

5 . 熱力学の成立とその後 (特別講義 ; 科学技術史)

S. Yamauchi

2015 年 9 月 13 日

Question:

- (1) 熱の何が不可解か？
- (2) 不可解さを解決する鍵は何であったのか？
- (3) 今の「熱力学」のまま、本当に良いのか？

1 熱素と熱の知識

古代ギリシャ時代：

世界は水、空気、土、(火)などの元素で構成される。熱と火は同一視。

16c ~ 17c：

ガリレオらは温度計を試作。熱は「火の粒子」の運動

フランシス・ベーコンは熱運動説を唱えた (1620)

ボイル、フックが熱運動説を唱えた。

ホイヘンスは「熱の粒子」の運動説。

ニュートンも引力と斥力による運動説。

熱現象の説明は、運動説では複雑，困難。

18c ~ 19c 前半：

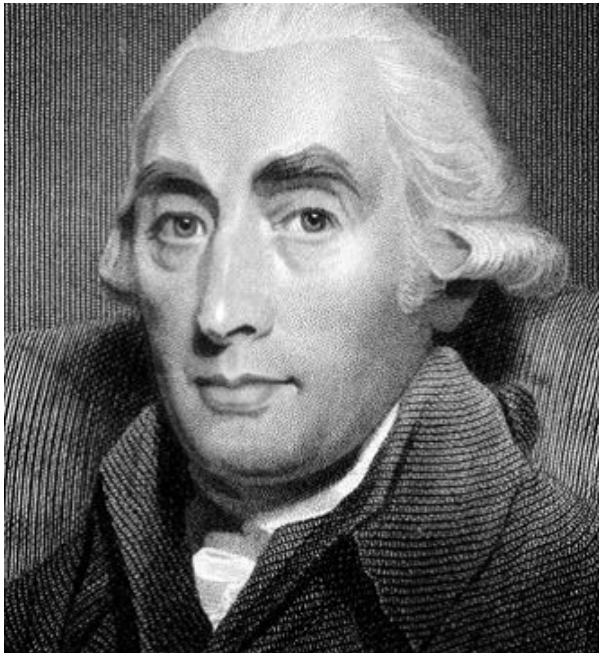
シュタールが燃焼をフロギストン (燃素) で説明 (1697)

温度計の発明 (ファーレンハイト 1724、セルジウス 1742)

ブラックは、熱量保存則を仮定して熱を定量的扱う。比熱や潜熱の概念。

→ 熱の粒子 (カロリック (熱素)) 説が次第に支配的になる。

熱の定量的扱い



ジョゼフ・ブラック (1728-1799)

英国 (スコットランド) 生まれ

グラスゴー、エディンバラでカレンに師事。

同大学で医学、化学、熱学を研究。

熱量保存則、熱容量 (比熱)、潜熱の概念を導入。

熱を定量的に扱う方法を確立。

固定空気 (炭酸ガス) を発見。

通常の空気が単一の気体でないことの発見。

スコットランド啓蒙運動 (ヒュームら) の一員。

ワットの相談者、支援者の一人。

ファーレンハイトの混合の実験

温度の異なる水と水銀を混合。

	実験 1		実験 2	
	水 (w)	水銀 (m)	水 (w)	水銀 (m)
体積比	1	1	2	3
(質量比)	(1	13.6)	(1	20.4)
初期温度 (°F)	100	50	100	50
最終温度 (°F)		80		75
(温度変化比)	(2	3)	(1	1)

(ブラックの解釈)

実験 1 では、同じ体積比であれば、温度変化の比は 2 : 3

実験 2 では、水:水銀の体積比で 2:3 のときに同じ熱的な作用。

質量比で $2 : 3 \times 13.6 = 1 : 20.4$ のとき、**熱的に同等**。

マーチンの加熱・冷却の実験

- (1) 同じ形の 2 個のガラス瓶に同体積の水と水銀を入れ、
- (2) 共通の熱源から等距離に置いて加熱したときの、温度上昇速度を測定。
- (3) 熱源を退けて冷却したときの、温度降下速度を測定。

	水 (w)	水銀 (m)
体積比	1	1
温度上昇速度の比	1	2
温度降下速度の比	1	2

(ブラックの解釈)

温度変化速度の比は、加熱でも冷却でも同じ。

水 1 体積が水銀 2 体積に等価。質量比では $1 : 2 \times 13.6 = 1 : 27.2$ が熱的に同等。

(ブラックの考え)

物質には、力学的属性 (質量) とは別の熱的属性がある。

$$(\text{熱量}\Delta Q) = (\text{熱容量 } C) \times (\text{温度変化}\Delta t) = (\text{質量 } M) \times (\text{比熱 } c) \times (\text{温度変化}\Delta t)$$

ファーレンハイトの実験 1 から水銀の比熱 c_m を求めると、

$$\Delta Q = M_w c_w (100 - 80) = M_m c_m (80 - 50) \text{ より}$$

$$\frac{c_m}{c_w} = \frac{M_w}{M_m} \frac{100 - 80}{80 - 50} = \frac{1}{13.6} \times \frac{2}{3} = 0.049$$

マーチンの実験では $\frac{\Delta t_m}{\Delta t_w} = \frac{\Delta Q / (M_m c_m)}{\Delta Q / (M_w c_w)} = \frac{M_w c_w}{M_m c_m} = 2$ より

$$\frac{c_m}{c_w} = \frac{M_w}{2M_m} = \frac{1}{2 \times 13.6} = 0.038$$

現在知られている水銀の比熱は、0.0333 kcal/(kg °C)

(ブラックによる融解潜熱の測定 その1)

室内に同じ質量の冷水と氷を放置し、温度変化を観測 (加熱法)。

(伝熱速度が同一で一定であるとして、)

	水	氷	
質量比	1	1	32 °F の氷が解けて 40 °F の水になるのに、 630/30 = 21 倍の時間 (熱量) を要した。
初期温度 (°F)	33	32	(40 - 33) × 21 = 147°F 分の熱のうち、
最終温度 (°F)	40	40	40 - 32 = 8°F 分が水の温度上昇用。
所要時間 (min.)	30	630	残り 147 - 8 = 139°F 分が融解用。

結論：水の融解潜熱は $\Lambda = 139 \text{ }^\circ\text{F } c_w (= 77.2 \text{ }^\circ\text{C } c_w)$ である。

水を 139 °F だけ、温度上昇する熱量

(ブラックによる融解潜熱の測定 その2)

また、適量の水と氷とを混合して前後の温度変化を観測した (混合法)。

熱量が保存されるとすると、 $M_1[\Lambda + c_w(t_3 - t_1)] = M_2c_w(t_2 - t_3)$

	氷	水	容器
質量比	119	135	
容器の水当量			8
初期温度 (°F)	32	190	190
最終温度 (°F)	53	53	53

$$\begin{aligned}\Lambda &= c_w \left[\frac{M_2}{M_1} (t_2 - t_3) - (t_3 - t_1) \right] \\ &= c_w \left[\frac{135 + 8}{119} (190 - 53) - (53 - 32) \right] \\ &= 143.6c_w\end{aligned}$$

結論：水の融解潜熱は $\Lambda = 140 \text{ }^\circ\text{F } c_w (= 78 \text{ }^\circ\text{C } c_w)$ である。

現在知られている水の融解潜熱は 80 kcal/kg

ブラックによる蒸発潜熱の測定

(一定条件での加熱蒸発)

50 °F の水 → 212 °F (100°C) の水 : 4 min. を要す

212 °F の水 → 212 °F の蒸気 : 20 min. を要す

結論 : 蒸発潜熱は、 $(212-50) \times (20/4) = 810$ °F (= 450 °C) 相当の値。

(熱交換による凝縮)

212 °F の 3 lb の蒸気を冷却凝縮して 103 °F の水にするのに、

38 lb の冷却水が 52 °F から 123 °F に上昇した。

熱量が保存されるとして、 $3 [\Lambda + c_w(212 - 103)] = 38c_w(123 - 52)$ より、

$$\Lambda = \left[\frac{38}{3}(123 - 52) - (212 - 103) \right] c_w = 790c_w$$

結論 : 蒸発潜熱は、 790 °F c_w ($\simeq 440$ °C) 。

現在知られている水の蒸発潜熱は 540 kcal/kg

ウィリアム・クレグホン (1754-1783) ; (ブラックの弟子)

学位論文 (1779) で熱物質論を展開。4 年後に 28 歳で死去。

クレグホンの熱素 (「火の粒子」) の性質

- (1) 熱素は流動性を本質とする実体 (元素)。
- (2) 熱素の粒子間には斥力があり、それにより熱素は相互に反発。
- (3) 物体粒子と熱素間には引力があり、互いに引きつけ合う。
- (4) 熱現象は熱素間の斥力または物体・熱素間の引力の変化で説明可能。
- (5) 熱素は発生も消滅もしない。

熱素説による熱現象説明の例

- (1) 物質の中に熱素が加わると、**温度**が上昇する。
物質の種類により物質・熱素間の引力が相違するため、**比熱**も相違。
- (2) 熱素が加わると、熱素間の斥力のため少し**膨張**。
- (3) 熱素の量がある値を越えると余分の熱素が物質と結合するため、
温度上昇を伴わない**潜熱**となる。
- (4) 固体が**液体**になると、熱素の流動性のために変形が自由になる。
さらに液体が**気体**となると、熱素間の斥力のため際限なく膨張。

気体の断熱膨張による温度変化

1662年に**ボイル**は気づいていたが、(元の温度に戻るため)無視。

1755年に、**カレン**も同じ現象を観測。

クレグホンによる説明 (1779)

気体が膨張：熱素粒子が疎になると、斥力が減少、周囲から熱素が流入。

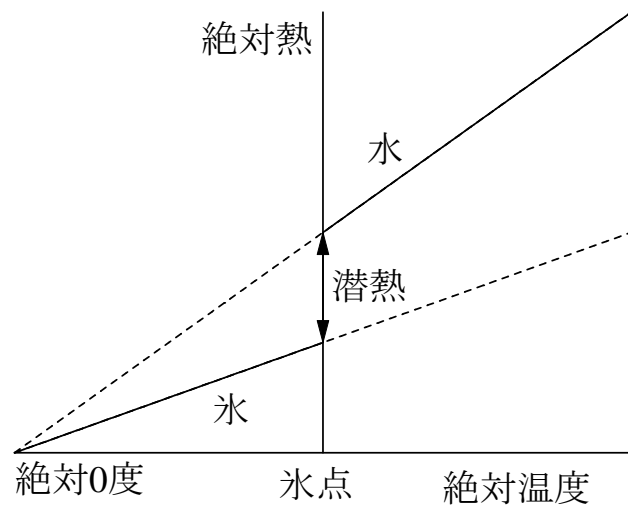
気体を圧縮：熱素粒子が密になると、斥力が増加、周囲へ熱素が流出。

水中のスポンジの挙動と類似。

当時の知識では、**熱の運動説**で説明するのは困難であった。

熱素説の間で概ね**二つの説**が形成され、緻密化されて多くの論争がなされた。

アーヴィンの「比熱変化理論」(ブラックの学生、のち共同研究者)



(1) 物質は「絶対熱」 $Q = McT = Mc(x + \theta)$ を持っている ($-x$: 絶対零度)。

(2) 相変化に伴う比熱変化による絶対熱の差が潜熱となる。

(例) 水の融解の潜熱 (水の氷点: 32°F)

