

2 熱力学の法則

2.1 熱力学第1法則

[熱力学第1法則] < 33, 34 >

熱力学の基本となるのはエネルギーの保存法則である。熱力学では、エネルギーの変化は「目に見える」仕事によるものと「目に見えない」熱量によるものの二つに分けられる。

熱力学第1法則 (the first law of thermodynamics)

体系の**内部エネルギー** U の変化は、外部からなされた仕事と流入した熱量の和である。

$$dU = \delta W + \delta Q \quad (1)$$

内部エネルギー (internal energy) U とは静止系でのあらゆるエネルギーの総和のことを指す状態量である。**仕事** (work) W とは何らかの「力」と目に見える「変位」との積で表される。準静的過程での壁による仕事は

$$\delta W_{rev} = -PdV \quad (2)$$

と書くことができる。壁にかかる力として圧力 P を定義することは常に可能だが、流体の圧力が定義できるためには準静的過程でなければならない。流体をかき混ぜる操作は仕事をして系にエネルギーを供給するけれど完全に不可逆的な過程である。

熱量 (heat) Q とは巨視的な変化としては見えないエネルギーの移動によるエネルギー変化を指している。壁を通しての熱伝導がこれにあたる。微視的には熱振動する壁の原子と流体の原子との非弾性衝突の積み重ねの結果である。エネルギー保存則はミクロな運動法則に起源があり、可逆過程、不可逆過程を問わず常に成立する。

熱力学第1法則のほかの表現として次のようなものがある。

1. 内部エネルギー U は状態関数である (ひとつの系の状態について U は一意に決まる)。
2. エネルギー源なしで仕事をするような**第1種永久機関** (perpetuum mobile) は存在しない。
3. 微小変化に対する dU は全微分である。

熱現象との関係でエネルギー保存の法則を定式化したのはマイヤーとヘルムホルツとされている。

//科学者たち//(東京電力：「現代科学の電子年表」より)

ヘルムホルツ, ヘルマン・ルードヴィヒ・フェルディナンド・フォン (Helmholtz, Hermann Ludwig Ferdinand von: 1821 – 1894) ドイツの生理学者、物理学者。ベルリンの王立医学校で学んだ。ミュラーのもとで神経、筋肉について研究し、1842 年学位を取得した。1843 年、軍の外科医となり、かたわら筋の熱発生などについて研究を始めた。1842 年熱力学の第一法則をまとめている。1849 年ケーニヒスベルク大学生理学教授および一般病理学員外教授、1855 年ボン大学解剖学、生理学教授を歴任した。主に生理光学の分野を研究し色覚に関するヤングの説を発展させて、1852 年「三原色説」を唱えた。1858 年ハイデルベルク大学生理学教授となり、聴覚に関する研究を続け、1868 年「共鳴説」を唱えた。1869 年から電気力学の理論に興味を抱き、1871 年ベルリン大学物理学教授に就任した。1877 年ベルリン大学総長、1888 年からは国立理工学研究所所長を歴任した。1892 年光の分散の電磁気学的理論を報告した。科学哲学者としての影響も大きい。

[理想気体の断熱変化] < 35, 36 >

理想気体での準静的断熱過程を考える。このとき $\delta Q = 0$ だから

$$dU = \delta W_{rev} = -PdV \quad (3)$$

理想気体のエネルギーは温度のみの関数 (体積によらない) だから

$$dU = C_V(T)dT \quad (4)$$

と書けるが C_V が一定なら (内部自由度がない気体分子の場合は $C_V = (3/2)Nk_B$)

$$C_V dT = -PdV = -\frac{Nk_B T}{V} dV \quad (5)$$

$$\frac{C_V}{Nk_B} \ln \frac{T}{T_0} = -\ln \frac{V}{V_0} \quad (6)$$

つまり次の関係が成り立つ。

$$TV^{2/3} = \text{const.} \quad (7)$$

$$PV^{5/3} = \text{const.} \quad (8)$$

$$\frac{T}{P^{2/5}} = \text{const.} \quad (9)$$

この指数はそれぞれ、比熱比 $\gamma = C_P/C_V$ を使うと $\gamma - 1$, γ , $(\gamma - 1)/\gamma$ と書ける。

実在の気体の室温での比熱は、分子の内部自由度にもエネルギーが分配されることがあるので次のようになる。

- 単原子分子では電子励起などの内部自由度は無視できて $C_V \approx (3/2)Nk_B$ である。
- 2 原子分子では分子の回転があるため自由度が 2 増えて $C_V \approx (5/2)Nk_B$ となる。
- 高温では分子内の振動の自由度が効いてさらに大きい値をとる。

[最大仕事]< 36, 37 >

熱力学の第1法則は

$$dU = \delta W_{rev} + \delta Q_{rev} = \delta W_{irr} + \delta Q_{irr} \quad (10)$$

と書ける。最後の関係は非可逆性がある場合で、流体をかき混ぜる場合のように $\delta Q_{irr} = 0$ でもかまわない。系の熱平衡にある最初と最後の状態を決めれば dU は決まる。それでは dU はどのようにふたつに分けることが可能なのだろうか？ 後から詳しく学ぶように、次のことが言える。**ある変化をもたらすために系のする仕事 $-\delta W$ は可逆過程が最大であり、同じことだが、変化をもたらすために外部環境がする仕事 (δW) は可逆過程が最小である**

$$\delta W_{irr} > \delta W_{rev} = -PdV. \quad (11)$$

dU は一定だから、**系が周囲から吸収する熱量 δQ は可逆過程で変化したときが最大となる**

$$\delta Q_{irr} < \delta Q_{rev}. \quad (12)$$

[循環過程]< 37 >

何らかの物質の温度や圧力を制御してエネルギーを得る、あるいは仕事をさせる。このとき使われる物質を作業物質 (working material) と呼ぶ。作業物質が状態変化を経て元に戻るような過程が**循環過程** (cycle) である。このとき

$$\oint dU = 0 \quad (13)$$

だから、**もし系が仕事をしたならば、それは周囲から得た熱を仕事に変換したのである。**

熱力学の第1法則は単独の循環過程では仕事はできないことを主張している。次節で見るように循環過程の研究によって周囲から熱エネルギーを得て仕事に変換するときにはある制限がある。これを主張するのが熱力学の第2法則である。

