

熱力学入門 講義ノート

中西 秀

2023年9月1日

目次

第0章	はじめに	3
第1章	熱力学的状態	5
1.1	対象とする系	5
1.2	平衡状態の存在	5
1.3	2つの系が熱接触したときの熱の移動は温度で定まる	6
1.4	状態遷移・操作・過程	6
1.5	示強変数と示量変数	8
第2章	熱力学第1法則	9
2.1	力学的エネルギー保存則	9
2.2	熱力学系におけるエネルギー保存則	10
2.3	熱の定義	12
2.3.1	断熱過程による内部エネルギーの定義	12
2.3.2	熱の定量的定義	13
2.4	等積熱容量と等圧熱容量	13
第3章	熱力学第2法則	15
3.1	熱機関	15
3.2	熱力学第2法則	15
3.3	可逆熱機関：カルノー・サイクル	16
3.4	クラウジウスの原理とトムソンの原理の等価性	17
3.5	2つの熱源を用いる可逆熱機関の熱効率は普遍的	18
3.6	熱力学温度	19
3.7	一次相転移におけるクラウジウス・クラペイロンの関係式	20
第4章	エントロピー	22
4.1	可逆断熱過程で不変な状態量としてのエントロピー	22
4.2	エントロピーは温度の増加関数	24
4.3	不可逆断熱過程でエントロピーは増加する	26
4.4	クラウジウスの不等式	27
4.5	複合系のエントロピー	28
4.6	エントロピーの微分表現	30
第5章	空洞放射	33
5.1	空洞中の電磁波のエネルギースペクトル	33
5.2	光子気体の圧力はエネルギー密度に比例する	34
5.3	ステファン・ボルツマンの法則	35

5.4 物体表面からの放射	37
-------------------------	----

第0章 はじめに

これは、JPhO 冬合宿の理論研修で熱力学の講義をする為に作った講義ノートです。120分一コマだけの講義なので、熱力学の触りの部分のみ講義します。また、高校生が対象なので、偏微分の使用は最小限にとどめました。

熱力学は巨視的な系の振る舞いを記述する現象論です。「巨視的な系」とは構成要素である原子・分子と比べて大きな系という意味で、通常は日常的な大きさの系を指し、容器に入ったアボガドロ数程度の多数の原子分子などからなる物体が対象です。「現象論」とは現象の微視的なメカニズムには立ち入らず、実験で観察される巨視的な観測量の間の関係を議論する学問体系です。

つまり、熱力学は微視的な物理法則とは独立しており、巨視的な系に関する実験事実に基づき、かつ自己完結した論理体系を持っています。従って、熱力学の有効性は系の構成要素の原子分子がどのような力学法則に従っているのか、更に言えば、対象としている系が微視的に何から構成されているのかにすら依存しません。

一方、熱力学と同様の巨視的な系の振る舞いを記述する学問体系に、統計力学があります。統計力学は、熱力学とは対照的に、系が多数の原子分子から構成されているとして、それらが従う力学法則に基づき系の振る舞いを記述します。その意味で、統計力学は力学と熱力学の橋渡しをする学問です。

統計力学は微視的な力学法則に基づいて巨視的な系を記述するので、統計力学は熱力学の法則の力学的解釈を与えていると言えます。一方、微視的な力学法則であってもその実験的検証には巨視的な系が必ず関わるので、微視的な力学の正しさは熱力学と統計力学によって初めて担保されるとも言えます。

力学では、構成粒子の位置と速度によって系を記述します。またその理論において、力、仕事、エネルギーなどが重要な役割を果たします。一方、熱力学が対象としている巨視的な系を記述する量として、体積、圧力、エネルギー、仕事など、力学の概念によって定義される量のほか、熱や温度、エントロピーなど力学にその対応物がない物理量が出てきます。この講義では、そのような量がどう定義され、熱力学の体系でどのような役割を果たすのかを見てゆきます。

以下に、この講義ノートを作成する際に主に参考にした文献をあげておきます。

中西 秀
2021年12月

[参考文献]

1. Enrico Fermi, “Thermodynamics”, Dover Publications (1956). Originally published by Prentice-Hall Company in 1937.
2. A.B. Pippard, “Elements Classical Thermodynamics”, Cambridge University Press (1957).
3. 佐々真一、熱力学入門、共立出版株式会社、2000年。
4. 田崎晴明、新物理学シリーズ 32 熱力学 –現代的な視点から–、培風館、2000年。
5. 清水明、熱力学の基礎 第2版、東京大学出版会、2021年。
6. 久保亮五 編、大学演習 熱学・統計力学（修訂版）、裳華房、1961年。

第1章 熱力学的状態

1.1 対象とする系

熱力学では、主に日常的な大きさで、アボガドロ数程度の非常に多くの粒子を含んだ系を対象とする。ただし、熱力学の体系自身は、すでに述べたように、系が何から構成されているかには依存しない。

N 個の質点からなる系は、力学的にはそれぞれの質点の位置と速度（あるいは運動量）によって記述されるので、 $6N$ 個の変数が必要だ。 N がアボガドロ程度であれば、力学的記述のために必要な変数の数は膨大である。

それに対して、熱力学で議論する系の巨視的な性質は、体積、圧力、温度といった、ごく少数の変数で記述される¹。この講義では、ある量の物質を含む系の巨視的な性質が体積 V 、圧力 P 、温度 T の3つの量によって記述される、1成分の単純な流体系を対象にする²。

1.2 平衡状態の存在

このような単純系を構成する一定量（例えば1モル）の物質を、体積が一定で熱を通さない断熱容器に入れて外部とのエネルギーのやり取りを断って放置すると、やがてそれ以上時間が経っても状態が変化しない平衡状態に達し、系の圧力と温度が決まった値を取る。

平衡状態における圧力 P と温度 T は、容器の体積 V と容器に入れたときの系の初期状態に依存するが、 (V, P, T) は互いに独立ではなく、状態方程式と呼ばれる系に固有の関係式

$$f(V, P, T) = 0 \quad (1.1)$$

を満たす。以下では、特に断りなく状態というときには平衡状態を指す。

平衡状態では状態方程式を満たさなければならないので、 (V, P, T) の内、2つの指定すれば残りの一つは決まる。そのため、2つの変数を縦軸と横軸にとった平面上の各点で平衡状態を指定できる。例えば、体積 V を横軸、圧力 P を縦軸に取った $V - P$ 平面上の各点には平衡状態における温度 T が対応し、同じ温度の点を集めると等温線と呼ばれる曲線をなす（図 1.1）。

¹これらに加えて、磁性体であれば磁場と磁化、誘電体ならば電場と分極など、他にいくつかの物理量も必要な場合もある。

²温度の定義をまだ与えていないが、ここではものの暖かさを測る“温度計”があって、それで測られる経験的な温度を指すとす。熱力学的な温度の定義は後で与える。

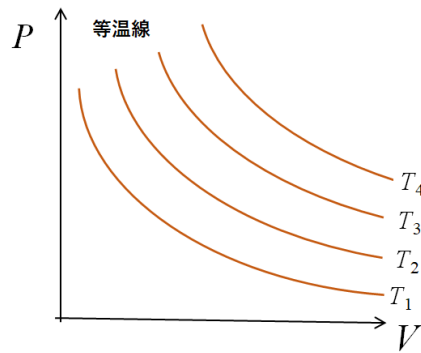


図 1.1: 平衡状態を表す $V - P$ 平面とその上の同じ温度の点を集めた等温線。

1.3 2つの系が熱接触したときの熱の移動は温度できまる

2つの系 A と B が熱的に接触するとは、それぞれ体積が一定の容器に入ったまま、熱のやり取りができる透熱壁を通して接触するということである。平衡状態にある2つの系を熱的に接触するとどうなるだろうか。

2つの系の温度 T_A と T_B が等しければ熱的接触後も両者は変化せず、2つの系は熱平衡にあるという。一方、 $T_A \neq T_B$ であれば2つの系は熱平衡ではなく熱のやり取りをする。即ち、

熱は温度の高い系から低い系に流れる。

そのまま熱接触を続けると、やがて両者の温度が等しくなり、それ以上変化しない熱平衡状態になる³。つまり、2つの系を熱接触させても、

- 熱平衡にあり変化しないか、或いは
- 熱のやり取りをして変化するか

は、2つの系の温度が等しいか等しくないかだけで決まる。

このことから、直ちに次の事がわかる。

系 A と系 B が熱平衡で、系 B と系 C が熱平衡であれば、
系 A と系 C も熱平衡にある。

即ち、2つの系の熱平衡関係は推移律を満たすということであるが、これは熱力学の第ゼロ法則と呼ばれることがある。

1.4 状態遷移・操作・過程

ピストンを動かしたり熱を加えたり、外部から系に何らかの操作を加えると、ある平衡状態（始状態）から別の平衡状態（終状態）へ遷移する。途中の経路を含めた始状態から終状態に至る状態遷移全体を過程という。熱力学の議論を展開する上で、以下の過程が重要である。

³熱の定義もまだ与えていないが、漠然と「物体を暖かくする能力を持った何か」を指すとす。歴史的には“熱素”と呼ばれる実体が存在すると考えられていた。ここで大事なことは熱の流れが温度によって規定されているということ。

準静的過程： 無限にゆっくりした過程で、始状態と終状態だけではなく、その途中の状態も全て平衡状態とみなして良いような過程。

可逆過程： 始状態と終状態を入れ替えて系に加える操作も逆にするこ
とによって、系の途中の状態を逆にたどることができる過程。

不可逆過程： 可逆で無い過程。即ち、始状態と終状態を入れ替えて系
に逆の操作を加えても、途中の状態を逆にたどることができない過程。

準静的過程でなければ可逆過程ではない。 一方、注目している系だけ
ではなく、熱や仕事をやり取りする相手である外部の系を含めると準静
的過程であっても必ずしも可逆とは限らない。しかし、注目している系
の振る舞いを変えないように、外部から加える操作だけを別の操作に置
き換えれば、準静的過程はいつも可逆にすることができる。

