体積を V_0 、 $t^{\circ}\text{C}$ のときの体積を V とすると、温度と体積に関する規則性は、

$$\frac{1}{V_0} \frac{V - V_0}{t} = \frac{1}{273.15},$$

なる数式で表現できる。シャルルの実験によると、この膨張率は温度を変えても一定であった。したがって、気体の体積は、

$$V = V_0 \left(1 + \frac{t}{273.15} \right) = \frac{V_0}{273.15} (t + 273.15), \quad (1.2)$$

となる。なお、 0°C のときの体積 V_0 は、ボイルの法則によると圧力によって異なる。しかし、膨張率が気体の種類によらず一定であるので、圧力一定のもとで気体の体積を計測することによって温度目盛りを決定できそうである。膨張率が気体の種類によらないので、水銀温度計よりも客観性が高い温度目盛りとなるだろう。ところで、シャルルの法則によ

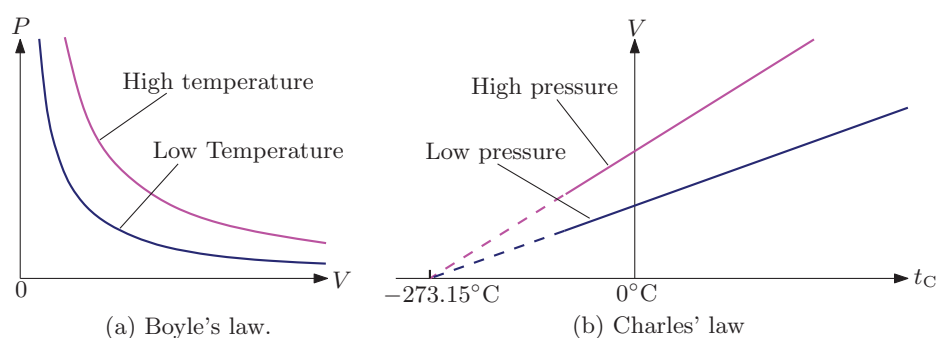


図 1.3: ボイルの法則とシャルルの法則

ると、数式上、 -273.15°C で体積がゼロとなる。実際の気体は冷却すると液化し、凝固するので体積がゼロになることはありえない。しかし、その -273.15°C が特別な温度に思えるのではないだろうか。

1.4 絶対温度

華氏温度の考案においてファーレンハイトがこだわったように、温度表記に負の値が現れないようにできる。しかも、可能な最低温度がゼロであるような温度である。その温度は**絶対温度**と呼ばれる。

シャルルの法則で得られた数式 (1.2) によると、 0°C における気体の体積 V_0 によらず、 $t = -273.15^{\circ}\text{C}$ で体積がゼロになる。この体積ゼロは、あくまでも数式上の現象である。

実際の気体では、温度を下げると液化し、凝固するのでシャルルの法則が低温で成立せず、体積がゼロになることはない。とはいえ、 -273.15°C は実在しうる最低温度であることがわかっている。その低温は**絶対零度**と呼ばれる。また、本節の冒頭で述べた絶対温度は、絶対零度がゼロになるように摂氏温度を平行移動して得られる。すなわち、絶対温度 T と摂氏温度 t_{C} は、

$$T = t + 273.15,$$

の関係がある。絶対温度を用いるとシャルルの法則は、

$$V = \frac{V_0 T}{273.15}, \quad (1.3)$$

のように簡単な式になる。つまり、絶対温度を導入すれば、気体の体積は温度に比例すると言えるわけだ。絶対零度が実在しうる温度の最低値であることは後に説明することにして、ここでは、シャルルの法則を簡単に記述するために便宜的に用いた温度ということにしておこう。

厳密に言うと、絶対温度の基準温度は水の凝固点ではない。水の凝固点が 0°C となるのは、1気圧の場合に限られる。水の凝固点は気圧に依存して変化するのだ。つまり、水の凝固点を温度の基準とするのは無理がある。その代わりに水の三重点の温度を用いる。水の三重点とは、約 612 Pa (0.006 気圧) において、固体・液体・気体の3相が混ざり合う条件である。単なる水の凝固点では温度を特定することができないが、三重点の温度は 0.01°C のように一意的に決まる。したがって、水の三重点の温度を 273.16 K となるように絶対温度を決めればよい。水の三重点の温度における気体の体積を V_3 とすると、

$$T = \frac{273.16V}{V_3}, \quad (1.4)$$

によって温度が決定できる。水の三重点に関して、水の状態変化について補足しておこう。水の凝固点と沸点は気圧によって異なる。その状態変化は図 1.4 に示す気圧と温度の組み合わせで決まる。そのうち、三重点 (triple point) となる 611.73 Pa , 0.01°C で凝固点と沸点が重なるため、三重点では固体・液体・気体の3相が混ざり合う。三重点より低い気圧では、水は液体の相を飛び越して、固体から気体に変化する。その相変化は昇華と呼ばれ、二酸化炭素なら常温でも観測される現象である。気圧を上げ、1気圧では誰でも知っているように、水は 0°C で気体から液体に変化し、 100°C で気体に変化する。しかし、そのような3相にわたる明確な変化は221気圧までである。その気圧では、 374.15°C で沸点となるが、それ以上の気圧では液体と気体の区別ができなくなる。そのため、221気圧、 374.15°C の条件は臨界点 (critical point) と呼ばれる。

