

物理学 D 講義ノート

武藤恭之

工学院大学
教育推進機構

目次

第 1 章	熱力学で扱う系とは	1
第 2 章	温度と圧力	3
2.1	絶対温度	3
2.2	圧力	4
第 3 章	理想気体の状態方程式	6
第 4 章	気体分子運動論	8
第 5 章	気体の状態の表現	12
5.1	PV 図	12
5.2	気体のする仕事	13
第 6 章	熱力学第一法則	17
6.1	気体の内部エネルギー	18
6.2	熱	19
6.3	熱力学第一法則	20
6.4	熱の測定	20
6.5	熱容量と比熱	21
第 7 章	状態量と準静的過程	23
7.1	状態量の定義	23
7.2	熱力学的平衡状態	24
7.3	準静的過程	25
第 8 章	具体的な理想気体の状態変化の過程	26

8.1	定積変化	26
8.2	定圧変化	27
8.3	等温変化	28
8.4	断熱変化	29
第 9 章	熱サイクル	33
9.1	熱機関と効率	33
9.2	カルノーサイクル	34
第 10 章	熱力学第二法則	37
10.1	熱機関の効率と熱力学第二法則	37
10.2	クラウジウスの表現とトムソンの表現	38
10.3	不可逆過程の例：ジュール・トムソン膨張	40
第 11 章	エントロピー	43
11.1	カルノーの定理とクラウジウスの不等式	43
11.2	エントロピー	46
11.3	不可逆過程におけるエントロピー変化の例	48
11.4	熱力学的温度と熱力学第三法則	50

第 1 章

熱力学で扱う系とは

物理学 I では、主として、一つあるいは少数の質点の運動を考察してきた。一つの質点の運動を詳しく観察することで、ニュートンの運動法則に代表されるような力学の基本となる原理が良くわかり、一見複雑に見える運動も単純な法則に基づいて計算できるということが分かった。

しかし、世の中の現象はこのように単純に一つ、あるいは少数の質点の運動を追っているだけでは分からないこともある。例えば、身の回りにある空気は、窒素分子や酸素分子がたくさん集まった系である。空気には「温度」とか「圧力」とかいう概念があるが、これらは、一つ一つの分子の運動を追っていても何のことなのか分からない。力学の講義の中では、「温度」や「圧力」という言葉は出てこなかった。

熱力学では、粒子が多数集まった系を取り扱う。力学を勉強すると、一つの粒子の運動を取り扱うのにも比較的苦労をするのだから、粒子が多数集まった系を取り扱うのは大変に難しいのではないかと考えるかもしれない。

粒子が多数集まった系を考える際、個々の粒子の運動一つ一つを追っていくのは大変である。ある粒子に注目すると、ある速度で動いていると思ったら、ある時には別の粒子とぶつかって、また別の時に別の粒子とぶつかって…、というように、ほとんど予測不可能な動きをする。（本当は全ての粒子の動きというのは、力学を考えればちゃんと分かるはずだが、それをするのは現実的には不可能に近い。）

しかし、このように一つの粒子の運動を詳しく調べるのではなく、多数の粒子が集まった系の「平均的な」性質を調べていくという立場を取ると、色々な現象を比較的簡単に理解することができる。多数粒子系を考える場合に登場してくる概念が「温度」や「圧力」と言った、一つの粒子の運動を考えている際には登場してこなかったような「平均的な」概念である。そして、熱力学とは、このような多数の粒子の集まった系について、個々の

粒子の運動には目をつむって、「平均的な量」の間に成り立つ色々な関係や法則を調べる学問である。

さて、それではどのくらい多数の粒子から成る系を考えているのかということを考えてみよう。例えば、日常的な例として、1.5 リットルの水の入ったペットボトルの中に、水分子がいくつ入っているかということを考えてみる。水 1.5 リットルの質量はおよそ 1.5 キログラムである。水 (H_2O) の分子量は 18 であり、水素原子一つあたりの質量は $1.67 \times 10^{-27}\text{kg}$ であるから、水分子一つあたりの質量は $3 \times 10^{-26}\text{kg}$ である。したがって、水 1.5 リットルに含まれる水分子の数は、 5×10^{25} 個ということになる。これは、1 に比べて大変に大きく、水 1.5 リットルの性質を知ろうと思ったときに、分子一つ一つの運動を追っていたのではキリがないという感覚が分かるだろう。

このような系を扱うときに、ある一定の数の粒子を一まとまりにして数えるやり方がある。この単位を「モル (mol)」と表し：

$$1\text{mol} = 6.02 \times 10^{23}\text{個} \quad (1.1)$$

と書く。右辺の 6.02×10^{23} 個という数字をアボガドロ定数といい、記号 N_A で表す。「1 ダース」が 12 個を表すのと同じように、「1 モル」は N_A 個のことを表す。このモル単位を用いて表すと、1.5 リットルの水の中には水分子がおよそ 83 モル入っているということになる。

1 モルの大きさを実感するために、もう少し違う例を考えてみよう。今、直径 1cm の球を、1 モル集めてきて直線上に並べるとする。このとき、総延長は $6 \times 10^{21}\text{m}$ となる。一方で、我々の銀河系の直径はおよそ 10 万光年 $\sim 10^{21}\text{m}$ である。つまり、1 モルの直径 1cm の球を一直線に並べると、我々の銀河系の数倍くらい長い。

第 2 章

温度と圧力

ここでは、熱力学で重要となる「温度」と「圧力」について説明する。この講義では、特に、気体の熱力学について解説をするが、熱力学にとって重要なのは気体のマクロな性質である。つまり、気体分子一つ一つの性質ではなく、それらの集まり（典型的にはアボガドロ数のオーダーの集まり）がどのような性質を持っているかということを考える。

例えば、風船に空気を入れ、その気体の性質を調べようとする、おそらく「温度」、「圧力」、「体積」の三つが測りやすい量だろう。熱力学では、これらの量についてどのような物理法則が成り立つのかということを考察する。

2.1 絶対温度

日常的に「熱い」とか「冷たい」とか感じる感覚を数値化したものが「温度」である。歴史的には、水の凍る温度を 0 度、水の沸騰する温度を 100 度として、その間を 100 等分し、さらに低温・高温領域まで伸ばしたセルシウス温度が使われていた。

ところが、圧力一定の気体には、次のシャルルの法則が成り立つということが実験的に知られている。

（圧力一定の時、）気体のセルシウス温度 θ と体積 V の間には

$$V = V_0 \left(1 + \frac{\theta}{273.15} \right) \quad (2.1)$$

の関係がある。ただし、 V_0 は摂氏ゼロ度の時の体積である。

この法則によると、セルシウス温度 θ が -273°C を下回ると、体積が負になってしまう。体積が負というのはあり得ないので、温度には下限の値がなければならない。そこ

で、ケルビン温度 $T[\text{K}]$ を：

$$T = \theta + 273.15 \quad (2.2)$$

というように定めると、シャルルの法則は：

$$V = V_0 \frac{T}{273.15} \quad (2.3)$$

と書ける。つまり、気体は、圧力一定の時には体積と温度が比例し、またケルビン温度は必ず $T > 0$ の値を取る。

実は、「熱さ」や「冷たさ」は、ある物を構成する粒子の、平均的な運動エネルギーと関係している。例えば、ある人が「部屋の空気が熱い」と感じているとき、その人には空気を構成する窒素分子や酸素分子が、平均的にはとても速い速度でぶつかってきているということになっている。

このような描像で考えると、温度に下限があることも自然だろう。温度の最も低い状態というのは全ての構成粒子の運動が止まった時であるべきであって、それ以下の温度になることは出来ないだろうというのは容易に想像ができる。

また、液体や固体は、分子同士が非常に強く相互作用して、自分のすぐ隣に隣の分子が居るような状態であるが、これを熱して温度を上昇させると、自分自身の動きが大きくなって行って、最終的には隣の分子とくっついていられなくなる。こうして、それぞれの分子がバラバラに運動するようになる。これが「沸騰」や「昇華」といった現象の簡単な説明である。

2.2 圧力

気体を容器に入れてピストンを押すためには、力をかけなければならない。このように、気体（あるいは液体や固体も）は、それを閉じ込めている箱の表面に対して力をかける。箱の表面にかかる単位面積当たりの力のことを圧力と呼ぶ。すなわち、面積 A の面に力 F がかかっていたとすると、その圧力 P は：

$$P = \frac{F}{A} \quad (2.4)$$

と定義される。1 平方メートルの面に 1N（ニュートン）の力がかかっているときの圧力が 1Pa（パスカル）と定義される：

$$1\text{Pa} = 1\text{N}/\text{m}^2 \quad (2.5)$$

よく、天気予報などで気圧という数字が出てきて、1014hPa などという数値を耳にするだろう。これは、我々の身の回りの空気（大気）の圧力がどの程度であるかということを表す数値である。h（ヘクト）というのは、 10^2 のことであるから、通常、大気圧はおおよそ 10^5 パスカル程度の大きさである。つまり、我々は常にこれだけの圧力を大気から受けながら生活している。しかし、実際には我々はこのような力をほとんど感じないし、大気の圧力のせいで体がつぶれてしまうようなこともない。これは、人間の体の表面に、内側から同じだけの力が圧力としてかかるように体が構成されているからである。

ピストンに力をかけて押し込むと、その体積は小さくなる。特に、温度が一定の、適当な容器（例えばピストン）に封入された気体について、その圧力 P と体積 V は反比例することが実験的に確かめられている。この法則はボイルの法則と呼ばれる：

$$PV = \text{const} \quad (2.6)$$

この反比例の関係は、温度一定の気体の場合についてのみ成立しているということに注意しよう。圧力をかければ体積が小さくなるということは、一般的に成立するが「互いに反比例する」という部分は「温度一定」の気体についてのみ成立する。

第 3 章

理想気体の状態方程式

ボイルの法則は「温度一定の時、圧力と体積が反比例する」という法則であり、シャルルの法則は「圧力一定の時、温度と体積が比例する」という法則であった。これらを合わせて一本の式で書くと、次のようになるということが予想される。

$$PV \propto T \quad (3.1)$$

この法則の比例係数はどのようなになっているべきであろうか。ここで、仮想的に、ある大きな空間の中の一部を取り出して、その部分的な状態を見るということを考えよう。圧力 P や温度 T は、この空間のどんな部分を切りだしてきても、同じ値を取る。

そこで、ある体積 V を取り出したとき、その圧力が P で、温度が T であったとする。次に、その体積の 2 倍の大きさの空間を取りだしてきたとしよう。このときも、圧力は P で温度は T でなければならない。ところが、式 (3.1) を見ると、左辺はこの二つの場合で 2 倍になっているのに、右辺はそのままである。そこで、この左右両辺が釣り合うためには、右辺に何か 2 倍になる量が入っていないなければならない。^{*1}

このような量としては、まず体積が考えられるが、 $PV \propto VT$ とすると、両辺を V で割ってしまうので、ボイルの法則やシャルルの法則が成り立たなくなってしまう。そこで、体積以外の量になっていないなければならないが、結論としては粒子数 n である。

気体の圧力・温度・体積の間に成り立つ関係式は、次のようになる。

$$PV = nRT \quad (3.2)$$

ここで、この式の記号をおさらいしておく：

^{*1} 系を倍にした時にその大きさも倍になるような物理量を示量変数という。また、系を倍にしてもその大きさが変わらないような物理量を示強変数という。

- P は圧力、単位 [Pa]
- V は体積、単位 [m^3]
- T は温度、単位 [K]
- n はモル数、単位 [mol]

であり、式 3.2 に出てきた R は「気体定数」と呼ばれる定数である。この値は

$$R = 8.31 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \quad (3.3)$$

である。

注意すべきは、式 3.2 は、「ボイルの法則」と「シャルルの法則」に基づいて実験的に導かれた「実験事実」である。したがって、実験の条件などが変われば、この式が成り立たないかもしれない。実際、この法則が多くの場合に良く成立するということは確かめられているが、一方でこの法則が成り立たない場合もあるということも知られている。（例えば、分子間距離がとても小さい、密度の濃い場合など。）