例えば、高温の系 A が低温の別の系 B と熱接触して、ゆっくりと温度
が下がってゆく過程を考える。系 A だけに注目すると準静的とみなせる
場合でも、系 A と B をあわせてみると、温度の高い系 A から温度の低い
系 B への熱移動を伴うので、非可逆である。しかし、系 A の振る舞いだ
けに注目すると、外部の系として温度が微小に低くなってゆく多数の系
 $B_i (i = 1, 2, \dots, N)$ を用意して、系 A を B_1 から B_N に順に接触させて系
の温度を下げていったと見なすこともできる。そうすると、接触させる
外部の系の順序を逆に B_N から B_1 とすれば逆の過程が実現するので、こ
れは可逆過程とみなせる。

ここでは、外部の系を明示的に考えなくてよいときには準静的過程は
可逆とみなすことにする。

断熱過程： 系の外部と熱のやり取りをしない過程。

循環過程 (サイクル)： 始状態と終状態が同じ状態の過程。

等積過程： 体積が一定の過程。

等温過程： 温度が一定の過程。

等圧過程： 圧力が一定の過程。

系全体の温度と圧力は平衡状態でなければ定義できないので、等温過
程と等圧過程は準静的過程に限られる。

準静的過程や可逆過程は、始状態と終状態だけではなく途中の状態も
平衡状態なので、 (V, P, T) のうちの 2 変数を座標軸にとった状態平面上
で、始状態と終状態を結ぶ曲線として表される。それに対して、不可逆
過程など途中の状態が平衡状態でない過程は、状態平面内の曲線で表す
ことはできない。

問題 1.1 系の外部も含めると、準静的であっても可逆でない過程の例を
あげよ。

1.5 示強変数と示量変数

平衡状態にある系を内部に仕切りを入れて分割しても、それぞれは平衡状態のまま保たれる。一様な平衡状態にある系を分割したとして、系を記述する熱力学変数のうち、分割した系に対しても値が変わらないものを示強変数、分割された系に含まれる物質の量に比例するものを示量変数という。例えば、圧力や温度は示強変数で、系の体積、エネルギー、質量などは示量変数である。

問題 1.2 逆に、熱平衡にある（温度が同じ）2つの系を接触させて、間の仕切りを取り払うと、一般に全系は平衡状態ではなくなり変化が生じる。そのような例を考えよ。

第2章 熱力学第1法則

熱力学第一法則は熱力学におけるエネルギー保存則と言われる。まず復習として、力学的エネルギー保存則の議論から始めよう。

2.1 力学的エネルギー保存則

力学的エネルギーは運動エネルギーと位置エネルギーの和で、系の状態、すなわち、全ての構成粒子の位置と速度が与えられれば決まる。力学系が状態 A にあるときのエネルギーを E_A 、状態 B にあるときのエネルギーを E_B とする。系が孤立していて、状態 A から B へ遷移する過程で外から力を受けていなければ、力学的エネルギーは保存し、系のエネルギーは変わらない：

$$E_A = E_B.$$

一方、系の外との相互作用があり互いに力を及ぼしている場合には、系は外部に仕事 W をし、エネルギー保存則は

$$E_B = E_A - W \quad (2.1)$$

と表される (図 2.1)。

この式で重要なことは、

系のする仕事 W は始状態 A と終状態 B のみで決まっており、
A から B に至る途中の経路に依らない

ということである。そのため、系に対して適当な基準状態 O を決めて、そのエネルギーをゼロ

$$E_0 = 0$$

とすると、基準状態 O から状態 A に遷移する際に系がする仕事 W_A を用いて、系のエネルギーを実験的に

$$E_A = -W_A \quad (2.2)$$

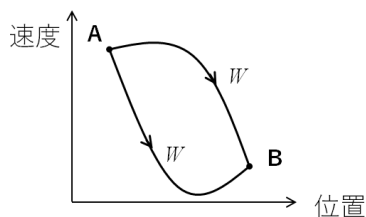


図 2.1: 力学的状態 A から B へ遷移する過程で系のする仕事 W は、途中の経路に依らない。

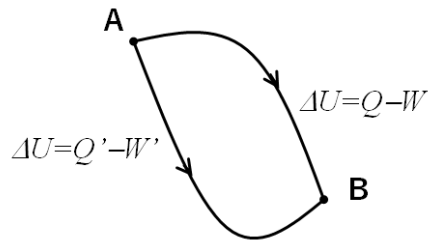


図 2.2: 2つの熱力学的状態 A から B への遷移の間に系が吸収する熱 Q や系がする仕事 W は途中の経路に依存するが、その差 $\Delta U \equiv Q - W$ は経路に依らない。

と決めることができる。

問題 2.1 式 (2.1) の W を、 W_A および W_B を用いて表わせ。

問題 2.2 別の状態 O' を基準状態にとってそのエネルギーをゼロとして、系が O' から A へ状態が変化する際にする仕事 W'_A をもちいて、状態 A のエネルギーを

$$E'_A = -W'_A$$

としたとする。この E'_A と式 (2.2) の E_A との関係を求めよ。

2.2 熱力学系におけるエネルギー保存則

それに対して、熱力学系では巨視的な変数で表される仕事によるエネルギーのやり取りだけを考えていては保存量が定義できない。すなわち、2つの状態間の遷移の間に系がする仕事が、途中の経路によってしまい、式 (2.1) が成り立たないのである。例えば、 15°C の 1 リットルの水を 16°C に温めるのに、火にかけて熱を与えて温めることもできるし、容器の壁をこすって摩擦による仕事で温めることもできる。

式 (2.1) ではなく、仕事以外に熱のやり取りも考える必要がある。系が状態 A から状態 B に遷移するとき、系が外部にする仕事を W 、系が吸収する熱を Q とする。すると、

$$Q - W \text{ は始状態 A と終状態 B のみで決まり、} \quad (2.3)$$

途中の経路に依らない

ことが、実験的に示された (図 2.2)。このため、式 (2.2) と同様に、ある基準状態 O を決めてその状態のエネルギーを $U_0 = 0$ と決めることにより、状態 A のエネルギーを状態 O から A への遷移の間に系が吸収する熱 Q_A と系がする仕事 W_A を用いて

$$U_A = Q_A - W_A \quad (2.4)$$

と定義できる。すると、状態 A から状態 B へ遷移したときの熱力学的な系のエネルギー U の変化は、式 (2.1) と同様、

$$U_B = U_A + Q - W \quad (2.5)$$

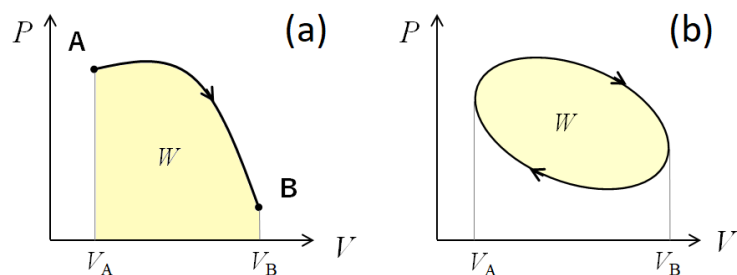


図 2.3:

で与えられる。(2.3)あるいは式(2.5)を熱力学第1法則という。この熱力学第一法則は状態Aから状態Bへの任意の過程に対して成り立ち、準静的過程あるいは可逆過程である必要はないことに注意しよう。

式(2.5)と式(2.1)を比べると、熱 Q は仕事以外のエネルギーのやり取りを表していることが分かる。このように定義される熱力学的エネルギーを内部エネルギーという。平衡状態に対してその値が一意的に決まる量は状態量と呼ばれ、内部エネルギーは状態量である。

始状態と終状態が同じ循環過程に対しては、式(2.5)より、

$$W = Q \quad (2.6)$$

となる。すなわち、系は元の状態に戻るのでエネルギーも元の値に戻り、吸収した熱は全て外部への仕事となる。

熱力学第1法則(2.5)は自明の法則ではない。実際、歴史的には“熱素”という流体のような保存量が存在して、熱の流れは熱素やり取りと考えられたこともあった。しかし、摩擦熱のように仕事から熱が発生する現象も存在し、熱や仕事それぞれで保存しないことは明らかだ。熱と仕事を一定の変換式¹で計算して初めて、保存する状態量としての内部エネルギーが定義できる。

微小な準静的過程に対しては、式(2.5)は

$$dU = dQ - PdV \quad (2.7)$$

と表される。系の体積が V_A から V_B に変化する準静的過程の間に系がする仕事 W は、 $V - P$ 平面上でその過程を表す曲線の積分

$$W = \int_{V_A}^{V_B} PdV$$

で表される(図2.3(a))。特に、循環過程で系がする仕事は、その過程を表す閉曲線の囲む面積で与えられ(図2.3(b))、式(2.6)より同量のエネルギーを熱として吸収する。

問題 2.3 微小な準静的過程に対して、系のする仕事が PdV と表されることを説明せよ。

¹熱の仕事当量と呼ばれ 1 cal は約 4.19 J に相当する。

問題 2.4 図 2.3(b) の循環過程を逆向きにたどる循環過程の場合、系がする仕事はどうなるか？

問題 2.5 体積 V を一定とすると、内部エネルギー $U(T, V)$ は温度 T の増加関数であること、すなわち

$$T_A > T_B \Rightarrow U(T_A, V) > U(T_B, V)$$

を示せ。ただし、内部エネルギー U は温度 T と体積 V が与えられれば一意的に決まる状態量とする。[ヒント] 熱は温度の高い系から低い系に流れる。

2.3 熱の定義

前節の議論は、熱の定量的な定義があって始めて意味を持つ。しかし、これまでの議論では熱の定義をまだ与えていなかったもので、熱力学の第一法則 (2.3) についての前節の議論は、実は曖昧である。歴史的には経験的温度がまずあって、それを用いて熱を定義し、熱の仕事当量から熱力学の第一法則が導かれた。しかしここでは、まだ熱や温度の定量的な定義を与えていない。そこで逆に、熱力学の第一法則が熱を定義するものとしよう。そのために、まず、熱を使わずに仕事だけを用いて内部エネルギーを定義する。