氷の絶対熱は氷点以下で $Q = Mc_{\text{固}}(x + \theta)$

液体の水の絶対熱は氷点以上で $Q = Mc_{\text{液}}(x + \theta)$

融解の潜熱は $\Delta Q = M(c_{\text{液}} - c_{\text{固}})(x + 32^\circ\text{F})$

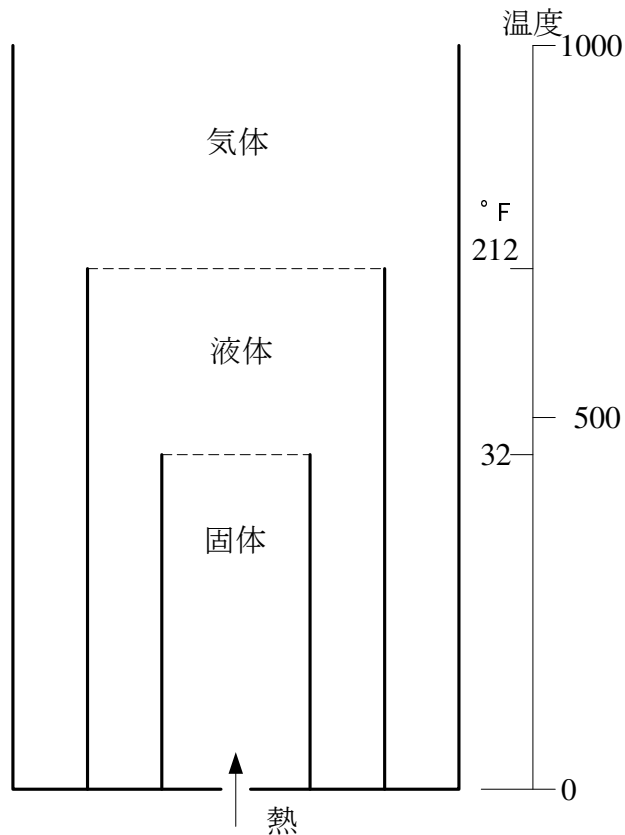
当時知られていた値: $\Delta Q/M = (140^\circ\text{F})c_{\text{液}}$ 、 $c_{\text{固}} = 0.85c_{\text{液}}$ を用いて x を求めると、

$$x = \frac{\Delta Q}{M(c_{\text{液}} - c_{\text{固}})} - 32^\circ\text{F} = \frac{140^\circ\text{F}}{0.15} - 32^\circ\text{F} = 901^\circ\text{F}$$

絶対零度は $-x = -901^\circ\text{F}(= -518.3^\circ\text{C})$ であると推定*1。

*1 現在知られている絶対零度の値は、 $-459.67^\circ\text{F} = -273.15^\circ\text{C}$ である。

ドルトンによる「比熱変化理論」の解説図 (三重の水槽)



三重水槽の中央の底から水を注入。

水位：温度、 水量：熱、 全水量：絶対熱

氷点 (32 °F) までは一定比熱で水位が上昇。

氷点で水が液体水槽へ溢れ、水位が一定に保持。

液体水槽の水位が氷点に上がるまでの水量が融解潜熱

氷点を超えると、より大きい比熱で水位が上昇。

沸点 (212 °F) で気体水槽へ溢れて、水位一定。

気体水槽の水位が沸点に上がるまでの水量が蒸発潜熱

その後、さらに大きい比熱で水位が上昇。



アントワーヌ=ローラン・ド・ラヴォアジエ

(1743-1794) フランス、弁護士の家系出身。

元は法律家を志したが、科学に興味。

緻密な実験を基に、質量保存の法則を確立。

当時のフロギストン (燃素) 説を否定、

燃焼=酸素と物質の結合を明示。

精密な熱量計による熱の定量的測定 (熱素説)。

体系的著書『化学命名法』、『化学原論』。

「近代化学の父」と呼ばれる。

ギロチン台で処刑 (徴税請負人の咎)。

フロギストン (燃素) 説とは？

1669 年、ドイツのベツヒャーが、可燃物は「燃える土」を含むと主張。

1679 年、ドイツの医師シュタールが「燃える土」に燃素 (フロギストン) と命名。

(燃焼) 可燃物 (灰・フロギストン) \longrightarrow 灰 + フロギストン

(精錬) 金属鉱石 + 木炭 (= フロギストン) \longrightarrow 金属

- (1) 可燃物はフロギストンに富んでいる。
- (2) 燃焼して燃料から逃げ出したフロギストンは、空気と結合する。
- (3) 空気は一定量のフロギストンを吸収する能力 \longrightarrow
フロギストン化された空気は、燃焼能力を失う。
- (4) 呼吸における空気の役割は、人体からフロギストンを取り去ること。
フロギストン化された空気は、生命を支えることができない。

18 世紀中頃には、ヨーロッパで広く受け入れられた。

金属の燃焼で質量増加に対して \longrightarrow 「負の質量」等の説あり。

18 世紀の主な気体の発見

気体	旧呼称	発見年	発見者	備 考
炭酸ガス	固定空気	1754	ブラック	炭酸塩の加熱分解等
水素	可燃性空気	1766	キャベンディッシュ	亜鉛に希硫酸を作用
酸素	火の空気	1772	シェーレ	酸化水銀の加熱分解
	脱フロギストン空気	1774	プリーストリー	酸化水銀の加熱分解
窒素	フロギストン化空気	1772	ラザフォード	燃焼後炭酸ガス除去
	駄目な空気	1772	シェーレ	空気中で黄燐燃焼

ジョゼフ・ブラック

(1728-1799)

スコットランドの物理学者、化学者。

ヘンリー・キャベンディッシュ

(1731-1810)

イングランドの化学者、物理学者、貴族。

カルル・シェーレ

(1742-1886)

スウェーデンの薬剤師。

ジョゼフ・プリーストリー

(1733-1804)

イングランドの聖職者、哲学者、物理学者、化学者。1794 年、アメリカ合衆国へ移住。

ダニエル・ラザフォード

(1749-1818)

スコットランドの化学者、植物学者。

ブラックの弟子。

ラヴォアジエの熱素

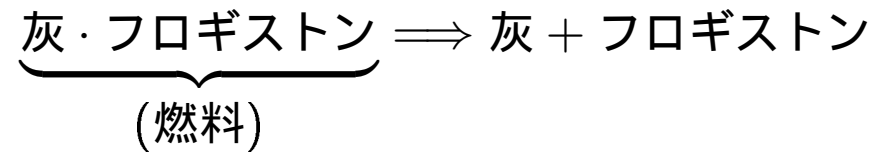
熱素は流動性を持ち、すべての物質に浸透でき、物質中で広がろうとする。
熱素間には斥力が働く。

物体内の熱素の存在様式

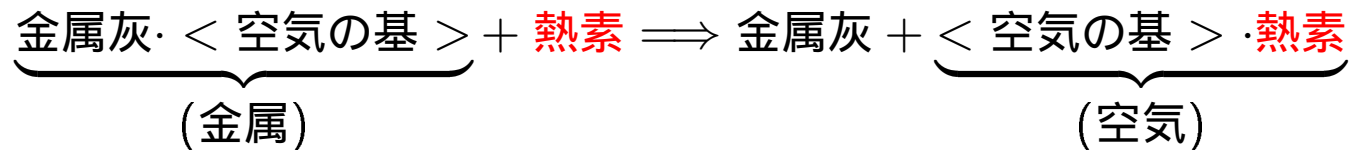
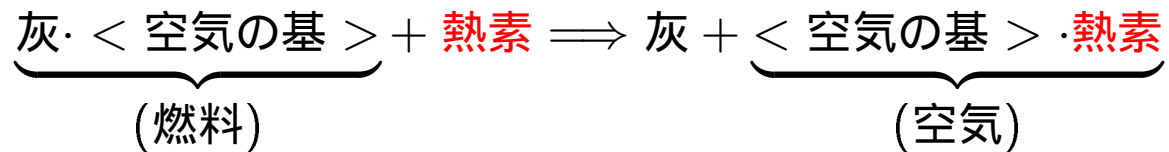
	自由熱	結合熱
状態 熱的效果 (温度変化)	自由に動く 引き起こす (生じる) 顕熱	物体粒子に結合(化合) 引き起こさない (生じない) 潜熱
	量が限度に達すると 追加は結合熱となる。 →	結合が進むと状態変化 (融解、蒸発)。 物体に流動性、膨張性を付加。

ラヴォアジエと燃焼理論

フロギストン説 (シュタール) では：



ラヴォアジエの当初の考え (1772)：



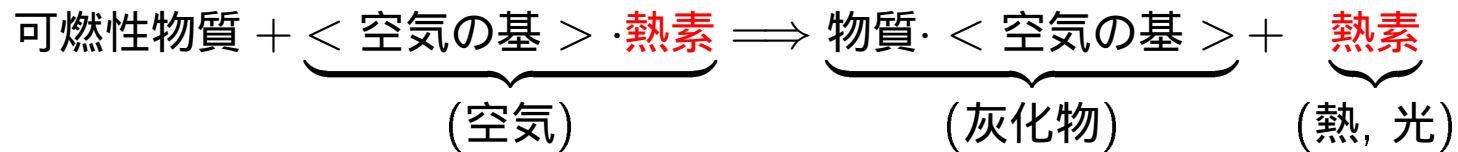
根拠

- (1) 燃料の中に吸収されている<空気の基>が、燃焼により外部へ放出される。
- (2) 固体内の密集した<空気の基>が気体になるには、熱素が不可欠。

ラヴォアジエによる呼称：「火の物質」または「フロギストン」 → 熱素

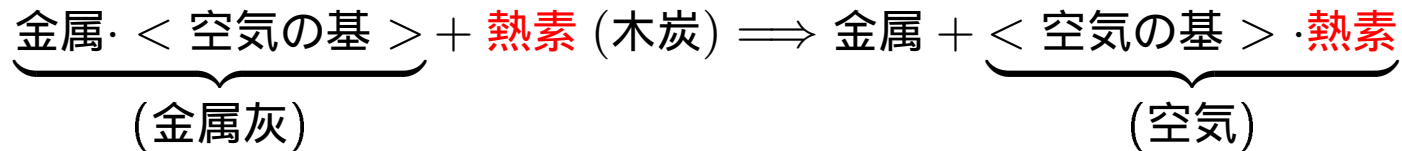
金属の燃焼に伴う質量の増加をどう説明するか？

ラヴォアジエの改訂案 (1773) *2

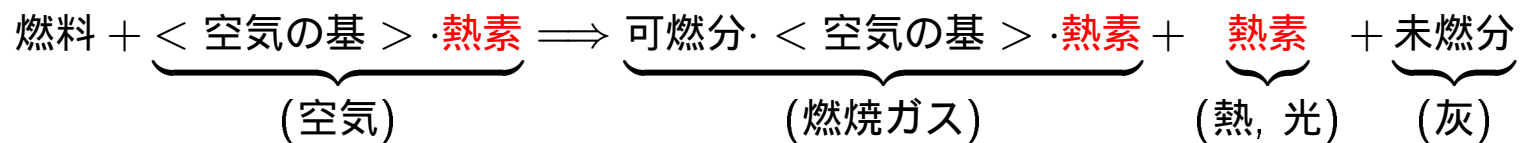


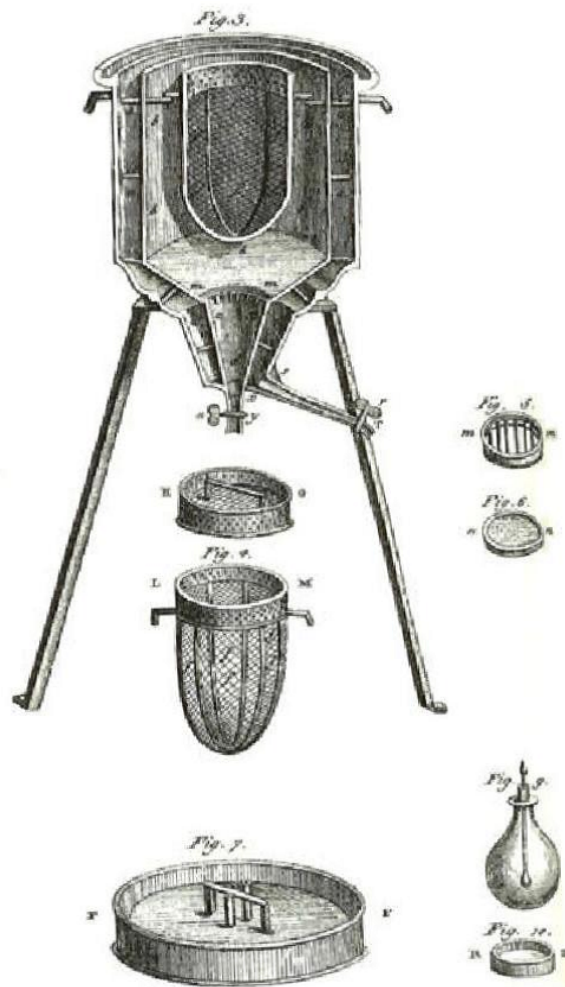
自由になった熱素により、発熱や発光が生じる。

金属の精錬は



*2 木材等の一般の燃料では：





ラヴォアジエとラプラスによる氷熱量計

左上：三重構造の熱量計本体

内側容器：測定する試料物質を入れる。

中間容器：氷。解けた氷量で熱量を計算。

外側容器：氷。外気温度の影響を遮断。

外気温度の影響を受けにくい。

化学反応への応用の工夫あり。

解けた水が氷表面に付着して残る難点

融解水の排出口から外気の影響が入る難点



ピエール=シモン・ラプラス (1749-1827)

