

物理基礎 II (2/4)

S. Yamauchi

2016年01月27日

目次

4	カロリックに基づく熱理論	102
4.1	熱素説の誕生	102
4.2	熱素説の展開	104
4.3	熱素理論の完結	107
4.4	今日における熱力学第一法則と気体の状態変化	113
5	カルノーサイクルとカルノーの定理	117
5.1	カルノーの生涯	117
5.2	カルノーの『火の動力』	118
5.3	今日のカルノーサイクル	121
6	熱と仕事の等価性の実証	124
6.1	ランフォード(トンプソン)	124
6.2	マイヤー	126
6.3	ジュール	128
6.4	今日の熱と仕事	132
7	熱力学(第一法則、第二法則)の確立	134
7.1	トムソンの問題提起	134
7.2	熱力学原理の提唱	136
7.3	第二法則の数式による表現	139
7.4	今日の熱力学	143

4 力口リックに基づく熱理論

18世紀の諸元素の発見に伴って、熱を物質の一種(熱素、caloric)と考える説(熱素説、力口リック説)が有力となった。この説のもとで、比熱、熱容量、顯熱、潜熱などの概念が導入され、熱の定量的な取り扱い方法が確立された。

さらには、加熱に伴う熱膨張、固体が融解して流動化する現象、液体が蒸発して膨張する(気体の弾性)性質などが、熱素の反発性・流動性や物質元素との親和性をもとに体系的に説明された。熱素説は、19世紀前半まで支配的な熱理論であった。

4.1 热素説の誕生

クレグホンの熱物質論 ブラックは熱が何であるかについて態度決定を差し控えていたが、彼の発見した結果は、熱物質説に有利に働いた。また、ブラックの弟子たちは、熱物質説の有力な論客となった。

ウィリアム・クレグホン(1754-1783)はブラックの学生で、1779年の学位論文で熱物質論を展開した[1]。しかし、その4年後に28歳の若さで死去した。

クレグホンによる熱素(彼は「火の粒子」とよんだ)は、次の性質を持つとされた。

- (1) 热素は特殊な流体であり、流動性を本質とする唯一の実体である。
- (2) 热素の粒子間には斥力があり、それにより热素は相互に反発しあう。
- (3) ほとんどすべての物体には热素を引きつける力があり、その引力は物体の種類ごとに異なる。
- (4) すべての熱現象は、热素の斥力における変化から生じるか、または物体の状態変化による物体と热素の間の引力の変化から生じる。
- (5) 热素は発生も消滅もしない。

物質に熱を加えると熱素が物質の空隙に入り、温度を上げると共に熱素間の斥力のために膨張する。物質と熱素間の引力は物質の種類に依存するため、比熱は物質ごとに異なる。

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。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、際限なく膨張することとなる。

熱素説による断熱変化の説明 [1]

気体の断熱膨張により温度が変化することは、すでに1662年にボイルが観測していたし、1755年に、カレンも同じ現象を観測した。

熱素論者のクレグホンは、1779年に以下のように説明した。

気体が膨張すると熱素粒子がまばらになり斥力が小さくなっている、周囲から熱素を呼び込む。逆に気体を圧縮すると熱素粒子が密となり斥力が大きくなり、熱素が周囲へ出ていくこうとする。ちょうど、水中でスponジが膨らむと周囲から水を吸い、圧縮すると周囲へ水を絞り出すのに例えることができる、とした。

アーヴィンの理論 ウィリアム・アーヴィン(1743-87)もグラスゴー時代のブラックの学生で、のちブラックの共同研究者となった。アーヴィンは、後の熱素説2潮流の一つとなる「比熱変化理論」を展開することになる。

比熱変化理論 [1]

物体 A と水を混合したとき、混合前と後で、全熱量は変わらないので

$$M_A c_A t_A + M_{\text{水}} c_{\text{水}} t_{\text{水}} = M_A c_A t + M_{\text{水}} c_{\text{水}} t$$