2.3.1 断熱過程による内部エネルギーの定義

状態間を遷移する過程として、熱の出入りを伴わない断熱過程のみを考える。ただし、準静的あるいは可逆過程に限らず、不可逆過程も含めた断熱過程を考える。断熱過程では Q はゼロなので、力学の場合の式 (2.2) と同様に、式 (2.5) より直ちに

$$U_A = -W_A \quad (2.8)$$

と、熱を用いずに状態 A の内部エネルギーを定義できるようにみえる。

ここで問題は、状態遷移を断熱過程に限ると、ある状態から別の状態に至る断熱過程が必ずしも存在するとは限らないことである。つまり、基準状態 O から断熱過程ですべての状態に到達できない。そのために、式 (2.8) を用いてすべての状態 A に対して U_A を定義できない。

しかし、A から B へ至る断熱過程が存在しない場合には、逆に、B から A へ至る断熱過程が必ず存在することが知られている。すなわち、

$$\begin{aligned} & \text{系の任意の 2 つの平衡状態 A と B に対し、} A \rightarrow B \text{、また} \\ & \text{は、} B \rightarrow A \text{ の、少なくとも一方の断熱過程が存在する} \end{aligned} \quad (2.9)$$

のである²。そのため、O から A への断熱遷移が不可能であれば、逆の A から O への断熱遷移が可能で、その間に系がした仕事を $-W'_A$ とすると

$$U_A = -W'_A$$

によって、状態 A の内部エネルギー U_A を定義できる。

2.3.2 熱の定量的定義

熱を用いずに、任意の状態の内部エネルギーを定義できたので、熱力学の第一法則を用いて熱を定義できる。すなわち、状態 A から状態 B に至るある遷移の間に系が吸収した熱 Q は、

$$Q = U_B - U_A + W$$

によって与えられる。

命題 (2.9) は実験事実として導入したが、熱力学の論理としては議論の前提、すなわち仮定である。つまり、命題 (2.9) を満たす状態の集合を熱力学の考察の対象としている。

2.4 等積熱容量と等圧熱容量

温度に対して適当な尺度を決めたとして、系の温度を 1 度あげるのに必要な熱を熱容量 C と呼び、

$$C = \frac{dQ}{dT}$$

と表す³。

系の体積を一定に保ったまま熱を吸収させた場合の熱容量は等積熱容量とよばれ、

$$C_V = \left. \frac{dQ}{dT} \right|_V \quad (2.10)$$

と表される。右辺の添え字 $|_V$ は体積 V の等積過程の下で微小変化を考えることを示している。この場合 $dV = 0$ なので、式 (2.7) より

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (2.11)$$

で与えられる。

一方、系の圧力を一定に保ったまま熱を吸収させた場合の等圧熱容量

$$C_P = \left. \frac{dQ}{dT} \right|_P \quad (2.12)$$

²両方が存在する場合もある。

³熱や仕事は状態量ではなく、温度 T や体積 V の関数では表されないで、このような微分記号は数学的に正しい表現ではない。ここでは、単に考えている条件の下での微小な温度変化と微小な熱の移動との比を表すものとする。

は、温度の上昇とともに体積が膨張するので、それによる仕事の分だけ等積熱容量より大きくなる。

内部エネルギーが温度と圧力の関数 $U(T, P)$ として与えられているとしたときの微小変化の表式

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T dP$$

および、体積についての同様の式

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP$$

を式(2.7)に代入して、

$$\left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right\} dT + \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T + P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \right\} dP = dQ$$

が得られる。等圧過程では $dP = 0$ なので、等圧熱容量の表式として、

$$C_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (2.13)$$

を得る。

問題 2.6 理想気体の内部エネルギーは温度のみに依存することを用いて、1モルの理想気体の等積熱容量と等圧熱容量が $C_P = C_V + R$ の関係を満たすことを示せ。ただし、 R は気体定数で、温度は絶対温度とする。

問題 2.7 ポアソンの断熱式：理想気体の準静的断熱過程では

$$TV^{R/C_V} = \text{一定}, \quad \text{および} \quad PV^\gamma = \text{一定} \quad (2.14)$$

であることを示せ。ただし、理想気体の熱容量は温度に依らない定数で、 $\gamma \equiv C_P/C_V$ とする。

問題 2.8 温度 T の1モルの理想気体が、体積 V_1 から V_2 に変化したときにする仕事 W 、および、吸収する熱 Q を求めよ。

第3章 熱力学第2法則

熱平衡の議論で述べたように、2つの系を熱的に接触させると、温度の高いほうから低いほうへ熱が流れ、その逆は起こらない。一方、熱力学第1法則の示すところは、熱と仕事はどちらもエネルギーのやり取りを表していて、摩擦によって仕事は熱になるように、互いに変わりうる。

もし逆に熱を仕事にする装置が出来れば、周囲から熱を取り入れて燃料なしに様々な仕事を際限なくすることができる。このような期待から、非常に多くの研究がなされたが全て徒労に終わった。仕事から熱への変換と、熱から仕事への変換には非常に大きな違いがあるのだ。すなわち、仕事から熱への変換は、摩擦熱などによっていつでも容易に仕事を熱に変換することができ、一般的な制限はない。それに対して、熱を仕事に変換するには特別な装置が必要で、その動作条件には明確な原理的境界が存在する。それを定式化したのがここで議論する熱力学の第2法則である。

3.1 熱機関

熱を外から取り入れて外部に仕事をする装置を熱機関と呼ぶ。その働きが一過性ではなく装置が繰り返し働くためには、熱を取り入れ仕事をするという一連の作用の後に、装置自身は元の状態に戻らなければならない。即ち、熱機関の動作は循環過程（サイクル）で表される。

熱機関など考えている系に熱を与えたり、あるいは系が放出した熱を受け取るが、仕事のやり取りはしない外部の系を熱源あるいは熱浴と言う。議論を単純にするために、熱浴は熱機関などその動作を考える系に比べて非常に大きく、系と熱のやり取りをしても熱浴の温度の変化は無視でき常に一定の温度にあるとする。

3.2 熱力学第2法則

熱力学の第2法則は様々な形で述べられるが、熱機関の動作条件に関する、以下の2つの定式化の下に議論を展開する。

（クラウジウスの原理）低熱源から高熱源へ熱を移して他に何の変化も残さないサイクル（熱機関）は存在しない。

（トムソン（ケルビン）の原理）一つの熱源から熱を取り入れて外部に仕事をする以外、何の変化も残さないサイクル（熱機関）は存在しない。

以下で示すように、この2つの原理は熱力学的に等価と考えてよい。以降の議論をすすめるための道具として、カルノーによって考案された理想化された熱機関、カルノー・サイクルを導入する。

3.3 可逆熱機関：カルノー・サイクル

体積を変化させることができる容器に適当な物質を入れた系を考える。入れる物質はその平衡状態が体積 V 、圧力 P 、温度 T で記述できる単純な系であれば何でもよい。この物質は熱機関の作業物質とよばれ、その状態方程式によって、以下で議論する熱機関の振る舞いが決められている。

この系の状態を表す $V - P$ 平面上に2つの等温曲線と2つの断熱曲線を考える¹。それらの交点の状態を図 3.1 のように A, B, C, D とし、状態 A から出発して、4つの準静的過程

$$A \xrightarrow[T_H]{\text{等温膨張}} B \xrightarrow{\text{断熱膨張}} C \xrightarrow[T_L]{\text{等温圧縮}} D \xrightarrow{\text{断熱圧縮}} A \quad (3.1)$$

を経て元の状態 A に戻る、可逆循環過程（サイクル）を考える。このような可逆サイクルで動作する熱機関をカルノー・サイクルという。

2つの等温過程では、それぞれ温度 T_H の高熱源と温度 T_L の低熱源に熱的に接触し、高熱源から熱 Q_H を吸収し、低熱源へ熱 Q_L を放出するとする。状態 A から状態 A に戻る1サイクルの間に系が吸収した熱は $Q_H - Q_L$ で、内部エネルギーの変化 $\Delta U = U_A - U_A$ はゼロなので、系がした仕事 W は、熱力学第1法則から、

$$\Delta U = Q - W = 0 \quad \Rightarrow \quad W = Q = Q_H - Q_L$$

と与えられる。図 3.1 の $V - P$ 状態図において、右回りのサイクルがした仕事は4つの曲線が囲む面積で表されることに注意しよう。

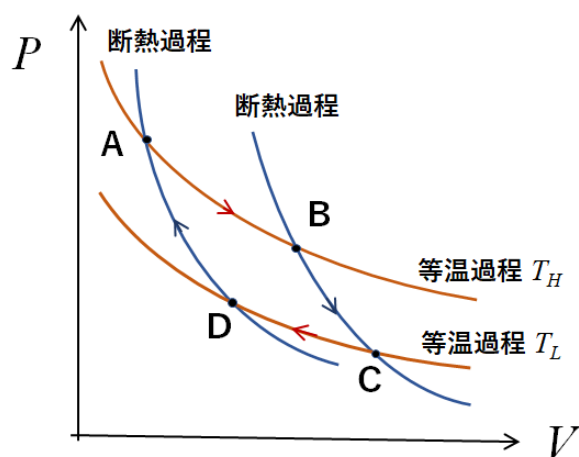


図 3.1: カルノー・サイクルの状態遷移図

¹2本の断熱曲線は交わらない（問題 4.4 参照）。

熱機関の熱効率 η を高熱源から吸収した熱 Q_H のうち仕事 W に変換された割合と定義する。すると、カルノー・サイクルの熱効率は

$$\eta \equiv \frac{W}{Q_H} = 1 - \frac{Q_L}{Q_H} \quad (3.2)$$

で与えられる。

カルノー・サイクルは可逆過程のみからなっているので、

$$A \xrightarrow{\text{断熱膨張}} D \xrightarrow[T_L]{\text{等温膨張}} C \xrightarrow{\text{断熱圧縮}} B \xrightarrow[T_H]{\text{等温圧縮}} A \quad (3.3)$$

のように式 (3.1) の逆方向に動作することができる。この場合は、外部から仕事 W をされて、低熱源から熱 Q_L を取り入れ、高熱源へ熱 Q_H を放出する、いわゆるヒートポンプとして働く。

問題 3.1 カルノー・サイクルが熱機関として働く時、即ち、 $W > 0$ のとき、 $Q_H > 0$ および $Q_L > 0$ であること、即ち、高熱源から熱を取り入れ、低熱源に熱を放出することを、トムソンの原理を用いて示せ。

