

なんの特徴もない熱力学入門

菊池誠

1 はじめに：熱のはたらき

私たちは熱に関わる多くの現象を日常のさまざまな場所で目にしたり利用したりしている。それではまず、そういった熱現象のいろいろを見てみよう。

熱によって発生させた水蒸気の力を利用して動く機械を蒸気機関とよぶ。熱を仕事に変換するしかけとしてはギリシア時代に作られたヘロンの自動ドアなど古代の例も知られているが、歴史を変えたといってもいいほど大きな影響を社会に与えたのは、産業革命の牽引力のひとつとなった蒸気機関の発明だった。“熱”の物理学もまた、蒸気機関をいかに効率よくしてゆくかという問題と密接に結びついて発展したのである。動力機械といえば今はガソリン・エンジンやモーターで動くものが主流だが、これら現代のエンジンもまた同じ熱の物理学で理解される。

では、今や私たちの生活に欠かせない電気はどうか。電気をおこすために、発電所ではタービンを回す。この点は発電方式が水力であれ火力であれ原子力であれ風力であれ同じである。太陽電池のように根本的に違う発電方式もあるが、それを除けば、違いはどうやってタービンを回すかにある。水力や風力は水や風が及ぼす力学的な力を使って直接タービンを回す。一方、火力や原子力では熱によって蒸気を発生させ、そこからタービンを回す力を得ている。つまり、タービンを回すという力学的な仕事を熱から得ているわけだ。

かつては夏祭の夜店で回り灯籠（走馬灯）というものをよくみかけた。蝋燭の熱で暖められた空気が上昇気流となり、それを受けて羽根が回転するという仕組みのおもちゃである。ここでも熱が力学的な力に変換されている。同じ上昇気流でも規模が大きくなれば気候にも影響を及ぼす。たとえば、太陽熱によって熱帯地方の海水面が暖められ、発生した上昇気流がコリオリ力によって渦を巻いてできるのが台風である。

ところで、外部から動力を与えなくても動き続けるエンジンがあれば、それこそ究極的に効率のよいエンジンと言えるだろう。そのような機械を永久機関と呼ぶ。しかし、外からまったくエネルギーを加えることなしに動く機械は明らかにエネルギー保存則に反するので実現不可能である。また、外からエネルギーを与える代わりにそれよりも大きなエネルギーを機械から取り出そうとしても、やはりエネルギー保存則がそれを禁止している。このようにエネルギーを無から生み出すような永久機関は第1種永久機関と呼ばれ、エネルギー保存則に反するので、どうがんばっても決して実現できない。では、いったんエネルギーを与えれば、それを消費することなく動き続ける装置は可能だろうか。そのような永久機関を第2種永久機関と呼ぶ。実は第2種永久機関はエネルギー保存則には反しないにもかかわらず、どのようにしても実現できないのである。つまり、そこにはエネルギー保存則とは別の法則が働いていることになる。これを熱力学第2法則という。エネルギー保存則は熱力学第1法則とも呼ばれ、このふたつの法則があるために、いかなる形であれ永久機関は実現できないのである。永久に動き続ける機械が存在しない以上、あらゆる機械は必ずなんらかの意味でのエネルギーの損失を伴う。こうして、熱力学の法則は現代の環境問題やエネルギー問題と深く関わってくる。

さて、熱が仕事を生み出すのと反対に、仕事が熱に変わる現象もある。身近な例としては摩擦熱があげられる。両手をこすり合わせると手の平が熱くなるのはおなじみだろう。自動車が急停車するときタイヤの焦げるにおいがするのは、タイヤと地面の間の摩擦で熱が生じるからだ。

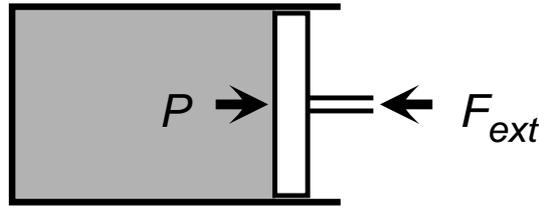


図 1: ピストンとシリンダー．ピストンには外力 F_{ext} とシリンダー内部の気体がおよぼす圧力 P がはたらく．なお，外部に大気が存在すればそれによる大気圧も F_{ext} に含まれる．

このように力学的仕事が熱に変わる現象を近代科学の目で初めて確かめたのは，アメリカ人のランフォード伯 (Count Rumford, 1753–1814) だと言われている．大砲の砲身を作るために鉄の棒をくりぬくと，大量の熱が発生する．ランフォードはそれを目の当たりにして，実際にその熱で水を沸騰させる実験を行なった．

また，熱には物質を変化させる働きがある．身近な例としては水が思い浮かぶ．水を 0 以下に冷やせば氷ができるし，加熱すれば 100 で沸騰して水蒸気になる．また逆に氷を暖めても水蒸気を冷やしても，元の水に戻すことができる．水も氷も水蒸気も同じ H_2O という分子がたくさん集まったものなのに，これらは明らかに違った性質を持っている．このように同じ物質の異なる状態のことを相と呼ぶ．水蒸気，水，氷はそれぞれ H_2O の気相，液相，固相である．また，ドライアイスは二酸化炭素を凍らせてできた固体だが，こちらはドライといわれるだけあって，加熱すると液体にならずに直接気体に変化する．液体から気体に変化する現象が気化とよばれるのに対して，こちらの現象は昇華とよばれる．

2 圧力と仕事

熱から仕事を取り出すための装置として，一番基本的なものがピストンとシリンダーの組合わせである．ニューコメンやワットの蒸気機関から現代のガソリン・エンジンにいたるまで，熱機関にはピストンとシリンダーという構造が共通に使われている．

以下では簡単のために，ピストンとシリンダーのあいだに摩擦ははたらかず，たがいに滑らかに動くものと考えておく．シリンダーの中が真空なら，内部からはなんの力もはたらかないはずだから，ピストンに外からの力を加えれば端まで押し込まれてしまう．一方，シリンダーに気体や液体がはいっているときにピストンを押しこもうとすれば，それに応じて内部から押し返す力がはたらく．ピストンを外部から力 F_{ext} で押した状態でピストンが静止しているなら，作用・反作用の法則によって， F_{ext} とつりあうだけの力がピストン内部からはたらいっているはずである．

では，気体が及ぼす力とはなんだろうか．現代人である私たちはすでに分子の存在を知っているのだから，その観点で考えよう．たとえば，私たちの回りの空気を構成しているのは，ほとんどが窒素分子 (N_2) と酸素分子 (O_2) である．もし，分子が平均として特定の方向に動いていれば私たちはそれを “風” と感じるだろうから，今の場合，シリンダー内の気体分子はさまざまな方向へまんべんなく飛び回っていると思ってよい．分子がピストンにぶつかって跳ね返ると，ピストンはその運動量の差に相当する力積を受ける．分子の数は膨大なので，ピストンには絶え間なく分子がぶつかり，常に一定の力を受けるとみなしてよいだろう．これがピストンを押し返す力の正体である．気体分子は均一に分布していると考えてよいから，ピストンのどの場所をとっても，同じ面積

であればはたらく力の大きさは同じはずだ．そこで，力を単位面積あたりで考えるのが便利である．単位面積あたりにはたらく力を圧力とよび，記号 P で表す．ピストンが気体から受ける外向きの力 F は，シリンダーの底面積を S とすれば

$$F = PS \quad (1)$$

である (図 1 参照) ．

さて，つりあいの状態からほんのわずかだけ外力を強めればピストンがゆっくりと動くはずである．ピストンを一定の外力 F_{ext} でわずかな距離 Δx だけ押し込んだとすれば，その間に外力が行なった力学的仕事 ΔW_{ext} は

$$\Delta W_{ext} = F_{ext} \Delta x \quad (2)$$

である．これだけの仕事は気体に対してなされたことになる．ピストンをゆっくり動かすかぎり，外力 F_{ext} はシリンダー内の気体がピストンに及ぼす力 PS とほとんど等しい大きさだから

$$\Delta W_{ext} = PS \Delta x \quad (3)$$

となる．ところが $S \Delta x$ は実はシリンダー内にある気体の体積 V の減少分にほかならない．そこで，体積の増加を ΔV と書けば， $S \Delta x = -\Delta V$ なので，

$$\Delta W_{ext} = -P \Delta V \quad (4)$$

と表わすことができる．気体は ΔW_{ext} と同じだけの仕事を外力から受けているので，気体が受けた仕事を ΔW とすれば，結局これは

$$\Delta W = -P \Delta V \quad (5)$$

となる．当たり前書き換えに過ぎないと思うかもしれないが， P と V はそれぞれシリンダー内の気体の圧力と体積であるから，両辺とも気体に関する量だけで書かれていて，外界に関する量が含まれていないことに注意しよう．つまり，外界がなんでもあれ，気体が外界から受ける仕事はこの式で表されるのである．右辺のマイナス符号は，気体の体積が増加するときにはむしろ気体が外界に対して仕事をする，という事実を表している．

圧力調整弁などを用いてシリンダー内の圧力を常に一定に保つ場合，体積変化 $V_1 \rightarrow V_2$ にともなってシリンダー内の気体が受ける仕事は

$$W = -P(V_2 - V_1) \quad (6)$$

と簡単に書ける．このような圧力一定の条件下での変化は定圧過程とよばれる．

定圧過程ではない一般の過程では，ピストンを押し込むにつれてシリンダー内部の圧力も変化するので，いつまでも一定の力で押しつづけられるわけではない．そのような場合は，圧力が一定とみなせる程度の十分に小さい体積変化を積み重ねて，望みの体積まで変化させると考えればよい． $V_2 - V_1$ を N 個の微小区間に等分し，各区間では圧力が変化しないものとみなす． i 番目の区間で気体が受けた仕事を ΔW_i とすれば， V_1 から V_2 までの全過程で受ける全仕事 W は

$$W = \sum_{i=1}^N \Delta W_i = \sum_{i=1}^N -P_i \Delta V \quad (7)$$

となる．ただし， $\Delta V = (V_2 - V_1)/N$ ，また P_i は区間 i での気体の圧力である．ところが，ここで微小区間の幅 ΔV を無限に小さくしてゆけば，右辺は積分の定義式そのものになる．つまり，全仕事は体積に関する積分によって

$$W = - \lim_{\Delta V \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^N P_i \Delta V = - \int_{V_1}^{V_2} P(V) dV \quad (8)$$

と表されることがわかる。

上で述べたように、気体分子の運動は平均的にはどの方向についても同じであると仮定すれば、一定時間内に壁の単位面積あたりに衝突する分子の数や平均の力は方向によらないと考えてよい。したがって、圧力はどの方向についても同じである。

ところで、私たちの回りは空気で充ちており、からだの表面は空気中の酸素分子や窒素分子が絶えずぶつかることによって力を受けている。このように大気から受ける圧力のことを大気圧あるいは単に気圧とよぶ。私たちのからだは受ける大気圧もちろん全方向同じ大きさである。ただし、大気圧の大きさそのものが場所によらずどこでも同じなのかといえば、そういうわけではない。山に登れば気圧が低くなるように、大気圧の大きさは高度によって変化する。各地点で大気圧の大きさは等方的、すなわち方向によらないのである。空気分子は地球がおよぼす万有引力によって地表付近に捉えられているのであるから、実は大気圧の由来は地球の引力であり、大気圧とはその地点より上にある空気全体がおよぼす圧力にほかならない。

圧力は単位面積あたりの力であるから単位は $[N/m^2]$ であるが、この単位を $[Pa \text{ パスカル}]$ とよぶ。気象情報では気圧を $[hPa \text{ ヘクトパスカル}]$ で表すことが多い。1 hPa は 100 Pa である。また、大気圧を表す慣習的な単位としては $[気圧]$ (あるいは $[atm]$) も使われる。地表での標準的な大気圧が 1 atm である。

大気圧を利用した道具としては電気掃除機がある。掃除機はほこりを吸い込んで見えるように見えるが、厳密に言うならそうではない。掃除機内部の気圧が外気圧より低くなると、その差の分だけ掃除機内へ向かって "押す" 力が生じ、ほこりを掃除機内に押し込んでいるわけだ。仮に掃除機内部を完全な真空にしたとしても、真空が吸引力を持つわけではない。あくまでも気体分子が "押す" 力だけが働くのである。

例題 1 図 2 のように一方の口を閉じた管に水銀を満たして、やはり水銀を満たした容器に逆向きに立てる。1 atm の大気圧のもとでは、水銀柱の高さは 0.76 m となることが知られている。水銀の密度を $1.4 \times 10^4 \text{ kg/m}^3$ として、1 atm を $[Pa]$ で表せ。

解 これはトリチェリ(E. Torricelli, 1608–47) が行なった有名な実験である。水銀表面のうち、管が立てられていない部分には 1 atm の大気圧が働いている。一方、管が立てられている部分は管内の水銀の重量がかかっており、この両者による圧力が等しくなくてはならない。容器底面にかかる圧力が一樣になるはず、と考えれば理解しやすいだろう。0.76 m の水銀柱が単位面積あたりに及ぼす力は

$$0.76 [m] \times 1.4 \times 10^4 [kg/m^3] \times 9.8 [m/s^2] = 1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$$

