流体の熱力学における図式的方法

ジョシア・ウィラード・ギブズ (JOSIAH WILLARD GIBBS)

Abstract. 流体の熱力学における命題の幾何学的表現は一般的に使用され、またこの科学において明瞭な概念を普及させる上で良い働きを行って来たけれども、それらが出来得る多様性と一般性に関する拡張はなされて来なかった。可逆過程に関する流体の熱力学的性質をただちに表し、一般的定理の証明や特別な問題の数値解のようなものを提供することのできる一般的な図式的方法に関する限り、もし直交座標が体積と圧力を表すダイヤグラムを使用するという普遍的な試みがなされなければ、一般的なものである。この論文の目的は異なる構成法のダイヤグラムに注意を呼び起こすことである。これは、図式的方法に通常の方法が使われている応用例と同一の広がりを与え、なおかつ差異と利便性に関しても多くの場合においてより好ましいものである。

1. ダイヤグラムによって表される量と関係

我々は以下の量を考えなくてはならない — 任意の状態にある、与えられた物体の

v、 体積、

p、圧力、

t、（絶対）温度、

ε、エネルギー、

η、エントロピー、

また、１つの状態からもう１つの状態に移行する時の物体による

W、為された仕事、

H、受け取った熱[1]。

これらは以下の異なる方程式によって表された関係式に従っている —

$$(a) \qquad dW = \alpha p dv,$$

$$(b) \qquad d\varepsilon = \beta dH - dW,$$

Date: Transactions of the Connechcut Academy, II, pp. 309–342, April–May, 1873.

[1]物体に使われた仕事は通常のように、物体によって為された負の量の仕事と考えられる。物体によって放出される熱はそれにより受け取られる熱を負の量と見なす。

物体が全体を通じて一様温度を持つこと、圧力（または膨張力）は物体内すべての点とあらゆる方向に対しての両方で一様な値を持つと仮定される。これは非可逆過程を除外するが、あらゆる方向で等圧という条件は、この議論の範囲内にある場合を非常に限られたものにするけれども、固体を完全には除外しないだろうということが観察されるだろう。

$$(c) \qquad d\eta = \frac{dH}{t},$$ [2]

ここで、α と β は v、p、W と H が測られた単位に依存する定数である。我々は単位を $\alpha = 1$、$\beta = 1$ のように選ぶことができる[3]。そして我々の方程式をより簡単に書くことができる、

$$d\varepsilon = \beta dH - dW, \tag{1}$$

$$dW = pdv, \tag{2}$$

$$dH = td\eta. \tag{3}$$

dW と dH を消去すると、我々は次を得る

$$d\varepsilon = td\eta - pdv. \tag{4}$$ [4]

物理量 v、p、t、η は物体の状態が与えられると決定できる。そして、それらを「物体の状態関数」と呼ぶことができる。物体の状態とは、この言葉が流体の熱力学に使われるという意味において、２つの独立の意味を持つので、その５つの物理量の間で、一般的には異なるものには異なるが、いつも微分方程式 (4) と調和するように、３つの有限の方程式によって表現される関係式が存在する。この方程式は、もし ε が v と η の関数として書けるのなら、v と η に関して取られるこの関数の部分微分係数が $-p$ と t にそれぞれ等しくなるだろうということを意味する。

一方、W と H は物体の状態の関数（または、量 v、p、t、ε、η のどれの関数）ではないが、物体が通貨すると仮定される状態の全システム列によって決定される。

---

[2] 式 (a) は単純な力学的考察から証明される。式 (b) と (c) は物体の任意の状態のエネルギーとエントロピーを定義しているものと考えられる。あるいは、より厳密に微分 $d\varepsilon$ と $d\eta$ を定義するものと考えることができる。物体の状態関数が存在するとするならば、これらの式を満たす微分は熱力学の第一、第二法則から容易に導かれる。語句「エントロピー」は、ここではクラジウスの最初の提案に基づいて使われ、その後にテイト (Tait) 教授や他の人々によって採用された意味ではないということが観察されるだろう。その同じ量がランキン (Rankine) 教授によって「熱力学関数」と呼ばれた。Clausius, Mechanische Wärmetheorie, Abhnd IX §14, または、Pogg. Ann., Bd cxxv (1865), p. 390, そして、Rankine, Phil. Trans. vol. 144, p. 126. を見よ。

[3] 例えば、我々は体積の単位として、単位長さの立方体、— 圧力の単位として、単位長さの正方形に働く単位力、— 熱の単位として単位仕事に等価なものを選ぶことができる。単位長や単位仕事は単位温度と同じくまだ任意である。

[4] ε を η と v で与える式は、より一般的に言って、任意の流体の有限量に対する ε、η、v の間の任意の有限の方程式は、その流体の基礎熱力学方程式と考えられる。それから、(2)、(3)、(4) の助けによって、流体のすべての熱力学的性質が導かれる。すなわち、式 (4) を持つ基礎方程式は v、p、t、ε、η の間に存在する３つの方程式を与え、これらが分かれば、方程式 (2)、(3) が流体の状態の任意の変化に対しても仕事 W と熱 H を与える。

2. ダイヤグラムの基本概念と一般的性質

さて、もし我々が、任意の連続的な仕方で、物体が持つことのできる各々分離した状態を持つ平面内に１つの特別な点を関係づけるのなら、無限に小さく異なる状態はお互いに無限に近接する点に関係するので[5]、等体積の状態に関連する点は直線を形成するだろう。これは「等しい体積の線」、体積の数値によって区別される異なる線（体積 $10, 20, 30$ などの線として）と呼ばれる。同様にして、我々は、「等しい圧力の線」、「等しい温度の線」、「等しいエネルギーの線」、「等しいエントロピーの線」を考えることができる。我々はまたこれらの線を、「等積線」、「等圧線」、「等温線」、「等力学線」、「等エントロピー線」と呼ぶこともできる。そしてもし必要に応じて、これらの言葉を名詞として使うことができる。

物体が状態を変えることができると仮定すると、その物体が通る状態に関連する点はその物体が経路と我々が呼ぶ線を形成する。１つの経路の概念は、その物体が一連の状態を通過する秩序を表すために、向きの概念を含まなければならない。それぞれのそのような状態変化で、我々が「仕事」や「経路」の「熱」と呼ぶことのできる、為された仕事量、W、と受け取った熱量、H が一般に結びつけられる[6]。これらの量の値は式 (2) と (3) から計算できる、

$$dW = pdv,$$
$$dH = td\eta,$$

すなわち、

$$W = \int pdv, \tag{5}$$

$$H = \int td\eta, \tag{6}$$

積分は経路の始点から終点までで行われる。もし経路の向きが反対の場合には、W と H の符号が、絶対値を保ったまま変わる。

もし物体の状態変化がサイクルを描くのなら、すなわち、終状態が始状態と同じ場合は、経路は循環 (circuit) になり、為された仕事と受け取った熱は等しくなる。このことは、式 (1) から分かるように、この場合に積分される時は $0 = H - W$ になる。

循環はある面積を囲むだろう。これは、境界を定める循環の方向に応じて正とも負とも考えることができる。面積はその値が正であるように境界を定めなくてはならない、その方向はもちろん任意である。言い換えれば、もし x や y が直交座標であるのなら、我々は面積を $\int ydx$ あるいは $\int xdy$ のいずれかで定義できる。

もし１つの面積がいくつかの部分に分かれるのなら、全面積で囲まれた循環で為された仕事は、部分的な面積を囲む循環のすべてで為された仕事の和に等しい。これは次の考察から

---

[5]熱力学の取り扱いで採用される通常の方法は、そこでは点の直交座標が物体の体積と圧力に比例するように取られるのだが、それはそのような集積の１つの単純な例である。

[6]簡単のため、物体の関連する状態に属する図式的性質に起因する言語を使うのが便利である。こうして、その点に関連した状態における体積や温度、またはその線の点に関連した状態を通る物体によって為された仕事または受け取った熱の代わりに、もし我々がそのダイヤグラムにおける１点の体積または温度、あるいは仕事の線または熱の線のことを言うことができるのなら、曖昧さをなくすことができる。同じようにして、その線によって表される一連の状態を通過する代わりに、我々は図における線に沿って動く物体のことを言うことができる。

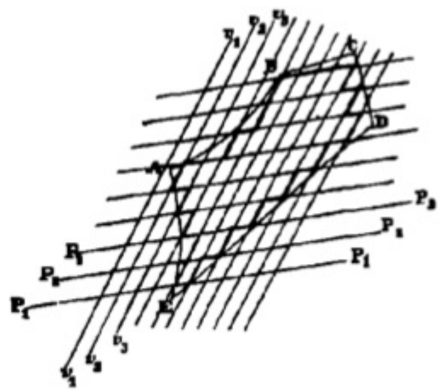

FIGURE 1. $p-v$ 面内の循環 $ABCDE$。ここで、v_1v_1、v_2v_2 などは等積線を表す。それぞれは、dv の等間隔に分かれている。一方、p_1p_1、p_2p_2 などは等圧線を表す。それぞれは、dp の等間隔に分かれている。

明らかである：部分面積に分ける線の各々で為された仕事は２度現われ、部分面積を囲む循環で為された仕事の和において符号が逆になる。そしてまた、全面積を囲む循環において受け取られた熱は、部分面積を囲む循環のすべてで受け取られた熱の和に等しい[7]。

循環の次元のすべてが無限に小さければ、含まれた面積のその循環の仕事または熱に対する比は循環の形状やそれが記述される向きに依存しない。そしてダイヤグラムの中の位置よってのみ変化する。こうして、比は循環が記述される向きには依存しないということが、この向きの逆転は単に比の両方の項の符号だけを変えるという考察から、明らかとなる。その比が循環の形状には無関係ということを証明するためには、面積 $ABCDE$(Figure.1) が、体積 dv の等しい差分を持つ無限の等積線 v_1v_1、v_2v_2 などと、dp の圧力の等しい差分を持つ無限の等圧線 p_1p_1、p_2p_2 などで分割されていると仮定しよう。さて、連続性の原理から、全体の図は無限小であるから、その図がその周りを通過する際に為される仕事に分割される小さな四辺形の１つの面積の比はすべての四辺形で近似的に同じものである。それゆえ、与えられた循環内に落ちるすべての完全な四角形からなる図の面積は、その図が囲む時に為される仕事、すなわち我々が γ と呼ぶ比でなくてはならない。しかしこの図の面積は近似的に与

[7]正または負の面積の概念は、この種の前提において、循環が記述されるべき向きを陽にいうことは不必要であることが分かる。なぜなら、循環の方向は面積の符号で決まり、部分面積の符号は形成される面積の符号と同じでなくてはならないからである。

えられた循環の面積に等しく、そしてこの図を記述する際に為された仕事は近似的に与えられた循環（式 (5)）を記述する際に為された仕事に等しい。それゆえ、与えられた循環の面積は、その循環で為された仕事または受け取った熱、この比 γ、に等しくなくてはならない。それは、循環の形状には無関係である。

さて、我々が等間隔の等積線と等圧線のシステムを想像するのなら、これはたった今まで論じ、全体のダイヤグラムにまで拡張したものだけれども、小さな長方形の１つを囲む際に為された仕事は、圧力の増加が直に体積の増加を超えるように、ダイヤグラムのどの部分においても一定値になるだろう。すなわち、式 (2) を四辺に適用して簡単に証明されるように、体積差と圧力差の積、$(dv \times dp)$、に等しい。しかし、これらの長方形の１つの面積は、これは無限小の極限では一定と見なすことができるが、そのダイヤグラムの異なる部分に対して変化し得る。そして、$dv \times dp$ で分割される面積に等しい γ の値に比例するようにさし示すだろう。