となる。

これをもとに、アーヴィンは、次のように考えた。

- (1) 热をまったく持っていない絶対零度を基準にして、物体の持っている「絶対熱」Q は

$$Q = McT = Mc(x + t) \quad (101)$$

で表される ($T = x + t$ は絶対温度、 x は 0° の絶対温度)。

- (2) 融解や混合により物質の状態が変化したとき、変化前後の絶対熱の差が潜熱として発生または吸収される。

氷の融解を例にあげると、Fig. 101 のようになる。

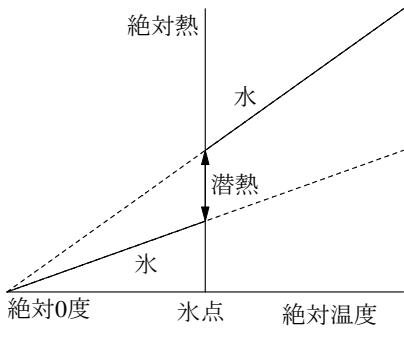


Fig. 101 アーヴィンの比熱変化理論

氷点 ($t = 32^{\circ}\text{F}$) 以上の水の絶対熱は $Q = Mc_{\text{液}}(x + t)$ であり、氷点以下の氷の絶対熱は $Q = Mc_{\text{固}}(x + t)$ であるので、氷点での絶対熱の差

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

が融解の潜熱、ということになる。

当時知られていた氷の融解潜熱の値 ($^{\circ}\text{F}$ 基準)、 $\Delta Q = 140Mc_{\text{液}}$ 、 $c_{\text{固}} = 0.85c_{\text{液}}$ を用いて、

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

となり、絶対零度を $-x = -901^{\circ}\text{F} (= -518.3^{\circ}\text{C})$ と推定した。

熱素説の盛衰 [2]

以上のように、熱を定量的に扱う中で熱素説が形作られ、熱容量などの扱いをめぐって 2 派に分かれた。

1 つは、元来物質に含まれる熱素の量は、その物質の熱容量に比例するという考え方であり、アーヴィンの比熱変化理論を、アデア・クロフォードが発展させ、ドルトン、クレマン、デゾルムなどがこの説を支持した（「比熱変化理論」）。

もう 1 つの考えは、熱素には、温度の変化を引き起こすものと、引き起こさないものの 2 種類あるというものであり、ブラックの潜熱理論を基にしており、後にラヴォアジエ、ゲイ＝リュサック、ラプラスによって展開された（「比熱・潜熱理論」）。

17 世紀には、フランシス・ベーコン、ボイルやフックが熱運動説を唱えていたが、18 世紀に熱素説が広く受け入れられた理由には、それが実験的なデータをもとに体系的理論的に構築されており、当時さまざまな熱現象を定量的に説明できていたことがあげられる。

一方その当時の熱運動説は、摩擦による発熱は説明できたが、それ以外の熱現象については、熱素説と比べると説明に難があり、定量的な理論を作り上げることができなかった。気体の諸性質を粒子間の引力や斥力で説明するのに比べて、粒子の運動と衝突で説明するのは、格段に難しかった事情がある。

4.2 熱素説の展開



Fig. 102 アントワーヌ・ラヴォアジエ

アントワーヌ = ローラン・ド・ラヴォアジエ (Antoine-Laurent de Lavoisier、1743-1794) は、フランス、パリの裕福な弁護士の家庭に生まれた [3][4]。パリ大学で法律を学んだが、自然科学に強い興味を持ち、天文学、植物学、科学を学び、1774 年には化学反応における質量保存の法則を見出した。

燃焼とは酸素と物質が結合することであることを示し、燃素 (フロギストン) の存在を否定して酸素の命名者ともなった。動物の呼吸が一種の燃焼であることも実験で裏付けた。