フランスの数学者、物理学者。

大著「天体力学概論」で、剛体や流体の運動、地球の形や潮汐の理論、微分方程式の解法、誤差評価法・確率論応用などを展開。

長さの定義 (メートル)、ラプラス変換の数学的な基礎などに貢献。

ラプラス作用素、ラプラス方程式など

ナポレオン政府下で内務大臣に登用、

王政復古後のルイ 18 世の下で貴族院議員。



シメオン・ドニ・ポアソン (1781-1840)

フランスの数学者、物理学者。

父の意向で医学を志したが、数学へ転向。

エコール・ポリテクニークで、ラグランジュ、ラプラスらに師事。1802-1806の間同教授。サディ・カルノーの指導教員でもあった。

ポアソン分布・ポアソン方程式などに名。

ラプラスの解析的熱力学の基礎関係式：

(1) ボイル・ゲイ=リュサックの法則

$$Pv = K_0(1 + \alpha\theta) \quad \text{or} \quad P/\rho = K_0(1 + \alpha\theta) \quad (1)$$

(2) 比熱・潜熱理論 (膨張の潜熱) 基礎式

$$dq = c_v d\theta + \Lambda_D dv \quad \text{or} \quad dq = c_v d\theta - \Lambda_D^* d\rho \quad (2)$$

ただし、膨張の潜熱は

$$\Lambda_D = (c_p - c_v) \frac{P}{K_0 \alpha} \quad \text{or} \quad \Lambda_D^* = (c_p - c_v) \frac{P}{K_0 \alpha} \frac{1}{\rho^2}$$

(3) 熱量保存則 任意の閉じた状態変化において

$$\oint dq = 0 \quad (3)$$

気体の断熱変化と熱素

気体の断熱膨張で温度が低下する原因についての解釈

熱素説		今日の解釈
(比熱・潜熱理論)	(比熱変化理論)	
膨張すると物質と熱素の結合が強くなり潜熱になる(膨張の潜熱)。そのため検知されなくなり温度が低下する。	膨張すると含有できる熱素量が増えて、熱容量が大きくなる。このため周囲より熱を奪い、温度が低下する。	膨張すると、それにより外部へ仕事をし、その分だけ内部エネルギーが減って温度が低下する。

音速 (断熱変化) の計算 : 当時の難題の解法

$$\text{Newton による音速の解 : } a_N = \sqrt{P/\rho} = \sqrt{Pv} = \sqrt{K_0(1 + \alpha\theta)}$$

← (実測より少し小さい)

ラプラスの指摘 :

- (1) 温度が変わらないとすると、圧縮により分子間距離が近くなると、相互の斥力は距離に反比例して増加するであろう (ボイルの法則)。
- (2) しかし、圧縮で開放された膨張潜熱により温度が上昇するから、相互の斥力はさらに増加するであろう。

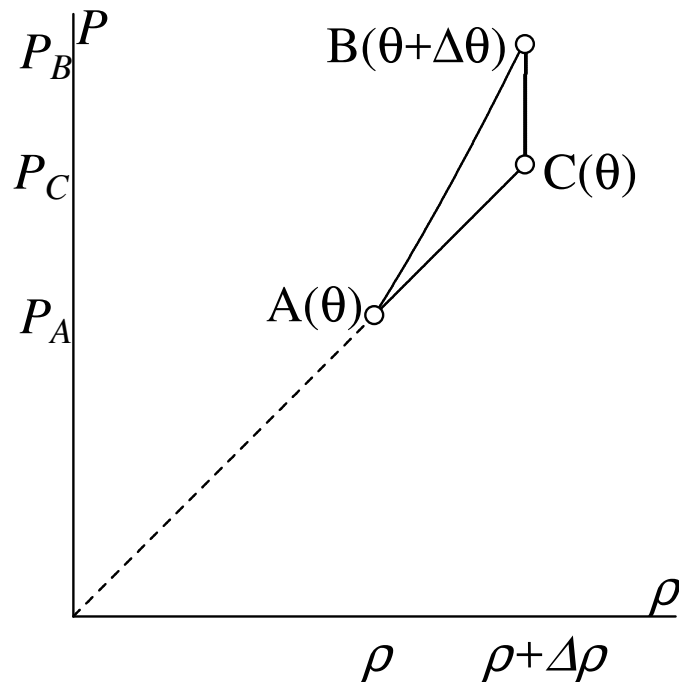
ニュートンは (2) の効果を考慮していない、とラプラスは指摘した。

ラプラスの指摘を受けたポアソンによる音速の式

$$a = \sqrt{\left(\frac{dP}{d\rho}\right)_{\text{断熱}}}$$

ラプラスによる音速計算

微小な断熱変化 AB を等温変化 AC と等積変化 CB に分割して扱う。



等温変化部 AC : 式 (1)、(2) より、

$$P_C - P_A = K_0(1 + \alpha\theta)\Delta\rho = \frac{P}{\rho}\Delta\rho$$

$$q_{AC} = -\Lambda_D^* \Delta\rho$$

等積変化部 CB : 同様に

$$P_B - P_C = K_0\rho\alpha(\Delta\theta)_v \quad (P_B : \text{未知})$$

$$q_{CB} = c_v(\Delta\theta)_v$$

熱量保存則の式 (3) より、

$$q_{AC} + q_{CB} + q_{BA} = -\Lambda_D^* \Delta\rho + c_v(\Delta\theta)_v + 0 = 0$$

つまり、 $\Delta\theta$ と $\Delta\rho$ には $(\Delta\theta)_v = \frac{\Lambda_D^*}{c_v} \Delta\rho$ の関係があり、
これを用いて圧力変化 ΔP を $\Delta\rho$ で表すと、

$$\Delta P = (P_B - P_C) + (P_C - P_A) = \frac{P}{\rho} \Delta\rho + K_0 \rho \alpha (\Delta\theta)_v = \left(\frac{P}{\rho} + K_0 \rho \alpha \frac{\Lambda_D^*}{c_v} \right) \Delta\rho$$

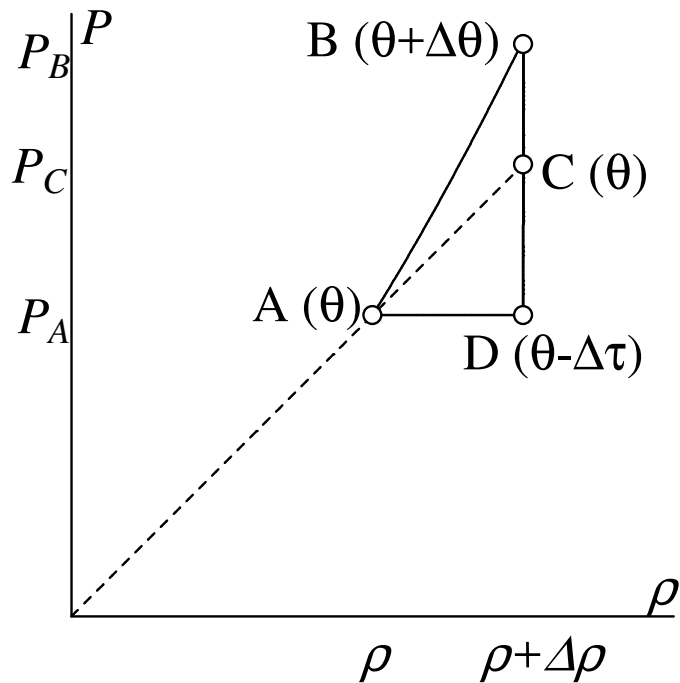
$\Lambda_D^* = (c_p - c_v) \frac{P}{K_0 \alpha} \frac{1}{\rho^2}$ を用いて、次式が得られる。

$$\left(\frac{dP}{dv} \right)_{\text{断熱}} = \left(\frac{P}{\rho} + \frac{c_p - c_v}{c_v} \frac{P}{\rho} \right) = \frac{c_p}{c_v} \frac{P}{\rho}$$

したがって、音速は $a = \sqrt{\frac{c_p}{c_v} \frac{P}{\rho}} = \sqrt{\frac{c_p}{c_v} K_0 (1 + \alpha\theta)}$ となる。

ポアソンによる音速計算

断熱変化 AB を等圧変化 AD と 等積変化 DB に分けて扱った。



式 (1)、(2) を用いて、

等圧変化部 AD :

$$P_D - P_A = 0 \quad q_{AD} = -c_p \Delta\tau$$

等積変化部 DB :

$$P_B - P_D = K_0 \alpha (\rho + \Delta\rho) (\Delta\tau + \Delta\theta)$$

$$q_{DB} = c_v (\Delta\tau + \Delta\theta)$$

熱量保存則 (3) より、

$$q_{AD} + q_{DB} + q_{BA} = -c_p \Delta \tau + c_v (\Delta \tau + \Delta \theta) + 0 = 0$$

が成立するので、 $\Delta \tau = \frac{c_v}{c_p - c_v} \Delta \theta$

これを圧力変化式に用いて、2 次の微小量を見捨てる、次式となる。

$$(\Delta P)_{\text{断熱}} = K_0 \alpha (\rho + \Delta \rho) \left(\frac{c_v}{c_p - c_v} + 1 \right) \Delta \theta \simeq K_0 \alpha \rho \frac{c_p}{c_p - c_v} \Delta \theta$$

一方、ボイル・ゲイ=リュサックの式 (1) より $\Delta P = K_0 (1 + \alpha \theta) \Delta \rho + K_0 \alpha \rho \Delta \theta$ であることを用いて、 $\Delta \theta$ を消去すると、

$$(\Delta P)_{\text{断熱}} = \frac{c_p}{c_v} \frac{P}{\rho} \Delta \rho$$

これより $\left(\frac{dP}{dv} \right)_{\text{断熱}} = \frac{c_p}{c_v} \frac{P}{\rho}$ となり、

音速は $a = \sqrt{\frac{c_p}{c_v} \frac{P}{\rho}} = \sqrt{\frac{c_p}{c_v} K_0 (1 + \alpha \theta)}$ 。

