科目：熱力学　理科１類　15,16 組（592 教室）

担当：鳥井　寿夫（とりい　よしお）　　　居室：１６号館 224A

tel: 03-5454-6757 (内線 46757)

e-mail: ytorii@phys.c.u-tokyo.ac.jp

授業日：毎週金曜４限（14:40～16:10)、4 月 9 日～7 月 16 日（計 13 回）

（注１）5 月 28 日(金)は，午前のみの授業（したがって本講義は休講）.

（注２）7 月 2 日（金）は，授業振替日（水曜日の授業を行う）.

（注３）7 月 16 日（金）は，午後のみの授業.

評価：基本的に期末試験のみ．試験の成績のみでは不可の場合，レポート点を考慮する．

参考図書：

① **田崎晴明著　「熱力学　現代的な視点から」**（培風館）
マクロな現象の経験則のみに立脚した（統計物理学の助けを用いない）公理的なスタイルで書かれた．熱力学という学問の構造を本格的に勉強したいなら，格好の良書．

② **「キッテル熱物理学　第２版」**（丸善）
①とは対照的に，量子論（統計物理学）の見地から熱力学を構築している．温度やエントロピーの物理的意味が明確に理解できる良書である．

③ **小出昭一郎著　「熱学」**（東京大学出版会）
①と②の中間的な立場（これまでの熱力学の教科書の伝統的な立場）で簡素に要領よく熱力学を展開している．

④ **原島　鮮著　「熱力学・統計力学」**（培風館）
③と基本的スタンスは同じだが，記述が丁寧で内容も豊富になっている．標準的な教科書

第 0 章　序

0.1 物理学とは

自然界に見られる現象の法則性を実験または観測で見出し、数学を用いて記述する。

（物理法則は、**実験によってのみ**、その妥当性が証明される。）

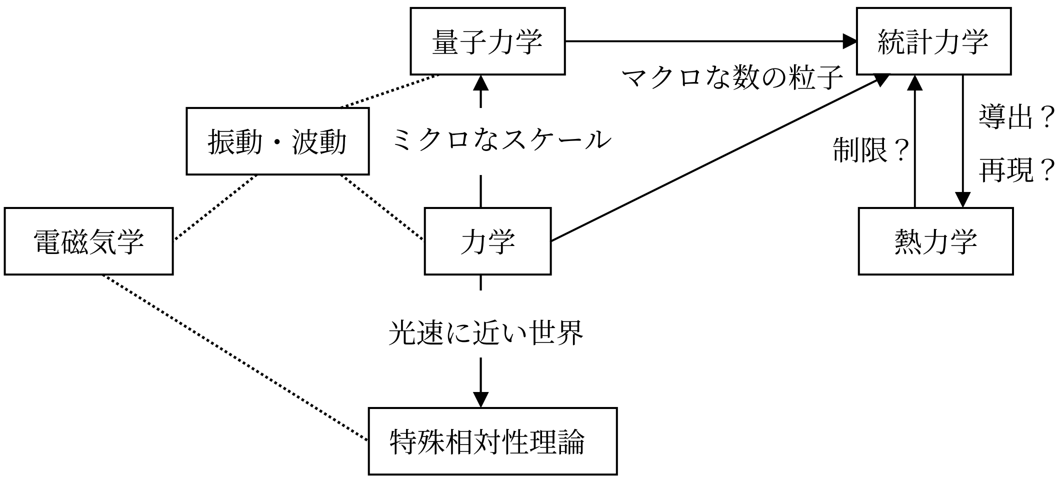
0.2 熱力学とは

多数の原子分子の集団から成る物質の状態を物質の量（例えばモル数），体積，温度などの巨視的な量を用いて指定し，経験的に得られた（実験によって確認された）いくつかの基本原理をもとに，マクロ（巨視的）な観点から物質がいかに変化するかを考察していく現象論的な学問体系

（参考：統計物理学とは）

統計物理学とは：微視的（ミクロ）な世界の物理法則に立脚し，確率論とうまい近似を用いて，巨視的（マクロ）な世界の性質を導き出す学問

0.3 熱力学と他の物理科目との関係



0.4 熱力学的な系の状態

熱力学的な系（例えばピストンに入った気体や液体）の状態を特徴づける量（**状態量**）のうち，我々が用意する際に制御・測定できるものとして，**体積** V と**物質量** N（例えばモル数）がある．これらは，系をλ倍すると，それぞれλ倍になる．このような性質を**示量的**（extensive）といい，この性質を持つ状態量を**示量変数**と呼ぶ．今後，示量変数の組を $X=(V,N)$ とベクトルのように書くことにする．

着目している熱力学的に系に比べて十分に大きい熱力学的な系を**環境**（または**熱浴**）と呼ぶ．環境に熱力学的な系を接触させると，その系は状態量が時間変化しない**平衡状態**(equilibrium state)に達する（**熱平衡**に達するともいう）．環境は**温度**（Temperature）と呼ばれる実数の量のみで特徴付けられ，環境と平衡状態にある系の温度は，環境の温度と等しいものと定義する．同じ温度の環境と熱的に接触している熱力学的な系の平衡状態は，示量変数の組が等しければ，常に等しい（マクロに見れば区別がつかない）．つまり，熱力学的な系は，温度と示量変数の組 $(T;X)$ で完全に決定される．温度は系を定数倍しても値が変わらない．この性質を**示強的**（intensive）と呼び，この性質を持つ状態量を**示強変数**と呼ぶ.

0.5 熱力学の基本法則

熱力学の第 0 法則：

系 A と B が熱平衡にあり，系 A と C が熱平衡にあれば，B と C も熱平衡にある．

熱力学の第一法則：

系の内部エネルギーの変化は，系に加えられた仕事と熱量の和に等しい．（エネルギー保存則）→第一種永久機関の存在の否定

熱力学の第二法則：

等温の熱源から熱を受け取って，それを全部仕事に変換する熱機関（等温サイクル）は存在しない．（**Kelvin の原理**）→第二種永久機関の存在の否定

熱力学の第三法則：Nernst-Plank の仮説（本講義では扱わない）

第１章　熱力学第０法則と温度

1.1　熱力学第０法則

以下の経験則を熱力学第０法則をいう：

熱力学第０法則
系 A と B が熱平衡にあり,系 A と C が熱平衡にあるとき，系 B と C も熱平衡にある

熱平衡にある二つの系は同じ温度にあると定義しているから，第０法則は「A と B が同じ温度で，A と C が同じ温度なら B と C は同じ温度である」と言っていることになる．これは温度の定義から自明のことのように思えるが，果たしてそうだろうか？

系 A を水銀温度計，系 B を教室の空気，系 C を教室内にあるコップの中の水とする．水銀温度計で気温（系 B の温度）を測ると 20℃の目盛りまで体積が膨張した．また同じ温度計でとコップ内の水（系 C）の水温を測ると，やはり 20℃の目盛りまで体積が膨張した．これによって我々は教室の空気（系 B）とコップ内の水（系 B）が熱平衡である，つまり系 B と系 C が同じ温度であることを知る．そしてその温度の具体的な値として水銀温度計の目盛り（セルシウス温度）を日常では採用している．

我々の皮膚感覚も優れた温度計である．訓練した人であれば，気温や水温を 0.1℃の精度で言い当てることができるであろう．さて，我々の皮膚感覚では 20℃の気温は快適であるが，20℃の水は冷たいと感じる．学生実験でサンプルの温度を 20℃に設定する必要があったとき，ある学生 A 君は「同じ 20℃の水と空気だったら，水の方が冷たいから水で冷やすのはやめよう」と言った．A 君の頭の中では水温と気温は違う種類の温度として理解されていたのだ．しかし熱力学第０法則の言わんとすることは「温度には 1 種類しかなく，熱平衡にある二つの系の温度は，どんな温度計（別の系）で測っても同じである」ということなのである．A 君のエピソードが物語るように，熱力学第０法則は決して自明ではなく，注意深い観察と実験によってようやくその妥当性が確立された法則なのである．

１.２　理想気体と絶対温度

　熱力学は系の具体的な種類に依存しない普遍的な学問体系である．しかし，実例がないと，とかく抽象的な熱力学の議論は理解しづらい．そこで，以下の性質を満たす理想気体を熱力学ではよく用いる．

気体の温度を一定に保てば，その圧力と体積の積は一定になる（Boyle の法則）

現実の気体は, 希薄であれば Boyle の法則を近似的によく満足することが知られている.（その理由は気体の分子論や統計物理学の問題であって，熱力学の問題ではない）．ピストンに入った 1 モルの理想気体を温度計として用いることを考える．理想気体の体積を V, 圧力を P とし，以下の式によって温度を定義する．

$$T \equiv \frac{PV}{R} \quad （1\,モルの場合）$$

ここで R は気体定数と呼ばれる．このように定義された温度を，理想気体温度計による**絶対温度（absolute temperature）**といい，単位は K（ケルビン）である．気体定数 R は，一気圧（1013.25 hPa）での水の氷点を 0℃，沸点を 100℃とするセルシウス温度と同じ目盛幅にとったほうが便利である．そこで，0℃のときの PV の値を $(PV)_0$，100℃のときのそれを $(PV)_{100}$ とすれば,

$$R = \frac{(PV)_{100} - (PV)_0}{100}$$

と定義すればよい．希薄気体を用いた実際の実験によると， $R = 8.314510(70)$ J K^{-1}mol^{-1}（理科年表より）である．またセルシウス温度が 0℃のときの絶対温度 T_0 は

$$T_0 = \frac{100(PV)_0}{(PV)_{100} - (PV)_0}$$

と表せ，実験によると，その値は約 $T_0 = 273.15$ K である（現在の単位系では，水の３重点の温度が厳密に $T_0 = 273.16$ K となるように絶対温度を定義して, 気体定数のほうを実験的に求める）．ここで定義した理想気体温度計による絶対温度は，後に登場する，より普遍的な（温度計に依存しない）熱力学的温度と一致する．

