

# 6 温度と熱

## 6.1 温度目盛り

温度は圧力，体積とともに，物質の環境を規定する．温度に上限はないが下限があり， $-273.15\text{ }^{\circ}\text{C}$  以下は存在しない．この下限を  $0$  度とし，摂氏温度を  $T^{\text{C}}\text{ }^{\circ}\text{C}$  として，

$$T = T^{\text{C}} + 273.15 \quad (6.1.1)$$

で与えられる  $T$  を絶対温度という．単位は K (Kelvin) である．自然科学ではこの絶対温度で環境の温度を測る．本書でも特に断らない限り温度といえば絶対温度を指す．

相互作用や化学反応をしない希薄な単一原子ガスを理想気体と呼ぶ．理想気体に近いガスでは，圧力  $P$  と体積  $V$  の積  $PV$  を温度に対してプロットすると図 6.1.1 に示すように，モル数を  $n$ ，気体定数を  $R$  ( $8.3145\text{ J/K/mol}$ ) として，ボイル-シャルルの法則 (Boyle-Charles law)

$$PV = nRT \quad (6.1.2)$$

がよい精度で成り立つ．

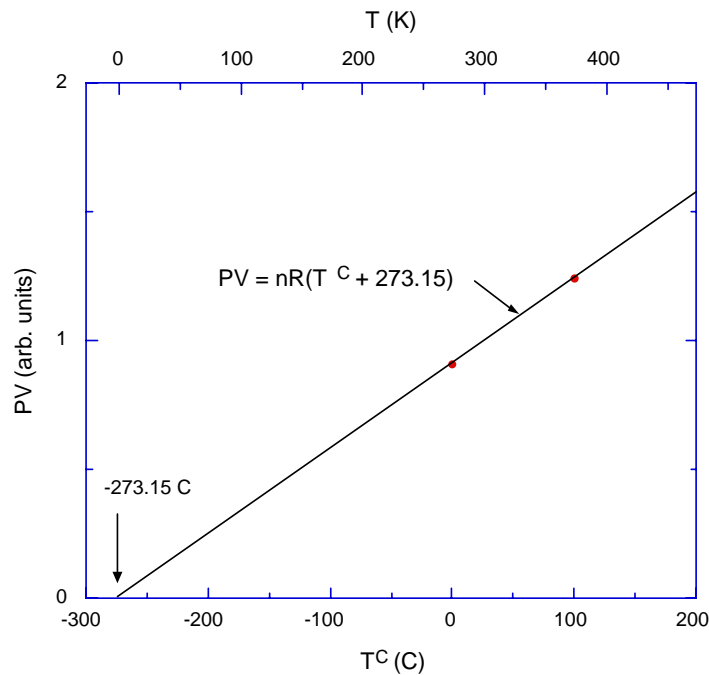


図 6.1.1 ボイル-シャルルの法則．

温度の測定にはアルコールや水銀などの細管温度計の他に熱電対と電気抵抗素子がよく用いられる。熱電対は2種類の金属線の両端を連結したものであり、6.9.3節で詳しく述べるように、両端の接合点の温度が異なると熱起電力が生じることを利用する。実用的には銅-コンスタント (-200 °C~350 °C)、アルメル-クロメル(0 °C~1200 °C)、白金-白金ロジウム(0 °C~1600 °C)などがよく用いられる。電気抵抗素子では金属や半導体(サーミスター)の電気抵抗の温度変化を利用し、電気抵抗を測って温度を求める。素材が金属のものでは白金(-200 °C~500 °C)、カーボン(極低温)などが使われる。しかしこれらの温度計は全て2次標準温度計であり、そのような温度計を用いるには水の3重点(0.01 °C, 273.16 K)などの、いくつかの1次標準の温度定点で較正しておかなければならない。これらの標準温度定点を基準にして改めて温度目盛を定めると1気圧での水の沸点が99.97 °Cとなり、これが水の沸点として現在では最も精度の高い値とされている。

## 6.2 熱力学第1法則

ボイル-シャルルの法則を書き換えると

$$PV - nRT = 0 \quad (6.2.1)$$

となるように、一般に物質の体積は圧力と温度の関数として

$$f(V, P, T) = 0 \quad (6.2.2)$$

で一義的に表わされる。これを状態方程式という。温度と圧力の環境の下で物質の状態が変化する過程と、その過程で現れる様々な熱現象を理解することが熱力学の課題である。

物質の状態を表わす重要な量の1つは内部エネルギーである。内部エネルギーは原子や分子など、物質内部の微視的実体の形態や相互作用および運動に関係したエネルギー、つまりポテンシャルエネルギー  $\Phi$  と運動エネルギー  $E$  の総和

$$U = \Phi + E \quad (6.2.3)$$

である。第3章で述べたように物質が仕事をするとポテンシャルエネルギーを失う。反対に、外から仕事加わるとポテンシャルエネルギーを得る。また、外から熱が与えられると温度が高くなり、その結果、原子や電子の運動がより活発になるであろう。これ

は運動エネルギーが高くなることを意味している．このように，物質系に外から仕事  $dW$  と熱量  $dQ$  を加えると，内部エネルギーが増加する．その増加分  $dU$  は  $dW + dQ$  に等しい．つまり，

$$dU = dW + dQ \quad (6.2.4)$$

である．これを熱力学第 1 法則という．ここで  $Q$  は熱の仕事当量  $4.18605 \text{ J/cal}$  を用いて，熱量をエネルギーに換算した量である．仕事についても同じことがいえるが，熱という独立のエネルギーがあるわけではなく，異なる状態の間で内部エネルギーのやりとりをするときにだけ物理量として現れる．熱はこのときのエネルギーの流れの部分である．また仕事は，ポテンシャルエネルギーを  $\phi$  として， $-\nabla\phi$  の異なった状態の間での内部エネルギーの交換作業量といえる．

### 6.3 熱力学第 2 法則 –エントロピー，ボルツマンの原理–

人為的に何もしないで自然に任せる限り熱は高温側から低温側に流れる．熱の移動は不可逆であり，自然には低温側から高温側に逆流しない．これを述べたものを熱力学第 2 法則といい，(6.2.4)式の  $dQ$  の符号を決める．熱の出入は温度の上げ下げを生じる．クラウジウス(Clausius, R.)は温度の上げ下げに伴って熱力学系の内部で

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (6.3.1)$$

として増減する状態量  $S$  をエントロピーと名づけた．絶対零度でない限りどのような温度，圧力などの環境下でも 1 つの系は，巨視的には区別できないが微視的には区別できる，熱力学的に等価な多数の状態を内在している．この無秩序さ，不規則性あるいは内的な自由度の度合いを数値で計る量がエントロピーである．微視的に区別できる状態の総和(これを巨視的状态の状態和または熱力学的重率という)  $W$  が次の関係式

$$S = k_B \ln W \quad (6.3.2)$$

により  $S$  を与えることをボルツマン(Boltzmann, L.)が発見した．これをボルツマンの原理 (Boltzmann's principle)とよぶ．ここで  $k_B$  はボルツマン定数

$$k_B = \frac{R}{N_A} = 1.38054 \times 10^{-23} \text{ J/K} \quad (6.3.3)$$

であり，エントロピーの単位量を与える． $N_A = 6.022136 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  はアヴォガドロ数 (Avogadro's number) である．

このようにしてクラウジウスとボルツマンらにより温度  $T$  の定義が確立された．クラウジウスの(6.3.1)式を

$$\frac{dQ}{dT} = T \quad (6.3.4)$$

と書き換えるとわかるように，熱の出入がなければエントロピーは変化しない．このときエントロピーを微量変化させるのに要する熱の出入  $dQ$  はエントロピーの変化量  $dS$  に正比例し，その比例係数が温度  $T$  である．

物体を温度や圧力の異なる環境に置いたり，温度の異なる2つの物体を接触させたりすると，熱が流れたり仕事をやりとりしたりする結果として熱平衡状態または熱的に安定な状態に達する．熱力学で取り扱うのは多くの場合このような熱平衡状態であり，上に述べたクラウジウスの式もそうである．ここで，1つの環境( $P, T$ )での熱平衡状態を考えよう．いま

$$G = U + PV - TS \quad (6.3.5)$$

という量に目を向け，熱力学第1法則を表わす(6.2.4)式の  $dW$  が  $-PdV$  に等しいことを考慮すると， $U, V$  および  $S$  のどのような微小変化に対しても，(6.3.1)式の下では

$$dG = 0 \quad (6.3.6)$$

であり，したがって  $G$  は変化しないことが直ちに導かれる．すなわち，熱平衡状態は  $G$  が極小または最低になった状態である．この  $G$  をギブズの自由エネルギー (Gibbs' free energy) とよぶ． $PV$  を無視してよいときは  $G$  に代えて

$$F = U - TS \quad (6.3.7)$$

を用いてよい．これをヘルムホルツの自由エネルギー (Helmholtz's free energy) とよぶ．

凝集体でも気体でも，物体がもつ実際の熱力学エネルギーは

$$H = U + PV \quad (6.3.8)$$

であり，これをエンタルピーとよぶ．環境の温度が上がって1つの系に熱が流入すれ

ば、その系の温度が上がると同時にエントロピーが上がるので  $TS$  が上昇する。一方で、例えば気体では温度が上がると  $PV$  が上昇し、さらに 6.5 節と 6.7 節で述べるように、運動エネルギーが上昇して内部エネルギーも上昇する。このように、一般にエンタルピーはエントロピーの増加関数である。エントロピーの増大につれて  $H$  と  $TS$  が互いに拮抗していき、 $G$  が極小となったところで、その温度での熱平衡状態が実現するわけである。温度が下がるときも同じことがいえる。どんな物体でも 1 つの状態は  $T \neq 0$  K の有限温度ではそれ自体の成り立ちのために  $TS$  に等しい量のエネルギーを必要とするので、エンタルピーまたは内部エネルギーから  $TS$  を差し引いた残りの分を、自由に使えるエネルギーと見なすべきであることを (6.3.5), (6.3.7) 式は意味している。このような理由からヘルムホルツが  $U-TS$  を「自由エネルギー」と命名し、また、クラウジウスは  $TS$  を「束縛エネルギー」と呼んだと伝えられている。