2.2 カルノー・サイクルとエントロピー

蒸気機関などによって熱を仕事に変えることによって近代産業は成立した．熱機関の効率をどのようにしてあげるか．具体的な方法を発明することとともに，最大効率は一体どれだけなのかという原理的な問題が生じる．これを解決したのがカルノーの循環過程の一般的考察である．熱を仕事に変換するためには，最低二つの温度の異なる熱源（あるいは熱浴）が必要である．また可逆過程を使えば，逆行可能なだから無駄な損失がないはずである．こうして可逆過程を組み合わせた循環過程が考察の対象となった．

[理想気体のカルノー・サイクル] < 37 – 39 >

具体的に物質の性質がよく分かっているのは理想気体である．そこでまず**理想気体のカルノー・サイクル** (Carnot's cycle) を考えよう (カルノー, 1824 年)．つまり理想気体を作業物質として使う循環過程の熱機関 (heat engine) を考える．．理想気体を作業物質として使う循環過程の熱機関を考える．

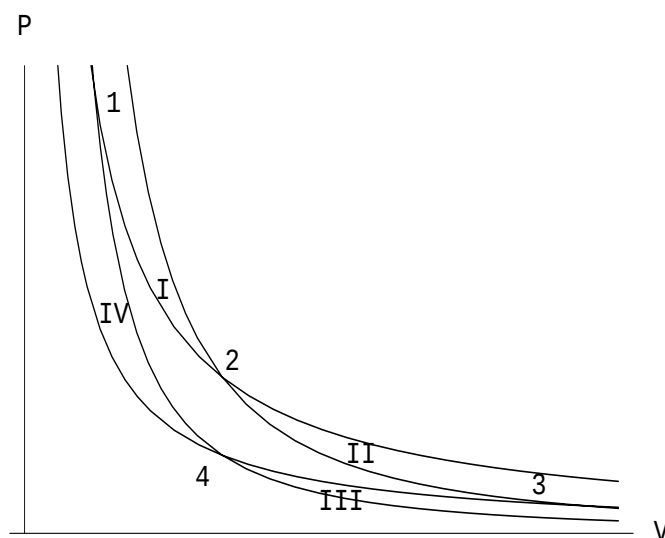


Figure 2: 理想気体のカルノー・サイクル. I) 等温膨張, II) 断熱膨張, III) 等温圧縮, IV) 断熱圧縮.

1. $(T_h, V_1, P_1) \longrightarrow (T_h, V_2, P_2)$: 準静的等温過程

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2} \quad (14)$$

$$\Delta U_I = 0 \quad (15)$$

$$\Delta Q_I = -\Delta W_I = Nk_B T_h \ln \frac{V_2}{V_1} > 0 \quad (16)$$

2. $(T_h, V_2, P_2) \longrightarrow (T_c, V_3, P_3)$: 準静的断熱過程

$$\frac{V_3}{V_2} = \left(\frac{T_h}{T_c} \right)^{3/2} \quad (17)$$

$$\Delta Q_{II} = 0 \quad (18)$$

$$\Delta W_{II} = \Delta U_{II} = C_V(T_c - T_h) < 0 \quad (19)$$

3. $(T_c, V_3, P_3) \longrightarrow (T_c, V_4, P_4)$: 準静的等温過程

$$\frac{V_4}{V_3} = \frac{P_3}{P_4} \quad (20)$$

$$\Delta U_{III} = 0 \quad (21)$$

$$\Delta Q_{III} = -\Delta W_{III} = Nk_B T_c \ln \frac{V_4}{V_3} < 0 \quad (22)$$

4. $(T_c, V_4, P_4) \longrightarrow (T_h, V_1, P_1)$: 準静的断熱過程

$$\frac{V_1}{V_4} = \left(\frac{T_c}{T_h} \right)^{3/2} \quad (23)$$

$$\Delta Q_{IV} = 0 \quad (24)$$

$$\Delta W_{IV} = \Delta U_{IV} = C_V(T_h - T_c) > 0 \quad (25)$$

この循環過程を全体として眺めると、高温熱浴から ΔQ_I をもらい、低温熱浴に $-\Delta Q_{III}$ を渡して、外界に対して $-\Delta W = \Delta Q_I + \Delta Q_{III}$ の仕事をしている。このとき (17), (23) より $V_3/V_2 = V_4/V_1$ つまり $V_3/V_4 = V_2/V_1$ だから、(16), (22) より

$$\frac{\Delta Q_I}{T_h} + \frac{\Delta Q_{III}}{T_c} = 0 \quad (26)$$

が成立する。いずれ分かるように (26) の関係は**作業物質が理想気体でなくとも成立している**。つまり、準静的断熱過程と準静的等温過程からなるあらゆるカルノー・サイクルで高温熱浴で吸収した熱量と低温熱浴で放出する熱量とのあいだにこの関係が成り立っている。

このことを使うと、理想気体温度計に限らず物質を選ばずに熱量 (エネルギーの出入り) を計ることによって熱力学的絶対温度が定義できる (トムソン, 1848 年)。

//科学者たち//(ネットで百科@ Home より)