であるから、これが 1 atm に等しい。トリチェリはこの実験によって、気圧を発見したのである。

ただし、現在は逆に、水銀の密度が 13595 kg/m^3 、重力加速度が 9.80665 m/s^2 の条件下で水銀柱の高さが 0.76 m になるときの気圧を 1 atm と定義している。これを $[Pa]$ で表せば

$$0.76 [m] \times 1.3595 \times 10^4 [kg/m^3] \times 9.80665 [m/s^2] = 1.0132 \times 10^5 \text{ Pa}$$

である。

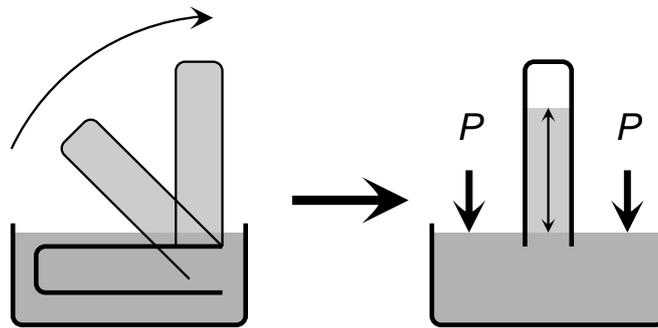


図 2: トリチェリの実験．一方の口を閉じた管を水銀を満たした容器に沈め，そのまま逆さまに立てる (左図) と，容器内の水銀は大気圧 P とつりあう高さまで下がる (右図)．容器の水銀表面よりも上にある水銀の高さ (矢印で示されている部分) が 0.76m である．水銀が下ると管内には真空部分が生じる．厳密にはこの部分には水銀の蒸気が満ちているのだが，希薄なので真空とみなしてかまわない．

例題 2 真空ポンプで水を汲み上げられる高さの限界を求めよ．

解 真空ポンプは水を吸い上げるものだと思われがちだが，よく考えてみると，水を上に引っ張る方法はない．管の一端を水面につけて反対側の端を真空にすると，水面を押し大気圧によって水が押し上げられるのである．したがって，真空ポンプで水を汲み上げられる高さは大気圧の大きさで制限される．

例題 1 の水銀の代わりに水を考えればよい．水の密度はおおよそ 1000 kg/m^3 だから

$$\frac{1 \times 10^5 [\text{Pa}]}{1000 [\text{kg/m}^3] \times 9.8 [\text{m/s}^2]} = 10.2\text{ m}$$

となる．つまり，約 10 m が限度であることがわかる．実は，例題 1 のトリチェリの実験はもともと，真空ポンプでは水を 10 m 程度までしか汲み上げられない理由を調べるためのものだった．では，水を 10 m 以上の高さまで汲み上げるにはどうしたらよいのだろうか．大気圧より強い圧力を水面にかけて，下から押し上げればよいのである．

3 温度

次に温度の概念をはっきりさせておこう．体温が高いことを “熱がある” と表現するように，日常は温度と熱というふたつの言葉をあまり厳密に区別せずに使っている．しかし，物理学ではこのふたつはまったく違う概念なので，きちんと使いわけなくてはならない．

私たちは温度計という便利な道具を日頃なんの気なしに使っている．しかし，温度計の発明は歴史上画期的なできごとだった．仮に温度計によって温度を数値で表せないとしたら，熱さや冷たさをどうやって人に伝えたらいいだろうか．同じ温度の風呂でも，夏場と冬場では感じかたがまったく違うことから明らかかなように，熱い・冷たいは相対的な概念である．そのような相対的なものを人に伝えるのは難しい．大阪に住む人々なら寒いと感じる程度の気温でも，北海道に住む人々にとっては暖かいくらいかもしれない．その点，温度は数値で表される．セッシ 20 度といえば，どこに住む人にとっても同じ温度を意味する．

さて、私たちが日常使う温度の単位は [°C] (Celsius, 摂氏, セッシ) である。これはおおざっぱには、1 atm の元での氷の融点を 0 °C, 水の沸騰点を 100 °C とし、その間を等分したものである。ただし、現在の正確な定義はかなり複雑で、17 の温度定点が定められている。しかし、物理学ではセッシではなく絶対温度とよばれるものを用いるのが普通である。絶対温度の単位は [K ケルビン] で、絶対温度 T と摂氏温度 t の関係は

$$t = T - 273.15 \quad (9)$$

と定義されている。つまり、摂氏温度と絶対温度は温度の間隔が同じになるように設定されており、ふたつの温度の差だけを問題にするときはどちらでも同じ値である。 $T = 0$ は絶対零度ともよばれ、これが温度の下限となっている。温度に下限が存在する理由は後に述べる熱力学第二法則によって説明されるが、本書では省略する。以下では、特にことわらない限り、温度として絶対温度を用いる。

例題 3 現在の室温を絶対温度で表せ。

解 室温が 25 °C なら、絶対温度では

$$25 + 273.15 = 298.15 \text{ K}$$

つまり、室温とはおおむね 300 K のことだと思っておけばよい。

4 熱平衡と温度

では、なぜ温度計で温度を計ることができるのだろうか。広くつかわれているアルコール温度計や水銀体温計は、液体の熱膨張という性質を利用している。これは、一定質量の液体の体積が、温度が高くなるにつれて増えるという性質である。温度に対する物体の体積変化をはかり、それを単位体積当たりの量として表したものは体膨張率と呼ばれる。温度 T が微少量 ΔT だけ変化するとき、体積 V もまた微少量 ΔV だけ変化するとすれば、その間の平均変化率は

$$\frac{(V + \Delta V) - V}{(T + \Delta T) - T} = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (10)$$

しかし、この体膨張率自体も温度によって変化するものなので、温度区間での平均値ではなく“ある温度での体膨張率”を定義したい。そのためには、力学で速度を定義したときと同様に、 $\Delta T \rightarrow 0$ の極限をとればいだろう。すると、上の比は微分の定義式そのものになるので

$$k = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{1}{V} \frac{\Delta V}{\Delta T} = \frac{1}{V} \frac{dV}{dT} \quad (11)$$

と表せる。体膨張率は物質固有の性質である。表にいくつかの液体の 20 °C での体膨張率を挙げておく。

しかし、厳密には体膨張率は温度だけではなく圧力によっても変化するので、正しくは上の微分には“一定圧力のもとで”という条件が必要である。このような場合には単純な微分ではなく、偏微分を使わなくてはならない。 P を一定に保つという条件下での偏微分の定義は

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{V(T + \Delta T, P) - V(T, P)}{\Delta T} \quad (12)$$

物質	体膨張率 ($\times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$)
エチルアルコール	1.08
エチレングリコール	0.64
メチルアルコール	1.19
水	0.21
水銀	0.181

表 1: 液体の 20 での体膨張率 (理科年表より)

で与えられる．ここで $V(T,P)$ と書いたのは，一定質量の気体や液体の体積は温度と圧力の両方に依存するからである．左辺が偏微分の記号であり，右下の添字 P によって微分の際に P を一定に保つことを宣言している．これを用いて，体膨張率は

$$k = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (13)$$

と定義される．

ところで，上の表に書かれた "温度" とは何の温度だろうか．水銀で温度計を作ったとすれば，これは温度を計りたい物体の温度だろうか，それとも水銀そのものの温度だろうか．水銀そのものの温度だとしたら，それで本当に物体の温度をきちんと計れるのだろうか．実はどちらでもいいのである．正確には，温度計に表示されている温度は温度計内部の液体自体の温度である．しかし，温度計を物体に充分長い時間接触させておくと，最終的に温度計の温度は物体の温度と一致する．水銀体温計で体温を測定するのに数分程度の時間がかかるのは，水銀の温度が即座には体温と一致しないからである．

一般に，外界の条件を一定に保ってその中に気体や液体を充分に長い時間放置すれば，気体や液体はやがてそれ以上変化しない状態に落ち着く．温度計の例では物体が温度計に対して外界の役を果たしている．身近な例としてはほかに冷蔵庫などが思い浮かぶだろう．このように，外界を変化させない限りそれ以上変化しなくなった状態のことを熱平衡状態と呼ぶ．特別な場合として、外界の影響を完全に遮断した容器を考えることもできる．そのような容器に気体や液体をいれて長時間放置しても、やはりやがてはそれ以上変化しない状態に落ち着く．それもまた熱平衡状態である．熱平衡状態には一般に以下のような性質があることが、経験的に知られている

熱平衡状態の性質

1. 均一な状態である．
2. 少数の変数だけで状態が指定される．たとえば，一定質量の気体や液体の熱平衡状態は温度 T ，圧力 P ，体積 V の 3 つの変数で指定される．
3. どのような過程をたどって熱平衡状態に到達したかの履歴によらない．つまり， (T, P, V) の値が同じふたつの熱平衡状態は，どのようにしてその状態に到達したかに関らず，同じ状態である．

さらに，3 つの変数 (T, P, V) のうち，いずれか 2 つを指定すれば平衡状態は完全に決まることが知られている．つまり， (T, P, V) は独立な変数ではなく，そのあいだにはある関数 f が存在して

$$T = f(P, V) \quad (14)$$

という関係がなりたつ．このような関係式は状態方程式と呼ばれる．関数 f は実験で決められるべき関数であり，一般には物質ごとに異なる．たとえば，あとで出てくるように，希薄な気体の場合には状態方程式が，

$$PV = kT \quad (15)$$

と簡単な形になることが知られており，定数 k も実験で求められている．

これらはあくまでも熱平衡状態の性質であることを改めて強調しておこう．一般に，外界の条件を急激に変化させると熱平衡に達するまでに時間を要する．その間の非平衡状態は，一般に均一とは限らないし， (T, P, V) だけで状態を指定できるわけでもない．たとえば，温度計をいれても，場所によって違う温度を指すだろう．したがって，平衡状態は (V, T) か (P, T) か (P, V) を座標軸とする 2 次元図 (それぞれ $V-T$ 図， $P-T$ 図， $P-V$ 図，あるいはまとめて状態図とよぶ) 中の一点として表すことができるのに対して，非平衡状態はそのような図の上には表せないことに注意しよう．ただし，圧力は音速で伝わり，温度に比べると急速に均一化するので，圧力については事実上瞬時に平衡が成り立つとしてよい場合が多い．前節で断りなしに体積の積分を持ち出したのはこのためである．もちろん，考える系の規模が大きくなればこの限りではない．

2 つの容器に同一成分の気体がいっており，それぞれが熱平衡状態にあるとき，両者の温度と圧力が等しければ，2 つの気体は同じ熱平衡状態にある．このときには，2 つの容器をくっつけて，しきりを取り去っても，温度や圧力は変化しない．一方，体積や質量は両者の和になる．温度や圧力のように同じ熱平衡状態にある 2 つの系をくっつけても値が変わらない変数は示強変数と呼ばれる．一方，体積のように質量に比例して増える変数は示量変数と呼ばれる．もちろん，温度や圧力が変化すれば体積もそれともなって変化するのに対し，全質量は決して変化しないから，同じ示量変数といっても体積と質量の性質は本質的に異なる．外界と物体という組み合わせに限らず，2 つの物体を接触させておけば，やがてはそれぞれの状態に変化が起きないような状態に落ち着く．このとき，2 つの物体は互いに熱平衡にあるという．熱平衡にある系同士の関係をやはり経験的事実として述べたものが，次の熱力学第 0 法則である

熱力学第 0 法則:

系 A と系 B が互いに熱平衡にあり，また系 B と系 C が互いに熱平衡にあれば，系 A と系 C はやはり互いに熱平衡にある．

温度計の目盛りが同じであれば 2 つの系の温度は等しいことを保証するのがこの法則である．

5 仕事と内部エネルギー

摩擦による熱の発生を考えよう．たとえば自動車が急ブレーキをかけると，タイヤと地面との摩擦によって車は停止し，熱が発生する．このとき，車が持っていた運動エネルギーがそのまま熱に変わったと考えてもいいのだろうか．つまり，熱はエネルギーと同じものなのだろうか．もし熱とエネルギーが同じものであるなら，一定量の力学的エネルギーは常に一定量の熱に変わるはずである．これを精密な実験で確かめたのがジュール(J. P. Joule, 1818–89) だった．

図 3 はジュールの実験装置の模式図である．おもりが落下すると羽根車が回転して水をかきまぜ，羽根車と水との間の摩擦によって水は力学的な仕事を受ける．おもりがする仕事の量はおもりが停止するまでに失った位置エネルギーに等しいから，測定できる．ジュールはこの実験を行なって，一定量の力学的仕事は水の温度を決まった分だけ上昇させることを確かめた．

発生した熱の量を計る単位として [cal カロリー] がある．実はこの単位は定義も一通りではなく，SI 単位系では使用を推奨されていないのだが，日常の感覚で理解しやすいためによくお目にかか