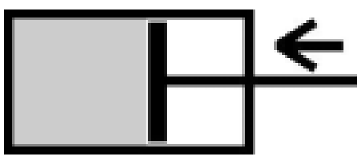
第２章　熱力学第１法則とエネルギー

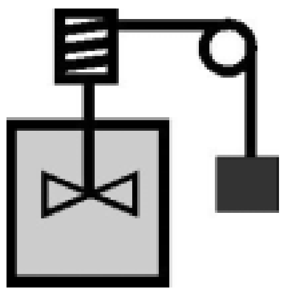
２.1　断熱操作と熱力学第一法則

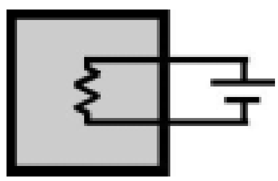
異なる温度の熱力学的な系を接触させると，やがて熱平衡に達するが，このとき一方の系から他方の系に「熱」という形式でエネルギーが移動したと考えられる（高校でそう習ったであろう）．しかし，この講義では，まだ「熱」というものを明確に定義していない．実際，熱というものは目で見ることはできないし，体積や温度のように定量化することが難しい．そこで，発想を逆転して，環境との間に（いまだ正体の不明な）熱のやりとりが一切ないような状況を考え，この状況に置かれた熱力学的な系（**断熱系**と呼ぶ）に，定量化が可能な仕事を外部から加える，という操作を考える．このような断熱系に対する操作を**断熱操作**（adiabatic operation）と呼ぶ.

＜断熱操作の例＞

①ピストンを押す　②かき回す　③電熱線に電流を流す







断熱操作に関する以下の経験則を熱力学第１法則という：

熱力学第１法則

熱力学的な系をある平衡状態から別の平衡状態へ断熱操作で移す際，外部から系になされる仕事の総量は断熱過程の種類や経路に依存しない．

この法則の意味するところは，**２.３**で示すように，断熱操作の際に熱力学的な系に外部から系になさなれる仕事を通して，熱力学的な系のエネルギーを一意的に定義できる，ということである．

2.2　力学におけるポテンシャルエネルギー

次節で熱力学的な系のエネルギーの定義を与えるが，心の準備として，力学におけるポテンシャル（位置）エネルギーの概念を復習（予習？）しておこう．

質量 m の質点には位置に依存する外力 $\boldsymbol{F}(\boldsymbol{r})$ が働くものとする．この質点を，ある基準点 $\boldsymbol{r}_0$ から別の位置 $\boldsymbol{r}$ へ経路 C で移動させるために必要な仕事 $W_C(\boldsymbol{r}_0 \xrightarrow{C} \boldsymbol{r})$ を考える．移動の際，外力に抗して質点に加える力は $-\boldsymbol{F}(\boldsymbol{r})$ であるから，

$$W(\boldsymbol{r}_0 \xrightarrow{C} \boldsymbol{r}) = -\int_{\boldsymbol{r}_0}^{\boldsymbol{r}} \boldsymbol{F}(\boldsymbol{r}) \cdot d\boldsymbol{r}$$

と表せる．外力 $\boldsymbol{F}(\boldsymbol{r})$ が一様，または中心力の場合，この**仕事は経路 C に依存しない**（証明は力学の教科書を参照のこと）．よって，位置 $\boldsymbol{r}$ の関数として以下のようにポテンシャルエネルギー $U(\boldsymbol{r})$ を定義できる：

$$U(\boldsymbol{r}) = W(\boldsymbol{r}_0 \to \boldsymbol{r}) = -\int_{\boldsymbol{r}_0}^{\boldsymbol{r}} \boldsymbol{F}(\boldsymbol{r}) \cdot d\boldsymbol{r}$$

異なる 2 点のポテンシャルエネルギーの差は

$$U(\boldsymbol{r}) - U(\boldsymbol{r}') = -\int_{\boldsymbol{r}'}^{\boldsymbol{r}} \boldsymbol{F}(\boldsymbol{r}) \cdot d\boldsymbol{r} = \int_{\boldsymbol{r}}^{\boldsymbol{r}'} \boldsymbol{F}(\boldsymbol{r}) \cdot d\boldsymbol{r}$$

と表されるが，運動方程式 $\boldsymbol{F}(\boldsymbol{r}) = m\dfrac{d\boldsymbol{v}}{dt}$ より，最右辺は.

$$\int_{\boldsymbol{r}}^{\boldsymbol{r}'} \boldsymbol{F}(\boldsymbol{r}) \cdot d\boldsymbol{r} = m\int_{\boldsymbol{r}}^{\boldsymbol{r}'} \frac{d\boldsymbol{v}}{dt} \cdot \boldsymbol{v}dt = m\int_{\boldsymbol{r}}^{\boldsymbol{r}'} \boldsymbol{v} \cdot d\boldsymbol{v} = \frac{1}{2}m\int_{\boldsymbol{r}}^{\boldsymbol{r}'} d\boldsymbol{v}^2 = \frac{1}{2}m\boldsymbol{v}^2(\boldsymbol{r}') - \frac{1}{2}m\boldsymbol{v}^2(\boldsymbol{r})$$

となる．よって，

$$U(\boldsymbol{r}) - U(\boldsymbol{r}') = \frac{1}{2}m\boldsymbol{v}^2(\boldsymbol{r}') - \frac{1}{2}m\boldsymbol{v}^2(\boldsymbol{r})$$
$$\Leftrightarrow U(\boldsymbol{r}) + \frac{1}{2}m\boldsymbol{v}^2(\boldsymbol{r}) = U(\boldsymbol{r}') + \frac{1}{2}m\boldsymbol{v}^2(\boldsymbol{r}')$$

これは，ニュートンの運動方程式に従って運動している質点のポテンシャルエネルギーと運動エネルギーの和は一定に保たれる，というエネルギー保存則を表している．

２.３　熱力学的な系のエネルギー

力学的なポテンシャルエネルギーとのアナロジーで，熱力学的なエネルギーを定義してみよう．ある断熱操作によって系の平衡状態が，基準となる平衡状態$(T_0; X_0)$から別の平衡状態$(T; X)$に移ったとする．このことを記号的に

$$(T_0; X_0) \xrightarrow{\mathrm{a}} (T; X)$$

と表すことにする．このときに外部から系に加えた仕事を$W_{\mathrm{ad}}((T_0; X_0) \to (T; X))$と表すことにすると，これは断熱操作の種類や経路に依存しない（熱力学の第一法則）ので，以下のように関数$U(T; X)$が定義できる：

$$U(T; X) \equiv W_{\mathrm{ad}}((T_0; X_0) \to (T; X))$$

これを,平衡状態の**エネルギー**あるいは**内部エネルギー**と呼ぶ.

ここで一つ疑問が生じる．力学的なポテンシャルエネルギーの場合，質点は基準点$\boldsymbol{r}_0$から（束縛条件がなければ）任意の位置$\boldsymbol{r}$に動かすことができる．したがって，任意の位置$\boldsymbol{r}$でポテンシャルエネルギーが定義できる．熱力学的なエネルギーの場合，断熱操作$(T_0; X_0) \xrightarrow{\mathrm{a}} (T; X)$は，任意の平衡状態$(T; X)$に対して可能なのであろうか．この問題を議論するために，次に断熱準静操作というものを考える．

２.４　断熱準静操作

単に示量変数を変化させるような断熱操作（例えばピストンを動かして体積を変化する操作）において，示量変数の時間変化が非常にゆっくりで，系が常に平衡状態にあるとみなせる場合を，特に**断熱準静操作**（adiabatic quasistatic operation）と呼ぶ．断熱準静操作によって平衡状態が$(T; X)$から$(T'; X')$に移ったとする．このことを

$$(T; X) \xrightarrow{\mathrm{aq}} (T'; X')$$

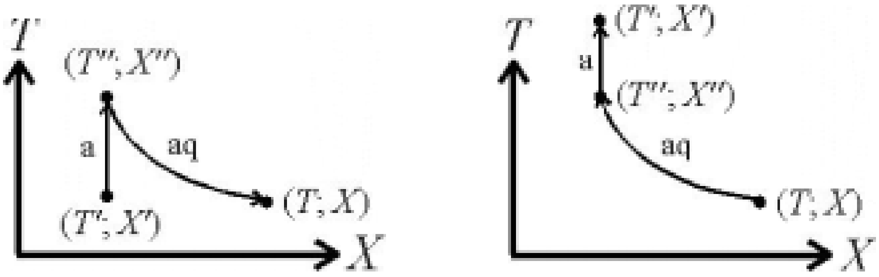
と表現する．断熱準静操作では系は常に平衡状態にあり，（質点に働く外力のように）瞬間瞬間に外部の世界が系に与えている力が一意的に定まっている．よって，バネの伸縮運動と同じく，任意の断熱準静操作は逆向きに実行でき，以下のように表現する：