2 熱機関とカルノーの着想



ニコラ・レオナルド・サディ・カルノー

(1796-1832) は、フランス革命時の軍人政治家・科学者のラザール・カルノーの長子。

エコール・ポリテクニクを経て軍の技師。

ナポレオン失脚 (1814) により、父は亡命。

サディは王政復古下の軍隊に残るが程なく休職し、独力で熱機関等について論考を進め、1824年に論文「火の動力」を発表。

その後、流行したコレラで 36 歳で死去。

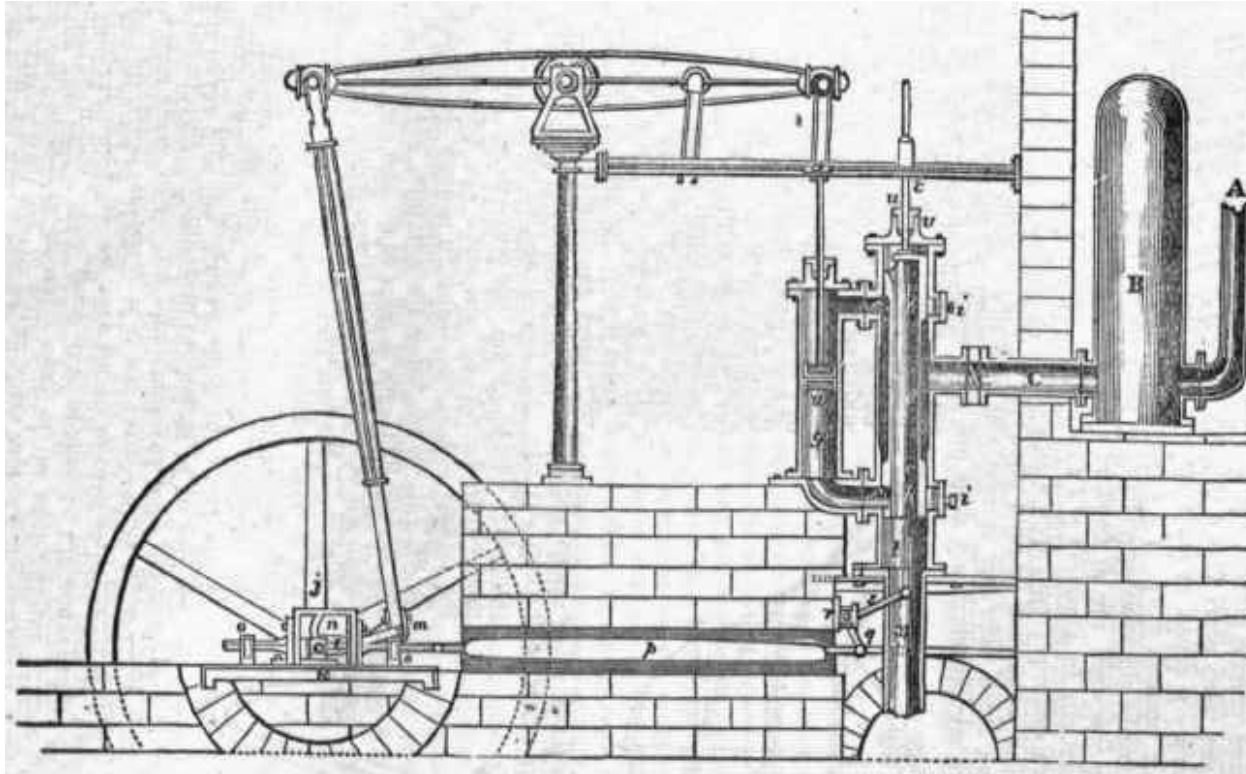
論文は後年、トムソンによりその意義が見出され、その後の熱力学の基礎となった。

水柱機関 (または水圧機関)

フランス、ドイツで、蒸気機関に並行して普及。

高圧水をシリンダーに導き、動力。

最初はニューコメン機関に類似。その後、複動式、複シリンダー式等へ。



- A: 水圧管
- B: 蓄圧器 (空気室)
- c: 絞り弁
- d: 二重円筒滑り弁
- f: 水導入出路
- g: 水圧シリンダ
- w: ピストン
- x: 排水管

カルノー論文の時代的背景

18 世紀後半から 19 世紀前半:イギリスの産業革命がヨーロッパ全土へ。

蒸気機関が様々に改良され、高圧機関や複式 (多段) 機関が出現。

古来の水車や水柱機関 (水圧機関) も 18 世紀に著しく発達。

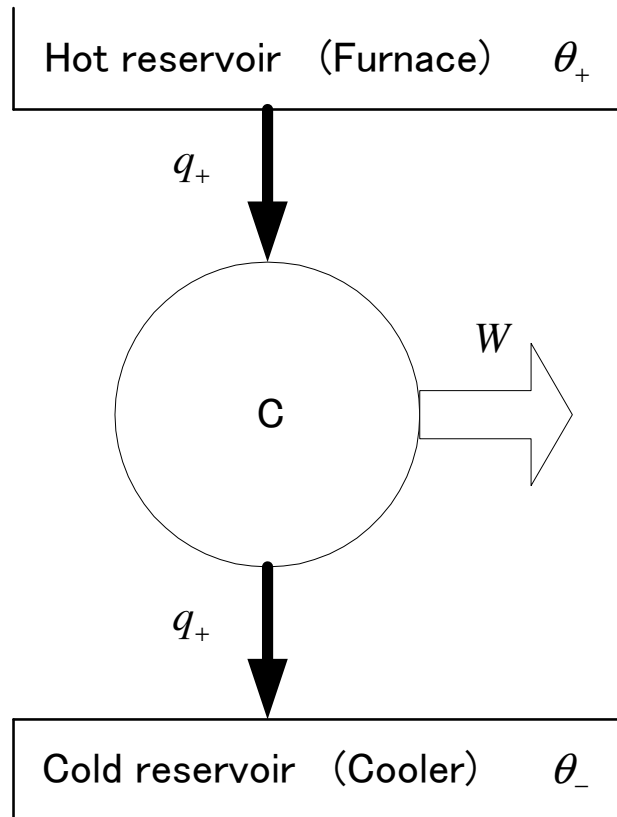
力学は 17 世紀に基礎が築かれ、18 世紀には高度に数学的展開

水力学等の水力機械の理論は、一応の完成の域。

が、熱機関の理論は全くなく、試行錯誤により改良。

カルノーの問題意識:

- (1) 高圧機関が低圧機関に勝る理由はどこにあるのか。
- (2) 熱から動力を取り出すのに、水よりも高性能な物質があるのか。
作業物質の種類がどう影響するのか。
- (3) 熱から得られる動力に原理的な上限があるのか。



蒸気機関での熱素の流れ：

- (1) 火炉で燃焼により熱素が生じる。
- (2) ボイラの壁を通りぬけて蒸気に合体。
- (3) 熱素を持つ蒸気がシリンダで仕事をし、凝縮器へ入る。
- (4) 凝縮器で蒸気は冷水へ熱素を渡して、水になる。