カルノー, ニコラ・レオナール (Carnot, Nicolas Leonard: 1796 – 1832) フランスの技術者, 物理学者。熱力学第 2 法則の原型ともいえるカルノーの定理を見いだしたことで知られる。フランス革命政府軍の政治家であった科学技術者 L.N.M. カルノーの長男。1814 年エコール・ポリテクニク卒業後軍務に服したが, 24 年休職を許され, 以後科学研究に専念した。彼の関心は医学, 道徳, 政治, 経済など広い範囲に及んだが遺稿の焼失が惜まれる。最大の業績は, 《火の動力についての考察》(1824) にまとめられた熱機関の理論において熱力学の最初の一步を踏み出したことである。当時は蒸気機関が普及し, 産業革命の推進力となっていたが, 改良の指針となる理論はまだなかった。彼は, 物質に膨張, 収縮を繰り返させて熱から動力をとり出すには異なった温度の二つの熱源が必要であること, 可逆な過程は損失のない過程であることに着目した。気体の行う可逆な循環過程としてカルノーサイクルというものを想定し, 高熱源と低熱源の間でカルノーサイクルを行う熱機関の効率 (とり出せる仕事と投入された熱量の比) は, 二つの熱源の温度を共

通とするあらゆる熱機関のうちで最大であり、作業気体の種類によらず熱源の温度だけで定まること (カルノーの定理) を、永久機関は存在しないことと熱素説とを基にして示した。その内容は熱力学の第 2 法則にほかならなかったが、真価が認められたのは彼の死後 B.E. クラペイロンが広く紹介してからである。

[一般の可逆過程] < 39 – 41 >

(26) の関係は、等温過程の部分を小さくすると小さなカルノー・サイクルとなる。任意の準静的循環過程 (一般の可逆過程) は ΔQ 無限小のカルノーサイクルの足し合わせとして近似できる。その結果

あらゆる準静的循環過程 (可逆熱機関) で

$$\oint \frac{\delta Q_{rev}}{T} = 0 \quad (27)$$

力学においてポテンシャルエネルギーを導入したのと同様に次の量が準静的変化を起こす経路によらないことがわかる。

$$\int_1^2 \frac{\delta Q_{rev}}{T} \quad (28)$$

言葉を変えれば、**任意の可逆熱力学過程において $\delta Q_{rev}/T$ は完全微分である**。先に述べたようにこれは**経験法則**である。なぜなら、このことが熱は高温から低温に流れることと等価であることが示せるからだ。不完全微分である δQ に対し $1/T$ を積分因子とした $\delta Q_{rev}/T$ が完全微分なので状態量が新しく定義できる。

エントロピー (entropy) — 示量状態量

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}, \quad S_1 - S_0 = \int_0^1 \frac{\delta Q_{rev}}{T} \quad (29)$$

[カルノー・サイクルの効率]

理想気体のカルノー・サイクルで系がした仕事は

$$-\Delta W = Nk_B(T_h - T_c) \ln \frac{V_2}{V_1} = \Delta Q_I + \Delta Q_{III} \quad (30)$$

だった。ここで**効率** (efficiency) を、系がなした仕事と系に注入した熱量の比として定義する

$$\eta = \frac{|\Delta W|}{\delta Q_I} = \frac{\Delta Q_I - \Delta Q_{III}}{\Delta Q_I}. \quad (31)$$

カルノー・サイクルでは (16) と (22) を使うと

$$\eta = \frac{T_h - T_c}{T_h} = 1 - \frac{T_c}{T_h}. \quad (32)$$

となる。じつはこれは熱機関として実現可能な最大の効率である。

2.3 熱力学第2法則

[熱力学の第二法則のいくつかの表現]< 41 >

熱力学の第2法則はいくつもの等価な表現がある。これを(このうちのどれかひとつを)経験法則として認めよう。

熱力学の第2法則

1. **クラウジウスの原理** 熱が低温の物体から高温の物体に自然に(他に変化を与えることなく)流れることはない。
2. **トムソンの原理** 他に変化を残さずに熱を全部仕事に変えることはできない。
3. **第2種永久機関の不可能性の原理** 熱源から熱を奪って仕事をする以外に外界に変化を残さずに、周期的に働く機関は作れない。

2. と 3. は名称は違うが同じことを言っているので 1. と 2. が同等であることを見てみよう。もし 1. が正しくなければ、低温から高温に流れた熱を使ってカルノー・サイクルを動かし仕事を取り出すことができる。もし 2. が正しくなければ低温熱源の熱を仕事に変え、その仕事を高温の熱源で摩擦によって熱に変えれば、低温から高温は熱が流れたのと同じことになる。

可逆機関については(26)の関係が成り立つが一般には(12)のように不可逆過程もふくめれば不等式(クラウジウスの不等式)

$$\frac{\Delta Q_I}{T_h} + \frac{\Delta Q_{III}}{T_c} \leq 0 \quad (33)$$

に変わる。微小変化に対しては(29)を使って

$$\frac{\delta Q}{T} \leq \frac{\delta Q_{rev}}{T} = dS \quad (34)$$

[エントロピー増大の法則]< 41 >

系がある熱平衡状態 A から不可逆過程を経て別な熱平衡状態 B に移ったとする。たとえば断熱容器の中の平衡にある流体をかき混ぜてまた平衡に戻る場合がこれにあたる。流体の温度ははじめよりも上昇している。途中の状態を追うことはできないが、B の状態から A の状態に準静的な経路をたどって戻すことは可能である。そうすれば A から B へのエントロピーの変化がわかる。(34)によって

$$S(B) - S(A) = \int_A^B \frac{\delta Q_{rev}}{T} \geq \int_A^B \frac{\delta Q}{T}. \quad (35)$$