しかし、式 (3.2) は、これから熱力学の議論を行っていく上で、良い例を与えることが多い。そこで、「式 (3.2) が、全ての温度・圧力領域を通じて成り立つ」という「仮想的な」気体を考え、これを「理想気体」と呼ぶ。また、式 (3.2) を「理想気体の状態方程式」という。「状態方程式」とは、一般的に温度・圧力・体積を結び付ける式のことを指し、「理想気体の状態方程式」は、世の中にたくさんある状態方程式の一つの例に過ぎない。「状態方程式」を様々な条件下で求めることは、世の中の色々な物質の性質を知る上で重要なことであり、現在も最先端の研究が行われている。

最後に、ボルツマン定数という定数を導入しておこう。式 (3.2) では、右辺の n は mol 単位で測定した粒子数を表していた。これに対し、粒子数を「個」の単位で測定するということも可能である。この「個」単位で表す粒子数を N と置けば

$$N[\text{個}] = n[\text{mol}]N_A \quad (3.4)$$

である。ここに、 N_A はアボガドロ定数。そこで、式 (3.2) は

$$PV = \frac{N}{N_A}RT \equiv Nk_B T \quad (3.5)$$

とも書ける。ここで、右辺の $k_B = R/N_A$ をボルツマン定数と言い、この値は

$$k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K} \quad (3.6)$$

である。気体の粒子数を、個数単位で表すかモル単位で表すかで、定数として気体定数が現れるかボルツマン定数が現れるかが異なる。

第 4 章

気体分子運動論

ここでは、圧力や温度という概念が、気体を構成するミクロな粒子の運動とどのように関連しているのか、もう少し詳しく見てみよう。

ここでは、問題を簡単にするために次のようなモデル化を行う。

- 分子の大きさは無視し、質点として扱う
- 分子間の力は働かない

この二つの仮定は、直観的には「分子間の距離に比べて分子の大きさは非常に小さい」ということを言っている。分子間の距離が分子の大きさに比べて十分に大きければ、分子の運動について分子の大きさは無視して考えて良いだろうし、また、分子間に働く相互作用エネルギーは分子自身の運動エネルギーに比べて小さいだろう。これらの仮定は、普通の気体を考えていれば、ほぼ満たされていると思って良い。

さて、これらの仮定についてもう少しコメントをしておこう。前の章で、「理想気体」は状態方程式 $PV = nRT$ が全ての温度・圧力の場合で成立しているような仮想的な気体のことであると述べた。実は、ここで導入した仮定は、ミクロな立場で見た場合の単原子理想気体を特徴づける仮定そのものである。その基礎付けは、統計力学まで行かないと議論することは出来ない。本講義では天下りのこの事実を受け入れてもらうことにしよう。

系を構成する分子の数を N とし、それらが一辺の長さが l の立方体の箱に閉じ込められているとしよう。この立方体の体積 V は、 $V = l^3$ である。また、分子の質量は全て m であるとする。（つまり、一成分の気体を考える。）

まず、圧力について考える。圧力とは、粒子が衝突によって壁に与える力を全て合わせたものである。ある一つの分子に注目しよう。この分子の速度を $\mathbf{v} = (v_x, v_y, v_z)$ と置く。この分子は、箱の中を飛びまわって、やがて箱の壁に衝突する。今、この分子の x 方向の

運動に注目し、 yz 面の壁にぶつかったとする。このとき、箱の壁との衝突によって速度の x 成分は v_x から $-v_x$ に変化する。ここで、壁との衝突は弾性衝突であるとし、運動エネルギーは変化しないとした。このとき、壁との衝突するによって、粒子の運動量は

$$\Delta p_x = (-mv_x) - mv_x = -2mv_x \quad (4.1)$$

だけ変化した。つまり、壁は粒子から $2mv_x$ だけの運動量を受け取ったということになる。この粒子は、壁の間を往復し、時間 $\Delta t = 2l/v_x$ だけ経過するとまたこの壁にぶつかる。つまり、壁には、 Δt だけの時間ごとに、粒子から $2mv_x$ だけの運動量の受け渡しがあるということになる。運動量の変化を時間間隔で割ると壁にかかる力が求められる。したがって、一つの粒子が yz 面に平行な一つの壁に与える力は

$$f_x = \frac{2mv_x}{2l/v_x} = \frac{mv_x^2}{l} \quad (4.2)$$

である。

これを、全ての分子について足し合わせれば、壁にかかる力を求めることができる。ここで、全ての分子について足し合わせるときに気をつけなければならないのは、それぞれの分子は色々な速さで運動しているということである。そこで、分布関数というものを考える。これは、「ある速度 $\mathbf{v}$ を持っている粒子がどのくらいあるか」を表す関数である。より具体的には、ある速度の領域 $\mathbf{v}$ から $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$ の間の速度を持っている粒子の、全て粒子数に対する割合を

$$f(\mathbf{v})d\mathbf{v} \quad (4.3)$$

によって表す。全ての速度成分をもつ粒子を足し合わせると、全粒子数になるから、その割合は 1 になる。つまり

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(\mathbf{v})d\mathbf{v} = 1 \quad (4.4)$$

である。また、 $\mathbf{v}$ から $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$ の間の速度を持っている粒子の数は

$$Nf(\mathbf{v})d\mathbf{v} \quad (4.5)$$

によって表される。

さて、この分布関数を用いると、速度 $\mathbf{v}$ から $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$ の間にある粒子によって、 yz 面内の壁が x 方向に受ける力は

$$dF_x = f_x Nf(\mathbf{v})d\mathbf{v} = \frac{mv_x^2}{l} Nf(\mathbf{v})d\mathbf{v} \quad (4.6)$$

と書ける。したがって、全ての粒子について足し合わせると、その力は

$$F_x = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{mv_x^2}{l} N f(\mathbf{v}) d\mathbf{v} \quad (4.7)$$

となる。この式の右辺には、 v_x^2 を分布関数で積分したものが入ってきている。分布関数による平均を $\langle \dots \rangle$ という記号を用いて書き表すとする。つまり

$$\int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 f(\mathbf{v}) d\mathbf{v} = \langle v_x^2 \rangle \quad (4.8)$$

と書き表すことにすれば、 F_x は

$$F_x = \frac{Nm}{l} \langle v_x^2 \rangle \quad (4.9)$$

と書ける。

さてここで、分布関数の性質を考察してみよう。今考えている系は、ある熱平衡状態にある系である。また、単純に粒子が自由に飛びまわっているような系を考えているから、特に特別な方向というものは存在しない。座標系は人間が勝手に決めたものだが、その座標系の座標軸のある方向だけが特別だということはない。したがって、 $\langle v_x^2 \rangle$ の値は、 $\langle v_y^2 \rangle$ や $\langle v_z^2 \rangle$ の値と同じであるべきである。そこで、粒子の速度の大きさを v とすれば

$$\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \rangle = 3\langle v_x^2 \rangle \quad (4.10)$$

が成立しているべきである。そこで、この関係を用いると、 F_x の表式は

$$F_x = \frac{Nm}{3l} \langle v^2 \rangle \quad (4.11)$$

と書ける。圧力は、力を面積で割ったものであったから、 yz 面にかかる圧力は

$$P = \frac{F_x}{l^2} = \frac{Nm}{3l^3} \langle v^2 \rangle \quad (4.12)$$

と書き表される。 l^3 は箱の体積 V に等しいので

$$PV = \frac{Nm}{3} \langle v^2 \rangle \quad (4.13)$$

を得る。これが、「構成粒子が壁に与える力」というミクロな立場でみたときの、圧力の表式を与えている。

さて、ここで「この章で考えているのは、熱力学の立場では単原子理想気体に対応する」と言ったことを思い出そう。理想気体の状態方程式は

$$PV = Nk_B T \quad (4.14)$$

と表された。そこで、式 (4.13) と比較してみると

$$T = \frac{1}{3} \frac{m}{k_B} \langle v^2 \rangle \quad (4.15)$$

となることが分かる。もう少し書き直すと、分子一つあたりの運動エネルギーは $e = mv^2/2$ であるから

$$\langle e \rangle = \frac{3}{2} k_B T \quad (4.16)$$

となる。この式をもう少し考えてみよう。左辺の $\langle e \rangle$ は、運動のミクロな状態の分布関数の平均値であり、これは粒子一つ一つの情報を含んでいる。ところが、右辺は「温度」という熱力学的な量であり、何かガスの系を持ってきたときに我々人間が測定できるマクロな量である。最初の講義で、「熱力学とは、ミクロな構成粒子たちの平均的な運動を追う」と言ったのがまさにこのことで、熱力学ではこのようなミクロな運動状態の平均量に関する関係式を追っていくというものなのである。また、この右辺に出てくる係数の 3 は、もともと運動の方向が (x, y, z) の三方向あったということに起因するものであった。このような場合、運動の自由度は 3 であるという。この式は、運動のそれぞれの自由度に平均的なエネルギーとして $k_B T/2$ だけのエネルギーが割り当てられ、それらをあわせたエネルギーが $(3/2)k_B T$ という値になっているというように解釈することができる。実は、この性質はもう少し一般化することができる。今、最初の仮定を離れ、構成粒子は空間的には非常に小さいと考えられても、その内部で何か運動状態があるかもしれないというように考える。例えば、分子自身が回転するというような可能性があり得る。このとき、可能な運動の自由度（並進運動を含める）を f とすると、熱平衡状態ではそれぞれの運動の自由度に $k_B T/2$ だけのエネルギーが割り当てられ、構成粒子一つあたりが持っているエネルギーは

$$\langle e \rangle = f \times \frac{k_B T}{2} \quad (4.17)$$

となる。これは、「エネルギー等分配の法則」と呼ばれる。

第 5 章

気体の状態の表現

5.1 PV 図

気体の状態は、例えば圧力 P 、温度 T 、体積 V の三つの値で表現される。本当は、考察している系はアボガドロ数個程度の粒子数があるので、この系を完全に記述しようとする膨大な数の変数が必要になる。しかし、それらの「平均的な」性質のみに注目することによって、非常に少ない数の変数を指定してまいさえすれば良いというのが、熱力学の強い主張である。もちろん、このようなことが出来るのは、実験的な裏付けがあったことであるということは常に注意しておこう。

さて、圧力・温度・体積について、状態方程式があるので、実際はこのうちの二つを決めてしまえば後の一つは自動的に決まる。そこで、気体の状態変化の様子を 2 変数のグラフで表すということが多い。

例えば、圧力 P を縦軸に、体積 V を横軸に取ったグラフを PV 図という。ある系があった時、PV 図上の一点は、「その系がある圧力・体積の状態にある」ということを示す。そして、状態方程式を用いることで、その状態における温度を計算することができる。また、体積 V を縦軸に、温度 T を横軸に取ったグラフを VT 図という。これも、VT 図上での一点とは「その系がある体積・温度の状態にある」ということを示すものであり、状態方程式を用いることでその系の圧力を計算することが出来る。PV 図や VT 図を用いることによって、系の状態をグラフ上に表すことが出来る。

熱力学では、系の状態（温度・圧力・体積）がゆっくりと変化していくという現象を扱う。つまり、ある時は「圧力 P_1 で、体積 V_1 」という状態にあったのが、ちょっとずつ圧力・体積・温度が変化して、最終的に「圧力 P_2 で、体積 V_2 」になった、というような現象である。この現象の途中の圧力や体積を常に PV 図上にプロットしていくと、結局この