同じようにして、もし我々が、等しい差分 $d\eta$ と dt に対するダイヤグラムを通じて描かれる、等エントロピー線と等熱線のシステムを想像するなら、小さな長方形の１つの周りを通過する際に受け取る熱は、t の増加が直接に η の増加に先立つので、式 (3) によって証明されるように、定積 $d\eta \times dt$ であるだろう。そして、その熱によって分割された面積に等しい γ の値はその面積に比例するように示されるだろう[8]。

この量 γ は、無限小の循環の面積とその循環に為された仕事または受け取られた熱の比であり、そして仕事と熱が面積によって表される尺度、またはもっと端的に「仕事と熱の尺度」と我々が呼ぶものであるが、ダイヤグラムに渡り一定値をとるか、あるいは、変化する値をとり得る。通常の使用におけるダイヤグラムは、循環の面積がどこでも仕事または熱に比例

[8]等差の等積線と等圧線、または、等エントロピー線と等温線のシステムによって γ の値が示すものは、上で説明されている。なぜなら、それが座標システムの異質な考察を避けるからである。しかしながら、もし物体の点や状態の座標間の関係に基づき、γ の値に対する解析表現が望まれるのであれば、そのような表現は次のようにして簡単に導かれる。ここで x と y は直角座標であり、面積の符号は方程式 $A = \int y dx$ に応じて決まると仮定する —

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{dv}{dx}\frac{dp}{dy} - \frac{dp}{dx}\frac{dv}{dy} = \frac{d\eta}{dx}\frac{dt}{dy} - \frac{dt}{dx}\frac{d\eta}{dy},$$

ここで x と y は独立変数と見なされる、— あるいは、

$$\gamma = \frac{dx}{dv} \cdot \frac{dy}{dp} - \frac{dy}{dv} \cdot \frac{dx}{dp},$$

ここで v と p は独立変数、— あるいは、

$$\gamma = \frac{dx}{d\eta} \cdot \frac{dy}{dt} - \frac{dy}{d\eta} \cdot \frac{dx}{dt},$$

ここで η と t は独立変数、— あるいは、

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{-\frac{d^2\varepsilon}{dv d\eta}}{\frac{dx}{dv} \cdot \frac{dy}{d\eta} - \frac{dy}{dv} \cdot \frac{dx}{d\eta}},$$

ここで v と η は独立変数。

γ に対するこれらの表式や類似の表式は、無限小の循環に対する仕事または熱の値をそこに含まれる面積で割って得られる。この作用は４つの線からなる循環に行うことがもっとも便利である。その各線で独立変数の１つが一定である。例えば、最後の公式は、２つの等積線と２つの等圧線で形成される無限小の循環から最も簡単に見い出せる。

するという、最初の場合の一例を与える。同じ性質を持つ他のダイヤグラムがある。そして、我々はそういうすべてのものを「定尺度のダイヤグラム」と呼ぶ。

どの場合でも、我々は我々が等積線と等圧線または等エントロピー線と等力学線をえがくことができるように、そのダイヤグラムのどの点に対しても知られているものとして、仕事と熱の尺度を考えることができる。もし我々が無限小の循環の仕事と熱を δW や δH と書き、含まれる面積を δA と書くのなら、これらの関係式は次のように表現される—[9]

$$\delta W = \delta H = \frac{1}{\gamma}\delta A. \tag{7}$$

我々は有限次元の循環に対する W と H の値をそこに含まれる面積 A をすべての次元の無限小の面積 δA に分割することにより、それゆえ、上の式が成り立ちようにして、そしていろいろな面積 δA に対する δW または δH の値の和を取ることによって、見いだすことができる。循環 C に対する仕事と熱を W^C と H^C と書き、この循環の極限内で行われる和または積分を Σ^C と書くと、我々は

$$W^C = H^C = \sum^C \frac{1}{\gamma}\delta A \tag{8}$$

を得る。このようにして我々は、(5) や (6) 式のような１つの線にわたって行われる積分の代わりに１つの面積にわたって行われる積分を含む循環の仕事と熱に対する表式を得る。

類似の表式が循環ではない経路の仕事と熱に対しても得られる。なぜなら、この場合は、等積線上の経路またはゼロ圧力線上（式 (2)）に対して $W = 0$、そして等エントロピー線上または絶対零度の線上の経路に対して $H = 0$ という考察によって前のものに還元されるからである。それゆえ、任意の経路 S の仕事は、S、終状態の等積線、ゼロ圧力線と初期状態の等積線でできる循環の仕事に等しい。この経路の循環は記法 $[S, v'', p^0, v']$ で表される。そして同じ経路の熱は循環 $[S, \eta'', t^0, \eta']$ の熱と同じものである。それゆえ、任意の経路 S の仕事と熱を記すために W^S と H^S を使うと、我々は次式を得る：

$$W^S = \sum^{[S,v'',p^0,v']} \frac{1}{\gamma}\delta A, \tag{9}$$

$$H^S = \sum^{[S,\eta'',t^0,\eta']} \frac{1}{\gamma}\delta A, \tag{10}$$

---

[9] $\frac{1}{\gamma}$ に対するこれらないし類似の表式は無限小循環に対する仕事または熱の値をそこに含まれる面積で割って得られる。この操作は、その中のどれにおいても独立変数は一定である、四辺からなる循環で行われるのが便利である。例えば、最後の式は２つの等積線と２つの等圧線からなる無限小の循環から簡単に見いだされる。

ここで、前と同様に、積分の極限は記号 Σ の指数の場所を占める表式によって記述される[10]。これらの方程式は明らかに特別な場合として式 (8) を含んでいる。

これらの関係式の物質的な概念付けは簡単である。もし我々が、例えば、$\frac{1}{\gamma}$ によって表現される変動する（人工的な）密度を持つダイヤグラム平面に備わっている質量を想像してみるのなら、$\sum \frac{1}{\gamma}\delta A$ は明らかに積分範囲内に含まれる平面の一部の質量を記述する。この質量は循環の向きによって正にも負にもなる。

こうして法則の本質に関して何も仮定していない。ある連続性条件を除き、この法則によって我々は物体の状態を持つ一平面の点を関係づける。たとえどんな法則を採用しようと、我々は物体の熱力学的性質を表す方法を手にすることになる。この方法では、物体の状態関数の間に存在する関係式は線の正味の仕事で表される。一方、物体が状態を変える時にその物体によって為される仕事と受け取られる熱は線要素にわたって延長する積分によって、そしてまた、ダイヤグラム内のある面素にわたる積分によって、あるいは、もし我々がそういう考察を導入するように選ぶのなら、これらの面積に属する質量によって表現される。

我々が異なる集積の法則によって得る異なるダイヤグラムはみな、「変形」の過程によってお互いに得られるというようなものである。そしてこの考察は、体積と圧力が直角座標で表されるダイヤグラムのよく知られた性質からその性質を例証するのに十分である。なぜなら等積線や等圧線などのネットワークによって表現される関係式は明らかに描かれている面の変形によって変化しない。そしてもし我々が質量をその面に属するものと考えるのなら、与えられた線内に含まれる質量もまた変形過程によって影響されないだろう。その時、もし通常のダイヤグラムが描かれる面が一様な人工的密度 1 を持つのなら、このダイヤグラムの中に含まれた面積によって表現される循環の仕事と熱がまた含まれる質量によって表現されるように、後者の関係式はこれからそれが描かれた面の変形によって形成されるどんなダイヤグラムに対しても成り立つ。

表現方法の選択はもちろん簡潔性と便利さの考察により、特に等体積、圧力、温度、エネルギーとエントロピーの線を描くことや仕事と熱の評価に関連して決定される。仕事と熱は単に面積で表現される、一定尺度のダイヤグラムを使用することの明らかな利点がある。そんなダイヤグラムはもちろん、要素の大きさを変形することなく平面図を変形する方法に際限がないように、無限に異なる方法で生成できる。これらの方法の中で、２つが特に重要である。—体積と圧力が直交座標で表現される通常の方法と、エントロピーと温度がそのよう

[10]ある言葉が上の前提が理解される意味に関して言われるべきである。もし我々が $v, p, t, \varepsilon, \eta$ の関係式が知られる範囲内で、知られる場の極限と我々が呼ぶその極限を超えて、我々が望むようなやり方で、$v, p, t, \varepsilon, \eta$ の関係式が方程式 $d\varepsilon = td\eta - pdv$ とつじつまが合うような条件にだけ支配されて、等積線、等圧線などを続けることができるのなら、このように延長されたダイヤグラムの任意の部分における経路または循環に対して方程式 $dW = pdv$ と $dH = td\eta$ によって決定される量 W と H の値を計算する上で、これらの３つの方程式が理由の唯一の基礎を形成したように、我々は上で与えられた命題や手順を使うことができる。こうして我々は W と H の値を得る。これらは、ただちに問題の経路に方程式 $dW = pdV$ や $dH = td\eta$ を適用することによって得られるだろう値に一致する。そしてこれらは、既知の場に完全に含まれた任意の経路の場合に、経路が表す物体の状態変化に対する仕事と熱の真の値になるだろう。こうして我々は、どんなものであれ物理的な意味がそれらに起因すると考えることなく、線の中の点が物体の状態を表していると考えること無しに、既知の場の外の線を使うことができる。しかしながら、もし我々がアイデアを固定するために、ダイヤグラムのこの部分を既知の場と同じ物理的解釈を与えると考えることと、そういう概念に基づく言語における命題を明確に述べることを選ぶのなら、既知の場の外の線により表現される状態の非現実性または不可能性ですら既知の場の中の経路に関してどんな不正確な結果を導くこともできない。

に表現される方法。前者の方法で形成されるダイヤグラムは、区別のために、「体積–圧力」ダイヤグラム、— 後者の方法で形成されるダイヤグラムは、「エントロピー–温度」ダイヤグラムと呼ぶことができる。後者同様に前者はダイヤグラム全体に渡って $\gamma = 1$ の条件を満たすということが、５ページを参照することで理解できる。

3. 通常の使用のものとの比較されたエントロピー–温度ダイヤグラム

3.1. **問題となる物体の性質に無関係な考察.** 一般式 (1)、(2)、(3) は v、$-p$、$-W$ を η、t、H と交換しても変わらないので、これらの方程式が考えられる限り、体積−圧力ダイヤグラムとエントロピー-温度ダイヤグラムの間で違いは何もないことは明らかである。前者では、仕事は物体の状態変化を表す経路、２つの縦座標と横座標軸、によって囲まれる１つの面積によって表現される。同じことは後者のダイヤグラムにおける受け取られた熱についても言える。再び前者のダイヤグラムにおいて受け取られた熱は経路とある線によって囲まれた面積によって表される。その特徴は、考えている物体の性質に依存する。理想物体の場合を除き、この性質が仮定によって決定される、これらの線は多かれ少なかれそれらのコースの一部では知られていない。そして任意の場合には、面積は一般的には無限の距離にまで伸長するだろう。非常に良く似た不便がエントロピー-温度ダイヤグラムにおける仕事を表す面積にも言える[11]。しかしながら、これは一般的な特徴の考察である。これは、エントロピー-温度ダイヤグラム側に重要な利点を示す。熱力学の問題では、ある温度で受け取った熱は別の温度で受け取った熱量とはもはや等価ではない。例えば、150° で１００万カロリーの供給は 50° で１００万カロリーの供給とはまったく違っている。しかし、仕事に関する限り何の違いもない。これが、熱はより熱い物体からより冷たい物体に伝わる一方、仕事は例え圧力がどんなものであったとしても、１つの流体から他の流体へ力学的手段によって伝達されるという一般法則の結果である。それゆえ、熱力学の問題では、異なる温度の物体によって受け取れた熱または放出された熱の間で気別する必要がある。そしてその一方で、仕事に関する限り、一般的に為された全体量を確かめれば十分である。それから、もしいくつかの熱−面積と１つの仕事−面積が問題に入って来るのなら、明らかに重要なことは前者が後者よりももっと