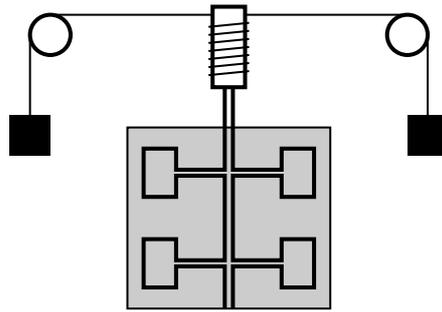


図 3: ジュールの実験の模式図．水を満たした容器に羽根車のついた軸が通っている．両側のおもりが落下するとひもが引かれて羽根車が回転する．

る．中でも，1 g の水を圧力 1 atm の条件下で温度 14.5 から 15.5 に上げるのに必要な熱量は 1 とする単位がよく用いられる．以下では [cal] といえば，この 15 カロリー（単位を $[\text{cal}_{15}]$ と書く）のこととしよう．これを用いると，現在知られている熱と仕事の換算率は

$$1 \text{ cal}_{15} = 4.1855 \text{ J} \quad (16)$$

である．この 4.1855 $[\text{J}/\text{cal}_{15}]$ を熱の仕事当量と呼ぶ．[cal] の定義によって熱の仕事当量の値は微妙に変わるのだが，いずれにせよ，ジュールの実験で測定されたのがこの熱の仕事当量だった．以後は熱もエネルギーと同じ単位 (J) ではかることにする．

同じことは力学的仕事ではなく，電気的な仕事によっても実現できるし，むしろそのほうが理解しやすいかもしれない．電気ヒーターで水をあたためるときにどれだけの電気的工作がなされたかは，その過程で流れた電圧と電流を測定すれば求められる．この実験もやはりジュールが行なったので，電流によって発生する熱はジュール熱と呼ばれる．

ジュールの羽根車の実験は金属製の容器を使って行われたらしく，熱が外へ逃げる効果も含めて計算されたようなのだが，容器全体を発泡スチロールなどの断熱材で囲って外部との熱の出入りを遮断してしまえば，結果の解析はより簡単になる．そのように，断熱材で囲まれた条件下で状態を変化させる過程を断熱過程とよぶ．ジュールの実験は結局，断熱過程での力学的仕事や電気的工作によって一定体積の液体の温度を任意の値まで上げられることを示している．その際，液体の持つエネルギーの増加分は外部から与えた仕事の総量に等しい．もちろん，この方法でできるのは温度を上げることだけであり，逆はできない．

一方，体積を変化させなければピストンを使えばよく，任意の体積になったところで充分長時間待てば，その体積での熱平衡状態が得られる．したがって，任意の 2 つの熱平衡状態（ここでは (V, T) で指定される）の間は，必ず断熱過程での仕事によって結ぶことができる．ただし，2 つの状態間の双方向の変化が自由に実現できるわけではなく，少なくともいずれか一方への変化は実現できる，ということである．

液体や気体などのマクロな物体が全体として保有するエネルギーを特に内部エネルギーとよぶ．以下では内部エネルギーの記号として U を用いることにする．ミクロに見れば液体や気体は多数の分子の集まりなのだから，内部エネルギーの実体は分子の力学的エネルギー，つまり個々の分子の持つ運動エネルギーと分子間のポテンシャルエネルギーの総和にほかならない．

さて，外部からの仕事 W によって，系の状態が熱平衡状態 $1(T_1, V_1)$ から熱平衡状態 $2(T_2, V_2)$ へ変化したとしよう．ほかに外部とのエネルギーのやりとりがなければ，エネルギー保存則より，

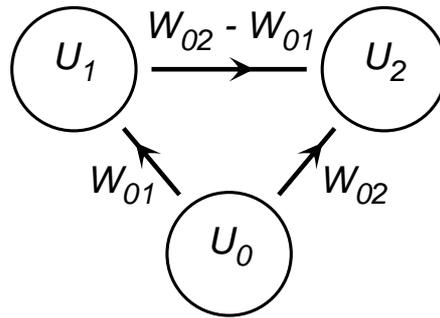


図 4: 状態 1, 2 の内部エネルギー U_1, U_2 は基準状態 (内部エネルギー U_0) とそれぞれの状態の間を断熱過程で結ぶことにより測定でき, $U_2 - U_1$ はその差として求められる. 各円は同じ 1 つの系の異なる状態を表す

内部エネルギー U_1, U_2 の差について

$$U_2 - U_1 = W \quad (17)$$

が成り立つ. 逆に, 2 つの平衡状態 1 と 2 があらかじめ与えられていたとすれば, 上で述べたようにそれらの状態間を結ぶ断熱過程を必ず設定できるので, その断熱過程を行なうのに必要な仕事を測定することにより, $U_2 - U_1$ が求められる. つまり, 熱平衡状態 1 (T_1, V_1) がなんらかの理由によって熱平衡状態 2 (T_2, V_2) に変化したのが観測されたとすると, この変化が途中でどのような過程をたどって起きたものだったにせよ, それらふたつの熱平衡状態間の内部エネルギー差は, その間を断熱過程で結ぶことにより改めて測定できるのである.

さて, 力学でポテンシャルエネルギーの原点を任意にとることができたのと同様, 熱力学でも内部エネルギーの差だけが意味をもつ. そこで, 適当な条件下での熱平衡状態を基準状態 0 と決め, 内部エネルギー U を常にその基準状態からの内部エネルギー差によって表すものと決めることにする. つまり, 基準状態の内部エネルギーを $U_0 = 0$ と決めることにより

$$U_1 = U_1 - U_0 = W_{01} \quad (18)$$

$$U_2 = U_2 - U_0 = W_{02} \quad (19)$$

となる. ここで W_{01}, W_{02} は, それぞれ基準状態から状態 1 と 2 を結ぶ断熱過程に必要な仕事を表す. このとき, 状態 1 と 2 の内部エネルギー差は

$$U_2 - U_1 = W_{02} - W_{01} \quad (20)$$

により求められる.

例題 4 15 で 1 kg の水がはいった容器に向かって 1 kg の物体を 10 m の高さから落としたとすると, 水の温度は何 K 上昇するか.

解 物体の位置エネルギーがすべて熱に変わったとすると,

$$\frac{1 [\text{kg}] \times 9.8 [\text{m/s}^2] \times 10 [\text{m}] \times 0.001 [\text{K/cal}]}{4.1855 [\text{J/cal}]} = 0.023\text{K}$$

と, 残念ながら人間が体感できるほど温度が上がるわけではない. 逆に 1 kg の水の温度を 1 K 上昇させるだけの熱を得るには, 1 kg の物体を約 400 m の高さから落とさなくてはならない. これは自分で計算して確かめてみよう.

例題5 0.1 kgの水に太さ0.2 mm長さ10 mのニクロム線(電気抵抗率 $\rho = 1.1 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$)を入れて、両端に1.5 Vの電池をつなぐ。水の温度が1 K上昇するのにどれだけの時間を要するか。

解 第5章で詳述されるが、ニクロム線の抵抗

$$R = \frac{1.1 \times 10^{-6} [\Omega\text{m}] \times 10 [\text{m}]}{0.0001 [\text{m}]^2 \pi} = 3.5 \Omega$$

ニクロム線の消費電力

$$P = \frac{1.5 [\text{V}]^2}{3.5 [\Omega]} = 0.64 \text{ J/s}$$

0.1 kgの水の温度を1 K上げるのに必要な仕事は約420 Jだから、必要な時間は

$$\frac{420 [\text{J}]}{0.64 [\text{J/s}]} = 660 \text{ s}$$

6 さまざまな過程

前節で断熱過程を紹介したので、その他の過程をここでまとめて紹介しておこう。これらは以後の節で頻繁に使われることになる。

最初の区別は、変化が平衡状態を保ちつつ行われるかどうかである

準静的過程 常に平衡状態を保ちながら変化させる。実際にこれを行なおうとするなら、条件を無限小だけ変えては平衡になるまで待つ、という操作を繰り返さなくてはならないから、厳密な意味での準静的過程は現実にはありえない仮想的な過程である。一方、現実の過程であっても、十分にゆっくり行なわれるなら、近似的に準静的過程とみなせる。状態図上の任意の点は1つの平衡状態を表すから、状態図上に引いた任意の曲線は準静的過程を表す。 T, V, P を無限小だけ変化させる過程は(変化に対して、充分長い時間待つことができるのだから)常に準静的であり、逆に、有限の準静的過程は無限小変化を積み重ねることで得られる。

急変過程 外部条件を急変させると、一般にはいったん非平衡状態になり、充分長い時間が経過した後熱平衡状態に達する。この場合、過程の始点と終点は熱平衡なので状態図上の点で表せるが、その途中は非平衡であるから状態図上の曲線として表すことはできない。

どちらもそれぞれに極端な過程であり、現実世界で見られるさまざまな変化はこの2つの中間にある。

もう1つ重要な区別は、過程の結果をもとに戻せるかどうかである。

可逆過程 過程の終状態から、なんらかの過程(行きとは別の過程でよい)によって始状態に完全に戻せるものをいう。ただし、物体が環境と接触している場合には、環境まで含めて完全に始状態に戻せなくてはならない。準静的過程は過程を逆にたどれば完全に元に戻せるので、可逆過程の特別な場合である。

不可逆過程 どのような過程をたどっても、終状態を始状態に戻せないような過程をいう。物体の状態だけを元に戻す適当な過程は設定できても、環境に影響を残さないようにはできない場合が多い。

また、どのような条件を一定として変化させるかによる区別も重要である。

断熱過程 物体を断熱材で囲って、外部と熱の出入りがないようにして行なう過程。

等温過程 温度一定の環境の中で、環境と熱のやりとりをしつつ行われる過程。現実の過程としては物体を冷蔵庫にいれたり多量の湯につけたりして行なうものを念頭におけばよいだろう。このような温度一定の環境のことを熱源あるいは熱浴と呼ぶ。過程が準静的であれば、物体の温度は常に熱源の温度と一致する。一方、急変過程の場合、最終的な平衡状態の温度は熱源の温度と一致するが、過程の途中では一般に物体の温度自体が定義されないため、もちろん熱源と一致するとは限らない。なお、熱源は物体に比べて十分に大きく、物体と熱のやりとりをしても熱源の温度は変化しないものとするのが慣例である。したがって、熱源にとってはすべての過程は準静的である。

定積過程 物体の体積を一定に保って行われる過程。物体が固い容器を満たしている場合がこれにあたる。

定圧過程 一定圧力の環境下で、体積の変わりうる容器 (典型的にはピストンのついたシリンダー) 中の物体がたどる過程。等温過程と同様、急変過程の場合には必ずしも物体の圧力が環境の圧力と常に一致するとは言えないのだが、前に述べたように圧力平衡は急速に成立するので、物体と環境の圧力は常に一致するとみなしても差し支えない場合が多い。

7 熱量と熱力学第 1 法則

今度は断熱過程とは限らない任意の過程を考えよう。この過程によって熱平衡状態 $1(T_1, V_1)$ が熱平衡状態 $2(T_2, V_2)$ に変化し、過程全体で系が受けた力学的仕事 W は測定してあるものとする。断熱過程でない限り、問題とする過程の間に外部から受けた仕事と過程前後での内部エネルギー差は一致せず

$$U_2 - U_1 \neq W \quad (21)$$

である。一方、エネルギー保存則はこの場合も成り立っていないから、その差を補う分のエネルギーが力学的仕事以外に出入りしたことになる。それを熱または熱量と呼ぶ。これが熱力学でいう熱の定義である。系にはいつか来た熱量を Q とすると、エネルギー保存則は

$$U_2 - U_1 = W + Q \quad (22)$$

であることを主張している。ここで、 W や Q はどちらも系のエネルギーを増やす方向を正符号と決めた。もちろん $W < 0$ や $Q < 0$ の状況も考えてよく、それぞれ、系が外部に力学的仕事をした場合と系の外に熱が流出した場合に対応する。このように熱の出入りまで考慮したエネルギー保存則が熱力学第一法則である。

熱力学第 1 法則:

系の内部エネルギー変化は、その間に系が受けた仕事と系に流入した熱量の総和に等しい。

さて、内部エネルギー U_1 と U_2 はそれぞれの状態の (P, T, V) だけで決まる。一方、これまでの話で明らかのように、系に与えられる仕事 W や熱量 Q はふたつの状態の間をどのような過程をたどって変化させたかによって異なる。全内部エネルギー変化 $W + Q$ が経過によらず等しいのであって、そのうちどれだけが仕事 W として与えられたもので、どれだけが熱量 Q として与えられ

たものかは、実際に行なう過程の詳細を知らなければわからない。仕事と熱量はエネルギー移動の2つの形態なのである。内部エネルギーのように平衡状態を指定するだけで値が確定するような量を状態量とよぶ。当然、温度 T 、圧力 P 、体積 V も (状態を指定する量なのだから) 状態量である。それに対して、仕事や熱量は変化の道すじによって変わるので、状態量ではない。