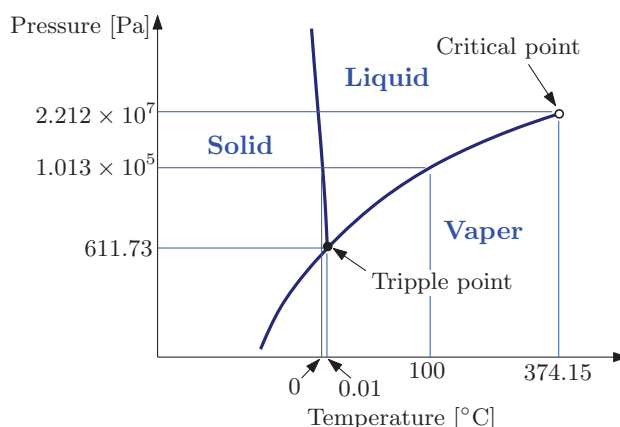


図 1.4: 水の状態図

1.5 ボイル・シャルルの法則

ボイルの法則によると、温度が一定であれば気体の圧力 p と体積 V は反比例する。シャルルの法則によると、圧力が一定であれば気体の体積 V は絶対温度 T に比例する。これら2つの法則をまとめることができ、

$$pV = R'T, \quad (1.5)$$

なる数式が得られる。この法則は**ボイル・シャルルの法則**と呼ばれる。ここで、 R' は定数である。比例定数 R' は、気体の量に比例するはずである。気体の量とは、現代の我々は気体分子の個数であるとの察しがつく。例えば、同一圧力の1リットルの気体と2リットルの気体を同じ容器に入れ、温度と圧力を保ったままにするとその容積は3リットルになるはずである。なお、それらの気体の間での化学変化が発生しないものとする。そのため、 $R' \equiv nR$ と書いてみよう。ここで、 n は何らかの尺度で測った気体の量、 R は**気体定数**と呼ばれる比例定数である。すると、(1.5)は、

$$pV = nRT, \quad (1.6)$$

のように書き換えられる。気体の量 n はモル (mol) という尺度で測られる。モルとは、質量数 12 の炭素 ^{12}C が質量 12 g となるだけの原子の個数を1モル (1 mol とも書く) と定義する尺度である。具体的には、1モルの炭素 ^{12}C には、 $N_A \simeq 6.022 \times 10^{23}$ 個の原子が含まれる。膨大な数量である。その数量 N_A はアボガドロ数と呼ばれる。気体についても同様で、1モルの酸素は酸素分子 O_2 がアボガドロ数だけ含まれている。

モルと標準状態 モルという尺度は便利な尺度である。モル数は、質量が直接的に関係づけられる。例えば、1モルの物質の質量は、物質を構成する分子の質量数をグラム単位で表現した質量と一致する。例えば、酸素原子 O が質量数 16 であり、炭素 C が質量数 12 であ

ることを参考にして考えると, 1モルの酸素 O_2 の質量は 32 g, 1 mol の二酸化炭素 CO_2 の質量は 44 g である。

気体に関して, モルは体積とも関係がある。標準状態と呼ばれる気温 $25^\circ C$ で圧力 10^5 Pa の状態²において, 1モルの気体は 24.8 リットルの体積を占める。この体積は気体の種類によらずほぼ一定である。例えば, 窒素が 80 %, 酸素が 20 % を占める空気の質量数が 28.8 であるので, 標準状態で 24.79 リットルを占める空気の質量は 28.8 g である。したがって, 標準状態での空気の密度は 1.16 kg/m^3 となる。さらに, これらの数値を (1.6) に代入すると, 気体定数 $R \simeq 8.31 \text{ J/K}$ が得られる。

ボイル・シャルルの法則を表す方程式 (1.6) は理想気体の状態方程式である。実際の気体は, 分子の大きさや分子間力があるため, 状態方程式は (1.6) からずれる。そのずれを想定した状態方程式の例として, ファン・デル・ワールスの方程式が挙げられる。

1.6 状態と過程

本節では熱力学における状態と過程について説明する。状態とは, ボイル・シャルルの法則に現れる圧力 p , 体積 V , 温度 T が一意的に決まる組み合わせを意味する。ただし, ボイル・シャルルの法則によると pV/T が定数であるので, 独立な量は 2 つだけである。つまり, 状態は p, V, T のうち, どれか 2 つで一意的に決まる組み合わせが状態である。一方, 過程とはある状態から別の状態へ移すための経路のことである。

1.6.1 過程

本節の冒頭で述べたように, 過程とはある状態から別の状態に移すための経路である。つまり, 初期状態と終了状態を定めても, それらを結ぶ過程は無数に選択することができる。図 1.5 に示す p - V 特性を考えよう。このグラフに示す点 A_0 と点 A_1 が状態, これらを結ぶ曲線 C_0 と C_1 が過程の例である。この図を見ると, 2 つの状態を結ぶ過程が無数に存在することがわかることだろう。また, 図 1.5 において, 点 A_0 から C_0 に沿って A_1 を経由して, C_1 を逆にたどって A_0 に戻る過程を選んだとしよう。このように初期状態と終了状態が同一状態である過程は循環過程と呼ばれる。当然, 初期状態と終了状態を兼ねる A_0 を定めたとしても循環過程の選び方は無数に存在する。