例にあげたような断熱系ならば $\delta Q = 0$ だからエントロピーは必ず増加する。つまり不可逆変化がおきれば断熱系のエントロピーは必ず増大する。

エントロピー増大の法則: 不可逆変化がおきれば断熱系のエントロピーは増大する。

$$dS > 0 \quad (36)$$

教科書には「孤立系」とあるが断熱系であればよい。もちろん孤立系でも成り立つ。つまり何らかの方法で熱を外に捨てなければエントロピーは増大するしかないということである。

//科学者たち//(東京電力：「現代科学の電子年表」より)

クラウジウス, ルドルフ・ユリウス・エンマヌエル (Clausius, Rudolf Julius Emmanuel: 1822 – 1888)

ドイツの物理学者。父親が創設した学校で初等教育を受け、ベルリン大学を卒業、ハレ大学で学位取得。1850年ベルリン王立砲工兵学校教師、1855年チューリッヒ・ポリテクニク数理物理学教授、1867年ビュルツブルグ大学教授、1869年ボン大学教授・学長を歴任した。イギリスのケルビン、ランキンらと共に熱力学の基礎を築いた科学者の一人とされる。1850年、仕事と熱との等価性（熱力学第1法則）および、熱が仕事に変換される際の条件（クラウジウスの原理、熱力学第2法則）を定式化。熱と仕事の等価性を示したジュールの実験と熱の不可逆仕事に関わるカルノーの法則を元に熱力学の基礎を築き上げた。1854年にはエントロピーの概念をはじめて提唱し、1865年にはエントロピーなる用語をはじめて導入し、宇宙のエントロピーの増大する方向への変化を予言した。

[基本関係] < 41, 42 >

(1) 式の熱力学の第1法則は準静的過程に対しては次のように書ける。ここでは体積一定で熱の出入りがない条件で粒子をひとつつけ加えるための仕事（化学ポテンシャル）の項も付け加えておく。（さらに電荷を持つ場合などには余計な項がつく。）

準静的過程に対する熱力学の第1法則

$$dU = \delta Q_{rev} + \delta W_{rev} = TdS - PdV + \mu dN (-\phi dq) \quad (37)$$

この式は内部エネルギーが自然な変数として示量変数 $(S, V, N, q, \dots)$ をとることを表している。示強変数は U の示量変数での微分として表される。

$$T = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V, N, q, \dots}, \quad -P = \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S, N, q, \dots}, \quad \mu = \left. \frac{\partial U}{\partial N} \right|_{S, V, q, \dots}, \quad (38)$$

$$\left(\phi = \left. \frac{\partial U}{\partial q} \right|_{S, V, N, \dots}, \dots \right) \quad (39)$$

つまり内部エネルギーがエントロピーや体積の関数として表されていれば温度や圧力を計算することができる。ここで T と V を変数にとると

$$\left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V = \left. \frac{dQ}{dT} \right|_V = C_V, \quad (40)$$

$$\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T = T \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T - P, \quad (41)$$

などの関係が得られる。

$U(S, V, N)$ を S について解いてエントロピーをほかの示量変数を使って $S(U, V, N)$ の形に表すと

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN \quad (42)$$

エントロピー増大の法則から平衡状態はエントロピー最大の状態 ($dS = 0$) ということができる。

[単原子理想気体のエントロピー]< 42, 43 >

単原子理想気体のエントロピーを計算してみよう。内部エネルギー $U = (3/2)Nk_B T$, 状態方程式 $PV = Nk_B T$ から

$$dS = \frac{3}{2}Nk_B \frac{dU}{U} + Nk_B \frac{dV}{V}, \quad (43)$$

$$S(U, V) = S(U_0, V_0) + Nk_B \ln \left[\left(\frac{U}{U_0} \right)^{3/2} \left(\frac{V}{V_0} \right) \right] \quad (44)$$

$$= \frac{3}{2}Nk_B \ln U + Nk_B \ln V + \text{const.} \quad (45)$$

となる。これがエントロピーをその自然な変数である U と V で表した式だ。状態方程式を使ってエントロピーを他の変数を使って書くことができる。

$$S(T, V) = S(T_0, V_0) + Nk_B \ln \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \left(\frac{V}{V_0} \right) \right] \quad (46)$$

$$= \frac{3}{2}Nk_B \ln T + Nk_B \ln V + \text{const.}, \quad (47)$$

$$S(T, P) = S(T_0, P_0) + Nk_B \ln \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \left(\frac{P_0}{P} \right) \right] \quad (48)$$

$$= \frac{5}{2}Nk_B \ln T - Nk_B \ln P + \text{const.} \quad (49)$$

これらの式には付加定数がついている。エントロピーの基準となる絶対零度での値を決めるには熱力学の第3法則だが、上の式は絶対零度で発散する形になっていてこのままでは使うことができない。エントロピーの低温での正しい表式を決めるには、その微視的な意味の解明と量子力学の知識が必要になる。

完全微分にするための積分因子を見つけないという立場で眺めると次のようになる。準静的過程で

$$\delta Q = dU + PdV. \quad (50)$$

単原子理想気体では

$$\delta Q = Nk_B \left(\frac{3}{2}dT + \frac{T}{V}dV \right) \quad (51)$$

これは完全微分ではない。しかし積分因子 $1/T$ をかけると

$$\frac{\delta Q}{T} = Nk_B \left(\frac{3}{2} \frac{dT}{T} + \frac{dV}{V} \right) \quad (52)$$

となって完全微分となる。これを dS とおけば S は状態量で、積分すれば (47) になる。

2.4 熱機関

[熱機関]< 52, 53 >

熱力学の第1法則は、エネルギーは無からは生じないことを主張している。これに対しカルノー・サイクルについての考察は熱を仕事に変えるときの制限を与える。

カルノー・サイクルは可逆機関である。カルノー・サイクルを逆に回せば外界から $-\Delta W$ の仕事を系に加えて熱量を低温の熱浴から高温の熱浴へ移すことができる。(11), (12) より系がする仕事 $-\Delta W$ は可逆循環過程で最大 (δW_{rev} が最小) となる。したがって可逆循環過程が熱を仕事に変えるのに最も無駄がないのだが、無限に長い時間がかかるという欠点がある!