#### 6.4 熱力学的に等価な多数の状態とは?

気体の場合を例にとると、一定の温度と体積の下ではボイル-シャルルの法則で決まる圧力を示し、時間とともに変わることがない。しかも成分である分子や原子の間で反応を起こさなければ成分の種類にも依存しない。しかしそれらの分子や原子は実際には激しく運動をしており、空間的な配置は常に無秩序に変動している。このような理想気体中の 1 つの成分粒子の空間的自由度は図 6.4.1 に示すように、閉じ込められている容積  $V$  が大きいほど大きい。成分粒子の個数を  $N$  とし、1 つの体積を  $V_a$  とすると粒子 1 個当たりこの自由度  $f_V$  は

$$f_V = \frac{V}{NV_a} \quad (6.4.1)$$

である。また粒子の  $x, y, z$  方向の平均速度の大きさをそれぞれ  $v_x, v_y, v_z$  とすると一定時間  $t$  の間に  $v_x v_y v_z t^3 = V_k$  の体積空間を動く。したがって

$$f_{V_k} = \frac{V_k}{V_a} \quad (6.4.2)$$

という、運動の自由度を持っている。1 個の粒子の全自由度は  $f_V$  と  $f_{V_k}$  の積であるから、 $N$  個の独立な粒子の集団の総自由度  $W$  は

$$W = (f_V f_{V_k})^N \propto (VV_k)^N \quad (6.4.3)$$

である．次節で述べる気体分子運動論より  $V_k \propto T^{\frac{3}{2}}$  であることが導かれるので，結局

$$W \propto (T^{\frac{3}{2}}V)^N \quad (6.4.4)$$

となる．したがって， $n$  モルの単一原子理想気体のエントロピーは

$$S = k_B \ln W = nR \ln(T^{3/2}V) + \text{定数} \quad (6.4.5)$$

と表される．

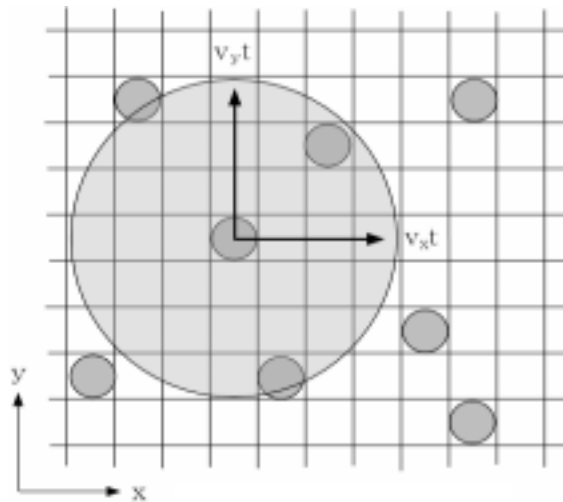


図 6.4.1 理想気体の空間的自由度．小さい円は粒子を表わし，大きい円は  $t$  時間の間の粒子の運動空間を表わす．粒子の空間自由度を見るために柵目を描いている．

ボイル-シャルルの法則  $PV = nRT$  を用いて変数を  $(P, V)$  に変えると，定数項を除いて

$$S = \frac{3}{2} nR \ln(PV^{5/3}) \quad (6.4.6)$$

となる．ここで，右辺の中の  $V$  の指数  $5/3$  は 6.8 節で詳しく述べるように，単一原子理想気体の比熱比  $\gamma$  の値に等しい．(6.4.6) 式より，断熱過程すなわち  $\Delta S = 0$  の過程では，よく知られた

$$PV^\gamma = \text{一定} \quad (6.4.7)$$

という関係式が導かれる。

$V_k \propto T^{\frac{3}{2}}$  が気体分子運動論から導かれることから示唆されるように、一般に、状態和  $W$  は内部エネルギー  $U$  と密接に関連している。例えば多原子分子の気体では後述するように、分子振動と回転運動の寄与が加わる。

\*\*\*\*\*

エアコン コンプレッサーで気体を圧縮して液化させると体積が小さくなるのでエントロピーが減少し、熱を発生する。液体を冷やした後容器を開放して再び気化させると体積が急激に増えるが、このとき外部から熱が入らないとエントロピーが増えないので、気体の温度が下がる。室内に置いた熱交換器にこの気体を通せば室内温度を下げるができる。これがエアコンの原理である。これは熱を室内から室外に移す仕事である。このような動作をヒートポンプという。

\*\*\*\*\*

## 6.5 気体分子運動論

図 6.5.1 のように、一辺の長さが  $L$  の立方形の剛体容器の中の気体分子を考える。分子は容器の内壁で弾性衝突をくり返し、これが圧力を生む。図のように壁からの反作用により、1 回の衝突で分子は壁に垂直な方向に  $\Delta p_{x,y,z} = 2mv_{x,y,z}$  の運動量を得る。この反作用が分子が壁に与える圧力になる。ただし 6.4 節と同様にここでも  $v_{x,y,z}$  は平均速度の大きさ ( $> 0$ ) とする。

1 つの壁に衝突する平均時間間隔は  $\Delta t = \frac{2L}{v_{x,y,z}}$  であるから、1 つの分子の分圧が  $P'$  のとき、 $x, y$  または  $z$  方向の反作用の強さを  $F_{x,y,z}$  として、

$$P'L^2 = F_{x,y,z} = \frac{dp_{x,y,z}}{dt} = \frac{\Delta p_{x,y,z}}{\Delta t} = \frac{mv_{x,y,z}^2}{L} \quad (6.5.1)$$

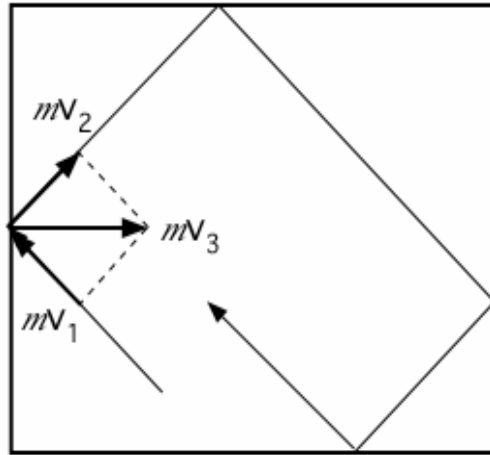


図 6.5.1 立方体の中の気体分子の運動 .

という関係がある . ゆえに , いま容器内に総数  $N$  個の分子が入っていると ,  $L^3 = V$  を考慮して ,

$$PV = NP'V = Nmv_{x,y,z}^2 \quad (6.5.2)$$

である . したがって

$$PV = 2N\left(\frac{1}{2}mv_{x,y,z}^2\right) \quad (6.5.3)$$

の関係があることが分かる . ここで  $\frac{1}{2}mv_{x,y,z}^2$  は分子 1 個が持つ 1 つの方向の平均の運動エネルギーである . 分子の運動は等方的であるから

$$v_x^2 = v_y^2 = v_z^2 \quad (6.5.4)$$

である . また理想気体では  $PV = Nk_B T$  であるから , 結局

$$\frac{1}{2}mv_x^2 = \frac{1}{2}mv_y^2 = \frac{1}{2}mv_z^2 = \frac{1}{2}k_B T \quad (6.5.5)$$

という等式が得られる . つまり , 1 つの方向(自由度)当り  $\frac{1}{2}k_B T$  に等しい運動エネルギーが分配される . これはエネルギー等分配の法則の 1 つの例である . これより , 分子 1 個の内部エネルギーは



$$U = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = \frac{3}{2}k_B T \quad (6.5.6)$$

と与えられる。(6.5.5)式より、また、

$$v_x = v_y = v_z = \sqrt{\frac{k_B T}{m}} \quad (6.5.7)$$

である。したがって、

$$v_x v_y v_z \propto T^{\frac{3}{2}} \quad (6.5.8)$$

であることが分かる。すなわち、単一原子理想気体の状態和  $W$  は

$$W = (T^{\frac{3}{2}} V)^N + \text{定数} \quad (6.5.9)$$

に等しい。

分子が 2 個以上の原子で構成されていると上に述べた並進運動の他に、回転と振動の内部自由度を持つ。例えば 2 原子分子では分子軸に垂直な方向に回転の主軸が 2 つあり、さらに、原子間結合の弾性的のために分子軸方向に原子が振動する。原子数が 3 個

図 6.5.2 水分子型 3 原子分子の回転軸。図では分子面を  $xy$  面としている。

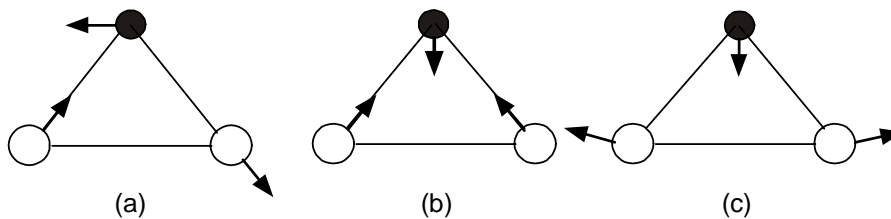
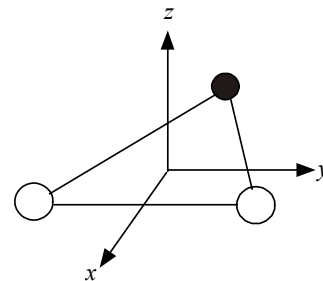


