

Stefan-Boltzmann の法則 — Boltzmann の証明をたどってみる

19 世紀の後半には、物体表面から放射される熱放射の強さ（放射発散度：単位面積から単位時間あたりに放射されるエネルギー量）が、絶対温度 T の 4 乗に比例することが知られていた（Stefan の法則）。Boltzmann は熱力学的考察により空洞内の熱放射のエネルギー密度 u が

$$u = \alpha T^4 \quad (1)$$

の形になることを示し、これにより放射発散度に関する Stefan-Boltzmann の法則¹

$$K = \sigma T^4, \quad \sigma = \frac{c\alpha}{4} \quad (2)$$

が理論的に根拠づけられた。比例定数 σ は Stefan-Boltzmann 定数と呼ばれ、その実測値から α を決めることができる。係数の $c/4$ は、電磁波が空洞の壁にいるような方向から等方的に当たるとして方向について平均し、気体分子運動論の衝突数の計算と同様の処方で導くことができる。

Boltzmann の論文（1884）では、今風とは少々趣の異なる記号²が使われているため、へたに現代の熱力学に慣れていると読みづらい。原論文の論旨をできるだけ生かして、現代の熱力学の標準的な教科書風に理解してみよう。

まず 2 つの前提条件がある。1 つは空洞内の熱放射が壁に与える圧力 P である。電磁波が壁に垂直にあたる時に及ぼす圧力は、Maxwell の応力により電磁場のエネルギー密度 u に等しいことが示されていた。電磁波が空洞内で等方的に行き交いしており、空洞の壁で完全反射する場合は、気体分子運動論と同じように考えて $P = u/3$ となる。（運動量 $p = \epsilon/c$ の光子で考えるとわかりやすい。）次にエネルギー密度 u であるが、温度 T を同じに保ったまま空洞を拡げて体積を 2 倍にすれば、分子数の決まった気体とちがって、エネルギー（光子数）は 2 倍になるだけであるから、エネルギー密度および圧力は空洞の体積 V にはよらず、温度 T で決まる。すなわち

$$U(T, V) = u(T)V, \quad P(T) = \frac{u(T)}{3} \quad (3)$$

Boltzmann の議論は熱力学第二法則（現在の「エントロピー存在条件」）を根拠にする。すなわち、 (T, V) を独立変数として、

$$(dS =) \frac{dU + PdV}{T} \quad (4)$$

が全微分になる条件（同： $\partial^2 S / \partial T \partial V = \partial^2 S / \partial V \partial T$ ）から導かれる等式（→ 付録 4）

$$\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (5)$$

を用いる。この等式は、現代の熱力学の教科書では、その後に整備された自由エネルギーを用いれば数行ですむ演習問題である： $dU = TdS - PdV$ に、自由エネルギー $dF = -SdT - PdV$ に関する Maxwell 関係式 $(\partial S / \partial V)_T = (\partial P / \partial T)_V$ を用いれば、ただちに同じ内容の等式

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - P = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \quad (6)$$

¹ 放射エネルギー量は記号 S が用いられたようであるが、エントロピー S が出てくると紛らわしいので K とした。ボルツマンは、Entropy は H にしたかったかもしれない。（情報理論では H が使われている。）かの有名な「H 定理」の H は、最初は Energy と区別するため E に相当する（あの紛らわしい）ドイツ文字を使っていたのが、 H のドイツ文字にすり替ってしまったのだ、いや「エイチ」ではなくギリシャ文字「エータ η 」の大文字だ、と諸説がある。

² 日本語訳が Kirchhoff, Wien, Planck 達の重要な論文とともに「熱輻射と量子」（物理学古典論文叢書、東海大学出版会、1970）に収録されている。原論文を見ずにこれを参照したが、多少、誤植か誤訳と思われる部分があるため注意がいる。古風な記号は、エネルギー密度が ψ 、圧力が f （これは後でシリンダーの断面積を 1 とするからかもしれない。したがって体積は a や x ）、絶対温度が t など。これらは今風の標準的な変数で書く方が読みやすいだろう。