[熱機関の効率]< 53 – 55 >

温度 $T_h, T_c (< T_h)$ の二つの熱浴からなる循環過程の熱機関の効率を考える。系が行う仕事を $-\Delta W$, 高温熱浴から吸収する熱量を ΔQ_h , 低温熱浴に放出する熱量を $-\Delta Q_c$ とすると

$$\Delta W + \Delta Q_h + \Delta Q_c = 0 \quad (53)$$

($\Delta W < 0, \Delta Q_h > 0, \Delta Q_c < 0$) である。この熱機関の効率は

$$\eta = \frac{|\Delta W|}{\Delta Q_h} \quad (54)$$

で定義される。

熱力学の第2法則から**可逆機関の効率はすべて同じ**であることが結論できる。もし可逆機関で効率の異なるものがあれば、効率の高い可逆機関を順方向にまわして仕事を得た後、効率の低い可逆機関を逆方向に働かせれば、熱量を元に戻すのに必要な仕事は少なくてすむ。両方をうまくつなげて使えば、高温熱浴はもとのままで低温熱浴から熱量を取り出し仕事に変える第2種永久機関が実現できる。これは熱力学第2法則に反する。

//科学者たち//(東京電力：「現代科学の電子年表」より)

ケルビン卿, ウィリアム・トムソン (Kelvin, Willam Thomson, The Baron Kelvin of Largs: 1824 – 1907) ベルファスト (北アイルランド) 生まれのイギリスの物理学者。本名ウィリアム・トムソン。10歳でグラスゴー大学に入学。1845年ケンブリッジ大学を卒業しパリに留学。その時カルノーの熱理論やファラデーの電磁理論などに接する機会を持った。1846年からグラスゴー大学の自然哲学教授として着任。1848年、カルノーの原理を基礎とした絶対温度の目盛りを提唱。これにより絶対温度の単位をケルビンと呼ぶ。ジュールと長く交流を持ちジュール=トムソン効果などの成果をあげる。熱力学第2法則の定式化にも寄与。電気学の研究にも力をいれ、象限電位計や鏡検流計などを作製。それ以降も応用数学や地球物理などを含む幅広い分野で研究活動を行い、数々の成果をあげた。1857年には世界初の大西洋横断の海底ケーブルを敷設し、電気通信用の鏡ガルバノメーターを開発するなど、科学技術の応用面でも大きな貢献をした。1892年には英国王室から Largs の Kelvin 男爵を授けられた。ちなみに Kelvin はグラスゴーにある河の名、Largs は彼の住んだスコットランド南西部のクライデ湾近くにある小さな町の名に由来する。墓はウェストミンスター寺院でニュートンの隣にある。

2.5 エントロピーと第2法則の微視的な意味

[ボルツマンの H 定理] < 43, 44 >

ボルツマンは気体分子運動論を研究していく中で気体分子の速度分布が何故平衡分布に近づいていくのかを考察し、エントロピー増大の法則の「証明」に到達した。これはボルツマンのエータ定理 (Boltzmann's eta theorem) と呼ばれ次のようなことである。気体の分布関数 $f(\vec{v}, t)$ が二つの分子の衝突 $(\vec{v}_1, \vec{v}_2) \rightarrow (\vec{v}_3, \vec{v})$ によって変化していく割合は次のように書ける。

$$\frac{\partial f(\vec{v}, t)}{\partial t} = \iint [f(\vec{v}_1)f(\vec{v}_2) - f(\vec{v}_3)f(\vec{v})] \sigma(\vec{v}_1, \vec{v}_2, \vec{v}_3, \vec{v}) d^3\vec{v}_3 d^3\vec{v}_1 \quad (55)$$

ここで $\sigma(\vec{v}_1, \vec{v}_2, \vec{v}_3, \vec{v})$ は速度 $\vec{v}_1$ と $\vec{v}_2$ の分子が衝突して $\vec{v}_3$ と $\vec{v}$ になる遷移確率を表し、衝突断面積に速度をかけた次元の量である。第2項はこの逆の過程を表し、衝突過程の時間反転を考えれば同じ σ だと考えられる。ここでは**ミクロな過程の可逆性**と気体が稀薄であって衝突確率がひとつの分子の分布関数の積で書けると仮定されている。つまり粒子の**相関を無視**している。ここで次のエータ関数と呼ばれる量を定義する (ボルツマンははじめ E と書いた)

$$H(t) \equiv \iint f(\vec{v}, \vec{r}, t) \ln f(\vec{v}, \vec{r}, t) d^3\vec{v} d^3\vec{r}. \quad (56)$$

この時間変化は、空間的に一様だとして単位体積をとると、

$$\frac{dH(t)}{dt} = \int d^3\vec{v} [\dot{f}(\vec{v}, t) \ln f(\vec{v}, t) + \dot{f}(\vec{v}, t)] \quad (57)$$

であるが、 $\dot{f}$ に (55) を使い衝突過程の対称性を分析すると次の式が導かれる。

$$\begin{aligned} \frac{dH(t)}{dt} &= \frac{1}{4} \int d^3\vec{v} \int d^3\vec{v}_3 \int d^3\vec{v}_1 [f(\vec{v}_1)f(\vec{v}_2) - f(\vec{v}_3)f(\vec{v})] [\ln(f(\vec{v}_3)f(\vec{v})) - \ln(f(\vec{v}_1)f(\vec{v}_2))] \\ &\quad \times \sigma(\vec{v}_1, \vec{v}_2, \vec{v}_3, \vec{v}). \end{aligned} \quad (58)$$