過程の中で, 準静的過程と可逆過程という重要な概念がある。準静的過程は, 熱平衡を

²標準状態は, 1997 年以前において $0^\circ C$, 1.013×10^5 Pa とされていた。

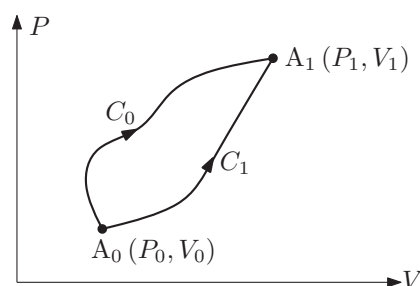


図 1.5: 状態と過程

保ちながら非常にゆっくりと変化する過程である。**可逆過程**は完全にもとどおりに戻せる過程である。熱平衡を保ちながら状態変化させる例として, 図 1.6 のように, おもりを使って気体を圧縮する過程を考えよう。容器内の気体の圧力がピストンの上に乗せたおもりに作用する重力と釣り合っているとす。ピストンの隣に柵が備えられ, 各段の柵板はおもりを乗せたときのピストンの位置と一致するように調整されている。容器の側壁には柵板からピストンの上におもりを滑らせることができるように窓が設けられている。新たに重り載せることでピストンは下降するが, おもりの質量が小さいため, ピストンはゆっくりと下降し, 容器内の気体は熱平衡を保ったままである。ピストンは1段下の柵板の高さで停止するので, 同様に柵板からピストンの上におもりを滑らせると, ピストンはさらに1段だけ下降する。その操作を繰り返しながら気体を圧縮することができる。一方, ピス

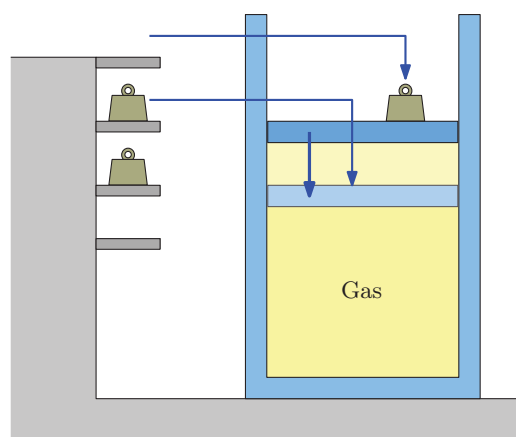


図 1.6: おもりによる段階的な気体の圧縮

トンに載っているおもりを柵板まで滑らせると, ピストンはゆっくりと上昇し, 1段上の柵板の高さまで戻る。その操作を繰り返すと, ピストンはもとの位置まで戻るのである。厳密には, おもりを柵からピストンの上に移動させるときに仕事が発生するのだが, 必ず, ピストンと柵板の高さが等しくなっていれば, 摩擦が小さくなるように工夫するなど発生する仕事をいくらかでも小さくできる。もう一つ注意すべき点は, ピストンがもとの高さに戻った時, おもりが戻される位置は, 実は, もとの位置より1段だけ低い位置にある。つまり, 厳密にもとの状態に戻っていない。おもりの質量を無限小まで小さくすれば, その問

題は解決する。その場合、棚板の段を無限に小さい間隔で設置しなくてはならない。最終的におもりが戻される位置が1段下だとしても、その位置エネルギーの差は無限小であるので、極限をとればもとの位置に戻ったと考えてもよい。したがって、この一連の過程は可逆である。この例でわかるように、準静的過程は可逆なのである。

一般力学の振り子運動など、摩擦のない運動は可逆である。それに対応する熱力学の過程が準静的過程なのである。しかし、概して、厳密に準静的過程を実現するには無限大の時間が必要である。例外的に、音波の伝搬は急速な膨張収縮の過程であるにもかかわらず、ほぼ可逆変化である。

音波の伝搬のような例外的な例を除き、準静的過程を実現するのは難しい。例えば、2つの部屋をつないで気体を拡散させる場合を考えよう。初期状態として、容器Aに気体が充満し、容器Bは真空である。2つの容器を分ける壁を取り去ると気体が容器Bに拡散する。最終的には容器Aと容器Bの全体にわたって均一に気体が拡散するが、そこにいたるまでは不均一に気体が分布する状態を経ている。その不均一な状態では熱平衡でない。したがって、それは準静的過程ではなく、非静的過程である。しかも、この終了状態から初期状態へは、自発的には推移しないので、その気体の拡散は不可逆過程である。

1.6.2 熱量と仕事

すでに熱量がエネルギーの変化量であることをジュールの実験を例に説明した。エネルギーの変化を与えるには、高温の物質を接触させて熱を与える以外にも仕事を加える方法もある。本項では、気体に与える仕事について説明しよう。

ピストン付きの容器に気体が封入されている状態を考えよう。ピストンの上部におもりが載せられていて気体の圧力 p と釣り合っている。ピストンの面積を A とすると、ピストンにかかる重力は $F = pA$ である。ただし、容器の外は真空であるとする。この気体に熱量を与え、温度 T が上昇したとする。その場合、おもりに作用する重力と釣り合うために気体の圧力 p は一定である。つまり、ボイル・シャルルの法則が成立するためには、気体の体積 V が増加しなければならない。したがって、外部から熱を加えるとピストンは上に移動するのである。

気体の圧力に逆らって気体を圧縮した場合、内部の圧力が上昇し、それに伴って気体の温度が上昇すると予想できる。これは、ポンプを使って自転車のタイヤに空気を詰め込んだ場合の現象であるが、タイヤの中に温度計を入れて温度を観測することは容易でない。しかし、圧縮された空気の温度は本当に上昇するのだ。その原理を利用した例がディーゼルエンジンである。ディーゼルエンジンの動作原理を図1.7に示し、気体の圧縮と温度の上昇を説明する。この図は4サイクルのディーゼルエンジンの各サイクルを示している。

