

Kelvin の原理より 断熱自由膨張が可逆過程であるとする．膨張前の状態を A , 膨張後を B とする．可逆であることから，あるサイクル C を用いて， $B \rightarrow A$ へ状態を変化させることができる．その後で，熱源に接して準静的等温過程により状態 B まで流体を膨張させ，外に仕事をさせる．再び，サイクル C により， A に戻すと，熱源から熱ももらって，外に正の仕事をするサイクルができたことになる．これは Kelvin の原理に反する．前提条件であった，自由膨張を可逆過程とすることが間違っている．

エントロピー増大則より

その 1: 断熱膨張では，熱の出入りはなく ($\Delta Q = 0$)，また (仕切り板を抜くだけなので) 外との仕事のやりとりはない ($\Delta W = 0$)．断熱膨張の過程で， $(T, V) \rightarrow (T', V')$ へ状態は遷移したとすると，熱力学第一法則より膨張の前後で内部エネルギーの変化はないことが分かる ($U(T, V) = U(T', V')$)．

一方，断熱準静的過程を考えて，状態 (T, V) から可逆な過程により温度 T'' ，体積 V' にする (図 2(a) 参照)．この過程ではエントロピーは不変である．体積を増やす過程で流体は外へ仕事 (ΔW) をするので，

$$U(T'', V') - U(T, V) = \Delta W < 0, \implies U(T'', V') < U(T, V) = U(T', V')$$

定積条件での内部エネルギーの単調性より， $T'' < T'$ であることが分かる．また，エントロピーも単調性が示されるので， $S(T'', V') < S(T', V')$ となり，断熱準静的過程ではエントロピー変化はないことから，

$$S(T'', V') = S(T, V) < S(T', V')$$

であることが示される．ここで，断熱膨張過程でエントロピーが増えたことが示されたので，この過程は不可逆である．

その 2: その 1 とほとんど同様であるが，断熱膨張の後で断熱準静的圧縮をして，元の体積 V まで戻す (図 2(b))．そのときの温度を T'' とする．一般に，流体を圧縮する際には外から仕事が必要である．ゆえに，

$$U(T'', V) - U(T', V') = \Delta W > 0, \implies U(T'', V) > U(T', V') = U(T, V).$$

となり，断熱膨張した後で、準静的に断熱圧縮して元の体積に戻すと，内部エネルギーは上がり，(内部エネルギーの単調性より) 必ず温度があがることが示される．よって，エントロピーも増大する．準静的断熱過程ではエントロピーは不変であることに注意すると，

$$S(T'', V) = S(T', V') > S(T, V)$$

より，断熱膨張のときにエントロピーが増大していることがわかり，不可逆であることが分かる．

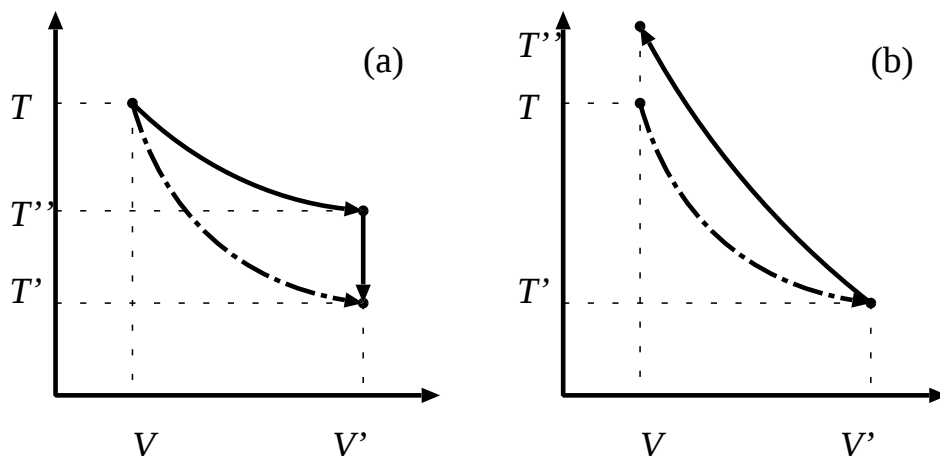


図 2: (a) 「その 1」での操作過程．まず断熱膨張で $(T, V) \rightarrow (T', V')$ に移行する (破線)．別の過程として，断熱準静的膨張を考えて，状態変化 $(T, V) \rightarrow (T'', V')$ をさせる (実線)．(b) 「その 2」での操作過程．断熱膨張 (破線) させた後で，引き続き準静的断熱圧縮で体積を戻す．