3.4 クラウジウスの原理とトムソンの原理の等価性

カルノー・サイクルを用いると上に述べたクラウジウスの原理とトムソンの原理が熱力学的に同等であることを示すことができる。即ち、クラウジウスの原理からトムソンの原理を導くこともできるし、その逆も示すことができる。

クラウジウスの原理からトムソンの原理の導出： この対偶、即ちトムソンの原理を否定するとクラウジウスの原理が否定されることを示そう。

まず、仕事を熱に変換することに熱力学上の原理的制限はないので、トムソンの原理が成り立たなければ、即ち、一つの熱源から熱を取り出して仕事にする熱機関が存在するとすれば、その仕事を摩擦などで熱に変換して高熱源へ与えることができる。その過程をあわせて見ると、低熱源から高熱源へ熱を移して、その他になんの変化も残さない熱機関として働いている。すなわち、クラウジウスの原理が否定される。

トムソンの原理からクラウジウスの原理の導出： これも、対偶を示す。

即ち、クラウジウスの原理が成り立たず、低熱源から高熱源に熱を移す熱機関が存在するとする。すると、その熱を高熱源から取り入れて仕事をし、余った熱を低熱源に排出するカルノー・サイクルと組み合わせることにより、全体として、低熱源のみから熱を取り入れ仕事に変える熱機関を作ることができ、トムソンの原理が否定される。

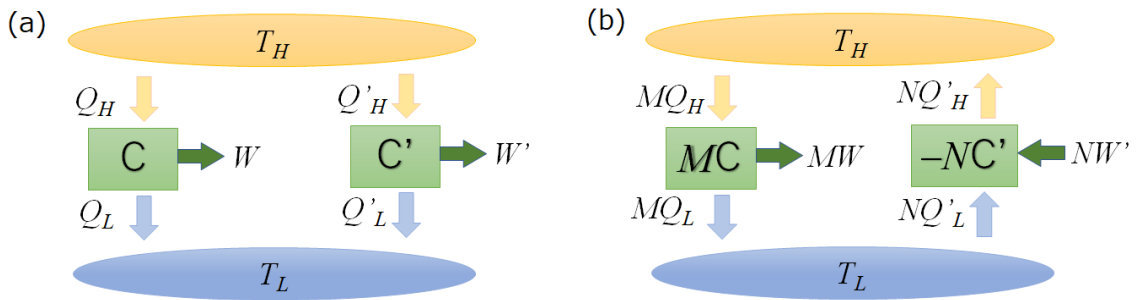


図 3.2:

3.5 2つの熱源を用いる可逆熱機関の熱効率は普遍的

カルノー・サイクルが可逆であることを用いると、高熱源と低熱源の温度が同じ2つのカルノー・サイクルを考えると、それらの熱効率 (3.2) は同じで、用いる作業物質や断熱過程における系の体積にも依らないことが、以下のように示される。

同じ高熱源と低熱源と熱をやり取りする2つのカルノー・サイクル C と C' を考える (図 3.2(a))。仮に、C' の熱効率が C よりも低く $\eta > \eta'$ 、即ち

$$\frac{Q_L}{Q_H} < \frac{Q'_L}{Q'_H} \quad (3.4)$$

であったとしよう。

2つのサイクルが高熱源から取り入れる熱 Q_H と Q'_H の比が、整数の組 M と N を用いて

$$\frac{Q_H}{Q'_H} = \frac{N}{M} \quad (3.5)$$

と表されるとする。今、カルノー・サイクル C を順方向に M 回、C' を逆方向に N 回まわしたとする (図 3.2(b))。すると、全体として

- 高熱源から取り入れる熱： $MQ_H - NQ'_H = 0$
- 低熱源へ放出する熱： $MQ_L - NQ'_L$
- する仕事： $MW - NW'$

として働く熱機関になる。システム全体は元の状態に戻るの、熱力学第一法則から系がする仕事は

$$W_{\text{tot}} \equiv MW - NW' = -(MQ_L - NQ'_L)$$

で与えられる。式 (3.4) と (3.5) より、この式の右辺は正である。すなわち、この系は低熱源のみから熱 $-MQ_L + NQ'_L > 0$ を取り入れそれを仕事に変える熱機関として働くので、トムソンの原理に反する。つまり、式 (3.4) はありえず、

$$\frac{Q_L}{Q_H} \leq \frac{Q'_L}{Q'_H} \quad (3.6)$$

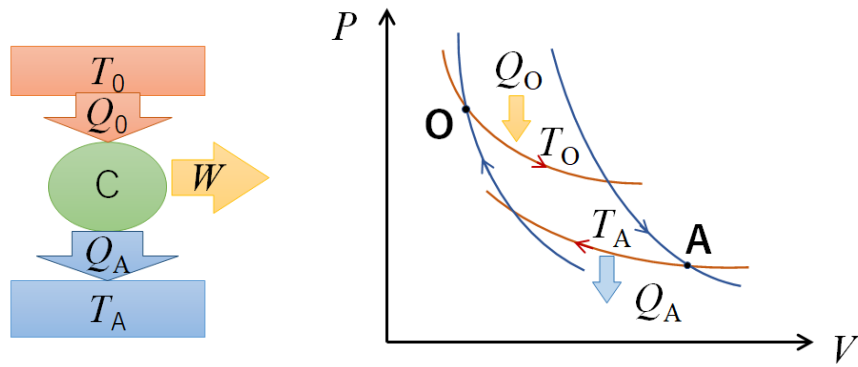


図 3.3: 基準熱源 O と任意の熱源 A との間で働くカルノー・サイクル C。

でなければならない。

全く同じ議論は 2 つのカルノー・サイクル C と C' を入れ替えてもできるので、同時に

$$\frac{Q_L}{Q_H} \geq \frac{Q'_L}{Q'_H} \quad (3.7)$$

も成り立たなければならない。式 (3.6) と (3.7) の両方が成り立つためには

$$\frac{Q_L}{Q_H} = \frac{Q'_L}{Q'_H} \quad (3.8)$$

即ち、同じ 2 つの熱源と熱のやり取りをするカルノー・サイクルの熱効率は全て同じであることがわかる。

上の議論は具体的過程が与えられているカルノー・サイクルに限らない。2 つの熱源と熱のやり取りをする可逆熱機関なら、どんなものにも当てはまる。つまり、可逆熱機関の熱効率は普遍的なのである。

3.6 熱力学温度

これまで温度については等しいか等しくないか、あるいはどちらの系の温度が高いか低いかしか問題にせず、温度の目盛りをどう定義するかについては議論しなかった。上で示したカルノー・サイクルの熱効率が熱源の組だけに依ることを用いると、基準の熱源 O の温度 T_0 を決めれば、任意の熱源 A の温度 T_A を定義することができる。

2 つの熱源 O と A を用いてそれらの温度での等温過程 T_0 と等温過程 T_A の間でカルノー・サイクルを働かせる (図 3.3)。その結果、熱源 O から系が吸収した熱が Q_0 、熱源 A に系が放出した熱が Q_A であれば、熱源 A の温度を

$$T_A \equiv \frac{Q_A}{Q_0} T_0 \quad (3.9)$$

と定義としよう²。このように定義される温度を、熱力学温度という。

² $T_A > T_0$ の場合には、熱源 A から熱を吸収し、熱源 O に熱を放出するので、 Q_0 および Q_A ともに負になることに注意。

この熱力学温度を用いると、カルノー・サイクルの熱効率 (3.2) は

$$\eta = 1 - \frac{T_L}{T_H} \quad (3.10)$$

で与えられる。ここで、 T_H は高熱源の温度、 T_L は低熱源の温度である。

問題 3.2 異なる基準熱源 O' をとり、その温度を T'_0 として、上のように定義した熱源 A の温度 T'_A は、上の T_A と比例していることを示せ。比例係数はどう与えられるか？

問題 3.3 理想気体を用いた気体温度計の絶対温度は熱力学温度であることを示せ。〔ヒント〕絶対温度を T とすると、理想気体の状態方程式は $PV = RT$ 、内部エネルギーは $U = C_V T$ で与えられる。これらを用いて、絶対温度 T_0 と T_A の熱浴の間で働くカルノーサイクルがやり取りする熱が、式 (3.9) を満たすことを示せばよい。

問題 3.4 式 (3.10) を導け。

3.7 一次相転移におけるクラウジウス・クラペイロンの関係式

カルノー・サイクルの熱効率はいつも式 (3.10) で与えられる。このことは、ピストンの中の作業物質が一様な物体ではなく、例えば気体と液体の 2 相共存状態であっても成り立つ。これを用いると、気液共存状態の飽和蒸気圧の温度変化を、相転移にともなう潜熱と体積変化で表すことができる。

まず、気体液体 2 相共存相を含む $V - P$ 平面において、等温曲線がどのような様になるかを確認しておこう。図 3.4(a) の水色の部分は気体と液体の 2 相共存領域を表す。共存領域の左側は液体で、右側は気体である。2 相共存領域を通る等温線を考えると、共存領域内では系の圧力はいつも気相の飽和蒸気圧 P_v となるので、等温曲線は $V - P$ 平面で V 軸に平行な線分となる。その線分の左端の点 L では作業物質は全部液体、右端の点

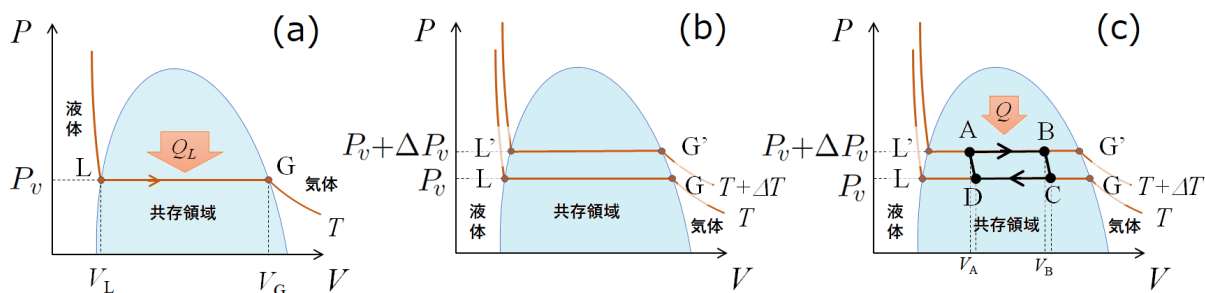


図 3.4: (a) 2 相共存領域を通る等温曲線 T 。(b) 2 相共存領域を通る 2 本の等温曲線 T と $T + \Delta T$ 。(c) 2 相共存領域内で作用するカルノーサイクル ABCDA。