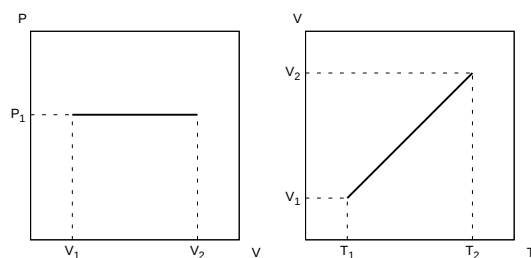


図 5.1 理想気体の等圧変化の PV 図（左）と VT 図（右）

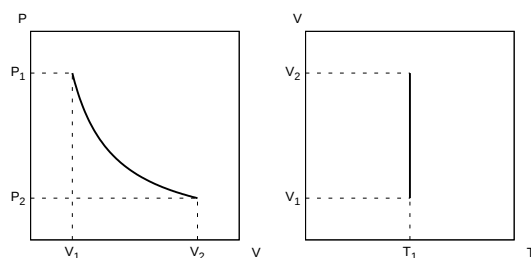


図 5.2 理想気体の等温変化の PV 図（左）と VT 図（右）

現象は PV 図の上で一本の曲線で表すことができるということになる。

注意すべきは、最初の状態と最後の状態が同じでも、変化のさせ方が違えば、PV 図上に描ける線は異なるということである。例えば、最初の状態と最後の状態で温度が同じになるような変化を考えてみよう。この時、「途中も、つねに温度を一定にする」という変化の仕方もあり得るし、一方で「一旦温度を上げてから、温度を下げる」という変化の仕方もあり得る。PV 図の上に表されたグラフがどのような変化に対応しているのかということを明確にイメージできるようにしておかなければならない。

5.2 気体のする仕事

さて、PV 図を導入したところで、気体のする仕事について述べておこう。

物理学 I で、「仕事」という概念を学んだ。ある物体に力 F をかけて距離 Δx だけ動かせた時、その物体に対してした仕事 W は

$$W = F\Delta x \quad (5.1)$$

と与えられる。また、摩擦などの散逸が無ければ、物体がされた仕事はその物体の運動エネルギーの変化に等しい。（力学的エネルギーの保存則）

気体は、常にその容器の表面に圧力をかけている。もし、この圧力によって気体の体積

が変化したとすると、このとき気体は外部に対して仕事をしている。今、簡単のためピストンに閉じ込められた気体を考えよう。ピストンのふたの面積を S とし、気体の圧力を P とする。ピストンのふたを人間が動かないように止めているとすると、人間は $F = PS$ の力を気体に対してかけていることになり、この状態で気体の圧力と人間の押さえる力が釣り合っている。

次に、人間が少し力を弱め、気体が少しだけ膨張したとしよう。このとき、内部の気体の立場からすると、ピストン表面に常に圧力 P をかけ続け、結果として自分自身の体積が増えたということになる。内部の気体がピストン表面全体にかける力が $F = PS$ なので、ピストンの移動距離を Δx とすれば、このとき気体がピストンに対してした仕事 δW は

$$\delta W = F\Delta x = PS\Delta x = P\Delta V \quad (5.2)$$

となる。ここで、 $\Delta V = S\Delta x$ は気体の体積の変化である。

さて、この変化をつなぎ合わせて考える。すなわち、気体が少しずつ膨張していった、最終的に気体の体積が V_1 から V_2 に変化したとする。気体が全体でした仕事 W は、この仕事を足し合わせれば良いので、

$$W = \sum P\Delta V = \int_{V_1}^{V_2} P dV \quad (5.3)$$

これを、 PV 図を用いて視覚的に表せば、 PV 図上で状態変化を表す曲線の下側の面積が、気体がした仕事に対応する。

さて、気体が膨張するときには、気体の体積は大きくなっている。これと逆のことを考えると、気体が圧縮されたときは、気体は外部から仕事をされたということになる。これは、これまでのピストンの例でいえば、ピストンを押し込まれているという操作に対応する。このとき、仕事

$$W = \int P dV \quad (5.4)$$

の符号は負になっているということに注意しよう。仕事が負ということは、気体が外部から仕事をされているということに対応する。仕事の値の正・負が、直観的にどのような操作に対応しているのかということは常に頭の中に入れておこう。また、場合によってはこの正と負の約束を逆にとることもあるので、仕事をどのように定義しているのかということとは常に意識しておかなければならない。

一口に気体の体積が V_1 から V_2 に変化したと言っても、その変化の仕方には色々な可能性があり得る。例えば、気体の圧力が一定に保たれるように体積が V_1 から V_2 に変化したということがあり得るだろう。また、別のやり方では、気体の温度が一定に保たれる

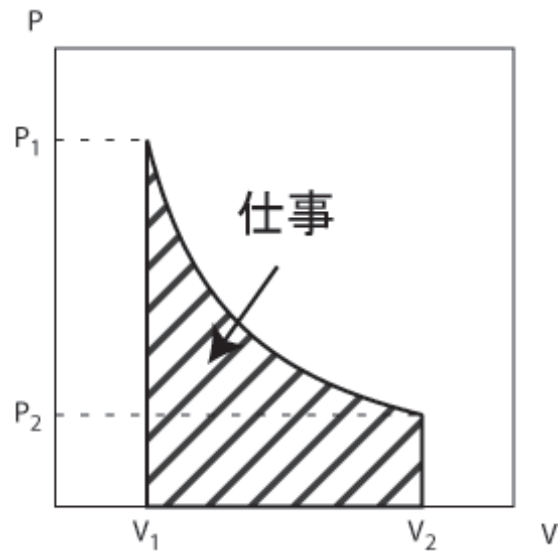


図 5.3 気体のした仕事は、PV 図上の面積に対応する

ようにしながら気体を V_1 から V_2 まで膨張させるということも可能である。それぞれの場合について、気体が外部に対してした仕事は異なる。

- 例 1 : 等圧変化

この場合、 P が一定だから、気体が外部にした仕事 W_{ib} は

$$W_{ib} = \int_{V_1}^{V_2} P dV \quad (5.5)$$

$$= P \int_{V_1}^{V_2} dV \quad (5.6)$$

$$= P(V_2 - V_1) \quad (5.7)$$

である。

- 例 2 : 理想気体の等温変化

理想気体では $PV = nRT$ であり、今の場合 n と T は一定値である。したがって、気体

がした仕事 W_{it} は

$$W_{it} = \int_{V_1}^{V_2} P dV \quad (5.8)$$

$$= \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV \quad (5.9)$$

$$= nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \quad (5.10)$$

$$= nRT \log \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \quad (5.11)$$

$$= P_2 V_2 \log \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \quad (5.12)$$

となる。

例 1 の等圧変化の場合に比べて、等温変化の方が外部にした仕事が少ないということは、 PV 図の下面積を見れば一目瞭然である。また、等圧変化の場合、一通りの操作が終わった後には、気体の温度が上昇しているということも PV 図を見れば直観的に納得が出来るだろう。

第 6 章

熱力学第一法則

質点の力学では、仕事をした（された）場合に、その粒子の運動エネルギーは下がる（上がる）ということを学んだ。熱力学的な系といっても、系を構成する粒子が存在している以上、気体が仕事をしたらこれらの粒子の平均的なエネルギーも変化しているだろう。もしも、気体が外部に対して仕事をした場合、その分構成する粒子の平均的な運動エネルギーは減少しているだろうというのは自然な考え方である。

気体を構成する粒子の平均的な運動エネルギーというのは、実は気体の温度を表している。（これは、余裕があれば気体分子運動論として扱う。）したがって、気体の温度が下がっているのではないかとこのように考えられる。

しかしこれまでの例でみたように、等温変化の場合は「温度を一定に保ったまま」外部に仕事をする事が出来た。また、等圧変化の場合では、あるいは「温度が上昇して」外部に仕事をするということが起こる。現実的な例として、風船を温めると体積が増えるという現象がある。風船自身は周囲の大気の大気圧と（ほとんど）釣り合っている状態にあるため、このような変化は等圧変化とみなせるが、体積が増えているから風船の内部の気体としては仕事を外に向かってしている。

「外部に仕事をして」かつ、「気体自身の運動エネルギーも増加する」ということが可能であるということは、エネルギーの保存則が成立していないのだろうか？実は、最初の議論では、力学的エネルギーの保存則からそのまま類推を行ったというところに失敗がある。風船を膨らませる例のところで、「風船を温めると」というように言った。この「温める」という部分がポイントである。この「温める」という操作で、実は気体を構成する粒子に対してエネルギーを与えている。つまり、温めることで気体の平均的な運動エネルギーが上昇しており、気体に対してなんらかのエネルギーを与えているということになる。その結果、気体の運動エネルギーが増えているということになる。

このように、力学的なエネルギーの保存則、つまり「運動エネルギーの変化は気体がした（された）仕事に等しい」という法則だけでは、完全に熱力学系の挙動を記述できない。実際に成り立っているエネルギーの保存則は、これに「熱エネルギー」という別の形のエネルギーを含めた形での保存則になっている。これを定式化するために、まず「気体の内部エネルギー」について説明しよう。

6.1 気体の内部エネルギー

気体は、無数の構成粒子から出来ている。気体の内部エネルギーとは、「気体の構成粒子が持っているエネルギーの総和」のことである。気体の構成粒子が持っているエネルギーとはどのようなものだろうか。まず、構成粒子は色々な方向に運動が出来るから、その運動エネルギーがある。一般には気体の構成粒子は3次元の空間を飛びまわっているわけだから、 x 方向・ y 方向・ z 方向の三方向の速度に関して運動エネルギーが考えられる。^{*1}もしも、気体の構成粒子が質点ではなく、例えば分子のように何か構造を持っているらどうだろうか。このときは、分子自身が回転するという可能性もある。分子がもし止まっても（つまり、並進の運動エネルギーがゼロだとしても）、回転運動というのは存在しても良く、その場合は回転運動のエネルギーというものが考えられる。

このように、気体の構成粒子は色々な形でエネルギーを持っている。このエネルギーを全て足し合わせた物が「気体の内部エネルギー」と呼ばれる。

このように説明すると、「気体の内部エネルギー」を知るには途方もなく大変な努力が必要であると感じるかもしれない。つまり、気体の構成粒子全ての情報を知らなければならないように思われる。しかし、「エネルギー等分配の法則」という法則が成立するということが知られている。^{*2}これは、「気体粒子の運動 1 自由度あたりの平均的なエネルギーは $k_B T/2$ で与えられる」という法則である。

運動の自由度というのは、直観的には「気体の構成粒子の運動できる可能性の数」である。ここで「運動できる可能性」というのは、「気体の構成粒子がある方向に動く」とか、「ある方向を軸として回転する」という意味である。例として、二つの原子からなる分子によって理想気体が構成されていたとしよう。例えば、空気は主に窒素と酸素からなるが、それぞれ N_2 や O_2 という分子である。このような二原子分子は、まず空間の x 軸、

^{*1} 運動エネルギーはスカラー量だから、本当はこのようにそれぞれの方向に運動エネルギーを考えるというのはあまり意味がない。三方向の速度成分を決めて初めて運動エネルギーが決まるという意味で、運動の自由度が3であるということを間隔的に表現しているつもり。

^{*2} この法則を導くには、統計力学の知識が必要になるが、物理学 I ではここまでは扱わない。

y 軸、 z 軸の三つの方向に運動することができる。それぞれの方向への運動の運動エネルギーは、例えば x 方向ならば $mv_x^2/2$ である。また、分子の方向を仮に x 軸に取れば、 y 軸と z 軸の周りに回転することができる。したがって、並進運動の自由度は 3 であり、回転運動の自由度は 2 であり、併せて運動の自由度は 5 である。そこで、二原子分子からなる気体の、粒子一つあたりの内部エネルギー u は

$$u = 5 \times \frac{1}{2} k_B T = \frac{5}{2} k_B T \quad (6.1)$$

である。気体の粒子数が N 個 ($= n$ モル) だったとすると、その系の持っている内部エネルギー U は

$$U = \frac{5}{2} N k_B T = \frac{5}{2} n R T \quad (6.2)$$

となる。また、単原子からなる理想気体の場合、運動の自由度は並進運動の自由度 3 つだけであるから、その粒子一つあたりの内部エネルギーは $(3/2)k_B T$ となる。

さて、このように書くと、内部エネルギーというのは温度だけで決まるというように思えるかもしれない。しかし、これは一般的には正しくない。ここまで、わざわざ「気体の」と断り書きを書き続けてきたのは、このような事情がある。さらに、「気体の」というのも正しくなくて、「理想気体の」というほうが正確である。内部エネルギーとは、「構成粒子の全てのエネルギーの和」であるというのは正しいが、このエネルギーには、一般的には粒子間に働く力のポテンシャルエネルギーも含まれるだろう。このような場合は、気体の内部エネルギーは系の温度だけではなく、系の体積にも依存するようになる。