$$(T; X) \xleftrightarrow{\mathrm{aq}} (T'; X')$$

さて，任意の二つの平衡状態 $(T;X)$ ，$(T';X')$ を考えたとき，断熱操作 $(T;X)\xrightarrow{\text{a}}(T';X')$ は常に可能だろうか．答えは否である．例えば，示量変数は同じで（ $X=X'$ ），$T>T'$ となるような，つまり系の体積を変えずに温度だけを下げるような断熱変化は（経験的に）存在しない．しかし，体積を変えずに温度だけを上げる操作（ $X=X'$ かつ $T<T'$ ）は（これも経験的に）存在する（**2.1** の＜断熱操作の例＞参照）．一般に，2つの断熱操作

$$(T;X)\xrightarrow{\text{a}}(T';X'),\quad (T';X')\xrightarrow{\text{a}}(T;X)$$

のうち，どちらか一方は必ず実現することができる（証明は，下図参照）．



この結果を踏まえて，熱力学的なエネルギーを再定義しよう．基準となる平衡状態 $(T_0;X_0)$ から別の平衡状態 $(T;X)$ への断熱操作が可能なとき，エネルギー $U(T;X)$ を

$$U(T;X)=W_{\text{ad}}((T_0;X_0)\to(T;X))$$

と定義しよう．不幸にして，平衡状態 $(T_0;X_0)$ から別の平衡状態 $(T;X)$ への断熱操作が不可能な場合は，その逆の断熱操作は可能であるから，エネルギー $U(T;X)$ を

$$U(T;X)=-W_{\text{ad}}((T;X)\to(T_0;X_0))$$

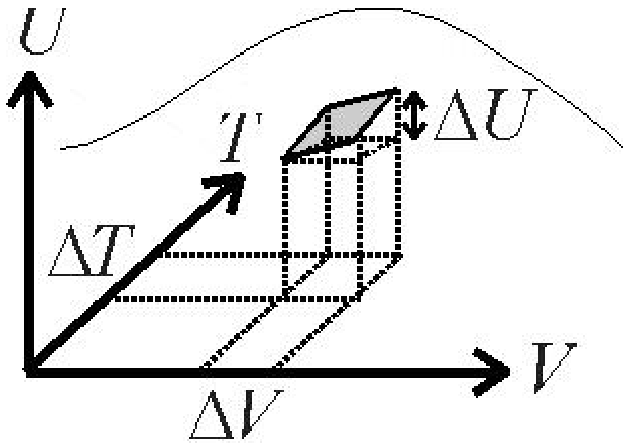
と定義する．このように定義すれば，任意の状態 $(T;X)$ に対してエネルギーが定まり，任意の断熱操作の際に外部から系に加えられる仕事は，

$$W_{\text{ad}}((T;X)\to(T';X'))=U(T';X')-U(T;X)$$

と，最初と最後の平衡状態のエネルギーの差として表現することができる（証明は各自）．これは系の内部エネルギーの差が外部から加えたエネルギーに等しいことを意味し，エネルギー保存則が熱力学的な系にまで拡張できるということを意味している．よって，熱力学第１法則は，しばしば**熱力学におけるエネルギー保存則**と呼ばれることもある．

２．５　理想気体のエネルギー

熱力学的な系のエネルギーが定義できたので，具体例として理想気体のエネルギーを求めてみよう. エネルギー$U(T;X)$は, 示量変数をあからさまに書けば$U(T;V,N)$と表され, 一般的には３変数関数である. しかし, ここでは物質量Nが一定の状況のみを考えるので, 実質的に体積Vと温度Tの２変数関数と考えてよい.



ある平衡状態$(T;X)$から，示量変数Xを固定して，温度TのみをΔTだけ変化させたときのエネルギーの変化量$U(T+\Delta T;X)-U(T;X)$を考える．$U(T;X)$が滑らかな関数であると仮定すれば，$U(T+\Delta T;X)-U(T;X)$とΔTの比は$\Delta T \to 0$の極限で収束し，これを

$$\frac{\partial}{\partial T}U(T;X) \equiv \lim_{\Delta T \to 0} \frac{U(T+\Delta T;X)-U(T+\Delta T;X)}{\Delta T}$$

と表現することにする．数学的には，これは関数$U(T;X)$をTについて偏微分した偏導関数である．物理的には，この偏導関数は体積一定のもと断熱操作によって加えた仕事の量と温度上昇の比を表すので，**定積熱容量**（heat capacity at constant volume）と呼ばれる．これを$C_V(T;X)$と表すことにしよう．つまり

$$C_V(T;X) \equiv \frac{\partial}{\partial T}U(T;X)$$

である．同様に，温度T，状態量Nを固定し，体積Vについてのみ$U(T;X)$を微分した偏導関数も考えることができる：

$$\frac{\partial}{\partial V}U(T;X) \equiv \lim_{\Delta V \to 0} \frac{U(T;V+\Delta V,N)-U(T;V,N)}{\Delta V}$$

さて，温度，体積がそれぞれ$\Delta T, \Delta V$だけ変化した際のエネルギーの変化量ΔUは

$$\Delta U \cong \frac{\partial U(T;X)}{\partial T}\Delta T + \frac{\partial U(T;X)}{\partial V}\Delta V$$

と近似でき，特に$\Delta T \to 0, \Delta V \to 0$の極限では両辺は同じ値に収束する．これを

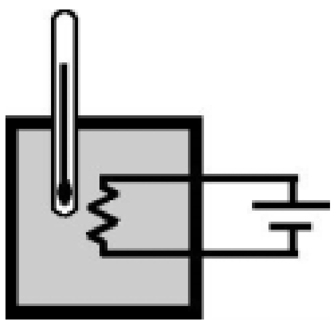
$$dU = \frac{\partial U(T;X)}{\partial T}dT + \frac{\partial U(T;X)}{\partial V}dV$$

と表現する．もし仮に，$\frac{\partial U(T;X)}{\partial T}$と$\frac{\partial U(T;X)}{\partial V}$が実験的に測定できたとしよう．すると，エネルギーは単純に上式を（基準となる平衡状態から）任意の経路について積分すれば得られる：

$$U(T;X) = \int_C dU = \int_C \frac{\partial U(T;X)}{\partial T}dT + \int_C \frac{\partial U(T;X)}{\partial V}dV$$

さて，$\frac{\partial U(T;X)}{\partial T}$（つまり定積熱容量$C_V(T;X)$）と$\frac{\partial U(T;V)}{\partial V}$は，理想気体の場合，どのように与えられるのだろうか．（理想気体に近い）希薄な気体で得られた実験結果を見てみよう．

①定積熱容量の測定



右の図のように断熱壁に囲まれた系に，ヒーターによって決まった断熱仕事$\Delta W\mathrm{ad}$を与える．エネルギーの定義により$\Delta U = \Delta W\mathrm{ad}$である．そして，仕事を与えた後の温度変化$\Delta T$を何らかの温度計で測定すれば，定積熱容量が

$$C_V(T;X) \equiv \frac{\partial U(T;X)}{\partial T} \cong \frac{\Delta W\mathrm{ad}}{\Delta T}$$

と近似的に求まる．$\Delta W\mathrm{ad}$を小さくしていけば，近似の精度はよくなっていく．実験によ

ると，希薄な気体における定積熱容量は，広い温度と体積の範囲で一定であることが確認されている．定積熱容量を$C_V(T;X)=cNR$（Nはモル数）と表したとき，定数cの値は単原子分子の場合，

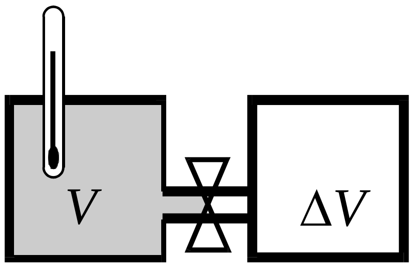
$$c=\frac{3}{2}\ \text{（単原子分子の場合）}$$

に近い値をとる．そこで，理想気体においては，厳密に$c=3/2$となることを要請する．つまり，理想気体では，

$$\frac{\partial U(T;X)}{\partial T}=\frac{3}{2}NR$$

である．

②Gay-Lussac の断熱膨張の実験



Gay-Lussac は，右図のような装置で温度Tの気体の体積をVからV'に断熱的に変化させ，その後の温度T'を測定した．この断熱操作は

$$(T;V,N)\xrightarrow{a}(T';V+\Delta V,N)$$

と表現される．この断熱操作では，外部は系に仕事をしていないので，エネルギーの定義より，

$$U(T';V+\Delta V,N)-U(T;V,N)=W_{\mathrm{ad}}((T;V,N)\to(T';V',N))=0$$

が成立している．つまり，はじめと終わりの平衡状態のエネルギーは等しい．実験によると，この断熱操作後の系の温度T'は，断熱操作前の温度Tと等しかった．つまり，この断熱操作は（期せずして）温度一定とする断熱操作（$\Delta T=0$）になっており，よってエネルギー$U(T;V,N)$を体積Vで偏微分した偏導関数関数が

$$\frac{\partial U(T;V,N)}{\partial V}=\lim_{\Delta V\to 0}\frac{U(T;V+\Delta V,N)-U(T;V,N)}{\Delta V}=0$$