[11]どちらのダイヤグラムにおいても、これらの事情は仕事または熱を表す面積の見積もりでどんな難しさも作らない。これらの面積を２つ部分（その１つが有限の次元を持ち、もう１つが最も簡単に計算できる）に分割することはいつも可能である。こうしてエントロピー-温度ダイヤグラムにおいて経路 AB(Figure.2) で為された仕事は経路 AB、等積線 BC、ゼロ等圧線、等積線 DA によって含まれる面積によって表現される。実際の気体または蒸気の場合におけるゼロ圧力の線と等積線の隣接部分は、多かれ少なかれ我々の知識の今の状態で決定される。そして、そのままの状態に残り可能性がある。理想気体に対しては、ゼロ圧力線は横座標軸と一致し、等積線の漸近線である。しかし、それがこうであるように、そのダイヤグラムのかけ離れた部分の形を調べる必要はない。もし我々が AD と BC を切断する等積線 MN を描くのなら、面積 $MNCD$、これは MN における仕事を表すが、$p(v'' - v')$ に等しくなるだろう。ここで、p は MN における圧力を記述し、v'' と v' はそれぞれ B と A での体積を記述する（式 (5)）。それゆえ、AB で為された仕事は $ABNM + p(v'' - v')$ で表されるだろう。体積−圧力ダイヤグラムにおいては、熱を表す面積は等温線で分割され、完全に類似のやり方で扱うことが出来る。

あるいは、我々は以下の原理を使うことが出来る：同一の等力学線上で始まって終わる経路に対して、(1) 式の積分によって明らかなように、仕事と熱は等しい。それゆえ、エントロピー-温度ダイヤグラムでは、任意の経路の仕事を見いだすために、我々は、それは同一の等力学線上で始まって終わり、このようにして延長された経路の熱（仕事の代わりに）を取るように、それを等積線（その仕事を変えない）まで延長することができる。この方法は、Cazin, *Théorie élémentaire des machines à air chaud*, p. 11, や Zeuner, *Mechanische Warmetheorie*, p. 80, 逆の場合は、すなわち、体積−圧力ダイヤグラムにおける経路の熱を見いだすこと。

簡単な形であるべきであるということである。さらに、循環の非常に共通の場合に、仕事ー面積は経路によって囲まれている、そして等積線の形状とゼロ等圧線は特別な結果をもたらさない。

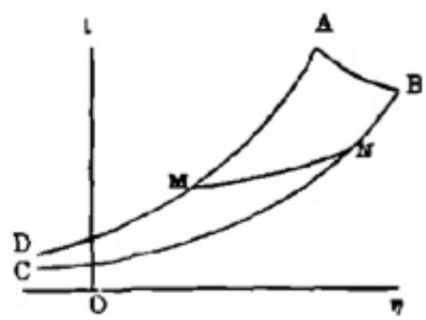

FIGURE 2. エントロピー-温度ダイヤグラム

完全な熱力学エンジンの最も簡単な形状、非常にしばしば熱力学で記述されるようなものは、極端に簡単な図、すなわち、その長方形の辺が座標システムと平行であるような場合によってエントロピー-温度ダイヤグラムで表現される。こうして Figure.3 のように、循環 $ABCD$ は一連の状態変化を記述できる。それを通じて、流体が 1 つのエンジンのように動作する。それに含まれる面積は為された仕事を表し、一方、面積 $ABFE$ は最高温度 AE にある熱源（ヒーター）から受け取る熱を表し、面積 $CDEF$ は最低温度 DE にある冷却源に送られる熱を表す。

完全な熱力学エンジンのもう一つの形状、すなわち、Rankine, *Phil. Trans.* vol. 144, p. 140 で定義されたような完全な再生器を持つもの、がある。この表現は、エントロピー-温度ダイヤグラムの中では特別に単純である。循環が、横座標に平行で等しい 2 本の直線 AB と CD(Figure. 4) と任意の形状で正確に同じ 2 本の曲線 BC と AD でできている。それに含まれる面積 $ABCD$ は為された仕事を表し、面積 $ABba$ と $CDdc$ はそれぞれ熱源から受け取った熱と冷却源に移される熱を表す。

任意の熱力学エンジンの研究でしばしば第一の重要な関心事は完全なエンジンとそれを比較することである。そういう比較は、完全なエンジンがそういう簡単な形状によって表現される方法を使うことにより明らかに容易になるだろう。

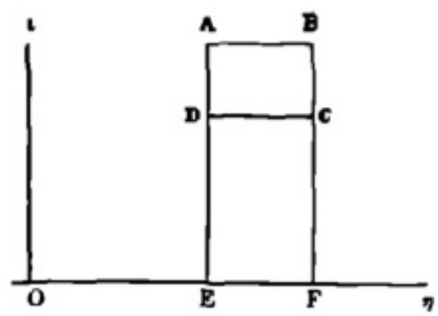

Figure 3. 最も単純な場合のエントロピー-温度ダイヤグラム

座標システムが体積と圧力を表す方法は土台となる概念の簡潔で初歩的特徴にある利点を持つ。そしてワットの指圧計との類推は疑いなく人気を与えるのに寄与した。一方で、その重要な存在が熱力学第二法則に依存する「エントロピー」の概念を含む方法は、多くのこじつけのように見えるだろう。そして、初心者には理解するのが奇妙でかつ難しいので受けいれ難いだろう。この不便はおそらく熱力学の第二法則をいっそう深淵なものにし、それにいっそう明確かつ初歩的な表式を与える方法のの利点によって釣り合わせられることより以上のことである。１つの流体の異なる状態が平面内の１点の位置で表すことができるという事実は、縦座標が温度を表し、そしてその流体によって為された仕事または受け取られた熱は、物体が通過する状態を表す線で囲まれた面積で表されるので、この線の極限点を通して描かれる縦座標と横座標軸、—言葉の表現としては不器用な事実は目に見易いイメージを与え、心が容易く把握し保有することのできるものである。しかしながら、せいぜい使用上非常に便利な形式で流体への応用する上での熱力学第二法則の幾何学的表現以上のものではない。そしてそれから同じ法則の解析的表現がもし望めばただちに得られる。それゆえ、もし指導の目的やそういうものが、可能な限り言明を延期することより、勉学者に第二法則を身近なものにするためにはより重要であるのなら、エントロピー-温度ダイヤグラムの使用がこの科学の流行における役に立つ目的を提供するかもしれない。

これからの考察は一般的な特徴が主であり、その図形的方法が適用される物質の性質には依存しない。しかしながら、エントロピー-温度ダイヤグラムでは等積線、等圧線、等力学線の形状や体積−圧力ダイヤグラムでは等エントロピー線、等温線、等力学線の形状に依存する。方法の便利さはこれらの線が描かれる場合に大きく依存し、またダイヤグラムに表され

る性質を持つ流体の特性に依存するので、最も重要な応用のいくつかにおいて、考えている方法を比較することが望ましい。我々は完全気体の場合で始めるつもりである。

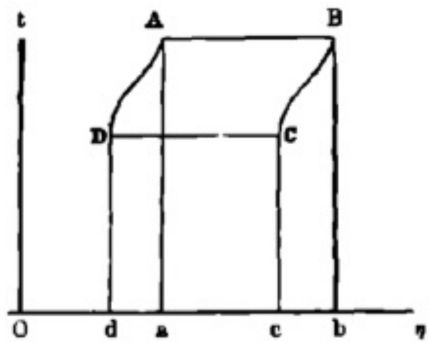

FIGURE 4. 完全な熱力学エンジンのもう一つの形状

3.2. **完全気体の場合.** 完全気体または理想気体は、任意の一定量に対して体積と圧力の積が温度で変化し、そのエネルギーが温度で変化するというような気体として定義される、すなわち、

$$(A) \qquad pv = at,$$ [12]

$$(B) \qquad \varepsilon = ct,$$

定数 a の重要性は式 (A) によって十分に示されている。c の意義は、式 (B) を微分することによって、そして次の結果と比較することによって、より明らかになるかもしれない：

$$d\varepsilon = cdt,$$

[12]この論文では、アラビア数字で表されるすべての方程式は（一様な圧力と温度の下で）任意のどんな物体に対してであれ成り立つ。そして、小さい大文字によって表された方程式は、上で定義されたように、（もちろん、同じ条件の下で）任意の量の完全気体で成り立つ。

一般式 (1) と (2) を持つ、すなわち、

$$d\varepsilon = dH - dW, \quad dW = pdv.$$

もし $dv = 0$、$dW = 0$、$dH = cdt$、すなわち、

$$(C) \qquad \left(\frac{dH}{dt}\right)_v = c,$$[13]

すなわち、c はその物体の温度を一定体積の条件で１度上げるのに必要な熱量である。同一の気体の異なる量が考えられる時、a と c の両方が変化する量であり、$c - a$ は一定である。また、異なる気体に対する $c - a$ の値は、等積と定積に対して決定されるそれらの比熱のように変化する、ということが観察される。

式 (A) と (B) の助けで、我々は一般式 (4) から p と t を消去することが出来る、すなわち、

$$d\varepsilon = td\eta - pdv,$$

これはそれから

$$\frac{d\varepsilon}{\varepsilon} = \frac{1}{c}d\eta - \frac{a}{c}\frac{dv}{v},$$

となり、積分して

$$(D) \qquad \log\varepsilon = \frac{\eta}{c} - \frac{a}{c}\log v,$$[14]

となる。もし我々が体積とエネルギーの両方が１となる状態に対してエントロピー０と呼ぶのなら、積分定数は０となる。

v、p、t、ε、η の間で成り立つ他のどんな方程式も独立な３つの方程式 (A)、(B)、(D) から導かれる。もし我々が (B) と (D) から ε を消去するのなら、我々は次を得る。

$$(E) \qquad \eta = a\log v + c\log t + c\log c.$$

(A) と (E) から v を消去して、

---

[13]微係数の後の下付文字は、この論文では微分において定数とされる量を表すように使用される。

[14]もし我々が文字 e を対数のネイパーシステムの基底を記すために使うのなら、式 (D) はまた次の形式に書ける。

$$\varepsilon = e^{\frac{\eta}{c}} - v^{-\frac{a}{c}}.$$

これは理想気体の基本的熱力学方程式と見なすことができる。２ページの最後の注意を見よ。もし我々が文字が参照する物体として、定数 a と c の１つが１に等しくなるような量の気体を選んだとしても、一般性を失うことはないだろうということが観察されるだろう。

$$(F) \qquad \eta = (a+c)\log t - a\log p + c\log c + a\log a.$$

(A) と (E) から t を消去して、

$$(G) \qquad \eta = (a+c)\log v + c\log p + c\log\frac{c}{a}.$$

もし v が定数なら、式 (E) は

$$\eta = c\log t + Const,$$

となる。すなわち、エントロピー-温度ダイヤグラムの等積線はもう１つの形状 — η 軸に平行な曲線を動く効果だけを持つ v の値の変化 — と一致する対数曲線である。もし p が定数なら、式 (F) は

$$\eta = (a+c)\log t + Const,$$

となるので、このダイヤグラムの等積線は似た性質を持つ。形状におけるこの一致はどんな数のこれらの曲線を描く労力を大きく軽減する。なぜなら、１つのカードまたは薄い板がそれらの１つの形状に切り取られたとすれば、同じシステムのすべてを描くための鋳型または定規として使うことができる。

