

第2章 熱力学の法則

前章で熱量がエネルギーと等価であることを述べた。加えた熱量はエネルギーとして内部に蓄積されていると考えられるため、温度とエネルギーは深く関係していることだろう。エネルギーに関して、力学や電磁気学ではエネルギー保存則が成立する。その法則は当然、熱力学でも成立するはずである。他に、熱力学で成立すべき法則を本章で取り扱う。

2.1 内部エネルギー

前章で熱量とエネルギーが等価であることを示し、熱量を加えた物質の温度が上昇することを内部エネルギーが上昇することと結びつけた。内部エネルギーの正体は不明であるが、状態量であることを仮定して議論を進めよう。

内部エネルギーを上昇させるには、熱量を加えるか、圧力を加えて圧縮する手段がとれる。熱量を加えると温度が上昇する。圧力を加えて圧縮すると体積が減少する。その事実から、内部エネルギー U が温度 T と体積 V の関数 $U(T, V)$ で表されると仮定しよう。その場合、内部エネルギーは全微分表現が可能であり、

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV, \quad (2.1)$$

のように書ける。内部エネルギーがよくわかっていない現時点では、本当にこの数式が正しいかどうかはわからない。あくまでも仮説である。この仮説が間違っていれば、このまま議論を進めていくと、どこかで矛盾点が見つかるはずである。

2.2 熱力学第1法則

熱力学は、ボイル・シャルルの法則など数多くの実験から発見された現象を法則とした。それらの法則の中で、エネルギーの保存にあたるのが熱力学第1法則である。熱力学第1法則は次のように表現される。

熱力学第1法則 ある物体系を定められた初期状態から定められた終了状態へさまざまな方法で遷移させるとき、物体系に与えられた力学的仕事と熱量の和は常に一定である。

2.2.1 エネルギー保存

第1.6.2項で熱量や仕事を加えることで内部エネルギーが上昇し、温度が上昇することを述べた。現時点では、内部エネルギーは謎の物理量であるが、対象の物質に蓄えられたエネルギーと考えておこう。内部エネルギーの上昇分は、加えた熱量と仕事の総和に等しくなければならない。それがエネルギー保存則である。

内部エネルギーを U_1 から U_2 へ変化させることを考えよう。そのような状態変化には、気体に熱量 Q を与えるか、仕事 W を作用させるかの方法が考えられる。熱量 Q を加えるには、火力を用いて加熱する、温度が違う物質と接触させるなどの手段がある。仕事 W を作用させるには、気体を圧縮して体積を変化させればよい。前章で説明したジュールの実験のように、羽根車で拡散させることで力学的エネルギーを気体内部に移す操作は熱量を加えるための操作と考えればよい。熱量 Q と仕事 W を加えることで、内部エネルギーが U_1 から U_2 へ変化するのだから、 $U_2 = U_1 + Q + W$ が成立するはずである。したがって、関係式:

$$U_2 - U_1 = Q + W, \quad (2.2)$$

が熱量を含めたエネルギー保存則である。この数式が熱力学第1法則を定式化した数式である。内部エネルギーは対象とする物体の状態を表す量である。まず、 U_1 は初期状態であり、 U_2 が終了状態である。一方、 W と Q はその状態変化を起こすための手段に用いた量を表す。このように、熱力学の記述には状態を表す量と、それ以外の量が混在する。そのため、状態量と示量変数について説明しておこう。

状態量と示量変数 熱力学を解析的に取り扱うには状態量を定義することが大切である。抽象的であるが、状態とは現在の様子を意味するのであって、それまでの過程に依存しない。過程とは第1.6.1項で説明したように、状態変化のための経路である。言い換えると、対象となる物質が熱的にたどった経歴である。これまでに本書で扱った量のうち、温度、圧力、体積、内部エネルギーが状態量である。それに対し、熱量や与えた仕事は状態間での経路(経歴)であるので状態量ではない。なお、ここで挙げた4つの状態量は互いに独立ではなく、従属性をもっている。

状態量は**示量変数**と**示強変数**に分類される。示量変数とは、対象とする気体など物質の分量に関係する状態量である。示量変数の例として、体積、質量、内部エネルギーが挙げられる。一方、示強変数とは、物質の分量に関係しない状態量である。示強変数の例として、圧力、温度が挙げられる。また、示量変数を物質の分量で正規化することによって、示強変

数に変換することができる。例えば、体積当たりの質量が質量密度、単位体積当たりの内部エネルギーが内部エネルギー密度であるが、それらは示強変数である。

熱力学第1法則(2.2)は左辺が状態量であり、右辺が示量変数の和である。この数式は、示量変数どうしの和が状態量になる可能性を意図している。常に状態量となるとは限らないことは、熱量どうしの和が熱量であるため状態量でないことから明らかである。

エネルギーとはもともと相対値であるので、内部エネルギー U_1 と U_2 はある基準から測った相対値である。つまり、その基準を変えれば U_1 と U_2 も値を変えるのだ。ところが、左辺は $U_2 - U_1$ なので、基準を変えても値は変化しない。そこで、基準によって値が変わる U_1 と U_2 を使うのではなく、内部エネルギーの変化のみを数式として表現してはどうだろうか。例えば、内部エネルギーを微小量 ΔU だけ上昇するため、微小な熱量 ΔQ と微小な仕事 ΔW を与えたとすると、熱力学第1法則は、

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W,$$

と書くことができる。もう少し厳密性を伴った記号で書くならば、

$$dU = \delta Q + \delta W, \quad (2.3)$$

となる。ここで、微小量を意味する演算子として、状態量には d を使用し、示量変数には δ を用いて区別した。そのうち、状態量だけが第1.7で説明した全微分表現が可能である。また、(2.3)は、不変が状態量ではないため全微分形式ではない。しかし、状態量ではない量を加算した結果(右辺)が状態量(左辺)に等しいことは興味深い。

2.2.2 比熱

温度を上昇させるために必要な熱量は物質によって異なるので比熱という物理量を用いて加熱しにくさを表現する。比熱は単位温度(つまり、1K)だけ上昇するのに必要な熱量で定義し、単位は J/K を用いる。理想気体の場合、加熱によって容易に体積が増加するため、体積に一定にして加熱する場合の比熱と、圧力を一定にして加熱する場合の比熱に分類する。前者を**定積比熱**、後者を**定圧比熱**と呼ぶ。

定積比熱は、体積を一定に保って温度変化させる場合の比熱である。その過程で圧力の変化が生じることは許容する。微小な熱量 ΔQ を与えたとき、温度が ΔT だけ上昇したとすると、定積比熱は、

$$C_V = \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_{V=\text{const}},$$

なる数式で計算される。ここで、熱力学第1法則の数式から、 $\Delta Q = \Delta U + p\Delta V$ が成立すること、さらに、定積の条件 $\Delta V = 0$ に注意すると、定積比熱は、

$$C_V = \left(\frac{\Delta U}{\Delta T} \right)_V,$$

のように書くことができる。数式に記述した微小変化量がゼロに近づけていった極限を考えると、この数式は、

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \quad (2.4)$$

のように偏導関数で記述できる。つまり、定積比熱は内部エネルギーを温度について偏微分した偏導関数で与えられる。

定圧比熱を計算するための準備として、 p を一定に保った条件で物質に加えられる微小熱量 ΔQ を計算すると、

$$\Delta Q = \Delta U + p\Delta V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \Delta V + p\Delta V,$$

が得られる。この計算では内部エネルギー U が状態量であることからその全微分表現を利用した。右辺の第1項に定積比熱が含まれているため、

$$\Delta Q = C_V \Delta T + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \Delta V, \quad (2.5)$$

のように数式変形できる。定圧比熱は圧力を一定に保って温度上昇させる場合の比熱である。この場合、加熱の過程で体積が膨張するので、加えた熱量が部分的に膨張のための仕事に使用される。よって、定圧比熱は定積比熱より大きくなることが予想される。この数式に $1/\Delta T$ を乗じると、

$$C_P = C_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad (2.6)$$

が得られる。ここで、

$$H = U + pV, \quad (2.7)$$

なる量を定義すると、 p が一定の条件で $\Delta H = \Delta Q$ が成立するので、

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p, \quad (2.8)$$

なる簡単な数式で定圧比熱が表現できる。新たに定義された量 H は**エンタルピー**と呼ばれる。定義式から明らかなように、エンタルピーはエネルギーと同じ単位で表される物理量である。

2.2.3 気体の内部エネルギー

内部エネルギーは一般的に、温度の関数であり、体積の関数でもある。しかし、気体の場合、内部エネルギーは体積にはほぼ依存せず、温度のみの関数となる。気体の場合に特別に成立するこの性質は、ゲイリュサック・ジュールの実験で確かめられた。

図 2.1 に示すように、断熱材の箱の中に容器 A と容器 B を入れ、その周りを水で満たしておく。このとき、容器 A に気体を詰め込んでおき、容器 B は排気して真空状態にしてある。容器 A と容器 B の間の通路は弁でふさいでいる。弁を開くと、容器 A の気体は容器 B へ流入し、しばらくすると熱平衡状態に達する。熱平衡状態になると、容器 A と容器 B の間での気体の出入りがなくなる。ゲイリュサック・ジュールの実験によると、熱平衡後の温度は弁を開く前と変わらなかったのである。それは驚くべき事実である。ボイル・シャルルの法則によると、体積が増加すると温度が減少しそうなものである。温度が変化しないことについては気体だから成立するからくりがあるのだが、現時点でそのからくりには立ち入らないことにする。