が得られる。

一方、 $U = u(T)V$ より $(\partial U/\partial V)_T = u(T)$ であるから、これを左辺に代入し、 $P = u/3$ を用いて整理すれば以下の結論が得られる：

$$\frac{du}{u} = \frac{4dT}{T}, \quad \text{したがって} \quad \log u = 4 \log T + \text{constant}, \quad u \propto T^4 \quad (7)$$

こうして、未定の係数を α として、熱放射に関する Stefan の法則³が熱力学により証明された。

ありがたいことに Boltzmann は、3, 4 ページの論文 (1884) の中でもっと初歩的な熱力学⁴でもこれを示しており、この方が味わいがあるとおもしろい。エネルギー密度が温度 T だけで決まり、その温度依存性 $u(T)$ の形を知りたいだけであるから、(温度さえ変われば、どんな変化でもよいのであるが) 例えば断熱変化 で温度を変えることでエネルギーがどう変化するかを調べれば十分である。

電磁波を完全反射する断熱壁でできたシリンダとピストンから成る空洞内の熱放射を考える。最初は左側の開口底を温度 T_0 の熱浴に接触させておいて、ピストンを外からコントロールしながら体積 0 から V_0 まで準静的に引き出す (準静的等温膨張)。この過程で熱浴から受け取る熱 Q_0 は、熱力学第一法則により体積 V_0 に含まれる放射エネルギーの生成と、ピストンに対して行った仕事との和で与えられ、以下となる：

$$Q_0 = u(T_0)V_0 + P(T_0)V_0 = [u(T_0) + P(T_0)] V_0 \quad (8)$$

次に、左側の底をシリンダと同じ完全反射する断熱板でふたをして熱浴を切り離し、ピストンをさらに体積 V まで引き出す (準静的断熱膨張)。断熱過程であるから、 $U = uV$ として

$$d(uV) = -PdV \quad (9)$$

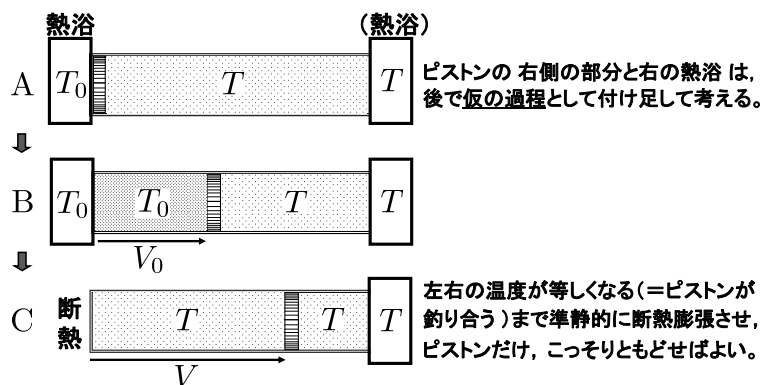
あるいは、両辺に $d(PV)$ を加えてルジャンドル変換し、エンタルピー風に書けば

$$d(uV + PV) = VdP \quad (10)$$

が成り立つ。(それぞれ、 $TdS = dU + PdV = dH - VdP = 0$ に相当)

こうして温度が T となったとしよう。ここで仮に、下図のようにシリンダの 右側 の底面には最初から温度 T の熱浴が接続され、ピストンの右側は常に温度 T に保たれていたとしてみよう。そうすると、上の断熱膨張によりシリンダの内部は、全体として温度 T の平衡状態に達したわけで、ピストンの位置以外は最初の状態にもどっている。この間にピストンの右側の部分の体積は温度 T 、圧力 $P(T)$ のもとで V だけ減っているのだから、右側 の熱浴には再び第一法則により、以下の量の熱が放出されることになる：

$$Q = [u(T) + P(T)] V \quad (11)$$



³ 逆に Stefan の法則により $P = u/3$ が証明されたとも言える。もし $P = u/b$ とすれば、 $u \propto T^{b+1}$ となる。