等力学線はこのダイヤグラム（式 (B)）では直線である。

体積-圧力ダイヤグラムで等温線と等エントロピー線を見いだすために、我々は式 (A) と (G) の t と η をそれぞれ定数としてよい。これはその時、これらの曲線のよく知られた方程式になる —

$$pv = Const,$$
$$p^a v^{a+c} = Const.$$

等力学線の方程式はもちろん等積線のものと同じである。線のこれらのシステムのどれも形状の一致の性質を持たない。これは等積線と等圧線のシステムをエントロピー-温度ダイヤグラムに書くのを非常に簡単にする。

3.3. **凝縮可能な蒸気の場合.** 次に液体から気体条件に移行する物体の場合を考察しよう。そんな物体を次のように仮定するのが普通である；その物体が十分に加熱された場合、完全気体の条件に接近する。その時、もしそんな物体のエントロピー-温度ダイヤグラムで我々が等積線、等圧線、等力学線のシステムをあたかも完全気体かのように、a と c の適当な定数値に対して描くのなら、これらは蒸気の真の等積線などに漸近するだろう、そして、多くの場合に、飽和線の近傍を除き、液体と混合していない蒸気を表すダイヤグラムの一部でそれらのものから大きく変化することはないだろう。同じ物体の体積-圧力ダイヤグラムでは、a と

c の同じ値、同じ気体に対して描かれた、等温線、等エントロピー線、等力学線は真の等温線などと同じ関係式を持つだろう。

蒸気と液体の混合物を表す任意のダイヤグラムの部分で、等圧線と等温線は圧力が温度だけで決まるので同一視されるだろう。我々が今比較している両方のダイヤグラムで、それらは直線かつ横座標軸に平行であるだろう。エントロピー-温度ダイヤグラムの等積線と等力学線の形状、または体積-圧力ダイヤグラムの等エントロピー線と等力学線の形状は、流体の性質に依存するだろう、そして、おそらくどんな単純な式でも記述できない。しかしながら、次の性質がこれらの線の等差分システムを構築するのを簡単にする。すなわち、任意のそういうシステムは任意の等熱線（等圧線）を等しい線分に分割するだろう。

完全に液体の時の物体を表すダイヤグラムの場合を考察することが残っている。物体のこの条件の基本的特徴は、体積がほとんど一定であるので、体積変化が一般的に蒸気の状態にある物体の体積が表されるのと同じ尺度で図的に表現するとうまくいかない、そして体積変化と連動した量の連動した変化の両方が、物体が蒸気の状態を通る時に起こる同じ量の変化の側面によって無視されるかもしれないし、一般に無視されるということである。

それから、v が一定という普通の仮定を行い、どのように一般式 (1)、(2)、(3)(4) がそれによって影響を受けるか見てみよう。我々はまず最初に

$$dv = 0,$$

を持つ。それゆえ、

$$dW = 0,$$
$$d\varepsilon = t d\eta.$$

もし我々が

$$dH = t d\eta,$$

を加えるのなら、これらの４つの方程式は我々がたった今行った仮定と結びつけると、独立な３つの式 (1)、(2)、(3) に等価となる。その時、液体に対して、ε は２つの量 v と η の関数である代わりに η だけの関数である — t もまた ε の微分係数に等しい η だけの関数である。すなわち、t、ε、η の３つの量のうちの１つの値が他２つの量を決定するために十分である。さらに v の値は t、ε、η の値を参照することなく固定されている（これらが流動性のために可能な値の極限に移行しない限り）。一方、p はその方程式に入らない。すなわち、p は t、ε、η、v も値に影響することなく（ある極限内で）任意の値を取り得る。もし物体がいつも液体に連続する状態に変化するのなら、そういう変化に対する W の値は０である。そして、H の値は３つの量 t、ε、η の任意の１つによって決定される。それゆえ、それが図形的表現が求められる t、ε、η と H の間の関係である。それゆえ、ダイヤグラムの座標が体積と圧力に等しくされる、１つの方法、はこの特別な場合に完全に適用不能である。実際、v と p はその物体の５つの関数、v、p、t、ε と η の唯２つである。これはお互いに、または他の３つと、または量 W と H と表現されるべき関係を持たないのいずれかである[15]。v と p の値は非圧縮流体の状態を本当は決定しない。— t、ε と η の値はまだ未決定のままであるので、液体を表す体積-圧力ダイヤグラムのあらゆる点を通じて、（一般に）無限個の等温線、等力学線、

[15] すなわち、v と p は方程式によって表現されるような、他の量とのそのような関係を持たない。しかしながら、p は t のある関数より少なくはなりえない。

等エントロピー線を通らなくてはならない。ダイヤグラムのこの部分の特徴は継のようなものである — 流動性の状態は圧力の軸に平行な線の点によって表される。そして、部分的蒸発の場を横切り、この線に出会う等温線、等力学線、等エントロピー線は上に曲がり、そのコースに従う[16]。

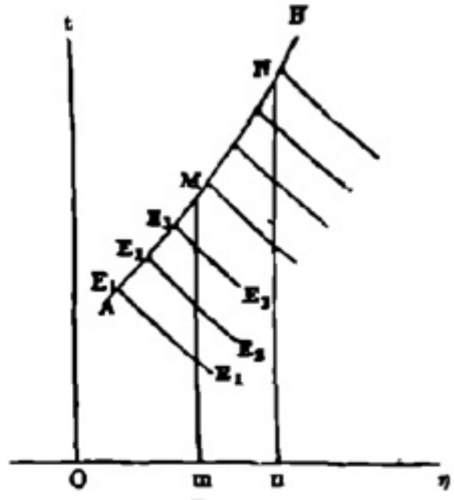

Figure 5. 流動性の線

エントロピー-温度ダイヤグラムで、t、ε、η の関係は異なって見える。流動性の線は t と η の間の関係に酔って決定される、１つの曲線 AB（Figure. 5) である。それのどの点も定まった体積、温度、エントロピーとエネルギーを持つ。後者は等力学線 E_1E_1、E_2E_2 などで表される。これらは部分蒸発の領域を交差し、流動性の線の中で切れる（それらはこのダイヤグラム内で曲がったり、その線に従ったりしない)。物体が液体のまま、その図の中で M から N のように、１つの状態から他のものへ移行するなら、受け取る熱は通常面積 $MNnm$ で表される。為された仕事がないということは、その線 AB が等積線であるという事実により示される。この図の等圧線だけが、それらがこの線と出会うところで下方に曲がり、そのコースに従って流動性の線に重ね合わされるので、この線の任意の点に対して圧力は決定されない。しかしながら、それが全ての量 v、t、ε、η が固定される時、圧力はまだ決定されないという、その場合の事実を簡潔に表すので、これはダイヤグラムの中では不便ではない。

[16]これらの全ての困難はもちろん、異なる温度の液体の体積が異なるということが体積-圧力ダイヤグラムに関して適用される時には、取り除かれる。これは様々な方法、— 他のものの間で、v などと参照される物体が液体の十分に大きな量を選ぶことによって行なわれる。しかし、どんなに我々がそれを行なうとも、我々は次元を膨大なものにすることなく、同じダイヤグラムにおいて蒸気の状態にある物体を表す可能性を放棄しなくてはならない。

4. 完全気体の等積線、等圧線、等温線、等力学線、等エントロピー線がすべて直線であるダイヤグラム

仕事と熱が最も簡単に記述されるべきだということより、等しい、体積、圧力、温度、エネルギー、エントロピーの線を描くことがもっと重要であるという多くの場合がある。そんな場合では、その手段によりちょうど上で述べた線の形状に非常な簡潔性を得ることが可能である時、仕事と熱の尺度 (γ) が定数であるだろうという条件を取り去るのが都合が良い。

完全気体の場合、量 v、p、t、ε、η の間の３つの関係は、１２、１３ページの方程式 (A)、(B)、(C) を与えられる。これらの方程式は簡単に次の３つに変換されるので、

$$
\begin{aligned}
&(H) \qquad \log p + \log v - \log t = \log a, \\
&(I) \qquad \log \varepsilon - \log t = \log c, \\
&(J) \qquad \eta - c \log \varepsilon - a \log v = 0,
\end{aligned}
$$

量 $\log v$、$\log p$、$\log t$、$\log \varepsilon$、η の間の関係が線形方程式によって表される。そして、等積線の距離は体積の対数の距離に比例するようにし、等圧線の距離は圧力の対数の距離に比例するようにし、等温線と等力学線も同じようにし、— しかしながら、等エントロピー線は単にエントロピーの差に比例するようにして、５つの線のシステムを同じダイヤグラムにすべて長方形にすることができるだろう。

そんなダイヤグラムの仕事と熱の尺度は温度の逆数的に変化するだろう。なぜなら、もし我々が、年とロピーと温度の等しい小さな差に対してダイヤグラムを通じて描かれた等エントロピー線と等温線のシステムを想像すれば、等エントロピー線は等間隔であるだろうが、等温線の距離は温度の逆数で変化するだろう。そしてダイヤグラムが分割される小四辺形は同じ比 $\gamma \sim 1 - t$ で変化するだろう（５ページを見よ）。

しかしながら、これまでのところ、ダイヤグラムの形状は完全に決定されたわけではなかった。これはいろいろなやり方で行なわれる。例えば、もし x と y が直角座標なら、我々は次のようにすることが出来る

$$
\left\{ \begin{array}{l} x = \log v, \\ y = \log p, \end{array} \right. \quad or \quad \left\{ \begin{array}{c} x = \eta, \\ y = \log t, \end{array} \right. \quad or \quad \left\{ \begin{array}{c} x = \log v, \\ y = \eta, \end{array} \right. \qquad etc.
$$

あるいは、体積の対数、圧力の対数、温度の対数がダイヤグラムに同じ尺度で表される条件を置くことができる（エネルギーの対数は必ずしも温度の対数と同じ尺度で表される必要はない。）これは等積線、等圧線と等温線がお互いに 60° の角度で切断することを要請するだろう。

これらすべての対数の一般的特徴は、お互いに平行線の射影により導かれるが、$x = \log v$ と $y = \log p$ の場合に例示されている。

そういうダイヤグラムの任意の点 A（Figure.6）を通るように等積線 vv'、等圧線 pp'、等温線 tt' と等エントロピー線 $\eta\eta'$ を描かれるとしよう。もちろん、線 pp' と vv' は軸に平行である。また式 (H) により、

$$
\tan tAp = \left(\frac{dy}{dx}\right)_t = \left(\frac{d \log p}{d \log v}\right)_t = -1,
$$