通常、気体は構成粒子の大きさに比べて粒子間の距離が十分に離れている。このような場合、普通は粒子同士の間には働く力というのは非常に小さく、粒子の運動エネルギーに比べてポテンシャルエネルギーは無視できる。「内部エネルギーが体積に依存しない」というのは、このような時に初めて成立することである。しかし、逆に言えば、普通の気体を考えている限りこのことは成立していると考えて良いだろう。「(理想) 気体の内部エネルギーは温度のみに依存する」ということは、「ジュールの法則」として知られている。

6.2 熱

さて、「風船を温めると体積が増加し、気体は外に仕事をする」という現象をもう一度考えてみよう。ここで、「温めると」というのはどういうことだろうか。気体の温度というのは、粒子の持っている平均的な運動エネルギーのことである。つまり、「温めると」という操作は、「気体の構成粒子の平均的な運動エネルギーを上昇させる」という操作に

対応している。つまり、「温める」という操作は、「何らかの形で系にエネルギーを注入する」操作だと言い換えることができる。このように、「温める」という操作で系に注入するエネルギーのことを「熱」と呼ぶ。熱はエネルギーの形の一種であるので、[J]（ジュール）という単位で測定する。

6.3 熱力学第一法則

系に熱を注入した結果、風船の例でいえば、「風船が膨らんだ」という現象と、「系の温度が上昇した」という二つの現象が観測される。前者は、「系が外に対してした仕事」ということができ、後者は「系の内部エネルギーの上昇」というように言い換えることができる。

ここで、気体が入っている容器が風船ではなく、フラスコのような形状が変わらないような容器だったと考えてみよう。このとき、「系を温める」という操作をしても容器の形が変わらないから気体は外部に対して仕事をしない。その代わり、「温める」という操作でもらったエネルギーは、全て系を構成する気体の内部エネルギーに変化するだろう。

このように、一般に「系を温める＝熱を与える」ことによって、系の変化としては「外部に仕事をする」という可能性と「内部エネルギーが上昇する」という二つの可能性があり得る。しかし、どのように系が変化するかは、操作の詳細に依存する。このことを表すのが次の熱力学第一法則である：

「内部エネルギーが U_0 の系に熱 Q を与えたとき、その系の内部エネルギーが U_1 となり、また系が W だけの仕事をする。このとき

$$Q = (U_1 - U_0) + W \quad (6.3)$$

が成り立つ。」言葉で書けば、「系に熱を与えると、系の内部エネルギーが変化し、系は仕事をする。内部エネルギーの変化と系がした仕事の和は、系に与えた熱の量に等しい。」ということになる。

6.4 熱の測定

さて、ここまで「熱」という物を「何らかのエネルギーの形」として説明してきた。しかし、熱というのは実態の見えないエネルギーであり、「なんだかよくわからない」ものである。これを「測定」するには、どのようにしたら良いだろうか。

このことにヒントを与えているのが、熱力学第一法則である。つまり、系に対して適当

な操作を行うことによって、「熱を測定する」ことが出来るということを示唆している。具体的に、どのようなことをすれば「熱を測定」することが出来るだろうか。(理想) 気体の場合、系の内部エネルギーは温度にのみ依存している。そこで、「温度が一定になるように、気体を膨張したり収縮したりさせる」という操作を考えてやると、その際に必要な仕事そのまま熱量として測定できる。仕事は、例えばピストンに気体を入れて、それをどの程度の力でどのくらいの距離押し込めるかということで測定することが出来るから、「温度一定」という条件のもとでどのくらいの仕事を気体にかけて体積を変化させることが出来たかということ測定すれば、その仕事の値をそのまま熱量に読み替えることが出来る。^{*3}

6.5 熱容量と比熱

さて、これで一応「熱量」を定量化して測定するという方法が与えられる。そこで今度は、「ある適当な系に熱を与えるとどの程度温度が上昇するのか」ということを考えてみる。これは、物体の性質に依存している。日常でも、「温まりやすい」物質や、「温まりにくい」物質があるということを経験的に知っているだろう。このような、ものの「温まりやすさ」を表す量が「熱容量」や「比熱」と呼ばれる量である。ある熱量 δQ を与えたとき、温度が ΔT だけ上昇したとする時、その間には

$$\delta Q = C \Delta T \quad (6.4)$$

という関係がある。この C という量が「熱容量」と呼ばれる量で、考えている系の性質によって決まる量である。 C が大きければ同じ δQ でも温度が上がりにくいということを表しているから、 C が大きい物質は温まりにくい。左辺の δQ の単位は [J] (ジュール) であり、右辺の ΔT の単位は [K] (ケルビン) であるから、 C の単位は [J/K] である。

さて、ある系に同じ熱量を与えても、系が大きければ温まりにくく、小さければ温まりやすいというのは直観的に明らかであろう。例えば、ライター一本を使って教室の温度を

^{*3} これは、あくまでも原理的な話をしているので、熱を測定するときに必ずこうしなければならないということ言っているのではない。例えば、体積を一定に保っておいて (つまり、仕事をゼロにしておいて) 温度変化を調べるということによっても熱を測定することができる。これが、歴史的に見て「正しい」熱の測定方法であり、もともとは熱 (熱力学の概念) と仕事 (力学における概念) とは全く異なるものだと考えられていた。しかし、ジュールの実験によって、熱と仕事はともにエネルギーという広い概念に含められるべきものだということが明らかになった。「熱」は、実態が見えない分だけなかなか直観が働きにくい概念である。ここでは、「我々が測定できるものは力学的な仕事と物質の温度である」という立場に立ち、熱力学の第一法則 (= エネルギーの保存則) を通じて熱量を測定する、という立場で説明をしている。

一度上げるには、長時間ライターを燃やして多くの熱を与えてやらなければならないが、自分の手くらいの小さい範囲を温めるだけであればライター一本で少しの時間だけ温めてやるだけですぐに暖くなる。

そこで、熱容量 C は、考えている物質の性質だけでなく、物質の量（系の大きさ）にも関係している。これだと、物質の性質だけを純粹に取り出して、例えば「アルミニウムと紙の温まりやすさの違い」を議論しようとする時に不便である。そこで、この C の値を系の大きさに対応する、「系の質量」や「系の粒子数」で割り算した数値が良く用いられる。このような量を「比熱」と呼ぶ。特に、モル単位で測定した系の粒子数 $n[\text{mol}]$ で、熱容量 C を割り算した値 c のことを「モル比熱」と呼ぶ。

$$c = \frac{C}{n} \quad (6.5)$$

熱容量 C の単位が $[\text{J/K}]$ であったから、モル比熱 c の単位は $[\text{J/K}\cdot\text{mol}]$ である。

ここで、さらに注意しておくべきことがある。ある熱量 Q を与えたときの系の温度変化は、その状態変化の様子を指定しないと一意に定まらない。熱力学の第一法則である式 (6.3) をもう一度見ると：

$$Q = (U_1 - U_0) + W \quad (6.6)$$

である。気体の場合、内部エネルギーの変化がそのまま温度変化に対応しているが、このときどの程度の仕事 W をしたかということが分からないと、内部エネルギー（ひいては温度）がどの程度変化したかということが分からない。仕事の値が系の状態変化の仕方に依存するというのはすでに見てきたとおりである。

そこで、「体積が一定の場合の温度の変化」や「圧力が一定の場合の温度の変化」というように、熱容量の測定の際にちゃんと状態変化の方法を指定してやらなければならない。「体積を一定に保って系を変化させた場合のモル比熱」は「定積モル比熱」と呼ばれ、記号 c_V を用いて表す。また、「圧力を一定に保って系を変化させた場合のモル比熱」のは「定圧モル比熱」と呼ばれ、記号 c_P を用いて表す。

最後に、「熱の仕事等量」という言葉について触れておこう。以前は、熱を測定するときに $[\text{cal}]$ （カロリー）という単位が使われてきた。これはおよそ 1 グラムの水の温度を 1 度上昇させるのに必要な熱量を指す。ここで、「およそ」という言葉を用いたのは、色々な定義が使われてきたためである。これを、ジュールの単位で測定するとおよそ 4.2J となり、この値は「熱の仕事等量」と呼ばれる。

第 7 章

状態量と準静的過程

さて、ここでは「状態量」や「準静的過程」など、熱力学で用いられる概念についても一度考察しておこう。これまでも「温度 T 」や、「ピストンを押す」などの操作を断りなく用いてきたが、この章では熱力学ではどのような系を扱っているのかということをもう一度確認しておく。

7.1 状態量の定義

状態量とは、「ある系を見た際にその瞬間の様子だけを見れば決まる量」である。例えば、ある系についての温度・圧力・体積・内部エネルギーなどは状態量である。さらに、「系を二倍にした時、その量の値も二倍になる」という性質を持つ量を「示量変数」と呼び、「系を二倍にした時、その量の値は変わらない」物を「示強変数」と呼ぶ。例えば、体積や内部エネルギーは示量変数であり、温度や圧力は示強変数である。

状態量は、「その系のある瞬間の様子を見れば決まる量」であるから、状態量の変化は、その途中の変化の経路によらない。すなわち、ある状態 A から B に系が変化した時、状態量 X の変化は

$$\Delta X = X_B - X_A \quad (7.1)$$

で与えられ、その変化の仕方（等積変化と等圧変化の組み合わせなのか、等温変化なのか、等々）に関係しない。

この意味で、熱量や仕事は状態量ではない。なぜならば、これらの量は変化の仕方に依存するためである。ここでは、非状態量の変化を δ を付けて表し、状態量の変化を Δ を付けて表すことにする。熱力学第一法則は

$$\Delta U = \delta Q - \delta W \quad (7.2)$$

と表すことが出来る。熱量と仕事は状態量ではないが、その差を取ると状態量となる。また、気体の場合、気体のした（微小）仕事は $P\Delta V$ で表されたので

$$\delta W = P\Delta V \quad (7.3)$$

とあらわされる。すなわち、仕事 δW は状態量ではないが、仕事を圧力で割った $\delta W/P$ は体積の変化に対応するので、状態量になる。

7.2 熱力学的平衡状態

熱力学的平衡状態（熱平衡状態）とは、「系の熱力学的な状態に何の変化もない状態」である。この時、温度や内部エネルギーなどの状態量が一意に定まっている。適当な系を十分長い時間放置すると、その系は熱平衡状態に達するということが経験的に知られている。

温度の異なる二つの系を接触させると、二つの系の間で熱をやり取りし、最終的に同じ温度になる。最終的な状態では、二つの系の間で熱の出入りが釣り合っており、見かけ上熱の出入りが無いようになっている。この状態の時、「二つの系が熱平衡に達している」という。

ある系が熱平衡状態にある時、その温度は一意に決まっている。逆に言えば、熱平衡状態に達していない系で「温度」を定めるということは非常に難しいことである。

しかし、現実では「場所によって温度が異なる」というような言い方をすることもあるだろう。例えば、部屋の一ヶ所に火鉢を置いておくと、その周りは温度が高いが、そこから離れた場所では温度が低いというようなことがある。この時、部屋全体でみれば熱平衡状態には達していない。しかし、火鉢周囲の適当に小さな領域を見れば、その場所ではほぼ温度が一定であるとみなすことも出来るだろう。このような場合は「局所熱平衡」という。つまり、系全体では熱平衡ではないが、その中の一部を切り出してみると（近似的に）熱平衡状態になっているということである。日常、「温度分布」というようなことを言う場合、このように系が「局所熱平衡状態にある」ということを前提として議論を進めていく。局所熱平衡を議論する際、部分系の大きさは「系全体からみれば小さいが、その中に系の構成粒子がたくさん入っていて、それらの平均的な物理量を議論するには十分な大きさである」というように取らなければならない。

7.3 準静的過程

今まで、色々な「操作」という物を考えてきた。例えば、「等温的に系を変化させて、その経路を PV 図上に示す」というようなことをした。この際、実はある一つの仮定をしている。それは「操作の途中の段階で、系は常に温度や圧力などの状態量が決まっているような熱力学的平衡の状態にある」ということである。このような操作のことを「準静的変化」という。具体的には、「少し系を変化させて、熱平衡に達するまで十分に時間を待ち、さらにちょっと変化させる。この操作を繰り返していく。」ということである。すなわち、熱力学平衡がいつでも成り立つように、系を「じわじわと」変化させていくということである。