⁴ 当時はまだ第二法則といえば、こういう伝統的なやり方の方が説得力があったのかもしれない。先ほどの結論のあとには、「認める者が皆無としても...」とも書かれている。(前述の翻訳)

注．図には描かれていないが，いずれの場合でも準静的に変化させるには，ピストンに外から力を加えて釣り合いを保ちながら動かす必要がある。(8) と (11) の仕事の部分の差は，系の外部が負担している。

この仮の部分を含めれば過程全体として可逆サイクルになるのであるから，熱力学第二法則により，エントロピーの相殺条件 (Carnot の原理 → 付録 4)

$$\frac{Q}{T} = \frac{Q_0}{T_0} \quad (12)$$

が成り立たなければならない。したがって， T_0, V_0 を任意の定数に決めておけば，元の断熱変化では変数 T, V の間に

$$\frac{[u(T) + P(T)] V}{T} = \text{constant} \quad (13)$$

の関係が成り立っていたことが分かる。これを微分形で書いた

$$\frac{1}{T} d(u + P)V - (u + P)V \frac{dT}{T^2} = 0 \quad (14)$$

と，断熱条件 (10) をあわせれば

$$TdP = (u + P)dT \quad (15)$$

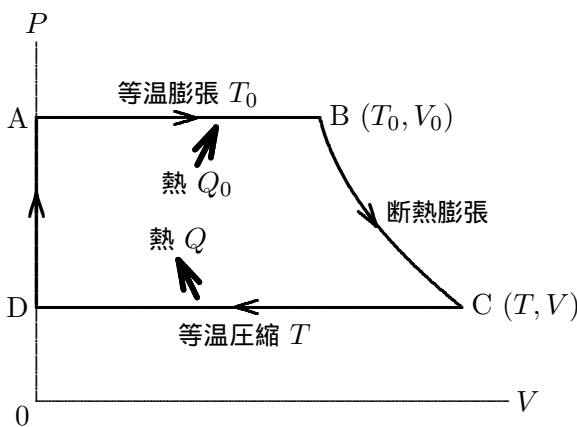
が得られ， $P = u/3$ を用いて (7)，したがって (1) が導かれる。

この設定は，温度の異なる 2 つの熱源の間に働く可逆サイクル (カルノーサイクル) に違いのないのであるが，これを視覚的に P - V 平面上の閉曲線で描けないところが教科書的ではない。後で行き先の温度 T を変数とするにもかかわらず，先行して「最初から温度 T の熱浴に接していた」と設定するのも，読み解きにくいところであり，この部分は翻訳も迷走している。少々わかりにくいので，教科書でよく使われる閉曲線で表されるサイクル風を読み替えてみよう。

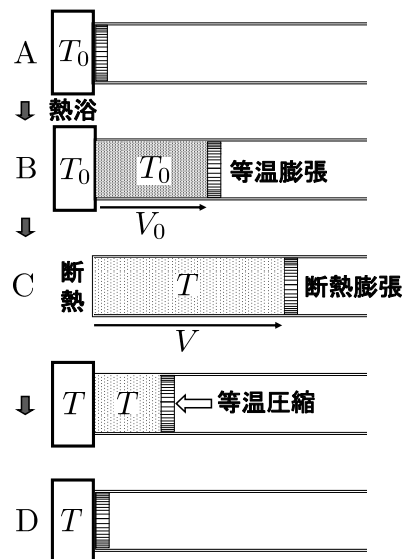
断熱膨張により温度 T ，体積 V になったとする (下図 C)。ここで仮に，左側の底の断熱板をとりはらい，今度は温度 T の熱浴に接触させて体積 0 まで準静的に等温圧縮する場合を想定する (下図 D)。このとき熱浴に放出される熱は，第一法則によりやはり

$$Q = [u(T) + P(T)] V$$

となるはずである。体積が 0 になってしまえば熱浴は関係なく，元の状態にもどったことになるから，全体として可逆サイクルになっている……。ここからは元の論文のとおりである。