Gでは全部気体となり、その間では気体と液体が共存している。温度を一定に保ったまま系の体積を大きくすると、系は熱源から潜熱を吸収して液体が蒸発し、気体の割合が大きくなる。

温度 T と $T + \Delta T$ ($\Delta T > 0$) の2本の等温線を引いたのが図3.4(b)である。一般に飽和蒸気圧は温度の増加関数なので、 $T + \Delta T$ の等温線は T の等温線の上に来る。

さて、共存領域内のサイクル ABCDA で動作するカルノー・サイクルを考える (図3.4(c))。ここで、(3.1) に対応して、AB は温度 $T + \Delta T$ の等温膨張、BC は断熱膨張、CD は温度 T の等温圧縮、DA は断熱圧縮の各過程である。

状態 A から B に至る過程で n モルの物質が液体から気体になったとする。この物質 1 モルの飽和蒸気圧における液体状態の体積を V_ℓ 、気体状態の体積を V_g 、1 モルあたりの潜熱を L としよう³。すると、等温膨張過程 AB で系が吸収する熱 Q_H は

$$Q_H = nL$$

で与えられる。一方、1 サイクルで系がする仕事 W は、 ΔT が微小なとき飽和蒸気圧の変化 ΔP_v も微小なので、微小量の1次の近似で

$$W = n(V_g - V_\ell)\Delta P_v$$

で与えられる。これらより、このカルノー・サイクルの熱効率 (3.2) は

$$\eta = \frac{W}{Q_H} = \frac{V_g - V_\ell}{L} \Delta P_v$$

と表されるが、これが式 (3.10)、すなわち

$$\eta = 1 - \frac{T}{T + \Delta T} \approx \frac{\Delta T}{T}$$

に等しいということから、

$$\frac{dP_v}{dT} = \frac{L}{T} \frac{1}{V_g - V_\ell} \quad (3.11)$$

をえる。ただし、 $\Delta T \rightarrow 0$ の極限を取り左辺を微分で表した。これは、飽和蒸気圧 P_v の温度依存性と、相転移における潜熱 L と体積変化 ($V_g - V_\ell$) の関係を与える式で、クラウジウス・クラペイロンの関係式という。

³ V_g, V_ℓ, L は飽和蒸気圧の下での量なので、温度のみの関数であることに注意。

第4章 エントロピー

エントロピーには2つの側面がある。一つは、熱を使って定義される状態固有の量、すなわち、状態量という側面、もう一つは、2つの状態間で断熱過程による遷移の可能性を判定する指標としての側面だ。ここでは、この2つが熱力学の基本法則からどのようにして導き出されているのかを見てゆく。

4.1 可逆断熱過程で不変な状態量としてのエントロピー

熱力学温度は、カルノー・サイクルが熱源とやり取りする熱を用いて

$$\frac{Q_A}{Q_0} = \frac{T_A}{T_0} \quad (4.1)$$

という関係式で定義され、絶対温度がこれを満たすことを確かめた。ここで、 Q_0 および Q_A は、それぞれ2つの熱源 O と A から等温過程で系が吸収または放出する熱である (図 4.1(a))。この式を少し変形すると

$$\frac{Q_A}{T_A} = \frac{Q_0}{T_0} \quad (4.2)$$

となる。この関係式に注目すると、以下のように可逆な断熱過程で不変な状態量として、エントロピーが定義できる。

エントロピーの定義： 系の基準状態 O でのエントロピーを S_0 として、状態 A でのエントロピー S_A を次のように定義する。すなわち、可逆な断熱過程と等温過程からなる O から A に至る過程を考えて (図 4.1(b))、

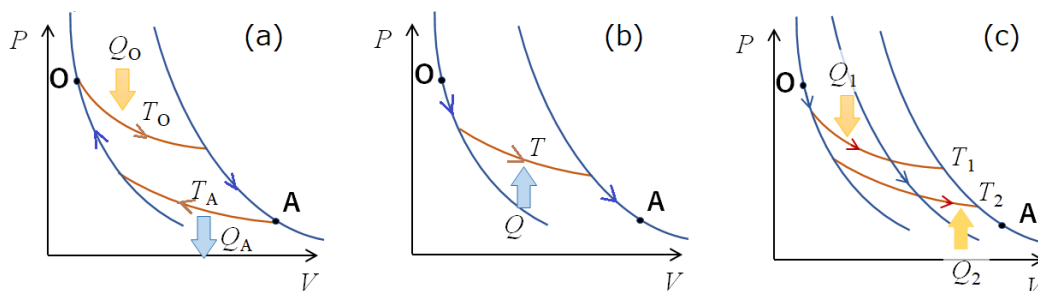


図 4.1:

等温過程の温度が T 、その過程で系が吸収した熱が Q のとき、状態 A のエントロピーを

$$S_A = S_0 + \frac{Q}{T} \quad (4.3)$$

と定義する¹。

この定義から、断熱線に沿ってエントロピーは同じ値であることは明らかだ。また、関係式 (4.2) から、式 (4.3) で定義されるエントロピーの値は、状態 O から A に至る過程の途中の等温過程の温度に依存しないことがわかる。さらに、図 4.1(c) のように、3つの断熱線と2つの等温線を経て状態 O から A に至る経路に対しては、

$$S_A = S_0 + \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \quad (4.4)$$

とすると、式 (4.3) で与えられる S_A と同じ値になることも示される。ただし、 T_1 および T_2 は2つの等温線の温度で、 Q_1 および Q_2 はそれぞれの等温過程で系が吸収した熱である。

これを一般化して、状態 A から状態 B に至る、任意の可逆な断熱過程と等温過程からなる経路に対して、

$$S_B - S_A = \sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{T_i} \quad (4.5)$$

が成り立つ。ここで、 T_i は i 番目の等温過程の温度、 Q_i はその等温過程で系が吸収した熱である。この式は、以前に議論した式 (2.1) や式 (2.5) と類似の形をしており、

右辺の $\sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{T_i}$ は、始状態 A と終状態 B だけで決まり、途中の経路に依らない

ということを意味している。このことから、エントロピーは系の状態ごとに決まった値を持つ状態量であることがわかる。ただし今の場合、式 (4.5) が成り立つためには、途中の経路は可逆な断熱および等温過程の繰り返しからなるものに限られることに注意しよう。

状態平面上に多数の断熱線と等温線を引くと、図 4.2 のようになるであろう。これらの断熱線ごとにエントロピーの値が決まっており、また、等温線ごとに温度の値が一定である。断熱線と等温線を稠密に引くと、任意の準静的過程は微小な等温過程と断熱過程を交互に繰り返す準静的過程で近似できることがわかる。そこで、式 (4.5) で分割を無限に細かくして $N \rightarrow \infty$ の極限を取った式を

$$S_B - S_A = \int_{C_{AB}} \frac{dQ}{T} \quad (4.6)$$

¹これによって任意の状態 A のエントロピー S_A が定義されるためには、基準状態 O から可逆な断熱過程と等温過程で任意の状態 A に至る遷移が存在しなければならないが、ここではこれを仮定する。

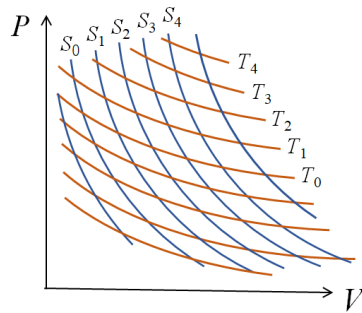


図 4.2: 状態平面上の多数の断熱線と等温線。

と表す。ここで C_{AB} は状態 A から状態 B に至る準静的過程、 T は途中の系の温度、 dQ はその時に温度 T の熱浴から系が取り入れた微小量の熱である。これまでの議論から式 (4.6) の右辺の積分は始状態 A と終状態 B のみに依存し、途中の経路には依らない。

特に、終状態 B が始状態 A に一致する場合には左辺はゼロなので、状態平面上の閉曲線 C で表される可逆循環過程に対してはいつも

$$\sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{T_i} = 0 \quad \text{または} \quad \oint_C \frac{dQ}{T} = 0 \quad (4.7)$$

が成り立つ。

問題 4.1 式 (4.3) で定義したエントロピーが、途中の等温過程の取り方によらないことを説明せよ。

問題 4.2 式 (4.3) と式 (4.4) の S_A が等しいことを説明せよ。

問題 4.3 エントロピーは示強変数か示量変数か？

問題 4.4 図 4.2 で 2 本の断熱線が交わったとすると、トムソンの原理に反することを示せ。

4.2 エントロピーは温度の増加関数

図 4.3 に示すような、一つの熱浴 T_B から熱を取り入れる過程にトムソンの原理を用いると、体積一定の下でエントロピーが温度の増加関数で

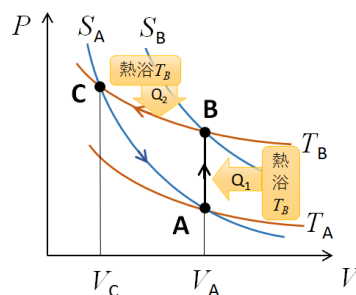


図 4.3: 一つの熱浴 T_B から熱を取り入れる循環過程。

あることを示せる。

$T_A < T_B$ として、温度 T_A 、体積 V_A の状態 A から出発して、

$$A \xrightarrow[\text{熱浴 } T_B]{\text{不可逆 等積過程}} B \xrightarrow[\text{熱浴 } T_B]{\text{可逆 等温過程}} C \xrightarrow{\text{可逆 断熱過程}} A$$

を経て、元の状態 A に戻る循環過程を考える。最初の過程 AB は、体積を一定に保ったまま温度 T_B の熱浴を接触させ熱 Q_1 を吸収させる過程で、不可逆である。等温過程 BC で系が吸収する熱を Q_2 とする。