と温度，体積に依らず常にゼロであることがわかる．

以上①と②の結果をまとめると，単原子分子の理想気体の場合

$$dU = \frac{\partial U(T;X)}{\partial T}dT + \frac{\partial U(T;X)}{\partial V}dV = \frac{3}{2}NRdT$$

であるので，これを積分すれば，

$$U(T;X) = \int_C dU = \frac{3}{2}NR\int_C dT = \frac{3}{2}NRT + U_0 \quad （U_0 は定数）$$

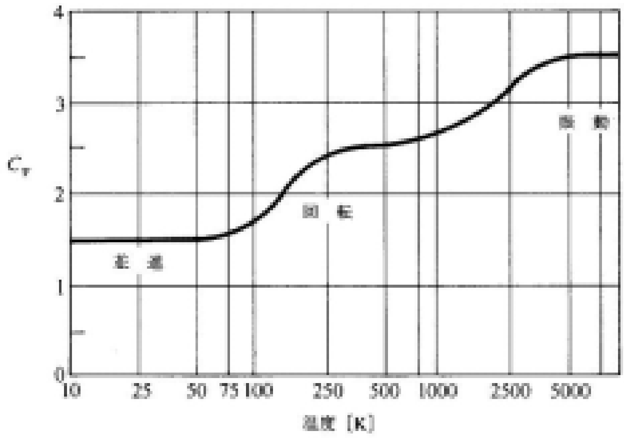
と，単原子分子の理想気体のエネルギーが求められる．

＜参考：気体の分子運動論による気体のエネルギーの導出＞

気体の分子運動論（統計物理学）によると，一個の分子が持つ並進運動および回転運動の平均エネルギーは，各自由度あたり$k_B T/2$（$k_B \equiv R/N_A = 1.38\times10^{-23}$ J/K はボルツマン定数，$N_A \cong 6.02\times10^{23}$はアボガドロ数），振動運動の平均エネルギー（運動エネルギー+位置エネルギー）は$k_B T$である．単原子分子の場合，回転，振動運動はないので，温度T，体積VにおいてNモルの分子が持つ全エネルギーは

$$U(T;V,N) = \frac{1}{2}k_B T \times 3 \times N \times N_A = \frac{3}{2}NRT$$

となり, 温度のみの関数になる. ちなみに回転のみする 2 原子分子のエネルギーは$5NR/2$，振動と回転もする 2 原子分子のエネルギーは$7NR/2$となる.



水素分子気体 1 モルあたりの定積熱容量（Rで規格化した）の
温度依存性（実験値）

2.6　理想気体における断熱操作

理想気体の体積を変化させるような断熱準静操作を施した際，理想気体の温度はどのように変化するであろうか. 体積の変化ΔVが小さい（従って温度変化ΔTも小さい）として，理想気体の断熱準静操作

$$(T;V,N)\xrightarrow{\text{aq}}(T+\Delta T;V+\Delta V,N)$$

を考えてみよう．はじめの平衡状態の圧力Pは，気体の状態方程式（いわゆるボイル・シャルルの法則）より$P=NRT/V$で与えられるので，この断熱準静操作で外部が系に加える仕事は

$$W_{\text{ad}}((T;V,N)\to(T+\Delta T;V+\Delta V,N))\cong -P\Delta V=-\frac{NRT}{V}\Delta V$$

と近似できる．一方，エネルギーの定義より，$W_{\text{ad}}((T;V,N)\to(T+\Delta T;V+\Delta V,N))$は，終わりの平衡状態とはじめの平衡状態のエネルギーの差であるから，

$$W_{\text{ad}}((T;V,N)\to(T+\Delta T;V+\Delta V,N))=U(T;V,N)-U(T+\Delta T;V+\Delta V,N)=\frac{3}{2}NR\Delta T$$

これらの式より，ΔVと ΔTの関係が得られる：

$$-\frac{NRT}{V}\Delta V\cong\frac{3}{2}NR\Delta T\Leftrightarrow\frac{\Delta V}{\Delta T}\cong-\frac{3}{2}\frac{V}{T}$$

$\Delta V\to 0$（従って$\Delta T\to 0$）の極限では，上式は微分方程式

$$\frac{dV}{dT}=-\frac{3}{2}\frac{V}{T}\Leftrightarrow\frac{1}{V}dV=-\frac{3}{2}\frac{1}{T}dT$$

が得られる．これを平衡状態$(T;V,N)$から$(T';V',N)$まで積分すると，

$$\begin{aligned}&\int_{(T;V,N)}^{(T';V',N)}\frac{1}{V}dV=-\frac{3}{2}\int_{(T;V,N)}^{(T';V',N)}\frac{1}{T}dT\\&\to\left[\log V\right]_V^{V'}=-\frac{3}{2}\left[\log T\right]_T^{T'}\\&\to T^{3/2}V=T'^{3/2}V'\end{aligned}$$

が得られる．つまり，理想気体の断熱準静操作においては$T^{3/2}V=$一定という関係をみた

しながら体積と温度は変化していく．これを **Poisson の関係式**という．

（第 2 章レポート問題）

（１）２７℃（300K）の理想気体の体積をピストンですばやく（断熱操作とみなせるように）もとの 1/8 まで圧縮すると，理想気体の温度は何℃になるか.

（２）N モルの理想気体を平衡状態 $(T_1;V_1,N)$ から $(T_2;V_2,N)$ まで断熱準静操作によって移す際に外部が気体にする仕事を次の 2 通りの方法で計算せよ．両者は一致したか？

①エネルギーの定義と理想気体のエネルギーの式を用いる

②状態方程式，Poisson の関係式を利用し，$dW=-PdV$ を平衡状態 $(T_1;V_1,N)$ から $(T_2;V_2,N)$ まで積分する

提出期限：5 月 21 日（金）の授業前

第３章　等温操作と熱力学第２法則

３.1　等温操作

2 章では環境との熱的接触のない熱力学的系に外部から仕事を加えるという断熱操作について考察し，熱力学的な系のエネルギーを定義した．この章では，温度一定の環境と熱的に接触した熱力学的な系に対する操作を考える．この場合，熱力学的な系の平衡状態 $(T;X)$ は，示量変数の組 X （実質的には体積）によって一意的に決まることになる．温度一定の環境のもと，ある平衡状態から別の平衡状態に移す操作を**等温操作**（isothermal operation）と呼び，

$$(T;X)\xrightarrow{\mathrm{i}}(T;X')$$

と記号的に表すことにする．一般の等温操作では，操作の途中で系が平衡状態にあるか否かは問題にしない. 断熱操作の場合と違い, 等温操作 $(T;X)\xrightarrow{\mathrm{i}}(T;X')$ が可能であれば, その逆向きの等温操作 $(T;X')\xrightarrow{\mathrm{i}}(T;X)$ も可能である（単に示量変数を戻すだけである）.

示量変数の変化が非常にゆっくりで，操作の途中で系が常に平衡状態にあるとみなせるような等温操作を，特に**等温準静操作**（isothermal quasistatic operation）と呼び，これを

$$(T;X)\xrightarrow{\mathrm{iq}}(T;X')$$

と表し，この間に外部から系に加えられた仕事を $W((T;X)\xrightarrow{\mathrm{iq}}(T;X'))$ と表すことにする．等温準静操作では，系は常に平衡状態にあるので，瞬間瞬間の示量変数の値に対して外部が系に与えている力が一意的に定まっている．したがって，逆向きの等温準静操作 $(T;X)\xrightarrow{\mathrm{iq}}(T;X')$ の間に外部から系に加えられた仕事 $W((T;X')\xrightarrow{\mathrm{iq}}(T;X))$ は，もとの等温準静操作の間に外部から系に加えられた仕事 $W((T;X')\xrightarrow{\mathrm{iq}}(T;X))$ と

$$W((T;X)\xrightarrow{\mathrm{iq}}(T;X))=-W((T;X')\xrightarrow{\mathrm{iq}}(T;X))$$

なる関係がある．

３．２　熱力学第２法則（Kelvin の原理）

始めと終わりの平衡状態が同じであるような等温操作を，特に**等温サイクル**と呼ぶ．１回の等温サイクルの間に外界が系に行う仕事を$W((T;X)\xrightarrow{\mathrm{i}}(T;X))\equiv W_{\mathrm{cyc}}$と表す．等温サイクルに関する以下の経験則（Kekvin の原理）を熱力学第２法則という：

> **熱力学第２法則**
>
> **任意の等温サイクルにおいて，$W_{\mathrm{cyc}}\geq 0$である（Kelvin の原理）**

Kelvin の原理の主張は「等温操作で系を元に戻すには，必ず正の仕事を系に加えなければならない」というものである（何かを変えて，それを元に戻すのは余計に苦労するというのは確かに日常的に多々見られる）．Kelvin の原理の重要性を理解するために，Kelvin の原理が敗れているような等温サイクルが存在すると仮定してみよう．そのような等温サイクルは，一周すると外部に仕事をする，つまり外界にエネルギーを供給することができる．そのエネルギーは，もともとは温度一定の環境から「熱」（まだ定義はしていないが）という形態で系に移動してきたものなので，エネルギー保存則が破られているわけではない．このサイクルを何回も繰り返せば，我々は温度一定の環境（例えば大気や海水）から無尽蔵にエネルギーを取り出せることになり，エネルギー問題や，地球の温暖化問題は一挙に解決するであろう．しかし，本当に残念ながら，未だに Kelvin の原理を破るような等温サイクルを人類は発見してはいない．　（これを第二種の永久機関という）