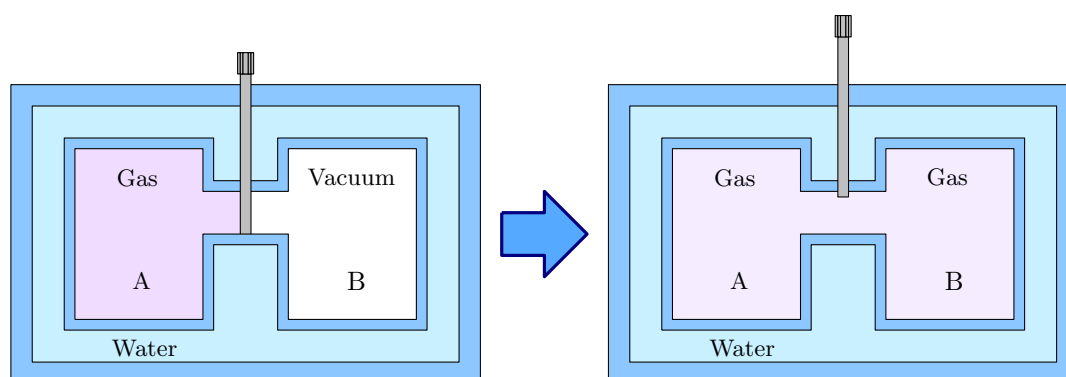


図 2.1: ゲイリュサック・ジュールの実験

気体の温度が変化しないということは、容器を取り囲む水の温度も変化していないことになる。気体は水に熱を与えてもいないし、水から熱をもらってもいないのである。言い換えると、気体が水からもらった熱量を Q とすると、 $Q = 0$ ということである。また、温度が全く変化しなかったことから、 $\Delta T = 0$ である。しかも、容器 A と容器 B の体積が変化していないので、気体は仕事もしていない。気体が外に作用させた仕事を W とすると、 $W = 0$ である。熱力学第1法則は $\Delta U = Q + W = 0$ のように書ける。この量は、内部エネルギーの変化量であるので、全微分表現を書くと、

$$dU = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = 0,$$

となる。ゲイリュサック・ジュールの実験では温度変化がなかったので $dT = 0$ である。

したがって、その実験は、

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0, \quad (2.9)$$

を主張しているのだ。したがって、気体の内部エネルギーは体積に依存せず、温度のみの関数である。記号で書くと、 $U = U(T)$ である。ただし、これが厳密に成立するのは理想気体の場合である。さらに、定積比熱 C_V は内部エネルギーの温度についての偏微分であるので、これも温度のみの関数 $C_V = C_V(T)$ である。よって、気体の内部エネルギーは

$$U = \int_{T_0}^T C_V(T) dT + \text{const},$$

で与えられるのだ。なお、 T_0 は基準とする温度である。右辺の定数 (const) は温度や体積、圧力に依存しない定数である。

理想気体の場合、気体に与えられる微小な熱量 ΔQ は、

$$\Delta Q = C_V dT + p dV,$$

を満たす。この数式は、与えられた熱量が、温度上昇に $C_V dT$ だけ使われるだけでなく、膨張することによって $p dV$ の仕事を外部に与えることを意味する。気体分子の数を 1 mol とすると、その状態方程式 $pV = RT$ を圧力一定の条件で微分すると、 $p dV = R dT$ となる。したがって、理想気体について、

$$p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = R,$$

が成立する。この数式を (2.6) に代入すると、理想気体の等積比熱:

$$C_p = C_V + R, \quad (2.10)$$

が得られる。これは、気体分子 1 mol あたりの比熱を表しているので、 C_p は定圧モル比熱、 C_V は定積モル比熱と呼ばれる。定圧比熱の方が大きいということは、体積一定で温度を上昇させるよりも圧力一定で温度を上昇させる方が熱量を多く必要とするのである。前に述べたように、与えた熱量の一部が膨張させるための仕事に使用されるからである。モル比熱の関係式 (2.10) は**マイヤーの関係式**と呼ばれる。

2.2.4 気体の断熱変化

ピストンがついた容器に空気を入れ、空気を圧縮すると内部の空気の温度が上昇する。とはいえ、その現象は明示的に熱をもらっているわけではない。そのように、熱量の出入

がなく物体を圧縮させたり、膨張させたりする変化を**断熱変化**と呼ぶ。熱量の出入りがないので、断熱変化は、

$$\delta Q = dU + p dV = 0,$$

が条件である。なお、熱量は状態量でないので全微分表現ができないので、微小量を表す d のかわりに δ を用いている。理想気体では $dU = C_V dT$ が成立し、ボイル・シャルルの法則によって $p = RT/V$ であるので、微小の熱量は、

$$\delta Q = C_V dT + \frac{RT}{V} dV = 0,$$

なる関係式に書き直すことができる。この関係式は、

$$\frac{C_V}{T} dT = -\frac{R}{V} dV,$$

なる変数分離の微分方程式に変形でき、さらに、マイヤーの関係式 $R = C_p - C_V$ に注意すると、

$$\frac{dT}{T} = -\left(\frac{C_p}{C_V} - 1\right) \frac{dV}{V},$$

のように変形できる。ここで、 $\gamma \equiv C_p/C_V$ なる記号を定義すると、微分方程式は、

$$\frac{dT}{T} = -(\gamma - 1) \frac{dV}{V}, \quad (2.11)$$

となる。この微分方程式を解くと、 $T = \alpha V^{-(\gamma-1)}$ なる解が得られる。ここで、 α は定数である。この解は、

$$TV^{\gamma-1} = \text{const}, \quad (2.12)$$

のように書かれることが多い。この関係式をボイルシャルルの法則 $PV/T = \text{const}$ に代入すると、

$$PV^\gamma = \text{const}, \quad (2.13)$$

が得られる。この関係式は**ポアソンの法則**と呼ばれる。これら2つの関係式のうち(2.12)が、気体を圧縮したときに温度が上昇することを表している。例えば、空気の場合比熱比が $\gamma \simeq 1.4$ である。前章で取り上げたディーゼルエンジンの場合、ピストンによる圧縮比を16とすると、圧縮前のシリンダ内の温度を 25°C とすると圧縮後の温度は、

$$16^{1.4-1} \times (273.15 + 25) \text{ K} = 903 \text{ K},$$

となる。この温度は摂氏温度では 630°C である。この温度は軽油の発火点を超えているため、自然発火する、というというのがディーゼルエンジンの仕組みである。

2.2.5 大気の圧力と温度

前項までに学んだ内容の応用として大気の圧力と温度について考察しよう。地球の表面には大気が積み重なり、その中で我々は暮している。流体力学によると、我々の上に積み重なる大気の重量が大気圧となる。地表面からの高さを z 、空気の密度 (単位体積当たりの質量) を $\rho(z)$ としたとき、大気圧 p は、

$$p = \int_0^{\infty} \rho(z) g dz,$$

となる。ここで、 g は地表面での重力加速度であり、重力加速度は一様であるとした。つまり、地球が丸いことは考慮していない。これを高度 z における大気圧 $p(z)$ に書き換えることは容易であり、

$$p(z) = \int_z^{\infty} \rho(\zeta) g d\zeta,$$

となるはずである。この数式を z について微分すると、

$$\frac{dp}{dz} = -\rho(z) g, \quad (2.14)$$

が得られる。ここで、 ρ を別の記号を用いて (2.14) を解くことができるように変形しよう。それには、気体の状態方程式 $pV = nRT$ に注目する。状態方程式から即座に導かれる $n/V = p/RT$ は単位体積に含まれる気体分子のモル数である。モル数は物質の質量を考える際に便利な単位であり、1 モルの物質の質量は、その物質分子の質量数をグラム単位で表示すればよい。例えば、酸素分子 $^{16}\text{O}_2$ は質量数 16 の酸素原子が 2 個で構成される分子であるので、分子の質量数は 32 である。酸素分子 1 mol の質量は 32 g というのである。つまり、単位体積あたりのモル数に (キログラム表示で) 質量数を乗じれば、密度が得られる。したがって、キログラム表示の質量数を M とすれば、

$$\rho = \frac{nM}{V} = \frac{pM}{RT},$$

となる。これを (2.14) に代入すると、微分方程式:

$$\frac{dp}{dz} = -\frac{Mg}{RT} p,$$

が得られる。ここで、温度 T が一定だと仮定すれば、この微分方程式は容易に解くことができ、

$$p(z) = p_0 e^{-Mgz/RT}, \quad (2.15)$$

が得られる。ただし、 p_0 は地表面 $z = 0$ における大気圧とする。この数式で計算した大気圧は、高さ (altitude) との関係グラフ表示すると図 2.2 のようになる。現実的ではないが、このグラフはあらゆる高さにおいて気温が 15°C で一定という条件で計算した結果である。例えば、富士山の山頂 ($z = 3776$ m) では $p = 64.7$ kPa となり実際の気圧とよく一致している。エベレストの山頂 ($z = 8848$) の計算結果は (35.5 kPa) となり、実際の気圧より 15 %ほど高い。

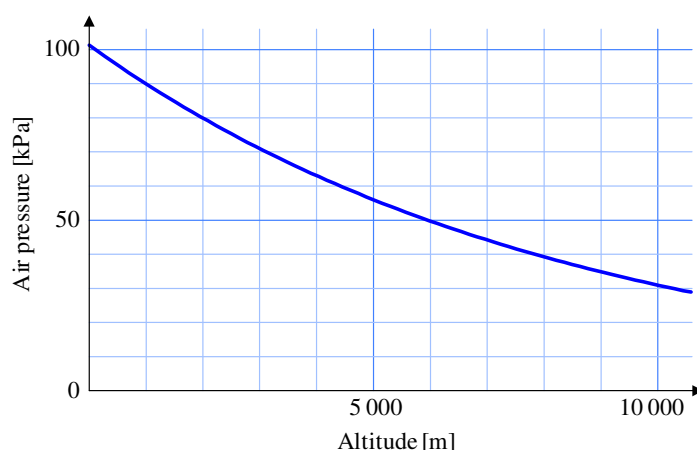


図 2.2: 数式 (2.15) で計算した大気圧 ($T = 15^\circ\text{C}$)

断熱変化の応用 高い山に登ると気圧の低下と同時に気温が低下することが経験的に知られている。その事実を考えると、上のように温度一定は正しいモデルと言えない。そこで、温度変化を許容したモデルを考えよう。

気圧が低下すると体積が膨張し、しかも、その際に熱の出入りがないと考えると、それは断熱膨張である。断熱膨張により、 $TV^{\gamma-1} = \text{const.}$ なる関係式から温度が下降するのである。関係式 (2.12) と (2.13) を組み合わせると、ただちに、

$$p = p_0 \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\gamma/(\gamma-1)},$$