シンプル版¹¹ 上で議論したように，断熱膨張では内部エネルギーは変化しない．そこで，内部エネルギーが変化しない過程の性質を考えてみる．このとき，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]:

van der Waals 気体の内部エネルギーは，

$$dU = C_v dT + \frac{a}{V^2} dV$$

であり，定積熱容量 C_v は体積に依存せずに温度 T のみの関数である．これを用いてエントロピーを計算する．第一法則より， $TdS = dU + PdV$ であるから，van der Waals 気体の状態方程式を用いると，

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV = \frac{C_v}{T} dT + \frac{R}{V-b} dV$$

である．この式は練習問題 1-8 の条件を満たしているので全微分になっている．これを積分すると，

$$S(T, V) = \int^T \frac{C_v}{T'} dT' + R \log(V - b) + S_0$$

と求まる．ここで S_0 は定数とする．

おまけ：理想気体のポアソンの公式に対応する断熱曲線を求めてみる．断熱準静的過程では，上の式より，

$$dS = \frac{C_v}{T} dT + \frac{R}{V-b} dV = 0, \implies \frac{dT}{T} + \frac{R/C_v}{V-b} dV = 0$$

であり， $\gamma = \frac{C_v+R}{C_v}$ とおくと， $T(V-b)^{\gamma-1} = \text{定数}$ ，あるいは状態方程式より，

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V-b)^{\gamma} = \text{定数}$$

が求まる．もちろん， $a = b = 0$ とすれば理想気体の公式に対応するので，その van der Waals 気体版の式になる．ただし， γ の定義が理想気体と異なっていることに注意が必要である．前問の流体が van der Waals 気体のときに，図 2(a) での T'' は条件式 $T(V-b)^{\gamma-1} = T''(V'-b)^{\gamma-1}$ を満たしている．一方で， T' は断熱自由膨張 (不可逆) であるから， $U = \text{定数}$ の過程になり， $\int_T^{T'} C_v dT - a \left(\frac{1}{V'} - \frac{1}{V} \right) = 0$ を満たす¹²．

3-22 [Stefan-Boltzmann の輻射法則]:

ある物質の壁に囲まれた空間 (空洞) 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¹³．ここでは，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， $PV = \frac{1}{3}U$ の関係がある¹⁴．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¹⁵ $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$ に代入すると，

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

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の内部エネルギーは 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¹⁶．

¹²一般論から $T'' > T'$ だが，具体的にこれらの条件からそれを示すことはできなかった (きっとできるはず)．

¹³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．

¹⁴理想気体は， $PV = \frac{2}{3}U$ である．

¹⁵練習問題 2-9 の関係式

¹⁶「こうし」気体であって「みつこ」ではない．

3-23 [光子気体のエントロピー]:

前問の光子気体のエントロピーを求めてみる．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，

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

であり，

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

であることがわかる¹⁷．ここから，エントロピーの表式は，

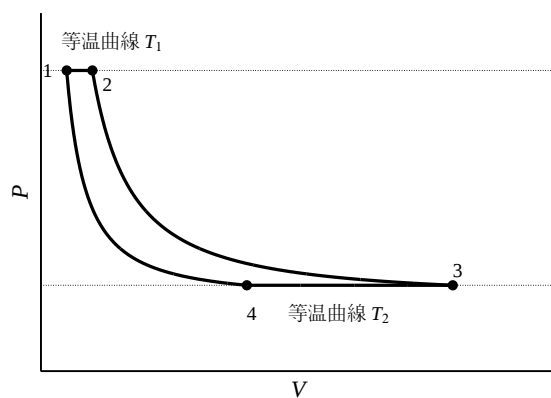
$$S = \frac{4}{3}\alpha T^3 V + \text{定数}$$

である．また，この式から断熱過程 $d'Q = 0 = dS$ では， $T^3 V$ 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， $\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$ 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， $P = \frac{\alpha}{3}T^4$ であり，等温過程では圧力は一定である．また，断熱過程では $T^3 V = P^{3/4} V$ 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 サイクルの効率は作業物質に依存せず普遍的であるが，サイクルの具体的な図は作業物質に依存するのである．



具体的にそれぞれの過程での仕事と熱量を調べてみる．

¹⁷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．