外界に仕事をしなくとも，せめて$W_{\mathrm{cyc}}=0$，つまり外部から仕事をしなくとも元に戻るような等温操作は存在する．実は等温準静操作による等温サイクル（等温準静サイクル）はそうなっている．ある等温準静サイクルの間に外界がした仕事をW_{cyc}とすれば，それを逆向きに行った等温準静サイクルの間に外界がした仕事は$-W_{\mathrm{cyc}}$となる．これら両方とも Kelvin の原理を満たさねばならないので，$W_{\mathrm{cyc}}\geq 0$かつ$-W_{\mathrm{cyc}}\geq 0$が成り立たねばならないことになる．よって等温準静サイクルでは必然的に$W_{\mathrm{cyc}}=0$となる．

３．３　ヘルムホルツの自由エネルギー

熱力学的な系をある平衡状態$(T;X)$から別の平衡状態$(T';X')$へ移すために必要な仕事は，断熱操作の場合，具体的な方法や経路に依存しない（熱力学第１法則）．つまり異なる２つの経路C, C'に対して

$$W_{\mathrm{ad}}((T;X)\xrightarrow[C]{}(T',X'))=W_{\mathrm{ad}}((T;X)\xrightarrow[C']{}(T',X'))$$

が成立する．これが熱力学的な系にエネルギーが定義できた理由である．では，等温操作の場合はどうであろうか．ある平衡状態$(T;X)$から別の平衡状態$(T;X')$まで等温準静操作（経路C）で移し，そこから別の等温準静操作（経路C'）で元の平衡状態$(T;X)$に戻すような等温準静サイクル$(T;X)\xrightarrow[C]{\mathrm{iq}}(T;X')\xrightarrow[C']{\mathrm{iq}}(T;X)$を考える．この等温準静サイクルの間に外部が系に加えた仕事は前節に示したようにゼロになる：

$$W((T;X)\xrightarrow[C]{\mathrm{iq}}(T;X'))+W((T;X')\xrightarrow[C']{\mathrm{iq}}(T;X))=0$$

ところで，等温準静操作が行う仕事は，逆向きにすると符号が変わる．つまり

$$W((T;X')\xrightarrow[C']{\mathrm{iq}}(T;X))=-W((T;X)\xrightarrow[\overline{C}']{\mathrm{iq}}(T;X'))$$

である．ここで$\overline{C}'$とはC'と逆向きの経路を表す．以上より，

$$W((T;X)\xrightarrow[C]{\mathrm{iq}}(T;X'))=W((T;X)\xrightarrow[\overline{C}']{\mathrm{iq}}(T;X'))$$

が成り立つ．２つの経路$C, \overline{C}'$は任意であるから，等温準静操作で平衡状態$(T;X)$から別の平衡状態$(T';X')$に移すために必要は経路に依存しない．よって，断熱操作によってエネルギーが定義できたのと同様に，等温準静操作によっても以下のようにエネルギーに類する関数$F(T;X)$が定義できる：

$$F(T;X)\equiv W((T;X_0(T))\xrightarrow{\mathrm{iq}}(T;X))$$

これを**ヘルムホルツの自由エネルギー**とよぶ. 基準となる平衡状態の示量変数$X_0(T)$は，今の段階では各々の温度において任意に設定できるが，後にエントロピーという状態量を定義する際，それが示量変数になるように$X_0(T)$の関数形は決められる．

このヘルムホルツの自由エネルギーを用いれば，系を平衡状態$(T;X)$から別の平衡状態$(T;X')$に等温準静操作で移す際に外界が系に加える仕事は，

$$W((T;X)\xrightarrow{\mathrm{iq}}(T;X'))=F(T;X')-F(T;X)$$

とヘルムホルツの自由エネルギーの差として表現することができる．

等温準静操作の際に外部が系に加える仕事は経路に依存しないことがわかったが，一般の等温操作の場合はどうであろうか．ある平衡状態$(T;X)$から別の平衡状態$(T;X')$まで等温操作で移し，そこから等温準静操作で元の平衡状態$(T;X)$に戻すような等温準静サイクル$(T;X)\xrightarrow{\mathrm{i}}(T;X')\xrightarrow{\mathrm{iq}}(T;X)$を考える．この等温準静サイクルの間に外部が系に加えた仕事はKelvinの原理より

$$W((T;X)\xrightarrow[C]{\mathrm{iq}}(T;X'))+W((T;X')\xrightarrow[C']{\mathrm{iq}}(T;X))\geq 0$$

である．先ほどと同様$W((T;X')\xrightarrow{\mathrm{iq}}(T;X))=-W((T;X)\xrightarrow{\mathrm{iq}}(T;X'))$なので，

$$\begin{aligned}W((T;X)\xrightarrow{\mathrm{i}}(T;X'))&\geq W((T;X)\xrightarrow{\mathrm{iq}}(T;X'))\\&=F(T;X')-F(T;X)\end{aligned}$$

が成り立つ．つまり，**等温操作$(T;X)\xrightarrow{\mathrm{i}}(T;X')$の間に外部が系に加える仕事は，操作が準静的な場合に最小になる**．もしくは**等温操作$(T;X)\xrightarrow{\mathrm{i}}(T;X')$の間に系から外部に取り出される仕事は，操作が準静的な場合に最大になる**．つまり，等温操作では，ヘルムホルツの自由エネルギーの減少量以上の仕事を系から取り出すことはできない．これを**最大仕事の原理**と呼ぶ．

３.４　ヘルムホルツの自由エネルギーと圧力

ヘルムホルツの自由エネルギー$F(T;V,N)$は, 温度と物質量が一定の条件では, 体積Vの１変数関数である．平衡状態$(T;V,N)$の体積をΔVだけ等温準静操作で変化させるために外部が系に加えた仕事は

$$W((T;V,N)\xrightarrow{\mathrm{iq}}(T;V+\Delta V,N))=F(T;V+\Delta V,N)-F(T;V,N)$$

と表せる．一方，平衡状態$(T;V,N)$の圧力を$P(T,V,N)$とすると，この等温準静操作で外部が系に加えた仕事は

$$W((T;V,N)\xrightarrow{\mathrm{iq}}(T;V+\Delta V,N))\cong -P(T;V,N)\Delta V$$

とも表せる．よって，圧力は

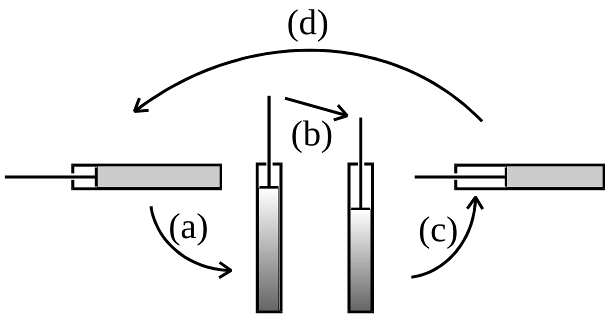
$$P(T;V,N)=-\lim_{\Delta V\to 0}\frac{F(T;V+\Delta V,N)-F(T;V,N)}{\Delta V}=-\frac{\partial F(T;V,N)}{\partial V}$$

このように，ヘルムホルツの自由エネルギーを体積で偏微分した偏導関数として表現できる．

（第 3 章レポート問題）

（1） N モルの理想気体のヘルムホルツの自由エネルギーを求めよ．ただし基準となる示量変数を $X_0(T)=(V_0(T),N)$ と表すことにする（$V_0(T)$ の具体的な関数形は，今は気にしなくてよい）．

（2）気体の入った非常に長いシリンダーが等温の環境に横向きに置かれている．重力は鉛直方向に働いているとする．このシリンダーを縦に倒す（a）．このときに外界が受ける仕事は，シリンダーの鉛直方向の移動距離文の位置エネルギーである．重力の効果で，シリンダーの上部の気圧は極めて小さくなる（実際，地球上の大気圧も高度とともに減少する）．ここでピストンを押し下げる（b）．この操作によるシリンダーの重心位置の変化は無視できるほど小さい（なぜなら，シリンダー上部には，そもそも気体がほとんど存在しないからである）．そして，シリンダーをもとの横向きに戻す（c）．この際に必要な仕事は，（a）の操作で外界が受けた仕事に等しい．従って，シリンダーの向きを変える操作で外界はトータルとして仕事をしない．さて，横向きにしたシリンダーはピストンが押し込まれているので，これを元に戻す（d）．その間の気体の圧力は，（b）の操作の間の圧力より明らかに大きい．従って，（d）の操作で外界がピストンから受ける仕事は，（b）でピストンを押す際に外界がした仕事より明らかに大きい．よって，この等温サイクルは，熱力学的な系（シリンダー内の気体）から外界へ仕事を取り出しており，Kelvin の原理を破る第二種の永久機関になっている．さて，上の議論のどこに問題があるか？もしくは，これを信じて君は億万長者になるか？（この問題は，田崎晴明著「熱力学」の演習問題 3.1 をアレンジしたものです．）



第４章　熱と Carnot の定理

４.１　熱の定義

ここまで「熱」という量を明確に定義せずに議論を進めてきた．実際，理想気体温度計による）絶対温度，仕事，エネルギー，圧力といった物理量は，力学的に定量化できるのに対して，熱そのものは力学的に定量化することは難しい．しかし，力学的に定量化が可能である物理量を使って，熱を次のように定量化(定義)することができる．