なる関係式が得られる。この式に含まれる定数 T_0 と p_0 は、基準となる温度と圧力である。地表面において温度 T_0 で気圧 p_0 であると考えればよい。この関係式を (2.14) に代入して p を消去すると、

$$\frac{dT}{dz} = -\frac{Mg}{R} \left(1 - \frac{1}{\gamma} \right),$$

なる非常に簡単な微分方程式が得られる。したがって、

$$T = T_0 - \frac{Mg}{R} \left(1 - \frac{1}{\gamma} \right) z, \quad (2.16)$$

となる。この結果を用いると、気圧については、

$$p = p_0 \left[1 - \frac{Mg}{RT_0} \left(1 - \frac{1}{\gamma} \right) z \right]^{\gamma/(\gamma-1)}, \quad (2.17)$$

であることが導かれる。これらの解に、空気の質量数、重力加速度、気体定数など具体的なパラメータを代入すると、

$$T = T_0 - 0.00976z,$$

$$p = p_0 \left(1 - \frac{0.00976z}{T_0} \right)^{3.50},$$

が得られる。この数式によって計算される気圧をプロットすると図 2.3 に dry air と記した曲線を描く。この計算結果によると、富士山頂の気圧は 62.7 kPa, エベレスト山頂の気圧は 29.1 kPa となり、現実の値 (同図の wet air と記した曲線) よりわずかに低い。わずかに

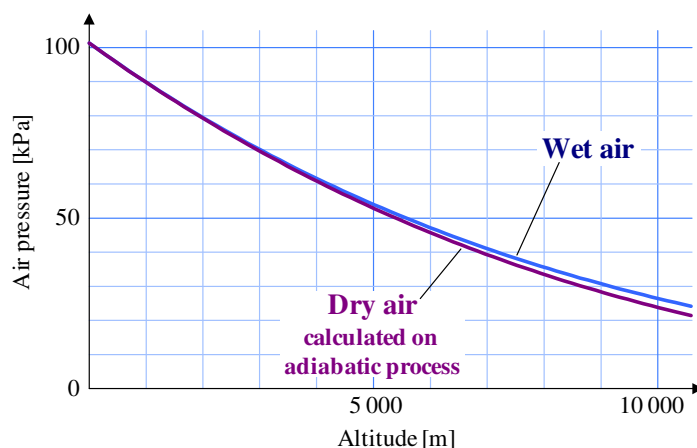


図 2.3: 湿潤空気 (wet air) と乾燥空気 (dry air) の大気圧 ($T_0 = 15^\circ\text{C}$)

低い値となったのは、高さに対する気温の低減率である。得られた公式では、高さ 100 m あたり気温が 0.976°C 下がる計算になる。これは一般に知られた 100 m あたりの気温減率 0.65°C より大きな値である。実は、大気には水蒸気が含まれていて、断熱変化で気温が下がると露点に達し水蒸気が少しずつ凝縮する。凝縮する際に熱を発するので、実際の気温減率は地球全体の平均として、100 m あたり 0.65°C 程度になる。高さ z に対する気温と気圧は、

$$T = T_0 - 0.0065z,$$

$$p = p_0 \left(1 - \frac{0.0065z}{T_0}\right)^{5.2553},$$

で計算される。平成 26 年度理科年表によると、この関係式は高さ 11 km 程度まで成立する。一方、乾燥した空気であれば、断熱変化から理論計算したとおり、100 m あたりの気温減率が 0.976°C になる。

湿った空気と乾燥した空気の気温減率の違いは、真夏にフェーン現象という形で現れる。湿った空気は、山を上昇する際にすぐに露点に達して雲を形成する。このとき、100 m の高さを上るごとに気温が 0.6°C ずつ減少する。雲は山を上昇しながら雨を降らせ、山を越える頃には雨が尽き、空気が乾燥したとする。乾燥して冷えた空気は山の反対側の斜面を急速に下り、その際に断熱圧縮によって 100 m 下るごとに気温が 0.976°C 上昇する。例えば、海拔 0m の A 市と B 市が 2000 m の山を挟んで立地している。A 市の気温が 28.0°C のとき、湿った空気が山を駆け上りながら雨を降らせる。山頂で雨が尽き、その時の気温は 15°C となる。乾いた空気は反対側の斜面を下り、B 市に到達するときには気温は 34.5°C になっている。

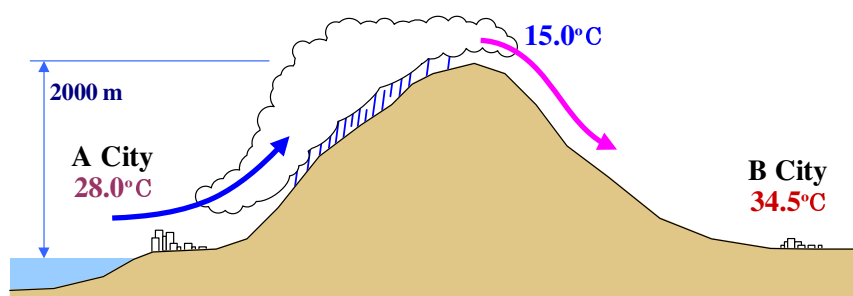


図 2.4: フェーン現象の原理

2.2.6 空気中の音速

音は空気密度のひずみが伝搬する波動現象である。弾性体の物理学によると、ひずみの伝搬速度は密度 ρ とヤング率 η によって決定される。密度とは単位体積あたりの質量である。ヤング率は単位体積の弾性体がある軸方向に圧縮する力を表現する量である。例えば、表面積 S で長さ L の物質を、長さ方向に ΔL だけ縮めるのに力 F を要したとすると、ヤング率 η は、

$$\eta = \frac{F/S}{\Delta L/L},$$

で定義される。この定義式から、ヤング率は弾性体の長さの変化率に対する単位当たりの弾性力の比例係数である。弾性体の物理学によると、その弾性体は速度:

$$v = \sqrt{\frac{\eta}{\rho}}, \quad (2.18)$$

でひずみが伝搬することが知られている。歴史的には、ニュートンが理想気体の理論から音速を計算したが、その計算は誤っていた。それから 100 年後、ラプラスがやはり、理想気体の理論から音速を再計算し、正解に至った。参考のため、ニュートンの誤った方法も含めて音速を計算しよう。

ニュートンの計算 表面積 S で長さ l の気体の塊を考えよう。この状態で気体の圧力は p であるとする。この気体の塊を長さ $l - dl$ に縮める場合を考えよう。ボイル・シャルルの法則によると、 pV が一定であるので、 $p dV + V dp = 0$ が成立する。この関係を使うと、空気の塊の長さが $l - dl$ になったとき、気体の圧力は、

$$p + dp = p + \frac{p dl}{l},$$

となる。一方、この気体の塊のヤング率を η としたとき、この塊を $l - dl$ 縮めるための微小な力を df とする。そのとき、 $df = \eta S dl/l$ が成立する。この微小な力は、 $S \eta dp$ と等しいはずだから、

$$\eta = p,$$

が成立する。一方、密度 ρ は既に前項で計算して、

$$\rho = \frac{pM}{RT},$$

であることがわかっている。ここで、 M は気体の質量数をキログラム単位で表記した量である。したがって、音速は、

$$v = \sqrt{\frac{\eta}{\rho}} = \sqrt{\frac{RT}{M}},$$

で計算できる。温度 15°C とし、物理定数を代入すると、 $v = 287.6 \text{ m/s}$ が得られる。我々が知っている音速より 15 %程度小さい。計算前に述べたようにニュートンの計算は誤っているのだ。

ラプラスの計算 ニュートンの計算で誤っていたのは、温度が一定であると考えたことである。熱量の出入りをゼロにしても圧縮すれば気体の温度は上昇する。つまり、音が伝搬する間、そのひずみによって温度が急激に変化している。熱量の出入りがゼロであることから、等温ではなく、断熱過程で計算すべきである。断熱過程では、 pV^γ が一定である。これを微分すると、 $V dp + \gamma p dV = 0$ が得られる。ニュートンの計算と同様の考察によって、気体の塊のヤング率が、

$$\eta = \gamma p,$$

であることが導かれる。したがって、音速は、

$$v = \sqrt{\gamma \frac{RT}{M}}, \quad (2.19)$$

なる公式で計算できる。空気の比熱率が $\gamma \simeq 1.4$ であるので、温度 15°C のとき、音速は 340.3 m/s となる。この値は我々が知っている音速と一致する。ここで、摂氏温度 $t^\circ\text{C}$ ($T = 273.15 + t$) を用いると、摂氏ゼロ度付近では、

$$v \simeq \sqrt{\frac{273.15\gamma R}{M}} \left(1 + \frac{t}{546.3}\right) = 331.3 + 0.606t \text{ [m/s]},$$

なる近似式で音速が計算できることがわかる。ここでは、断熱変化を利用して音速を計算したが、実は、音速は比熱比を計測するために利用される。本書の後の章で示すとおり、1原子分子では $\gamma \simeq 5/3$ 、2原子分子では $\gamma \simeq 7/5$ となるが、その他の分子では、比熱比は分子構造に依存し、簡単な数式で計算できない。そのため、音速を計測し、(2.19) を利用すれば比熱比がわかるのである。

2.3 熱機関と効率

蒸気機関や、自動車のエンジンのような内燃機関は与えた熱量を仕事に変換する。しかし、与えた熱量をすべて仕事に変換できないことは、経験的に知られている。与えた熱量を無駄なく仕事に変換できていることを示す指標として効率を用いる。本節では、熱機関とその効率を取り扱う。

2.3.1 熱機関

熱機関の例として、18世紀の後半にワット (James Watt) が蒸気機関を改良し、19世紀のなかばには蒸気機関車と蒸気船が実用化された。これにつれて、蒸気機関が熱量を仕事に変換する効率について研究が進んだ。

蒸気機関以外であっても、熱量を仕事に変換する装置は**熱機関**と呼ばれる。熱機関の効率を研究することによって、熱に関する学問は大きく進歩した。その発端となったのはカルノー (N. Carnot) の研究である。カルノーの研究は、熱利器が第1法則より前であったので、熱の本質について誤った考えもあったようだが、熱機関に関する考察の方向や得られた結果が正しいことが後に認められた。本書でも、それにならい、まずカルノーサイクルを導入し、熱力学の基本報告を考察する手段を準備する。

熱機関は繰り返し動作をするため、循環して運転する必要がある。熱機関は熱量を仕事に変換するため特定の物質を利用することが多い。その特定の物質は**作業物質**と呼ばれる。例えば、蒸気機関の作業物質は蒸気である。無駄のない理想的な熱機関では作業物質は捨てられることなく、熱機関の運転に対して熱をくわえられて膨張し、圧縮され、冷却され、さまざまな変化を経るが1周期の後に初期状態に戻る。このように、繰り返し変化する過程は**循環過程**、または、**サイクル**と呼ばれる。