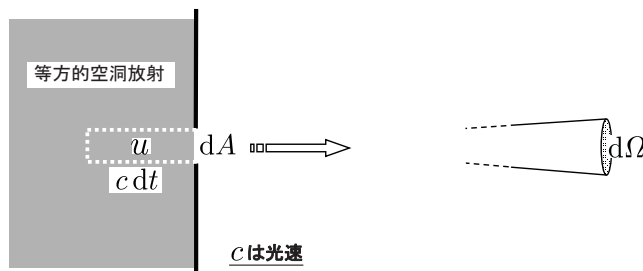
可逆サイクル：D と A は体積が 0 で空 (から) だから同じ状態である。



付録 1：放射発散度と放射輝度 — 放射源の強さ

空洞内で電磁波は等方的に飛び交っているとす。面積 dA の小さな穴（あるいは黒体の表面）から面に垂直に，十分離れた位置（注）における微小な立体角 $d\Omega$ の方向に放射される，単位時間あたりのエネルギー流（ワット数）を $Ld\Omega dA$ とするとき， L を放射輝度という。（もともと明るさ，光度に関連した概念であるが，客観性を保つためにエネルギーで表した量で，赤外，遠赤外など可視光以外の範囲にも適用される。）非接触型温度計などで実測されるのは，この特定の方向（脚注 5 参照）への放射量である輝度である。

一方，特定の方向だけでなく全方向（空洞の外側の立体角 2π の半空間）に放射される，単位時間あたりの総エネルギー流が KdA のとき， K を放射発散度という。Stefan-Boltzmann の法則は普通， K を用いて $K = \sigma T^4$ で表される。 K は，原理的には（対称性のよい球面あるいは広い平面からの）放射圧で測定することができる。放射スペクトルなどの公式で，この輝度と発散度の違い（あるいは混同？）により，係数が π だけ違っているように見えることがある。



時間 dt の間に，図の点線で囲まれた柱状部分の体積 $c dt dA$ に含まれる放射エネルギーのうち， $d\Omega$ の方向に進む電磁波の分が， dA から正面に向かって運び出されて行く。これは等方性により比率にして $d\Omega/4\pi$ である（注 参照）から，

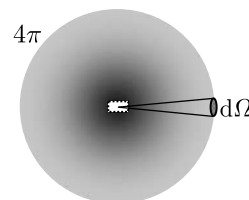
$$Ld\Omega dA dt = u \times c dt dA \times \frac{d\Omega}{4\pi} \quad L = \frac{c}{4\pi} u \quad (16)$$

表面積からの放射を考える場合，立体角 2π の半空間に放射される総エネルギー流 K は，単にこれを 2π 倍すればよいというわけにはいかない。法線方向と角度 θ をなす方向への放射量は，小穴（あるいは黒体表面）の dA の傾きにより放射面積が小さくなり， $\cos \theta$ 倍になる⁵。したがって， dA から放射される総エネルギー流は，立体角 $\sin \theta d\varphi d\theta$ について積分して

$$KdA = \int_0^{\pi/2} L \cos \theta dA \times \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = \pi L dA \quad K = \pi L = \frac{c}{4} u \quad (17)$$