このような変化は、「可逆」である。すなわち、ある状態 A から B に系を準静的に変化させるとき、それと完全に逆の経路をたどって系を B から A の状態に戻すことが可能である。

現実には、操作が常に可逆な準静的変化で成り立っているとは限らない。例えば、ピストンを思い切り押し込むような操作を考えると、その途中では系が熱平衡状態にあるとは限らない。現実にはこのように、準静的過程以外の仮定もたくさん考えることができる。しかし、「だから熱力学は現実的な現象を取り扱うことが出来ない」というように理解するのは早計である。この時、先に導入した「状態量」という量が役に立つ。「状態量」の変化は、系がどのような経路をたどって状態が変化したかということに依存しない。これは、途中の仮定が準静的過程であってもそうでなくても同じことである。したがって、現実には起こっているような準静的でない過程を、準静的な過程に置き替えて、状態量の変化を議論するということが可能である。このことによって熱力学が非常に一般性のある理論となっている。

第 8 章

具体的な理想気体の状態変化の過程

ここでは、理想気体の具体的な状態変化について、いくつか例を挙げながら熱のやり取りや仕事の大きさについて学ぶ。気体の場合、熱力学の第一法則は

$$\Delta U = \delta Q - P\Delta V \quad (8.1)$$

と表されたことを思い出しておこう。ここに、 Δ や δ は微小変化を表す。状態量の変化については Δ を付けて表し、そうでないものの変化については δ を付けて表している。

以下、変化の前の気体の圧力、体積、温度を (P_1, V_1, T_1) 、変化の後の気体の圧力、体積、温度を (P_2, V_2, T_2) とおく。また、全ての変化は準静的に行われているとする。

8.1 定積変化

気体の体積を一定に保ちながら温度や圧力を変化させる過程を「定積変化」と呼ぶ。この時、 $V_1 = V_2$ であり、体積変化について $\Delta V = 0$ である。したがって、気体は仕事をしていない。

$$\delta W = P\Delta V = 0 \quad (8.2)$$

そこで、

$$\Delta U = \delta Q \quad (8.3)$$

であり、内部エネルギーの上昇が系に与えられた熱の量に等しい。気体のモル数を $n[\text{mol}]$ とおく。この時の温度変化を ΔT とすると

$$c_V = \frac{\delta Q}{n\Delta T} = \frac{1}{n} \frac{\Delta U}{\Delta T} \quad (8.4)$$

となる。ここに c_V は定積モル比熱である。最初の式変形は、比熱の定義である。また、同じことだが、定積モル比熱を用いて、内部エネルギー変化と温度変化の関係を表せば

$$\Delta U = nc_V \Delta T \quad (8.5)$$

となる。ここから、内部エネルギーの表式

$$U = nc_V T \quad (8.6)$$

が得られる。(絶対零度で内部エネルギーはゼロとした。)*¹

理想気体の場合、運動の自由度を f とすると

$$U = \frac{f}{2} nRT \quad (8.7)$$

と書けたから、理想気体の定積モル比熱は

$$c_V = \frac{f}{2} R \quad (8.8)$$

と書ける。

8.2 定圧変化

圧力が一定の変化を定圧変化という。このとき、 $P_1 = P_2$ である。そこで、状態方程式 $PV = nRT$ より温度と体積が比例する (シャルルの法則)。そこで、定圧モル比熱 c_P は

$$c_P = \frac{1}{n} \frac{\delta Q}{\Delta T} = \frac{1}{n} \frac{\Delta U + P\Delta V}{\Delta T} \quad (8.9)$$

と表される。今、圧力一定であるから

$$\frac{P\Delta V}{\Delta T} = \frac{nR\Delta T}{\Delta T} = nR \quad (8.10)$$

であり、また定積モル比熱の表式から

$$\Delta U = nc_V \Delta T \quad (8.11)$$

*¹ この内部エネルギーの表式は、定積過程ではなくても一般的に成り立つ。内部エネルギーは状態量だから、気体のある瞬間の状態を見れば分かる量である。そして、熱力学では何か二つ変数が分かれば全ての状態が記述できる。(例えば、温度と体積が分かれば圧力などの他の熱力学量も計算できる。) 今、温度 T と体積 V を変数に選ぶ。ジュールの法則によって、理想気体の内部エネルギーは体積に依存しないので、内部エネルギーは温度のみの関数である。従って、内部エネルギーを温度で表した $U = nc_V T$ という式が一般に内部エネルギーを表す式となっている。

である。ゆえに

$$c_P = \frac{1}{n} (nc_V + nR) = c_V + R \quad (8.12)$$

である。ここで導かれた定積モル比熱と定圧モル比熱の関係

$$c_P = c_V + R \quad (8.13)$$

をマイヤーの関係式という。

理想気体の場合、定圧モル比熱は

$$c_P = \frac{f+2}{2} R \quad (8.14)$$

と表される。

また、この過程では気体が膨張・収縮しているから、気体は外部に対して仕事をしている。仕事の大きさは

$$W = \int \delta W = \int_{V_1}^{V_2} P dV = P(V_2 - V_1) \quad (8.15)$$

である。

定圧モル比熱は定積モル比熱に比べて大きい。このことは理想気体に限らず一般的に成り立つ性質である。このことは、直観的には以下のように理解できる。定積変化の場合、気体は仕事をしないから、気体に与えた熱は全て気体の内部エネルギーの変化に利用される。一方、定圧変化の場合は気体に与えた熱は、一部が仕事 W に利用され、残りの部分が内部エネルギーの上昇に使われる。したがって、同じ熱量を与えても、気体の内部エネルギーの上昇（すなわち温度の上昇）に利用できるエネルギーは定圧変化の場合の方が少ない。したがって、定圧変化の方が定積変化に比べて内部エネルギーの上昇が少なく、温度の上昇も少ない。

8.3 等温変化

温度 T を一定に保つような変化を等温変化という。この時、状態方程式 $PV = nRT$ を考えると、気体の圧力と体積が反比例する（ボイルの法則）。

この時、気体がした仕事は

$$W = \int \delta W \quad (8.16)$$

$$= \int_{V_1}^{V_2} P dV \quad (8.17)$$

$$= \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV \quad (8.18)$$

$$= nRT \log \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \quad (8.19)$$

となる。

理想気体の場合、内部エネルギーは温度にしか依存していないから、内部エネルギーの変化はゼロである

$$\Delta U = 0 \quad (8.20)$$

ゆえに、熱力学第一法則 $\Delta U = \delta Q - P\Delta V$ を考えると、与えた熱は全て仕事に利用されているということになる。つまり、この過程で気体に与えられた熱量は気体がした仕事に等しく

$$Q = W = nRT \log \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \quad (8.21)$$

である。

8.4 断熱変化

断熱変化とは、系に熱の出入りが無いような変化のことである。例えば、系が発泡スチロールにすっぽり包まれているような状態を想像すれば良い。

断熱変化では、系に熱の出入りが無いから $\delta Q = 0$ である。この時、内部エネルギーと体積の微小変化に対し、熱力学第一法則より

$$\Delta U = -P\Delta V \quad (8.22)$$

の関係がある。

今、定積モル比熱の定義によって

$$\Delta U = nc_V \Delta T \quad (8.23)$$

であり、状態方程式によって

$$P = \frac{nRT}{V} \quad (8.24)$$

であるから

$$nc_V \Delta T = -\frac{nRT}{V} \Delta V \quad (8.25)$$

となり、これを書き替えれば

$$c_V \frac{\Delta T}{T} = -R \frac{\Delta V}{V} \quad (8.26)$$

となる。これを、変化全体について積分する。理想気体では、定積モル比熱は温度に依存しないので

$$c_V \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = -R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \quad (8.27)$$

となる。この両辺を積分すれば

$$c_V \log \left(\frac{T_2}{T_1} \right) = -R \log \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \quad (8.28)$$

となるので

$$c_V \log \left(\frac{T_2}{T_1} \right) = R \log \left(\frac{V_1}{V_2} \right) \quad (8.29)$$

である。ここで、マイヤーの関係式

$$R = c_p - c_V \quad (8.30)$$

を用いると

$$\log \left(\frac{T_2}{T_1} \right) = (\gamma - 1) \log \left(\frac{V_1}{V_2} \right) \quad (8.31)$$

となる。ここに

$$\gamma \equiv \frac{c_p}{c_V} = \frac{f+2}{f} \quad (8.32)$$

は比熱比と呼ばれ、定積モル比熱と定圧モル比熱の比を表す。最後の等式に現れる f は構成粒子の運動の自由度である。比熱比を用い、温度と体積の関係を書き直すと

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \quad (8.33)$$

となる。状態方程式 $PV = nRT$ を組み合わせると

$$\frac{T_1^\gamma}{P_1^{\gamma-1}} = \frac{T_2^\gamma}{P_2^{\gamma-1}} \quad (8.34)$$

あるいは

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma \quad (8.35)$$

となる。結局、断熱変化について、次の関係が成立する

$$PV^\gamma = \text{const} \quad (8.36)$$

$$\frac{T^\gamma}{P^{\gamma-1}} = \text{const} \quad (8.37)$$

$$TV^{\gamma-1} = \text{const} \quad (8.38)$$

特に、 $PV^\gamma = \text{const}$ の関係はポアッソンの法則と呼ばれる。この法則を PV 図上で表すと、断熱膨張をした場合、気体の温度が下がるということが分かる。

最後に、断熱変化の場合の仕事を求めよう。断熱変化では $PV^\gamma = P_1V_1^\gamma = \text{const}$ であるので

$$W = \int_{V_1}^{V_2} PdV \quad (8.39)$$

$$= P_1V_1^\gamma \int_{V_1}^{V_2} V^{-\gamma} dV \quad (8.40)$$

$$= P_1V_1^\gamma \frac{1}{1-\gamma} \left(V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma} \right) \quad (8.41)$$

$$= \frac{1}{1-\gamma} \left(P_1V_2 \frac{V_1^\gamma}{V_2^\gamma} - P_1V_1 \right) \quad (8.42)$$

さらに、 $P_1V_1^\gamma = P_2V_2^\gamma$ を用いると

$$W = \frac{1}{1-\gamma} (P_2V_2 - P_1V_1) \quad (8.43)$$

となる。さらに、 $\gamma = c_P/c_V$ であることと、状態方程式を用いれば

$$W = -\frac{c_V}{c_P - c_V} (nRT_2 - nRT_1) \quad (8.44)$$

となる。 $c_P - c_V = R$ を用いると

$$W = -nc_V(T_2 - T_1) \quad (8.45)$$

と求められる。ここで、定積モル比熱の定義式

$$\Delta U = nc_V \Delta T \quad (8.46)$$

を思い出すと

$$W = -(U_2 - U_1) \quad (8.47)$$

となっていることがわかる。この結果は、熱力学の第一法則を考えれば当然の結果である。断熱変化では熱の出入りがないので、気体がした仕事は、気体の内部エネルギーの減

少分に等しい。すなわち、気体は自分自身の内部エネルギーを使って外に仕事をしている
ということである。

第 9 章

熱サイクル

9.1 熱機関と効率

熱力学の一つの実用上の応用の方向性として、熱サイクルの基礎的な理論的枠組みを提供するということがある。

熱機関とは熱力学的な系に対し適当な状態変化を行い、最終的に初期の状態に戻るような機械のことを表す。この過程で、系は吸熱・排熱を行い、一部仕事を行う。

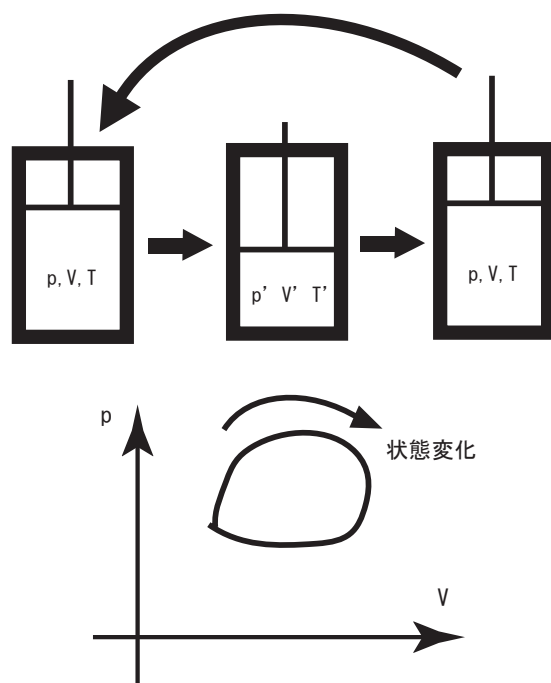


図 9.1 熱サイクルの概念図

熱機関の性質を考える上で重要なのは、どの程度の熱を与えて、そのうちどの程度を仕事に転化することができたかということである。このことを表す指標を熱機関の「効率」といい、文字 η で表す。熱機関の効率は

$$\eta = \frac{W}{Q_{\text{in}}} \quad (9.1)$$

で定義される。ここに、 Q_{in} はサイクルの間に熱機関に与えた熱量を表し、 W はサイクルの間、気体が正味でした仕事を表す。サイクルの中で気体は仕事をしたりされたりしているが、それらの仕事を（符号を含めて）全て足し合わせたものが「正味の仕事」である。効率 η は、まさに「与えた熱に対する仕事の割合」を表す量である。