循環過程による熱機関の簡単な例として、等温過程と断熱過程による熱機関を考えよう。その熱機関は、低温の熱源 (低温源 θ_1) と、高温の熱源 (高温源 θ_2) が備えられている。熱機関は次の4段階の過程で構成される循環過程で動作する。なお、すべての過程は準静的過程とする。その過程を p - V 線図で描くと図***のようになる。

過程 AB は等温過程である。これは、作業物質を高温源 θ_2 と接触させ、膨張させる過程である。作業物質が理想気体であれば、 p は V に反比例する。

過程 BC では、熱源を切り離し、作業物質を断熱膨張させる。等温過程に比べ、断熱過程のほうが p - V 線図での傾きが急であるので、曲線は B で折れ曲がり、C に到達する。例えば、作業物質が理想気体であれば p は V^γ に反比例する。

過程 CD は作業物質に低温源 θ_1 を接触させた等温過程である。等温過程の終点 D は、次の過程で開始点 A に戻れるように選んでいるとする。

過程 DA では、熱源を切り離し、作業物質を断熱圧縮させる。初期の体積まで圧縮したとき、圧力も初期の値に戻る。つまり、 p - V 線図において A に戻り、循環するというわけだ。

この循環過程で熱機関が外部に作用する仕事を考えよう。微小の体積増加 dV があったとき、熱機関は $p dV$ の仕事を外部に与えたことは既に説明したとおりである。つまり、循環過程で熱機関が外部に与えた仕事は、

$$W = \left(\int_A^B + \int_B^C + \int_C^D + \int_D^A \right) p dV,$$

となるはずである。まず、AB間の積分は V が増加する方向の積分であるので、図形 $ABB'A'$ の面積と一致する。BC間の積分も同様である。一方、CD間の積分は V が減少する方向の積分であるので、図形 $DCC'D'$ の面積に負の符号(マイナス)を付した値と一致する。DAの積分も同様である。循環過程で熱機関が外部に与える仕事は、これらの和であるので、図形 $ABCD$ の面積である。

作業物質は等温変化 AB の間に高温源 θ_2 から熱量 Q_2 を受け取り、等温変化 CD の間に低温源 θ_1 へ熱量 Q_1 を放出したとしよう。断熱変化での熱の出入りがないので、循環過程の間に熱機関が受け取った熱量は $Q_2 - Q_1$ となる。循環過程で熱機関は初期状態に戻っているはずだから、受け取った熱量が外部に仕事として放出されているはずである。そのため、

$$W = Q_2 - Q_1,$$

なる等式が成立するはずである。

上に述べたような循環過程は理想的な過程であり、現実的ではない。このような理想的な過程は**カルノーサイクル** (Carnot's cycle) と呼ばれる。この循環過程の作業物質は、気体でなくてもよい。ただし、作業物質として気体を使うのであれば、図***のようにピストン付きのシリンダによってクランクを回す機構が一例となるだろう。図中の F_W は過程の循環を補助するためのフライホイールである。シリンダとピストンは断熱材でつくられていて、シリンダの底面のみが熱を通すことができる。循環過程中の各サイクルに対応し、シリンダの底面に高温源 θ_2 、低温源 θ_1 、断熱材 R を接触させることによって、上で説明した循環過程が実現できる。

カルノーサイクルは現実の熱機関ではないが、熱力学の議論にとってきわめて重要である。カルノーサイクルは2つの熱源の間で動作することが特徴である。上で説明したように、カルノーサイクルが外部に与える仕事は図形 $ABCD$ の面積で与えられる。仮に、断熱

過程がなくなれば、曲線 AB と曲線 CD が重なってしまうため、図形の面積がゼロになる。つまり、外部への仕事がゼロになってしまうのだ。カルノーサイクルが外部に仕事をするためには断熱過程が必要なのだ。

カルノーサイクルのすべての過程は準静的であるので、逆にたどることが可能である。つまり、カルノーサイクルは可逆である。逆にたどるということは、図***の p - V 線図において反時計回りに回すということである。そのような逆回転をすれば、外から仕事を受け取り、低熱源から熱量 Q_1 を受け取り、高熱源に熱量 Q_2 を渡す。定熱源が有限の熱容量を有するのであれば、逆回転によって低熱源はさらに冷却される。

熱機関が外部に与えた仕事を、循環過程の間に外部から受け取った熱量に対する比率で表現した量は熱機関の効率と呼ばれる。図***のカルノーサイクルの例では、高熱源から受け取った熱量が Q_2 、低熱源に渡した熱量が Q_1 、外部に作用した仕事が $W = Q_2 - Q_1$ である。したがって、この熱機関の効率は、

$$\eta = \frac{W}{Q} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2}, \quad (2.20)$$

で与えられる。

2.3.2 不可逆現象

空気抵抗や支点との摩擦がなければ振り子は開始点と同じ高さまで振り上がり、1 周期の後にもとの位置に戻る。落下した球は床との間で完全弾性衝突をすれば、必ず、もとの高さまで跳ね上がる。これらの運動をビデオ撮影して逆再生したとしても、不自然さを感じないだろう。このような現象は可逆である。

日常で観測される現象のほとんどは不可逆である。現実的な振り子は空気抵抗があるし、支点との間での摩擦があるので、振り子は開始点の高さまで振り上がることはない。床の上で台車を滑らせると、床との摩擦のため台車は減速する。減速によって減少した運動エネルギーは、摩擦によって熱に変換されたのだ。床から台車が熱を受け取って、それを運動エネルギーに変換して走り出すことはない。摩擦によって熱が発生する現象は不可逆なのである。

可逆変化は物体系を初期状態に戻し、外部にも影響を残さないようにできる変化のことである。不可逆とは、どのような方法を使っても、外部に影響を残さないように物体系を初期状態に戻すことができないことを意味する。

不可逆変化とは熱現象にとって極めて重要である。東京から北海道に航行するフェリーを考えよう。フェリーは燃料を使ってエンジンを動作させ、航路を渡る。その結果は不思議

議である。出発するときも到着したときもフェリーは静止しているのだから運動エネルギーの変化がない。高ささえも変わっていないので、重力に対して仕事をしたわけでもない。航行中にエンジンが作用した仕事は何に使ったのか？ エンジンは、海水が船体に及ぼす抵抗力に打ち勝つためにスクリューを回して仕事をしていたのだ。スクリューを回す仕事は海水の摩擦によって熱に変化する。つまり、フェリーの航行によって、海水はごくわずかに温度が上昇していたのだ。逆に、海水の熱をスクリューを回す仕事に変換し、他に何の影響も与えない装置がつくれれば、海水から熱をとるだけで燃料を使うことなく航海が可能になる。海水の内部エネルギーはほぼ無尽蔵であるし、スクリューの回転によって熱が海水に戻るのだから、エネルギー資源をまったく必要としない機関が実現できたことになる。ただし、そんな都合の良い話はあるまい。

特定の熱源から熱をとり、これをすべて仕事に変換して、他に何の影響も与えないで周期的に動作する機関を**第2種の永久機関**と呼ぶ。第2種の熱機関は、海水や空気などほぼ無限に存在する内部エネルギーを吸収するのであるから決してエネルギー保存則に反することはない。しかし、摩擦の存在を経験的に知っているから、熱を仕事に変換する際に他に影響を与えない機関は不可能であると考えられる。

2.4 熱力学第2法則

前節で第2種の熱機関を定義し、経験的にそのような熱機関が不可能であると考えられることを述べた。証明こそはできないものの、第2種の熱機関が不可能であることは自然なことである。それを法則として提唱するのが熱力学第2法則である。

2.4.1 熱力学第2法則

熱力学の第2法則には様々な表現がある。その表現の例として、クラジウスの原理、トムソンの原理、プランクの原理を紹介しよう。どの原理も文章を読んだだけではわかりづらいので、その後に解説する。

クラジウスの原理 低温の物体から高温の物体へ熱が移る際に、他に何の変化も起きないことはあり得ない。

トムソンの原理 一つの熱源から正の熱を受け取り、これをすべて仕事に変える以外に、他に何の変化も起こさないようにするサイクルは存在しない。

プランクの原理 摩擦によって熱が発生する現象は不可逆である。

熱力学第2法則の表現は、どれをとっても非常にわかりづらい。クラジウスの原理は、低温の物体から高温の物体に熱が移ると、必ず、何らかの痕跡が残るという意味である。痕跡が残るのは、低温から高温の物体に熱が移るときだけである。その逆として、高温から低温の物体に熱が移る際には、何の痕跡も残さないことが可能である、と解釈してもよいだろう。その一例は、コップに入れた湯が冷めていくことである。冷めた湯は、二度と元の温度には戻れないのである。クラジウスの原理は、高温から低温の物体へ熱が移る過程は不可逆である、と言い換えてもよい。

トムソンの原理はさらにわかりづらい。トムソンの原理は、受け取った熱を仕事に変換すると、必ず、何らかの変化が起きることを意味している。トムソンの原理の逆の過程として、仕事を熱に変えることはできる。摩擦力を利用して運動する物体を停止させることが一例である。摩擦によって、熱が発生するので、仕事が熱に変換されたことになる。しかし、その逆は不可能である。もしそれが可能であれば、熱を取り出して仕事に変換することが無条件にできる。これを繰り返すと、物体を永久に冷却できるのである。これはクラジウスの原理にも反するので、トムソンの原理はクラジウスの原理と等価である。

プランクの原理は摩擦が伴う現象が不可逆であることを意味している。もし、摩擦で生じた熱が完全に仕事に変換できるなら、トムソンの原理に矛盾する。したがって、摩擦が伴う現象は不可逆なのである。

2.4.2 可逆機関の効率

既に学んだように、理想的な熱機関であるカルノーエンジンは可逆機関である。可逆機関は現実に存在しないが、熱力学第2法則によると、可逆機関の効率に対して重要な性質が成立する。

カルノーの定理 温度が決められた2つの熱源の間で動作する可逆機関の効率は、すべて等しく、これらの熱源の間で動作する不可逆機関の効率は可逆機関の効率より小さい。可逆機関の効率は、2つの熱源の温度だけで決まり、これらの熱源の間で働く熱機関の中で最大の効率を示す。