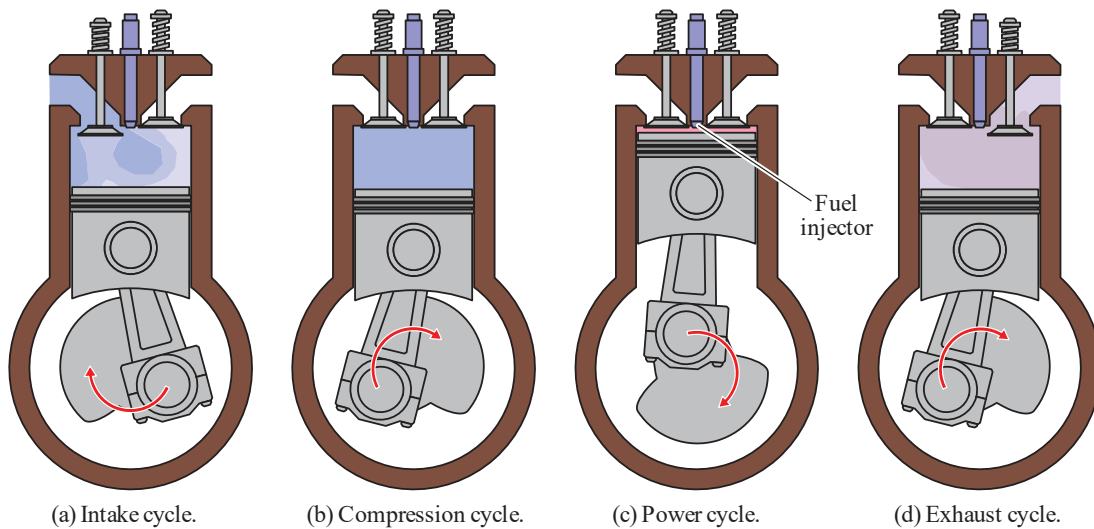


図 1.7: ディーゼルエンジンの動作

図の (a) から (d) にかけて、吸気工程 (intake cycle)、圧縮工程 (compression cycle)、燃焼工程 (power cycle)、排気工程 (exhaust cycle) を図示している。吸気工程でエンジンの左上の吸気弁が開き、シリンダ内に空気を取り込まれる。取り込まれた空気は、圧縮工程で上昇するピストンによって圧縮される。圧縮工程で空気は15分の1から、20分の1の体積にまで圧縮される。この圧縮によってシリンダ内の空気の温度が上昇する。燃焼工程は、ピストンがほぼ最高点 (上死点) まで上った時点で開始する。この時点で、内部の空気は 500°C 以上の高温状態である。その瞬間、エンジンの上部のインジェクタ (fuel injector) から燃料が噴射され、その燃料はシリンダ内の温度が燃料 (軽油) の発火点を超えるため爆発的に自然発火し、ピストンを押し下げる。排気工程では、エンジンの右上の排気弁が開き、軽油の燃焼で生じたガスを排出する。

上で紹介したディーゼルエンジンの例のように、圧縮された空気の温度が上昇するのは、ピストンが実行した仕事は内部の気体に与えられるからである。ピストンの面積を A 、気体の圧力を p とすると気体を圧縮するには pA の力を作用させなければならない。この力でピストンを微小深さ dx だけ押し込むには、 $pA dx$ の仕事をしたことになる。ピストンを押し込むことによって、気体が入った容器は $A dx$ だけ体積が減少する。つまり、ピストンを押し込むことによって容器は $dV = -A dx$ だけ体積変化があったことになる。なお、 dV は体積の増加分を表すため、右辺には負の符号が付加されている。したがって、ピストンを押し込んだことによって気体が受け取った仕事は、

$$\delta W = -p dV, \quad (1.7)$$

となる。数式のとおり体積変化 dV は微小な変化量である。一般的に、体積変化が大きくなると圧力 p が変化するので、仕事は圧力と体積変化の積というような簡単な話ではない。

例えば, 体積 V_0 から V_1 へ圧縮するために与えた仕事は,

$$W = \int_{V=V_0}^{V_1} \delta W = - \int_{V_0}^{V_1} p dV,$$

のように, 微小な仕事を積算 (積分) すれば計算できる。この仕事は内部の気体の温度を上昇させるのである。なお, 仕事の微小量を dW でなく, δW と書いた理由は後に説明することにしてしよう。

第 1.2.2 項で紹介したジュールの実験によって, エネルギーが熱に変換できることが示された。本項のディーゼルエンジンについて, 気体を圧縮することによって温度が上昇することが同じ原理で説明できる。圧縮のためになした仕事は, 気体内部のエネルギーを上昇させたと考えればよい。内部のエネルギーが上昇したため温度が上昇するのである。その内部のエネルギーは, 現時点ではどのようなエネルギーかわからないが, ここでは**内部エネルギー**と呼んでおこう。

1.7 数学的準備

次章以降で熱力学に微積分を用いて議論するので, そのための数学的な知識を準備しておこう。既に紹介した記号の中で, 圧力 p , 体積 V , 温度 T は状態を示す量 (状態量) である。しかし, これら三つの状態量は独立ではなく, これらのうちの二つが独立である。その事実は, ボイル・シャルルの法則 $pV/T = \text{const.}$ から明らかである。つまり, 圧力は $p(V, T)$, 体積は $V(T, p)$, 温度は $T(p, V)$ のように, 状態量は他の二つの状態量の関数として書くことができる。熱力学はこのように二つの変数をもつ関数として書けるものが多い。

1.7.1 偏微分と全微分

二つの変数をもつ関数について, 一方の変数を一定に保ったままもう一方の変数について微分する操作を偏微分と呼ぶ。例えば, x の y の関数 $f(x, y)$ を考えよう。この関数を x についての偏微分とは,

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x + \Delta x, y) - f(x, y)}{\Delta x},$$

のような極限で与えられる。もう一方の変数 y を一定に保つ条件を除けば, 一つの変数しかない関数を微分する操作と同じである。熱力学では, 偏微分の記号を,

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y \equiv \frac{\partial f}{\partial x},$$