ここで $(x - y)(\ln x - \ln y) \geq 0$ だから

$$\frac{dH(t)}{dt} \leq 0 \quad (59)$$

となる。H は常に減少し、等号が成立して H が最小となるのは $f(\vec{v}_1, t)f(\vec{v}_2, t) = f(\vec{v}_3, t)f(\vec{v}, t)$ 、つまり順方向と逆方向の衝突が同じ確率で起きようになったときである。-H は平衡状態では理想気体のエントロピーの表式と定数係数、付加定数を除いて一致するので、これがエントロピーの分子論的な表現であるといえる。

[「量子力学」版]

エントロピーは量子力学的な描像のほうが一般的で理解しやすい。量子力学では体系はある確率分布を持ていろいろな微視的状态にあると考える。体系が状態 i にある確率を一般的に f_i と書こう (速度の分布関数ではない)。状態 i から状態 j への遷移確率を $w_{i \rightarrow j}$ とすると、この確率分布の変化について次の方程式 (パウリ方程式) が成り立つ

$$\frac{df_i}{dt} = \sum_j f_j w_{j \rightarrow i} - \sum_j f_i w_{i \rightarrow j}. \quad (60)$$

一般に微視的状态のあいだの遷移確率は始状態と終状態について対称になっている

$$w_{j \rightarrow i} = w_{i \rightarrow j}. \quad (61)$$

これを使うと

$$\frac{d}{dt} \sum_i f_i = 0 \quad (62)$$

なので当然のことながら全確率分布の和は一定である.

エントロピーを次のように定義する.

確率分布によるエントロピーの定義

$$S \equiv -k_B \sum_i f_i \ln f_i \quad (63)$$

遷移確率の対称性 $w_{ji} = w_{ij}$ (以下矢印省略) と添え字の読み替え $i \leftrightarrow j$ を使うと

$$\begin{aligned} \frac{dS}{dt} &= -k_B \sum_i (\dot{f}_i \ln f_i + f_i \dot{\ln f_i}) \\ &= -\frac{k_B}{2} \sum_i \sum_j [(f_j w_{ji} - f_i w_{ij}) \ln f_i + (f_i w_{ij} - f_j w_{ji}) \ln f_j] \\ &= \frac{k_B}{2} \sum_i \sum_j (f_i - f_j) w_{ij} (\ln f_i - \ln f_j) \end{aligned} \quad (64)$$

となり, エントロピーが非減少関数であることが導かれる.

$$\frac{dS(t)}{dt} \geq 0 \quad (65)$$

エントロピーが最大になった状態, つまり平衡状態ではすべての状態の実現確率が等しい.

$$f_i = \text{const.} \quad (66)$$

[ボルツマンの解釈に対する批判と反論] < 45 >

ボルツマンのエントロピーの解釈については当時さまざまな批判が浴びせられた. 古典力学において, ある瞬間にすべての粒子の運動を逆転させれば運動は逆向きに進み始めの状態に正確に戻って行く. この古典力学の時間反転対称性との矛盾がまず指摘された (Loschmidt, 1876 年). ボルツマンはこの批判に対する反論としていろいろな状態の出現する場合の数を評価し, それに基づいて次に述べるエントロピーの解釈を提案した.

もうひとつの批判はポアンカレの再帰定理との矛盾を指摘するものである (Zermelo, 1986 年). ポアンカレ (Poincaré) は三体問題に対して「力学系はある種の条件が満たされれば, その任意の初期状態に有限時間内にほぼ再帰する」ことを証明した. このことから H 関数もいずれは元の値に戻るというのである. ボルツマンはこの再帰時間はとてつもなく長く問題にならないと反論し, H 定理は確率的に解釈されるべきであると主張した.

そもそもこの時代は、まだ原子の存在自体も万人が承認するものではなく、オストワルド (Ostwald) やマッハ (Mach) といった指導的な立場の科学者が原子論に対する批判をくり広げていた。どうしても観測できない原子のようなものは「思考の経済」のために導入される仮説で実在するものではないという考え方である。

ボルツマンの考えを現代風にまとめると、**ひとつの巨視的状态には多くの微視的状态が対応し、対応する微視的状态のより多い巨視的状态に系は変化していく**ということになる。次に、「対応する微視的状态の数」について見ていこう。

//科学者たち//(東京電力：「現代科学の電子年表」より)

オストワルド, フリードリヒ・ヴィルヘルム (Ostwald, Friedrich Wilhelm: 1853 – 1932) ロシアの物理化学者。先祖はドイツ系であるが、オストワルドは、当時ロシアの一地方であったラトビアで生まれ、現在のエストニア地方の大学で学んだ。文学や音楽、絵画などに学生生活の大部分を過ごす中で、オストワルドは化学を学び 1878 年は博士の学位を得た。1887 – 1906 年にわたってライプツィヒ大学の物理化学の教授を務めた。オストワルドは桁違いに幅広い領域にわたって活躍した科学者で、専門の物理化学以外に、色彩理論、科学哲学や歴史、世界の言語、世界の平和などに強い関心を示した。周囲の人びとに大きな影響力を持ち、のちに世界の物理化学の領域を代表することになる数多くの研究者たちが、オストワルドの研究室で彼等の青春時代を過ごした。1880 年には、アレニウスの電解質の解離現象の理論化を手伝い、彼自身の「オストワルドの希釈律」概念を完成させた。彼は、反応速度論の領域にも業績を残し、1891 年には触媒反応の理論を発表した。触媒反応、化学平衡や反応速度に関わる基礎的な業績に対して、1909 年のノーベル化学賞が授与された。彼の息子のヴォルフガング・オストワルド (Ostwald, Wolfgang: 1883 – 1943) は、コロイド化学の領域で大きな業績を残した。