K と L の比は 2π ではなく π であり，(2) の係数 $c/4$ が得られる。

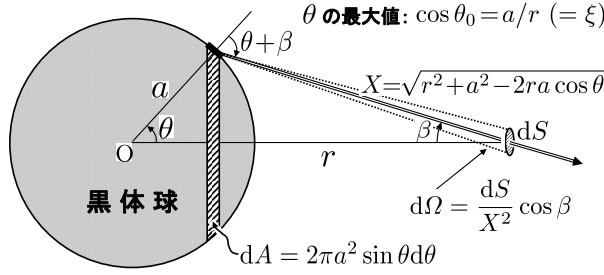
(注) 体積 $c dt dA$ を「点光源」と見なせる程度に離れた位置という意味である。等方的に行き交う電磁波のうち，微小な立体角（広がり） $d\Omega$ に含まれる方向をもつ部分が， dA からエネルギーを運び出す。



⁵ 表面ではなく内部からの放射であるから，視線方向に垂直な単位断面あたりでは空洞放射の等方性により θ によらない。このため熱放射している黒体表面は，真正面に限らずどの方向から見ても同じ明るさである。

余談 写真や深い霧の中で肉眼で見える太陽が，球ではなく満月^{*1}と同じように立体感に乏しく円板のように見えるのは，原理的にはこのためである^{*2}。ただし，満月が平たい「盆」のように見えるのは，月の表面を覆うガラス質の砂の層の，表面ではなく内部 (bulk) からの乱反射（拡散反射）によると考えられている。放射と反射の違いはあるが理屈は似ているわけだ。^{*1} 満月のとき以外では視線の方向と太陽の方向が違うため，視線方向に垂直な単位断面あたりの月面への太陽光の入射量が場所により異なり，地球から見た明るさは一様ではない。^{*2} 実際の太陽表面では浅いほど温度が低くガス密度も小さいため，表層部分が支配的な周辺部は赤みがかり少し暗くなる（周縁減光）。また，カメラの画像では，かなり減光しないと感度が中央部で飽和してしまっ，平たく写ることもあるのではないか。

付録 2：黒体球（および平面）からの放射照度と放射圧 — 放射を受け取る側での強さ



$$\cos \beta = \frac{r^2 + X^2 - a^2}{2rX} = \frac{r(1 - \xi \cos \theta)}{X}, \quad \cos(\beta + \theta) = \frac{r^2 - a^2 - X^2}{2aX} = \frac{r(\cos \theta - \xi)}{X}$$

($\xi = a/r$) を用いれば, 球から離れた位置の面積 dS を単位時間に通過するエネルギー束は

$$\begin{aligned} JdS &= 2\pi a^2 L dS \int_0^{\theta_0} \frac{\cos \beta \cos(\beta + \theta)}{X^2} \sin \theta d\theta \\ &= 2\pi \xi^2 L dS \int_{\xi}^1 \frac{(1 - \xi x)(x - \xi)}{(1 + \xi^2 - 2\xi x)^2} dx = \pi \xi^2 L dS \quad (\cos \theta = x) \end{aligned} \quad (18)$$

である。 J を放射照度ともいう。(注. ここでは S はエントロピーではなく面積。)

$$J = \pi \xi^2 L = \frac{a^2}{r^2} K \quad (19)$$

となり, エネルギー流についてガウスの法則 $4\pi r^2 J = 4\pi a^2 K$ が成り立っている。平面では $\rho = r - a = \text{finite}$ で $a \rightarrow \infty$ とすれば, $J = K$ となる。いずれも L ではなく $K (= \sigma T^4)$ である。

放射圧は現代風に光子の関係「 $p = \epsilon/c$ 」⁶ を使う方が手取り早い。完全吸収の場合は, 1 個の光子が面 dS に与える運動量 (の垂直成分) は $(\epsilon/c) \cos \beta$ であるから,

$$\begin{aligned} PdS &= \frac{2\pi a^2 L dS}{c} \int_0^{\theta_0} \frac{\cos^2 \beta \cos(\beta + \theta)}{X^2} \sin \theta d\theta \\ &= \frac{2\pi \xi^2 L dS}{c} \int_{\xi}^1 \frac{(1 - \xi x)^2 (x - \xi)}{(1 + \xi^2 - 2\xi x)^{5/2}} dx = \frac{2}{3c} \left[1 - \left(1 - \frac{a^2}{r^2}\right)^{3/2} \right] \pi L dS \end{aligned} \quad (20)$$