ラヴォアジエは熱素論者であり、後年ラプラスと共に氷熱量計を作り、熱の定量的な扱いに貢献した。

元素定義や物質命名法を記した『化学命名法』や当時の化学の到達点をまとめた『化学原論』を著し、「近代化学の父」と呼ばれている。

1789 年にフランス革命が勃発し、旧体制の下で徴税請負人等をしていたラヴォアジエは 1794 年に他の多くの者とともに、ギロチン台で処刑された。

ラヴォアジエの生涯

フロギストン (燃素) 説とは ドイツの医師ゲオルク・エルンスト・シュタールは、1697 年の著書『化学の基礎』で、燃焼をつかさどる元素としてフロギストンを考えた [5]。

- (1) 空気中で燃える物質は、フロギストンに富んでおり、木炭などを燃やすと、フロギストンが木炭から逃げ出して空気と結合する。フロギストンが逃げ出すと、木炭は灰になる。
- (2) 閉じた空間ではすぐに燃焼が止まることから、空気は一定量のフロギストンを吸収する能力しかもたないと考えられた。
- (3) 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であるから、またフロギストン化された空気は、生命を支えることもできない。

1740 年までにこの説は、フランスで一般的に受け入れられ、10 年後には、ヨーロッパで広く受け入れられるようになった。

しかし、金属を燃焼させると、その金属の質量が増すという現象は以前から知られていた。シュタールは、「フロギストンが抜けた分だけ金属が濃縮するので重くなる」あるいは「フロギストンが放出された分だけ空気が金属に入り込む」と考えた。後では、「フロギストンは負の質量をもっている」という考えが主流になった。

ラヴォアジエの燃焼理論と熱素 [1]

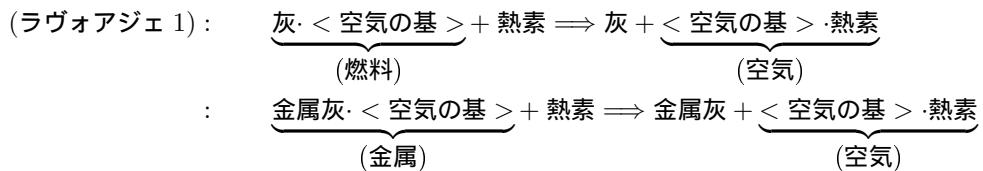
木材等を燃焼させると、熱を発生して灰が残る。空気中で金属を加熱すると燃焼し、金属灰が生じる。

シュタールのフロギストン説に基づく燃焼では次のようになる。



1727 年にイギリスのスティーブン・ホールズ (1677-1760) が、生物体を含めてあらゆる固体物に加熱や発酵等を施すと、空気（気体）が放出されて質量が減ることを突き止めた。

ラヴォアジエは、気体が元の固体内の $1/600$ 程度の空間に閉じ込められる理由について、蒸気が熱素を失って水になるのと同じだと考えた。つまり、空気は＜空気の基＞（液体、固体の空気）と熱素が結合したものであり、熱素を取り去った＜空気の基＞が固体物の中に含まれていたと考えれば、うまく説明できることに気がついた。ラヴォアジエは 1772 年に、燃焼におけるシュタールのフロギストンを＜空気の基＞に置き換えて、熱素を追加した。



しかし、これでは金属の燃焼（仮焼）で質量が増加することの説明ができない。金属灰が本来の姿でなく、金属自体が金属の本来の姿であることに気がついた。翌 1773 年に、次のように変更した。



ラヴォアジエは、フロギストンを不要にしたが、熱素は必要不可欠なものとなった。

こうして、1777 年の論文では次のように結論付けられている。

- (1) すべての燃焼で熱素（火の物質）が放出される。
- (2) 燃焼は＜純粋空気＞（酸素）中でしか生じない。
- (3) すべての燃焼で＜純粋空気＞は破壊され、燃焼した物質の重量が＜純粋空気＞の減少分だけ増加する。
- (4) すべての燃焼で、燃焼した物質は＜酸＞に変化する。

ラヴォアジエの熱素概念 クレグホンと同じく、ラヴォアジエの考えでは、自然界のすべての物質の状態は、粒子間の引力と熱素の斥力のつりあいで決まる。

ラヴォアジエの『化学原論』(1789) では、酸素や水素などと並んで光素と熱素も元素として掲載されており、それまで同一視されてきた光、火、熱を分離し、光は光素、火は酸素、そして熱は熱素によるものと捉えたのである。この熱素説は、ラヴォアジエがその後功績を積み重ねてゆくにつれて、多くの科学者に認められるようになった。