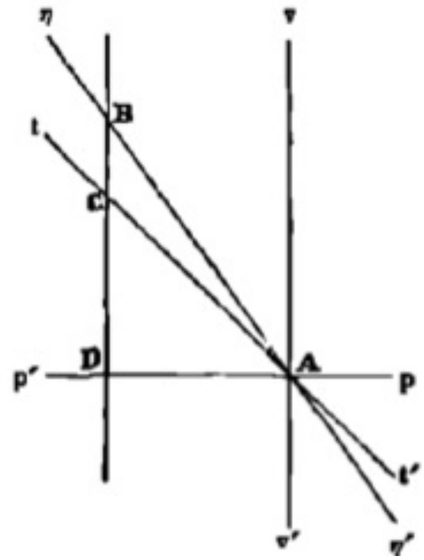

Figure 6. 対数表示のダイヤグラム

式 (G) により、

$$\tan \eta Ap = \left(\frac{dy}{dx}\right)_\eta = \left(\frac{d\log p}{d\log v}\right)_\eta = -\frac{c+a}{c}.$$

それゆえ、もし我々が $\eta\eta'$、tt'、pp' を B、C、D で切断するようにもう一つの等積線を描くのなら、

$$\frac{BD}{CD} = \frac{c+a}{c}, \quad \frac{BC}{CD} = \frac{a}{c}, \quad \frac{CD}{BC} = \frac{c}{a}.$$

それゆえ、異なる気体のダイヤグラムで $CD - BC$ は等積かつ定積に対して決定される比熱に比例するだろう。

このようにして比熱が決まるが、おそらく多くの単純気体に対して同じ値を持つので、等エントロピー線は多くの単純気体に対してこの種のダイヤグラムでは同じ傾きを持つだろう。この傾きは任意の測定単位に独立な方法によって

$$BD \quad CD \quad \left(\frac{d\log p}{d\log v}\right)_\eta \quad \left(\frac{d\log p}{d\log v}\right)_t \quad \left(\frac{dp}{dv}\right)_\eta \quad \left(\frac{dp}{dv}\right)_t,$$

に対して簡単に見いだされる。すなわち、$BD - CD$ は一定温度の弾性係数で割られた、熱の

移送のない条件下の弾性係数の商である。単純気体に対する商は一般に 1.408 かまたは 1.424 である。

$$CA - CD = \sqrt{2} = 1.414,$$

であるので、BD は（単純気体に対して）ほとんど CA に等しい。この関係をダイヤグラムの構成上で使うのが便利である。

化合物気体に関しては、その規則は次のようである：化合物の体積が（気体の条件の下の）体素にほとんど等しいのと逆に、（等積定積で決定される）化合物気体の比熱が単純気体の比熱にほとんど等しい。すなわち、化合物気体の体積がその体素にほとんど等しいように、化合物気体の $BC - CD$ の値は単純気体の $BC - CD$ の値にほとんど等しい。それゆえ、もし（この方法で形成される）ダイヤグラムを単純気体と化合物気体で比べるのなら、距離 DA とそれゆえ距離 CD はそれぞれにおいて同じであるが、化合物の体積がほとんど体素に等しいように、化合物気体のダイヤグラムの BC は単純気体の BC にほとんど等しいだろう。

等エントロピー線の傾きは考慮している気体の量に無関係であるけれども、η の増加率はこの量で変化する。t の増加率に関しては、もしダイヤグラム全体が等距離に描かれた等圧線と等積線で正方形に分割され、そして等温線がこれらの正方形の対角線と描かれるのなら、等積線の体積、等圧線の圧力、等温線の温度はそれぞれ幾何級数を形成するだろう。そしてこれらの級数すべてにおいて２つの隣接した項の比は同じになるだろう。

１７ページで述べられた他の方法によって得られるダイヤグラムの性質は、本質的には今述べられたもの違わない。例えば、任意のそのようなダイヤグラムで、もし任意の点を通じて我々が等エントロピー線、等温線、等圧線を描くのなら、これは同じ点を通過しない任意の等積線を切断するが、等積線の線分の比は BC、CD に対して見いだされた値を持つだろう。

また蒸気の場合を取り扱うには、$x = \log v$ と $y = \log p$、または、$x = \eta$ と $y = \log t$ であるダイヤグラムを使うのが便利であるかも知れない。しかし、これらの方法で形成されるダイヤグラムは明らかにお互いにかなり異なるだろう。これらの方法の各々は、仕事と熱に対する「定尺度の方法」と呼ぶことのできるものである。すなわち、ダイヤグラムの任意の部分における γ の値は、考慮される流体の性質には依存しない。第一の方法では $\gamma = \frac{1}{e^{x+y}}$、第二の方法では $\gamma = \frac{1}{e^y}$。これに関して、これらの方法は他の多くのものより利点がある。例えば、もし我々が $x = \log v$、$y = \eta$ とすべきであるのなら、ダイヤグラムのどの部分でも γ の値は流体の性質に依存するだろう。任意の単純法則に応じて、完全気体の場合を除き、そして、おそらくどの場合でも変化しないだろう。

エントロピー-温度ダイヤグラムの便利さは、座標系がエントロピーと温度の対数に等しい、その方法とほとんど同じ程度に属すると見いだされるだろう。それらが表される尺度の変化のせいで、この変化は簡単な法則に従うので、後者の方法で形成されるダイヤグラムの仕事と熱の見積もりに深刻な難しさはない。そんなダイヤグラムは垂直の圧縮または伸長によってエントロピー-温度ダイヤグラムに還元されるので、等温線の間隔は温度差に比例するようになるだろう。こうして、もし我々が循環 $ABCD$（Figure.7）の仕事または熱を見積もりたいと思うのなら、我々は、あたかも含まれる面積を見積もるためにたくさんの等間隔の縦座標（等エントロピー線）を描き、そしてその縦座標の各々に対して循環を切断する点の温度差を取ることできる。これらの温度差は等間隔の縦座標の対応するシステムのエントロピー-温度ダイヤグラムの対応する循環でできる線分の長さに等しくなるだろう。そして、エ

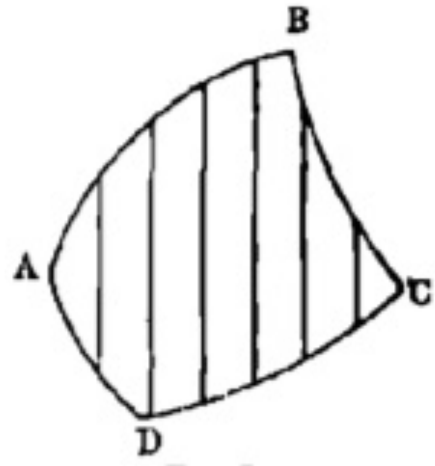

Figure 7. 循環 $ABCD$ の仕事または熱

ントロピー-温度ダイヤグラムの循環の面積を計算するために、すなわち、必要とされる仕事または熱を見いだすために使われるかも知れない。我々は同じ過程をその経路、終状態の等積線、無圧力線（または任意の等圧線、９ページの注を見よ）と始状態の等積線で形成される循環に適用することにより任意の経路の仕事を見いだすことができる。そして、我々は同じ過程をその経路、極限点の縦座標、絶対零度の線で形成される循環に適用することにより任意の経路の熱を見いだすことができる。この線が無限の長さを持つということは難しいことではない。我々が望むエントロピー-温度ダイヤグラムの縦座標の長さは等間隔の縦座標によって（それぞれのダイヤグラムで）決まる経路の中の点の温度によって与えられる。

　蒸気と液体の混合物を表すエントロピー-温度ダイヤグラムの部分の性質は、これは１４ページに与えられているが、もし縦座標が単に温度の代わりに温度の対数に比例して作られているのなら、明らかに変化しないだろう。

　議論されているダイヤグラムの比熱の表現は特に簡単である。一定体積または一定圧の任意の物質の比熱はその物質のある量に対して次の値として定義される。

$$\left(\frac{dH}{dt}\right)_v, \ or \ \left(\frac{dH}{dt}\right)_p, \ i.e., \left(\frac{d\eta}{d\log t}\right)_v, \ or \ \left(\frac{d\eta}{d\log t}\right)_p.$$

それゆえ、もし我々が比熱の決定に対して使われる物質の量に対して $x=\eta$ と $y=\log t$ のダイヤグラムを描くのなら、ダイヤグラムの縦座標を持つ等積線と等圧線による角度のタンジェントは定積定圧に対して決まる物質の比熱に等しくなるだろう。時々定積定圧条件の代

わりに、ある他の条件が比熱の決定に使われる。あらゆる場合にその条件はダイヤグラムの線で表されるだろう。そして１つの縦座標を持つこの線で作られた角度のタンジェントはこのようにして定義された比熱に等しくなるだろう。もしダイヤグラムが物質の他のどんな量に対して描かれるのなら、定積または定圧または他のどんな条件の比熱も、比熱が決定される物質量とダイヤグラムが描かれた物質量の比でかけ算された、ダイヤグラムの適切な角度のタンジェントに等しくなるだろう[17]。

5. 体積-エントロピーダイヤグラム

ダイヤグラムの点の座標が物体の体積とエントロピーに等しくなるという表現方法は、いくぶん詳しい考察が必要となり、そして、ある目的に対して他のどんな方法を超える本質的な利点を与える、ある性質を表している。体積とエントロピーが独立変数と選ばれる時、我々は熱力学の一般方程式の簡単で対称的な形式からこれらの利点のいくつかを予測するに違いない[18]。— すなわち、

$$p = -\frac{d\varepsilon}{dv}, \tag{11}$$

$$t = \frac{d\varepsilon}{d\eta}, \tag{12}$$

$$dW = pdv,$$

$$dH = td\eta.$$

p と t を消去して、我々はまた

$$dW = -\frac{d\varepsilon}{dv}dv, \tag{13}$$

$$dH = \frac{d\varepsilon}{d\eta}d\eta, \tag{14}$$

を得る。

これらの方程式に対応する幾何学的関係は体積-エントロピーダイヤグラムでは非常に簡単である。我々のアイデアを定めるには、体積とエントロピーの軸を、体積は右に向って増大し、エントロピーは上に向って増大するように、それぞれ水平と垂直としよう。それから、負にとられた圧力は、同じ水平線にある２つの隣接点のエネルギー差と体積差の比に等しいだろう。そして温度は同じ垂直線の２つの隣接点のエネルギー差とエントロピー差の比に等しいだろう。あるいは、もし一連の等力学線が等しい無限小のエネルギー差に対して描かれるのなら、水平線のどんな系列も圧力に逆比例する線分に分割され、垂直線のどんな系列も

[17] ダイヤグラムの一般的な性質から、完全気体の場合の特徴がただちに導かれる。

[18] 2 ページ、式 (2)、(3)、(4) を見よ。

一般に、微分係数が使われるこの論文では、微分において定数である量は下付き文字で表される。しかしながら、体積-エントロピーダイヤグラムのこの議論では、v と η は一様に独立変数と見なされ、下付き文字は省略される。

温度に逆比例する線分に分割されるだろう。我々は式 (13) と (14) により以下のことがわかる：体積軸に平行な運動に対して、受け取った熱は 0、為された仕事はエネルギーの減少に等しい；一方、エントロピー軸に平行な運動に対して、仕事は 0 で、受け取った熱はエネルギーの減少に等しい。これら２つの主張は初歩的経路に対してまたは有限の経路に対してのいずれかに対して真実となる。一般的に、１つの任意の経路の線素に対する仕事は、ダイヤグラムのその部分における圧力のその経路の線素の水平写像への積に等しく、受け取った熱は、温度の経路の線素の垂直写像への積に等しい。