のように偏微分に使用しなかった変数を右下の添え字として書く習慣がある。例えば、上の記述法について、多くのテキストでは「 y を一定に保つ」という意味だと書いてある。しかし、 x について偏微分すること自体、 y を一定に保っているはずなのでその説明は正しくない。むしろ、「関数 f は、 x だけでなく y の関数である」という意味だと考えたほうがよい。一般力学や電磁気学では、偏微分が座標や時間について計算されることがほとんどであるが、熱力学では状態量についての偏微分が多く現る。場合によっては、取り扱っている関数が何に依存するのかもわかりづらいので、関数の依存性がわかるように記述することが便利なのである。

偏微分は複数の変数のうちの1つのみに注目し、他の変数を固定したときの導関数である。しかし、複数の変数を変化させるとどうなるかは、当然のように疑問に思うだろう。その疑問に答えるのが完全微分なる表現である。関数の残差 $f(x + \Delta x, y + \Delta y) - f(x, y)$ を偏微分の定義に注意しながら計算すると、

$$\begin{aligned} f(x + \Delta x, y + \Delta y) - f(x, y) & \\ &= f(x + \Delta x, y + \Delta y) - f(x, y + \Delta y) + f(x, y + \Delta y) - f(x, y) \\ &= f_x(x, y + \Delta y) \Delta x + f_y(x, y) \Delta y \\ &= f_x(x, y) \Delta x + f_y(x, y) \Delta y, \end{aligned}$$

となる。なお、 $f_x(x, y)$ は $f(x, y)$ を x について偏微分して得られた偏導関数、 $f_y(x, y)$ は y についての偏導関数である。また、極限記号を省略しているが、 $\Delta x \rightarrow 0$ と $\Delta y \rightarrow 0$ の極限を仮定している。最終行での数式変形は、 $\Delta y \rightarrow 0$ であることを利用した。ただし、これが成立するのは $f_x(x, y)$ が連続であることを仮定している。この数式の右辺を df と定義すると、

$$df = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy, \quad (1.8)$$

のように数式を書き換えることができる。ただし、 Δx と Δy は無限小なので dx と dy なる記号で置き換えた。この関係式が、関数 $f(x, y)$ の完全微分である。完全微分表現は幾何学的に説明することもできる。水平面に x 軸と y 軸をとり、 $f(x, y)$ を鉛直方向にとると、 $f(x, y)$ は一般的に曲面を描く。水平面上の $[x, y]$, $[x + dx, y]$, $[x + dx, y + dy]$, $[x, y + dy]$ に対応する曲面上の点を考えよう。上で述べたように、 $f(x, y)$ は曲面となるのであるが、 dx と dy が十分に小さければ、その微小領域に対応する $f(x, y)$ は、図 1.8 に示すような平面とみなすことができる。その場合、この図からもわかるように、

$$df \equiv f(x + dx, y + dy) - f(x, y) = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy,$$

となる。つまり、このような幾何学的解釈によっても全微分表現 (1.8) が得られるのだ。熱力学の議論において、全微分の表現を利用して新たな事実を導くことがある。それは、

$df = P(x, y) dx + Q(x, y) dy$ と書けるとき, $\partial f/\partial x = P(x, y)$, $\partial f/\partial y = Q(x, y)$ と考えてよい。つまり, 全微分の表現を利用すれば, 直接的に微分できなかった関数の偏導関数が得られるのである。具体的な例は次章で示すことにする。

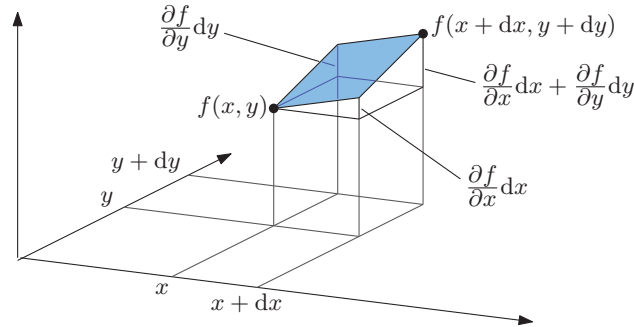


図 1.8: 関数の完全微分

1.7.2 グリーンの定理

物理学の様々な分野で登場する数式であるが, グリーンの定理を紹介しておこう。グリーンの定理とは, 空間 $[x, y]$ における関数 $P(x, y)$ と $Q(x, y)$ が与えられたとき,

$$\oint_C (P(x, y) dx + Q(x, y) dy) = \iint_D \left(\frac{\partial Q}{\partial x} - \frac{\partial P}{\partial y} \right) dx dy, \quad (1.9)$$

が成立する。左辺の積分路 C は図 1.9 に示すように, 右辺の積分領域 D の境界であるとする。また, 積分領域の形状はへこみや穴があってもよく, また, 滑らかでなくてもよい。

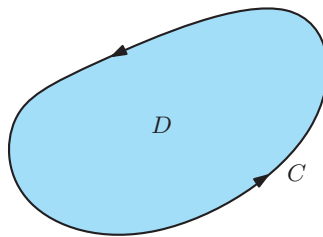


図 1.9: グリーンの定理における積分領域

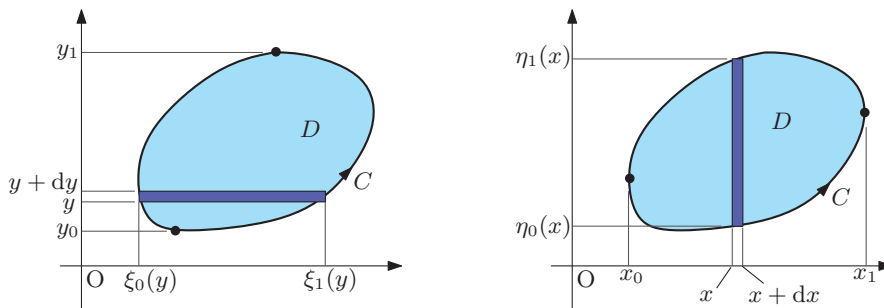
証明 グリーンの定理を証明するにあたり, 積分領域をくぼみがない図形とする。積分領域 D での y の可動範囲を $y_0 \leq y \leq y_1$ とする。さらに, y を与えたとき, 領域 D の x 座標の最小値と最大値を, それぞれ, $\xi_0(y)$, $\xi_1(y)$ とする。そのとき, グリーンの定理の右辺の第1項は,