8 準静的過程と内部エネルギー

(T, V) で指定される熱平衡状態から、体積 V を一定に保ったまま、温度を準静的に微小量 ΔT だけ変化させるとしよう。このとき、内部エネルギー U の変化は

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \Delta T + (\Delta T \text{ の } 2 \text{ 次以上の項}) \quad (23)$$

である。

さらにその状態から温度を一定に保って、体積を準静的に微小量 ΔV だけ変化させると、元の状態からの内部エネルギー変化 ΔU は

$$\Delta U = \left(\frac{\partial U(T, V)}{\partial T}\right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial U(T + \Delta T, V)}{\partial V}\right)_{T + \Delta T} \Delta V + (\Delta T, \Delta V \text{ の } 2 \text{ 次以上の項}) \quad (24)$$

$$= \left(\frac{\partial U(T, V)}{\partial T}\right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial U(T, V)}{\partial V}\right)_T \Delta V + (\Delta T, \Delta V \text{ の } 2 \text{ 次以上の項}) \quad (25)$$

となる。変化の順序を逆にして、体積・温度の順に変化させても結果が変わらないことは簡単に確かめられる。

さて、ここで無限小変化の極限を考えたい。 $\Delta T \rightarrow 0$ や $\Delta V \rightarrow 0$ の極限では左辺もそれらに比例して $\Delta U \rightarrow 0$ に近づくので、意味のある極限としてはそれぞれ1次の項を残せばよい。 ΔT や ΔV について2次以上の項はそれらより速く0に近づくから、この極限で無視できる。そこで、無限小の極限をとった量をそれぞれ dT , dV , dU と表記すれば、微分形として

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad (26)$$

が得られる。ただし、 $U(T, V)$ を単に U と書いた。

これは普通の意味での微分の分子分母を両辺に割り振っただけなのだが、こういう表記に初めて会おうとおそらく戸惑いを感じるだろう。数学的にうるさいことを言わないなら

$$dT \equiv \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \Delta T \quad (27)$$

の略記にすぎないのだと思っておいてもよい。ただし、どうしても極限をとらなくてはならない場合だけ、よく考えながら極限をとることにしよう。たいていの場合は、"非常に小さいが0ではない量"のことだと思っておいて問題は生じないだろう。

一般の準静的過程は無限小変化の積み重ねで作られる。 T_1 と T_2 の温度差は、この区間を N 等分して形式的に

$$\lim_{\Delta T \rightarrow 0} \sum_{i=1}^N \Delta T = \int_{T_1}^{T_2} dT = T_2 - T_1 \quad (28)$$

と書けるから、和を計算した後に極限操作を行なうことにだけ注意すれば、上で導入した dT を使って普通の意味で積分できると思っかまわない。

熱平衡状態 $1(T_1, V_1)$ から熱平衡状態 $2(T_2, V_2)$ へ変化したときの内部エネルギー差は、このふたつの状態のあいだで式 (26) の両辺を積分すればよく、形式的には

$$\int_{U_1}^{U_2} dU = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (29)$$

と書ける。

同様に、状態を (T, P) や (P, V) で指定するときの内部エネルギーの微分形はそれぞれ

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T dP \quad (30)$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_V dP + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_P dV \quad (31)$$

で与えられる。

準静的な変化だけを考えるのであれば、熱力学第 1 法則も微分形で書くことができ

$$dU = d'W + d'Q \quad (32)$$

を考えればよい。ここで、 d' という記号を使ったのは、これらが道すじのとりかたによって値が異なる量の微分であることを強調するための慣例である。有限の変化はこれを過程に沿って積分すればよいのだから

$$U_2 - U_1 = \int_{U_1}^{U_2} dU = \int_{\text{過程}} d'W + \int_{\text{過程}} d'Q \quad (33)$$

と書ける。右辺のふたつの積分はどのような過程をたどったかによって値が変わるので、積分の始点と終点を指定しただけでは値が決まらない。

9 熱容量

今度は、外部から仕事を与えずに熱量 Q だけを与えて物体の温度 T を変化させる場合を考える。物体の種類が違えば、同じ熱量を与えても温度変化の大きさは異なる。微小熱量 ΔQ によって温度 T が微小量 ΔT だけ変化するとき、その比率を熱容量とよぶ。式で表わせば

$$\lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T} \quad (34)$$

である。熱容量はどのような外部条件であるかによって値が違い、体積一定の場合を定積熱容量 C_V 、圧力一定の場合を定圧熱容量 C_P と呼ぶ。

熱容量は物質の量によって変化するので、物質の特性を表現するには単位質量あたりで考えたほうがよい。物質の質量 1g あたりの熱容量を比熱と呼ぶ。また、質量よりも分子数を使うほうが便利なことも多い。といっても、日常的なスケールで現れる気体や液体の分子数は膨大なので、普通は分子数そのものではなく、それに比例する mol(モル) という単位を使う。1mol 中に含まれる分子数 N_A をアボガドロ数とよぶ。 N_A は ^{12}C 分子 0.012kg 中に含まれる分子数として定義されており、約 6.02×10^{23} 個である。1mol あたりの熱容量をモル比熱とよぶ。比熱やモル比熱の値も体膨張率と同様に物質固有の性質である。

表にいくつかの物質の 1 atm, 298.15 K(25)での定圧モル比熱を挙げておく。

物質	定圧モル比熱 (J/K·mol)
エチルアルコール	111.4
メチルアルコール	81.6
水銀	27.98
鉄 (固体)	25.23

表 2: 298.15 K での定圧モル比熱 (理科年表より)

ところで，一定体積の条件下で準静的に温度を変化させれば，それがそのまま内部エネルギーの変化になるから，実は

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (35)$$

であることがわかる．一方，一定圧力のもとで準静的に外部から熱量を加える場合には，物体が膨張するので，熱量の一部は膨張にともなって外部に行われる仕事に使われてしまう．したがって，同じだけ温度を上げるためには圧力一定条件のほうが大きな熱量が必要になるのが普通である．すなわち普通は $C_P > C_V$ である．

例題 6 水の定圧モル比熱を求めよ．

解 1 cal_{15} の定義から，288.15 K (15 °C)，1 atm のもとでの定圧比熱は $1 \text{ cal}_{15}/\text{K}$ とほとんど等しい．これを [J] で表すには熱の仕事当量を使えばよく，4.1855 J/K·g である．水の質量は 1 mol あたり約 18 g だから，定圧モル比熱は

$$4.1855 [\text{J}/\text{K} \cdot \text{g}] \times 18 [\text{g}/\text{mol}] = 75.34 \text{ J}/\text{K} \cdot \text{mol}$$

10 理想気体

10.1 理想気体の状態方程式

具体的にいろいろな計算をするには状態方程式が必要である．前に述べたように，これは実験によって決めるべきものである．特に，希薄な (密度の低い) 気体については以下の形の状態方程式が広い温度範囲で成り立つことが知られている．

$$PV = nRT \quad (36)$$

ここで， n は気体分子の mol 数である． R は気体定数と呼ばれ，実験によって $8.3145 \text{ J}/\text{mol} \cdot \text{K}$ と求められている．この状態方程式が常に (希薄かどうかや温度に関らず) 成り立つとした仮想的な気体を理想気体とよび，思考実験のためのモデルとしてよく使われる．当然，希薄な気体については理想気体がよい近似になっている．

実は，状態方程式からは内部エネルギーの性質が決まらないので，具体的な系について熱力学の問題を考えるためには，状態方程式を決めただけでは不十分である．そこで，内部エネルギー U の定義も与えてしまうのが普通である．希薄気体の内部エネルギーは体積に依存せず，また定積モル比熱 c_v は一定であることが実験によって知られているので，理想気体の内部エネルギーとしては，その条件を満たすもっとも簡単な形である

$$U = nc_v T \quad (37)$$

を採用する．エネルギー原点はどこにとってもいいので， $T = 0$ で $U = 0$ となるように決めてある．もちろん，内部エネルギーが体積にまったく依存しないのは理想気体の特徴であって，他の物質では一般に体積にも依存する．

希薄な気体の定積モル比熱 c_v の値は気体の種類によって異なり，

$$c_v = \begin{cases} \frac{3}{2}R & (\text{単原子分子からなる気体}) \\ \frac{5}{2}R & (\text{2原子分子からなる気体}) \end{cases} \quad (38)$$

であることが知られている．一方，理想気体の定圧比熱 c_p は内部エネルギーと状態方程式とを用いて求めることができ

$$c_p = c_v + R \quad (39)$$

である．導出は章末の練習問題にゆずろう．

例題7 床面積 10 m^2 (ほぼ六畳に相当する) で高さ 2.5 m の部屋の室温を 1 上げるのに必要な熱量を求めよ．また，消費電力 1 kW の電気ヒーターでこれを実現するには，どれほどの時間がかかるか．

解 室内に含まれる気体全体の熱容量を求めればよい．空気の組成はその大部分が窒素 (N_2) と酸素 (O_2) で，分子数の比は約 $4:1$ である．どちらも2原子分子であるから，理想気体とみなすと定積モル比熱 c_v は $\frac{5R}{2}$ ．部屋全体の熱容量 C は室内の分子の総モル数に c_v を掛けて得られる．理想気体の状態方程式により

$$C = nc_v = \frac{PV}{RT} \times \frac{5}{2}R = \frac{5PV}{2T}$$

温度 300 K ，気圧 1 atm とすれば，

$$C = \frac{5 \times 101300 \text{ [N/s}^2] \times 10 \text{ [m}^2] \times 2.5 \text{ [m]}}{2 \times 300 \text{ [K]}} = 2.1 \times 10^4 \text{ J/K}$$

したがって，必要な熱量は $2.1 \times 10^4 \text{ J}$ である． 1 kW の電気ヒーターが発生するジュール熱は毎秒 1000 J なので，約 21 秒で室温が 1 上昇する．ただし，この計算では室内の空気だけを考えている．現実には空気中の水蒸気や壁・天井・床などの熱容量，あるいは空気の対流の効果なども考慮する必要がある．

10.2 断熱線の方程式

1 mol の理想気体の体積を断熱条件のもとで準静的に変化させるときの温度変化を求めよう．断熱過程であるから，体積変化にともなう仕事の分だけ内部エネルギーが変化する．したがって微小体積変化 ΔV を考えると，それによる内部エネルギー変化は

$$\Delta U = -P\Delta V \quad (40)$$

である．理想気体では内部エネルギーと温度は比例しているのので，これを温度変化 ΔT で書き直し，さらに 1 mol の理想気体の状態方程式を使うと

$$c_v \Delta T = -P\Delta V = -\frac{RT}{V} \Delta V \quad (41)$$

これを整理して，微分形を作れば

$$\frac{c_v}{R} \frac{1}{T} dT = -\frac{1}{V} dV \quad (42)$$

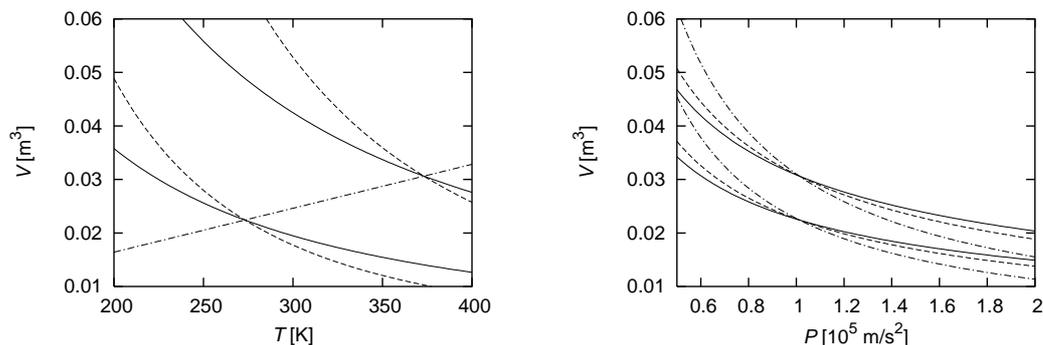


図 5: 理想気体の断熱線 . 1 atm のときに 273.15 K を通るものと 373.15 K を通るもののふたつを T - V 図と P - V 図上にプロットした . 実線は単原子分子気体 , 破線は二原子分子気体の場合である . T - V 図の一点鎖線は 1 atm の等圧線 (圧力一定状態を結んだもの) . P - V 図の一点鎖線は 273.15 K と 373.15 K の等温線を表す .