となり,⁷

$$P \simeq \begin{cases} \frac{2K}{3c} \quad \left(= \frac{2J}{3c} \right) & (r \simeq a, \text{ または平面}) \\ \frac{a^2 K}{r^2 c} \quad \left(= \frac{J}{c} \right) & (r \gg a) \end{cases} \quad (21)$$

が得られる。遠方の太陽など $r \gg a$ の場合は, ほぼ平行光線, すなわち正面からの照射だけであるから, $P = J/c$ となっている。完全反射の場合は dS に与える運動量が 2 倍になるから, 圧力も上の結果の 2 倍である。空洞内のエネルギー密度を u として $K = cu/4$ より, $r \rightarrow a$ では $P = u/3$ となる。この極限 (= 表面すぐ外) では, 積分は局所的⁸ になり黒体の形にはよらない。空洞放射の場合には, これは (任意の形の) 空洞を囲む壁が受ける圧力を与えていると考えてよい。

⁶ 平面波が壁に垂直に吸収される場合, 圧力のなす仕事と吸収されるエネルギーの関係より $(PdS)c dt = u_f(c dt dS)$ 。
 $u_f = \epsilon_0 E^2/2 + \mu_0 H^2/2$ は電磁波のエネルギー密度である。一方, 運動量の密度を g として, 壁の受ける力積は $(PdS) dt = g (c dt dS)$ 。以上から運動量密度は $g = u_f/c$ となることが分かる。Maxwell 方程式の立場では, Poynting ベクトルにより, 一般に $\mathbf{J} = \mathbf{E} \times \mathbf{H}$, $\mathbf{g} = \mathbf{E} \times \mathbf{H}/c^2$, $g = J/c^2 = u_f/c$ であり, $P = u_f$ は Maxwell 応力になる。

⁷ $0 \leq \xi < 1$ のとき $\int_{\xi}^1 \frac{(1 - \xi x)(x - \xi)}{(1 + \xi^2 - 2\xi x)^2} dx = \frac{1}{2}$, $\int_{\xi}^1 \frac{(1 - \xi x)^2 (x - \xi)}{(1 + \xi^2 - 2\xi x)^{5/2}} dx = \frac{1}{3\xi^2} (1 - (1 - \xi^2)^{3/2})$

⁸ 2 つの積分の $r \rightarrow a$ の極限: 積分は δ 関数的で局所的になるから, 最初から平面で考えればよい。平面からの

付録 3 : エネルギー密度・運動量密度と Poynting ベクトル

電荷・電流のない真空中の電磁波を考える。エネルギー密度

$$u_f = \frac{\epsilon_0}{2} \mathbf{E}^2 + \frac{\mu_0}{2} \mathbf{H}^2 \quad \left(= \frac{1}{2} \mathbf{D} \cdot \mathbf{E} + \frac{1}{2} \mathbf{B} \cdot \mathbf{H} \right) \quad (22)$$

の時間変化に対して Maxwell 方程式を適用すれば連続の方程式の形,

$$\frac{\partial u_f}{\partial t} = \mathbf{E} \cdot (\nabla \times \mathbf{H}) - \mathbf{H} \cdot (\nabla \times \mathbf{E}) = -\nabla \cdot (\mathbf{E} \times \mathbf{H}) \quad (23)$$

となり, $\mathbf{J} = \mathbf{E} \times \mathbf{H}$ がエネルギー流を与えることがわかる。(普通は記号 S で書かれる。)

さらに, $c^2 = 1/\epsilon_0\mu_0$ を用いて,

$$\mathbf{g} = \mathbf{J}/c^2 = \epsilon_0 \mathbf{E} \times \mu_0 \mathbf{H} \quad (= \mathbf{D} \times \mathbf{B}) \quad (24)$$