マッハ, エルンスト (Mach, Ernst: 1838 – 1916) オーストリアの物理学者であり、生理学、心理学、科学史、科学哲学などの研究も多数。ギムナジウムでさまざまな教養教育を受け、1860 年にウィーン大学で博士号を取得した。ドップラー効果に関する分子論的研究を行うかたわら、ウィーン大学で物理学の講義を行い、これを『一般物理講義』としてまとめる。1864 年にグラーツ大学の教授、1867 年にプラハ大学の教授になる。このころ光学、波動、流体、生理学、心理学などの諸分野で業績をあげる。とくに 1883 年には主著『力学の発達とその歴史的批判的考察』を、1886 年には『感覚の分析』を刊行した。科学の役割は自然界を感覚的諸要素で記述することにあるとしたところに、マッハの思想の特徴がある。1895 年からはウィーン大学の教授となり、帰納科学の歴史と理論を講じた。

[位相空間と微視的状态] < 45 – 49 >

古典力学的描像では系の**微視的状态** (microstate) は $6N$ 次元の位相空間 (phase space) 中の一点 (q_ν, p_ν) で表される。この一点が決まれば系を構成するすべての粒子の位置と運動量が決まってしまう。

不可逆現象の例としての小さな容器に入った気体の大きな容器全体への拡散を考えよう。小さな容器の蓋を開ければ気体は大きな容器全体に広がっていく。初期状態を $(q_\nu(t_0), p_\nu(t_0))$ 、最終のある時刻での状態を $(q_\nu(t_f), p_\nu(t_f))$ としよう。粒子が最終状態と同じ座標を持ち、すべての運動量を反転させた状態 $(q_\nu(t_f), -p_\nu(t_f))$ を用意すれば運動の時間反転が可能で

あり、一定の時間がたてば気体は元の小さな容器に戻る (**時間反転対称性**)。これに対しボルツマンは、正確に $(q_\nu(t_f), -p_\nu(t_f))$ の状態だけが元に戻れるが、それ以外の圧倒的多数の状態では元に戻れないことを指摘した。

系の微視的状态の数は位相空間の体積に比例すると考えよう。すると箱の中に一様に分布した状態は、**対応する微視的状态の数** Ω が圧倒的に多い。実際、 $6N$ 次元位相空間での体積は、 A を運動量に対応する $3N$ 次元空間での体積とすると (これは V とは無関係)

$$\Omega(V) = AV^N. \quad (67)$$

と書ける。たとえば箱の片側に分布した状態では $\Omega(V/2) = A(V/2)^N$ だから、両者の比 $\Omega(V/2)/\Omega(V)$ は $(1/2)^N$ になるが $N \sim 10^{23}$ ならばこの比はとてつもなく小さく、箱の片側に分子が集まることは決してない。このように**可能な微視的状态の数が最も大きい巨視的状态が熱平衡状態**だと想定される。

エントロピー S と微視的状态数 Ω との関係はどうなるだろうか？ 二つの独立な巨視系を考えると微視的状态数は両者の積

$$\Omega_{tot} = \Omega_1 \Omega_2, \quad (68)$$

になるだろう。ところがエントロピーは示量変数であり

$$S_{tot} = S_1 + S_2 \quad (69)$$

が成立する。したがってエントロピーは微視的状态数の対数に比例しているだろう。

$$S \propto \ln \Omega \quad (70)$$

気体の拡散の例から分かるように、ある平衡状態から出発した系は平衡状態に属する微視的状态に必ず近づいていく。つまりエントロピー増大の法則の微視的な表現は「対応する微視的状态数の多い巨視的状态に系は変化していく」ということになる。しかし、ほんとうにすべての微視的状态が同じように実現するかは自明ではないし、微視的状态と巨視的状态の関係など考えるべき問題は多い。

エントロピー増大の法則 (微視的表現) :

巨視的な系は、対応する微視的状态の多い巨視的な状態に変化していく。

2.6 大域および局所平衡

[二つの系の平衡条件] < 50, 51 >

平衡状態では対応する系の微視的状态数つまりエントロピーが最大になるということを使って、系が平衡になるための条件を調べよう。熱平衡にある孤立系を二つの部分系に分けて考えよう。孤立系だから全系のエネルギー、体積、粒子数は保存され、各部分系に対する量の和である。

$$U_1 + U_2 = U = \text{const.}, \quad V_1 + V_2 = V = \text{const.}, \quad N_1 + N_2 = N = \text{const.} \quad (71)$$

またエントロピーも二つの部分系の和である。

$$S = S_1 + S_2. \quad (72)$$

エントロピーの変化は

$$dS_1 = \frac{1}{T_1} dU_1 + \frac{P_1}{T_1} dV_1 - \frac{\mu_1}{T_1} dN_1 \quad (73)$$

$$dS_2 = \frac{1}{T_2} dU_2 + \frac{P_2}{T_2} dV_2 - \frac{\mu_2}{T_2} dN_2 \quad (74)$$

だが、(71) から $dU_2 = -dU_1$, $dV_2 = -dV_1$, $dN_2 = -dN_1$ なので

$$dS = dS_1 + dS_2 = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU_1 + \left(\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} \right) dV_1 - \left(\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2} \right) dN_1 \quad (75)$$