熱 Q_1 も Q_2 も共に温度 T_B の熱浴から熱を取り入れているので、トムソンの原理よりこの循環過程で系がする仕事 W は負でなければならない。また、 $T_B > T_A$ なので、過程 AB で系が取り入れる熱 Q_1 は正である。これらと、熱力学第 1 法則

$$\Delta U = (Q_1 + Q_2) - W = 0$$

より、

$$Q_2 = W - Q_1 < 0$$

なので、

$$S_A = S_C = S_B + \frac{Q_2}{T_A} < S_B$$

であることがわかる。即ち、

$$T_A < T_B \Rightarrow S(T_A, V_A) < S(T_B, V_A)$$

つまり、体積一定の下でエントロピーは温度の増加関数であることが示された。

問題 4.5 始状態 A と終状態 B で体積が同じ断熱過程では温度が下がらないこと、すなわち、

$$T_A \leq T_B$$

を示せ。断熱過程 A→B の途中の体積は変化してもよい。ヒント：図 4.4 のような循環過程を考えよ。

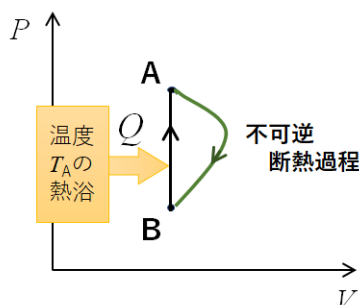


図 4.4: 体積が始状態と終状態で同じ不可逆断熱過程での温度変化。

4.3 不可逆断熱過程でエントロピーは増加する

エントロピーの定義より可逆断熱線上で同じ値を取ることは明らかだが、トムソンの原理を用いると、エントロピーが一般の断熱過程で可能な状態遷移の向きを与える指標となっていることが分かる。すなわち、

断熱過程ではエントロピーは減少しない

ことが示される。

証明： 仮に「断熱過程で系のエントロピーが減少する」としたらどうなるかを考えよう。すなわち、最初に状態 A にあった系が、(不可逆または可逆な)断熱過程を経て状態 B になり、それぞれの状態のエントロピーを S_A および S_B として、

$$S_A > S_B \quad (4.8)$$

であったとする。

この状態 B から、図 4.5 の左図のように、等温過程の後、状態 C を経由して、可逆断熱過程を経て元の状態 A に戻る循環過程

$$A \xrightarrow{\text{断熱過程}} B \xrightarrow[\text{熱浴 } T_B]{\text{可逆 等温過程}} C \xrightarrow{\text{可逆 断熱過程}} A$$

を考える。等温過程で系が吸収した熱を Q_B とすると、エントロピーの定義より

$$S_A = S_C = S_B + \frac{Q_B}{T_B}$$

なので、式 (4.8) を仮定すれば $Q_B > 0$ でなければならない。すると、循環過程 ABCA で系がした仕事 W は、熱力学第 1 法則から

$$\Delta U = Q_B - W = 0$$

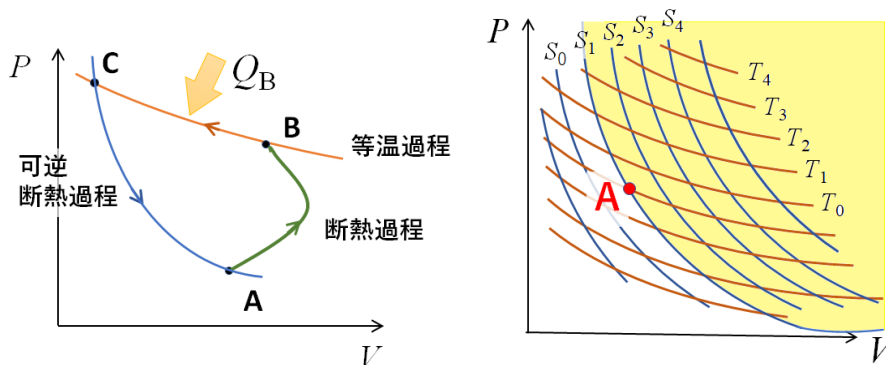


図 4.5: 断熱過程でのエントロピー変化。右図の黄色の部分には状態 A から断熱過程で到達できる領域。

なので、 $W > 0$ である。循環過程全体で系は温度 T_B の熱源からしか熱を取り入れていないので、これはトムソンの原理に反する。すなわち、式(4.8)は成り立たず

$$S_A \leq S_B \quad (4.9)$$

でなければならない。

証明終

最初の状態 A から B への断熱過程が可逆な場合には、全体の循環過程を逆向きにして

$$B \xrightarrow{\text{断熱過程}} A \xrightarrow{\text{可逆 断熱過程}} C \xrightarrow[\text{熱浴 } T_B]{\text{可逆 等温過程}} B$$

をたどることが可能で、この循環過程に対して上と同様の議論をすると

$$S_A \geq S_B \quad (4.10)$$

も示すことができるので、2つ結果(4.9)と(4.10)から

可逆な断熱過程ではエントロピーは変化しない

が示される。これは、エントロピーの定義からすでに知っていたことではある。

エントロピーの定義のところで仮定したように、すべての可能な状態へ可逆断熱過程と等温過程で遷移できるとすると、状態 A とエントロピーが同じ状態は、図 4.5 の右図のように状態 A を通る一本の可逆断熱線上にあるので、上の命題の逆

エントロピーが同じ状態間は可逆な断熱過程で遷移できる

が成り立つ。故に、式(4.9)で不等号は不可逆過程の場合、すなわち、

不可逆な断熱過程でエントロピーは増加する

事が分かる。これをエントロピー増大則ということがある。

状態 A から出発して、断熱過程で到達できる状態を $V-P$ 状態平面上で示すと、状態 A を通る可逆断熱線およびその右側の状態である (図 4.5 右)。

4.4 クラウジウスの不等式

系が多数の熱浴と熱のやり取りをしながら元の状態に戻る循環過程を考えよう。温度 T_i の i 番目の熱浴から系が受け取る熱を Q_i とする (図 4.6(a))。このような循環過程に対しては、不等式

$$\sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \quad \text{あるいは} \quad \oint_C \frac{dQ}{T} \leq 0 \quad (4.11)$$

が成り立つ。これをクラウジウスの不等式と言う。すでに式(4.7)で示したように、循環過程が可逆な場合には等号が成り立つ。

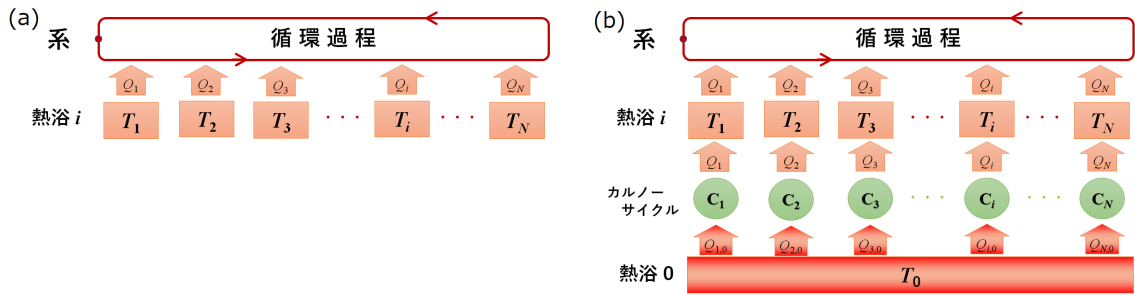


図 4.6: (a) 多数の熱浴と熱をやり取りする循環過程。(b) 各熱浴にカルノー・サイクルをつける。

証明：新たに温度 T_0 の熱浴 0 を用意し、各熱浴と熱浴 0 と熱をやり取りをする多数のカルノー・サイクルを考える（図 4.6(b)）。カルノー・サイクル C_i は各熱浴が系に与えた熱をちょうど補う、すなわち、熱浴 i に熱 Q_i を放出し、熱浴 0 から熱 Q_{i0} を受け取り、外部に仕事 W_i をするとする。カルノー・サイクルのやり取りする熱には

$$\frac{Q_i}{Q_{i0}} = \frac{T_i}{T_0}$$

の関係が成り立っている。

系と多数のカルノー・サイクルを同時に動作させると、全系は全体として一つの熱浴 0 から

$$Q_{\text{tot}} \equiv \sum_{i=1}^N Q_{i0}$$

を取り入れ、仕事 $W_{\text{tot}} = Q_{\text{tot}}$ をする。従って、もし $Q_{\text{tot}} > 0$ であればトムソンの原理に反する。故に、

$$Q_{\text{tot}} = \sum_{i=1}^N Q_{i0} = \sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{T_i} T_0 \leq 0$$

でなければならない。

可逆な循環過程の場合には、全ての過程を逆回しにした場合を考えると熱の出入りが逆になり、同様の議論で

$$-\sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{T_i} T_0 \leq 0$$

が示される。上の 2 つの式が同時に成り立つためには等号が成り立たなければならない。 証明終

4.5 複合系のエントロピー

これまでの議論は、全体が一つの容器に入った系の平衡状態および、その間の過程についての議論であった。ここでは、系が 2 つの部分 1 と 2 からなる複合系を考える（図 4.7）。

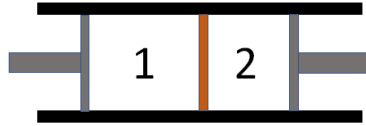


図 4.7: 2つの部分からなる複合系。左右のピストンで部分系の体積を変えられる。部分系の中の仕切壁の性質によって平衡状態の条件が異なる。

系が仕切り壁によって2つの部分系に分かれており、壁によって部分系の中の熱の出入りや力の釣り合いが制限されているとする。つまり、仕切りが透熱壁であれば部分系の中で熱が移動し左右の温度が等しくなるが、断熱壁の場合には $T_1 \neq T_2$ のまま各部分は平衡状態になる。また、仕切りが動ける場合には部分系の圧力は等しくなるが、固定されている場合には P_1 と P_2 が必ずしも等しくならない。このような複合系のエントロピーについて考えよう。