熱サイクルでは、初めの状態と終わりの状態は全く同じ状態になっている。気体の内部エネルギーは状態量だから、始めの状態と終わりの状態で変化はない。したがって、熱力学の第一法則により

$$Q = W \quad (9.2)$$

が成立している。ここで、 Q は気体に「正味で」与えた熱量で、 W は気体がした「正味の」仕事である。

Q と Q_{in} とは異なるということに注意して置こう。 Q は正味の熱量だから、気体に与えた熱と気体が捨てた熱を全て（符号付きで）足し合わせたものである。一方で、 Q_{in} は、気体に与えた分の熱量のみを数えている。気体が外部に捨てた熱量を Q_{out} と書くと、

$$Q = Q_{\text{in}} - Q_{\text{out}} \quad (9.3)$$

である。ここで、 Q_{out} は、気体が熱を捨てる方向を正に取った。（この Q_{out} は、今までの符号の約束と異なることに注意。）

熱力学の第一法則より

$$W = Q_{\text{in}} - Q_{\text{out}} \quad (9.4)$$

であるので、熱機関の効率は

$$\eta = \frac{W}{Q_{\text{in}}} = 1 - \frac{Q_{\text{out}}}{Q_{\text{in}}} \quad (9.5)$$

と書ける。

9.2 カルノーサイクル

理論的に重要な熱サイクルとして、カルノーサイクルがある。カルノーサイクルは、図 9.2 に示すサイクルで、断熱変化と等温変化から成っており、温度 T_H と T_L の二種類の熱浴（ $T_H > T_L$ ）から成る熱サイクルである。

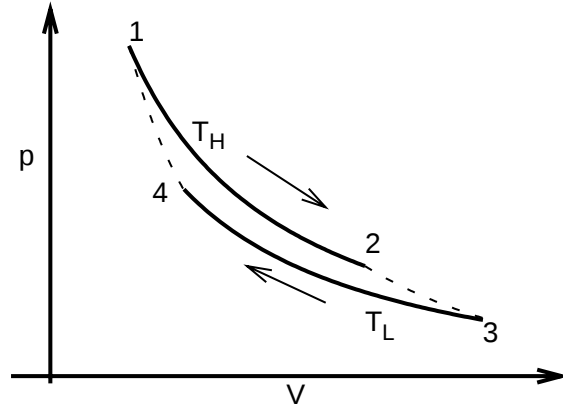


図 9.2 カルノーサイクル。実線部分が等温過程、波線部分が断熱過程である。

理想気体のカルノーサイクルの効率を求めよう。サイクルを PV 図上に表すと図 9.2 のようになる。断熱変化では熱の出入りがないので、熱の出入りがあるのは等温過程の部分である。理想気体の等温変化では、内部エネルギーは変化しないので、熱力学第一法則より

$$\delta Q = PdV \quad (9.6)$$

となる。過程 $1 \rightarrow 2$ では気体に熱を与えているので

$$Q_{\text{in}} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT_H}{V} dV = nRT_H \log \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \quad (9.7)$$

となる。また、過程 $3 \rightarrow 4$ では気体が熱を放出しているので

$$Q_{\text{out}} = nRT_L \log \left(\frac{V_3}{V_4} \right) \quad (9.8)$$

となる。したがって、効率は

$$\eta = 1 - \frac{Q_{\text{out}}}{Q_{\text{in}}} = 1 - \frac{T_L \log(V_3/V_4)}{T_H \log(V_2/V_1)} \quad (9.9)$$

となる。今、 $2 \rightarrow 3$ と $4 \rightarrow 1$ は断熱変化だから

$$T_H V_2^{\gamma-1} = T_L V_3^{\gamma-1} \quad (9.10)$$

$$T_H V_1^{\gamma-1} = T_L V_4^{\gamma-1} \quad (9.11)$$

が成立している。したがって、両辺を割り算すれば

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{V_4}{V_3} \quad (9.12)$$

となるから、最終的に効率

$$\eta = 1 - \frac{T_L}{T_H} \quad (9.13)$$

と表される。ここから、 $\eta < 1$ が成立していることがわかる。

第 10 章

熱力学第二法則

熱力学第一法則は、(熱エネルギーまで含めた意味での) エネルギー保存則であった。これに対し、ここで説明する熱力学第二法則は、系の変化の仕方を規定する法則である。

質点の力学では、ある運動が可能であると、それを時間的に「巻き戻した」ような運動も可能であった。この意味で、質点の力学で記述される運動は常に「可逆」である。ところが、熱力学で扱う系では、「可逆」な動きが可能な変化は限られた場合でしかない。これは、熱力学の系を構成する粒子たちの運動は普通の力学に支配されていると考えると、極めて不思議なことのようには思えるかもしれない。このことは、質点の力学をもとにして熱力学的な系を構築する上で、「平均操作」を行うということに関係しており、非常に深い問題である。

ここではまず、熱力学第二法則について説明したのち、最後にこの可逆性の問題に戻って来ることにしよう。ただし、この問題に対してあまり深入りはしないということを断わっておく。

10.1 熱機関の効率と熱力学第二法則

前章でカルノーサイクルの効率を調べ、その値は 1 より小さいということを見た。実は、このことはカルノーサイクルに限らず一般的に成立する。これが熱力学第二法則である。

- 熱機関の効率は 1 よりも真に小さい。すなわち $\eta < 1$ である。

熱機関の効率とは、熱機関に与えた熱量と、熱機関がした正味の仕事の比であった。つまりこの法則は、「与えた熱を全て仕事に転換するような熱機関は存在しない」というこ

とを言っている。

効率が $\eta = 1$ となるような熱機関のことを第二種永久機関という。また、 $\eta > 1$ となるような熱機関のことを第一種永久機関という。一般に、熱サイクルについて熱力学第一法則 (=エネルギー保存則) を書くと

$$W = Q_{\text{in}} - Q_{\text{out}} \quad (10.1)$$

となる^{*1}から、

$$\eta = \frac{W}{Q_{\text{in}}} = 1 - \frac{Q_{\text{out}}}{Q_{\text{in}}} \quad (10.2)$$

となる。そこで、右辺は必ず 1 以下であるから、第一種永久機関はエネルギー保存則を破っている。しかし、排熱が無く ($Q_{\text{out}} = 0$)、熱を全て仕事に変換するような第二種永久機関は、エネルギー保存には反していない。しかし、このような熱機関の存在を否定するのが熱力学第二法則である。熱力学第二法則は、何か別の原理をもとに論理的に証明されるような類のものではない。世の中のあらゆる現象が熱力学第二法則と矛盾していないという意味で、この法則は成立している。

10.2 クラウジウスの表現とトムソンの表現

さて、熱力学第二法則には様々な表現の方法がある。

- クラウジウスの表現：低温の熱源から高温の熱源に熱を移し、それ以外に何の変化も残さない過程は不可能である。
- トムソンの表現：仕事全て熱に変わり、それ以外に何の変化もないならば、その過程は不可逆である

これらの表現が、 $\eta < 1$ と同等であるということを見ていこう。この際、カルノーサイクルを用いた巧妙な思考実験が用いられる。

$\eta < 1$ とクラウジウスの原理の同等性

「 $\eta < 1$ ならばクラウジウスの原理が成り立つ」を示すために、「クラウジウスの原理が成り立たないならば $\eta \geq 1$ となる熱機関を構成できる」ことを示す。

クラウジウスの原理が成立しないのであれば、低温熱源から高温熱源に熱を移し、それ以外に何の変化も残さないような過程が可能である。そこで、この過程をカルノーサイ

^{*1} 内部エネルギーの変化は、サイクルなのでゼロ

クルと組み合わせて使い、カルノーサイクルの低温熱源に捨てた熱量を、そのまま高温熱源に戻すようにすることができる。カルノーサイクルが高温熱源から吸収した熱量を Q_{in} とし、低温熱源に捨てた熱量を Q_{out} とする。この時、カルノーサイクルのする仕事は $W = Q_{\text{out}} - Q_{\text{in}}$ である。この過程全体を考えてみると、低温熱源に流れ込んだ熱量は $Q_{\text{out}} - Q_{\text{out}} = 0$ であり、高温熱源から流れ出した熱量は $Q_{\text{in}} - Q_{\text{out}}$ である。したがって、装置全体でみるとこれは $\eta = 1$ となる第二種永久機関になっている。

この逆は「クラウジウスの原理が成り立つならば $\eta < 1$ 」である。これを示すために「 $\eta \geq 1$ となる熱機関が存在すれば、低温から高温の熱源に熱を移し、それ以外に何の変化も残さない過程を構成することができる」ことを示す。

まず、適当な高温熱源と低温熱源の間でカルノーサイクルを逆向きに走らせると、この機関は外から仕事 W をもらって低温熱源から q_{in} の熱をもらい、高温熱源に q_{out} の熱を渡す。熱力学の第一法則により、 $W = q_{\text{out}} - q_{\text{in}}$ である。今、 $\eta = 1$ の熱機関が存在することが仮定されているから、高温熱源から $Q = q_{\text{out}} - q_{\text{in}}$ だけの熱をもらって、それを全て仕事に転化させる熱機関が存在する。この熱機関を用いて、逆カルノーサイクルに仕事 $W = Q$ を供給すると、高温熱源に流れ込むトータルの熱量は $q_{\text{out}} - Q = q_{\text{out}} - (q_{\text{out}} - q_{\text{in}}) = q_{\text{in}}$ である。したがって、この装置全体を見れば、外界に何の変化も与えることなく、低温熱源から高温熱源に熱 q_{in} が移動していることになる。