もし我々が、ダイヤグラムの測定によって、任意の経路の仕事と熱を表す積分 $\int pdv$ と $\int td\eta$ の値を見積もりたいのなら、または、もし我々がこれらの表式の近似値を目で簡単に評価したいのなら、または、もし我々が単にダイヤグラムによってそれらの意味を描きたいのなら、これらのどの目的に対しても我々が今考えているダイヤグラムは他のどんなものよりより簡単かつ明瞭に微分 dv と $d\eta$ を表す利点を持つだろう。

しかし我々はまた、面素に渡って拡張している積分によってすなわち、７ページの公式により任意の経路の仕事と熱を見積もることが出来る。

$$W^C = H^C = \sum\nolimits^C \frac{1}{\gamma}\delta A,$$

$$W^S = \sum\nolimits^{[S,v'',p^0,v']} \frac{1}{\gamma}\delta A,$$

$$H^S = \sum\nolimits^{[S,\eta',t^0,\eta']} \frac{1}{\gamma}\delta A.$$

これらの公式における積分に関して、我々は循環でない任意の経路の仕事に対して境界線は、その経路と無圧力線と２本の垂線からなる。そして、その経路の熱に対して境界線はその経路と絶対零度の線と２本の水平線からなる。δA の符号同様に γ の符号は、我々がどの方向を面積が正と考えられるように取り囲むのかを決定するまで未決定だろうというように、我々は時計周りの方向に取り囲まれる方向の面積を正と呼ぶだろう。我々が仮定した体積軸とエントロピー軸の位置といっしょにしてこの選択は、我々がここか先で見るように、多くの場合に γ の値を正とするだろう。

この方法に応じて描かれたダイヤグラムで γ の値はダイヤグラムが描かれた物体の性質に依存するだろう。これに関してこの方法は、この論文で詳細に論じた他のものと異なっている。面積と２つの軸に平行な辺を持つ長方形の形状の無限小の循環の仕事または熱を比較することにより、単にエネルギー変化だけに依存する γ の表式を見つけることは簡単である。

$N_1N_2N_3N_4$(Figure. 8) をそんな循環としよう。面積が正となるような数値の順序で記述できるとしよう。また ε_1、ε_2、ε_3、ε_4 が４隅のエネルギーとしよう。N_1 で開始して順番に４隅で為される仕事は、$\varepsilon_1 - \varepsilon_2$、0、$\varepsilon_3 - \varepsilon_4$、0 であるだろう。それゆえ、長方形の循環の全仕事は

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_2 + \varepsilon_3 - \varepsilon_4.$$

さて長方形は無限小なので、もし我々が辺を dv と $d\eta$ と呼ぶのなら、上の表式は次のものと

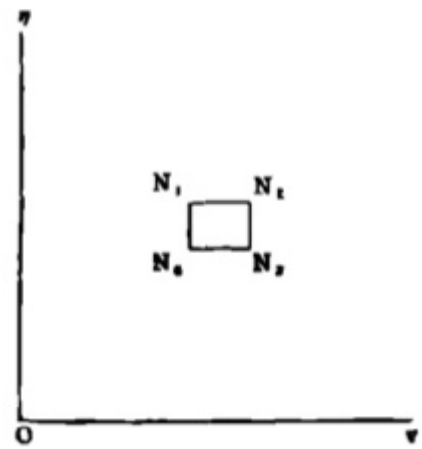

FIGURE 8. 体積-エントロピーダイヤグラムにおける循環 $N_1N_2N_3N_4$

等価になる：

$$-\frac{d^2\varepsilon}{dvd\eta}dvd\eta.$$

面積 $dvd\eta$ で割り、この種のダイヤグラムの仕事または熱の尺度に対して $\gamma_{v,\eta}$ と書くと、我々は次を得る：

$$\frac{1}{\gamma_{v,\eta}} = -\frac{d^2\varepsilon}{dvd\eta} = \frac{dp}{d\eta} = -\frac{dt}{dv}. \tag{15}$$

$1-\gamma_{v,\eta}$ に対する最後の２つの表式は、そのダイヤグラムの他の部分の $\gamma_{v,\eta}$ の値が、垂線が等間隔の等圧線のシステムに分割された線分と水平線が等間隔の等温線のシステムに分割された線分に比例するように描かれるだろう。これらの結果はまた５ページの命題から直接に証明されるに違いない。

ほとんど全ての場合に、物体の圧力は体積変化なく熱を受け取る時に増大するので、$\frac{dp}{d\eta}$ は一般的に正である。そして、我々が軸の方向（２１ページ）と正面積の定義（２２ページ）に関して行なった仮定の下で、$\gamma_{v,\eta}$ についても同じことが言える。

仕事と熱の見積もりにおいて、仕事と熱に対する一定の尺度の１つにそのダイヤグラムを還元するのに必要な変形を考えることがしばしば役に立つ。さて、すべての等圧線が圧力差に比例する距離のまっすぐな水平線になるように、もしダイヤグラムが各点が同じ垂線に残りこの線内を動くように変形されるのなら、それは明らかに体積-圧力ダイヤグラムになるだろう。再び、すべての等温線が温度差に比例する距離のまっすぐな垂線になるように、もしダイヤグラムが各点が同じ水平線に残りこの線内を動くように変形されるのなら、それは明らかにエントロピー-温度ダイヤグラムになるだろう。圧力と温度が経路のすべての点で１９ページに説明されたことに類似のやり方で知られている時、これらの考察から我々は、体積-エントロピーダイヤグラムに与えられる任意の経路の仕事または熱を数値的に計算することができる。

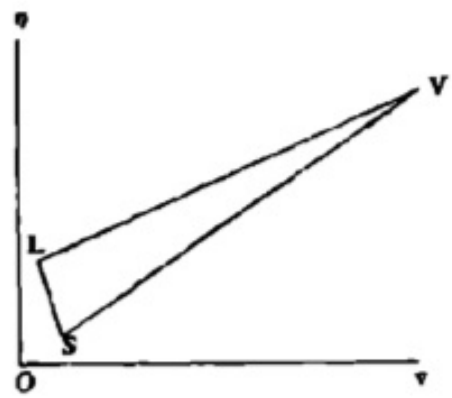

Figure 9. 体積-エントロピーダイヤグラムにおける三相。V は気体、L は液体、S は固体を表す。

体積-圧力ダイヤグラムまたはエントロピー-温度ダイヤグラムまたは仕事と熱の尺度が１である他のダイヤグラムにおける任意の面素と体積-エントロピーダイヤグラムの対応する面素のと比は、$\frac{1}{\gamma_{v,\eta}}$ または $-\frac{d^2\varepsilon}{dvd\eta}$ で表される。この比が 0 であるか、あるいは、符号が変わる場合は、特別の注意を要求する。そのような場合は、一定尺度のダイヤグラムは物体の性質の満足な表現を与えない。一方、体積-エントロピーダイヤグラムの使用において何ら困難も不便も生じない。

$-\frac{d^2\varepsilon}{dvd\eta} = \frac{dp}{d\eta}$ であるので、一部固体で一部液体で一部蒸気の時の物体を表すダイヤグラムのある部分ではその値は明らかにゼロである。そういう混合物の性質は非常に単純かつ明瞭に体積-エントロピーダイヤグラムでは禁じられる。

蒸気、液体、固体の割合に独立である、混合物の温度と圧力を t' と p' としよう。また V、L、S（Figure.9）ダイヤグラムの点としよう。これらは、完全に定義された３つの状態における、物体の体積とエントロピーを示している。すなわち、温度 t' 圧力 p' の蒸気の点、同じ温度と圧力の液体の点、そして同じ温度と圧力の固体の点を示している。

そして、これらの状態の体積とエントロピーを v_V、η_V、v_L、η_L、v_S、η_S と示そう。物体を表す点の位置は、一部が蒸気、一部が液体、一部が固体の時、これらの部分は μ、ν、$1-\mu-\nu$ であるが、方程式

$$v = \mu v_V + \nu v_L + (1-\mu-\nu)v_S,$$
$$\eta = \mu\eta_V + \nu\eta_L + (1-\mu-\nu)\eta_S,$$

によって決定される。ここで、v と η は混合物の体積とエントロピーである。第１式が正しいことは自明である。第２式は、

$$\eta - \eta_S = \mu(\eta_V - \eta_S) + \nu(\eta_L - \eta_S),$$

あるいは、t' を掛けて、

$$t'(\eta - \eta_S) = \mu t'(\eta_V - \eta_S) + \nu t'(\eta_L - \eta_S),$$

と書かれる。 この式の最初のメンバーは一定の温度 t' の下で物体を状態 S から問題の混合物の状態にもたらすのに必要な熱を示している。一方、第２のメンバーの項は物体の μ の部分を蒸気にし、ν の部分を液化するために必要な熱をそれぞれ示している。

v と η の値は、点 V、L、S に置かれた質量 μ、ν、$1-\mu-\nu$ の重心を与えるようなものである[19]。それゆえ、蒸気、液体、固体をの混合物を表すダイヤグラムの部分は三角形 VLS となる。この三角形に対して圧力と温度は一定である、すなわち、等圧線そしてまた等温線はここでは空間を満たすように広がっている。等力学線は直線であり、等しいエネルギー差に対して等間隔である。$\frac{d\varepsilon}{dv} = -p'$ と $\frac{d\varepsilon}{d\eta} = t'$ に対して、これら両方がその三角形を通して一定である。

しかしこの場合は、体積-圧力ダイヤグラム、またはエントロピー-温度ダイヤグラムで非常に不完全に表される。なぜなら三角形 VLS の同じ垂線のすべての点は、体積-圧力ダイヤグラムでは同じ体積と圧力を持つように単一の点で表される。そして、同じ水平線のあらゆる点はエントロピー-温度ダイヤグラムでは同じエントロピーと温度を持つように単一の点で表されるからである。どちらのダイヤグラムにおいても、三角形全体が直線に縮小する。そ

[19] これらの点はもし任意の物質で満足される可能性が非常に少ない条件

$$t'(\eta_V - \eta_L) \quad t'(\eta_L - \eta_S) \quad v_V - v_S \quad v_L - v_S,$$

が満たされなければ、同じ直線の上には乗らないだろう。この割合の第１と第２の項は（固体状態からの）蒸発熱と液化熱を示している。

れは、そんなダイヤグラムの中では面積が０にならなくてはならないので、どんな一定尺度であるにせよ、任意のダイヤグラムで直線に縮小する。これは、本質的に異なる状態が同一の点で表されるので、これらのダイヤグラムの欠陥であると見なされなくてはならない。結論として、その三角形 VLS 内の任意の循環は重ね合わされた反対方向の２つの経路によって、一定尺度の任意のダイヤグラムで表される。その見ためは、同じ一連の状態を通るように、物体が状態を変え、逆過程で最初の状態に戻ったというようなものである。問題の循環が１つの重要な特別の、すなわち、$W = H = 0$、すなわち、熱の仕事への移行がない、過程のこの組み合わせのようなものであるということは正しい。しかし、熱の仕事への移行のない循環が可能であるという重要な事実は異なる表現をする価値がある。