複合系の状態 A は部分系 1 と 2 の状態の組 $\{A_1, A_2\}$ で与えられる。その時、複合系のエントロピーを部分系 1 と 2 のエントロピーの和

$$S_A = S_{A1} + S_{A2} \quad (4.12)$$

で定義しよう。複合系の状態遷移について、部分系の中で熱の移動があっても、系の外と熱のやり取りがなければ断熱過程と呼ぶことにする。

すると、複合系に対しても、

(I) 断熱過程で複合系のエントロピーは減少しない。

(II) 可逆断熱過程で複合系のエントロピーは不変。

が成り立つことがわかる。

(I) の証明：断熱過程で複合系が状態 A から B へ遷移したとして、もし、

$$S_A > S_B$$

であったとすると、トムソンの原理に反することを示す。

始状態 A における、部分系 1 の温度と体積が (T_{A1}, V_{A1}) 、部分系 2 の温度と体積が (T_{A2}, V_{A2}) とする。この複合系の状態を

$$A = \{(T_{A1}, V_{A1}), (T_{A2}, V_{A2})\}$$

と表す。この状態から、部分系ごとの可逆断熱過程によって、共通の温度 T の状態

$$A' = \{(T, V_{A'1}), (T, V_{A'2})\}$$

に遷移させることができる。この過程で各部分系のエントロピーは変わらないので

$$S_{A1} = S_{A'1}, \quad S_{A2} = S_{A'2}.$$

である。同様に、終状態

$$B = \{(T_{B1}, V_{B1}), (T_{B2}, V_{B2})\}$$

は、部分系ごとの可逆断熱過程で、状態

$$B' = \{(T, V_{B'1}), (T, V_{B'2})\}$$

に遷移でき、

$$S_{B1} = S_{B'1}, \quad S_{B2} = S_{B'2}$$

である。

ここで、各部分系が温度 T の熱浴から熱を吸収して、状態 B' から状態 A' に等温過程で遷移したとする。その際、各部分系が吸収する熱は

$$Q_1 = T(S_{A'1} - S_{B'1}), \quad Q_2 = T(S_{A'2} - S_{B'2})$$

で与えられる。

いま、状態 A から状態 A に戻るサイクル

$$A \xrightarrow{\text{断熱}} B \xrightarrow{\text{可逆断熱}} B' \xrightarrow[\text{熱浴 } T]{\text{可逆等温}} A' \xrightarrow{\text{可逆断熱}} A$$

を考えると、複合系が温度 T の熱浴から吸収する熱は

$$\begin{aligned} Q &= Q_1 + Q_2 \\ &= T(S_{A'1} - S_{B'1} + S_{A'2} - S_{B'2}) \\ &= T(S_{A1} + S_{A2} - S_{B1} - S_{B2}) \\ &= T(S_A - S_B) > 0 \end{aligned}$$

となり、この Q と同じ仕事を外部にすることになる。これはトムソンの原理に反するので、

$$S_A \leq S_B$$

でなければならない。

証明終

問題 4.6 (II)、すなわち断熱過程が可逆な場合、複合系のエントロピーが不変なことを示せ。

4.6 エントロピーの微分表現

エントロピーは状態量なので、その微分表現 dS からいくつかの関係式が得られる。微小準静的過程に対してエントロピーの変化は

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

で与えられるので、式(2.7)に代入して、微小準静的過程に対して熱力学の第一法則を表す式として

$$dU = TdS - PdV \quad (4.13)$$

をえる。これから得られるエントロピーの全微分

$$dS = \frac{1}{T}(dU + PdV) \quad (4.14)$$

を考える。

まず、独立な変数として温度 T と体積 V をとる。系の圧力 P は状態方程式(1.1)により決まり、内部エネルギーも (T, V) の関数 $U(T, V)$ として表されているとする。すると、 U の全微分は

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

で与えられるので、これを式(4.14)に代入して、

$$dS = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P \right] dV \quad (4.15)$$

が得られる。エントロピーは状態量なので、この式は $S(T, V)$ の完全微分式、すなわち、

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \quad (4.16)$$

に対応している。ここで、偏微分が微分の順序に依らないこと、すなわち

$$\frac{\partial^2 S(T, V)}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 S(T, V)}{\partial T \partial V}$$

を用いると²、式(4.15)より、熱力学の関係式

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \quad (4.17)$$

をえる。この右辺に、理想気体の状態方程式を代入すると、

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (4.18)$$

すなわち、理想気体の内部エネルギーが体積に依らず温度のみの関数であることが得られる³。

²偏微分が順序に依らないためには条件が必要だが、一般に、両辺の偏微分が存在して、それらが (T, V) の関数として連続ならば、この等式は成り立つ（十分条件）。

³この“証明”はジュールの実験と独立なものではない。というのは、絶対温度が熱力学温度であることの証明には理想気体の内部エネルギーが温度のみの関数であることを、既に用いているからだ。

同様に式 (4.14) において独立変数を (T, P) および (V, P) ととって、 dS が完全微分であるという条件を用いると、それぞれ関係式

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = -P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (4.19)$$

および

$$T = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P + P \right] \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V - \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \quad (4.20)$$

が得られる。

問題 4.7 理想気体の定積比熱 $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ が定数であることを用いて、式 (4.15) より 1 モルの理想気体のエントロピーが

$$S = C_V \log T + R \log V + \text{const.} \quad (4.21)$$

で与えられることを示せ。ただし R は気体定数。

問題 4.8 関係式 (4.19) および (4.20) を導出せよ。

第5章 空洞放射

物質は電磁場と相互作用し、電磁波を放射したり吸収したりする。放射・吸収する電磁波のスペクトルは物質ごとに異なるが、壁で囲まれた容器の中の空洞の、電磁波の周波数ごとのエネルギー密度は、壁の物質の放射と吸収のバランスで決まっており、熱平衡状態では容器の材質によらずその温度のみに依存する。このような容器の中の空洞から放射される電磁波を空洞放射あるいは黒体放射といい、そのエネルギーは温度 T の 4 乗に比例していることが知られている。これを簡単な議論で示してみよう。

5.1 空洞中の電磁波のエネルギースペクトル

異なる材質でできた 2 つの容器をチューブでつなぎ、両方の空洞内の電磁波が行き来できるようにする。2 つの容器は同じ温度で、それぞれ空洞中の電磁波は熱平衡状態にあるとしよう。

仮に 2 つの容器内の空洞中の電磁波のエネルギー密度が容器の材質によって異なるとすると、エネルギー密度の高いほうから低いほうにエネルギーの移動が起こってしまう。これは、同じ温度の 2 つの系を熱接触させても熱平衡にあり、熱の移動は起こらないという熱力学の第ゼロ法則に反する。このことから、2 つの容器の中の電磁エネルギーの密度は同じでなければならないことがわかる。

このことは、2 つの容器をつなぐチューブに特定の周波数の電磁波だけが透過するフィルターを取り付けたとしても、成り立たなければならない。その結果、2 つの容器の空洞中の電磁波のエネルギー密度は、すべての周波数で同じでなければならない。結局、温度 T の容器と熱平衡にある空洞中の電磁波のエネルギー密度の周波数スペクトル

$$e_{\text{eq}}(\nu; T) \tag{5.1}$$

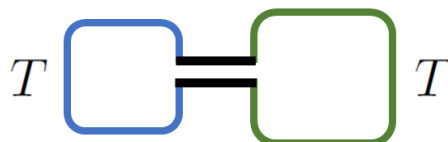


図 5.1: 連結された 2 つの容器。2 つの容器の材質は異なるが、温度は同じ。容器と熱平衡にある電磁波はチューブを通して互いに行き来ができる。

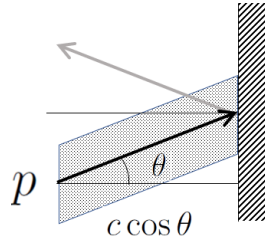


図 5.2: 角度 θ で壁に衝突し、正反射する光子。

は容器の温度だけで決まり、容器の材質によらない普遍的な関数であることがわかる。

5.2 光子気体の圧力はエネルギー密度に比例する

空洞中の電磁波を相互作用せずにランダムに飛び回っている光子の気体とみなそう。光子が壁に衝突したとき弾性的に正反射するとして、この気体が壁に及ぼす圧力を求める。

運動量の大きさ p の光子の数密度を $n(p)$ とする。光子の運動量は等方的に分布しているとすると、ある方向の微小立体角 $d\Omega$ の向きに運動している運動量 p の光子の数密度は

$$n(p) \frac{d\Omega}{4\pi}$$

で与えられる。光子の進行方向を壁に対して鉛直外向き方向となす角度を θ 、および、鉛直線まわりの方位角 ϕ で表すと、単位時間に壁に衝突する、 (θ, ϕ) 方向に運動している運動量 p の光子の数は、単位面積あたり

$$n(p) c \cos \theta \frac{d\Omega}{4\pi}; \quad d\Omega = d\phi d\theta \sin \theta$$

である (図 5.2)。ただし、 c は光速。壁に衝突して反射する光子が壁に与える力積は $2p \cos \theta$ なので、単位時間・単位面積あたりに壁が受ける力積、すなわち圧力 P は

$$P = \frac{1}{4\pi} \int_0^\infty dp \int_{\text{半球面}} d\Omega n(p) c \cos \theta 2p \cos \theta \quad (5.2)$$

となる。ただし、立体角 Ω の積分は、光子の速度の方向が壁に向かう半球面上で行い、角度 (θ, ϕ) で表すと、

$$\int_{\text{半球面}} d\Omega \cdots = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi/2} d\theta \sin \theta \cdots$$

