第一法則より $0 = dU = TdS - PdV$ であるから，

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{P}{T} > 0$$

である．体積を増やす過程 (膨張) ではエントロピーは増大することが示されて，かつ，断熱過程であるときには不可逆であることがわかる．

3–21 [**van der Waals 気体のエントロピー**]**:** レポート問題とする．

3–22 [**Stefan-Boltzmann の輻射法則**]**:** ある物質の壁に囲まれた空間での電磁波の性質を考える．電磁波は壁に吸収され，また熱することで空間に放射される．この空洞内の電磁波の性質を議論したのが，Stefan-Boltzmann の理論である[11]．ここでは，いわゆる理想気体の状態方程式と異なる例題として，その熱力学的性質を議論することにする．

電磁気学によれば，電磁場の圧力 P と内部エネルギー U には，$U = \frac{1}{3}PV$ の関係がある[12]．電磁場の内部エネルギーは空洞の体積 V に比例するとすると，P を T だけの関数となる．エネルギー方程式[13] $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$ に代入すると，

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 3P = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \Longrightarrow T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = 4P \Longrightarrow \frac{dP}{dT} = 4\frac{P}{T}$$

が得られる．これを解くと，C を定数として，$P = CT^4$ が求まる．$C = \frac{\alpha}{3}$ とすれば，

$$P = \frac{\alpha}{3}T^4, \quad U = 3PV = \alpha T^4 V$$

が求まる．このように空洞内の電磁波は T^4 に比例する．これが Stefan-Boltzmann の法則である．電磁波の伝搬速度は光速であることから，電磁波を光速で動く気体と見なして，光子気体と呼ばれる[14]．

3–23 [**光子気体のエントロピー**]**:**
熱力学第一・第二法則より，$TdS = dU + PdV$ であるが，光子気体の性質から，

$$U = \alpha T^4 V \quad \Longrightarrow dU = 4\alpha T^3 V dT + \alpha T^4 dV, \quad P = \frac{U}{3} = \frac{1}{3}\alpha T^4$$

であり，

$$\begin{aligned} dS &= \frac{dU + PdV}{T} = 4\alpha T^2 V dT + \alpha T^3 dV + \frac{1}{3}\alpha T^3 = 4\alpha T^2 V dT + \frac{4}{3}\alpha T^3 dV \\ &= d\left(\frac{4}{3}\alpha T^3 V\right) \end{aligned}$$

[11] この問題は歴史的には統計力学や量子力学の構築に大きな役割を果たしている．もっとも，当時確立されていた理論体系は，電磁気学と熱力学まででであったので，その知識をフルに活用して，この問題に理論的考察を与えた．ちょうど 100 年ほど昔の話である．

[12] 理想気体は，$PV = \frac{2}{3}U$ である．

[13] 練習問題 **2-9** の関係式

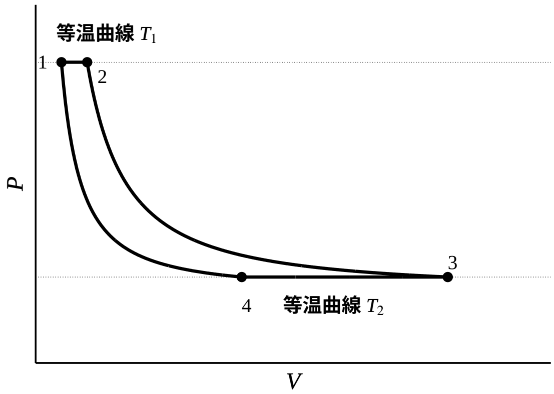
[14] こうしきたいであって,「みつこ」ではない.

であることがわかる[15]．ここから，エントロピーの表式は，$S = \dfrac{4}{3}\alpha T^3 V +$ 定数である．

この式から断熱過程 $d'Q = 0 = dS$ では，T^3V が一定であることがわかる．

3–24 [**光子気体の Carnot サイクル**]:
もちろん，熱効率 η は二つの熱源の温度を T_1, T_2 としたときに，$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2}$ である．これは作業物質に依存しない普遍的な性質である．具体的に計算して確かめてみることにする．

Carnot サイクルは，高温と低温の二つの熱源と熱のやりとりをおこない，その途中を断熱過程で繋いでサイクルを構成する．前問から，等温過程では圧力は一定であり，断熱過程では $T^3V = P^{3/4}V$ が一定となることがわかっているので，PV 平面でのそれぞれの過程は右の図のようになる．理想気体の Carnot サイクルの図とは少々異なっている．Carnot サイクルの効率は普遍的であるが，サイクルの具体的な図は作業物質に依る．