となる。系のエントロピーは増大し平衡状態に達したとき $dS = 0$ となる。このための条件は、それぞれの微分の係数が零、つまり

$$T_1 = T_2, \quad P_1 = P_2, \quad \mu_1 = \mu_2 \quad (76)$$

である。二つの部分系への分割は任意なので、**孤立系が平衡状態にあるときそのどの部分をとっても、温度、圧力、化学ポテンシャルは等しい**と言える。

系が壁によって二つに隔てられているとすると、壁が透熱固定壁 ($V_1, N_1 = \text{const.}$) ならば (75) で $dV_1 = 0$, $dN_1 = 0$ だから

$$T_1 = T_2. \quad (P_1 \neq P_2, \mu_1 \neq \mu_2) \quad (77)$$

熱平衡状態ではエントロピーは最大値をとり $S = S_1 + S_2$ は一定に保たれ、 $dS_2 = -dS_1$ 。(75) に相当する全エネルギーについての式を書くと

$$dU = dU_1 + dU_2 = (T_1 - T_2) dS_1 - (P_1 - P_2) dV_1 + (\mu_1 - \mu_2) dN_1 \quad (78)$$

断熱可動壁 ($S_1, N_1 = \text{const.}$) ならば、(78) で $dS_1 = 0$, $dN_1 = 0$ だから

$$P_1 = P_2. \quad (T_1 \neq T_2, \mu_1 \neq \mu_2) \quad (79)$$

である。

[部分平衡，局所平衡] < 51, 52 >

ふつう高温の気体や液体は別にして，ある程度の大きさの系が完全な熱平衡になるには非常に長い時間がかかる．実際にはそれ以前に小さな長さのスケール，あるいは特定の自由度だけが平衡に達する**部分平衡** (partial equilibrium) の状態が実現する．

たとえば，高温高压気体と低温低压気体を移動可能な透熱壁を通じての接触させれば，熱が伝わって両者の温度が等しくなるにはかなりの時間がかかる．だが，圧力の緩和は，すぐに隔壁が移動し，それに伴う気体の流れが静まるまでの短い時間で終わる．この段階で両者の圧力は等しくなり，その後はゆっくりと両者の温度が等しくなるのに合わせて圧力が変化していく．

一般的に言えることとして，空間的に小さなスケールでは平衡に達するのも速い．空間的に小さな領域での圧力と温度の緩和が起こり，体系全体の圧力や温度は長い時間をかけて一様になっていく．言い換えれば**局所平衡** (local equilibrium) が先に実現して局所的な圧力や温度が定義できるようになる．**大域的平衡** (global equilibrium) は圧力と温度の一様でない分布を持った流体が運動し，さらに熱緩和が起きた結果として実現する．途中の状態では系は不均一である．たとえば，湿った空気を断熱膨張によって急冷すると霧が発生する．これは空気中の水と水蒸気が分離し，小さな水滴がたくさんできた状態である．長時間静置すれば水滴は次第に落下し (雨が降って) 容器の底に水がたまる．

2.7 ギブス・デュエムの関係式

[内部エネルギーの示量性] < 59, 60 >

内部エネルギー U は示量性の変数 S , V , N を自然な独立変数にしている

$$dU = TdS - PdV + \mu dN. \quad (80)$$

化学ポテンシャルは定積断熱容器に粒子をひとつ付け加えるときに必要な仕事, あるいはそのときのエネルギーの上昇である. 粒子の種類が複数のときは

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^K \mu_i dN_i \quad (81)$$

と書ける. 内部エネルギー自身も示量性の物理量なので次の関係が成り立つ

$$U(\alpha S, \alpha V, \alpha N_1, \dots, \alpha N_K) = \alpha U(S, V, N_1, \dots, N_K). \quad (82)$$

$\alpha = 1 + \epsilon$ として左辺をテイラー展開し ϵ の係数を右辺のものと比較すると, **オイラー方程式** (Euler's quation) が得られる

$$U = TS - PV + \sum_{i=1}^K \mu_i N_i. \quad (83)$$

この式の全微分を dU の式と比べると示強変数のあいだの関係式が得られる.

ギブス・デュエムの関係 (Gibbs-Duhem relation)

$$SdT - VdP + \sum_{i=1}^K N_i d\mu_i = 0 \quad (84)$$

(81) に表れる示量変数はどれも独立に変化させることができるが, 対応する示強変数はすべてが独立ではないことが分かる. 示強変数には体系の大きさを表す自由度がないので, 独立な情報が一つ少ないからである.

[理想気体の化学ポテンシャル] < 60 – 62 >

ギブス・デュエムの関係 (84) より

$$d\mu(P, T) = -\frac{S(P, T)}{N}dT + \frac{V(P, T)}{N}dP. \quad (85)$$

これにエントロピー

$$S(P, T) = S(P_0, T_0) + Nk_B \ln \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \left(\frac{P_0}{P} \right) \right] \quad (86)$$

と体積の式 $V(P, T) = Nk_B T/P$ を使うと

$$d\mu(P, T) = - \left(s(P_0, T_0)k_B + k_B \ln \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \left(\frac{P_0}{P} \right) \right] \right) dT + \frac{k_B T}{P} dP. \quad (87)$$

dT と dP の係数は $d\mu$ が完全微分となる条件を満たしている．これを $(P_0, T_0) \rightarrow (P_0, T) \rightarrow (P, T)$ と積分して ($s_0 \equiv s(P_0, T_0)$)

$$\mu(P, T) = \mu(P_0, T_0) - k_B T \ln \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \left(\frac{P_0}{P} \right) \right] + \left(\frac{5}{2} - s_0 \right) k_B (T - T_0). \quad (88)$$

オイラー方程式を満たすには

$$\mu(P_0, T_0) = \left(\frac{5}{2} - s_0 \right) k_B T_0 \quad (89)$$

でなければならない．このとき

$$\mu(P, T) = k_B T \left(\frac{\mu(P_0, T_0)}{k_B T_0} - \ln \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \left(\frac{P_0}{P} \right) \right] \right) \quad (90)$$

と書ける．