図 6.5.3 水分子型 3 原子分子の 3 つの基準振動モード。矢印は原子の振動運動のベクトルを表す。

以上の分子になると独立な回転軸の数が3本になり、それぞれの軸に対して異なった値の慣性モーメントを持つ。図6.5.2に水分子型の3原子分子の回転軸を示す。3原子分子には図6.5.3に示すように3つの独立な分子振動モードがあり、それぞれで固有振動数が異なる。これらは基準モードと呼ばれる。一般に  $m$  個の原子から成る分子には原子の運動の自由度の総数から並進と回転の自由度の和を差し引いた、 $3m-6$  個の基準モードがある。

分子振動が量子性をもつのでエネルギー等分配の法則が成り立たないことが予測されるが、回転運動ではどうであろうか。温度  $T$  の熱平衡状態で1つの主軸の周りに平均の角速度  $\omega$  で分子が回転しているとき、 $N$  個の分子集団の回転運動のエネルギーは

$$E_r = \frac{1}{2} N I \omega^2 \quad (6.5.10)$$

で与えられる。ここで  $I$  は慣性モーメントである。いま、ある時間間隔  $\Delta t$  を考えると、分子は弧度  $\omega \Delta t$  だけ回転する。この回転角が大きいほど運動の自由度が大きいので、分子集団全体のエントロピーは

$$S = N k_B \ln(\omega \Delta t) \quad (6.5.11)$$

である。回転運動は外部に仕事をしないので  $dQ = dU = dE_r$  であるから

$$T = \frac{dE_r}{dS} = \frac{I \omega^2}{k_B} \quad (6.5.12)$$

であり、これより

$$\frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{1}{2} k_B T \quad (6.5.13)$$

が得られる。どの回転軸に対しても同じことが成り立つから、1つの立体分子の3つの主軸の慣性モーメントと平均角速度をそれぞれ  $I_x, I_y, I_z$  および  $\omega_x, \omega_y, \omega_z$  と表わすと、

$$\frac{1}{2} I_x \omega_x^2 = \frac{1}{2} I_y \omega_y^2 = \frac{1}{2} I_z \omega_z^2 = \frac{1}{2} k_B T \quad (6.5.14)$$

である。このようにして、回転運動に対してもエネルギー等分配の法則が成り立つことがわかる。

\*\*\*\*\*

波動性と粒子性 波動が  $hk$  という運動量を持つことを考えると、鏡面による光の反射や剛体表面での音波の反射は壁面での分子の弾性衝突と物理的に同じ現象である。一方、運動量  $p$  を持つ粒子はすべて  $\lambda=h/p$  の波長(これをドブロイ波長という)の平面波の性格を持つ。この事実が波動性と粒子性の 2 面性という量子力学の基礎概念の 1 つを与えた。光と音波の粒子性を強調するときこれらをそれぞれ光子、音子と呼ぶのはこのためである。

\*\*\*\*\*

## 6.6 水の状態変化

水は人間を含む生物の生命にとって欠くことができない。その上、200 に加熱すると 15 気圧を超える蒸気圧を示す。地球上に多量に存在し、かつ無害な物質でこのような性質のものは水の外にない。そのため蒸気機関から発電機までの熱動力の媒体として、水は近代技術にとって最も重要な資源の 1 つである。ここではこのような水の性質のなりたちを考察しよう。

低温で水は凍って氷になっているが温度が上昇すると融解し、さらに高温になると沸騰して蒸発する。このような状態の変化は相転移あるいは相変態と呼ばれ、ギブズの自由エネルギー  $G$  の相対値が固相、液相および気相間で逆転することによって起こる。氷は  $H_2O$  分子が  $O-H-O$  の水素結合を形成して互いに引きつけ合い、規則正しく配列した結晶である。そのため内部エネルギーが大きな負の値をもち、エントロピーがきわめて小さいことが氷の特徴である。液相では結合が緩やかになって配列が不規則になると同時に分子が運動できるようになり、内部エネルギーの絶対値が小さくなる一方でエントロピーが増える。 $H_2O$  分子が蒸発した気相では分子間の引力から脱して結合が完全に解け、内部エネルギーが運動エネルギーのみになる。同時に、分子が自由になるために温度の上昇とともにエントロピーが急速に増大して  $TS$  が劇的に増大する。このようにして、一定の圧力下で 3 つの相の  $G$  は温度の変化とともにそれぞれ図 6.6.1 のように変化する。 $G$  の最少の状態が温度の上昇につれて固相 液相 気相と順次交替していくことがわかる。

$G$  が最低の状態の交替に対応して、水は図 6.6.2 のような状態図をもつ。いま 2 つの相の境界線上の一点  $(P,T)$  における  $G$  の変化を考えると、図 6.6.1 で見たように相境界上では 2 つの相の  $G$  は等しいので、相転移で生じる変化をみると、

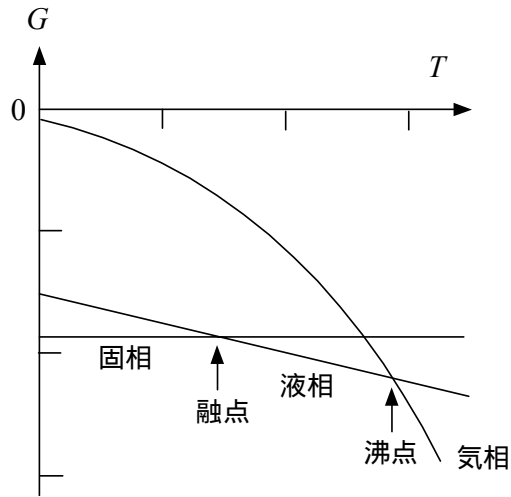


図 6.6.1 水の固相，液相および気相におけるギブズの自由エネルギーの温度依存性の概念図．

$$\Delta G = \Delta U + P\Delta V - T\Delta S = 0 \quad (6.6.1)$$

である．ここで $\Delta G$ ， $\Delta U$ ， $\Delta V$  および  $\Delta S$  はそれぞれ，相転移で生じる  $G$ ， $U$ ， $V$  および  $S$  の変化である．これより直ちに

$$P = \left(\frac{\Delta S}{\Delta V}\right)T - P_0, \quad P_0 = \frac{\Delta U}{\Delta V} \quad (6.6.2)$$

が導かれる．これをクラウジウス-クラペイロンの式(Clausius-Clapeyron's relationship)といい，相境界線上の一点( $P, T$ )における接線を表わしている．(6.2.4)式と(6.3.1)式を使って(6.6.2)式を書き換えると

$$\Delta Q = T\left(\frac{dP}{dT}\right)\Delta V \quad (6.6.3)$$

と表わすことができる．水の場合固相-液相境界線と液相-気相境界線で $(dP/dT)\Delta V > 0$  であるから，固相 液相転移と液相 気相転移のどちらも $\Delta Q > 0$ ，すなわち吸熱変化である．実際，1 気圧で潜熱はそれぞれ 79.7 cal/g，および 539.8 cal/g であることが実験より得られている．これより，表 6.6.1 に示すように，固相 液相転移と液相 気相転移において水分子 1 個当たりそれぞれおよそ  $2.6k_B$  および  $13.1k_B$  というエントロピーの増大が起こっていることがわかる．また，エントロピーの増大と潜熱は融解，気化のいずれにおいても内部エネルギー  $U$  の上昇によって支配されていることがわかる．なお，図 6.6.2 で液相と気相の境界が直線から大きくずれているのは  $U$ ， $S$  および  $V$

のいずれかまたはいくつかの変化が( $P$ ,  $T$ )に強く依存することを意味している。

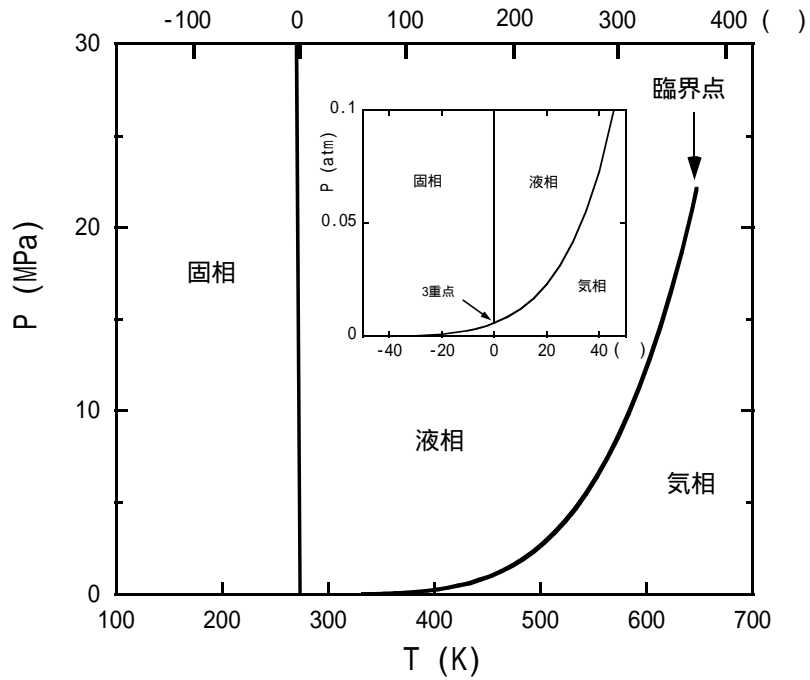


図 6.6.2 水の状態図。

表 6.6.1 1気圧での水の氷点と沸点における  $U$ ,  $PV$  および  $S$  の変化と潜熱 $\Delta Q$ 。

	$\Delta U$ (J/mol)	$P\Delta V$ (J/mol)	$\Delta Q$ (J/mol)	$\Delta S$ ( $N_A k_B$ J/molK)
融解 (0 )	$6.01 \times 10^3$	$-1.65 \times 10^{-1}$	$6.01 \times 10^3$	2.65
気化 (100 )	$3.77 \times 10^4$	$3.05 \times 10^3$	$4.07 \times 10^4$	13.12