証明 高熱源 θ_2 と低熱源 θ_1 をある可逆の熱機関 E でつないだとき、高熱源から熱機関 E に熱量 Q_2 が渡され、熱機関は外部から仕事 W を作用させ、低熱源に熱量 Q_1 を放出する。熱量 Q_1 は熱機関 E の排熱であるので、 $W = Q_2 - Q_1$ の関係が成立する。さらに、高熱源と低熱源を不可逆の熱機関 E' でつなぐ。図 2.5 に示すように、可逆の熱機関 E を逆方向に動作させ、不可逆の熱機関 E' を通常の方法に動作させる。逆方向に動作しているため、熱

機関 E は低熱源から熱量 Q_1 を受け取り、外部から仕事 W を受ける。その結果として、高熱源に熱量 Q_2 を放出する。高熱源は、不可逆の熱機関 E' に熱量 Q'_2 を渡す。熱機関 E' はその熱を受けて、外部に仕事 W' を与え、低熱源に熱量 Q'_1 を放出する。その熱量は、熱機関 E' の排熱であるので $W' = Q'_2 - Q'_1$ が成立する。

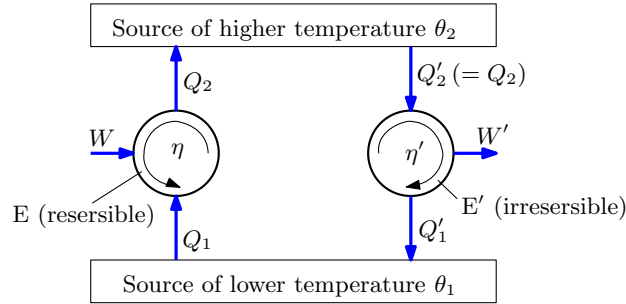


図 2.5: カルノーの定理の証明における熱機関

非可逆の熱機関 E' の規模は任意であるので、 $Q'_2 = Q_2 > 0$ となるような規模を選んだと仮定する。その上で、可逆の熱機関 E と不可逆の熱機関 E' の組み合わせを全体の熱機関と考えよう。その全体の熱機関が外部に与える仕事と、低熱源に放出する熱量は、

$$W^* = W' - W, \quad (2.21a)$$

$$Q^* = Q'_1 - Q_1, \quad (2.21b)$$

のように表される。なお、既に述べたように $Q'_2 = Q_2$ であるから、高熱源への熱の出入りは完全に相殺されている。これも既に述べたことだが、

$$W' = Q_2 - Q'_1, \quad Q' = Q_2 - Q_1,$$

であるから、

$$W^* = W' - W = Q_1 - Q'_1 = -Q^*,$$

が成立する。熱量 Q^* が低熱源に放出される熱量であることを考えると、熱機関は低熱源から $-Q^*$ の熱量を受け取ると考えることもできる。その結果、熱機関が受け取った熱は仕事 W^* に変換される。もし、 $W^* > 0$ であれば、熱機関は受け取った熱を外部への仕事に変換し、熱を発生させないのであるから、熱力学第2法則、特にトムソンの原理に反する。熱力学第2法則を満たすには $W^* \leq 0$ でなければならないのだ。つまり、

$$Q^* \geq 0,$$

でなければならないのだ。関係式 $Q^* = Q'_1 - Q_1$ に注意すると、 $Q'_1 \geq Q_1$ が得られ、この不等式から、

$$\frac{Q'_1}{Q'_2} \geq \frac{Q_1}{Q_2},$$

が導かれる。熱機関の効率が $\eta = 1 - Q_1/Q_2$ と $\eta' = 1 - Q'_1/Q'_2$ であることに注意すると、

$$\eta' \leq \eta,$$

が得られる。この結果から、可逆の熱機関の効率は、いかなる不可逆の熱機関の効率よりも大きいことが導かれる。言い換えると、可逆機関の効率は、あらゆる熱機関の効率の理論的な上限である。

熱機関 E' も可逆である場合を考えてみよう。その場合、これまでの議論における熱機関 E と E' の役割を交換して議論してもよい。つまり、プライム (') つきの記号となしの記号を入れ替えればよく、その結果、 $\eta' \leq \eta$ が得られる。当然、前の議論で導いた $\eta \leq \eta'$ を同時に満足しないといけないから、熱機関 E' が可逆であれば、 $\eta = \eta'$ となる。この結果は、あらゆる熱機関の中で可逆の熱機関の効率が最大であることを意味すると同時に、あらゆる可逆の熱機関がすべて同じ効率であることを意味している。これより、可逆の熱機関の効率は接している熱源の温度にしか依存しないと主張できる。¶

上に記述した証明の最後で、可逆機関の効率は接している熱源の温度にしか依存しないと主張している。その理由について補足しよう。上の証明では可逆機関の体積や、サイクルの具体的な構成について一切、記述していない。にもかかわらず、熱機関 E と熱機関 E' の効率が等しいのである。つまり、熱機関の効率は、 E と E' で共通する何かに依存すると考えるべきである。熱機関 E と E' は、ともに共通の熱源 θ_1 と θ_2 につながっている。つまり、2つの熱源の間で共通しているのは、つながっている熱源の温度ということになる。したがって、熱機関の効率はつながっている熱源の温度のみに依存すると推測できるのである。

2.4.3 熱力学的な温度目盛り

前項で示したように、可逆な熱機関の効率はつながっている熱源の温度にしか依存しない。つまり、熱源の温度がわかれば可逆な熱機関の効率が一意的に決まってしまうのである。これを利用して、可逆な熱機関の効率を計測することができれば、その効率から温度が決定できるのではないか。

可逆な熱機関 E_{21} を高熱源 θ_2 と低熱源 θ_1 につなぐ (図 2.6 の上半分)。記号 θ_2 と θ_1 は熱源の温度 ($\theta_2 > \theta_1$) である。この熱機関の効率は、

$$\eta_{21} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2},$$

となる。熱機関 E_{21} は可逆であるので、効率 η は熱源の温度のみの関数と考えられる。と

いうことは、 Q_1/Q_2 も熱源の温度のみの関数であると考えてよい。そこで、

$$\frac{Q_1}{Q_2} = f(\theta_2, \theta_1),$$

とおこう。関数 f の第1変数は高熱源の温度、第2変数は低熱源の温度である。低熱源 θ_1 にもう一つ可逆な熱機関 E_{10} に熱を渡せるように接続し、その排熱をさらに温度が低い熱源 θ_0 につなぐとしよう (図 2.6 の下半分)。新たな記号 θ_0 も熱源の温度 ($\theta_1 > \theta_0$) である。

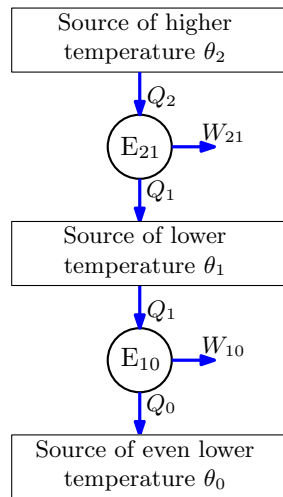


図 2.6: 高温から低温へ連続で接続される可逆機関

上と同様に熱機関 E_{10} 関しても、

$$\frac{Q_0}{Q_1} = f(\theta_1, \theta_0),$$

が成立するはずである。熱機関 E_{21} と E_{10} をまとめて一つの熱機関とした複合熱機関 E を考えると、その効率は、

$$\eta = 1 - (1 - \eta_{21})(1 - \eta_{10}),$$

となるはずである。なぜなら、熱機関 E_{21} から放出される Q_1 は仕事に使われなかった余剰の熱量であるので、 $Q_1 = (1 - \eta_{21}) Q_2$ が成立する。さらに、熱機関 E_{10} で仕事に使われなかった余剰の熱量は $Q_0 = (1 - \eta_{01}) Q_1 = (1 - \eta_{01})(1 - \eta_{12}) Q_2$ だからである。この熱量は、複合熱機関 E の余剰熱量でもあるのだ。複合熱機関の効率は、

$$\eta = 1 - (1 - \eta_{01})(1 - \eta_{12}) = 1 - f(\theta_1, \theta_0) f(\theta_2, \theta_1),$$

と表すことができる。この複合熱機関は、高熱源 θ_2 から熱量 Q_2 を受け取り、低熱源 θ_0 へ熱量 Q_0 わたすと考えられるので、複合熱機関の効率は、

$$\eta = 1 - \frac{Q_0}{Q_2},$$

と考えられる。したがって、

$$\frac{Q_0}{Q_2} = f(\theta_1, \theta_0) f(\theta_2, \theta_1),$$

なる等式が成立するはずである。左辺と右辺を比べると奇妙である。左辺は複合熱機関が温度 θ_1 を通過していることに関係しない数式なのだが、右辺には θ_1 が含まれているのだ。ここで、 $f(\theta_2, \theta_1) \equiv g(\theta_1)/g(\theta_2)$ と考えれば、

$$\frac{Q_0}{Q_2} = \frac{g(\theta_0)}{g(\theta_1)} \cdot \frac{g(\theta_1)}{g(\theta_2)} = \frac{g(\theta_0)}{g(\theta_2)},$$

のように、 θ_1 が分子と分母で約分され、結果的に θ_1 の依存性が消える。ここで、

$$\frac{Q_0}{Q_2} = \frac{T_0}{T_2}, \quad (2.22)$$

と書いてみよう。新たに導入した変数 T_0 と T_2 はともに温度についての一意的にあたる値 $T_0 \equiv g(\theta_0)$, $T_2 \equiv g(\theta_2)$ なのである。ここで、思い切ってその関数値 T_2 と T_0 を温度目盛りとして採用するとどうだろうか？ つまり、可逆機関の効率を測定して、その結果から温度を決定するのである。これまで第 1.1 節で紹介した温度目盛りの設定方法では、水銀やアルコールや気体など、基準となる物質の熱膨張率に依存していた。しかし、本項で考案した方法は特定の物質によらないので、極めて客観的な温度目盛りが設定できる利点がある。

しかし、この数式では温度の比率でしか定義されていないため、絶対的な温度を定義するには、基準となる温度をあらかじめ設定しなければならない。熱力学的温度の基準温度は、水の三重点の温度であり、これが 273.16 K となるように温度を定めるとよい。