$$\iint_D \frac{\partial Q}{\partial x} dx dy = \int_{y_0}^{y_1} dy \int_{\xi_0}^{\xi_1} \frac{\partial Q}{\partial x} dx,$$

と書ける。この積分は容易に実行できて、

$$\begin{aligned} \iint_D \frac{\partial Q}{\partial x} dx dy &= \int_{y_0}^{y_1} [Q(\xi_1, y) - Q(\xi_0, y)] dy \\ &= \int_{y_0}^{y_1} Q(\xi_1, y) dy + \int_{y_1}^{y_0} Q(\xi_0, y) dy \\ &= \int_C Q(x, y) dy, \end{aligned}$$

のように計算できる。第2行目の第1項は y を増加させながら領域 D の右端に沿った積分が実行され、第2項は y を減少させながら領域 D の左端に沿った積分が実行される。これらの項の和は、閉曲線 C を周回した積分と等しい。



(a) Domain of integration for the first term. (b) Domain of integration for the second term.

図 1.10: グリーンの定理のための積分領域

グリーンの定理の右辺の第2項については、領域 D における x 座標の可動範囲を $x_0 \leq x \leq x_1$ とする。さらに、 x が与えられたとき、領域 D における y 座標の最小値と最大値を、それぞれ、 $\eta_0(x)$ と $\eta_1(x)$ とすると、

$$\iint_D \frac{\partial P}{\partial y} dx dy = - \int_C P(x, y) dx,$$

のように計算できる。この第2項の積分は、上で示した第1項の計算過程とほとんど同じであるので、計算過程を省略した。これらの数式の和をとるとグリーンの定理が得られる。とはいえ、この証明では積分領域の境界はへこみのない図形である。積分領域にへこみや穴があると、 ξ_0 と ξ_1 、ならびに、 η_0 と η_1 が一意的に定まらない。例えば、図 1.11 (a) のようにへこんだ積分領域は補助線を一本だけ入れて、小領域 D_0 と D_1 に分割すると、各小領域では ξ_0 と ξ_1 、 η_0 と η_1 が一意的に決定できる。つまり、領域 D にわたる積分は、2つの小領域の積分の和である。小領域の境界線 C_0 と C_1 は、領域分割をした補助線の上では向きが逆になっているので、積分が打ち消しあう。したがって、小領域の積分の和をとると、領域 D での面積分と境界線 C での線積分との関係式に落ち着き、グリーンの定理が成立する。へこみの数が多い図形についても同様に補助線を増やすことで上の証明が適用でき、小領域での積分の和をとればグリーンの定理が成立するはずである。さらに、図 1.11 (b) のよ

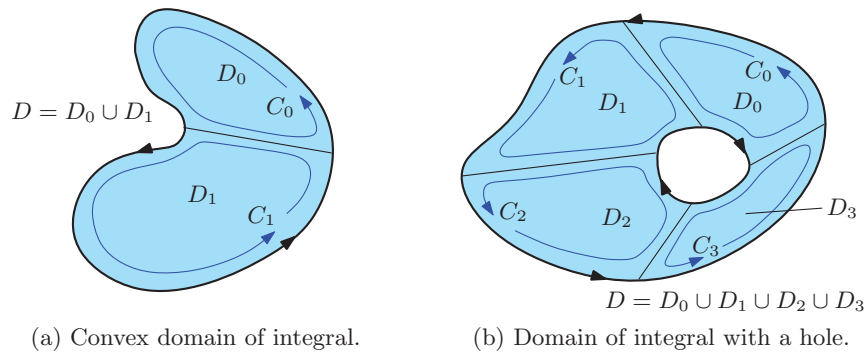


図 1.11: へこみや穴のある積分領域へ拡張

うに穴がある積分領域についても、補助線を引いて小領域に分割すれば上の証明が適用できる。その結果、グリーンンの定理が示すように領域 D での面積分と境界線 C での線積分との関係が成立する。ただし、穴がある領域における境界には注意が必要である。その境界は外周と穴の外周を含むのである。しかも、外周の積分方向は反時計回り、穴の外周は時計回りである。定理の拡張に関する考察を含め、任意形状の積分領域に関して、(1.9) が成立することが示された。◀

1.7.3 状態量

第1.6節で説明した状態量を数学的な観点で説明しよう。説明のために図1.12に示すように A_0 から A_1 への過程を考えよう。この図は、第1.6で用いた図1.5と同一の図であるが、一般性のため状態を表すパラメータを x と y とし、状態量を $f(x, y)$ なる関数とした。さら