となる . 有限の準静的過程での変化はこれを過程に沿って積分すれば求められる . 過程に沿ってとは言っても , 左辺には温度だけが , また右辺には体積だけが現れており , どちらも状態量であるから , 実際には積分の値は経路によらず始点と終点だけで決まる . 過程の始点を (T_1, V_1) , 終点を (T_2, V_2) とすると

$$\frac{c_v}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T} dT = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV \quad (43)$$

となる . ここで , 不定積分公式

$$\int \frac{1}{x} dx = \log x + \text{積分定数} \quad (44)$$

を使えば上の式は

$$T_1 V_1^{R/c_v} = T_2 V_2^{R/c_v} \quad (45)$$

となることがわかる . つまり , 準静的断熱過程に沿っては

$$TV^{\gamma-1} = \text{一定} \quad (46)$$

が成り立つ . ただし $\gamma = c_p/c_v$ は比熱比とよばれ ,

$$\gamma = \begin{cases} \frac{5}{3} & (\text{単原子分子からなる気体}) \\ \frac{7}{5} & (\text{2 原子分子からなる気体}) \end{cases} \quad (47)$$

である .

断熱線の方程式を変形すれば , 断熱過程にともなう温度変化として

$$T_2 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \quad (48)$$

が得られる . つまり , 準静的断熱膨張 ($V_2 > V_1$) にともなう気体の温度が下がり , 圧縮 ($V_2 < V_1$) にともなう温度が上がる .

状態方程式を使えば , 断熱線の方程式を他の変数で表すこともできて ,

$$TP^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \text{一定} \quad (49)$$

$$PV^\gamma = \text{一定} \quad (50)$$

が得られるこれらを理想気体の断熱線の方程式とよぶ。

等温変化の場合は，状態方程式より

$$PV = \text{一定} \quad (51)$$

であり，こちらは等温線の方程式とよばれる．図 5 に理想気体の断熱線と等温線および等圧線 ($V/T = \text{一定}$) を示した．

例題 8 太陽光のうち，大気を直接暖めることのできる波長の成分は高空で大気に吸収されてしまい，地表付近へ届かない．そのため地表付近での大気温は，まず太陽光によって地表が暖められ，その地表からの熱によって大気が暖められるというメカニズムで決まっている．地表で暖められた大気は膨張して上昇する．大気は熱の不良伝導体なので，この膨張は準静的断熱膨張とみなすことができる．山に登ると上に行くほど (太陽には近づくにもかかわらず) 気温が下がるのはこのためである．大気を理想気体とみなして，気温の降下率を求めよ．

解 大気中の分子 1 mol あたりの質量を M [kg] とする．大気中に単位面積の気柱を想定し，高度 z [m] の位置から垂直上方に微小幅 Δz [m] の領域を切り出すと，その範囲に含まれる気体の全質量は

$$\frac{M}{v(z)} \Delta z$$

である．ただし， $v(z)$ [m^3] は高度 z で 1 mol の大気が占める体積を表すとす．1 mol の理想気体に対する状態方程式を用いると

$$v(z) = \frac{RT}{P}$$

である．右辺の T と P は高度に依存する．高度 $z + \Delta z$ と高度 z での大気圧の差は，この範囲に含まれる大気の重量に相当するので

$$\Delta P = P(z + \Delta z) - P(z) = -\frac{MgP}{RT} \Delta z$$

したがって， $\Delta z \rightarrow 0$ の極限をとれば，高度に対する大気圧の変化率が

$$\frac{dP}{dz} = -\frac{MgP}{RT}$$

と得られる．

一方，準静的断熱膨張であることから，断熱線の方程式の対数をとって

$$\frac{c_p}{R} \log T = \log P + \text{定数}$$

となる．両辺を P で微分して整理すれば，断熱線に沿って圧力を変化させたときの温度変化は

$$\frac{dT}{dP} = \frac{R}{c_p} \frac{T}{P}$$

と求められる．これらを組み合わせると，高度に対する温度の変化率が得られて

$$\frac{dT}{dz} = \frac{dT}{dP} \frac{dP}{dz} = -\frac{Mg}{c_p}$$

である．

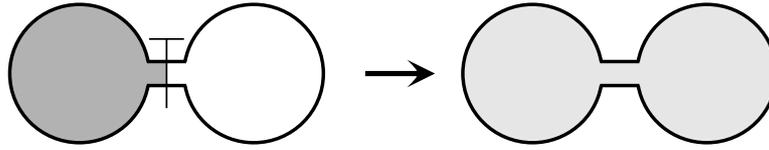


図 6: 断熱自由膨張．初期状態ではふたつのタンクを結ぶパイプのコックは閉じられており，左側のタンクにだけ気体がつまった条件下での熱平衡状態にある．コックを開くと気体が右のタンクに流れこみ，最終的には全体としての熱平衡状態に達する．

具体的な数値を代入しよう．前問にもあるとおり，大気は N_2 と O_2 が分子数比 4:1 で混合したものとみなせるから，大気中の分子 1 mol の平均質量は

$$M = 28 [g] \times 0.8 + 32 [g] \times 0.2 = 29 g$$

どちらも 2 原子分子であるから，定圧モル比熱 c_p は

$$c_p = \frac{7R}{2} = 29 J/K$$

したがって，温度の変化率は

$$\frac{dT}{dz} = -\frac{0.029 [kg] \times 9.8 [m/s^2]}{29 [J/K]} = 0.0098 K/m$$

つまり，約 100 m 上がるごとに約 1 K の割合で温度が下がると考えられる．

10.3 断熱自由膨張

図 6 のように管でつながれたふたつのタンク（どちらも同じ体積 V とする）があり，一方は真空で他方には 1 モルの理想気体がつまっている．気体は体積 V を占めており，初期状態はこの条件下での熱平衡状態にあるとする．コックを開くと気体は真空側に吹き出し，最終的には両方のタンク全体が熱平衡に達する．このとき，気体の占める体積は $2V$ である．全体は断熱材で囲まれているものとして，このときの気体の温度変化を考えよう．

前節で調べた準静的断熱過程とは違い，これは体積が急に 2 倍になる急変過程である．また，気体を元の状態に戻したければ一方のタンクに押し込んでやるほかなく，必ず外界にその影響が残る．したがって，この過程は不可逆過程である．この過程では外部からの仕事はいっさい行われておらず，しかも断熱なので外部との熱のやりとりもないから，熱力学第 1 法則より，これは内部エネルギー一定の過程であることがわかる．つまり

$$U_2 - U_1 = 0 \tag{52}$$

ここまでは理想気体に限らず一般の断熱自由膨張でなりたつことであるが，特に理想気体の場合は内部エネルギーが温度だけで決まるので，内部エネルギー一定の過程はすなわち温度一定の過程である．つまり，断熱自由膨張に際して理想気体の温度は変化しない．また，体積は 2 倍になっているので，圧力は半分になる．

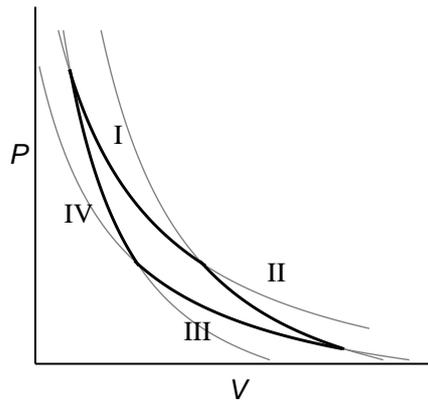


図 7: カルノー機関．温度 T_H と T_L の等温線，およびそれらと交わる断熱線を示す．太線がカルノー機関を構成する循環過程．過程 I は温度 T_H の等温過程，過程 III は温度 T_L の等温過程であり，過程 II と IV は断熱過程である

11 熱機関

熱機関とは，熱を使った循環過程（ひとまわりして作業物質の状態がもとに戻るような熱力学的過程）を利用して，熱を仕事に変える装置をいう．物体の状態はもとに戻るのので，この循環過程は何度でも繰り返すことができる．この過程を繰り返し動かして，各サイクルごとにそこから仕事を取り出すのが熱機関の目的である．その際，作業物質さえもとに戻せば，環境はもとに戻らなくてもかまわない．現実のエンジンでは，運転にともなって燃料は減っていき，また熱が外部に放出されるので，当然，環境はもとに戻らない．このように熱機関を動かすと環境に影響が残ることが，公害をはじめとする環境問題やエネルギー問題の本質と深く関わっている．以下では，まず理想的な熱機関としてカルノー機関（カルノー・サイクル）をとりあげる．

カルノー機関は，温度 T_H の高温熱源と T_L の低温熱源という 2 つの熱源 ($T_H > T_L$) を用いて，次の 4 つの準静的過程で構成される仮想的な循環過程である．

- I 準静的等温膨張 (V_1, T_H) \rightarrow (V_2, T_H)
- II 準静的断熱膨張 (V_2, T_H) \rightarrow (V_3, T_L)
- III 準静的等温圧縮 (V_3, T_L) \rightarrow (V_4, T_L)
- IV 準静的断熱圧縮 (V_4, T_L) \rightarrow (V_1, T_H)

熱源の温度 T_H および T_L と最初の体積 V_1 はあらかじめ与えられているものとしよう．すると， V_2 は自由に決めてよいが（ただし， $V_1 < V_2$ ）， V_3 は断熱線の方程式から決まってしまう，また，一回りして元に戻るためには V_4 も (V_1, T_H) につながる断熱線上に取らなくてはならないので，こちらでも決まってしまう．あるいは， V_2 ではなく V_3 のほうを自由に与えることもできるが，その場合には V_2 が断熱線の方程式から決まってしまう．

この機関は過程 I と II で外部へ仕事をし，III と IV で外部から仕事を受ける．その間に I と III でふたつの熱源とそれぞれ熱のやりとりをする．実はカルノー (S. Carnot, 1796–1832) がこの理想熱機関を考えた当時は，まだ熱とエネルギーの等価性は確立していなかったのので，熱を担う熱素（カロリック）という概念を使って議論が行われた．これがいわゆる “熱の粒子説” である．もち

ろん，現代の我々は熱の実体がエネルギーであることを知っているのだから，以下ではエネルギーの立場で議論する．

具体的に理想気体 1 mol を作業物質とした場合について，外部とやりとりする仕事と熱量を求めてみよう．以後，作業物質へのエネルギーの出入りを表現するように W や Q に正負の符号をつけることにする．すなわち，正符号は仕事や熱量が外部から流入する場合，負符号は外部へ流出する場合を表す．ただし， W や Q の値自体は正にも負にもなりうる．たとえば $Q < 0$ であれば， $-Q$ は負の熱量が流入すること，すなわち熱量 $|Q|$ が流出することを意味する．

過程 I 等温過程なので外部へする仕事は

$$-W_I = \int_{V_1}^{V_2} P dV = RT_H \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = RT_H \log \frac{V_2}{V_1} \quad (53)$$

である．また，内部エネルギーは変化しないので，仕事と同じだけの熱量が高温熱源から流入する．

$$Q_H = -W_I = RT_H \log \frac{V_2}{V_1} \quad (54)$$

過程 II 断熱なので，熱の出入りはない．断熱線の方程式より， V_3 は

$$V_3 = V_2 \left(\frac{T_H}{T_L} \right)^{c_v/R} \quad (55)$$

と決まる．また，同じく断熱線の方程式より，この過程に沿っては

$$P = P_2 \left(\frac{V}{V_2} \right)^{c_p/c_v} \quad (56)$$

が成り立つ．これを用いて，外部へする仕事は

$$-W_{II} = \int_{V_2}^{V_3} P dV = P_2 V_2^{c_p/c_v} \int_{V_2}^{V_3} V^{-c_p/c_v} dV = c_v(T_H - T_L) \quad (57)$$

となる．

過程 III 過程 IV が断熱過程であるから，断熱線の方程式より V_4 は

$$V_4 = V_1 \left(\frac{T_H}{T_L} \right)^{c_v/R} \quad (58)$$

と求められる．これより実は

$$\frac{V_4}{V_3} = \frac{V_2}{V_1} \quad (59)$$

であることがわかる．過程 III で外部から受ける仕事は上と同様にして，次式となる．

$$W_{III} = \int_{V_3}^{V_4} P dV = RT_L \log \frac{V_4}{V_3} = RT_L \log \frac{V_2}{V_1} \quad (60)$$

等温過程なので， W_{III} と等量の熱量を低温熱源へ排出する．

$$-Q_L = W_{III} = RT_L \log \frac{V_4}{V_3} \quad (61)$$

過程 IV ふたたび断熱なので熱の出入りはなく，外部から受ける仕事として次式を得る．

$$W_{IV} = \int_{V_4}^{V_1} P dV = c_v(T_H - T_L) \quad (62)$$

以上より、循環過程全体で外部に対して行なう正味の仕事 $-W$ は

$$-W = -W_I - W_{II} - W_{III} - W_{IV} = R(T_H - T_L) \log \frac{V_2}{V_1} \quad (63)$$