と書けば, Maxwell 方程式より

$$\frac{\partial \mathbf{g}}{\partial t} = (\nabla \times \mathbf{H}) \times \mu_0 \mathbf{H} - \epsilon_0 \mathbf{E} \times (\nabla \times \mathbf{E}) \quad (25)$$

となる。ここで

$$-[\mathbf{E} \times (\nabla \times \mathbf{E})]_x = -E_y(\partial_x E_y - \partial_y E_x) + E_z(\partial_z E_x - \partial_x E_z) = (\mathbf{E} \cdot \nabla) E_x - \frac{1}{2} \partial_x \mathbf{E}^2 \quad (26)$$

さらに, $\nabla \cdot \mathbf{E} = 0$ (電荷無し) を用いれば, $(\mathbf{E} \cdot \nabla) E_x = \nabla \cdot (E_x \mathbf{E})$ だから

$$-[\mathbf{E} \times (\nabla \times \mathbf{E})]_\alpha = \partial_\beta \left(E_\beta E_\alpha - \frac{1}{2} \mathbf{E}^2 \delta_{\beta\alpha} \right) \quad \left(\sum_\beta \text{を省略} \right) \quad (27)$$

\mathbf{H} についても同様である。ここで Maxwell の応力テンソルを

$$T_{\beta\alpha} = -\epsilon_0 \left(E_\beta E_\alpha - \frac{1}{2} \mathbf{E}^2 \delta_{\beta\alpha} \right) - \mu_0 \left(H_\alpha H_\beta - \frac{1}{2} \mathbf{H}^2 \delta_{\alpha\beta} \right) \quad (28)$$

と定義すれば, ベクトル量の密度に対する連続の方程式の形,

$$\frac{\partial g_\alpha}{\partial t} = -\partial_\beta T_{\beta\alpha} \quad \text{あるいは} \quad \frac{\partial \mathbf{g}}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{T} \quad (29)$$

あるいは Gauss の積分公式により, 任意の閉曲面 S で囲まれた部分に対して

$$\frac{d}{dt} \int_{S \text{ 内}} \mathbf{g} dV = - \oint_S \mathbf{T} \cdot \mathbf{n} dS \quad (30)$$

になる。右辺は閉曲面 S にかかる力であり, \mathbf{g} が運動量密度であることがわかる。

z 方向に進む平面波で, $\mathbf{E} = (E, 0, 0)$, $\mathbf{H} = (0, H, 0)$ の場合

$$\mathbf{T} = \begin{pmatrix} -\frac{\epsilon_0}{2} \mathbf{E}^2 + \frac{\mu_0}{2} \mathbf{H}^2 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\epsilon_0}{2} \mathbf{E}^2 - \frac{\mu_0}{2} \mathbf{H}^2 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\epsilon_0}{2} \mathbf{E}^2 + \frac{\mu_0}{2} \mathbf{H}^2 \end{pmatrix} \quad (31)$$

距離を ρ とし平面上の半径 ϵ 内の積分を考える。 ϵ が有限である限り, いくら小さくても $\rho \rightarrow 0$ の極限では

$$\int_0^\epsilon \frac{\cos^2 \beta}{R^2 + \rho^2} 2\pi R dR = \pi \rho^2 \int_0^{\epsilon^2} \frac{dy}{(y + \rho^2)^2} = \pi \left[1 - \frac{\rho^2}{\epsilon^2 + \rho^2} \right] \rightarrow \pi$$

$$\int_0^\epsilon \frac{\cos^3 \beta}{R^2 + \rho^2} 2\pi R dR = \pi \rho^3 \int_0^{\epsilon^2} \frac{dy}{(y + \rho^2)^{5/2}} = \frac{2\pi}{3} \left[1 - \frac{\rho^3}{(\epsilon^2 + \rho^2)^{3/2}} \right] \rightarrow \frac{2\pi}{3}$$