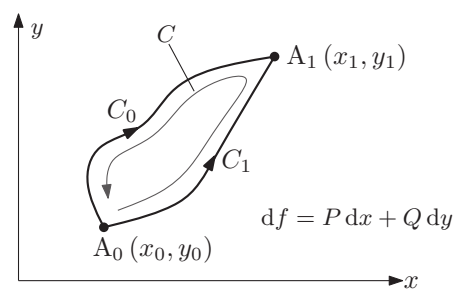


図 1.12: 一般的な状態変化

に、状態量 $f(x, y)$ は、パラメータ x と y の微小変化に対して、 $df = P(x, y) dx + Q(x, y) dy$ のように微小変化を生じる。このことから、経路 C_0 に沿って点 A_0 から A_1 まで状態を変化させたとき、点 A_1 での状態量は、

$$f(x_1, y_1) = f(x_0, y_0) + \int_{C_0} (P(x, y) dx + Q(x, y) dy), \quad (1.10)$$

となる。一方、経路 C_1 に沿って状態を変化させたとき、点 A_1 での状態量は、

$$f(x_1, y_1) = f(x_0, y_0) + \int_{C_1} (P(x, y) dx + Q(x, y) dy), \quad (1.11)$$

となる。第 1.6 節で述べたように、状態量はそれまでの経路には依存しないので、これら 2 つの状態量 (1.10) と (1.11) は等しい。つまり、

$$\int_{C_0} (P(x, y) dx + Q(x, y) dy) = \int_{C_1} (P(x, y) dx + Q(x, y) dy),$$

が成立するはずである。この数式は、

$$\int_C (P(x, y) dx + Q(x, y) dy) = 0, \quad (1.12)$$

のように書き換えることができる。ここで、積分経路 C は、図 1.12 に示すように、経路 C_1 で点 A_0 から A_1 まで状態変化させたのち、経路 C_0 を逆にたどって点 A_1 から A_0 まで状態変化させる経路である。この数式は、状態量がそれまでの経路の選択に依存しないことを意味する数式であるが、それと同時に、任意の経路をたどって初期のパラメータの組み合わせに戻ったとき、状態量は初期状態と等しくなることを意味している。

ここでグリーンの定理の出番である。状態量 f が満たすべき条件 (1.12) にグリーンの定理 (1.9) を考慮すると、

$$\frac{\partial P}{\partial y} = \frac{\partial Q}{\partial x},$$

が条件として導かれる。状態量の微小変化が $df = P(x, y) dx + Q(x, y) dy$ であることから、

$$P(x, y) = \frac{\partial f}{\partial x}, \quad Q(x, y) = \frac{\partial f}{\partial y},$$

が成立する。したがって、グリーンの定理から導かれる条件は、

$$\frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial f}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial f}{\partial y}, \quad (1.13)$$

のように書き換えることができる。この公式は解析学のテキストに載っているように、関数 $f(x, y)$ が x と y で偏微分可能であり、 $f_{xy}(x, y)$ が存在し、かつ、 $f_{xy}(x, y)$ が $x = x_0, y = y_0$ で連続であれば、 $f_{xy}(x_0, y_0) = f_{yx}(x_0, y_0)$ が成立するのだ。

1.7.4 状態量どうしの偏微分

理想気体の議論をしたときに、圧力 P 、体積 V 、温度 T の 3 つの状態量を紹介した。これらの状態量は、互い独立ではなく、他の 2 つの状態量の関数、すなわち、 $P(V, T)$ 、 $V(T, P)$ 、

$T(P, V)$ のように表される。このような独立変数の間に成立する偏微分の公式を紹介しよう。一般化のため、これらの状態量を $x(y, z)$, $y(z, x)$, $z(x, y)$ のように書くと、

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1, \quad (1.14)$$

が成立する。この公式は状態量どうしの変数変換に有用な公式である。

証明 状態量について全微分表現を書くことが可能であり、例えば、状態量 x に関して、

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz,$$

が成立する。この式の両辺に $1/dz$ を乗じると、

$$\frac{dx}{dz} = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \frac{dy}{dz} + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y,$$

が得られる。特に、 x を一定に保った条件でこの数式を考えると、 $dx = 0$ であるから、

$$0 = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y,$$

のように数式が書き換えられる。右辺の第2項は、 x を一定に保って y を z について微分するので、それは y を z について偏微分することである。したがって、その数式が得られたのだ。その関係式に $(\partial z/\partial x)_y$ を乗じると (1.14) が得られる。◀

理想気体の状態方程式 $PV = nRT$ に対してこの公式が成立することを確認しよう。各状態量に対する偏微分を計算すると、

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{nRT}{V^2}, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{nR}{P}, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = \frac{V}{nR},$$

が得られる。得られた偏導関数の積を計算すると、

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = -\frac{nRT}{V^2} \frac{nR}{P} \frac{V}{nR} = -\frac{nRT}{PV} = -1,$$

となり、確かに公式が成立する。この公式は**マクスウェルの法則**と呼ばれる。マクスウェルとは、あの電磁気の方程式のマクスウェルである。実は、マクスウェルは本書の後に取り扱う気体分子の速度分布でも登場する。

1.7.5 カラテオドリの定理

これまで説明してきたように、微小量が定義された物理量 Q があつたとしても、その物理量が状態量であるとは限らない。状態量は、数学的には、全微分表現が可能である。例えば、物理量 Q に関する微小量が、

$$\delta Q = A(x, y) dx + B(x, y) dy,$$

のように表現できるとする。しかし、 $\partial A/\partial y \neq \partial B/\partial x$ であれば全微分表現の条件を満たしていないため、 Q は状態量ではないのだ。しかし、ある関数 $T(x, y)$ が存在し、

$$\frac{\delta Q}{T(x, y)} = \frac{A(x, y)}{T(x, y)} dx + \frac{B(x, y)}{T(x, y)} dy,$$