## 6.7 調和振動 -プランクの輻射則-

調和振動は熱輻射，比熱，熱膨張現象など，物質の熱的性質に重要な役割をする。ここではまず調和振動のエントロピーを求め，このエントロピーが内部エネルギーとどのように関係しているかを明らかにした後，熱輻射について考察する。

$N$  個の分子集団における 1 つの振動モードの内部エネルギーを

$$U_v = \frac{N}{2} h\nu + Mh\nu \quad (6.7.1)$$

と書いて  $N$  個の振動子の集団が全体で  $M$  個の振動量子に相当するエネルギーを温度  $T$  の環境から得て熱平衡にある状態を表すことができる．これは(3.4.7)式より， $i$  という番号をつけた分子の振動量子数を  $n_i$  として，

$$n_1 + n_2 + n_3 + \cdots + n_N = M \quad (6.7.2)$$

という状態である．このように， $0\text{ K}$  のときよりもエネルギーの高い状態を励起状態という．われわれが求めたいのは任意の温度  $T$  での熱励起  $M$  の値である．そのためにはエントロピーの値を知る必要がある．

同種の分子の集団の中の個々の分子は微視的に区別できるが物理的にすべて同等である．したがって，総数  $M$  個の振動量子が励起された状態における熱力学的重率  $W$  は，振動量子を 1 つの白球とみなして， $M$  個の白球を  $N$  個の番号付きの箱に分配する方法の数に等しい．ただし  $n_i = 0$  も許されるから，空の箱もあり得る．この  $W$  を求めるには，図 6.7.1 に示した対応からわかるように，仕切り壁の印として  $N-1$  個の黒玉を

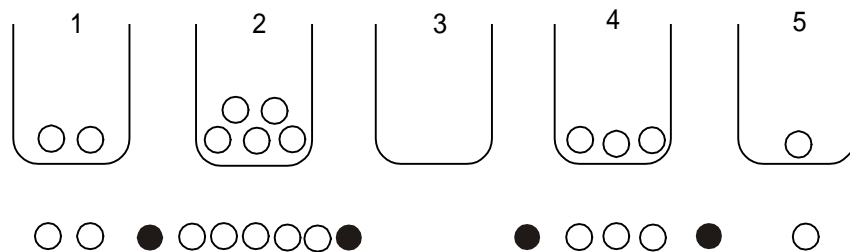


図 6.7.1 白玉の分配の仕方と白玉と黒玉の並べ方

$M$  個の白玉に混ぜて一列に並べる順列の数を求めればよい．総数  $M+N-1$  個の玉の並べ方は  $(M+N-1)!$  通りある．このうち白玉の並べ方は  $M!$  通り，黒玉の並べ方は  $(N-1)!$  通りあるが，玉には区別がないので，総計  $M!(N-1)!$  通りの並べ方が重複する．したがって，独立な並べ方の数  $W$  は

$$W = \frac{(M+N-1)!}{M!(N-1)!} \quad (6.7.3)$$

に等しい．このように，多数の粒子が集合した系において 1 つの固有状態をとる粒子の数に上限や選択性などの制限が何もないときの統計をボース統計(Bose statistics)またはボース・アインシュタイン統計(Bose-Einstein statistics)という．ボルツマンの関係式  $S = k_B \ln W$  に代入し，スターリングの公式 (Stirling's formula)

$$\ln L! \cong L(\ln L - 1), \quad L \gg 1 \quad (6.7.4)$$

を用いて整理すると， $N$  も  $M$  も十分に大きい数値なので，よい近似で

$$S = k_B [(M+N) \ln(M+N) - M \ln M - N \ln N] \quad (6.7.5)$$

を得る．

温度変化により  $S$  を変化させるのは  $M$  である．ここでは仕事を考えなくてよいので  $dS = \frac{dQ}{T} = \frac{dU}{T}$  であるから

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_V = \frac{1}{h\nu} \left( \frac{\partial S}{\partial M} \right)_V = \frac{k_B}{h\nu} \ln \frac{M+N}{M} \quad (6.7.6)$$

となる．これより

$$M = \frac{N}{\frac{h\nu}{e^{k_B T}} - 1} \quad (6.7.7)$$

が得られる．つまり，温度  $T$  における分子 1 個当たりの振動の内部エネルギーは

$$\frac{U}{N} = \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{\frac{h\nu}{e^{k_B T}} - 1} \right) h\nu \equiv \left( n_B + \frac{1}{2} \right) h\nu \quad (6.7.8)$$

に等しい．ここで

$$n_B = \frac{1}{\frac{h\nu}{e^{k_B T}} - 1} \quad (6.7.9)$$

をボース分布関数(Bose distribution function)と呼ぶ。  $\frac{h\nu}{k_B T}$  が温度  $T$  における振動量子の励起個数を決める変数であることが分かる。

一定の明るさの光を減衰フィルターに通して弱くしていくと連続的に限りなく弱くなるのではなく、最後には光が 1 粒, 2 粒と間歇的になり, 数えられるようになる。これは調和振動子と同様に, 光のエネルギーが量子化しており, ボース統計に従うためである。最小の光の単位を光子または光量子といい,  $h\nu$  のエネルギーを持っている。光の強さは光量子のエネルギーと単位時間当りの光量子の流量の積である。光量子がボース粒子であるために,  $T \neq 0$  K の物質では光が励起される。このとき物質から光が放射される現象を熱輻射という。プランク(Planck, Max K. E. L.)は  $\nu$  と  $\nu+d\nu$  の間の振動数で単位体積の物体から放射される光のエネルギー密度が

$$\rho(\nu) = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} n_B \quad (6.7.10)$$

で与えられることを実験的に発見した。これをプランクの輻射則(Planck's law of radiation)という。アインシュタインが上述のような統計理論に基づいてこれを説明することに成功し, 光の量子論が確立された。係数項  $8\pi h \nu^3 / c^3$  は 1 つの光量子のエネルギーが  $h\nu$  であることと, その光量子の黒体空洞における状態密度に由来している。(6.7.10)式を積分して輻射の全エネルギーを求めると,

$$\int_0^\infty \rho(\nu) d\nu = \frac{8\pi^5}{15} \frac{k_B^4}{c^3 h^3} T^4 \quad (6.7.11)$$

となり,  $T^4$  に比例して増大することがわかる。これはシュテファン-ボルツマンの法則(Stefan-Boltzmann law of radiation)として知られている。

図 6.7.2 に人の体温 309.15 K(36 °C) と, 1000 K の高温での  $\rho(h\nu)$  のスペクトルの比較を示す。横軸の  $h\nu$  を eV(電子ボルト)の単位で示している。温度が高くなるにつれて輻射の強さが急速に増すとともに最大強度の位置が高エネルギー側に移っていく。この現象を元にして輻射光の色を目安にした温度を色温度という。太陽の表面温度は 5780 K であるが, この温度では波長がおおよそ 500 nm, 光子エネルギーが  $h\nu \approx 2.5$  eV の緑色の光が最大強度となり,  $\rho(h\nu)$  のスペクトルはちょうど可視域をカバーする。図 6.7.3 には 36, 38, および 40 °C における  $\rho(h\nu)$  のスペクトルを示す。



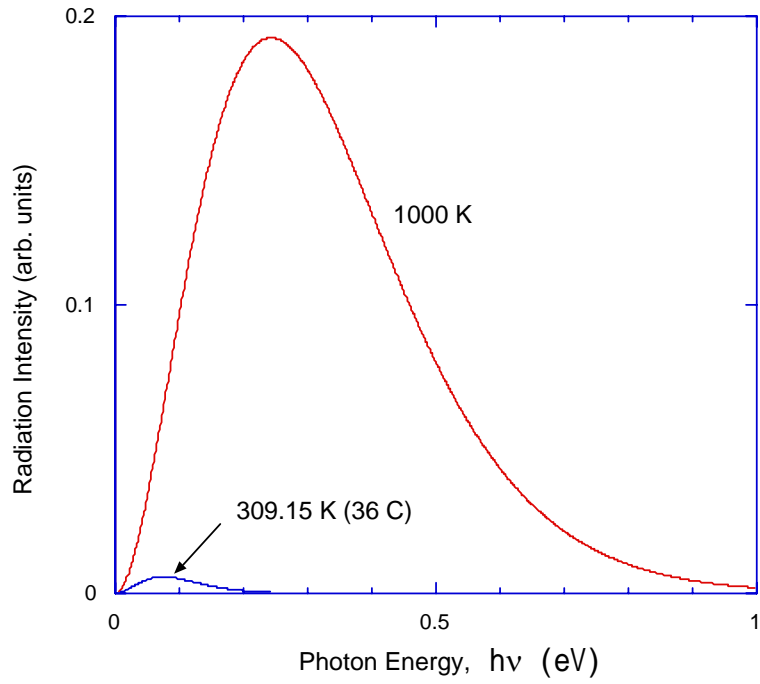


図 6.7.2 309.15 K(36 °C) と 1000 K における  $\rho(h\nu)$  .