となる。 $V_2 > V_1$ および $T_H > T_L$ であるから、 $-W > 0$ 、すなわちこの熱機関は全過程を通じて外部に対しては正の仕事をする。また、ひとまわりすると作業物質の状態はもとに戻るの、内部エネルギーの値ももとに戻る。したがって、外部から流入する全熱量 Q は外部にした全仕事 $-W$ と等しく

$$Q = Q_H + Q_L = R(T_H - T_L) \log \frac{V_2}{V_1} \quad (64)$$

である。

この熱機関は、 Q_H だけの熱量を高温熱源から得て仕事 $-W$ をし、 $-Q_L$ だけの熱量を低温熱源に排出している。つまり、せっかく得た熱量 Q_H のうち $-Q_L$ は仕事に変えずにただ捨ててしまっているのである。その意味で、 $-Q_L$ は廃熱である。熱機関の効率を高めたいければ、この廃熱をできるだけ減らせばよい。そこで、高温熱源から得た熱量のうちで仕事に変換できた割合を効率 η と定義する。

$$\eta = \frac{-W}{Q_H} = 1 - \frac{-Q_L}{Q_H} \quad (65)$$

理想気体を用いたカルノー機関の場合は、上で求めた Q_H と $-W$ によって

$$\eta = \frac{T_H - T_L}{T_H} = 1 - \frac{T_L}{T_H} \quad (66)$$

つまり、効率はふたつの熱源の温度だけで決まってしまう。結局、効率を高めたいければ、高温熱源の温度を上げるか低温熱源の温度を下げればよい。ただし、 $T_H \rightarrow \infty$ か $T_L \rightarrow 0$ が実現できないかぎり、決して効率は1にならない。実は以下の節で見るように、この結論はカルノー機関に限らず全ての熱機関で成り立つのである。ところで、現実のエンジンでもふたつの熱源が必要なのだが、高温熱源だけを用意して、低温熱源としては外部環境をそのまま使う場合が多い。このときは明らかに $T_L > 0$ なので、必ず廃熱が環境に放出される。

なお、カルノー機関は準静的過程だけで構成されているので可逆機関である。つまり、1サイクル運転したあと、逆向きに1サイクル運転すれば、環境も含めて完全にもとの状態に戻せる。逆運転では、外部から受ける仕事 W を使って低温熱源から熱量 Q_L を吸い上げ、高温熱源に $-Q_H$ を排出する。つまり、逆運転のカルノー機関は冷却器として働く。

12 熱力学第2法則

熱力学第1法則はエネルギー保存則であって、ことさらに”熱力学”とよぶまでもなく理解できるものといえるだろう。熱現象の際だった特徴は不可逆性にある。不可逆性はエネルギー保存則だけでは決して出てこないの、自然界にはエネルギー保存則とは別の法則がはたらいていることになる。これを述べた法則が熱力学第2法則である。

日常的に見られる典型的な不可逆現象としては、熱が高温から低温へしか流れない、というものがある。温度の違う液体や気体がいった2つの容器を用意して、それを接触させて熱の移動を許すと、熱は必ず高温側から低温側へ流れ、やがて2つの容器内の温度が一致したところで熱平衡に達して、それ以上の変化は起こらなくなる。このような熱の移動は外から仕事や熱を加えなくても自発的に起こる。実際、上の2つの容器全体を断熱材で囲んでおいても熱の移動は起き、その場合は明らかに環境に何の影響も残らない。一方、逆に低温側から熱を奪ってそれを高温側に移動させ

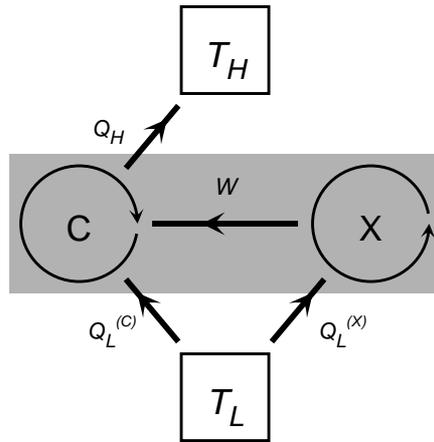


図 8: クラウジウスの原理からトムソンの原理を証明するための構成．矢印つきの円は循環過程，四角は熱源を表す．

ようとするなら，冷却器などの装置を使わなくてはならない．しかし，そのためには冷却器を運転するのに必要なエネルギーを供給してやる必要があり，必ず環境に影響が残ってしまう．

以上は観測事実であるが，これに反する例はこれまで発見されたことがないので，自然界では決して自発的に熱が低温から高温へ移ることはない，と考えられる．そこで，これを自然界の基本法則として認めることにしたのが，熱力学第 2 法則である．これにはいくつかの異なる表現があるが，以下ではそのうちでクラウジウス(R. Clausius, 1822–88) によるものとトムソン(W. Thomson, 1824–1907) によるものを取りあげる．

熱力学第 2 法則 (表現その 1:クラウジウスの原理)

低温物体から高温物体へ熱を移動させて，しかも他に影響を残さないような操作は実現できない

熱力学第 2 法則 (表現その 2:トムソンの原理)

ひとつの熱源から熱を得てその熱を仕事に変え，しかも他に影響を残さないような操作は実現できない

クラウジウスの原理を使って，トムソンの原理を証明することができる．証明には背理法を用いる．すなわち，そのような熱機関 X が仮に実現できるとすれば，X とカルノー機関とを組み合わせることによってクラウジウスの原理に反する現象が起こせることを示す．

図 8 に示すような熱機関の組み合わせを考える．C がカルノー機関，X が問題の熱機関である．X は低温熱源 H_L から供給される熱 $Q_L^{(X)}$ によって動作し，それをすべて仕事 $-W$ としてカルノー機関 C に与える．カルノー機関 C は得た仕事 W を使って逆方向に運転され(カルノー機関は可逆であることを用いる)，低温熱源から熱 $Q_L^{(C)}$ を取り出して高温熱源に熱 $-Q_H$ を排出する．エネルギー保存則により，高温熱源が受取る熱量は C と X が低温熱源から得た熱量に等しい．すなわち

$$Q_H = Q_L^{(C)} + W = Q_L^{(C)} + Q_L^{(X)} \quad (67)$$

である．つまり，C と X をひとまとめにしてひとつの熱機関とみなすなら(図 8 の灰色部分)，この熱機関は外部にはまったく影響を残さず，低温熱源から得た熱量をそのまま高温熱源に移動さ

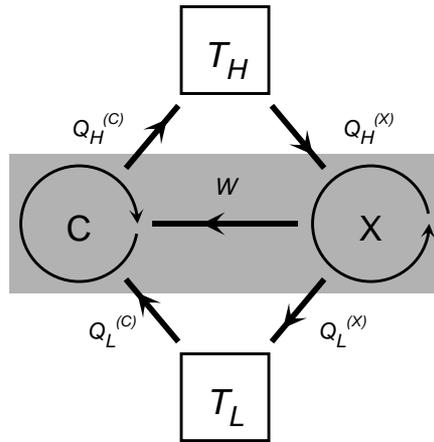


図 9: 熱機関の効率がカルノー機関の効率を越えないことを証明するための構成．矢印つきの円は循環過程，四角は熱源を表す．

せることができる機関である．しかし，これはクラウジウスの原理に反するので，このような機関は実現できない．つまり，熱機関 X は実現できないことになり，トムソンの原理が証明された．

同様にして，逆にトムソンの原理からクラウジウスの原理を証明することもできる．つまり，この 2 つの法則は全く等価であって，それぞれが熱力学第 2 法則のひとつの表現になっているのである．

熱力学第 2 法則からは，さらに熱機関の効率についての制限も導かれる

熱機関の効率の上限

ふたつの熱源を用いる熱機関の効率は，同じ熱源を用いるカルノー機関の効率を越えない．

これもカルノー機関を使って証明できる．ふたつの熱源の温度を T_H, T_L とすると，この間で働くカルノー機関 C の効率は $\eta_c = 1 - T_L/T_H$ である．問題の熱機関 X は効率 $\eta_X > \eta_c$ を持つ．ふたつの熱機関を図 9 のように組み合わせる．熱機関 X は高温熱源から熱量 $Q_H^{(X)}$ を得て，カルノー機関 C に対して仕事 $-W$ をし ($W > 0$ である)，低温熱源に熱量 $-Q_L^{(X)}$ を捨てる．カルノー機関 C は得た仕事 W を使って逆運転され，低温熱源から熱量 $Q_L^{(C)}$ を得て高温熱源に熱量 $-Q_H^{(C)}$ を排出する．それぞれの熱機関でのエネルギー保存から

$$W + Q_L^{(X)} = Q_H^{(X)} \quad (68)$$

$$W + Q_L^{(C)} = Q_H^{(C)} \quad (69)$$

である．一方， $\eta_X > \eta_c$ より

$$\frac{-W}{Q_H^{(X)}} > \frac{W}{-Q_H^{(C)}} \quad (70)$$

であるから，

$$Q_H^{(C)} - Q_H^{(X)} = Q_L^{(C)} - Q_L^{(X)} > 0 \quad (71)$$

が得られる．結局，X と C をまとめてひとつの熱機関とみなせば，これは他に影響を残すことなく低温熱源から得た熱量をそのまま高温熱源に移す熱機関である．しかし，これはクラウジウスの

法則に反するので、このような機関は実現できない。つまり、熱機関 X は実現できないことになり、熱機関の効率はカルノー機関の効率を越えないことが示された。

したがって、一般の熱機関については常に

$$\eta = 1 - \frac{-Q_L}{Q_H} \leq \eta_c = 1 - \frac{T_L}{T_H} \quad (72)$$

であり、これを变形すると高温熱源から流入する熱量と低温熱源に排出される熱量の関係として

$$\frac{Q_H}{T_H} \leq \frac{-Q_L}{T_L} \quad (73)$$

が得られる。

もし、X が可逆熱機関であれば、上の証明で使った熱機関を逆運転することにより、今度は可逆熱機関の効率はカルノー機関の熱効率を下まわらないことも証明できる。この 2 つが両立するのは等号がなりたつ場合だけであるから、可逆熱機関については以下が導かれる。

可逆熱機関の効率

2 つの熱源を用いる可逆熱機関の効率は、同じ熱源を用いるカルノー機関の効率に等しい。

つまり、可逆熱機関の効率は 2 つの熱源の温度だけで決まってしまう。また可逆熱機関については

$$\frac{Q_H}{T_H} = \frac{-Q_L}{T_L} \quad (74)$$

が成り立つ。これまではカルノー機関の効率を解析するのに、作業物質として理想気体を仮定してきたが、上の証明によって作業物質としてどんな物質を用いようとカルノー機関の効率は同じであることがわかる。

結局、与えられた温度の熱源を使って動く熱機関の効率は、可逆機関の場合が最大で $\eta = 1 - T_L/T_H$ であり、それ以外の熱機関の効率は必ずそれより劣るのである。また、証明は省略するが、熱力学第 2 法則の帰結として、絶対零度には決して到達できないことが導かれる。それは同時に、熱機関の効率が決して 1 にはならないことを意味している ($\eta = 1$ とするには、低温熱源の温度 T_L を 0 にしなくてはならない)。したがって、あらゆる熱機関は必ず廃熱を出すことと、エネルギー保存則を破らなくてもやはり永久機関は実現できないこと (第 2 種永久機関の不可能性) がわかる。熱力学第 2 法則が環境問題やエネルギー問題と深く関ることが理解できるだろう。私たちは熱力学第 2 法則の制約のもとで、これらの問題を考えなくてはならないのである。

例題 9 100 の湯と 0 の氷水を熱源とする熱機関の効率の上限を求めよ。

解

$$\eta = 1 - \frac{273.15}{373.15} = 0.27$$

すなわち、高温熱源から取り入れた熱量のうち、最大でも 27% しか仕事に変換できない。

13 エントロピー

熱機関の効率の議論に $\frac{Q}{T}$ という量が登場したことをふまえて、微小準静的過程について

$$\frac{\Delta Q}{T} \quad (75)$$

という量を考えてみる．有限の準静的過程については，これを過程に沿って積分して得られる

$$\int_{\text{全過程}} \frac{d'Q}{T} \quad (76)$$

を考える．実は以下で見ると，この量は過程の始状態と終状態だけで決まる．いいかえれば，この積分の値はなんらかの状態量の差を表しているのである

ために 1 mol の理想気体について，この量を求めてみよう．始状態を (T_1, V_1) ，終状態を (T_2, V_2) とする．準静的過程に対する熱力学第 1 法則の微分形に理想気体の内部エネルギーと状態方程式を代入すれば

$$\frac{d'Q}{T} = \frac{dU}{T} + \frac{PdV}{T} = \frac{c_v}{T} dT + \frac{R}{V} dV \quad (77)$$

これを全過程について積分することにより

$$\int_{\text{全過程}} \frac{d'Q}{T} = c_v \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} + R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = c_v \log \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + R \log \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \quad (78)$$

が得られる．これはたしかに始状態と終状態の温度と体積だけで決まる量であり，途中の経路のとりかたには依存していない．

一方， T で割らない Q だけの積分は

$$\int dQ = c_v(T_2 - T_1) + R \int_{V_1}^{V_2} P dV \quad (79)$$

であるが，体積を先に変化させるか温度を先に変化させるかで右辺第 2 項の値は異なる (P は T と V の両方に依存するから)．したがって，左辺の積分も経路に依存する量である．つまり，式 (78) の左辺が経路によらない量になったのは，温度で割ることが本質的だったわけである．