となる。電磁波では $\epsilon_0 \mathbf{E}^2 = \mu_0 \mathbf{H}^2$ であるから，

$$\mathbf{T} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & u_f \end{pmatrix} \quad (32)$$

となり，進行方向に垂直な断面での圧力が以下のように与えられる：

$$P = u_f = \frac{\epsilon_0}{2} \mathbf{E}^2 + \frac{\mu_0}{2} \mathbf{H}^2 \quad (33)$$

付録 4：Carnot の定理から直接「エネルギー方程式」を導く

— 佐々真一氏のノート www.ton.scphys.kyoto-u.ac.jp/sasa/energy.pdf より

今日では $TdS = dU + PdV$ と，Helmholtz の自由エネルギー $dF = -SdT - PdV$ に関する Maxwell 関係式 $(\partial S/\partial V)_T = (\partial P/\partial T)_V$ から，演習問題のようにして導かれるエネルギー方程式

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (34)$$

を，エントロピーや自由エネルギーを用いず，第一法則と Carnot の定理だけから導いてみる。

簡単のため (34) の左辺を $\Psi(T, V)$ と表しておく⁹。第一法則は

$$d'Q = dU + PdV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \Psi(T, V) dV \quad (35)$$

このとき，『2本の断熱線 $V = V_0(T), V = V_1(T)$ の間を結ぶ温度 T の準静的等温変化において，

$$\frac{Q}{T} = \frac{1}{T} \int_{V_0(T)}^{V_1(T)} \Psi(T, V) dV \quad (36)$$

は温度 T によらない』が Carnot の定理である。そこで，右辺を T で微分して 0 と置けば

$$\frac{1}{T^2} \int_{V_0(T)}^{V_1(T)} \Psi(T, V) dV = \frac{1}{T} \int_{V_0(T)}^{V_1(T)} \left(\frac{\partial \Psi}{\partial T}\right)_V dV + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{dV}{dT}\right)_{\text{断熱}} \Psi(T, V) \right]_{V_0(T)}^{V_1(T)} \quad (37)$$

右辺の第一項は

注．ここでは U は常に (T, V) の関数としておけば，偏微分の添え字は不要。

$$\left(\frac{\partial \Psi}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial U}{\partial V} + P\right) = \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (38)$$

また，断熱変化では $d'Q = (\partial U/\partial T) dT + \Psi dV = 0$ より，

$$\left[\left(\frac{dV}{dT}\right)_{\text{断熱}} \Psi \right]_{V_0(T)}^{V_1(T)} = \left[-\frac{\partial U}{\partial T} \right]_{V_0(T)}^{V_1(T)} = - \int_{V_0(T)}^{V_1(T)} \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} dV \quad (39)$$

であるから，(37) の右辺は

$$\frac{1}{T} \int_{V_0(T)}^{V_1(T)} \left[\left(\frac{\partial \Psi}{\partial T}\right)_V - \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} \right] dV = \frac{1}{T} \int_{V_0(T)}^{V_1(T)} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV \quad (40)$$

となる。(37) の積分範囲 $V_0(T), V_1(T)$ は任意であるから，(34) の等式が得られる。

Boltzmann の論文では，エントロピーや自由エネルギーを使うことなく，(34) を書き換えた

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \quad \left(= \frac{u(T)}{T^2} \right) \quad (41)$$

の積分形が，いきなり「第二法則」と称して現れる。当時，これは必ずしも周知のことではなかったような文もあるが，古風な表記法とあわせて面食らう。熱放射系では $U(T, V) = Vu(T)$ ， $u(T)$ はエネルギー密度で温度だけで決まり，記号 ψ で，さらに温度は小文字の t で，圧力は単位面積当たりの力 f で書かれている。後半では熱放射系に対して上の議論と同じことが行われている。

⁹ $\Psi = (C_P - C_V)/\beta V$ である。 β は熱膨張率 $V^{-1}(\partial V/\partial T)_P$ 。