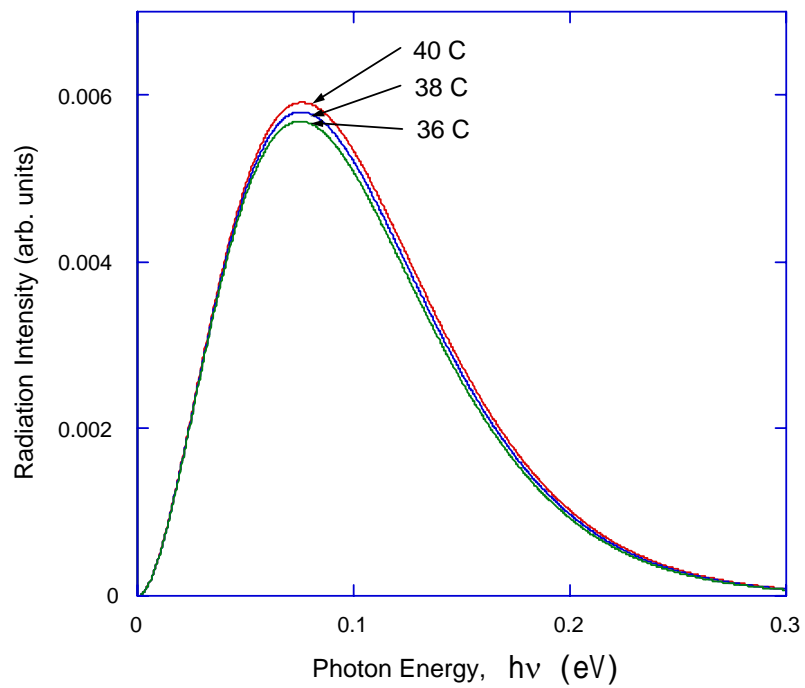


図 6.7.3 36, 38 および 40 °C における  $\rho(h\nu)$  .

\*\*\*\*\*

電子温度計とサーモグラフィ 輻射熱のセンサーを使った温度計を熱電堆(サーモパイル)温度計といい，非接触で物体の温度を計るために用いられる．耳式電子体温計では黒化させた金属箔の受熱板を 6.1 で述べた小型のサーミスターと組み合わせている．このサーモパイル電子体温計では図 6.7.3 のような僅かな赤外線輻射の差異を検知して 0.1 °C の精度で鼓膜周辺の体温を測定している．多数の熱電堆を平面的に配置して赤外線カメラで写せば被写体表面の温度分布を測定することができる．これをコンピュータで画像化したものが熱画像検査装置である．また，CCD カメラに使われている CCD (Charge-Coupled-Device) は Si で作られているので可視光だけでなく，およそ 1,100 nm の波長の近赤外光まで感度を持っている．そのため，工業的な熱画像検査には CCD 素子のサーモカメラがよく使われる．

\*\*\*\*\*

## 6.8 比熱 -アインシュタイン比熱-

外部から熱が与えられると温度が上昇する． $dT$  の温度上昇に必要な熱量  $dQ = CdT$  の係数  $C$  が比熱である．熱量  $dQ$  は内部エネルギー  $U$  を増大させ，同時に体積を変化させて外部に  $PdV$  の仕事をするので熱力学第 1 法則より

$$C = \frac{dU}{dT} + P \frac{dV}{dT} \quad (6.8.1)$$

という関係が成り立つ．振動や回転の自由度を持たない，単一原子から成る 1 モルの理想気体の場合，(6.5.6)式より  $U = (3/2)RT$  であるから，モル比熱として

$$C = \frac{3}{2}R + P \frac{dV}{dT} \quad (6.8.2)$$

が得られる．体積を一定に保てば外部に仕事をせず，右辺第 2 項はゼロであるから，右辺第 1 項が定積モル比熱

$$C_v = \frac{3}{2}R \quad (6.8.3)$$

を与える．一方，圧力を一定に保っているときは  $dV/dT = R/P$  であるから(6.8.2)式の右辺第 2 項は  $R$  に等しい．このときの比熱，すなわち定圧モル比熱は

$$C_p = C_v + R \quad (6.8.4)$$

に等しい．一定圧力下では外圧  $P$  に逆らって体積が増加する． $C_p$ のうち， $R$ はこの仕事  $PdV$  をするために要する熱量の分である．(6.8.4)式はマイヤーの関係式(Meyer's relationship)として多くの気体でよく成り立つことが知られている．一般に

$$C_p = \gamma C_v \quad (6.8.5)$$

と表したとき， $\gamma$ を比熱比という．(6.8.3)式と(6.8.4)式より，単一原子気体では $\gamma=5/3$ である．

気体が分子のときは並進の運動エネルギーだけでなく振動と回転の自由度も持つので，温度を上げるにはさらに余分の熱量が必要である．したがって分子気体では(6.8.2)式や(6.8.3)式は成り立たない．1つの振動モードの内部エネルギーを  $U_v$ と書くと，2原子分子では並進自由度が3，回転自由度が2，振動自由度が1なので

$$U = \frac{5}{2} k_B T + U_v \quad (6.8.6)$$

であり，3個以上の原子から成る分子では，原子の数を  $m$ とすれば，並進自由度が3，回転自由度が3，そして振動の自由度が  $3m-6$ なので，それぞれの振動モードを添字の番号  $i$ で区別して

$$U = 3k_B T + \sum_{i=1}^{3m-6} U_{vi} \quad (6.8.7)$$

である．

量子化した振動に対しては  $U_v = N_A(n_B + \frac{1}{2})h\nu$ であることを思い起こし，(6.7.9)式で与えられる  $n_B$ を  $T$ で微分することにより，1つの振動モードによるモル比熱として

$$C_E = R \left( \frac{h\nu}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right)}{\left\{ \exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1 \right\}^2} \quad (6.8.8)$$

を得る．これをアインシュタイン比熱(Einstein's specific heat)という．図6.8.1に振動の内部エネルギーと(6.8.8)式の  $C_E$ の温度依存性を示す．

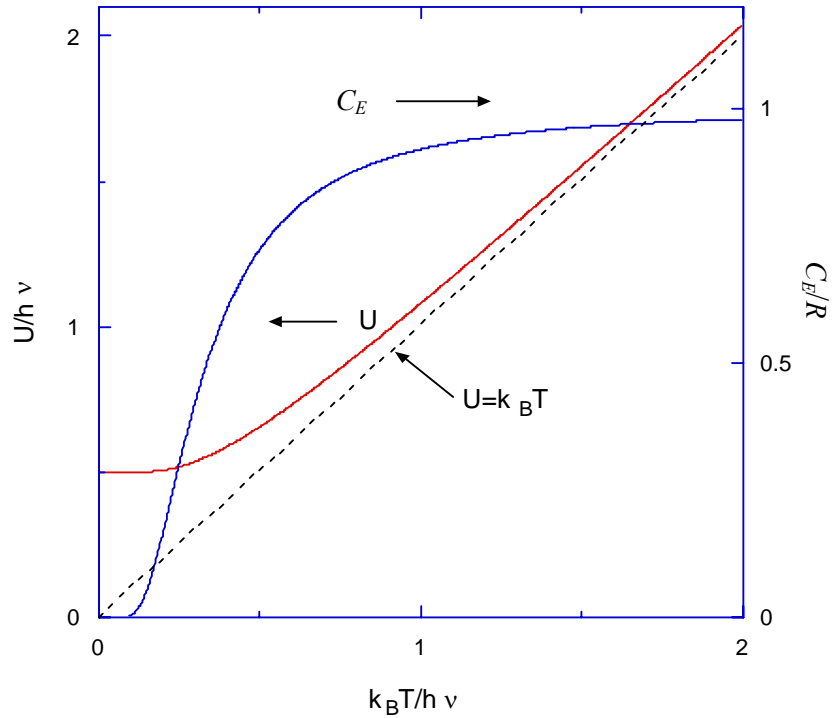


図 6.8.1 1 つの分子振動の内部エネルギーとアインシュタイン比熱の温度依存性

$k_B T \ll h\nu$  の低温でアインシュタイン比熱は

$$C_E \approx \left( \frac{h\nu}{k_B T} \right)^2 e^{-\frac{h\nu}{k_B T}} R \ll R \quad (6.8.9)$$

である。  $k_B T / h\nu \rightarrow 0$  のとき(6.8.9)式の  $(h\nu / k_B T)^2$  が増大するよりも  $\exp(-h\nu / k_B T)$  の方がはるかに早く減少するので、  $k_B T / h\nu < 0.1$  で実質的に  $C_E = 0$  になる。しかし温度上昇とともに振動が熱励起されるようになるので  $C_E$  は急速に上昇し、その後  $k_B T$  が  $h\nu$  に近づくとつれて上昇が鈍る。  $k_B T \gg h\nu$  を満たす高温では熱励起される振動量子の個数  $n_B$  が温度に対して直線的になるので

$$C_E = R \quad (6.8.10)$$

という一定値に近づく。そのような高温では振動は古典的な単振動とほぼ同等になり、エネルギー等分配の法則によって振動の1自由度ごとに運動エネルギーとポテンシャル

エネルギーに  $(1/2)k_B T$  ずつ分配されるから，内部エネルギーがよい近似で  $k_B T$  に等しくなる．高温で  $C_E \approx R$  となるのはこのためである．