理想気体のカルノーサイクル 可逆機関の効率から決めた温度 T が理想気体の状態方程式 $pV = nRT$ に現れる温度 T と一致することを示そう。理想気体でカルノーサイクルを構成し、図 2.7 のようなサイクルをなすものとする。カルノーサイクルを構成する等温変

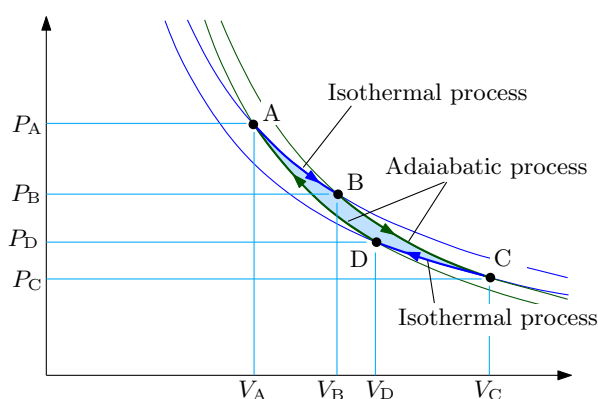


図 2.7: 理想気体のカルノーサイクル

化と断熱変化は、点 A, B, C, D で切り替わるものとする。等温変化では pV が一定であり、

断熱変化では pV^γ が一定である。等温変化 AB の間に外部に作用する仕事は、この間に吸収される熱量 Q_2 等しいので、

$$Q_2 = \int_A^B p dV,$$

である。理想気体の状態方程式に注意すると、この等温変化における温度が T_2 であるならば、熱量 Q_2 は、

$$Q_2 = nRT_2 \int_A^B \frac{dV}{V} = nRT_2 \log \frac{V_B}{V_A},$$

のように計算できる。ただし、 V_A と V_B は、それぞれ、点 A と B における気体の体積とする。カルノーサイクルの中のもう一つの等温変化 CD についても、熱源に与えられる熱量 Q_1 は同様に計算でき、

$$Q_1 = \int_C^D p dV = nRT_1 \log \frac{V_C}{V_D},$$

が得られる。一方、断熱変化では $TV^{\gamma-1}$ が一定であるので、断熱変化 BC と DA における温度と体積の関係は、

$$T_2 V_B^{\gamma-1} = T_1 V_C^{\gamma-1}, \quad T_1 V_D^{\gamma-1} = T_2 V_A^{\gamma-1},$$

が成立するので、

$$\frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D},$$

が導かれる。この関係に注意しながら、熱量の比 Q_2/Q_1 を計算すると、

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1},$$

が成立する。この等式はまさに熱力学的温度の性質 (2.22) と同一の数式である。すでに述べたように、熱力学的温度も気体温度計の温度も基準とする温度は水の三重点であり、気体温度計による温度を用いても、熱力学的温度と同一の数式が得られるので、それらの温度目盛りは完全に一致する。

熱力学的温度と気体温度計の温度が一致することは非常に都合がよい。可逆機関の効率を計測することが必要ならば温度計は大きな装置とはずだった。そもそも、可逆機関を構成できるかどうか疑問である。しかし、熱力学温度と気体温度計の温度が同じなので、理想気体の体積を計測すれば熱力学的温度が計測できるのである。

熱力学的温度の導入によって、可逆機関の効率は熱機関が接続される熱源の温度によって決まる。熱機関につながる高熱源の温度を T_2 、低熱源の温度を T_1 とすると、効率は、

$$\eta = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2},$$

によって計算できるのである。なお、不可逆機関であれば、既に説明したように、可逆機関の効率よりも低くなるので、一般的な効率は、

$$\eta \leq 1 - \frac{T_1}{T_2}, \quad (2.23)$$

のような不等式になる。等号が成立するのは可逆機関の場合であり、それが理論上の効率の上限である。この数式を見ると、機関につながる熱源の温度差が大きいほど可逆機関の効率が高くなることがわかる。可逆機関は、それと温度の熱源につながるどのような熱機関よりも効率が高いので、可逆機関は理論的な効率の上限と考えるとよい。例えば、蒸気を利用する蒸気機関の場合、高熱源はたかだか 100°C 程度であり、低熱源は外気温 15°C としよう。その程度の温度差では、蒸気機関の効率の上限は 22 % である。どんなに技術が革新しても蒸気機関の効率はその効率を超えることができない。蒸気機関の実際の効率は 10 % 程度のようなのだ。

火力発電は火力で熱した水を沸騰させて得られた蒸気でタービンを回して発電する。上に書いたように、発電効率を上げるには蒸気の温度を高くする必要がある。しかし、1 気圧では水は 100°C で沸騰するので蒸気もその程度の温度となる。高効率の火力発電所は、蒸気を 240 気圧に圧縮し、約 600°C の高熱水蒸気をタービンに吹き付ける。その効率の理論的上限は 67 % 程度になる。実際の効率は 50 % くらいである。残りの半分は地球の温暖化に使われているわけだ。

2.4.4 クラジウスの不等式

前項で可逆機関の効率は、その熱機関が接続される熱源の温度で決まり、しかも、同一の熱源に接続されるいかなる熱機関よりも効率が高いことを示した。例えば、接続される高熱源の温度を T_2 、その熱源から熱機関に与えられる熱量を Q_2 とする。一方、接続される低熱源の温度を T_1 、その熱源へ放出される熱量を Q_1 とする。その熱機関が (可逆とは限らない) 一般の熱機関であるならば、その効率は、

$$\eta = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} \leq 1 - \frac{T_1}{T_2},$$

なる不等式を満足する。この不等式は、

$$\frac{Q_1}{Q_2} \geq \frac{T_1}{T_2},$$

のように書き換えられ、さらに、

$$\frac{Q_1}{T_1} \geq \frac{Q_2}{T_2},$$

のように書き換えられる。この不等式は面白い可能性をもっている。この時点で、 Q_1 は熱機関から放出される熱量、 Q_2 は熱機関に取り込まれる熱量と定義した。ここで、 Q_1 と Q_2 をともに熱機関に取り込まれる熱量として定義するとどうなるか？ その場合、 Q_1 を $-Q_1$ で置き換えればよいので、

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0,$$

のように不等式が書き換えられる。

図 2.8 に示すように、熱機関 E に N 個の熱源 (T_0 から T_{N-1}) が接続されている場合を考えよう。上の不等式をこの熱源に拡張すると、

$$\sum_{n=0}^{N-1} \frac{Q_n}{T_n} \leq 0, \quad (2.24)$$

が成立すると予想できるだろう。この不等式は**クラジウスの不等式**と呼ばれる。図 2.8 は、熱機関に取り込まれた熱量がすべて仕事に変換されているように見えるかもしれない。取

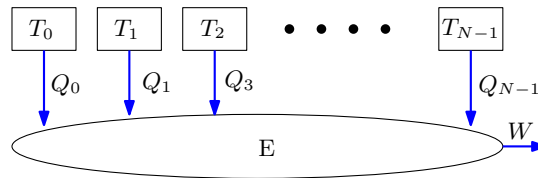


図 2.8: クラジウスの不等式における熱機関

り込まれた熱量がすべて仕事に変換されてしまうと熱力学第 2 法則に矛盾するのだ。そこで、図に描かれた熱量のうち、1 つ以上の熱量¹が、必ず、負の値になることを約束しなければならない。

クラジウスの不等式を証明するには、図 2.8 だけでは議論を進めることができない。証明を進めるには、図を書き足して図 2.9 を考える。図 2.8 に記載された n 番目の熱源 T_n に熱機関 C_n が接続されている。熱機関 C_n はカルノーサイクルで、熱源 T から熱量 Q'_n を受け取り、外部に仕事 W_n を作用させ、熱量 Q_n を放出する。それを描いたのが図 2.9 である。

この図を見ると、全体的な複合熱機関は、熱源 T から熱量 $Q_0 + Q_1 + \dots + Q_{N-1}$ を受け取り、仕事をする熱機関とみなすことができる。接続されている熱源が 1 つしかないので、外部に作用する仕事は正であってはならない。例えば、 Q_n の総和が正であり、かつ、外部に作用する仕事が正であれば、取り込んだ熱量が完全に仕事に変換されたことになり、熱力学第 2 法則に反するからである。一方、熱量 Q_n の総和が負であり、かつ、外部に作用する仕事が正であれば、複合熱機関のエネルギー収支がゼロにできないため、熱力学第 1 法

¹逆に、すべての熱量が負の値であった場合、放出される仕事が負の値になる。そうすれば、外部から受けた仕事がすべて熱として放出されることを意味する。それは第熱力学第 2 法則に反しない

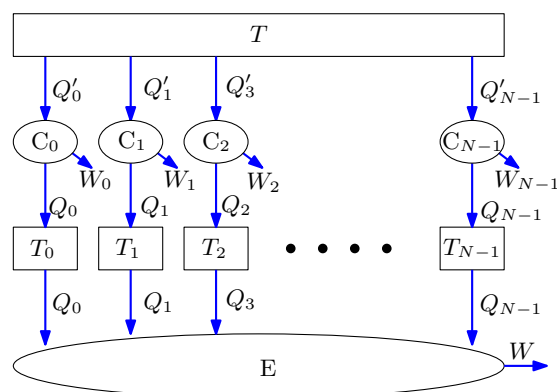


図 2.9: クラジウスの不等式の証明

則に反する。その理由によって、

$$W + \sum_{n=0}^{N-1} W_n \leq 0, \quad (2.25)$$

でなければならないのだ。また、熱機関 E に関する熱力学第1法則は、

$$\sum_{n=0}^{N-1} Q_n - W = 0,$$

と書くことができる。第 \$n\$ 番目の熱源 \$T_n\$ に対する熱力学第1法則から、\$T_n\$ から放出される熱量が \$Q_n\$ ならば、\$T_n\$ には \$Q_n\$ が取り込まれなければならない。第 \$n\$ 番目の熱機関 \$C_n\$ に関して、

$$\frac{Q'_n}{T} - \frac{Q_n}{T_n} = 0,$$

が成立するはずである。熱機関 \$C_n\$ はカルノーサイクル(可逆機関)なので、この関係式は不等式でなく等式となる。この数式を \$n\$ について総和をとると、

$$\sum_{n=0}^{N-1} \frac{Q_n}{T_n} = \frac{1}{T} \sum_{n=0}^{N-1} Q'_n, \quad (2.26)$$