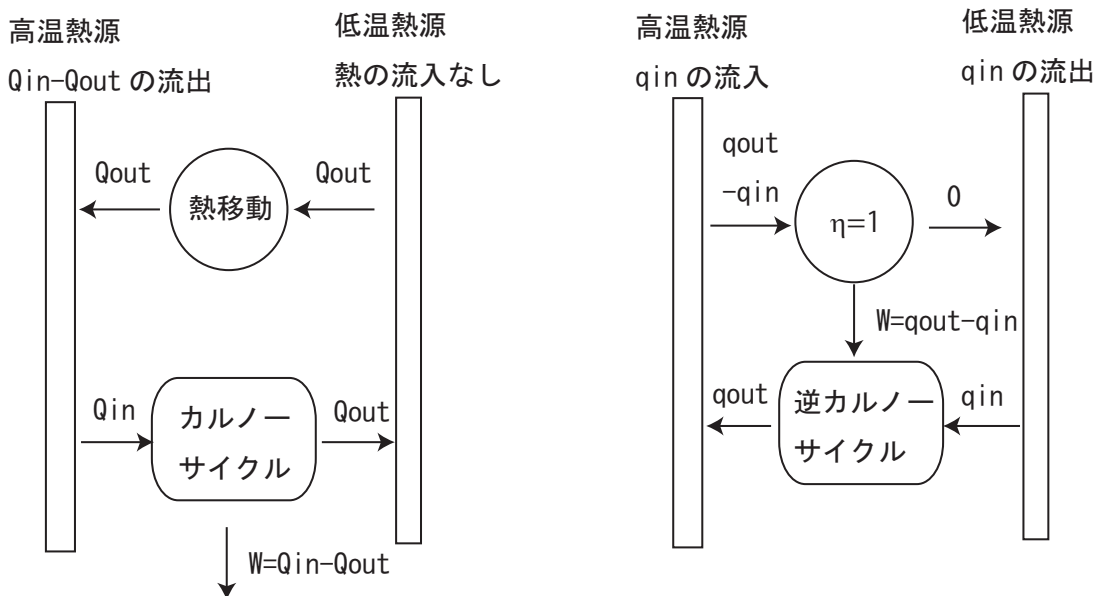


図 10.1 左： $\eta = 1$ の熱機関の構成。右：低温熱源からの熱の移動。

$\eta < 1$ とトムソンの原理の同等性

まず、「 $\eta < 1$ が正しいならばトムソンの原理は正しい」は簡単である。 η の定義によって、 $W/Q_{\text{in}} < 1$ だから、熱機関のした仕事は必ずその熱機関に与えた熱量よりも小さい。したがって、与えた熱を全て仕事に変換し、それ以外に何の変化もないようにすることは不可能である。与えた仕事を全て熱に変換するような過程は存在する（たとえば、ジュールの仕事等量の実験のように摩擦熱を用いる過程）が、その逆の過程は不可能である。

「トムソンの原理が正しいならば、 $\eta < 1$ である」を示すために、再び「 $\eta \geq 1$ となる熱機関が存在するならば、仕事を全て熱に変える過程は可逆である」ことを示そう。もし、 $\eta = 1$ となる熱機関が存在したとする。今、ある過程によって仕事が全て熱に変換されたとすると、 $\eta = 1$ の熱機関を用いて、この熱をこ再び全て仕事に戻すことができる。この過程を組み合わせて考えると、最終的に熱のやり取りも仕事のやり取りも起こっていない。したがって、 $\eta = 1$ の熱機関を用いて熱を全て仕事に変える過程は、仕事を全て熱に変える過程の逆過程を与える。^{*2}

10.3 不可逆過程の例：ジュール・トムソン膨張

さて、ここで不可逆過程の例を一つ挙げよう。これは、課題で以前に調べたジュール・トムソン過程である。まずは、ジュール・トムソン過程がどのような過程だったかということを確認しておこう。

ジュール・トムソン過程は、次のような過程である。気体分子を通す多孔質の壁で仕切られた二つの部屋を持つピストンが、断熱壁に囲まれている。この左側の部屋に入っている体積 V_1 の気体に、圧力 P_1 をかけ、右側の部屋に気体を移動させる。この時、右側の部屋のピストンには常に圧力 $P_2 (< P_1)$ がかけられているものとする。最終的に、気体は右側の部屋に移り、体積が V_2 になった。

この時、左側の部屋の気体がされた仕事は $P_1 V_1$ であり、右側の気体が外部に対してした仕事は明らかに $P_2 V_2$ である。系は断熱壁で囲まれているので、この系に対する熱の出入りはない。したがって、気体が左側の部屋で持っている内部エネルギーを U_1 とし、右側の部屋で持っている内部エネルギーを U_2 とすると、熱力学第一法則により

$$U_2 - U_1 = P_1 V_1 - P_2 V_2 \quad (10.3)$$

^{*2} 以前、 PV 図上で逆向きに進めることを「可逆」と書いたが、これはより正確には「逆行可能」（完全に同じ経路をたどって元に戻る）という過程であり、可逆過程の一部である。「可逆」とは、「何らかの方法を用いて、外界への影響を含めて完全に元の状態に戻せる」事をいう。

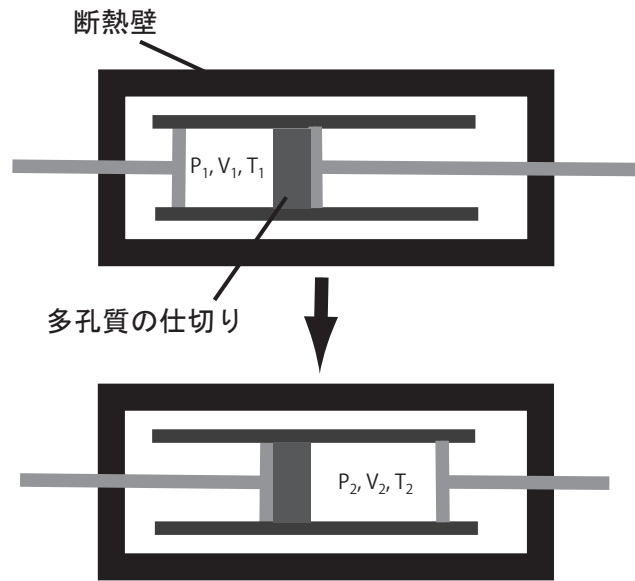


図 10.2 ジュール・トムソン過程の概略図。

となる。これを書き替えると

$$U_1 + P_1 V_1 = U_2 + P_2 V_2 \quad (10.4)$$

となる。気体分子一個当たりの内部自由度が f であるような理想気体の場合、内部エネルギーは $U = (f/2)nRT$ で与えられ、また状態方程式より $PV = nRT$ だから

$$\left(\frac{f}{2} + 1\right) nRT_1 = \left(\frac{f}{2} + 1\right) nRT_2 \quad (10.5)$$

となる。ゆえに、気体の温度について

$$T_1 = T_2 \quad (10.6)$$

となるので、この過程で気体の温度は変化しない。また、ここから

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 \quad (10.7)$$

となることが結論付けられるので、系にされた仕事と系がした仕事は等しく、全体として正味の仕事をしていないということになる。

この過程が可逆ではないことを示そう。もしもこの過程が可逆であるとすれば、系を可逆な等温膨張をさせた後、系に対して「ジュール・トムソン圧縮」を行うことにより、系を元の状態に戻すことができる。つまり、可逆な等温膨張と「ジュール・トムソン

圧縮」を組み合わせた熱機関を構成することができる。可逆な等温膨張では、与えた熱は全て仕事に利用されるから、この熱機関の効率は $\eta = 1$ であるが、そのような熱機関の存在は熱力学第二法則によって否定される。したがって、ジュール・トムソン過程の逆過程である「ジュール・トムソン圧縮」を行うことはできない。

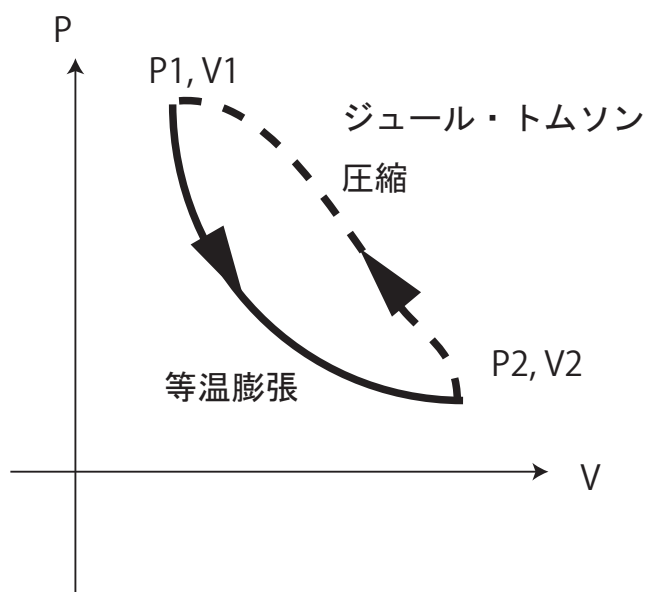


図 10.3 「ジュール・トムソン圧縮」を用いた $\eta = 1$ の熱機関。

第 11 章

エントロピー

熱力学第二法則の最後で、ジュール・トムソン過程が不可逆であることを説明した。その際に用いた論法は、ジュール・トムソン過程を用いた $\eta = 1$ の熱機関を実際に構成することによっていた。

一般の状態変化を記述する際、その過程が不可逆かどうかを議論するのに、いちいち熱機関の構成を行うのは面倒である。そこで、変化の可逆性の指標になるような状態量が定義できると良い。このような性質を持つ状態量が、エントロピーと呼ばれるものである。

まずは、エントロピーを導入するための準備段階として、カルノーの定理とクラウジウスの不等式について説明する。

11.1 カルノーの定理とクラウジウスの不等式

カルノーの定理とは、「可逆機関の熱効率¹は最大効率である」という定理である：

- 必ずしも可逆とは限らない、任意の熱機関の効率 η は、可逆機関の熱効率よりも小さい。すなわち

$$\eta \leq \eta_{\text{可逆}} \quad (11.1)$$

が成立する。

この定理の証明の概略を示すために、(少し限定した場合のように思えるが) 温度 T_H と $T_L (< T_H)$ の二つの熱源の間で動くような熱機関を考えよう。一般の熱機関 (効率 η) が、熱源 T_H から q_{in} の熱をもらって仕事 W を行い、熱源 T_L に q_{out} だけの熱を捨てるとする。また、二つの熱源の間で動く可逆な熱機関はカルノーサイクルである。そこで、適当な熱機関が外部にした仕事 W を用いてカルノーサイクルを逆回転させ、低温熱源か

ら Q_{out} の熱をくみ上げ、高温熱源に Q_{in} の熱を捨てるようにする。

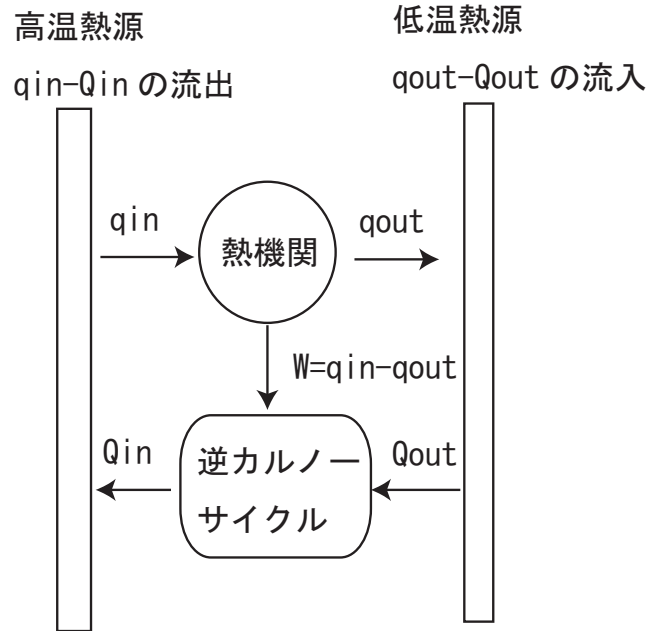


図 11.1 カルノーの定理の証明概略。

適当な熱機関と逆カルノーサイクルを組み合わせた装置全体を一つの熱機関とみなすと、これは外部に仕事をせず、二つの熱源の間で熱のやり取りをしているだけということになる。熱力学第一法則（エネルギー保存）を考えると

$$q_{in} - Q_{in} = q_{out} - Q_{out} \quad (11.2)$$

である。熱力学第二法則のクラウジウスの表現を思い出すと、低温熱源から高温熱源に熱が流れるという過程は許されない。したがって、

$$q_{in} - Q_{in} = q_{out} - Q_{out} \geq 0 \quad (11.3)$$

である。

熱機関の効率は

$$\eta = 1 - \frac{q_{out}}{q_{in}} \quad (11.4)$$

であり、またカルノーサイクルの効率は

$$\eta_{可逆} = 1 - \frac{Q_{out}}{Q_{in}} \quad (11.5)$$

と書ける。そこで、エネルギー保存の式を用いると

$$\eta = 1 - \frac{q_{\text{out}}}{q_{\text{in}}} = \frac{Q_{\text{in}} - Q_{\text{out}}}{Q_{\text{in}}} \quad (11.6)$$