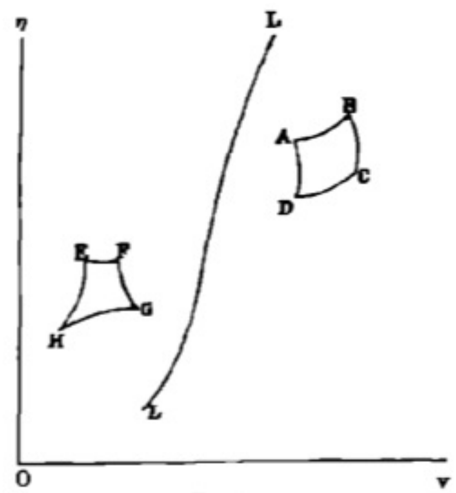

FIGURE 10. 体積-エントロピーダイヤグラムにおける三相

１つの物体は体積-エントロピーダイヤグラムの一部で $\frac{1}{\gamma_{v,\eta}}$ すなわち $\frac{dp}{d\eta}$ が正であり、別の一部では負であるという性質を持つことが可能である。ダイヤグラムのこれらの部分は、$\frac{dp}{d\eta} = 0$ の線、あるいは $\frac{dp}{d\eta}$ が正から負の値へ大きく変化する線で分けられている[20]（一部分ではまた、それらは $\frac{dp}{d\eta} = 0$ の面積によって分けられている)。一定尺度の任意のダイヤグラムのそういう場合の表現において、我々は以下の性質の困難に出会う。

体積-エントロピーダイヤグラムの線 LL（Figure.10）の右側で、$\frac{dp}{d\eta}$ が正、左側で負としよう。その時、もし我々が LL の右側で任意の循環 $ABCD$ をその方向が時計周り方向とな

[20]いろいろな圧力で適当な最大密度の水のさまざまな状態を表す線が最初の場合の例である。液体としては定圧に対する適当な最大密度を持たないが、固化することにより膨張するという物質が第２の例である。

るように描くのなら、循環の仕事と熱は正となるだろう。しかしもし LL の反値側で同じ方向に任意の循環 $EFGH$ を描くのなら、仕事と熱は負となるだろう。なぜなら

$$W = H = \sum \frac{1}{\gamma_{v.\eta}} \delta A = \sum \frac{dp}{d\eta} \delta A,$$

であり、循環の向きは両方の場合で面積を正にするからである。さて、もし我々がこのダイヤグラムを一定尺度のダイヤグラムに変えるべきであるのなら、循環の面積は、各場合で為された仕事を表しているように、必ず正の符号を取らなくてはならない。すなわち、循環の向きは正でなくてはならない。我々は循環の向きが時計周りの向きの時、為された仕事が一定尺度のダイヤグラムの正であると仮定するだろう。その時、そのダイヤグラムで、Figure. 11 に示されているように、循環 $ABCD$ がその向きを取り、循環 $EFGH$ が逆の向きを取るだろう。

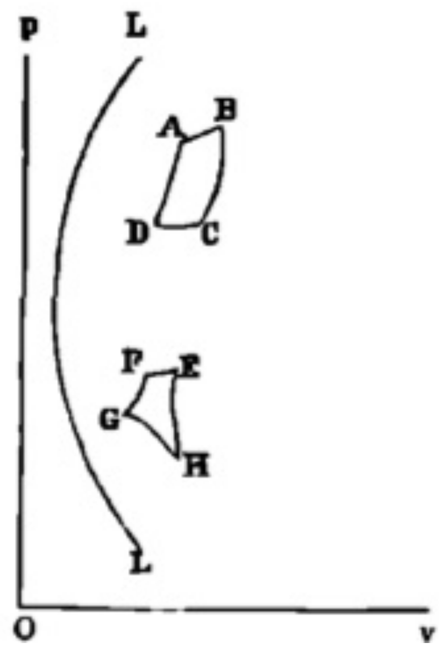

Figure 11. 体積-エントロピーダイヤグラムにおける循環

さてもし我々が体積-エントロピーダイヤグラムで LL の両側に無限の循環を想像するのなら、以下のことが明らかだろう：そんなダイヤグラムを一定尺度のものに変換するために、LL の片側ですべての循環の向きを変え、もう片側ですべての循環の向きを変えないように、ダイヤグラムはその線に沿って折かえされなくてはならない；一定尺度のダイヤグラムにおける LL の一方の点が物体の任意の状態を表わさない；その一方で、この線の反対側で各点、少なくともある距離で、物体の異なる 2 つの状態を表す；この 2 つの状態は体積-エントロピーダイヤグラムでは線 LL の反対側の点で表される。このようにして、我々は、場の一部

のおいて、重ね合わされた2つのダイヤグラムを持つ。これは注意深く区別されなくてはならない。もしこれが、異なる色の、あるいは、連続線や点線の、あるいは他の手助けによって行なわれたなら、そして LL の境界線に沿うところを除き、これらの重なり合ったダイヤグラム間の不連続性があるということを思いだすなら、この論文で発展させられたすべての一般的定理は簡単にダイヤグラムに応用可能である。しかし見た目には、あるいは、想像してみても、図は必ずや体積-エントロピーダイヤグラムよりもっともっと混乱させるものであるだろう。

もし線 LL に対して $\frac{dp}{d\eta}=0$ なら、一定尺度の任意のダイヤグラムを使う上で、 別の不便があるだろう。すなわち、線 LL の直前で、$\frac{dp}{d\eta}$、すなわち、$1-\gamma_{v,\eta}$ は非常に小さな値を持つだろうから、面積は一定尺度のダイヤグラムでは、体積-エントロピーダイヤグラムの対応する面積と比べて、非常に大きく縮小されるだろう。それゆえ、前者のダイヤグラムでは、等積線または等エントロピー線のいずれかあるいは両方が線 LL の直前でいっしょに込み合うだろう。だから、ダイヤグラムのこの部分は必ずぼやけたものとなるだろう。

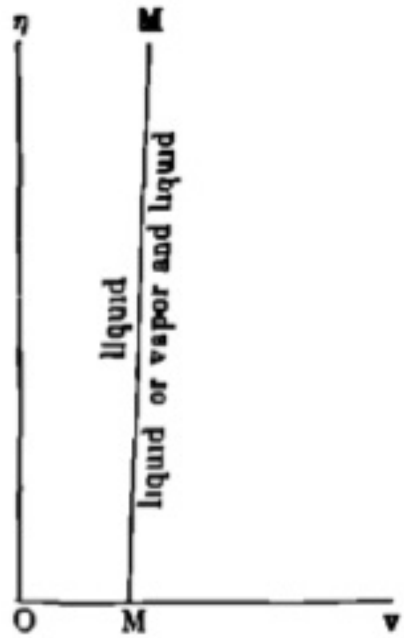

Figure 12. 体積-エントロピーダイヤグラムにおける循環

しかしながら、体積-エントロピーダイヤグラムにおいて、同じ点が物体の2つの異なる状態を表さなくてはならない。これは蒸発し得る液体の場合に起こる。MM（Figure.12）を蒸発の境界にある液体の状態を表すとしよう。この線はエントロピー軸に近く、それにほとんど平行だろう。もし物体が線 MM の点で表される状態にあるのなら、そして熱を加減なしに圧縮されるのなら、それはもちろん液体のままであるだろう。それゆえ、MM の左の空間の点はただちに単純液体を表すだろう。その一方、最初の状態にある物体は、もしその体

積が熱の加減なく増加すべきであるのなら、そしてもし蒸発に必要な条件があるのなら（問題の液体を囲む物体に相対的な条件）、その液体は部分的に蒸発するだろう。がしかしもしこれらの条件がなければ、それは液体のままであるだろう。それゆえ、MM の右でそれに十分近いどの点も物体の２つの異なる状態を表す。その１つにおいて、部分的に蒸発し、他のものでは完全に液体である。もし我々が蒸気と液体の混合物を表すようにその点を取るのなら、それらは１つのダイヤグラムを形成する。そしてもし我々がそれらを単純液体を表すように取るのなら、それらは最初のものに重ね合わされた完全に異なるダイヤグラムを形成する。線 MM 上を除き、明らかにこれらのダイヤグラムの間で連続性はない。我々はそれらを MM に沿ってのみ統一された分離したシートと見なすことができる。なぜなら、物体はこの線上を除き部分的に蒸発した状態から液体状態へ移行することができないからである。実際、その逆過程は可能である。もし上で言及された蒸発の条件が提供されるのなら、または、もし体積がある極限を超えて増加するのなら、しかしゆっくりした変化あるいは可逆過程によってなされるのでないのなら、物体は過加熱された液体状態から部分的に蒸発した状態へ移行できる。そういう変化の後、物体の状態を表す点は、その前にその点が占めた点とは異なる位置で見いだされるだろう。しかし、状態の変化は任意の経路によって適切には表せすことができない。その変化の間、物体が一様な温度と圧力の条件をしないので、これはこの論文を通して仮定されて来た、そして議論している、図式的方法にとって必要なものである（１ページの注意を見よ）。

２つの重なったダイヤグラムのうち、単純液体を表すものは、MM の左側へのダイヤグラムの継続である。等圧線、等温線、等力学線は方向または曲率の大きな変化なく１つのものから別のものへ移行する。しかし、蒸気と液体の混合物を表すものは、その特徴が異なるだろう。そして、等圧線と等温線は一般に単純気体のダイヤグラムにおける対応する線と角度を作るだろう。混合物のダイヤグラムの等力学線と単純液体のダイヤグラムの等力学線は一般に線 MM で曲率が異なるだろう。しかし $\frac{d\varepsilon}{dv} = -p$ と $\frac{d\varepsilon}{d\eta} = t$ のために、方向は異ならない。

その場合は、例えば、単純液体を液体と固体の混合物から分離する線の近くで、本質的に水のようなある物質を持つものと同じである。

これらの場合で、１つのダイヤグラムを別のものに重ねることの不便さはダイヤグラムが基にする原理のどの変化によっても除去することができない。なぜなら、変形は線 MM に沿って統一される（１つは左側に２つは右側に）３つのシートを重ね合わせのない単一の平面にもっていくことができないからである。それゆえ、そのような場合は、重ね合わせが表現の不適切な方法で引き起こされる場合と根本的に区別される。

完全気体の体積-エントロピーダイヤグラムの特徴を見いだすために、我々は１３ページの式 (D) で ε を定数にする。これは等力学線と等温線の方程式に対して、

$$\eta = a \log v + Const,$$

を与える。そして我々は式 (G) における p を定数にできる。これは等圧線の方程式に対して

$$\eta = (a + c) \log v + Const$$

を得る。すべての等力学線と等温線が単一の図形で描かれ、等圧線もまた同じであるということが観察されるだろう。

その場合は、ダイヤグラムの一部の蒸気とほとんど同じであるだろう。液体と蒸気の混合物を表すダイヤグラムのその部分で、もちろん等圧線と同一視される等温線は直線である。なぜなら、物体が一定の圧力と温度で蒸発する時、受け取る熱の量は体積の増分に比例する。それゆえ、エントロピーの増分は体積の増分に比例する。$\frac{d\varepsilon}{dv} = -p$ と $\frac{d\varepsilon}{d\eta} = t$ であるので、任意の等温線はすべての等力学線によって同じ角度で切り取られ、そして等間隔の等力学線によって等しい線分に分割される。後者の性質は等間隔の等力学線のシステムを描く上で役に立つ。