熱力学的な系の平衡状態が$(T;X)$から$(T';X')$に変化した際に，

$$Q = U(T';X') - U(T;X) - W((T;X) \to (T';X'))$$

なる量を環境から系に移動した熱と呼ぶ．ここで，$W((T;X) \to (T';X'))$は操作の間に外部が系にした仕事である．上式を変形すると，

$$U(T';X') - U(T;X) = W((T;X) \to (T';X')) + Q$$

となる．つまり系のエネルギーの変化は，外部が系に加えた仕事と，環境から系に移った熱の和になる（ように熱を定義する）．つまり，熱というのは（仕事とは別の）エネルギー移動の一形態とみなすことができる．ちなみに，操作が断熱的であれば当然$Q = 0$となる．これが「断熱」という言葉の意味である．

熱がエネルギーの移動形態であることを理解するために，断熱壁の内部にある 2 つの系 A, B を考える．系 A,B は初めそれぞれ平衡状態$(T_A;X)$，(T_B,Y)にあるが，断熱壁の内部で熱的に接触し，やがてそれぞれ熱平衡$(T';X')$，(T',Y')に達するとする．系 A，B 間に仕事のやり取りがなければ，系 B から系 A へ移動した熱は$Q_{A\leftarrow B} = U(T';X') - U(T_A;X)$，同様に系 A から系 B へ移動した熱は$Q_{B\leftarrow A} = U(T';Y') - U(T_B;Y)$と表せる．両者を足すと，

$$\begin{aligned} Q_{A\leftarrow B} + Q_{B\leftarrow A} &= U(T';X') - U(T_A;X) + U(T';Y') - U(T_B;Y) \\ &= \left[U(T';X') + U(T';Y')\right] - \left[U(T_A;X) + U(T_B;Y)\right] \end{aligned}$$

となる．ここで，系 A と系 B を一つの系 C と考えれば，$U(T_A;X) + U(T_B;Y)$は熱平衡前の系 C のエネルギー，$U(T';X') + U(T';Y)$は熱平衡後の系 C のエネルギーである．系 C

は断熱壁に囲まれているので，外部は系 C に仕事を加えられない．したがって，系 C のエネルギーは変化しない．したがって，

$$Q_{A\leftarrow B}+Q_{B\leftarrow A}=0\Leftrightarrow Q_{A\leftarrow B}=-Q_{B\leftarrow A}=U(T_B;Y)-U(T',Y')$$

が成り立つ. つまり, 系 B のエネルギーの減少量が, 系 B から形 A へ移動した熱量になる. このように，確かに熱とはエネルギー移動の一形態だということが理解できる．

4.2　等温操作における最大吸熱量熱

等温操作 $(T;X)\xrightarrow{\mathrm{i}}(T;X')$ の間に系が環境から吸収する熱量 $Q(T;X\to X')$ を考える．熱の定義より，

$$Q(T;X\to X')=U(T;X')-U(T;X)-W((T;X)\xrightarrow{\mathrm{i}}(T;X'))$$

と表せるが，この操作の間に外部がする仕事には不等式

$$W((T;X)\xrightarrow{\mathrm{i}}(T;X'))\geq F(T;X')-F(T;X)$$

が成り立っているので（最大仕事の原理), 以下のように $Q(T;X\to X')$ の最大値が定まる：

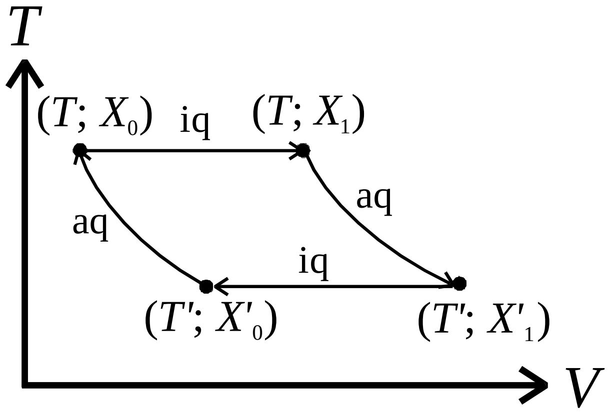
$$Q(T;X\to X')\leq\left[U(T;X')-U(T;X)\right]-\left[F(T;X')-F(T;X)\right]\equiv Q_{\max}(T;X\to X')$$

この $Q_{\max}(T;X\to X')$ を，等温操作における**最大吸熱量**と呼ぶ．つまり，系が環境から吸収する熱量は，操作が準静的な場合に最大になり，その値はエネルギーの変化量からヘルムホルツの自由エネルギーの変化量を引いたものになる．

4.3　Carnot サイクル

熱力学的な系に断熱操作や等温操作などを施し，最終的に元と同じ平衡状態に戻すような操作を一般に**サイクル**と呼ぶ．このサイクルによって，熱力学的な系から外部に仕事をとりだす，つまり $W_{cyc}<0$ とすることは可能であろうか．等温の環境では，Kelvin の原理より $W_{cyc}\geq 0$（等号は準静的な場合）であった．また，断熱操作によるサイクルでは常に $W_{cyc}=0$ となってしまう．そこで，等温準静操作と断熱操作を組合わせた **Carnot サイクル**と呼ばれるサイクルを考えてみる．

$$(T;X_0)\xrightarrow{\mathrm{iq}}(T;X_1)\xrightarrow{\mathrm{aq}}(T';X_1')\xrightarrow{\mathrm{iq}}(T';X_0')\xrightarrow{\mathrm{aq}}(T;X_0)$$



Carnot サイクルは，全ての操作が準静的なので，逆向きに実行できるという重要な特徴を持っている．さて，この Carnot サイクルの間に外部が系にする仕事を計算してみると，

$$
\begin{aligned}
W_{cyc} &= W((T;X_0) \xrightarrow{\text{iq}} (T;X_1)) + W_{\text{ad}}((T;X_1) \longrightarrow (T';X_1^{'})) \\
&\quad + W((T';X_1^{'}) \xrightarrow{\text{iq}} (T';X_0^{'})) + W_{\text{ad}}((T';X_0^{'}) \longrightarrow (T;X_0)) \\
&= F(T;X_1) - F(T;X_0) + U(T';X_1^{'}) - U(T;X_1) \\
&\quad + F(T';X_1^{'}) - F(T';X_0^{'}) + U(T;X_0) - U(T';X_0^{'}) \\
&= -\left\{\left[U(T;X_1) - U(T;X_0)\right] - \left[F(T;X_1) - F(T;X_0)\right]\right\} \\
&\quad - \left\{\left[U(T';X_0^{'}) - (T';X_1^{'})\right] - \left[F(T';X_1^{'}) - F(T';X_0^{'})\right]\right\} \\
&= -\left(Q_{\max}(T;X_0 \to X_1) + Q_{\max}(T';X_1 \to X_0)\right)
\end{aligned}
$$

となる．つまり， $W_{\text{cyc}} = -$(系が１サイクル間に吸収した熱量) となる（実は，この結果は熱の定義より自明である）．つまり，１サイクルの間に系が環境より吸収する熱量が，そのまま外部へ取り出される仕事になる．

４．４　Carnot の定理

Carnot サイクルは，環境から吸収した熱を仕事に変換する熱機関である．最初，系が温度 T の環境から吸収する熱量は， $Q_{\max}(T;X_0 \to X_1)$ である，これを正とする（ように X_0, X_1 を選ぶ）．同様に，系が温度 T' の環境から吸収する熱量は， $Q_{\max}(T';X_1^{'} \to X_0^{'})$ である．，系が高熱源から吸収した熱量に対する，外部に取り出した仕事の比を，その熱機関の効率と呼び，Carnot サイクルの場合， $T > T'$ とすれば，

$$
\varepsilon = -\frac{W_{\text{cyc}}}{Q_{\max}(T;X_0 \to X_1)} = 1 - \frac{Q_{\max}(T';X_0^{'} \to X_1^{'})}{Q_{\max}(T;X_0 \to X_1)}
$$

と表される．ここで$Q_{\max}(T';X_1' \to X_0') = -Q_{\max}(T';X_0' \to X_1')$であることを用いた．この式の意味は,

$$\varepsilon = 1 - \frac{(\text{低熱源へ放出した熱量})}{(\text{高熱源から吸収した熱量})}$$

ということになる．よって，効率を１に近づけたければ，$Q_{\max}(T';X_0' \to X_1')$つまり，定熱源高熱源へ放出する熱量を小さくすればよい．しかし，$Q_{\max}(T';X_0' \to X_1')$と$Q_{\max}(T;X_0 \to X_1)$との間には，次の Carnot の定理が成立している.