となる。ところが、熱力学第二法則より

$$q_{\text{in}} \geq Q_{\text{in}} \quad (11.7)$$

であるから

$$\eta = \frac{Q_{\text{in}} - Q_{\text{out}}}{q_{\text{in}}} \leq \frac{Q_{\text{in}} - Q_{\text{out}}}{Q_{\text{in}}} = \eta_{\text{可逆}} \quad (11.8)$$

となり、結局

$$\eta \leq \eta_{\text{可逆}} \quad (11.9)$$

であることが示された。等号は可逆機関の時に成立することは自明であろう。

カルノーサイクルの効率は

$$\eta_{\text{可逆}} = 1 - \frac{T_L}{T_H} \quad (11.10)$$

であるので、カルノーの定理より

$$1 - \frac{q_{\text{out}}}{q_{\text{in}}} \leq 1 - \frac{T_L}{T_H} \quad (11.11)$$

である。これを書き直すと

$$\frac{q_{\text{in}}}{T_H} + \frac{-q_{\text{out}}}{T_L} \leq 0 \quad (11.12)$$

と書くことができる。ここで、左辺の第二項は「低温熱源に q_{out} の熱が流入している」という意味だが、符号に注意すると「熱機関が、低温熱源から $-q_{\text{out}}$ の熱をもらった」と読むことができる。つまり、この不等式は、「それぞれの熱源からもらった熱量を、その熱源の温度で割った値を全て足し上げると、その値は必ず負またはゼロになる」と読むことができる。ここで、ゼロになるのは可逆機関の場合である。これを多数のサイクルに一般化したものがクラウジウスの不等式である：

- クラウジウスの不等式：任意のサイクルが温度 T_k の時に Q_k だけの熱量を熱源から吸収した時、サイクル全体では

$$\sum_k \frac{Q_k}{T_k} \leq 0 \quad (11.13)$$

が成立する。ここに、等号は可逆変化の時に成立する。

- 変化が連続的な場合は、連続的な変化を微小な変化に分割して考える。この時、系の温度が T_k であった時に系に与えられた熱量を δQ_k とおくと

$$\sum_k \frac{\delta Q_k}{T_k} \leq 0 \quad (11.14)$$

と書ける。

11.2 エントロピー

以上でエントロピーを導入するための準備が整った。まず、エントロピーの定義を述べる。

- 系がある状態 A から B に可逆な変化をしたとする。A の状態におけるエントロピーを S_A 、B の状態におけるエントロピーを S_B とする時、その変化量は

$$S_B - S_A = \sum \frac{\delta Q}{T} \quad (11.15)$$

で与えられる。ここに、 δQ は温度 T の時に系に与えられた熱量を表す。

つまり、「エントロピー」（より正確にはエントロピーの変化）とは、系が状態変化する際に受け取る熱量を温度で割ったものを、状態変化の間で全て足し上げたものである。

さて、この定義は「良い」定義になっているのだろうか。特に問題になるのは、エントロピーは、系に与えられた熱量という状態変化のさせ方に依存する量を用いて定義されている点である。しかし、以下に示すように、エントロピーは状態量であり、その変化量は状態変化のさせ方に依存せず、始状態と終状態のみで決まるということが分かる。

以下、エントロピーが状態量であることを示そう。

まず、適当な二つの状態 A と B について、もしこの二つの状態をつなぐような状態変化が可能であるならば、この二つを結ぶ、何らかの「可逆な」変化が可能であるということを仮定する。これは厳密には証明できないが、直観的には PV 図上の二点間を結ぶような何らかの状態変化が可能であるということを言っており、仮定として妥当なものであると考えられる。

このように仮定すれば、エントロピー変化は一般に可逆とは限らないどのような状態変化についても定義することができる。つまり、ある状態変化に対し、それに代わるような可逆変化を用いてエントロピー変化を求めれば良い。

この仮定のため、エントロピーが状態量であることを示すためには可逆変化のみを考えておけば良いということになる。そこで、状態 A から B にうつる可逆な二つの過程 1 と 2 があったとする。この時、過程 2 を逆転させ

$$A \rightarrow \text{可逆過程 1} \rightarrow B \rightarrow \text{可逆過程 2 の逆過程} \rightarrow A \quad (11.16)$$

というサイクルを考えると、このサイクルは可逆なサイクルであるので

$$\sum_{k=1,2} \frac{\delta Q_k}{T_k} = \frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{-\delta Q_2}{T_2} = 0 \quad (11.17)$$

が成立する（可逆サイクルなので、クラウジウスの不等式において等号が成立する）。ここに、過程 2 の逆過程と順過程では、もらった熱量は互いに逆符号の関係にあるので、右辺の第二項はマイナス符号が付いている。ここから、

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} \quad (11.18)$$

となることが言え、可逆変化の経路によらず、エントロピー変化は始状態と終状態のみで決まるということが分かった。

さて、不可逆過程の場合のエントロピーの変化はどのようになるだろうか。結論から言うと

$$S_B - S_A = \sum_{k, \text{可逆}} \frac{Q_k}{T_k} > \sum_{k, \text{不可逆}} \frac{Q_k}{T_k} \quad (11.19)$$

となる。このことを示すために、やはり

$$A \rightarrow \text{不可逆過程 1} \rightarrow B \rightarrow \text{可逆過程 2 の逆過程} \rightarrow A \quad (11.20)$$

というような状態変化を考えてみよう。このサイクルは不可逆なので、クラウジウスの不等式を用いると

$$\left. \frac{Q_1}{T_1} \right|_{\text{過程 1}} + \left. \frac{-Q_2}{T_2} \right|_{\text{過程 2}} < 0 \quad (11.21)$$

よって

$$\left. \frac{Q_1}{T_1} \right|_{\text{過程 1}} < \left. \frac{Q_2}{T_2} \right|_{\text{過程 2}} = S_B - S_A \quad (11.22)$$

となる。つまり、不可逆過程の場合のエントロピー変化は

$$S_B - S_A > \sum_{\text{不可逆}} \frac{\delta Q}{T} \quad (11.23)$$

という性質を持っているということが分かる。

さて、もしも状態 A から B への変化が断熱的（熱の出入りなし）だったとすると、 $\delta Q = 0$ だから、熱力学第二法則の新たな表現方法として

- 熱的に孤立した系のエントロピーは増大する

ということもできる。

11.3 不可逆過程におけるエントロピー変化の例

11.3.1 熱伝導現象

温度の異なる二つの物体を接触させると、高温の物体から低温の物体に熱が移動し、やがて二つの物体の温度は等しくなる。（熱平衡に達する。）

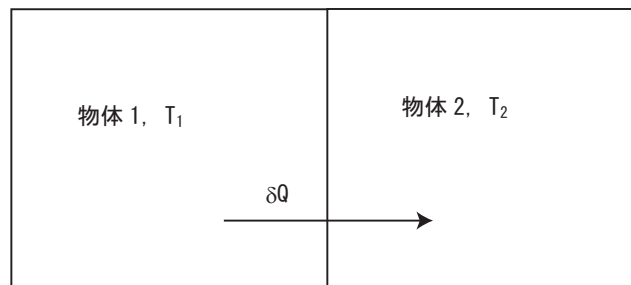


図 11.2 熱の移動。

この現象を、エントロピー変化という観点から考えてみよう。温度 T_1 の物体 1 と温度 T_2 の物体 2 が接触しているとする。二つの物体間では、物質の移動などは存在しないが、熱の移動だけはある。物体 1 と物体 2 の間である瞬間にやり取りしている熱量を δQ とおく。仮に、物体 1 から δQ だけの熱量が流れ出して、物体 2 に δQ だけの熱量が流れ込んだとしよう。物体 1 には、 $-\delta Q$ だけの熱量が流れ込んだとみなすことが出来るので、物体 1 のエントロピー変化は

$$\Delta S_1 = -\frac{\delta Q}{T_1} \quad (11.24)$$

となり、物体 2 のエントロピー変化は

$$\Delta S_2 = \frac{\delta Q}{T_2} \quad (11.25)$$

となる。したがって、系全体を合わせて考えると、そのエントロピー変化は

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \delta Q \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (11.26)$$

となる。二つ合わせた系としては熱的に孤立しているので、熱力学第二法則より

$$\Delta S = \delta Q \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \geq 0 \quad (11.27)$$

となる。この符号の意味を考えると、 $T_1 > T_2$ かつ $\delta Q > 0$ の時は、物体 1 から物体 2 に向かって熱が流れていることを示しており、 $T_1 < T_2$ かつ $\delta Q < 0$ のときは、物体 2 から物体 1 に向かって熱が流れているといえることができる。いずれにしても、温度の高い方から低い方へ熱が流れているといえることができる。

11.3.2 理想気体のジュール・トムソン過程

さて、再び理想気体のジュール・トムソン過程の問題に戻ってこよう。これまで、この過程で

- 内部エネルギーの変化がないこと。特に理想気体の場合、気体の温度変化がないこと
- この過程は不可逆な過程であること

の二点を見た。ここでは、気体のエントロピーが実際に増大していることを確認し、この過程が不可逆であることを確認しよう。

エントロピーは状態量であるから、気体の最初の状態、つまり気体が左の部屋にある状態と最後の状態、つまり気体が右の部屋にある状態の二つの状態でのエントロピーの差が分かれば良い。そこで、この過程と同様の变化を引き起こす、PV 図上での等温変化を用いてエントロピーの増分を計算する。

エントロピーの変化は

$$\Delta S = \frac{\delta Q}{T} \quad (11.28)$$

で与えられる。理想気体の気体の等温変化では、内部エネルギーは変化しないので、熱力学第一法則より

$$\delta Q = P \Delta V \quad (11.29)$$

と与えられる。よって、エントロピーの変化は

$$\Delta S = \frac{P}{T} \Delta V \quad (11.30)$$

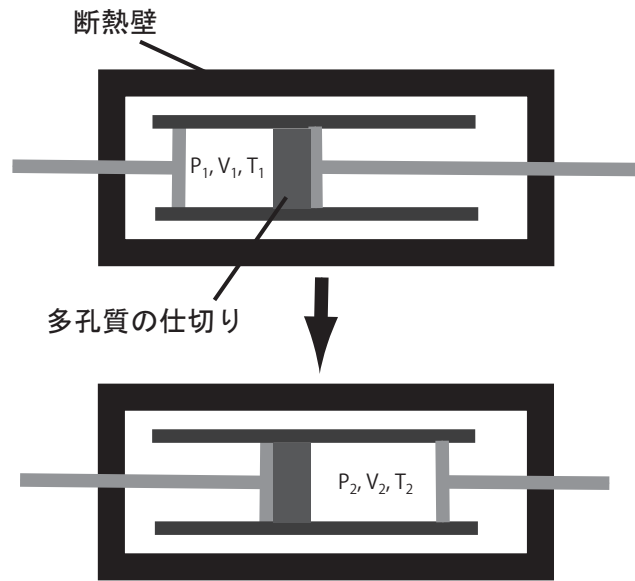


図 11.3 ジュール・トムソン過程の概略図（再掲）。

と与えられる。理想気体の状態方程式 $PV = nRT$ を用いると

$$\Delta S = nR \frac{\Delta V}{V} \quad (11.31)$$

となるので、これを積分すれば

$$S_2 - S_1 = nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{\Delta V}{V} = nR \log \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \quad (11.32)$$

となる。熱力学第二法則により、ジュール・トムソン過程では

$$S_2 - S_1 \geq 0 \quad (11.33)$$

でなければならないから、 $V_2 > V_1$ とならなければならない、したがって気体は膨張するような変化のみが許され、エントロピーは増大するということが分かる。

11.4 熱力学的温度と熱力学第三法則

エントロピーの定義に表れた式

$$S_B - S_A = \sum \frac{\delta Q}{T} \quad (11.34)$$

は、実は「エントロピーの変化量」についての定義式であって、エントロピーそのものの定義にはなっていない。つまり、ある状態と別の状態のエントロピーの変化の大きさは分

かるが、「ある状態におけるエントロピーの値はいくらか」という問題に対しては、その絶対量は分からないという形になっている。

エントロピーの絶対量を規定するためには、どこかにエントロピーを測定するための基準の状態がなければならない。これを規定するのが熱力学の第三法則と呼ばれるものである：

- 絶対零度におけるエントロピーはゼロである