熱機関は、熱素のつり合いの回復、すなわち、高温から低温への熱素の移動を通して、仕事を取り出す。

最も非効率な熱素の移動：

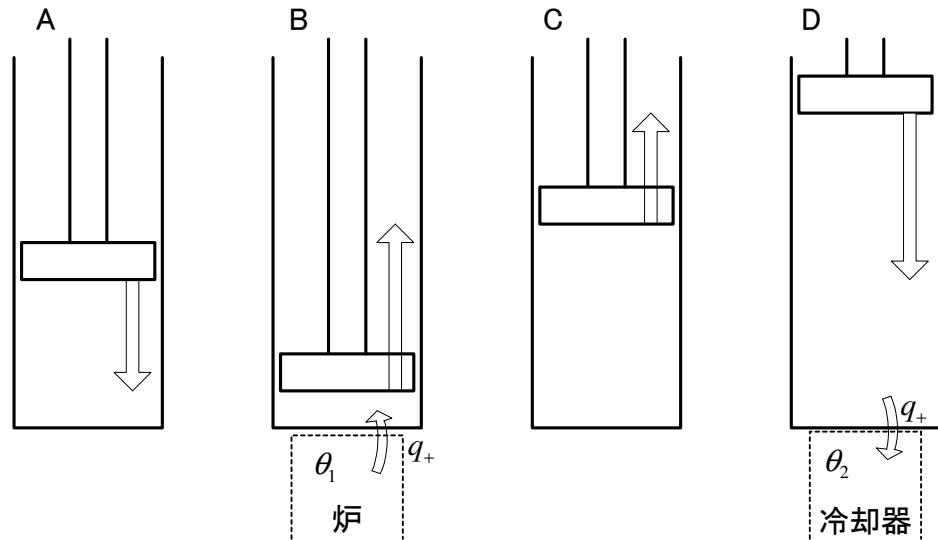
火炉から冷水へ直接、熱素を落とすと、すべての熱素は無駄となる。

理想的な熱機関

- (1) 温度差を極力少なくして熱素を移動させる。
- (2) 熱素を保持して (断熱で) 膨張・圧縮して温度を変え、仕事を取り出す。

右図のカルノーサイクル

理想的機関は可逆機関となる。

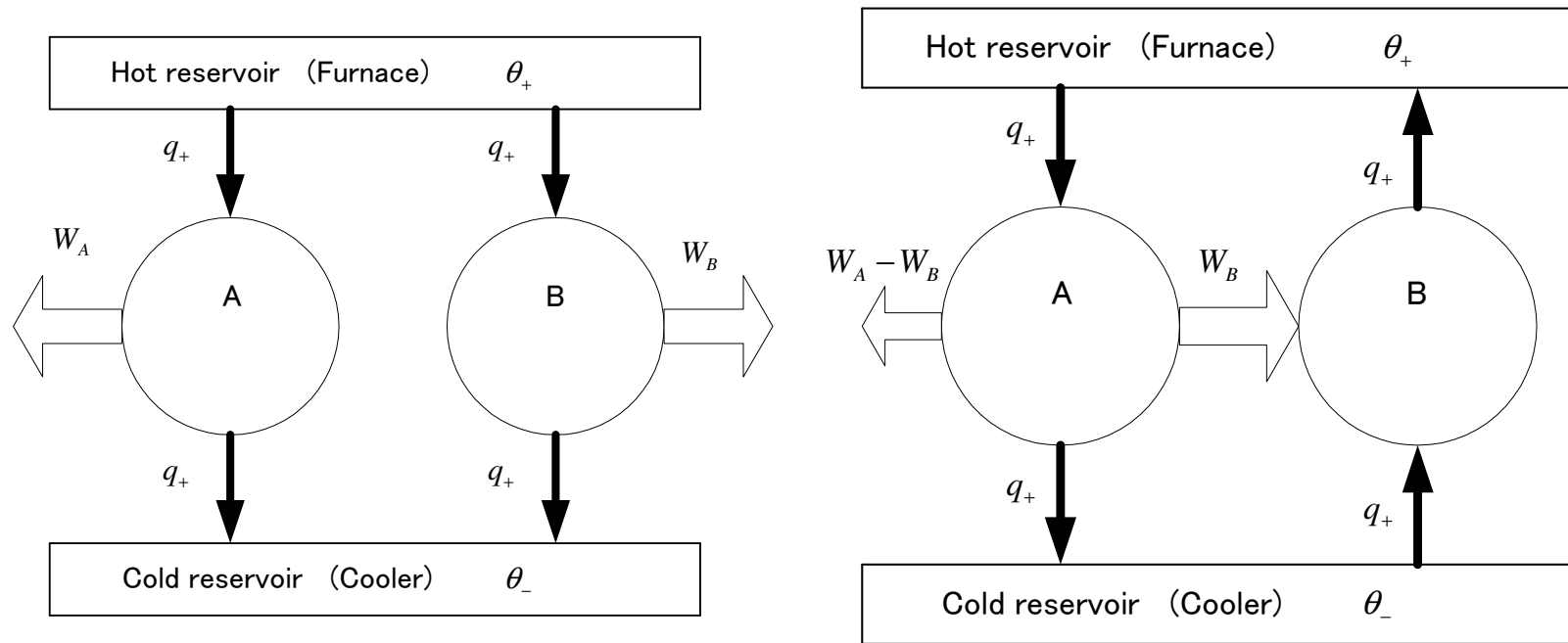


断熱圧縮

等温加熱

断熱膨張

等温冷却



t_1 と t_2 の熱源間で同じ熱量 Q で作動する二つの熱機関 A、B のうち、

B が可逆機関 だとして、熱機関 A の動力で**ヒートポンプ B** を駆動。

→ 両熱源の**熱**の出入りは帳消し。

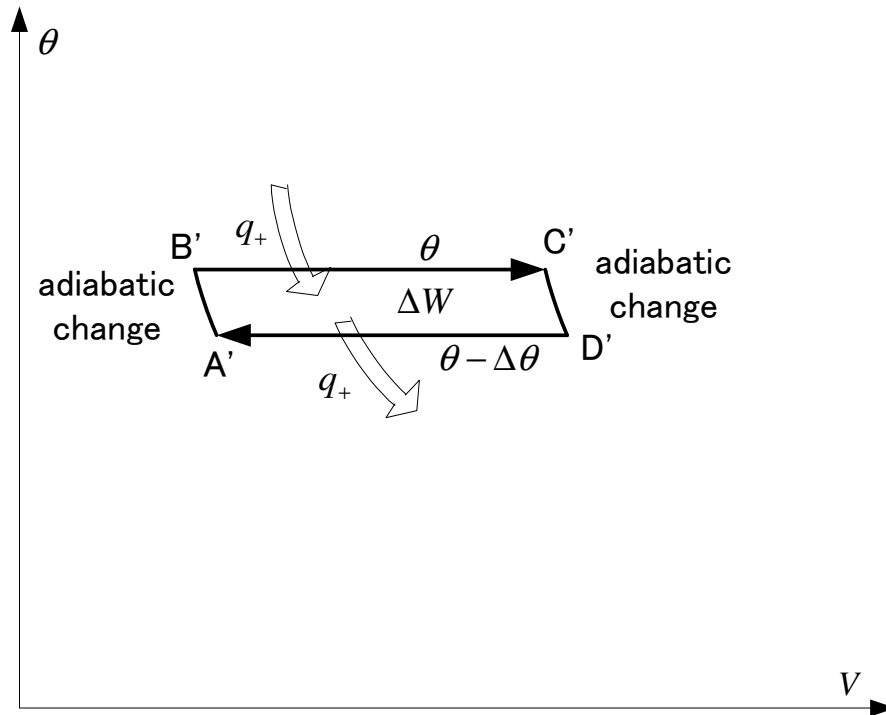
仕事の出入りは？

もし、 W_A (任意機関) $>$ W_B (可逆機関) ならば、
正味 $W_A - W_B$ の動力が継続的に得られる (永久機関)。
こうならないための条件は、 $W_A \leq W_B$
つまり、**同じ温度**の熱源間で動作する熱機関では、
可逆機関の動力 (熱効率) が最大。

熱機関 A も可逆機関の場合は、
同時に $W_A \geq W_B$ も成立。
したがって $W_A = W_B$ 。
つまり、
両熱機関が**共に可逆機関**であれば、
作業物質の種類や機関の形式に関係なく、**動力 (熱効率) は等しい。**
この可逆機関の熱効率は、**熱源の温度**だけに依存。

カルノーサイクルの熱効率を $\frac{W}{q_+} = \Psi(\theta_+, \theta_-)$ と表す。
 温度 $\theta \sim \theta - \Delta\theta$ 間の微小温度差カルノーサイクルの熱効率は

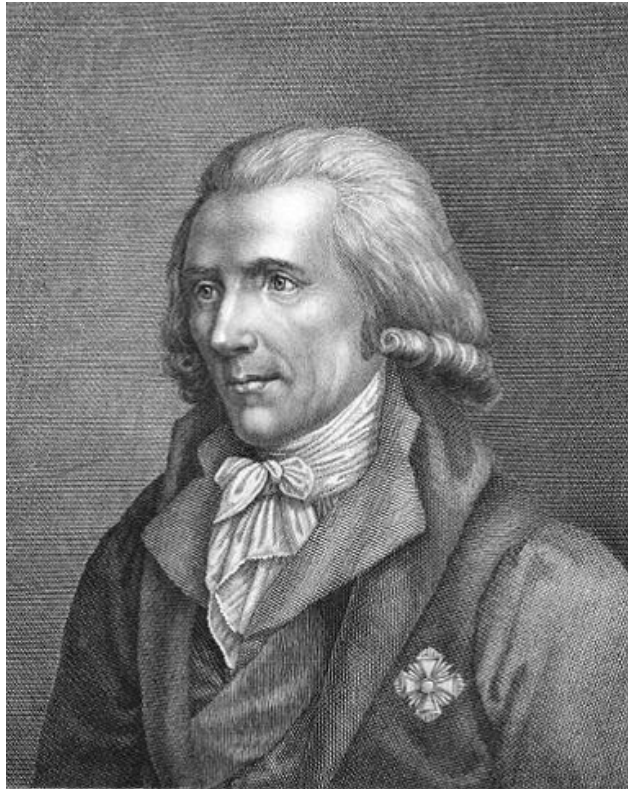
$$\lim_{\Delta\theta \rightarrow 0} \frac{\Delta W / q_+}{\Delta\theta} = \lim_{\Delta\theta \rightarrow 0} \left\{ \frac{\Psi(\theta, \theta - \Delta\theta)}{\Delta\theta} \right\} \equiv \frac{1}{\Theta(\theta)}$$



$\Theta(\theta)$ はカルノー関数
 (温度 θ だけに依存)

$1/\Theta(\theta)$ は
 単位温度差、単位熱量当たり
 得られる仕事を表し、
 $\frac{\Delta W}{q_+} = \Psi(\theta, \theta - \Delta\theta) = \frac{\Delta\theta}{\Theta(\theta)}$
 または (熱素説の下では)
 $\frac{W}{q_+} = \Psi(\theta_+, \theta_-) = \int_{\theta_-}^{\theta_+} \frac{d\theta}{\Theta(\theta)}$
 となる。

3 熱力学の成立



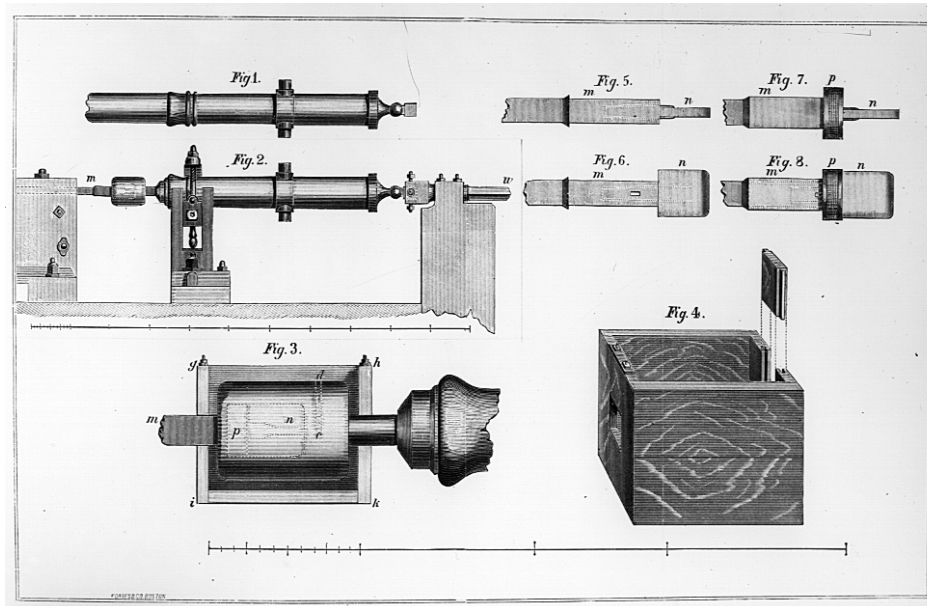
ランフォード伯 (1753-1814)、元名ベンジャミン・トンプソンは、植民地時代のアメリカで生まれた軍人。独立戦争で王党派に立ち、イギリスへ逃亡、英軍の助言者となる。

火薬の爆発力の実験などを通じて、熱素説に疑問を持つようになった。

その後ミュンヘンへ移り、砲身の中ぐり行程における発熱実験を行い、熱は機械的運動の一形態であると主張した。

後、神聖ローマ帝国から伯爵の称号を得た。

ランフォードの実験 (1798 年)



大砲の中ぐり

発生熱量を水中で測定。

水 12 kg が 2 時間半で沸騰

→ 熱の発生源は「運動」

多くの反論あり

→ 支持得られず

デービーが賛同。

後年のジュールによる推測：

実験結果： $J = 1034.6 \text{ lbf ft/Btu} = 567.6 \text{ kgf m/kcal} = 5.566 \text{ kJ/kcal}$

ジュール「自身の実験値 772 lbf ft/Btu (423.5 kgf m/kcal) に近い」



J. R. フォン・マイヤー (1814-1878)

現ドイツ南部のハイルブルンの医者。

東インド諸島航海中の船員の静脈血が赤いことから、熱と運動との関係に気づいたとされる。

熱と仕事の等価性に関して数編執筆したが受け入れられず、その後、ジュールによる熱の仕事当量の実験が認められた際、その先取権を主張したが、これも認められなかった。

後年、その業績が再評価された。

マイヤーの主張

マイヤーは、物体の運動や熱、電気といった現象の原因となる「力」を考え、「力」の量は常に一定で、消滅しないと信じていた。動いている物体が止まる際には、運動は熱へと変化するとした。

また、定圧加熱に要する熱と定積加熱に要する熱量の差は、外圧に抗してする仕事に等しいと考えて、熱の仕事当量を

$$J = \frac{R}{c_p - c_v} = 36603 \text{ gf cm/cal} = 3.58 \text{ J/cal}$$

と求めた。

マイヤーは、自らの「力」の理論を、生物の生育や太陽の活動などにも当てはめようとした。



ジェームズ・プレスコット・ジュール (1818-1889) は、イギリス、マンチェスター近郊の裕福な醸造家。自宅の研究室で、電動機や熱と仕事の関係につき実験。熱素説に疑問を持ち、熱の運動説を主張。気体の圧縮・膨張、重りの降下による液攪拌など、多く実験をもとに熱の仕事当量を求めた。

長年賛同を得られなかったが、1847年にトムソンが関心を示し、その後の熱力学成立に繋がった。

電流の発熱作用の実験 (その 1)