## 6.9 固体の熱力学

### 6.9.1 固体の比熱 - デバイの $T^3$ 則と電子比熱 -

固体は原子または分子が 3 次元的に結合した状態である．固体の中では原子の運動は一部の例外を除いて振動の自由度しか持たないので，セラミックス，絶縁体，半導体など，多くの物質の比熱は主に音波で決まる．第 5 章で音波が分散を持ち，角振動数が  $\omega_0$  で頭打ちになることを述べた． $k_B T$  が  $\hbar\omega_0$  と同程度またはそれ以上となる高温ではそのような高波数の音波の熱励起の寄与が支配的になり，実効的に単振動子の集合の熱励起とみなせるため，比熱は  $h\nu$  の値を  $\hbar\omega_0$  と同程度に取ったアインシュタイン比熱の考え方が適用できるようになる．いま 1 モルの単一原子固体を考えると，それらの固体では振動の全自由度が  $3N_A$  であるから，室温以上の高温でよい近似で

$$C_v = 3R \quad (6.9.1)$$

となるはずである．これは(6.8.3)式で与えられた，単一原子気体の定積モル比熱  $(3/2)R$  の 2 倍の大きさとなっている．実際，多くの物質でこの予見の正しさが実験的に確認されており，デュロン-プティの法則 (Dulong-Petit law) とよばれている．しかし低温ではほぼ一定の群速度を持った低いエネルギーの音波が効くのでアインシュタイン比熱のように小さくはならず，多くの場合モル比熱は

$$C_v \cong 234R \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \quad (6.9.2)$$

という温度依存性を持つ．ここで  $\Theta$  はデバイ温度 (Debye temperature) とよばれ，物質に依存する定数である．またこの比熱をデバイ比熱といい， $T^3$  依存性をデバイの  $T^3$  則という．

金属ではさらに自由電子による寄与が加わる．固体中の自由電子はフェルミ統計 (Fermi statistics) に従う．自由電子フェルミ気体モデルによれば金属の自由電子による定積モル比熱は

$$C_v = \frac{1}{2} \pi^2 R \frac{T}{T_F} \quad (6.9.3)$$

で与えられる．ここで  $T_F$  はフェルミ温度であり，個々の金属物質でフェルミエネルギー  $-\varepsilon_F$  に対して

$$\varepsilon_F = \frac{1}{2} m v_F^2 = k_B T_F \quad (6.9.4)$$

と関係づけられる． $v_F$  をフェルミ速度という．この場合も理想気体の定積比熱  $(3/2)R$  とは異なり，フェルミ統計のために  $(\pi^2/3)(T/T_F)$  という因子がかかっている点の特徴である．このように，低温で金属の比熱は  $T$  に比例する電子の寄与と  $T^3$  に比例するデバイ比熱の和となる．

$$\frac{C_v}{T} = \frac{1}{2} \frac{\pi^2 R}{T_F} + 234 \frac{R}{\Theta^3} T^2 \quad (6.9.5)$$

と書き換えて  $C_v/T$  を  $T^2$  に対してプロットすると，図 6.9.1 に示すように直線状になる． $T_F$  と  $\Theta$  がそれぞれ切片と勾配の値を決める．

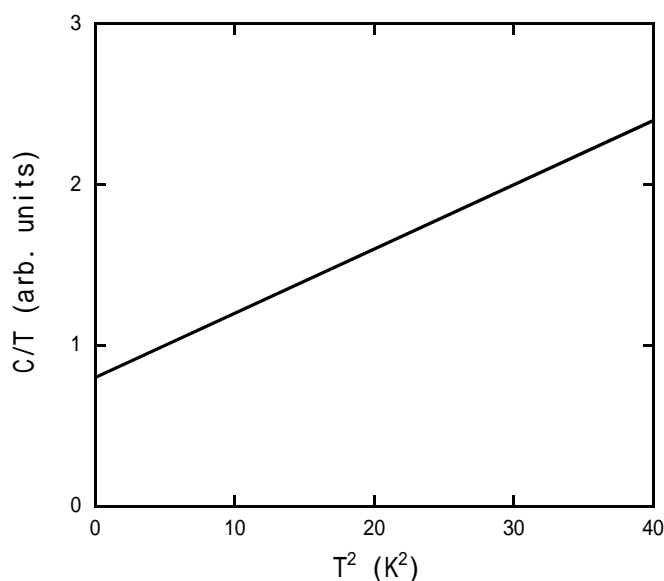


図 6.9.1 金属の比熱の温度依存性の一例

### 6.9.2 熱膨張

熱による音波の励振は同時に熱膨張現象を引き起こす．可聴音波や超音波は最近

接原子間距離に較べて波長が極めて長いので，原子は全体で並進運動をしているのと同じであり，熱膨張に寄与しない．一方，格子定数を  $a$  として，波動ベクトルの大きさ  $k$  が  $\pi/a$  の音波では，(5.9.2)式より，隣り合う原子が

$$\frac{u_{l+1}}{u_l} = e^{\pi i} = -1 \quad (6.9.6)$$

のように逆位相で振動する．熱膨張に主として寄与するのはこのような， $k \approx \pi/a$  の縦波音波である．

固体における隣接原子間の結合の強さを表すには

$$\Phi(x) = \Phi_0 \{1 - e^{-(x-x_0)/\gamma}\}^2 \quad (6.9.7)$$

という表式の，モース・ポテンシャル(Morse potential)がよく使われる．ここでは隣接原子間距離を  $x$  で表している． $x_0$  はポテンシャルが極小となる  $x$  である．また， $\gamma$  は

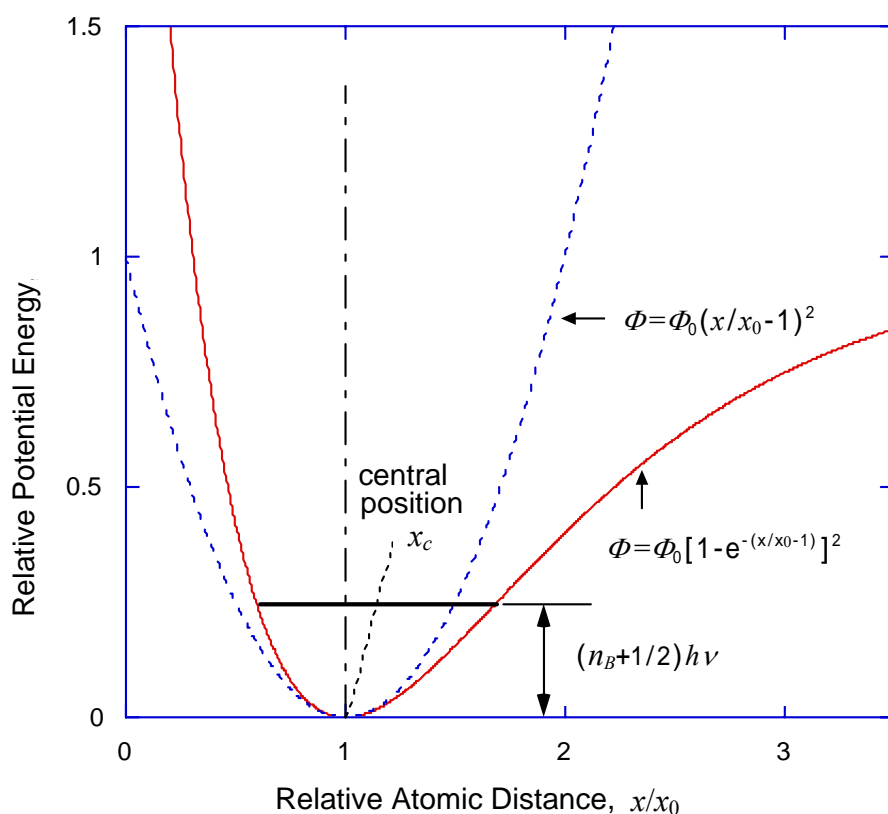


図 6.9.2 モース・ポテンシャル  $\Phi$  (実線) とその中心位置  $x_c$  の  $n_B$  依存性(点線)．

ポテンシャルの鋭さを表す．図 6.9.2 に， $\gamma = x_0$  としたときの  $\Phi(x)$  の計算値を示す．

原子間距離の伸び方を調べるために  $(x - x_0)/\gamma = y$  と書き換えて  $y = 0$  の周りで (6.9.7) 式を展開すると

$$\frac{\Phi(y)}{\Phi_0} = y^2 - y^3 + \dots \quad (6.9.8)$$

となる．このように， $\Phi(y)$  が  $y^2$  から非対称にずれていることが固体の特徴である．これを非調和性という．この非調和性のために原子が互いに近づくと急激に反発力が増し，逆に遠ざかると一層引力が弱まる．その結果，温度が高くなって音波の振幅が増え， $|x - x_0|$  が大きくなっていくと振動の中心の  $x$  の値  $x_c$  が  $x_0$  よりも大きくなる．格子定数  $a$  として観測されるのは  $x_c$  であり， $x_c$  の増大が物質全体の熱膨張として現れる．(6.9.8) 式により  $(x - x_0)^3$  までで  $\Phi(x)$  を近似すると， $\Phi(x) = \Phi$  を与える 2 つの  $x$  の中点  $x_c$  は図 6.9.2 に点線で示したように

$$x_c - x_0 = \frac{\gamma}{2} \frac{\Phi}{\Phi_0} \quad (6.9.9)$$

で与えられるから， $\Phi$  の値にほぼ比例して大きくなる．

温度  $T$  における平均の原子振動エネルギーは原子 1 個当り

$$U = (n_B + \frac{1}{2})h\nu \quad (6.9.10)$$

である． $h\nu$  は  $k \approx \pi/a$  の縦波音波のエネルギーである．この平均エネルギーが温度  $T$  における振動状態を表わすので，ここでは  $\Phi = U$  である．そのため，(6.9.9)，(6.9.10) 式より

$$x_c = x_0 + \frac{\gamma h\nu}{2\Phi_0} (n_B + \frac{1}{2}) \quad (6.9.11)$$

のように原子間距離が温度上昇とともに大きくなる．ゼロ点振動が既に  $\frac{\gamma h\nu}{4\Phi_0}$  の膨張を引き起こしている．銅の熱膨張を図 6.9.3 に示す．広い温度領域で実験