そこで， $\int \frac{d'Q}{T}$ がある状態量の差を表しているものと考えて，この状態量をエントロピーとよび，普通は S で表す．状態 1 と状態 2 のエントロピーをそれぞれ S_1 と S_2 とすれば

$$S_2 - S_1 = \int_{\text{全過程}} \frac{d'Q}{T} = \int_{U_1}^{U_2} \frac{dU}{T} + \int_{V_1}^{V_2} \frac{P}{T} dV \quad (80)$$

である．微分形で書けば

$$dS = \frac{1}{T} dQ = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV \quad (81)$$

となる．あるいは，書き直して

$$dU = TdS - PdV \quad (82)$$

という式が得られる．

理想気体に限らずどんな物体でもエントロピーという状態量が存在することを示すには，やはりカルノー機関を使う．簡単な場合として，温度 T_1 および T_2 の 2 つの熱源と熱のやりとりをする循環過程 X を考えよう． X は準静的と限らないが，循環過程なので過程の出発点と終点は同じ熱平衡状態でなくてはならない．また，準静的でなければ熱源の温度と循環過程を行なう作業物質の温度とが一致するとは限らないので，以下では温度はすべて熱源の温度であることに注意する．

循環過程はひとまわりのあいだに 2 つの熱源と順次熱のやりとりをし，全体として外部に対して仕事 $-W$ をする．また，それぞれの熱源から流入する熱量を Q_1, Q_2 とする．エネルギー保存則から

$$W = Q_1 + Q_2 \quad (83)$$

である．

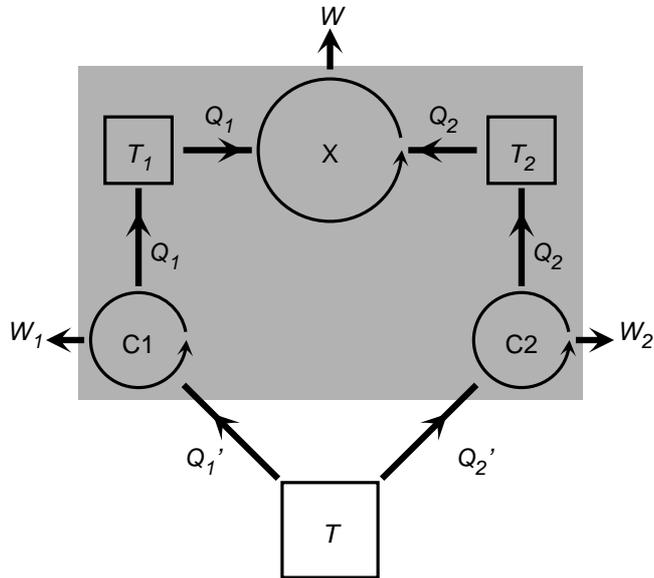


図 10: エントロピーが状態量であることを証明するための熱機関の構成．四角は熱源，矢印つきの円は熱機関を表す．特に C1 と C2 はカルノー機関である．

このような循環過程 X に対し，さらにふたつの熱源それぞれにカルノー機関 (C1 と C2) をひとつずつ接続する．ふたつのカルノー機関は第二の熱源として温度 T の共通の熱源を使う (図 10 参照)．

C1 は 1 サイクルごとにちょうど $-Q_1$ だけの熱量を熱源 T_1 に排出するように調整することができる．C1 は熱量 Q_1' を共通熱源 T から得て仕事 $-W_1$ を外部に行なうものとするれば，

$$Q_1' = W_1 + Q_1 \quad (84)$$

C2 も同様に調整できて

$$Q_2' = W_2 + Q_2 \quad (85)$$

すると，1 サイクルの運転ののちに熱源 T_1 と T_2 は排出した分とちょうど同じだけの熱量を供給されることになるので，熱源の状態は 1 サイクル後に完全にもとに戻る．そこで，X と C1, C2 の 3 つの循環過程に熱源 T_1 と T_2 を合わせた全体もやはり 1 つの熱機関とみなすことができる (図 10 の灰色の部分)．この熱機関は 1 サイクルのあいだに温度 T のひとつの熱源から熱量 $Q_1' + Q_2'$ を取り入れて，外部に対して正味 $-W - W_1 - W_2$ だけの仕事をする．トムソンの原理によれば，このような熱機関が外部に対して正の仕事をすることはできないのだから，

$$W + W_1 + W_2 = Q_1' + Q_2' \leq 0 \quad (86)$$

すなわち，この熱機関は，外部から仕事を受けてそれと同じだけの熱量を熱源 T に排出するものでなくてはならない．これより

$$\frac{Q_1}{T_1} \leq \frac{Q_1'}{T} = -\frac{Q_2'}{T} \leq -\frac{Q_2}{T_2} \quad (87)$$

が導かれて、結局

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 \quad (88)$$

が得られる。なお、上の熱機関が必ず動作するためには、 $T < T_1, T_2$ としておけばよい。

明らかに、この議論は熱源が2つより多い場合についても全く同様に拡張できる。熱源の数を N 個とし、 i 番目の熱源の温度を T_i 、そこから流入する熱量を Q_i とすれば

$$\sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \quad (89)$$

が一般に成立する。ここでも、温度はすべて熱源の温度であって、作業物質の温度と一致するとは限らないことに注意する。式(89)はクラウジウスの不等式と呼ばれ、不可逆性を記述する最も基本的な不等式である。この不等式が現れた理由は熱力学第2法則によって熱機関の方向性が決められたことによるのだから、クラウジウスの不等式は熱力学第2法則を数式で表現したものと言ってよい。

X が可逆熱機関であれば、全体も可逆であるから完全に逆運転が可能となり、逆の不等式

$$\sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{T_i} \geq 0 \quad (90)$$

が成立する。2つの不等式が両立するのは等号の場合だけなので、可逆熱機関については結局

$$\sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{T_i} = 0 \quad (91)$$

が成り立つ。

さて、しばらく循環過程 X を準静的過程に限ることにする。熱源と熱のやりとりをする過程を前のように無限小過程の積み重ねと考えれば

$$\frac{Q_i}{T_i} = \int_{i \text{ と接触する過程}} \frac{d'Q}{T_i} \quad (92)$$

と表される。ところで、過程が準静的であるためには、熱源の温度は過程に沿って急変してはならず、一方、式(92)のように積分で書けば熱源の温度が徐々に変化するような場合も含めて表せてしまうから、準静的過程についてはひとまとめに

$$\sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{T_i} = \oint \frac{d'Q}{T} = 0 \quad (93)$$

と書ける。右辺の積分記号は積分を循環過程全体について行なうという意味である。循環過程の一部に断熱過程が含まれる場合も、その部分では $dQ = 0$ なので積分に含めてよい。結局、これはエントロピーの定義式に現れた積分を準静的循環過程に沿って行なったものであり、途中でどういう経路をたどろうと、最初の状態に戻りさえすればエントロピー差は0であることを表している。つまり、エントロピーは状態を指定すれば値が確定する状態量であることが、これで証明された。

2つの平衡状態1, 2を考えて、その間を2通りの準静的過程A, Bで結ぶ。状態1から過程Aをたどって状態2に行き、過程Bをたどって状態1へ戻ると、この経路 $A \rightarrow B$ は循環過程を構成する。したがって、状態1のエントロピーももとの値に戻るから、このとき

$$\int_{A(1 \rightarrow 2)} \frac{d'Q}{T} + \int_{B(2 \rightarrow 1)} \frac{d'Q}{T} = 0 \quad (94)$$

である．これを書き換えて

$$\int_{A(1 \rightarrow 2)} \frac{d'Q}{T} = - \int_{B(2 \rightarrow 1)} \frac{d'Q}{T} = \int_{B(1 \rightarrow 2)} \frac{d'Q}{T} \quad (95)$$

とすることができる．これは，2つの状態間のエントロピー差経路のとりかたによらず一定値になること，すなわちエントロピー差は任意の準静的過程を設定すれば測定できる量であることを示している．しかし，エントロピー差を定義するだけでは不便なので，内部エネルギーの場合と同様に適当な基準状態を設定して，その状態とのエントロピー差を S で表すことにしよう．実は内部エネルギーの場合と違って，温度 $0[\text{K}]$ でのエントロピーを基準として，物質によらない絶対的なエントロピー値を定義できることが知られている．これは熱力学第3法則と呼ばれる法則の帰結であるが，ここではこれ以上立ち入らない．

これで内部エネルギー U に次いで新たな状態量としてエントロピー S が導入された．状態量であるから，あくまでも熱平衡状態で定義できる量であることをあらためて強調しておく．

13.1 エントロピーのミクロな解釈

1 mol の理想気体のエントロピーは式 (78) の右辺で与えられる． n mol であれば，この n 倍である．右辺第2項は，容器の体積が2倍になるとそれに応じてエントロピーは $nR \log 2$ だけ増えることを示している．

さて，気体がいった容器に同じ大きさの空の容器をくっつけて，しきりを取り去ることを想像してみよう．体積が倍になることによって，各気体分子にはもとの容器部分にいるか新たに増えた部分にいるか，という自由度ができる．ふたつの部分はまったく同等とすれば，全分子を2つの部分に分配するやりかたは

$$2^{N_A \times n} \text{通り}$$

である．この対数をとると

$$N_A \times n \log 2$$

となり，エントロピー増加分の定数倍になっている．これは偶然ではない．エントロピーのうちで体積に関する部分をミクロに解釈すれば，容器の中に分子をどのように配置するかという”配置のしかたの総数”の対数に比例する量なのである．

では，式 (78) のうち温度に関係する右辺第1項はどうだろうか．理想気体では温度はエネルギーに比例するので，この項は n モルについて

$$nc_v \log \left(\frac{U_2}{U_1} \right)$$

と書き換えられる．実はこちらのほうがエントロピーの表現としては本質的である．内部エネルギーが2倍になればエントロピーは $nc_v \log 2$ だけ増加する．では，こちらでも内部エネルギーの分配のしかたと関係するのだろうか．温度は分配のしようがないが，エネルギーは分配できる．実際，エントロピーのミクロな解釈によれば，右辺第1項は，各分子にエネルギーをどれだけ割り当てるかという”エネルギーの割り当てかたの総数”の対数に比例する量である．内部エネルギーが大きくなるほど各分子への割り当てかたの自由度が増え，エントロピーも大きくなる．

このようにエントロピーを分子のレベルでミクロに解釈するのが統計力学という分野である．

14 不可逆過程

前節で導いたクラウジウスの不等式は循環過程の不可逆性を表現している。では、循環過程に限らない一般の不可逆過程についてはなにが言えるだろうか。

熱平衡状態 1 から 2 へ向かう不可逆過程 A を調べたいとしよう。これに対し、今度は 2 から 1 への準静的過程 B を仮想的に考える。すると、A→B は全体として循環過程を構成するので、前節の議論がそのまま使える。クラウジウスの不等式から

$$\sum_{i \in A(1 \rightarrow 2)} \frac{Q_i}{T_i} + \int_{B(2 \rightarrow 1)} \frac{d'Q}{T} \leq 0 \quad (96)$$

である。ところが第 2 項は状態 1 と 2 のエントロピー差だから

$$S_2 - S_1 \geq \sum_{i \in A(1 \rightarrow 2)} \frac{Q_i}{T_i} \quad (97)$$

となる。これが一般の過程に関するクラウジウスの不等式である。

さて、右辺に現れる温度は熱源のものなので、熱源の立場から右辺を見なおすのは教訓的だろう。熱源はいつでも熱平衡にあるとみなせるので、右辺は

$$- \int_A \frac{d'Q}{T} \quad (98)$$

と書けて(熱源の側から見ると熱量の符号が逆になることに注意)、これは不可逆過程にともなって熱源のエントロピーがどれだけ変化するか(の逆符号)を表している。物体のエントロピー変化を ΔS 、熱源のエントロピー変化を ΔS_B と書けば(どちらも微小とは限らない)

$$\Delta S \geq -\Delta S_B \quad (99)$$

となる。つまり、熱源が失ったエントロピーよりも多くのエントロピーを物体が得るならば、その過程は不可逆過程である。逆に物体がエントロピーを失う不可逆過程の場合、熱源はそれよりも多くのエントロピーを獲得する。

特別な場合として断熱過程を考えると、熱源はないので

$$\Delta S \geq 0 \quad (100)$$

である。つまり、断熱過程に際してエントロピーは決して減少しない。また、特別な場合として、準静的断熱過程はエントロピー一定の過程であることがわかる。

さらに特別な場合として、孤立系を考える。孤立系とは文字通り外部と熱のやりとりも仕事のやりとりもないようなシステムである。この場合、もし系が初めから熱平衡にあったとすれば、その後勝手にエントロピーが減少するといったできごとは決して起こらない。では、系が適当な外部条件のもとで熱平衡にあるときに外部条件を急変させ、直後に系を孤立させるとどうなるだろうか。このときには新しい熱平衡状態へ向かう自発的な過程が起きる。孤立系内部で自発的に起きる変化は、このような熱平衡へ向かう過程だけである。断熱系であるから