である。これを用いて式 (5.2) の立体角の積分を実行すると、

$$P = \frac{1}{3} \int_0^\infty dp n(p) c p \quad (5.3)$$

を得る。光子のエネルギー ε は

$$\varepsilon = cp \quad (5.4)$$

なので、式 (5.3) の右辺の積分は空洞中の光子気体のエネルギー密度 u を与える：

$$u = \int_0^\infty dp n(p) c p.$$

すなわち、光子気体の圧力はエネルギー密度に比例し

$$P = \frac{1}{3} u \quad (5.5)$$

となる。

5.3 ステファン・ボルツマンの法則

既に議論したように、空洞中の光子気体のエネルギー密度およびその周波数スペクトルは温度 T のみで決まっている。このことは、光子気体の局所的な性質は温度 T のみで決まっていることを意味し、その示強変数および示量変数の密度は全て温度のみの関数でなければならない。すなわち、内部エネルギー U およびエントロピー S は、 T と V の関数として、

$$U(T, V) = u(T)V, \quad S(T, V) = s(T)V$$

と表される。ここで、 $u(T)$ および $s(T)$ はそれぞれエネルギーおよびエントロピー密度である。熱力学第1法則 (4.13) にこれらの表式と式 (5.5) を代入すると、

$$du = Tds + \frac{1}{V} \left(Ts - \frac{4}{3}u \right) dV$$

を得る。ここで、 u は T のみの関数であるから、右辺第2項はゼロでなければならない。このことから、2つの関係式

$$du = Tds, \quad Ts = \frac{4}{3}u \quad (5.6)$$

を得る。これらを解くことによって、

$$u = aT^4, \quad s = \frac{4}{3} aT^3 \quad (5.7)$$

を得る。ただし、 a は比例係数である。

空洞に開けた小さな穴から放出される電磁波を空洞放射という。空洞中の放射エネルギー密度が u でそれが等方的に伝播しているとすると、穴から放射される単位面積・単位時間・単位立体角あたりのエネルギーは

$$\frac{1}{4\pi} u c \cos \theta \quad (5.8)$$

で与えられる。ただし、角度 θ は放射方向と穴に垂直な方向とのなす角度である。これを穴の外側の半球で立体角積分をして、単位面積・単位時間当たりの放射エネルギー I_{cav}

$$I_{\text{cav}} = \frac{1}{4\pi} \int_{\text{半球面}} d\Omega u c \cos \theta = \sigma T^4 \quad (5.9)$$

を得る。ただし、 σ はステファン・ボルツマン定数と呼ばれ、

$$\sigma = \frac{1}{4} ca \approx 5.67 \times 10^{-8} \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-4}$$

である。空洞から放射されるエネルギーが温度の 4 乗に比例することをステファン・ボルツマンの法則という。

問題 5.1 2つの関係式 (5.6) から式 (5.7) を導け。

問題 5.2 式 (5.9) の σ が $\sigma = ca/4$ で与えられることを示せ。

問題 5.3 空洞中のエネルギー密度スペクトル (5.1) をもちいると、 θ 方向の単位立体角あたりの空洞放射のスペクトルは

$$j_{\text{cav}}(\nu, \Omega; T) = \frac{1}{4\pi} e_{\text{eq}}(\nu; T) c \cos \theta \quad (5.10)$$

と表される。ただし、

$$u = \int_0^\infty d\nu e_{\text{eq}}(\nu; T) \quad (5.11)$$

で、放射エネルギー I_{cav} は $j_{\text{cav}}(\nu, \Omega; T)$ を用いて

$$I_{\text{cav}} = \int_0^\infty d\nu \int_{\text{半球面}} d\Omega j_{\text{cav}}(\nu, \Omega; T) \quad (5.12)$$

で与えられる。 $e_{\text{eq}}(\nu; T)$ は熱力学的には求められないが、

$$e_{\text{eq}}(\nu; T) = 8\pi h \frac{\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/k_B T} - 1} \quad (5.13)$$

で与えられることが知られている。ここで h はプランク定数。これから、ステファン・ボルツマン定数 σ の具体的表式を求めよ。

[ヒント] 積分公式 $\int_0^\infty dx \frac{x^3}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}$ を用いよ。

問題 5.4 非相対論的単原子分子からなる理想気体の場合には、5.2 節と同様の議論により、圧力 P とエネルギー密度 u の関係は

$$P = \frac{2}{3}u \quad (5.14)$$

となることを示せ。[ヒント] 圧力は式 (5.2) で光速 c を分子の速度 v に置き換えたもので表され、単原子分子の運動エネルギーは $\varepsilon = p^2/(2m)$ であることを用いよ。

問題 5.5 この式 (5.14) と熱力学第一法則を用いて、準静的断熱過程において、

$$PV^{5/3} = \text{一定}$$

が成り立つことを示せ。

この結果は、以前に問題 2.7 で導いた式 (2.14)、すなわちポアソンの断熱式

$$PV^\gamma = \text{一定}; \quad \gamma := \frac{C_P}{C_V}$$

の単原子分子の場合に一致している。しかし、今の導出では運動量分布関数 $f(p)$ の具体的形を指定していないので、指数 $5/3$ は比熱とは関係がないことに注意。

問題 5.6 式 (5.14) と理想気体の状態方程式を比較することにより、一分子あたりのエネルギーが

$$\frac{U}{N} = \frac{3}{2}k_B T \quad (5.15)$$

で与えられることを示せ。ここで、 k_B はボルツマン定数と呼ばれる量で、気体定数 R をアボガドロ数 N_A で割ったもの $k_B := R/N_A$ である。

5.4 物体表面からの放射

前節では容器にあけた小さな穴から放射される空洞放射のエネルギーを考えた。では、物体の表面から放射されるエネルギーはどう表されるのだろうか。物体の表面からの放射エネルギー密度 $j_{\text{surf}}(\nu, \Omega; T)$ と空洞放射のエネルギー密度 $j_{\text{cav}}(\nu, \Omega; T)$ の比 ε を、その物体の放射率という¹:

$$j_{\text{surf}}(\nu, \Omega; T) = \varepsilon(\nu) j_{\text{cav}}(\nu, \Omega; T). \quad (5.16)$$

黒体放射 まず、入射したすべての周波数の電磁波を 100% 吸収する物体、すなわち完全な黒体を考えよう。そのような黒体を空洞の中においたとする。もし、系全体が温度 T の熱平衡にあったとすると、中に黒体があってもなくても空洞中の電磁波のエネルギー密度は変化しない。

黒体表面に入射する光子は式 (5.9) あるいは (5.10) で与えられ、それがすべて吸収される。それでもエネルギー密度が不変であるためには吸収された光子と同じだけの光子が黒体表面から放射されなければならない。つまり、黒体放射は空洞放射に一致するすなわち、黒体の放射率は 1 である。

また、黒体はあらゆる方向からの光子をすべて吸収することから、その放射エネルギーは空洞放射と同じ方向依存性を持っていないなければならない。すなわち、黒体からの放射は立体角 $d\Omega$ あたり

$$j_{\text{black}}(\nu, \Omega; T) = j_{\text{cav}}(\nu, \Omega; T) = \frac{1}{4\pi} e_{\text{eq}}(\nu; T) c \cos \theta \quad (5.17)$$

と表され、単純な角度依存性を持っている。ここで、 θ は放射方向と黒体表面の法線方向とのなす角度である。

¹ここでは明示していないが、一般には、放射率は温度や方向、物体の形状、表面の状態にも依存する。

吸収率と放射率 さて、もし空洞中においた物体が完全黒体ではなく受けた電磁波の一部しか吸収しないとしよう。入射した電磁波のうち物体が吸収するエネルギーの割合を吸収率 α とする ($0 \leq \alpha \leq 1$)。この場合も、系全体が熱平衡状態にあれば空洞中の光子のエネルギー密度は不変でなければならない。しかし、吸収されなかった電磁波は物体表面の散乱などで向きが変わるので、吸収と放射の向きごとの釣り合いは必ずしも成り立たない。立体角で積分した放射エネルギーを

$$J_{\text{surf}}(\nu; T) := \int_{\text{半球面}} d\Omega j_{\text{surf}}(\nu, \Omega; T),$$

$$J_{\text{cav}}(\nu; T) := \int_{\text{半球面}} d\Omega j_{\text{cav}}(\nu, \Omega; T),$$

として、これを用いて

$$J_{\text{surf}}(\nu; T) = \varepsilon(\nu) J_{\text{cav}}(\nu; T) \quad (5.18)$$

で放射率を定義しよう。すると、振動数ごとの釣り合いから、物体表面からの放射 $J_{\text{surf}}(\nu; T)$ は、物体が吸収したエネルギー $\alpha(\nu) J_{\text{cav}}(\nu; T)$ とちょうど同じ

$$J_{\text{surf}}(\nu; T) = \alpha(\nu) J_{\text{cav}}(\nu; T) \quad (5.19)$$

でなければならない²。すなわち、放射率は吸収率に等しい:

$$\varepsilon(\nu) = \alpha(\nu). \quad (5.20)$$

これはキルヒホッフの法則と呼ばれている。

温度 T の物体表面から放射される単位時間・単位面積当たりの全放射エネルギー I_{surf} は

$$I_{\text{surf}} = \int_0^\infty d\nu J_{\text{surf}}(\nu; T) = \int_0^\infty d\nu \alpha(\nu) J_{\text{cav}}(\nu; T)$$

で与えられるので、 I_{cav} に対する I_{surf} の比を温度 T における平均放射率 $\bar{\varepsilon}$ とすると、

$$\bar{\varepsilon} := \frac{I_{\text{surf}}}{I_{\text{cav}}} = \frac{\int_0^\infty d\nu \alpha(\nu) J_{\text{cav}}(\nu; T)}{\int_0^\infty d\nu J_{\text{cav}}(\nu; T)}$$

と与えられる。これは温度に依存する。

一般に平均放射率は、吸収率が大きな物質に対して 1 に近い値を取り、吸収率が小さな物質に対してはゼロに近い小さな値になるが、空洞放射 $J_{\text{cav}}(\nu; T)$ は $h\nu \approx 3k_B T$ 付近にピークを持つ関数なので、可視光に対する吸収率と常温での放射率は必ずしも一致しない。例えば、水やガラスは可視光に対して透明で吸収率は小さいが、常温での平均放射率は 0.95 程度と大きな値を持つ。それは、これらの物質は、常温における空洞放射の主な成分である赤外線に対して、吸収率が大きいからである。

²一般には吸収率も温度や物体の形状、表面状態などにも依存する。

問題 5.7 仮に放射だけで環境とエネルギーをやり取りするとして、ガラスのコップに入った 100°C のお湯の温度が 1°C 下がるのにかかる時間を見積もれ。ただし、室温は 27°C で、水とガラスの平均放射率は室温から 100°C まで一定で 0.95 とする。また、コップは底面が直径 5cm の円筒で深さ 10cm までお湯が入っているとせよ。