ラヴォアジエとラプラスによる熱量計 ラヴォアジエとラプラスは、熱量測定のための装置（氷熱量計）を開発し (Fig. 103)、熱を定量的に測定した。

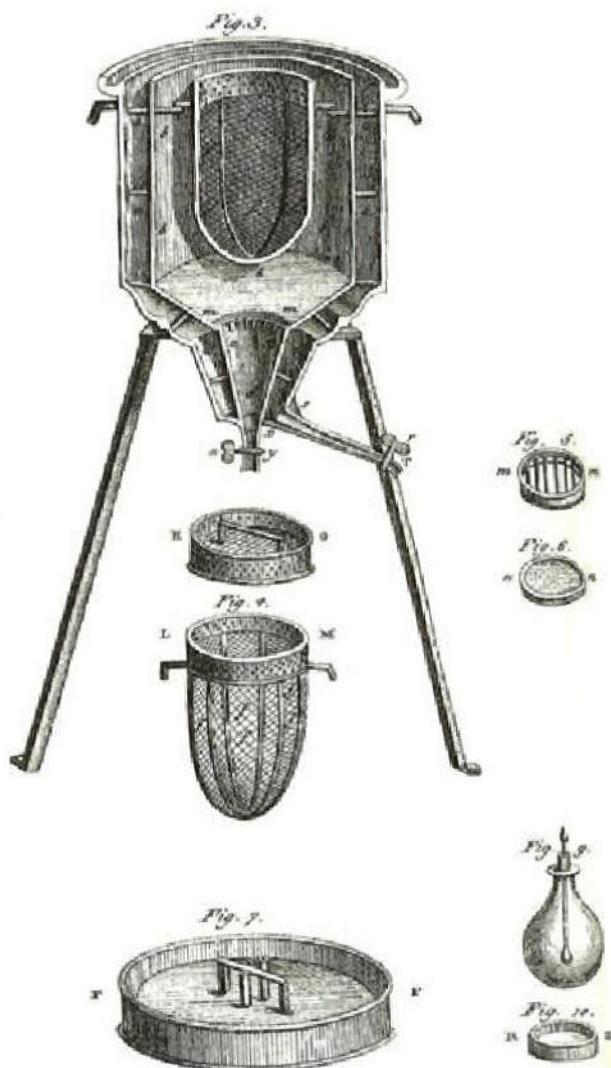


Fig. 103 ラプラスとラヴォアジエによる氷熱量計

ラプラスとラヴォアジエによる氷熱量計は、外気温度の影響をうまく避けており、また化学反応にも使えるように考えられている。ただ、融解水の排出口から外気が入ること、解けた水が氷表面に付着して残ること、等の難点もあった。

- 左上 (Fig.3.) : 热量計本体は三重構造の容器であり、内側容器に測定する試料物質 (0°C 以上) を入れる。中間容器に氷を入れておき、試料を冷却すると氷が解けて水が容器下部からである。その水の量を計測して、試料が失った熱量を見積もる。外側容器も氷で満たし、中間容器や内側容器に外気温度の影響が及ぶのを防ぐ。
- 左中 (Fig.4.) : 内側容器とその上蓋
- 左下 (Fig.1.) : 4 - 内容器の上蓋 5 - 热量計全体の上蓋 6 - 管付の円錐形漏斗；中間容器から出る融解水を計量するため貯水槽へ集める。7 - 外容器の融解水のために枝管
- 右上 (Fig.5.) : 中間容器の氷支持格子
- 右上 (Fig.6.) : 氷支持格子の下に置く篩 (ふるい)
- 右下 (Fig.9.) : 酸等の流体の試料を入れて内側容器に納めるフラスコ。フラスコの栓を通して流体温度用の温度計を取り付ける。事前にフラスコを加熱して反応に必要な熱量を計測するときに用いる。
- 右下 (Fig.10.) : フラスコの支持具