6. 等積線、等圧線、等温線、等エントロピー線の点での配置

等積線、等圧線、等温線、等エントロピー線がその点の周りでお互いに続く順序に関して、そして体積、圧力、温度、エントロピーが増加していくこれらの線の辺に関して、任意の同じ点を通して描かれた、等積線、等圧線、等温線、等エントロピー線の配置は、ダイヤグラムが描かれている面の任意の変形によって変化せず、そして、それゆえ、ダイヤグラムが形成される方法には無関係である[21]。この配置は、問題の状態にある物体のもっとも特徴的な熱力学的性質のあるもので決定される。すなわち、正、負またはゼロとして $\left(\frac{dp}{d\eta}\right)_v$ の値によって、すなわち、体積が一定に保たれる時圧力が増大するか減少するかという熱の効果によって、そして、安定かまたは中立か — 推測の問題を除き、不安定平衡はもちろん質問の範囲外である — という、物体の内部熱力学的平衡の性質によって決定される。

最初に $\left(\frac{dp}{d\eta}\right)_v$ が正で平衡状態が安定である場合を調べてみよう。$\left(\frac{dp}{d\eta}\right)_v$ は問題の点で消えないので、その点を通る定まった等圧線がある。その片側で圧力はその線上のものより大きく、もう片側では小さい。$\left(\frac{dt}{dv}\right)_\eta = -\left(\frac{dp}{d\eta}\right)_v$ であるので、その場合は等温線と同じである。等積線、等圧線などの側を区別することが便利であるだろう；これらの上で体積、圧力などがこれらの線の正の側として増加する。安定条件は圧力が一定の時、温度が受け取った熱とともに — それゆえ、エントロピーとともに増加するだろう。これは $[dt\ \ d\eta]_p > 0$ と書くことができる[22]。それはまた熱の輸送がない時に圧力は体積の減少するにつれて増大するということ、すなわち、$[dp\ \ dv]_\eta < 0$ を要請する。問題の点、A（Figure. 13）を通して、等積線 vv' と等エントロピー線 $\eta\eta'$ が描かれているとしよう。そして、これらの線の正の側は図のように示されているとしよう。条件 $\left(\frac{dp}{d\eta}\right)_v > 0$ と $[dp\ \ dv]_\eta < 0$ は v と η での圧力が A でのものより大きくなる、そしてそれゆえ、等圧線は図のように pp' として落ち、示されるように正の側がひっくり返るだろうということを要請する。再び、条件 $\left(\frac{dt}{dv}\right)_\eta < 0$ と $[dt\ \ d\eta]_p > 0$

---

[21] ここでは以下のことを仮定している：問題の点の直前で、ダイヤグラムの中のそういう各点は物体の１つの状態だけを表す。続くページで発展させる命題は、２つの重ね合わされたダイヤグラムがある修正なしに統合される（２５–２８ページを見よ）線の点には適用されない。

[22] 記法 $\frac{dt}{d\eta}$ が dt と $d\eta$ の比の極限を示すのに使われるように、安定性の条件が $\left(\frac{dt}{d\eta}\right)_p > 0$ を要請するということはまったく正確であるというわけではないだろう。この条件は問題の点とそれに無限に近い他の点と、同じ等圧線上の間の温度とエントロピーの差の比が正であるべきだということを要請する。この比の極限は正であるべきだということを必ずしも意味しない。

は η と p での温度が A でのものより大きくなるだろうということ、そしてそれゆえ、等温線が tt' のように落ち、図に示されるように正の側がひっくり返るだろうということを要請する。必ずしも $\left(\frac{dt}{dv}\right)_\eta > 0$ ではないから、線 pp' と tt' は A でお互いに接している。ここでは、もしそれらが図に表されているように、点 A で同じ順序を持つように、お互いに交差する、すなわち、それらは第 2 の（任意の偶の）次数の接触を持ち得ると仮定されている[23]。しかし、$\left(\frac{dp}{d\eta}\right)_v > 0$ と $\left(\frac{dt}{dv}\right)_\eta < 0$ という条件は、pp' を vv' に接することも、tt' を $\eta\eta'$ に接することもさせない。

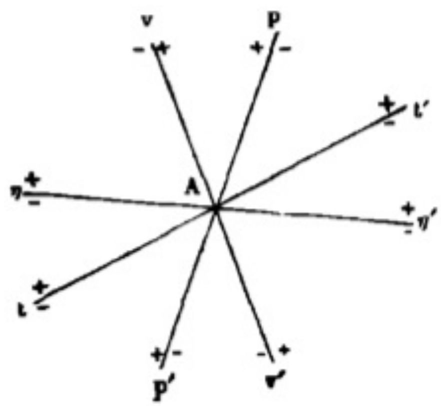

Figure 13. 点 A の周りの等積線、等圧線、等温線、等エントロピー線の配置

もし $\left(\frac{dp}{d\eta}\right)_v$ がまだ正であるのなら、しかし平衡は中立であるのなら、物体が温度か圧力のいずれかを変えることなく状態を変化することが可能であるだろう。すなわち、等温線と等圧線は同一である。その線は、等温線と等圧線が重ね合わされるだろうということを除き、Figure. 13 のように落ちるだろう。

[23] この 1 つの例が流体の臨界点で見いだされるもののであることは疑いない。Dr. Andrews, "On the continuity of the gaseous and liquid states of matter", Phil. Trans., vol. 159, p. 575. を見よ。

もし等温線と等圧線が A で、その点の片側で単純な接線であるのなら、それらはそんな方向を不安定平衡を表すだろうというように取るだろう。そのダイヤグラムのそういう全ての点を通して描かれた線はそのダイヤグラムの可能な部分への境界を形成するだろう。流体のダイヤグラムのその部分が、これは過加熱液体状態を表すが、そういう線によって片側に束縛されているということであり得る。

同様なやり方で、もし $\left(\frac{dp}{d\eta}\right)_v < 0$ なら、その線が平衡状態に対して Figure.14 のように落ちるだろうということを証明することができる。そして、中立な平衡に対しても、pp' と tt' が重なることを除き、同じように証明できる[24]。

$\left(\frac{dp}{d\eta}\right)_v = 0$ の場合は多くの考えるべき場合を含んでいる。これは区別される必要があるだろう。それらは最も起こりそうであると言っておけば十分であるだろう。

安定平衡の場では、線に沿って $\left(\frac{dp}{d\eta}\right)_v = 0$、線の片側で $\left(\frac{dp}{d\eta}\right)_v > 0$、そして線のもう片側で $\left(\frac{dp}{d\eta}\right)_v < 0$ ということが起こる。そういう線の任意の点で、等圧線は等積線に接し、等温線は等エントロピー線に接するだろう（しかしながら、２９ページの注を見よ）。

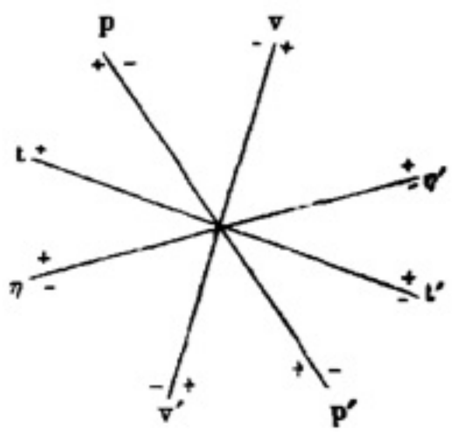

Figure 14. 点 A の周りの等積線、等圧線、等温線、等エントロピー線の配置

中立平衡の場合には、この場合は物質の２つの異なる状態の混合物を表し、ここでは等温線と等圧線が同一であるが、１つの線が生じる。これは等積線、等温線、等圧線の３重の性

[24]ダイヤグラムの線の配置が Figure. 13 や Figure. 14 のようなものでなくてはならないといわれる時、ダイヤグラムに対応するために Figure（13 または 14）がひっくり返らなくてはならないという場合を必ずしも除外するというわけではない。しかしながら、この論文で述べられた任意の方法によって形成されたダイヤグラムの場合には、もし軸の方向が我々が仮定したようなものであれば、Figure. 13 と一致するには反転を要しないだろう。そして、Figure. 14 との一致もまた体積-エントロピーダイヤグラムに対する反転の必要はないだろう。しかし、体積-圧力またはエントロピー-温度ダイヤグラム、あるいは、$x = \log v$ と $y = \log p$ または $x = \eta$ と $y = \log t$ のダイヤグラムに対しては反転を要する。

質を持っている。そういう線に対して、$\left(\frac{dp}{d\eta}\right)_v = 0$ である。もし $\left(\frac{dp}{d\eta}\right)_v$ がこの線の反対側で反対の符号を持つのなら、最大または最小の温度の等温線であるだろう[25]。

物質が部分的に固化、部分的に液化、部分的に気化している場合は、すでに十分に議論された（２３、２４ページを見よ）。

Figure. 13 に与えられたように、等積線、等圧線などの配置は、形式 $\left(\frac{du}{dw}\right)_z$ の任意の微分係数の符号を直接示しているだろう。ここで、u、w、z は量 v、p、t、η（もし等力学線が図に加えられるのなら、ε も）のどれかである。点 A での v などの値とこれらとわずかの量だけ異なる値の両方に対して描かれる、等積線などにより、v、p などの増加率が示される時、そのような微分係数の値は示されるだろう。例えば、$\left(\frac{dp}{d\eta}\right)_v$ の値は、体積と圧力の差が同じ数値を持つ１組の等積線と１組の等圧線による等エントロピー線で遮断された線分の比によって示されるだろう。物体の状態関数の代わりに W と H が分子と分母に現われる場合は、pdv を dW に、あるいは、$td\eta$ を dH に代入することで前のものに還元することができる。

これまでの議論において、解析的形式の熱力学の基礎的原理を表す方程式が仮定されて来た。そして、その目的は単にどのようにして同じ関係が図式的に表されるかということを示すことであった。しかしながら、通常行なわれるように、解析的公式の手助けなく同じ結果に到達するためには、— 例えば、これらの量の解析的定義なしにダイヤグラムを構成する上で、エネルギーやエントロピーや絶対温度の概念に到達するためには、そしてそれらが含む熱力学的性質の解析的表現なしにダイヤグラムのさまざまな性質を得るためには、熱力学の第一、第二法則から出発することが簡単であるだろう。そういう行程は図式的方法の独立性や十分性を示すにはより適したものであっただろうが、おそらく、異なる図式的方法の他と比較した利点や不利点を調べる上ではあまり適してはいなかっただろう。

そういう図式的方法によって流体の熱力学を取り扱う可能性は、明確に述べられたように、以下の事実から生じる。考えられた物体の状態は、平面の点の位置のような、２つあるいは２つのみの独立な変異物を持ち得る。おそらく、注意すべき価値のあるのは、ダイヤグラムが一般的な定理を論証する、または、例証するためだけに使われる時、ダイヤグラムを形成するどんな特別の方法を仮定するのは便利だけれども必ずしも必要ではない。物体の異なる状態がシート上の点によって連続的に表されると仮定すれば十分であるということである。

[25]ある液体が膨張し、他のものは固化で縮小するように、圧力に応じて、膨張、体積無変化、または縮小のいずれかで固化するだろう物質が存在する。もしそういうものがあれば、それらは上で説明された場合の例を提供する。