また、熱機関 \$C_n\$ に関する熱力学第1法則から、

$$Q'_n - Q_n - W_n = 0,$$

が成立するはずである。この関係式を、\$Q_n\$ のみを左辺に残すように変形した後、\$n\$ について総和をとると、

$$\begin{aligned} \sum Q'_n &= \sum_{n=0}^{N-1} Q_n + \sum_{n=0}^{N-1} W_n \\ &= \sum_{n=0}^{N-1} Q_n - W + \left(W + \sum_{n=0}^{N-1} W_n \right) \\ &= W + \sum_{n=0}^{N-1} W_n \leq 0, \end{aligned} \quad (2.27)$$

のように計算される。第3行目への変形は、熱機関Eに対する熱力学第1法則を用いた。さらに、右辺の不等式は、(2.25)を利用した。この不等式を(2.26)に代入すると、クラジウスの不等式が得られる。¶

2.5 エントロピー

熱力学第2法則は人類の歴史(経験)から、冷めた温度は自らもとに戻らない、熱をすべて仕事に変換することができない、ということを経験として公理とした法則である。熱力学第2法則を数学的に表現するため、本節で新たにエントロピーなる物理量を導入する。

2.5.1 エントロピーの定義

熱力学第2法則の性質を表す数式として、前節でクラジウスの不等式を紹介した。クラジウスの不等式は熱力学第2法則を、熱量と温度を用いて表現した数式である。クラジウスの不等式:

$$\sum_{n=0}^{N-1} \frac{Q_n}{T_n} \leq 0,$$

について、媒介変数 n が循環過程の過程の通し番号であるとしよう。その媒介変数がゼロから $N-1$ まで変化することで初期状態から状態が変化して、初期状態に戻る。この不等式に記載した等号は可逆機関において成立する。

ここからの議論は、可逆機関に限定しよう。可逆機関ではクラジウスの不等式は等号が成立するため、等式として記述できるはずである。つまり、複数の可逆機関からなるサイクルでは、

$$\sum_{n=0}^{N-1} \frac{Q_n}{T_n} = 0, \quad (2.28)$$

なる等式が成立する。この等式を任意のサイクルに適用するには図2.10に示す p - V 線図を考えればよい。この図に描いた閉曲線 C が、ここで考える任意のサイクルの p - V 線図である。この図に、等温線と、断熱変化における変化曲線を複数本描いてみよう。断熱変化における変化曲線は等温線より傾きが急であるので、等温線と断熱変化における変化曲線によって、 p - V 平面がメッシュ状に分割される。分割されたメッシュの外周に沿った過程は等温変化と断熱変化で構成されるので、カルノーサイクルである。カルノーサイクルの p - V 線図は図2.7のようになりかなり扁平した図形になるのだが、図2.10は見やすくするため、縦横比を誇張して描いている。カルノーサイクルは可逆変化であるので、分割された1つのメッシュにおいて(2.28)が成立する。引き続き、閉曲線 C の内部に含まれるメッシュの集合(図2.10における網掛け領域)について考えよう。メッシュ1つにおいて(2.28)が成

立するので、曲線 C の内部に存在するメッシュについて和をとると、それはゼロを積算した結果であるのでやはりゼロである。しかも、隣接するメッシュに注目すると、等温変化か断熱変化のどれかが共通している。共通した変化(過程)は互いに逆方向であるので、共通する過程では Q_n の符号が互いになっている。そのため、メッシュ間で総和をとったとき、互いに共通する過程での Q_n/T_n が相殺する。したがって、閉曲線 C の内部に含まれるすべてのメッシュにわたる総和は、図 2.10 の網掛け領域の外周での総和と等しい。

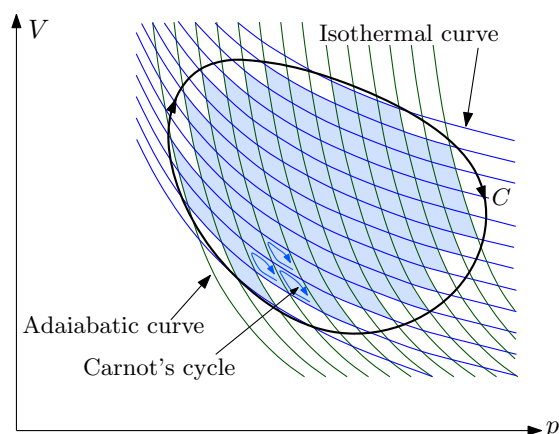


図 2.10: カルノーサイクルの重ね合わせによる任意サイクルの表現

メッシュを細かくしていくと、網掛け領域の外周は閉曲線 C に近づいていく。その理由で、任意の曲線について $\delta Q/T$ を積分して得られる値がゼロになると主張したい。しかし、気になることがある。一般的な閉曲線 C は等温変化、または、断熱変化になるとは限らない。いくら網掛け部の外周が閉曲線 C に近づくといっても、 C に沿って $\delta Q/T$ を積分した結果がゼロになると言えるのか? その判定をするために、閉曲線 C に沿った積分を真値とし、網掛け領域の外周にわたる総和を近似値として、その誤差を考えてみよう。その誤差は、 $\delta Q/T$ を閉曲線 C の網掛けされていない領域の外周で積分した値である。その誤差を ϵ とすると、

$$|\epsilon| \leq \left| \int \frac{\delta Q}{T} \right| < \frac{1}{T_{\min}} \left| \int \delta Q \right|,$$

なる不等式を満足するはずである。ここで、 T_{\min} は閉曲線 C に沿った過程における最低温度である。可逆変化では熱機関が外部化か受け取る熱量は、熱機関が外に作用した仕事に等しい。熱機関が外に作用した仕事は、熱機関がたどる p - V 線図の内部の面積に等しい。メッシュを細かくすると、 C の内部で網掛けされていない領域の面積はゼロに近づくので、

$$\int \delta Q \rightarrow 0,$$

となる。この事実は、メッシュを無限小まで細かくすると、 $|\epsilon| \rightarrow 0$ であることを意味する。したがって、任意の閉曲線 C にそった可逆変化について、

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0,$$

が厳密に成立する。念を押しておく、この等式の成立は可逆変化に限られる。

可逆変化について、 $\delta Q/T$ の周回積分がゼロになるということは、任意の経路積分が経路に関係なく一定値になることを意味する。任意の2点AとBをとり、それらを結ぶ積分経路として図2.11に示す C_0 を C_1 設定したとき、

$$\int_{C_0} \frac{\delta Q}{T} = \int_{C_1} \frac{\delta Q}{T},$$

が成立するからである。したがって、可逆変化における $\delta Q/T$ は、状態量の全微分であると考えられる。第1.7.5項で学んだカラテオドリの定理によると、全微分でない δQ は積分分母 T によって、得られた $\delta Q/T$ が全微分表現になったと言えるのだ。そこで、 $dS \equiv \delta Q/T$ とおくと、その積分 S は積分経路に無関係で、状態のみで決定される値となる。例えば、ある基準状態 O (図2.11)をとり、その基準状態を始点とする dS の積分を新たな状態量 S と定義しよう。つまり、

$$S(A) \equiv \int_O^A dS = \int_O^A \frac{\delta Q}{T},$$

である。この定義を利用して、 $\delta Q/T$ をAからBまで積分した値を計算すると、

$$\int_A^B \frac{\delta Q}{T} = \int_A^O \frac{\delta Q}{T} + \int_O^B \frac{\delta Q}{T} = S(B) - S(A), \quad (2.29)$$

が得られる。新たに定義された状態量 S は**エントロピー**と呼ばれる。エントロピーは熱力学におけるわかりにくい物理量の代表であるが、熱力学第2法則を数学的に表現するには重要な物理量である。

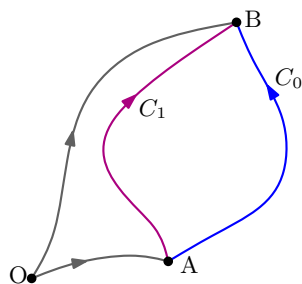


図 2.11: エントロピー計算のための積分路

エントロピー S が熱力学の状態量であるので、他の熱力学の状態量の関数として記述できるはずである。その記述を考えるにあたり、まず、定積比熱と定圧比熱が、

$$C_V = \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V,$$

$$C_p = \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p,$$

のようにエントロピーを用いて記述できることがわかる。熱力学第1法則 $\delta Q = dU + p dV$ によると、

$$T dS = dU + p dV, \quad (2.30)$$

と書くことができる。この微量量から、エントロピーは内部エネルギーと体積の関数 $S(U, V)$ と書けそうである。また、エントロピーを用いた比熱の記述から、エントロピーは温度に依存すると考えてもよいだろう。内部エネルギーが温度の関数であることから、 $S(U, V)$ の代わりに $S(T, V)$ のような記述も可能である。

理想気体のエントロピー この時点で、エントロピーの意味するものがよくわからないだろうが、理想気体についてエントロピーを計算してみよう。理想気体について、内部エネルギーが体積の関数でない²ので、理想気体では、

$$C_V = \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V,$$

と書くことができる。この場合、 C_V は1モルの気体分子における定積比熱、すなわち、定積モル比熱であるとする。つまり、ここでは1モルの気体について考えているとする。さらに表現を変えると、理想気体に加えた微小熱量 δQ が、

$$\delta Q = C_V dT + p dV,$$

と書けるということである。ここで、1モルの気体分子の状態方程式 $pV = RT$ に注意すると、微小熱量に関する等式は、

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V},$$

なる形に書き換えられる。ここで、 C_V を定数として両辺を積分すると、

$$S = C_V \log T + R \log V + \text{const},$$

が得られる。さらに、等圧モル比熱 C_p と比熱比 $\gamma = C_p/C_V$ に注意すると、 $R/C_V = \gamma - 1$ であるので、エントロピーは、

$$S = C_V \log TV^{\gamma-1} + \text{const}, \quad (2.31a)$$

と書くこともできる。再び、状態方程式を用いて T を消去すると、

$$S = C_V \log PV^\gamma + \text{const}, \quad (2.31b)$$

が得られる。面白い結果が得られた。理想気体について、 $TV^{\gamma-1}$ 、あるいは、 PV^γ が一定であれば、エントロピーが一定であることを得られた結果は意味している。それは、断熱変化における温度、体積、圧力の条件ではないか。つまり、断熱変化ではエントロピーが一定なのである。確かに、断熱変化は $\delta Q = 0$ であるので、 $dS = 0$ であるから、断熱変化の下ではエントロピー S が一定であるはずである。それと矛盾しない結果が得られたのである。