等温過程 $(1 \to 2)$**:** まず温度 T_1 での等温過程を考える．状態 1 と 2 の体積をそれぞれ V_1，V_2 とすると，気体のされる仕事は，

$$W_{1\to2} = -\int_{V_1}^{V_2} PdV = -\frac{\alpha T_1^4}{3}(V_2 - V_1)$$

である．また内部エネルギーの変化分は，$U_2 - U_1 = \alpha T_1^4(V_2 - V_1)$ であるので，この過程で気体の受け取った熱量は，

$$Q_{1\to2} = U_2 - U_1 - W_{1\to2} = \frac{4}{3}\alpha T_1^4(V_2 - V_1)$$

である．

断熱過程 $(2 \to 3)$**:** 断熱では外との熱のやりとりはなく，状態 3 の体積を V_3 として，

$$W_{2\to3} = U_3 - U_2 = \alpha(T_2^4 V_3 - T_1^4 V_2)$$

となる．状態 3 の温度，つまり低温の熱源の温度を T_2 とした．

等温過程 $(3 \to 4)$**:** 等温過程 $(1 \to 2)$ と同様に考えると，仕事と熱量はそれぞれ，

$$W_{3\to4} = -\frac{\alpha T_2^4}{3}(V_4 - V_3), \quad Q_{3\to4} = \frac{4}{3}\alpha T_2^4(V_4 - V_3)$$

となる．

[15] この式が全微分の条件を満たしていることを確認できる．

断熱過程 $(4 \to 1)$**:** この過程での仕事は,

$$W_{4\to 1} = \alpha(T_1^4 V_1 - T_2^4 V_4)$$

である.

断熱曲線は, T^3V が一定であるので, $T_1^3 V_2 = T_2^3 V_3$, $T_2^3 V_4 = T_1^3 V_1$ が成りたっている. これを用いると, 気体のする全仕事 W_{tot} は,

$$W_{\mathrm{tot}} = -\left(W_{1\to 2} + W_{2\to 3} + W_{3\to 4} + W_{4\to 1}\right) = -\frac{4\alpha}{3} T_1^3 (T_2 - T_1)(V_2 - V_1)$$

p となるので, 熱効率 η は

$$\eta = \frac{W_{\mathrm{tot}}}{Q_{1\to 2}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

となり, やはりよく知った結果が得られた.

4 熱力学関数

4–1 [**完全な熱力学関数 1**]**:** [16]ここで示すべきことは熱力学関数 $S(U, V)$ を知ったときに, すなわち, S の U 依存性と V 依存性がわかったときに, その物質の熱力学特性として状態方程式と熱容量が導けることである. このための論理として, S の微分の性質 (これは数学) と熱力学の第一・第二法則 (ここは物理) を使って, 状態方程式や熱容量を導けばよい. 熱力学第一法則 (と第二法則) より, $dU = TdS - PdV$ であり[17], ここから $dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV$ であり,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V &= \frac{1}{T} \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U &= \frac{P}{T} \end{aligned}$$

となる. 左辺は知っている情報であり, これらは U と V 関数で与えられる. ここから変数 U を消去すると, 第二式から,

$$\frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = F(T, V)$$

となる. これは状態方程式である. ここで $F(T)$ は $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U$ から U を消去したときの関数とする.

[16]多くの公式を覚えるのはまったくの消耗である. 公式を覚えて「わかった気になる」のは物理の精神と反していると言ってもいい. この問題の解答例ではちょっとうるさいかもしれないが, 離れ小島にでも行った気分で, 知っている最小限の事項から思うままにゴールを目指してみる.

[17]微小に離れた熱力学状態を可逆過程で繋いでこの関係式を得る.

次に，定積熱容量の定義と熱力学第一法則 ($dU = d'Q - PdV$) より，定積では $dV = 0$ であることに注意して，

$$C_V = \left(\frac{d'Q}{dT}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V}$$

となる．さらに右辺の分母を変形すると，

$$\left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial 1/T}\frac{\partial 1/T}{\partial U}\right)_V = -T^2\left(\frac{\partial^2 S}{\partial^2 U}\right)_V$$

となり，右辺は知っている情報であるので，熱容量も分かったことになる．

4–2 [**完全な熱力学関数 2**]**:** Gibbs の自由エネルギーは $G(T,P) = F(T,V) + PV$ で与えられ，その微分形式は，

$$dG = dF + dPV + PdV = VdP - SdT$$

ここで Helmholtz の自由エネルギーの微分形式は

$$dF = d(U-TS) = dU - dTS - TdS = (TdS - PdV) - dTS - TdS = -PdV - SdT$$

であることを用いた．ここから，

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T &= V\\ \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P &= -S\end{aligned}$$

が得られる．上の式は V が P,T の関数として表されており，状態方程式である．

次にここでは定圧比熱を考えるが，ここでは $d'Q = TdS$ を使って，

$$C_P = \left(\frac{d'Q}{dT}\right)_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = -T\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P$$

と求まる．

4–3 [**エンタルピー**]**:** レポート問題にしたので，解答例は後ほど．

4–4 [**エネルギー方程式**]**:** 第一法則より，$dU = TdS - PdV$ であり，

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