Carnot の定理

最大級熱量の比は，高熱源と低熱源の温度だけで決まる．つまり関数

$$f(T,T') = \frac{Q_{\max}(T';X_0' \to X_1')}{Q_{\max}(T;X_0 \to X_1)}$$

が定義できる．

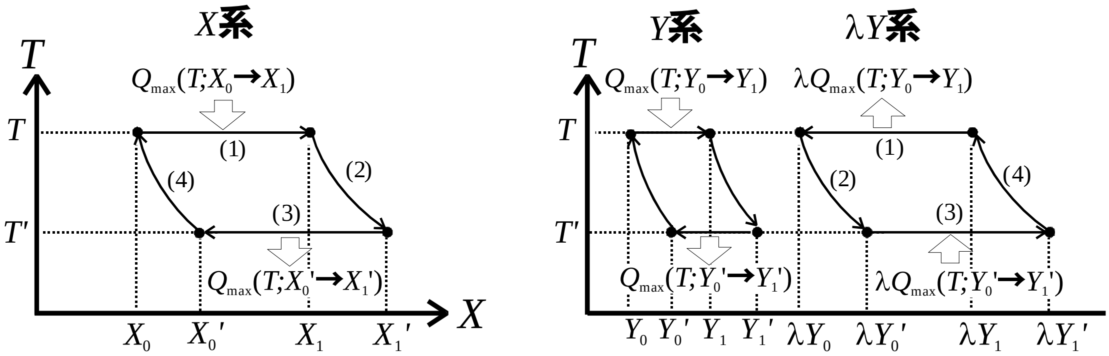
上の $f(T,T')$ は **Carnot 関数**と呼ばれる．4.6 節で示すように，Carnot 関数が $f(T,T') = T'/T$ となるように温度を定義するので， Carnot サイクルの効率は $\varepsilon = 1 - T'/T$ となる．次節で Carnot の定を証明する.

４.５　Carnot の定理の証明

Carnot の定理を証明するには，高熱源と低熱源の温度がそれぞれ等しいような任意の 2 つの Carnot サイクル（X系，Y系とする）の最大吸熱量の比が常に等しくなることを示せばよい．つまり

$$\frac{Q_{\max}(T';X_0' \to X_1')}{Q_{\max}(T;X_0 \to X_1)} = \frac{Q_{\max}(T';Y_0' \to Y_1')}{Q_{\max}(T;Y_0 \to Y_1)}$$

を示せばよい．下図のように X系および Y系において 2 つの Carnot サイクルを考える．X系の Carnot サイクルは温度T の高熱源から$Q_{\max}(T;X_0 \to X_1)$ (>0 となるよう X_0, X_1を



選ぶ）の熱を吸収し，温度T'の低熱源に$Q_{\max}(T;X_0' \to X_1')$の熱を放出する．同様に，Y系の Carnot サイクルは温度Tの高熱源から$Q_{\max}(T;Y_0 \to Y_1)$（>0 となるようY_0, Y_1を選ぶ）の熱を吸収し，温度T'の低熱源に$Q_{\max}(T;Y_0' \to Y_1')$の熱を放出する．一般に，$Q_{\max}(T;X_0 \to X_1)$と$Q_{\max}(T;Y_0 \to Y_1)$は一致しないが，これらの比である正の定数$\lambda$を導入する：

$$\lambda = \frac{Q_{\max}(T;X_0 \to X_1)}{Q_{\max}(T;Y_0 \to Y_1)}.$$

そして，Y 系をλ倍したλY 系における Carnot サイクルを考える．ただし，λY 系における Carnot サイクルは，Y系とは逆向きに操作するとする．

ここで，X 系の Carnot サイクルとλY 系の Carnot サイクルを図の（1）→（2）→（3）→（4）の順番に連動させながら動かすとする（連動サイクルと呼ぶ）．(1)の等温準静操作で，λY 系の Carnot サイクルが環境へ放出する熱量は$Q_{\max}(T;\lambda Y_0 \to \lambda Y_1)$であるが，最大吸熱量の定義（$Q_{\max} = \Delta U - \Delta F$）より，$Q_{\max}$は示量変数である．よって，

$$Q_{\max}(T;\lambda Y_0 \to \lambda Y_1) = \lambda Q_{\max}(T;Y_0 \to Y_1)$$

が成立する．更にλの定義より，

$$Q_{\max}(T;\lambda Y_0 \to \lambda Y_1) = \frac{Q_{\max}(T;X_0 \to X_1)}{Q_{\max}(T;Y_0 \to Y_1)} Q_{\max}(T;Y_0 \to T_1) = Q_{\max}(T;X_0 \to X_1)$$

となる．つまり，(1)の等温操作における X 系の吸熱量とλY 系の放熱量は一致する（ようにλを定義しておいた）．そうであるならば，X 系とλY 系を一つの断熱壁で囲んでも（外部と仕事のやりとりはできるとする），断熱壁の中で X 系とλY 系が互いに熱的に接触していれば（1）の等温準静操作と実質的に等価な操作が実現することができる．つまり，（1）

の等温準静操作は，断熱準静操作に置き換えることができる．（２）と（４）の操作は，そもそも断熱準静操作であったから, この連動サイクルは, 温度T'における等温準静操作（３）に，（温度T'における）断熱準静操作（１），（２），（４）を付け加えた等温準静サイクルとみなすことができる．従って，この連動サイクルに外部から加えられる仕事W_{cyc}は Kelvin の原理よりゼロでなければならない．

一方，この連動サイクルが外部にする仕事$-W_{cyc}$は，この連動サイクルが環境から吸収する熱量に等しく，環境との熱のやりとりは（３）の等温度準静操作の間にのみ起こるので，

$$-W_{cyc} = -Q_{\max}(T';X_0' \to X_1') + \lambda Q_{\max}(T';Y_0' \to Y_1')$$

が成立する．これがゼロでなければならないので，

$$Q_{\max}(T';X_0' \to X_1') = \lambda Q_{\max}(T';Y_0' \to Y_1')$$

これにλの定義を代入すると，

$$Q_{\max}(T';X_0' \to X_1') = \frac{Q_{\max}(T;X_0 \to X_1)}{Q_{\max}(T;Y_0 \to Y_1)} Q_{\max}(T';Y_0' \to Y_1')$$

$$\Leftrightarrow \frac{Q_{\max}(T';X_0' \to X_1')}{Q_{\max}(T;X_0 \to X_1)} = \frac{Q_{\max}(T';Y_0' \to Y_1')}{Q_{\max}(T;Y_0 \to Y_1)}$$

よって Carnot の定理が証明された．

４．６　理想気体の Carnot 関数と熱力学的温度

理想気体における Carnot 関数を求めてみよう．Carnot 関数は

$$f(T,T') = \frac{Q_{\max}(T';X_0' \to X_1')}{Q_{\max}(T;X_0 \to X_1)} = \frac{U(T';X_1') - U(T';X_0') - F(T';X_1') + F(T';X_0')}{U(T;X_1) - U(T;X_0) - F(T;X_1) + F(T;X_0)}$$

と表されるので，Carnot 関数を求めるには，エネルギーUとヘルムホルツの自由エネルギーFを知ればよい．それぞれは理想気体において

$$U(T;X) = \frac{3}{2}NRT + U_0$$

$$F(T;X) = -NRT\log\frac{V}{V_0(T)}$$

と表されるので，具体的に代入して計算すると，

$$f(T,T') = \frac{T'\log V_0' / V_1'}{T\ \log V_0\ / V_1} = \frac{T'}{T}$$

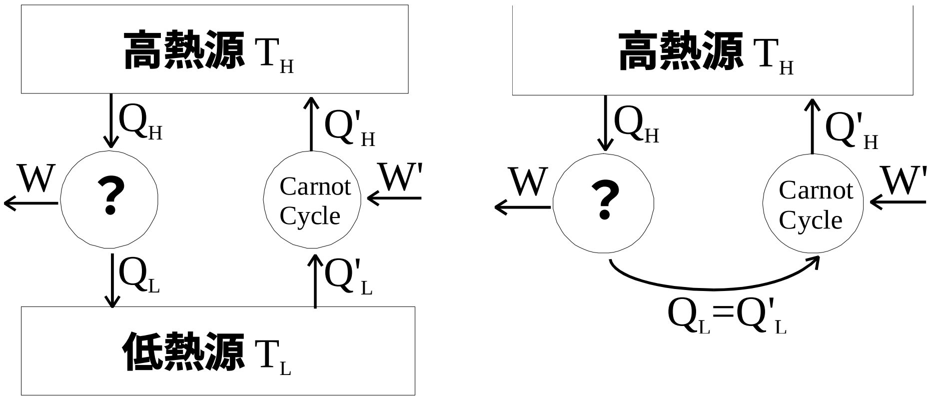
となる．ここで，断熱操作のときに成立する Poisson の関係式（$T^{3/2}V_0 = T'^{3/2}V_0'$，$T^{3/2}V_1 = T'^{3/2}V_1'$）より $V_0'/V_1' = V_0\ /V_1$ であることを用いた．つまり，理想気体における最大吸熱量の比は，（理想気体温度計による温度目盛を用いれば）温度の比に等しい．ここで発想を転換し，Carnot 関数が $f(T;T') = T'/T$ で与えられるように新たに温度目盛を定義することもできる．が高熱源と低熱源の温度のみの関数であるという Carnot の定理は極めて普遍的な自然法則であるので，Carnot 関数を用いた温度の定義の方が，実在しない理想気体を用いた温度の定義より，より普遍的である．具体的には，次のように Carnot 関数を用いて温度を定義できる．まず，水の 3 重点の温度を $T = 273.16$ K と定義する．この温度 T の環境 A と，別の環境 B との間で Carnot サイクルを動作させ，Carnot サイクルが環境 A から Q の熱を吸収（放出）し，環境 B に Q' の熱を放出（吸収）したならば，環境 B の温度 T' は

$$T' = T\frac{Q'}{Q} = 273.16\frac{Q'}{Q}$$

と与えることにする．このように定義された温度を**熱力学的温度**と呼び，現在の国際単位系における温度の定義となっている．熱力学温度は普遍的ではあるが，甚だ実用的ではない．従って，熱力学的な温度とは別に，実用的な国際温度目盛（1990 年に制定されたので T_{90} と呼ばれる）が定義されている（詳しくは理科年表を参照のこと）．