²第***節で紹介したジュールの実験で確かめられた事実である。

2.5.2 エントロピー増大の法則

本項ではエントロピーが熱力学第2法則と密接に関係することを示す。エントロピーを定義する際、可逆変化のみを取り扱ったが、本稿では不可逆変化を含む一般の過程について考察する。

不可逆変化を含めば、クラジウスの不等式がもはや、等式ではない。したがって、 N 個の熱源 T_n から熱量 Q_n を取り込む熱機関では、クラジウスの不等式:

$$\sum_{n=0}^{N-1} \frac{Q_n}{T_n} \leq 0,$$

が成立する。エントロピーを定義したときと同様に、この熱機関が循環過程であり、媒介変数 n が循環過程の過程の通し番号であるとしよう。その媒介変数がゼロから $N-1$ まで変化することで初期状態から状態が変化して、初期状態に戻る。構成する過程の数 N を多くすると、一つの過程における熱量 Q_n が小さくできる。熱量 Q_n が無限小とみなせるだけ N を大きくしたことを想定し、 Q_n を δQ で置き換えると、総和記号は積分で置き換えられ、

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0,$$

のように書き換えられる。総和から積分への置き換えは、既にエントロピーを定義した際に考察したことと同様である。なお、この不等式に記載した等号は可逆機関において成立する。この積分について、 p - V 平面上の点 A を始点とし、点 B を通って点 A に戻る任意の積分経路を考えよう。ただし、点 B から A に戻る経路は可逆過程であるとする。このとき、積分は、

$$\int_A^B \frac{\delta Q}{T} + \left[\int_B^A \frac{\delta Q}{T} \right]_{\text{rev}} = \int_A^B \frac{\delta Q}{T} - \left[\int_A^B \frac{\delta Q}{T} \right]_{\text{rev}} \leq 0, \quad (2.32)$$

のようになる。第2項の添え字 (rev) は可逆過程であることを意味する。エントロピーの定義では、可逆過程において $dS = \delta Q/T$ であるので、可逆過程における積分は、

$$\left[\int_A^B \frac{\delta Q}{T} \right]_{\text{rev}} = \int_A^B dS = S(B) - S(A),$$

となる。ここで、 $S(A)$ と $S(B)$ は、それぞれ、点 A と B におけるエントロピーである。これを (2.32) に代入すると、

$$\int_A^B \frac{\delta Q}{T} \leq S(B) - S(A), \quad (2.33)$$

が得られる。ここで、注意しておくことがある。温度 T は熱源の温度であり、熱機関の温度ではない。積分区間が微小区間であってもこの不等式が成立するので、微小区間での不等式として書き換えると、

$$\frac{\delta Q}{T} \leq dS, \quad (2.34)$$

となる。なお、等号は可逆変化の場合に成立する。

得られた不等式 (2.33) と (2.34) は、非常に興味深い物理的性質を導く。断熱変化 $\delta Q = 0$ にこれらの不等式を適用すると、 $S(B) \geq S(A)$ 、あるいは、 $dS \geq 0$ が成立するのだ。熱の出入りがない系、すなわち、断熱変化ではエントロピーは決して減少することがない。等号が成立するのは可逆変化の場合であり、不可逆変化の場合、エントロピーは増加するのだ。この物理的性質は**エントロピー増大の法則**と呼ばれる。

熱平衡はエントロピーが極大になる状態である。熱平衡は、熱的に状態が安定し、他の状態への変化がなくなった状態である。また、変化はエントロピーが増大する方向に向かう。これを考えると、エントロピーが極大に達し、隣接するあらゆる状態よりもエントロピーが高い状態が熱平衡であると言える。

ジュールの実験 理想気体を容積 V_1 の容器 A に格納し、容器 A を容器 B に接続する。容器 B の内部は真空であり、接続部の弁を開くと理想気体が真空だった容器 B に流れ込み、二つの容器で合わせて体積 V_2 に均等に拡散する。この拡散は当然、不可逆であり、特別な操作をしない限り、拡散した気体を容器 A に戻すことは不可能である。その不可能さをエントロピー増大の観点で評価しよう。

ジュールの実験によると、真空へ気体が拡散しても温度は変化しない。拡散前と拡散後の温度をともに T としよう。真空への気体の拡散は、容器をピストンによって膨張させる変化とは異なる。なぜなら、ピストンによる膨張では、気体が外部に仕事をすることによって容器が膨張するため、膨張によって気体は内部エネルギーを失う。この変化は断熱膨張である。膨張の過程で温度を一定に維持するには、失った内部エネルギーと等しい熱量を加えることが必要である。その場合、温度が一定のもとで容器を膨張させるので等温変化である。等温変化は真空への気体の拡散とは異なるが、体積が V_2 に変化した時点での最終状態が等温変化と同一である。既に述べたようにエントロピーは状態量であるので、それまでの過程には無関係である。よって、真空への拡散によって発生するエントロピーの変化は、最終状態が同一になるように調整された等温変化におけるエントロピーの変化を計算すればよい。エントロピーの変化を調べるには、エントロピーの微分表現 (2.30) を用いればよい。ただし、等温変化なので理想気体では $dU = 0$ である。それに注意して、 dS を計算すると、

$$dS = \frac{p}{T} dV = nR \frac{dV}{V},$$

が得られる。ここで、 n は容器に収納された気体分子のモル数である。拡散の前後でのエントロピーの変化は、 dS を体積が V_1 から V_2 にわたる変化において積分すればよいので、

$$\Delta S = \int_{V_1}^{V_2} dS = nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nR \log \frac{V_2}{V_1},$$

となる。この数式によると、 $V_1 < V_2$ であれば $\Delta S > 0$ となるので、エントロピーが増加する。視点を変えると、容器Aと容器Bを接続する弁を開くと、エントロピーが増加するために気体が拡散するのである。したがって、 $V_1 > V_2$ となる方向への変化はエントロピーが減少するのであり得ない。つまり、拡散した気体は自然に容器Aに戻ることはないのだ。

2.5.3 状態量としてのエントロピー

既を示したようにエントロピーは状態量であるので、それまでの過程とは無関係で、現時点での状態のみを表す量である。状態量であるので、エントロピーは全微分が可能である。熱力学第1法則(2.30)に $1/T$ を乗じると、

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV,$$

が得られる。エントロピーの全微分が、

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U,$$

と書けるはずなので、エントロピーの偏導関数は、

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V = \frac{1}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U = \frac{p}{T},$$

となる。熱力学第1法則(2.30)を dU を左辺として書き直した式:

$$dU = T dS - p dV,$$

から、内部エネルギー U の偏導関数:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -p,$$

を導くこともできる。これらの関係式によって、エントロピーが圧力、体積、温度のような状態量であることが確認できるだろう。また、当然であるが、 V が一定のもとで、 $\partial S/\partial U$ と $\partial U/\partial S$ が逆数の関係になっている。

内部エネルギー U は温度 T の関数であるので、エントロピー S は T と V の関数と考えることもできる。その場合、エントロピーの微小変化 dS は、

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

と書ける。ここで、 $\delta Q = dU + p dV$ を用いると、

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV,$$

と書くこともできる。これら2種類の dS の表記を比較して,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_V = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + p \right], \quad (2.35)$$

が得られる。ここで, 2次の偏微分に関する関係式:

$$\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T,$$

を用いると, 偏微分 (2.35) は,

$$\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{1}{T} \frac{\partial U}{\partial T}\right) = \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V} + p\right) \right],$$

なる関係式が導かれる。

2.6 マクスウェルの関係式

これまでに取り扱った熱力学の状態量の全微分表現に数学的な考察を加えることによって, 偏導関数を変換する便利な公式が得られる。それらの公式は,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V, \quad (2.36a)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p, \quad (2.36b)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V, \quad (2.36c)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \quad (2.36d)$$

なる形で書かれる。これらの公式は**マクスウェルの関係式**と呼ばれる。第1.7.4項で導出したマクスウェルの法則と名称が似ているが別の法則である。

内部エネルギーの全微分表現 $dU = T dS - p dV$ に注目しよう。この等式が全微分表現であることを利用すれば,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p,$$

であることがわかる。ここで, 微分演算子が交換可能であることを利用すれば,

$$\frac{\partial}{\partial V} \frac{\partial U}{\partial S} = \frac{\partial}{\partial S} \frac{\partial U}{\partial V},$$

から (2.36a) が導出される。

エンタルピーの定義 $H = U + pV$ に対し、全微分表現を書くと $dH = dU + p dV + V dp$ となる。ここで、先ほど書いた U の全微分表現を利用すると、 $dH = T dS + V dp$ が得られる。この全微分表現から、

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V,$$

が得られる。ここで、微分演算子の交換可能の例:

$$\frac{\partial}{\partial S} \frac{\partial H}{\partial p} = \frac{\partial}{\partial p} \frac{\partial H}{\partial S},$$

に対して、上の偏導関数を代入すれば (2.36b) が導出される。

続いて、 $F \equiv U - TS$ と $G \equiv H - TS$ なる量を定義しよう。これらの量は、それぞれ、ヘルムホルツの自由エネルギー、ギブスの自由エネルギーと呼ばれる。名前のとおり、双方ともエネルギーのディメンジョンをもつ量である。これらの全微分表現は、 $dF = -S dT - p dV$ 、 $dG = -S dT + V dp$ となる。これらの全微分表現から、

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V &= -S, & \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T &= -p, \\ \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p &= -S, & \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T &= V, \end{aligned}$$

なる偏導関数が得られる。ここで、双方の自由エネルギーにおける交換可能性:

$$\frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial F}{\partial V} = \frac{\partial}{\partial V} \frac{\partial F}{\partial T}, \quad \frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial G}{\partial p} = \frac{\partial}{\partial p} \frac{\partial G}{\partial T},$$

を適用すると、(2.36c) と (2.36d) が得られる。