孤立系で自発的に起きる過程では、エントロピーが増大する

とすることができる。エントロピーが最大値となればそれ以上変化できないから、熱平衡状態はエントロピー最大に対応する。つまり

孤立系の熱平衡状態は、与えられた条件のもとでエントロピーが最大となる状態である。

例としては、前に調べた断熱自由膨張が適当だろう。2つのタンクをつなぐコックを開いた直後には、中の気体はコックを開く前の平衡状態にあり、その後、コックを開いた新しい条件下での熱平衡状態へ向かっての変化が起きる。その間、系は外部とのあいだで熱も仕事もやりとりしないので、断熱自由膨張は孤立系内部で自発的に起きる変化であり、したがって、最終状態でのエントロピーは始状態より増えているはずである。計算は章末の練習問題としよう。

これがいわゆるエントロピー増大則であるが、この法則ほど誤用される法則も珍しいかもしれない。これはあくまでも孤立系での自発的变化に関する法則であって、たとえば同じ自発的变化でも系が孤立していなければ必ずしもエントロピーが増大するとは限らない。また、孤立系であっても、初めから平衡状態にあればそれ以上の変化は起きないので、“必ず増大する”わけでもない。どんな場合にも成り立つ一般的な法則はあくまでも熱力学第2法則、すなわちクラウジウスの不等式(97)である。そこで、不可逆過程であってもエントロピーが増えない例をやはり章末の練習問題に挙げておく。

15 自由エネルギー

15.1 さまざまな自由エネルギー

ここまでで、準静的過程で系に流入する熱量はエントロピーを用いて状態量だけの微分形で表せることがわかった。すなわち

$$d'Q = TdS \quad (101)$$

である。これより、内部エネルギーの微分形は

$$dU = TdS - PdV \quad (102)$$

と書ける。この式は、エントロピーと体積を操作すれば内部エネルギーが変化することを表している。言い換えると、内部エネルギーを (S, V) の2変数関数とみていることに相当する。これまで熱平衡状態を指定するのに (T, V, P) のうちいずれか2つの値をもちいてきたが、この式によれば、平衡状態を指定するための変数としてエントロピー S を使ってもよい。

ところで、 U を (S, V) の関数とみなすなら、以前にやったように内部エネルギーの微分形は

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV \quad (103)$$

と表せるはずである。これと式(102)とを比較すれば、温度と圧力が内部エネルギーの微分によって

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \quad (104)$$

$$P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \quad (105)$$

のように求められることがわかる。

今度は等温過程を考えよう。一定温度 T の1個の熱源と熱のやりとりをするのだから

$$S_2 - S_1 \geq \frac{Q}{T} \quad (106)$$

である．熱力学第 1 法則を使ってこれを変形すると

$$(U_2 - U_1) - T(S_2 - S_1) \leq W \quad (107)$$

が得られる．ここで，新しい状態量としてヘルムホルツの自由エネルギー F を

$$F = U - TS \quad (108)$$

と定義する．すると等温過程では

$$\Delta F = F_2 - F_1 \leq W \quad (109)$$

が成り立つ．等号は可逆過程の場合だから，等温可逆過程で物体が外部から受ける仕事はヘルムホルツ自由エネルギーの差に等しい．また，等温不可逆過程では，物体が獲得するヘルムホルツ自由エネルギーは外部から与えられた仕事よりも少ない．逆に外部に対して仕事をする場合，その仕事の量は物体が失うヘルムホルツ自由エネルギーよりも少ない．

特別な場合として，等温定積過程を考えると

$$\Delta F \leq 0 \quad (110)$$

が成り立つ．熱源の温度と物体の体積をともに一定に保つ条件下で物体に自発的な変化が起きるとすれば，それは熱平衡へ向かう変化だけであるから，孤立系の場合と同様に

等温定積の系で自発的に起きる過程では，ヘルムホルツ自由エネルギーが減少する．熱平衡状態は，与えられた条件のもとでヘルムホルツ自由エネルギーが最小となる状態である．

が導かれる．

F の定義から，その微小変化は

$$\Delta F = \Delta(U - TS) = \Delta U - T\Delta S - S\Delta T \quad (111)$$

である．無限小変化を考えて微分形で表し，それに内部エネルギーの微分形を代入すれば

$$dF = (TdS - PdV) - TdS - SdT = -SdT - PdV \quad (112)$$

これは F を (T, V) の関数とみなしたことを意味する．そこで，前と同様に今度は $F(T, V)$ の微分形を作ると

$$dU = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV \quad (113)$$

であるから，2 つの式を比較して，エントロピーと圧力がヘルムホルツ自由エネルギーを微分によって

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \quad (114)$$

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \quad (115)$$

と求められることがわかる．

同様に等温定圧過程を考えれば

$$F_2 - F_1 \leq W = -P(V_2 - V_1) \quad (116)$$

が成り立つ．ここで，新しい状態量として，ギブスの自由エネルギー G を

$$G = F + PV = U - TS + PV \quad (117)$$

と定義する．すると等温定圧条件下について

$$\Delta G = G_2 - G_1 \leq 0 \quad (118)$$

が得られる．これより，等温定圧条件下で起きる自発的な変化については

等温定圧の系で自発的に起きる過程では，ギブス自由エネルギーが減少する．熱平衡状態は，与えられた条件のもとでギブス自由エネルギーが最小となる状態である．

が導かれる．

G の微分形にヘルムホルツ自由エネルギーの微分形を代入すれば

$$dG = dF + PdV + VdP = (-SdT - PdV) + PdV + VdP = -SdT + VdP \quad (119)$$

となる．これは G を (T, P) の関数とみなしていることになり，上と同様にエントロピーと体積がギブス自由エネルギーの微分によって

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \quad (120)$$

$$P = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T \quad (121)$$

と求められる．

ヘルムホルツ自由エネルギーやギブス自由エネルギーは既知の状態量からそれぞれ式 (108) と (117) によって定義されたものなので，特に新しい情報を含むわけではない． F や G を用いなくても， U と S (および T, V, P) だけでも熱力学の議論には充分である．その意味では，内部エネルギー以外の状態量としてエントロピーが導入されたことだけが本質的であって， F や G は本質的ではない．しかし，どのような条件下での変化を考えるかによって自由エネルギーを使い分けたほうが便利である．これまでの議論からもわかるように，具体的には，断熱定積条件では U ，等温定積条件では F ，等温定圧条件では G を使えばよい．すると，もう 1 つ，断熱定圧という条件も考えられるはずで，その場合には

$$H = U + PV \quad (122)$$

で定義されるエンタルピーを用いるのが便利である．

15.2 自由エネルギーと相転移

1 atm の一定圧力下で水を約 100 まで熱すると，液体の水が水蒸気になる．これはもっとも身近な相転移現象の例といっていいただろう．現在の正確な定義にしたがうなら，1 atm 下での水の沸点は約 99.974 ，すなわち 373.12 K である．この現象は結局，同じ 1 atm の圧力下であっても，373.12 K より低い温度では液相が熱平衡状態であり，逆にこれより高い温度では気相が熱平衡状態であることを意味している．

圧力と温度を与えたときの熱平衡状態の問題だから，ギブスの自由エネルギーを使って議論するのが便利である．液相のギブス自由エネルギーを $G_l(T, P)$ とする．沸点以上の温度でも仮想的に

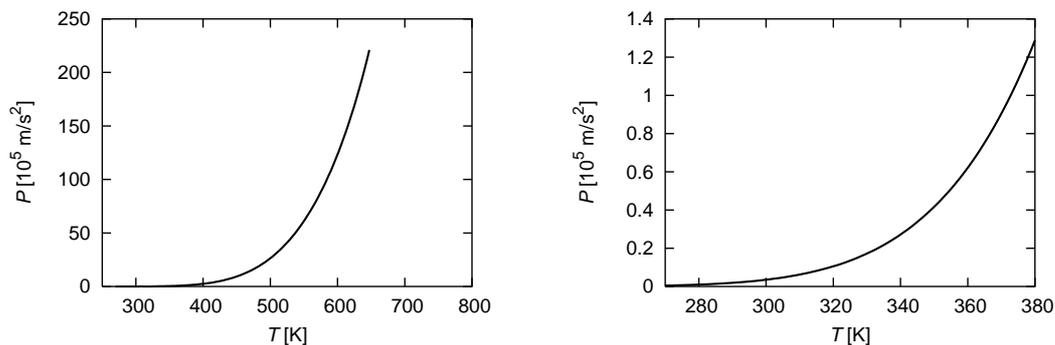


図 11: 水と水蒸気の相共存線．右図は日常的な温度範囲のみを拡大したもの．相共存線より高圧または低温側では液相が熱平衡状態，定圧または高温側では気相が熱平衡状態である．

液相が存在するものとしよう．一方，気相のギブス自由エネルギーを $G_g(T, P)$ とし，こちらも沸点以下の温度でも仮想的に気相が存在するものとしよう．

熱平衡状態はギブス自由エネルギーが最小となる状態であるが，今は気相と液相の 2 つの状態だけを考慮しているので，ギブス自由エネルギーの小さいほうの状態が熱平衡状態である．つまり，373.12K を境に熱平衡状態が変わるという事実は， $P = 1.013 \times 10^5 [\text{N}/\text{m}^2]$ の条件下でギブス自由エネルギーの関係が

$$G_l(T, P) > G_g(T, P) \quad (T > 373.12) \quad (123)$$

$$G_l(T, P) < G_g(T, P) \quad (T < 373.12) \quad (124)$$

であることを意味する．したがって，この入れ替わりが起きる温度でちょうど両者のギブス自由エネルギーが一致するはずである．すなわち，ちょうど相転移の起きる $T = 373.12 [\text{K}]$ では

$$G_l(T, P) = G_g(T, P) \quad (125)$$

が成り立つ．この条件では気相と液相が同時に熱平衡状態として存在しうる．もっとも，普段目にする沸騰現象では蒸発した水蒸気は大気中にどんどん拡散していくので，1atm の気相と液相が平衡状態として共存する現象は観察されず，液相中の水分子は最終的にすべて気相に変化する．

ところで，気圧の低い山の上では水の沸点が 100 よりも低くなる．上の議論はこのような場合にも使えて， P が変われば，その圧力での水の沸点に対応する T の値でやはり式 (125) がなりたつはずである．結局，式 (125) は T と P のあいだにひとつの関係を与えるものと思えることができる．そのように気相と液相のギブス自由エネルギーが等しいという条件から， T - P 図上にひとつの曲線が得られる．この曲線は気相と液相の相共存線と呼ばれる．同様の議論は水と氷（液相と固相）のあいだの相転移についても成り立つ．

図 11 に水と水蒸気の相共存線を示す．水と水蒸気だけが存在する状況下では，この線上で両者の共存が観察される． $T = 647 [\text{K}]$, $P = 221 \times 10^5 [\text{N}/\text{m}^2]$ にある相共存線の終端は臨界点とよばれ，これより高温・高圧では気相と液相の区別がなくなる．

熱力学における単位

温度	T [K]
圧力	P [N/m^2] = [Pa]
体積	V [m^3]
内部エネルギー	U [J]
仕事	W [J]
熱量	Q [J]
エントロピー	S [J/K]
熱容量 (定積, 定圧)	C_V, C_P [J/K]
比熱 (定積, 定圧)	c_v, c_p [J/K·g]
モル比熱 (定積, 定圧)	c_v, c_p [J/K·mol]

練習問題

問題 1 理想気体の体膨張率を求めよ。

問題 2 理想気体の定圧モル比熱を求めよ。

問題 3 1 mol の理想気体を温度一定の熱源に接触させて、熱源と平衡を保ちつつ、体積を増加させるとき (準静的等温膨張)、系の外部から流入する熱量を求めよ。

問題 4 高度 11.1 km から 20.0 km までの成層圏下部では大気温が一定で、その値は 216.65 K である。この領域で高度に対する気圧の変化率を求めよ。なお、高度 11.1 km での気圧は $223.46 \text{ N}/\text{m}^2$ である。

問題 5 1 mol の理想気体を断熱自由膨張させたときのエントロピー変化を求めよ

問題 6 不可逆過程でもエントロピーが増加するとは限らない例として温度急変過程を調べよう。温度 T_1 での平衡状態にある 1 mol の理想気体を別の温度 T_2 の熱源に接触させる。体積は一定に保たれるとする。

1. 気体が平衡に達するまでの過程で気体のエントロピーが減少する条件を求めよ
2. 同じ過程で、気体のヘルムホルツ自由エネルギーは減少していることをたしかめよ

問題 7 1. エンタルピーの微分形を導出せよ。

2. 温度と体積をエンタルピーの微分によって求めるための式を導け。