値は(6.9.11)式でよく再現される．温度が高いと  $n_B$  は  $T$  に比例するので，高温では  $\beta_0$  を定数として，よい近似で体積を

$$V(T) = V_0(1 + \beta_0 T) \quad (6.9.12)$$



と表すことができる．この関係式は多くの物質で成り立つ． $\beta_0$  は体積熱膨張係数である．

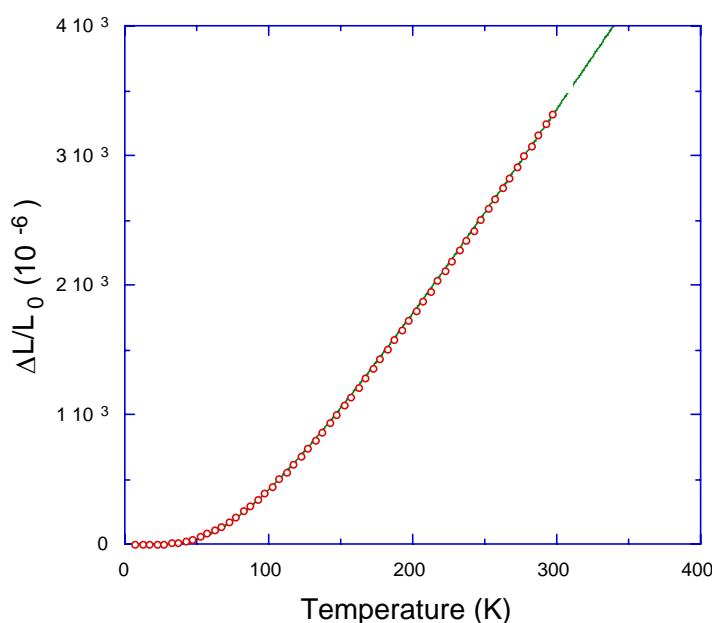


図 6.9.3 銅の熱膨張の実験値．実線は(6.9.9)式による理論曲線を表わす．

### 6.9.3 ゼーベック効果とペルティエ効果

異なる材質の金属導線 A, B を使って図 6.9.4 のように連結したとき，一端を加熱すると電極 1 と電極 2 の間に電位差，すなわち熱起電力が観測される．この現象をゼーベック効果(Seebeck effect)といい，金属導線をこのように連結したものが熱電対である．

熱電対の 2 つの連結点の温度をそれぞれ  $T_1, T_2$ ，ただし  $T_1 > T_2$ ，として熱平衡に保ち，図 6.9.4 に描いたように，電極を開いたまま 1 個の電子を電極 1 から電極 2 まで，電子に対する仕事，つまりジュール熱の発生が無視できるほどゆっくりと周回させることを想定しよう．異なった金属の連結点を通るとフェルミエネルギーが変わるのでフェルミ速度の変化が生じ，運動の自由体積が変化してエントロピーが変わる．その結果，いま仮に電子は連結点 1 で熱量を得るとすると，連結点 2 では導線の組み合わせが逆になるので電子は熱量を失う．つまり電子は連結点で熱を得たり放したりするわけであ

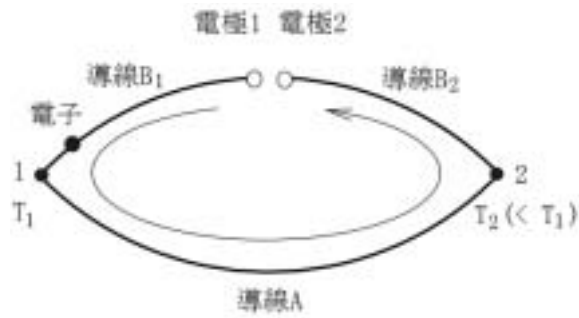


図 6.9.4 熱電対

る．いま連結点 1 で得る熱量を  $Q_1$  とし，連結点 2 で放出する熱量を  $Q_2$  としてその際のエントロピーの変化をそれぞれ  $\Delta S_1, \Delta S_2$  としよう．そうすると，2 つの電極が熱的に同じ条件に保たれている限り，電子が電極 1 から出て電極 2 に戻ったときエントロピーに変化がないので，

$$\Delta S_1 + \Delta S_2 = \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad (6.9.13)$$

が成り立つ．一方，電子は仕事をしないので熱力学第 1 法則より，熱量の差が電極 1 と電極 2 の間の電子の内部エネルギーの差となり，電位差として現れる．電子の電荷が負であることを考慮すると，電極 1 側をプラスとして

$$V_{12} = \frac{Q_1 - Q_2}{|e|} \quad (6.9.14)$$

の電圧が電極間に生じることになる．(6.9.13)式を用いて  $Q_2$  を消去すると

$$V_{12} = \frac{T_1 - T_2}{|e|T_1} Q_1 \quad (6.9.15)$$

が得られ，起電力が連結点の温度差に比例することがわかる．そこで一般に

$$V_{12} = S_{AB}(T_1 - T_2) \quad (6.9.16)$$

と表わして  $S_{AB}$  をゼーベック係数とよぶ．ここまでの考察では  $Q_1, Q_2 > 0$  と仮定したが論旨より明らかのように，実際にはそれらの符号は用いる金属の組み合わせで決まる．

したがって熱起電力の極性は金属の組み合わせで決まる．またここでは簡単のために導線をゆっくり周回する間に電子は吸・発熱を起こさないと暗に仮定したが，実際にはトムソン効果のために吸・発熱があり，厳密に考察すると正しくない．しかしトムソン効果を考慮に入れても熱起電力がよい精度で連結点の温度差に比例することに変わりはない．

導電体はおのおの固有の熱電能を持っているので，単独の導線でも熱起電力が生じる．その係数を絶対熱電能と呼ぶ．導線 A, B の絶対熱電能をそれぞれ  $S_A, S_B$  と表せば，ゼーベック係数は

$$S_{AB} = S_A - S_B \quad (6.9.17)$$

で与えられる．熱電対を温度計として用いるとき，もう 1 つの導線 C を使って図 6.9.5 のような使い方をすることが多い．その際には AC と BC の連結点を例えば  $0^\circ\text{C}$  の氷点に保ち，AB の連結点で温度を測る．図 6.9.4 の熱電対についての考え方を拡張すれば，この熱電対でもゼーベック係数が  $S_A - S_B$  に等しいことを容易に示すことができる．

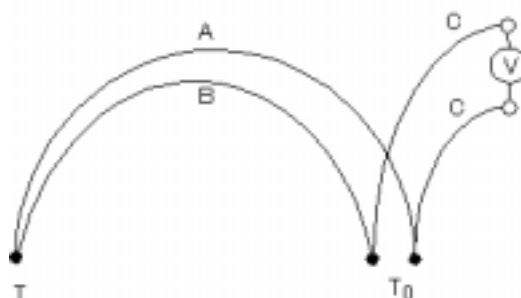


図 6.9.5 実用型熱電対

上に述べた  $Q_1, Q_2$  をペルティエ熱(Peltier heat)という．組み合わせる 2 つの金属のフェルミエネルギーの違いが大きいほどペルティエ熱が大きく，したがって熱起電力が大きいと予測される．電子比熱を取り扱ったのと同じ自由電子フェルミ気体モデルによる理論によれば，絶対熱電能がそれぞれの金属のフェルミエネルギーの逆数に比例することが示される．

いま，熱電対の 2 つの連結点の温度を等しくしておいて(6.9.16)式の  $V_{12}$  に等しい電位差を電極に与えると，電子は図 6.9.4 の方向とは逆の向きに周回するので，連結

点 2 で熱量を吸収し，連結点 1 で熱量を放出する．その結果，連結点 2 の温度が下がり，連結点 1 の温度が上がる．これをペルティエ効果という．熱平衡状態で連結点 1 の温度が  $T_1$  に保たれているとし，導線 A, B 自体の電気抵抗が無視できるほど小さいとすると，連結点 2 の温度は(6.9.16)式より

$$T_2 = T_1 - \frac{V_{12}}{S_{AB}} \quad (6.9.18)$$

まで下がる．

\*\*\*\*\*  
 ペルティエ効果による電子冷却 エアコンや冷蔵庫には熱交換媒体が使われるがペルティエ効果では熱交換媒体が不要であり，したがってコンプレッサーなどの機器も不要なので，冷却能力は劣るがはるかに小型化できる．そのため，電子機器やデバイスなどの冷却機としてひろく応用されている．  
 \*\*\*\*\*

#### 6.9.4 熱伝導 -ウィーデマン-フランツの法則-

熱力学第 2 法則より，物質に空間的な温度差があると高温側から低温側に向かって熱が流れる．この現象を熱伝導という．一般に絶縁体やセラミックスに較べて金属が高い熱伝導性を持っていることをわれわれは日常経験している．熱伝導性を定量的に表す量が熱伝導率である．