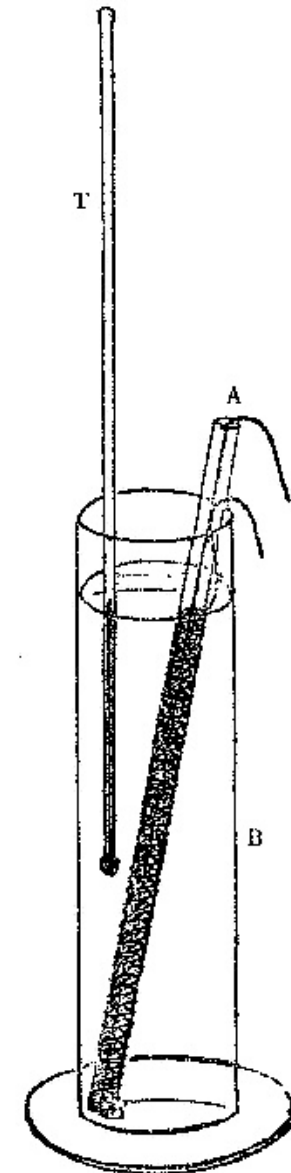
当時は、電気現象の発見が相次ぐ。

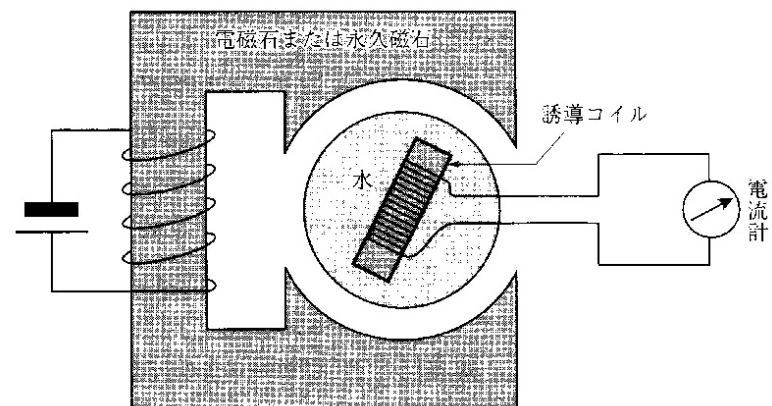
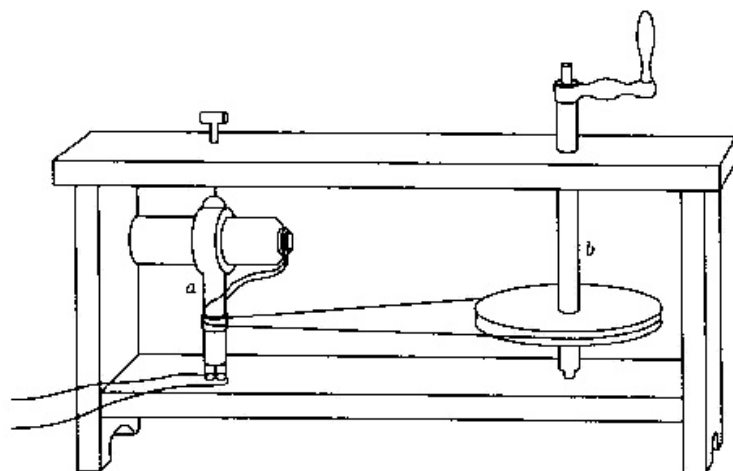
19 歳の時、ジュールはボルタ電池で動く電動機を自作、動力源として「**電磁気力が蒸気にとって代わる**」と考え、電磁石の改良に取り組む。

電池材料の消耗のため**電動機は蒸気機関を超えられない**と知り、**電流の熱作用**に関心が移る。

ジュールは抵抗線による電流の発熱作用について実験し、 $Q \propto i^2 R$ という**ジュールの法則**を発見。

(精度：温度を 0.1 °F まで、電流を有効数字 3 桁)





ボルタ電池による電流で生じる熱 ← ボルタ電池で発生した熱素かも？

では、発電機 (電磁誘導) による電流ならどうか？

磁界の中で、水柱に誘導コイルを入れた円筒容器を回転。

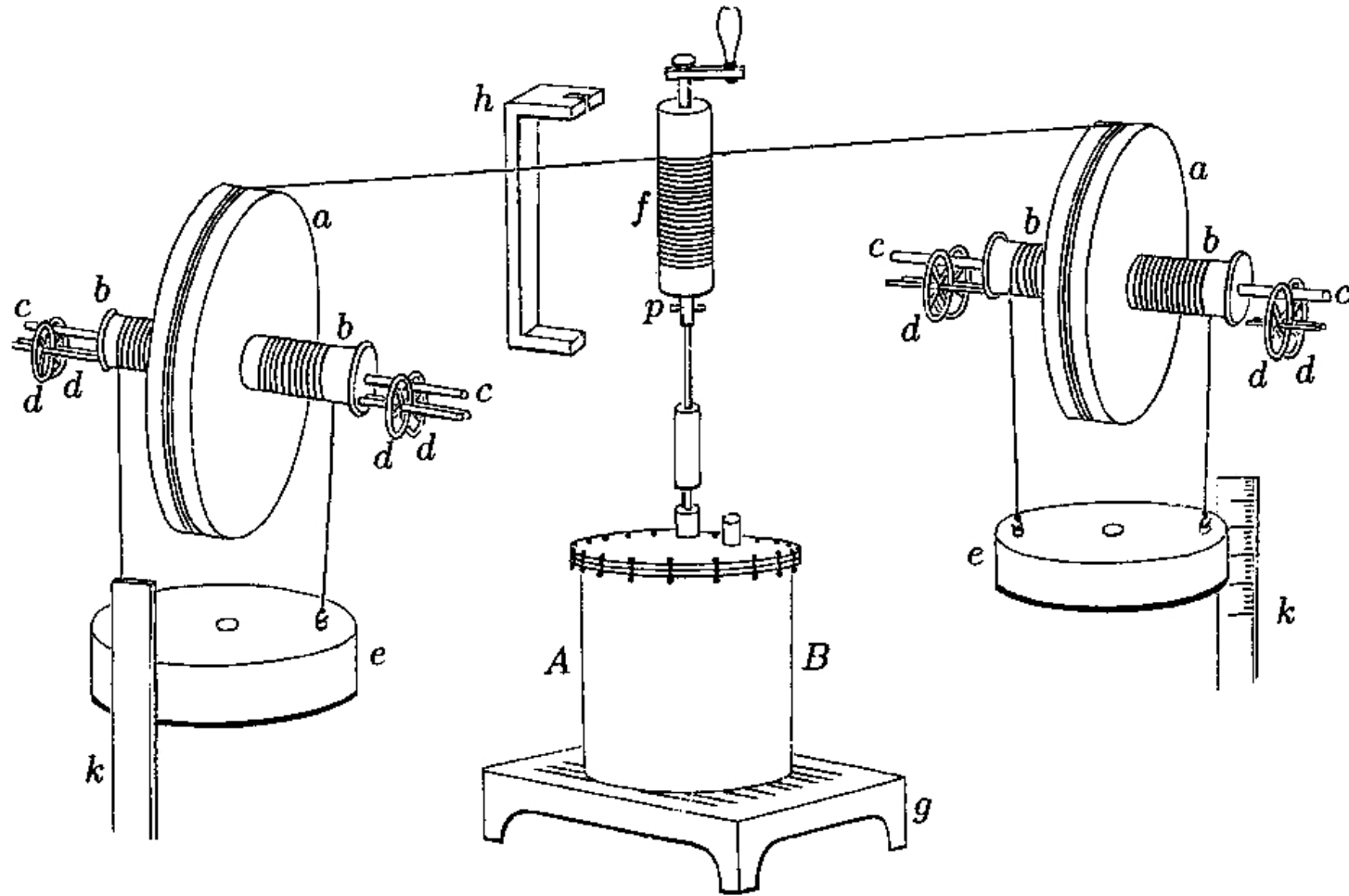
流れる電流で、コイルの抵抗で発熱。実験前後で水温測定。

整流子を介して直流として取り出し、電流測定。

→ 誘導コイルに発生する熱は、 $i^2 R$ に比例。熱素説に矛盾。

ハンドルを重り駆動へ変更し、熱の仕事当量測定 $J_{(1)} = 4.51 \text{ kJ/kcal}$ 。

流体まさつによる熱の仕事当量の測定 (1845 年)



実験装置と結果

重りの落下で水中の羽根車を回転。

水の温度上昇を華氏 0.005 度の精度で測定。

摩擦減少策 (軸受、対称性)、同一実験を平均処理。

実験結果：

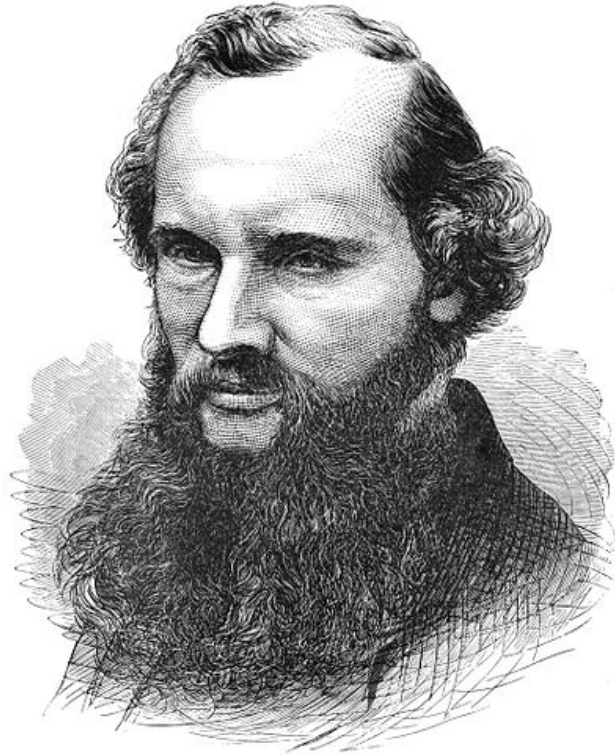
1845 年、 $J_{(4)} = 4.78$ kJ/kcal (水使用)

1847 年、 $J_{(5)} = 4.203$ kJ/kcal (蒸留水、鯨油使用。トムソン聴講)

1849 年、 $J_{(6)} = 4.15$ kJ/kcal (最終)

マイヤーとジュールの対比

	J.R. von Mayer	J.P. Joule
生年月日	1814 年 11 月 25 日	1818 年 12 月 24 日
国	当時の後進国ドイツ	産業革命期のイギリス
生誕地	ハイルブロン (中部の地方都市)	(マンチェスター近郊)
職業	医師	富裕な醸造家
活躍期間	20 代のほぼ 10 年間	20 代のほぼ 10 年間
学問的素養	物理的な教育を受けず 独学	学会等の科学の前線 一時ドルトンの個人指導も受けた
研究方法	形而上学的な思考中心	具体的な実験と単純明快な解釈
苦闘	10 年あまりの黙殺 精神障害、自殺未遂	10 年近くの黙殺
結末	1854 年以降、評価する意見。 英国王立協会コプリ・メダル受賞 (1871)	1847 年にトムソンに巡り合った 以降、高く評価された 英コプリ・メダル受賞 (1870) 英国科学振興協会会長 (2 回)
死去	1878 年 3 月 20 日 (63 歳) ハイルブロン	1889 年 10 月 11 日 (70 歳) セール (マンチェスター近郊)



ウィリアム・トムソン (ケルヴィン卿, 1824-1907) は、イギリス・アイルランド出身。

熱力学、電磁気学、流体力学等、古典物理学の広い分野で多くの貢献あり。

父も兄も学者。10歳でグラスゴー大学へ入学、その後ケンブリッジ大学で学ぶ。

フランス留学後、22歳でグラスゴー大学の教授となり、王立協会会長、グラスゴー大学総長も務めた。古典熱力学確立に中心的役割を果たした。大西洋横断海底ケーブル敷設にも貢献。