を全微分表現とすることができる。この T の存在を唱えるのがカラテオドリ (Carathéodory) の定理である。

証明 微小量を全微分表現とする分母 $T(x, y)$ の存在を示すには、 $T(x, y)$ の作り方を示せばよいだろう。その手順を示すため、

$$\frac{dy}{dx} = -\frac{A(x, y)}{B(x, y)},$$

で決定される曲線に沿った経路を考えよう。この曲線が $S(x, y) = \text{const.}$ なる数式で記述できるとすると、曲線は、

$$dS = \frac{\partial S}{\partial x} dx + \frac{\partial S}{\partial y} dy = 0,$$

のような微分形式で書くことができる。この微分形式を dy/dx について解くと、

$$\frac{dy}{dx} = -\frac{\partial S/\partial x}{\partial S/\partial y},$$

となる。また、その微分形式が $\delta Q = 0$ に対応していることに注意すると、 $A dx + B dy = 0$ である。この数式を変形すると、

$$A + B \frac{dy}{dx} = A - B \frac{\partial S/\partial x}{\partial S/\partial y} = 0,$$

が得られる。この結果から、

$$T(x, y) \equiv \frac{A}{\partial S/\partial x} = \frac{B}{\partial S/\partial y},$$

なる T を定義しよう。この T を用いると、

$$A(x, y) = T(x, y) \frac{\partial S}{\partial x}, \quad B(x, y) = T(x, y) \frac{\partial S}{\partial y},$$

であるので,

$$\frac{\delta Q}{T} = \frac{A}{T} dx + \frac{B}{T} dy = \frac{\partial S}{\partial x} dx + \frac{\partial S}{\partial y} dy,$$

が得られる。これは物理量 S の全微分表現にほかならない。したがって、全微分表現でない δQ を全微分表現にするための積分分母 T が存在する。¶

カラテオドリの定理の証明を見ても狐につままれたような感じであろう。全微分表現ができない量から全微分形式を導き出すことが本当に可能なのか、百聞は一見に如かずということで、実例を挙げよう。簡単な例として、

$$\delta Q = -y dx + x dy,$$

を考えよう。この微小量を $\delta Q = A(x, y) dx + B(x, y) dy$ と書くと、

$$\frac{\partial A}{\partial y} = -1, \quad \frac{\partial B}{\partial x} = 1,$$

であるので、 δQ は全微分の条件を満足しない。この微小量を変形して、

$$dS = \frac{\partial S}{\partial x} dx + \frac{\partial S}{\partial y} dy,$$

に変形できると仮定しよう。ここで、 $S(x, y) \equiv f(y/x)$ とおくと、

$$\frac{\partial S}{\partial x} = -\frac{y}{x^2} f'(y/x), \quad \frac{\partial S}{\partial y} = \frac{1}{x} f'(y/x),$$

となる。ここで、 $f'(y/x)$ は $f(t)$ の導関数 $f'(t)$ に $t = y/x$ を代入した関数値を意味する。この計算結果によって、

$$dS = \frac{f'(y/x)}{x^2} (-y dx + x dy),$$

であることがわかるので、分母 $T(x, y)$ は $T(x, y) = x^2/f'(y/x)$ を満足する任意の関数でよい。もっとも簡単な例としては、 $f'(y/x) = 1$ とおいて、

$$\frac{\delta Q}{x^2} = d\left(\frac{y}{x}\right) = \frac{-y dx + x dy}{x^2},$$

となることが容易にわかるだろう。

分母 x^2 による効果を検証するため、図 1.13 に示すように $[z, y]$ 空間の点 A [1, 1] から B [5, 3] への積分を考えよう。図に示す 2 つの積分路 C_0 と C_1 について積分を評価しよう。まず、 δQ の積分は、

$$\begin{aligned} \int_{C_0} \delta Q &= - \int_1^5 dx + 5 \int_1^3 dx = -4 + 10 = 5, \\ \int_{C_1} \delta Q &= \int_1^5 dy - 3 \int_1^5 dx = 5 - 15 = -10, \end{aligned}$$

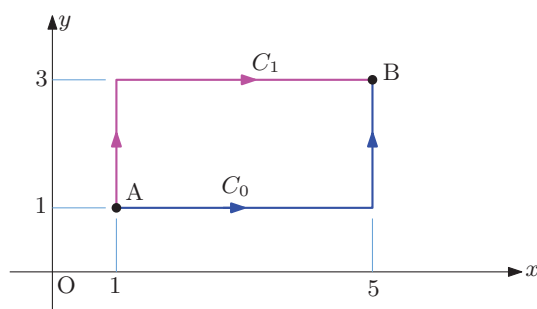


図 1.13: カラテオドリの定理の検証例の積分路

のように計算され、積分路によってその値が異なる。その理由は、 Q が状態量としての条件を満足しないからである。それに対して、 x^2 を分母として定義した dS を積分すると、

$$\int_{C_0} dS = - \int_1^5 \frac{dx}{x^2} + \frac{1}{5} \int_1^3 dy = \frac{1}{5} + \frac{2}{5} - 1 = -\frac{2}{5},$$

$$\int_{C_1} dS = \int_1^3 dy - 3 \int_1^5 \frac{dx}{x^2} = 2 + \frac{3}{5} - 3 = -\frac{2}{5},$$

のように、積分路によらず等しい積分値が計算される。その理由は、 S が状態量としての条件を満足するからである。このように積分値を積分経路と無関係な値にできるため、例えば、 S 自体を図 1.13 の点 A を始点として $[x, y]$ まで dS 積分した値として、

$$S(x, y) \equiv \int_C dS,$$

を定義できるのである。なお、積分路 C は点 A から $[x, y]$ への任意の経路であるとする。一方、 dQ の積分は積分路に依存するため、 $[x, y]$ の関数としての Q を定義することができない。ここで例として示した S のように、積分路に依存しない関数を導入することは物理学の議論に好都合である。