４．７　熱機関の効率の上限

ある熱機関が温度 T_H の高熱源から熱量を $Q_H > 0$ を吸収し，温度 T_L の低熱源に熱量を Q_L を放出するとする．この熱機関が外部にした仕事は，熱の定義より $W = Q_H - Q_L$ と表される（ここでの仕事 W の定義は，これまでの定義と逆であることに注意）．この熱機関の効率 $\varepsilon = W / Q_H = 1 - Q_L / Q_H$ に上限はあるのだろうか．図のように，低熱源 T_L から熱量



$Q_L^{'}$ を吸収し，高熱源T_Hへ$Q_H^{'}$を放出する（熱機関とは逆向きの）Carnot サイクルを考える．この場合，Carnot サイクルには外部から$W' = Q_H^{'} - Q_L^{'}$の仕事を加える必要がある．ここで，$Q_L = Q_L^{'}$となるような Carnot サイクルを選ぶと，これら 2 つのサイクルを連動させた連動サイクルは，等温サイクルとみなすことができるので，Kelvin の原理より，

$$W' - W > 0$$

でなければならない．$W = Q_H - Q_L$，$W' = Q_H^{'} - Q_L^{'} = Q_H^{'} - Q_L$であったから，これは

$$Q_H < Q_H^{'}$$

を意味する．一方，Carnot サイクルにおいては Carnot の定理より

$$\frac{Q_H^{'}}{Q_L^{'}}\left(=\frac{Q_H^{'}}{Q_L}\right)=\frac{T_H}{T_L}$$

が成立しているので，$Q_H^{'} = \dfrac{T_H}{T_L} Q_L$である．したがって，

$$Q_H < \frac{T_H}{T_L} Q_L \Leftrightarrow \frac{Q_H}{Q_L} < \frac{T_H}{T_L} \Leftrightarrow \frac{Q_L}{Q_H} > \frac{T_L}{T_H}$$

という関係が成り立つ．よって，

$$\varepsilon = 1 - \frac{Q_L}{Q_H} < 1 - \frac{T_H}{T_L} \equiv \varepsilon_0$$

となり，任意の熱機関の効率は Carnot サイクルの効率ε_0を超えないことがわかる．

（第４章レポート問題）

熱機関と逆の働きをする，つまり外部から仕事Wを加えて低熱源から熱Q_Lを奪い，高熱減へ熱Q_Hを放出するような装置を**ヒートポンプ**と呼ぶ. エアコンや冷蔵庫はヒートポンプである．エアコンの COP（coefficient of performance）は，冷房の場合，外気温 35℃，室温２７℃におけるQ_L/W，暖房の場合，外気温７℃，室温 20℃におけるQ_H/Wで定義される．暖房, 冷房における COP の上限値もしくは下限値を Carnot の定理および Kelvin の原理を使って求め，現在市場に出ているエアコンの COP と比較せよ.

第５章　エントロピー

５.１　エントロピーの定義

Carnot の定理の主張は，Carnot サイクル

$$(T;X_0)\xrightarrow{\text{iq}}(T;X_1)\xrightarrow{\text{aq}}(T';X_1')\xrightarrow{\text{iq}}(T';X_0')\xrightarrow{\text{aq}}(T;X_0)$$

において，等温準静操作における最大級熱量の比が

$$\frac{Q_{\max}(T';X_0'\to X_1')}{Q_{\max}(T;X_0\to X_1)}=\frac{T'}{T}$$

と表せる，というものであった．上式を変形すると，

$$\frac{Q_{\max}(T;X_0\to X_1)}{T}=\frac{Q_{\max}(T';X_0'\to X_1')}{T'}$$

となる．つまり，Carnot サイクルにおいて，出入りした熱量を，そのときの環境の温度で割ったものは等しくなる，ということを意味している．さらに，最大吸熱量の定義より，

$$\frac{U(T;X_1)-F(T;X_1)}{T}-\frac{U(T;X_0)-F(T;X_0)}{T}=\frac{U(T';X_1')-F(T';X_1')}{T'}-\frac{U(T';X_0')-F(T';X_0')}{T'}$$

とも表せる．ここで，**エントロピー**と呼ばれる次の状態量を定義する：

$$S(T;X)\equiv\frac{U(T;X)-F(T;X)}{T}$$

すると，Carnot の定理は，

$$S(T;X_1)-S(T;X_0)=S(T';X_1')-S(T';X_0')$$

と表せる．この式は，**エントロピーの差は，断熱準静操作において不変**であることを示している．

ヘルムホルツの自由エネルギーは等温準静操作が行う仕事として定義されているので，異なる温度におけるヘルムホルツの自由エネルギーの関係は一意的には決まらない．この状況はエントロピーも同様である．しかし，逆に考えれば，異なる温度におけるエントロ

ピーの関係，例えば断熱準静操作によるエントロピーの変化量は自由に決めることができる．等温準静操作において出入りした熱量を環境の温度で割ったものがエントロピーの変化量であるから，熱の出入りがない断熱準静操作においてエントロピーが不変と定義するのが自然である。つまり，**一般の準静操作において出入りした熱量を環境の温度で割ったものがエントロピーの変化量**と定義することにする。この定義によると，一般の Carnot サイクルにおいて

$$S(T;X_0)=S(T';X_0')$$

$$S(T;X_1)=S(T';X_1')$$

が成立し，自動的に Carnot の定理$S(T;X_1)-S(T;X_0)=S(T';X_1')-S(T';X_0')$が満たされることになる。

５.２　理想気体のエントロピー

平衡状態$(T;X)=(T,V,N)$にある理想気体のエントロピーを定義どおりに求めてみよう。まず，基準となる平衡状態$(T_0;X_0)=(T_0;V_0,N)$を定め，この平衡状態のエントロピーを$S(T_0;X_0)=S_0$と定義する。基準となる平衡状態の温度がTとなるように断熱準静操作を施して,示量変数が$X_0(T)=(V_0(T),N)$になったとする。Poisson の関係式$T_0^{3/2}V_0=T^{3/2}V_0(T)$より

$$V_0(T)=V_0\left(\frac{T_0}{T}\right)^{3/2}$$

である。この断熱準静操作後の平衡状態$(T;X_0(T))$のエントロピーは，定義によりS_0である。この平衡状態から等温準静操作によって平衡状態$(T;X)$を実現するとする。その際,系に移動した熱量$Q_{\max}(T;X_0(T)\to X)$は,

$$Q_{\max}(T;X_0(T))=U(T;X)-U(T;X_0(T))-F(T;X)+F(T;X_0(T))$$

と表されるが，理想気体の場合，エネルギーは温度のみに依存し体積に依らない（Gay-Lussac の実験）ので,

$$Q_{\max}(T;X_0(T)\to X)=-F(T;X)+F(T;X_0(T))$$

である。理想気体のヘルムホルツの自由エネルギーの式$F(T;X) = -NRT\log(V/V_0(T))$より，

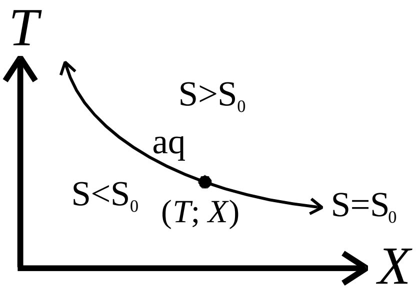
$$Q_{\max}(T;X_0(T)\to X) = NRT\log\frac{V}{V_0(T)} = NRT(\log T^{3/2}V - \log T_0^{3/2}V_0)$$

よって，平衡状態のエントロピーは

$$S(T;X) = S_0 + \frac{Q_{\max}(T;X_0(T)\to X)}{T} = NR\log T^{3/2}V + (\text{定数})$$

と表せる。断熱準静操作においては$T^{3/2}V$ は不変であるから，上式はエントロピー$S(T;X)$が断熱準静操作で不変であるという性質を確かに満たしている。

５.３　断熱操作とエントロピー増大則



２.４で，示量変数を変えずに温度のみを上げる断熱操作は可能だが，その逆は不可能であることを述べた（これは Kelvin の原理より証明できる)。このことから，断熱操作で移行できる平衡状態は，断熱準静操作で移行できる平衡状態を結んだ曲線，つまり等エントロピー曲線より上方でなければならない。一般にエントロピーは温度の増加関数であるから，**エントロピーが不変もしくは増加するような断熱操作のみが可能である**と言うことができる。もっと一般的に，**断熱壁に囲まれた熱力学的な系の内部で状態が変化すると，系のエントロピーは常に増大する**ということができる。これを**エントロピー増大則**と呼ぶ。断熱自由膨張（Gay-Lussac の実験）や，断熱壁に囲まれた系内で熱が高温部から低温部へ移動する現象はエントロピーが増大するので，これらと逆の現象，つまり体積が自然に収縮したり，熱が低温部から高温部へ自然に移動したりする現象はエントロピーが減少するので起こりえないことがわかる．このように，エントロピーは現象の方向性もしくは不可逆性を判定する上で重要な状態量なのである．