トムソンとカルノー論文

トムソンはケンブリッジ卒業後、パリのルニョーのもとへ留学。
気体と蒸気の熱的性質を系統的に調べるプロジェクトに参加。

温度測定の曖昧さと普遍的温度尺度の必要性を痛感。
カルノー論文を知り、それを基礎に新たな普遍的温度尺度を模索中。

そんな時に、ジュールの講演 (1847) を聞いた。

ジュールの主張：

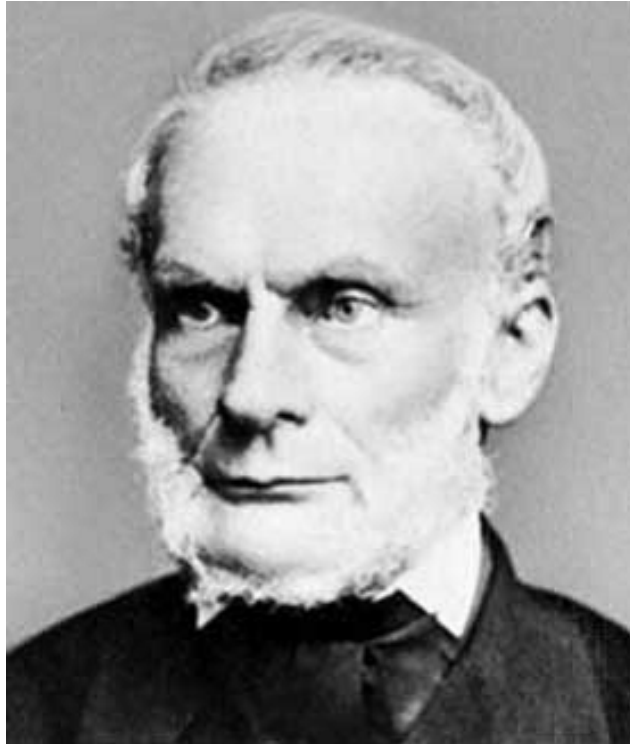
固体や液体の摩擦により生じた熱は、消費された力（仕事）の量に比例。
活力（運動エネルギー）は見かけ上消滅するが、
それと等価な熱が作り出され、その熱はやがて活力に再変換される。

カルノーの主張：

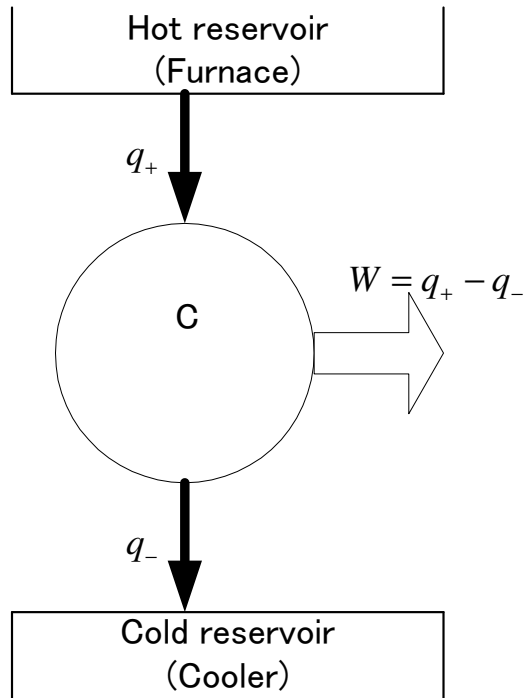
熱から動力（仕事）を得るには温度差（加熱と冷却）が必要であり、
得られる動力には、熱が移行する二つの物体の温度にだけ依存する上限がある。

トムソンの問題提起：

両者の不一致の中に、熱の本質にかかわる問題が含まれている。
さらに実験が必要。



ルドルフ J. E. クラウジウス (1822-1888) は、プロイセン王国で生誕、ベルリン大学で学び、ベルリンのギムナジウムで物理教員となった。トムソンの問題提起を受け、熱力学第一、第二法則の定式化、エントロピー概念の導入など、熱力学の基礎を築いた。ベルリン王立砲工学校、チューリヒ工科大学、チューリヒ大学、ヴュルツブルク大学、ボン大学等の教授、ボン大学学長を務めた。

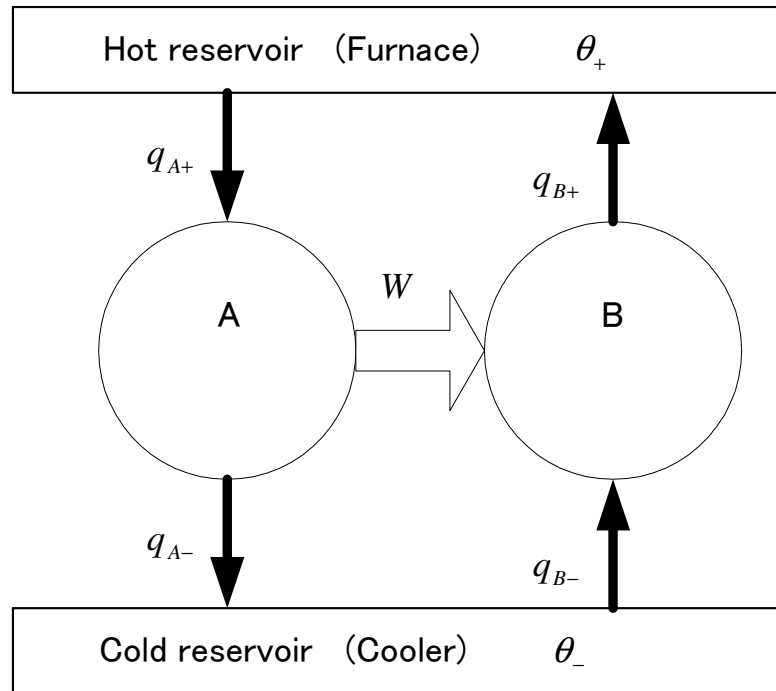


クラウジウスの考え

熱機関は高温熱源から熱量 Q_1 を受け取り、
その一部を仕事 W に変え、
残りの熱 $Q_2 = Q_1 - W$ を低温熱源に放出。

カルノー理論 (熱の一部が仕事に変化) と、
ジュール理論 (熱仕事の総量は一定) に合致。

クラウジウスによるカルノーの定理の証明



仕事量が等しい A, B 二つの熱機関を考える。ジュール理論より、

$$W = Q_{A1} - Q_{A2} = Q_{B1} - Q_{B2}$$

B が可逆サイクルの時、B を逆に動作させ、熱機関 A の仕事でヒートポンプ B を駆動する。

もし $Q = Q_{B1} - Q_{A1} = Q_{B2} - Q_{A2} > 0$ なら、

熱量 Q がそれ自身で低温熱源から高温熱源へ移動したことになる。

このようなことが起こらないためには、

$Q_{A1} \geq Q_{A2}$ 、つまり $W/Q_{A1} \leq W/Q_{B1}$ (カルノーと同じ結果)

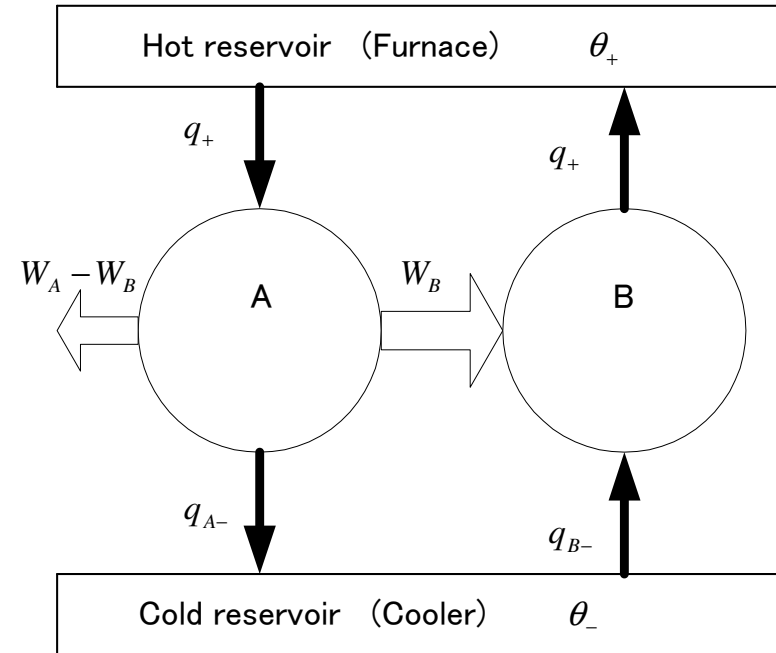
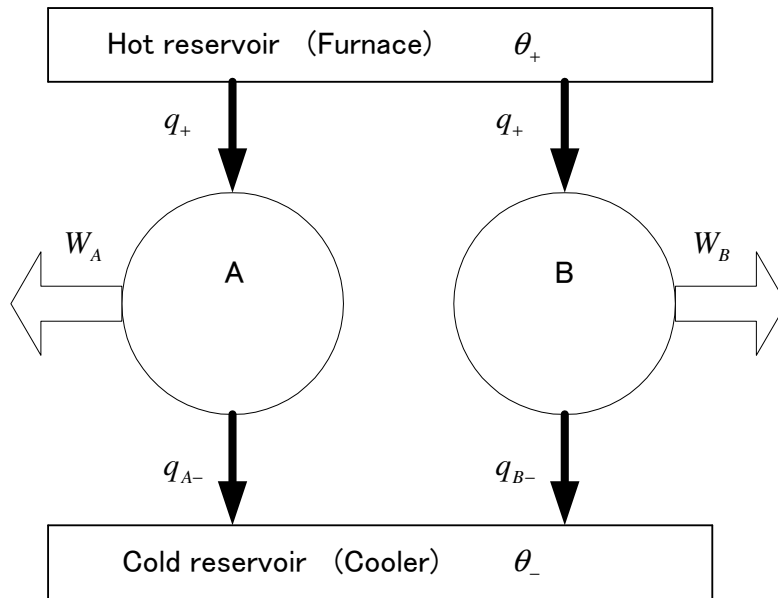
クラウジウスによる熱学の新しい原理

原理 1 (熱の普遍性 ; 熱力学第一法則) : 熱の作用によって仕事が生み出されるすべての場合に、その仕事に比例した量の熱が消費され、逆に、同量の仕事の消費においては同量の熱が生成される。

原理 2 (熱の特殊性 ; 熱力学第二法則) : 熱はつねに温度差をなくす傾向を示し、したがって常に高温物体から低温物体へと移動する。

クラウジウスは、この二つの原理を理想気体に適用して、それまでに知られていた熱学の諸法則を導いた。

トムソンによるカルノーの定理の証明



高温の炉から受け取る熱量 Q_1 が等しい A, B 二つの熱機関を考える。

$Q_1 = W_A + Q_{A2} = W_B + Q_{B2}$ より、 $W_B - W_A = Q_{A2} - Q_{B2}$ 。

B が可逆サイクルの時、B を逆に動作させ、熱機関 A の仕事でヒートポンプ B を駆動する。

もし、 $W_A > W_B$ ならば、**冷却水から取り出した熱量** $Q_{B2} - Q_{A2}$ で、
正味の**仕事** $W_A - W_B$ を取り出したことになる。
こうならないためには、 $W_A \leq W_B$ つまり、 $\frac{W_A}{Q_1} \leq \frac{W_B}{Q_1}$ (カルノーと同じ)

トムソンはクラウジウスの先取権を認めた上で、
全物質共通の普遍的な法則として次の新しい原理 (要約) を提案。

(1) 熱の普遍性の原理 (**熱力学第一法則**) :

力学的効果 (仕事) と熱を合わせた総量は一定である。

(2) 熱の特殊性の原理 (**熱力学第二法則**) :

ある一つの熱源を冷却することにより得た熱をすべて仕事に変えることは不可能
である。

トムソンによる絶対温度

カルノー論文をもとに、1848年に熱素説に基づいた絶対温度を提案。

その後、新しい熱の原理に基づき、1854年に新たな温度 (現在の熱力学的温度) を提案。

$$T = T_0 \frac{Q}{Q_0} \quad (T_0 : \text{基準温度、 } T : \text{未知温度、 } Q_0, Q : \text{授受される熱量})$$