熱伝導率を測定する方法の一例を図 6.9.6 に示す．この方法では試料の片方の端を熱浴に接触させて一定温度に保ちながら，もう 1 つの端に埋め込んだヒーターで加熱する．ヒーターから注入された熱量は熱浴側に向かって流れるので試料の中に温度勾配ができる．定常状態での単位断面積当たりの熱流を  $q = \frac{dQ}{dt}$  とし，温度勾配を  $\frac{\partial T}{\partial x} = -g$  とすると，熱伝導率  $\kappa$  は  $q$  と  $g$  の間の比例係数として

$$q = \kappa g \quad (6.9.19)$$

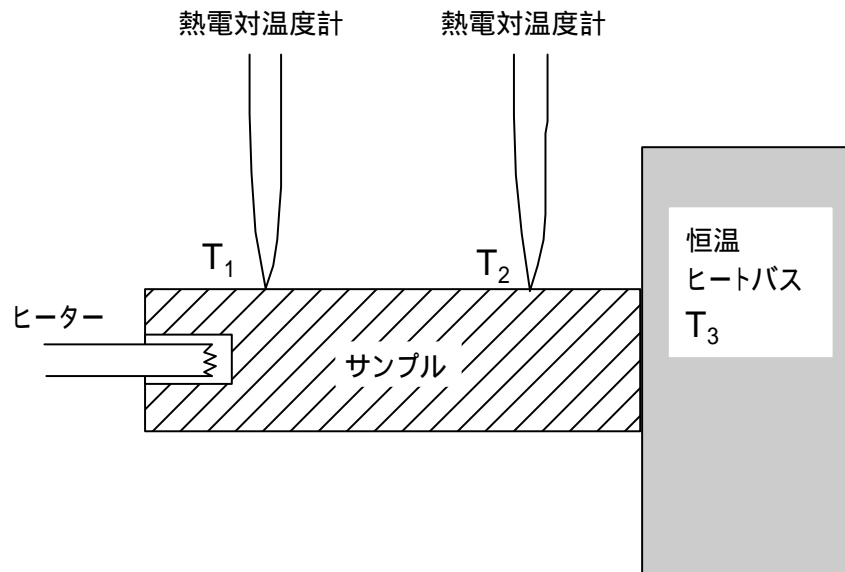


図 6.9.6 熱伝導率の測定法

と定義される．このとき熱流  $q$  は単位時間当たりヒーターから供給されるジュール熱を試料断面積で割った値に等しく，また，温度勾配は試料の 2 点間の温度差を測定して決められる．ただし，測定では試料から熱が奪われたり，外部から熱が入ったりしないよう，試料空間を十分高い真空度に保つ．同じ理由で，熱電対の使い方にも注意しなければならない．

熱流はエネルギーの流れである．内部エネルギーの空間変化

$$U = U_0 - bx, \quad b = -\frac{\partial U}{\partial x} = -\frac{\partial U}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x} = gC_v \quad (6.9.20)$$

があるときエネルギーが流れるためには，空間を動いてエネルギーを運ぶ媒体が必要である．気体なら媒体は分子や原子であり固体なら伝導電子や音波である．一般に金属で熱伝導率が高いのは伝導電子が音波よりも効率的に内部エネルギーを運ぶ上に高い密度で伝導電子が存在するからである．

ここではそれらの媒体粒子によって熱が運ばれるとき，

- (1) すべての粒子は一定の速度  $v$  で運動する．
- (2) 粒子は物質中の不純物などにより一定の時間  $\tau$  ごとに等方的に散乱される．

- (3) 散乱は瞬時に起こり，そのとき粒子は自分の内部エネルギーを物質中に放出する．  
 (4) 各粒子は直ちに散乱された場所での内部エネルギーを得て再び速度  $v$  で散乱された方向に動く．

として熱伝導率を考えよう．音波ならば  $v$  は音速であり，金属電子では  $v$  はフェルミ速度である．また条件(2)は，4.6.2 節でホール効果を取り扱う際に同様に想定したように，運動の緩和現象についての最も直感的な描像である．つまり1つひとつの粒子は  $v\tau = l$  の距離ごとに熱量の出し入れをするものとみなす．いま高温から低温へ向けた温度勾配の方向の速度成分を  $v_x$  とすると，この距離の間の温度差は  $v_x\tau g$  であるから，粒子1個の熱容量を  $h$  とすると，1回の散乱で運ばれる熱量は  $v_x\tau gh$  に等しい．これは飛脚による駅伝になぞらえることができる．図 6.9.7 は1つの区間におけるそのような熱量の輸送を示している．

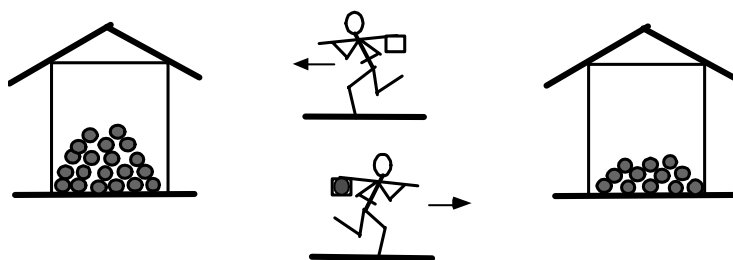


図 6.9.7 金属電子による熱伝導の概念図

図では粒子を飛脚に，そして粒子が運ぶ熱量を荷物に擬している．上記の条件(3)，(4)より，同様の駅伝区間が前後に連結していると考えればよい．ただしこの駅伝では高温側から低温側に進む熱い粒子だけが熱を運ぶのではなく，折り返して帰る冷えた粒子も，4.5 節で述べた陽電子または正孔が電子とは反対の正電荷を運ぶのと同様に，逆向きに冷気を運んで実効的に高温側から低温側に熱を運ぶ．つまり飛脚便でいえば，往路の飛脚は到着地で荷物を下ろし，復路では出発地に戻って荷を受け取るので，往路も復路も荷物を運ぶという意味では同等の役割を果たしているわけである．不純物や格子欠陥は物体の中に無秩序に多数存在するので，結局1個の粒子が温度勾配の方向に垂直な任意の断面を通過して単位時間に運ぶ正味の熱量，すなわち熱流，は粒子密度を  $N$  として

$$\frac{q}{N} = \langle v_x^2 \tau gh \rangle = \langle v_x^2 \rangle \tau gh = \frac{1}{3} v^2 \tau gh = \frac{1}{3} v l gh \quad (6.9.21)$$

である．ここで  $\langle \rangle$  は空間平均値を表す．電気伝導と違って正味の粒子の流れはないが，あたかも飛脚による駅伝のように，1個の粒子はおよそ  $v$  の速度でおよそ  $lgh$  の熱量を高温側から低温側に手渡しリレーをしながら運んで行くわけである．同じことがすべての粒子についていえるので，単位体積当りの全熱容量  $Nh$  を  $C_v$  と書くと (6.9.19) 式の定義より，熱伝導率  $\kappa$  は

$$\kappa = \frac{v l C_v}{3} = \frac{v^2 \tau C_v}{3} \quad (6.9.22)$$

で与えられる．

上の結果を金属電子による熱伝導に適用しよう．そうすると(6.9.3)式より

$$C_v = \frac{\pi^2 N k_B}{2} \frac{T}{T_F} \quad (6.9.23)$$

である．金属電子の場合  $v$  はフェルミ速度であるから，電子の質量を  $m$  として  $v$  と  $T_F$  は

$$\frac{1}{2} m v^2 = k_B T_F \quad (6.9.24)$$

で関係づけられる．したがって

$$\kappa = \frac{\pi^2}{3} \frac{N \tau k_B^2 T}{m} \quad (6.9.25)$$

を得る．ここで電気伝導度が

$$\sigma = N e \mu = \frac{N e^2 \tau}{m} \quad (6.9.26)$$

で与えられることを思い起こそう．これより，

$$\frac{\kappa}{\sigma} = \frac{\pi^2}{3} \left( \frac{k_B}{e} \right)^2 T = L T \quad , \quad (6.9.27)$$

$$L = \frac{\pi^2}{3} \left( \frac{k_B}{e} \right)^2 = 2.45 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega/\text{deg}^2 \quad (6.9.28)$$

という関係が導かれる．このように，金属の電子熱伝導率と電気伝導度の間には比例関係がある．これをウィーデマン-フランツの法則(Wiedemann-Franz law)という．また  $L$  をローレンツの数(Lorentz number)とよぶ．室温以上の温度の多くの金属でウィーデマン・フランツの法則がよく成り立つことが実験データで確かめられている．これより，電気伝導度の高い物質程熱伝導度が高いことが分かる．(6.9.27)式が示すように，比例係数が温度の上昇とともに大きくなるのが特徴である．

\*\*\*\*\*

19 世紀の熱力学 名前の冠された顕著な業績があり，本章でも引用した熱科学者を生年順に列挙すると

ボイル (1627-1691)  
シャルル (1746-1823)  
デュロン (1785-1838)  
ペルティエ (1785-1845)  
プティ (1791-1820)  
クラペイロン (1799-1864)  
マイヤー (1814-1878)  
ジュール (1818-1889)  
ヘルムホルツ (1821-1894)  
クラウジウス (1822-1888)  
ケルヴィン (1824-1907)  
ウィーデマン (1826-1899)  
シュテファン (1835-1893)  
ギブズ (1839-1903)  
ボルツマン (1844-1906)  
ローレンツ (1853-1928)  
プランク (1858-1947)  
アインシュタイン (1879-1955)  
デバイ (1884-1966)  
ボース (1894-1974)  
フェルミ (1901-1954)

という多数に上り，熱力学上の重要な発展の多くが 19 世紀に集中してなされたことがわかる．このような大きな流れの背後には 18 世紀末から 20 世紀前半にかけての，蒸気機関などの熱動力技術の進歩に対する強い社会的要請があった．

\*\*\*\*\*