熱源温度一定の任意サイクルについて

カルノーの定理より、

$$(\text{任意サイクルの熱効率}) = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \leq (\text{カルノーサイクルの熱効率}) = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

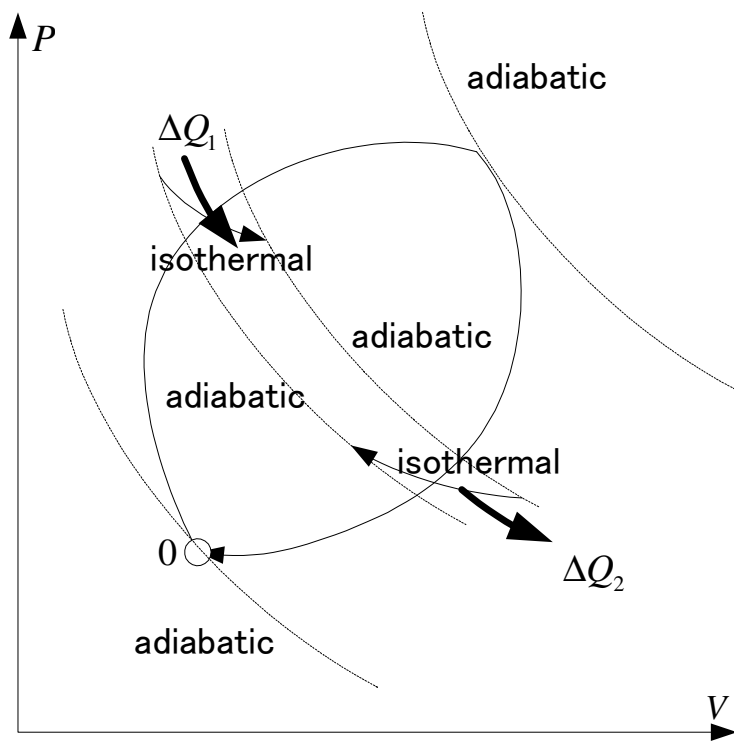
つまり、

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$$

作業物質に加える熱量を正として表すと、 $Q_2 < 0$ ゆえ

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$$

と表される。



任意のサイクルを狭い間隔の断熱線と等温線で区切り、微小な (等温加熱・冷却) サイクルに分割。

$$\left(\frac{\Delta Q_1}{T_1} + \frac{\Delta Q_2}{T_2} \right)_i \leq 0 \quad (\text{任意の } i)$$

すべての微小サイクルの和をとり、断熱線の間隔をゼロに近づける。

$$\begin{aligned} & \lim_{\Delta \rightarrow 0} \sum_i \left(\frac{\Delta Q_1}{T_1} + \frac{\Delta Q_2}{T_2} \right)_i \\ &= \oint \frac{dQ}{T} \leq 0 \end{aligned}$$

(クラウジウスの不等式)

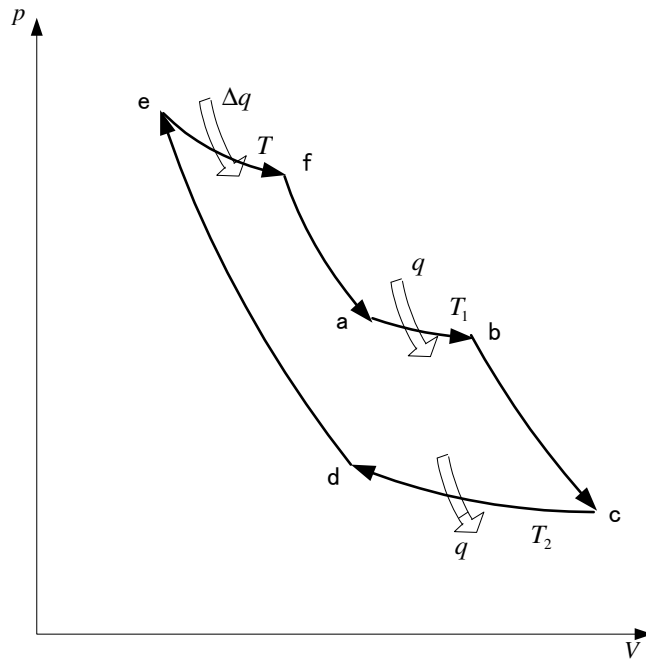
等号は可逆サイクルに対応。

クラウジウスの<変換>と<補償>

ひとりでに生じる<変換>	ひとりでには生じない<変換>
A: 仕事 \Rightarrow 熱	A^{-1} : 熱 \Rightarrow 仕事
B: 高温の熱 \Rightarrow 低温の熱	B^{-1} : 低温の熱 \Rightarrow 高温の熱
→ <補償> →	

<当量> (<変換>の等価量)

<変換>	<当量>
A: 仕事 $Jq \Rightarrow$ 温度 T の熱 q	$\frac{q}{T}$
B: 温度 T_1 の熱 $q \Rightarrow$ 温度 T_2 の熱 q	$\left(\frac{q}{T_2} - \frac{q}{T_1} \right)$
仕事は供給温度 $T_1 \rightarrow \infty$ の熱に対応	
<当量>は $\frac{(\text{熱源に入る熱 } q)}{(\text{熱源温度 } T)}$ の代数和	



温度 T の熱源から Δq の熱と、
 温度 T_1 の熱源から q の熱を受け取り、
 温度 T_2 の熱源へ q の熱を放出して、
 $J\Delta q$ の仕事をするサイクル。

$$\frac{\Delta q}{T} + \frac{q}{T_1} - \frac{q}{T_2} \leq 0$$

これを、二つの変換 (B と A^{-1}) に分けて

$$\underbrace{\frac{\Delta q}{T}}_{A^{-1} \text{の当量}} \leq \underbrace{\left(\frac{q}{T_2} - \frac{q}{T_1} \right)}_{B \text{の当量}}$$

ひとりでは生じない変換 A^{-1} を、
 ひとりでは生じる変換 B で補償。

実際に起こるサイクルでは、**当量の代数和は 0 または正**となる。

任意のサイクルを熱源側から見ると

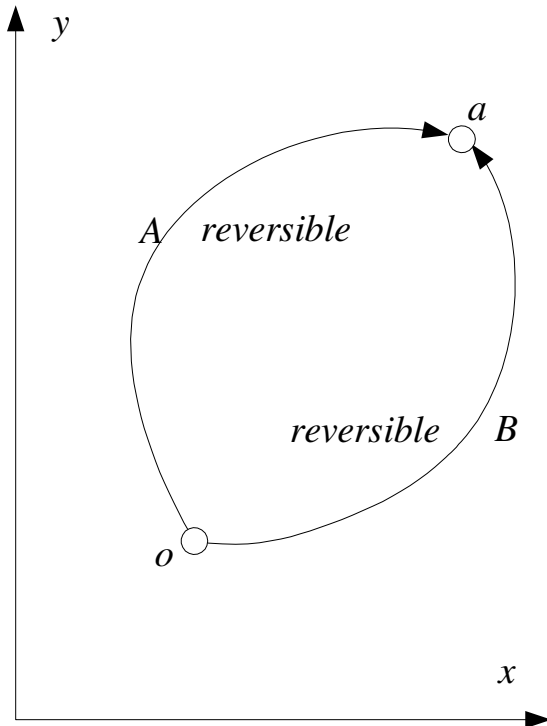
$$(\text{全} \langle \text{当量} \rangle N) = \sum_{i=1}^n \frac{\text{熱源に入る熱 } q'_i}{\text{熱源の温度 } T_i} = \oint \frac{dq'}{T} \geq 0$$

作業物体へ入る熱 $q_i = -q'_i$ ゆえ、作業物体から見ると

$$-N = \oint \frac{dq}{T} \leq 0 \quad (\text{等号は可逆サイクルの場合})$$

これは、クラウジウスの不等式。

新しい状態量 エントロピー



基準状態 o から任意状態 a へ至る
二つの可逆経路 A, B 。

B を逆にした可逆サイクル $o \xrightarrow{A} a \xrightarrow{B} o$ で、

$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_{o,A}^a \frac{dQ}{T} + \int_{a,B}^o \frac{dQ}{T} = \int_{o,A}^a \frac{dQ}{T} - \int_{o,B}^a \frac{dQ}{T} = 0$$

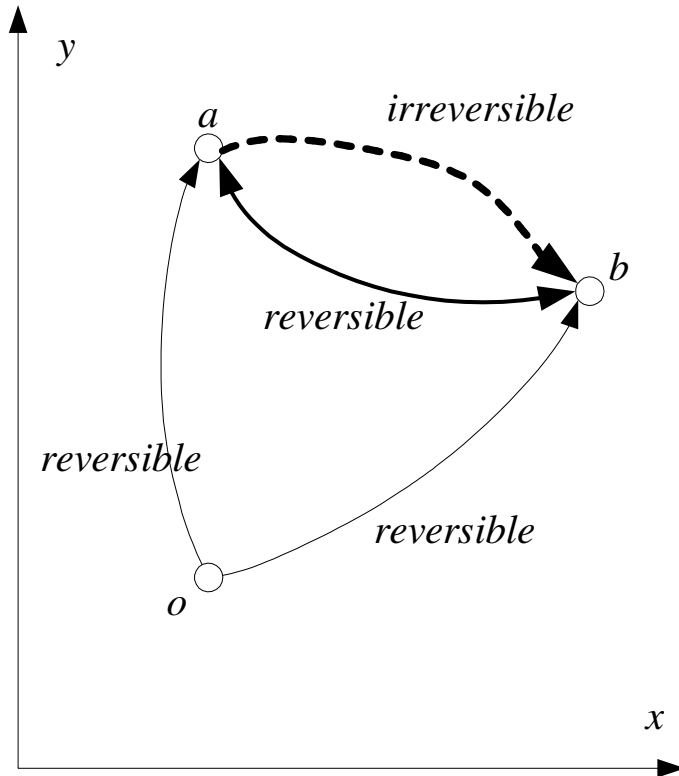
つまり、 $\int_{o,A}^a \frac{dQ}{T} = \int_{o,B}^a \frac{dQ}{T}$ が成立するので、

$$S = \int_o^a \frac{dQ}{T} \quad : \text{エントロピー (定義)}$$

で定義される状態量が存在する。

ただし、**基準状態 o** は適当に約束、
経路は可逆なものに限定。

エントロピー増大の法則



a から b へ至る任意の変化を考える。
 b から a に戻る可逆変化を追加して、
 $a \xrightarrow{\text{任意}} b \xrightarrow{\text{可逆}} a$ のサイクルについて、

$$\begin{aligned} \oint \frac{dQ}{T} &= \int_{a, \text{任意}}^b \frac{dQ}{T} + \int_{b, \text{可逆}}^a \frac{dQ}{T} \\ &= \int_{a, \text{任意}}^b \frac{dQ}{T} + S(a) - S(b) \leq 0 \end{aligned}$$

つまり、

$$\int_{a, \text{任意}}^b \frac{dQ}{T} \leq \underbrace{S(b) - S(a)}_{\text{エントロピー増加量}}$$

断熱系 ($dQ = 0$) では、 $0 \leq S(b) - S(a)$ より

$$S(a) \leq S(b) \quad : \text{エントロピーは増大する。}$$

系が外部の物体と熱交換する場合 → 外部物体を含めた**拡大系**は断熱系。

したがって、

「自然界に生じる変化は、常に**全体のエントロピーが増大する方向**へ向かう」

これが、エントロピーで表した熱力学第二法則。