4.3 热素理論の完結



Fig. 104 ピエール＝シモン・ラプラス

ピエール＝シモン・ラプラス (Pierre-Simon Laplace, 1749-1827年) は、フランスの自然学者、數学者、物理学者、天文学者。「天体力学概論」と「確率論の解析理論」という名著を残した [6]。「天体力学概論」は、1799 年から 1825 年にかけて出版された全 5 巻の大著で、剛体や流体の運動を論じたり、地球の形や潮汐の理論までも含み、さまざまな微分方程式の解法や、誤差評価法・確率論応用も含まれる。

国際度量衡委員として、子午線弧長をもとにした長さの定義 (メートル)、ラプラス変換の数学的な基盤などに貢献した。ラプラス作用素、ラプラス方程式などは彼の名にちなむ。

1799 年、ナポレオン・ボナパルトの統領政府で一ヶ月余の内務大臣に登用され、王政復古後はルイ 18 世の下で貴族院議員となつた。



Fig. 105 シメオン・ドニ・ポアソン

シメオン・ドニ・ポアソン (Sime'on Denis Poisson, 1781-1840) は、ポアソン分布・ポアソン方程式などで知られるフランスの數学者、地理学者、物理学者。フランスのピティヴィエで生まれた [7]。はじめは父の意向で医学を志したが、医学に关心を持たなかったことから数学へ転向し、1798 年にエコール・ポリテクニークに入學し、ラグランジュ、ラプラスらに代数学などを学んだ。1802 年にフーリエの後任としてエコール・ポリテクニーク教授に就任し、1806 年まで在職した。在職時、サディ・カルノーも指導した。

ラプラスの解析的熱量学 1823 年、ラプラスは大著『天体力学』最終巻で熱素説を基礎にして解析的熱量学を展開した。その意図は、天体力学で成功したニュートン物理学の方法をミクロな現象に適用して、熱を含む物質理論を数理科学の水準に高めることにあった。そこでは、熱素と物質粒子間の引力や熱素粒子間の斥力を基に、さまざまな現象に合うように精密なモデルが構築されている。

潜熱概念の拡張 ラプラスとラヴォアジエは、潜熱の概念を加熱を伴う気体の膨張に適用した。つまり、単位質量の物質（主に気体）へ熱量 dq を加えたときの温度上昇を dt 、体膨張を dv とするとき、

$$dq = c_v dt + \Lambda_D dv \quad (\Lambda_D > 0)$$

が成り立つと考える。ここで、 c_v は定積熱容量であり、 Λ_D は「膨張の潜熱」と呼ばれた。

ラプラスの熱学の本質的内容は以下の 3 点にある [8]。

(1) ポイル-ゲイ=リュサックの法則

$$Pv = RT \quad (102)$$

(2) 比熱・潜熱理論（膨張の潜熱）基礎式

$$dq = c_v dT + \Lambda_D dv \quad (103)$$

(3) 热量保存則

$$\text{任意の閉じた状態変化において} \quad \oint dq = 0 \quad (104)$$

ここで、 Λ_D は次のようにして求まる。

等圧変化に式 (103) を用いて $dq = c_p dT = c_v dT + \Lambda_D (dv)_p$ 、これに式 (102) を用いると、

$$\Lambda_D = (c_p - c_v) \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_p = (c_p - c_v) \frac{P}{R} \quad (105)$$

この三つの法則を基礎にして、ラプラスは解析的熱量学の体系を作り上げた^{*1}。

断熱変化の計算方法 普通の条件であれば、ある物体から他の物体へ熱が伝わるには比較的長い時間を要する。その時間に比べて、短時間で気体を圧縮または膨張させると、熱が出入する時間的余裕がないために、断熱変化となる。（もちろん、保温材等で十分断熱した上で圧縮・膨張させれば、ゆっくり状態変化しても断熱変化となる。）

断熱で気体を圧縮すると、圧力は上がるが、温度も上がる。もし温度が上がらなければ、圧力は体積に反比例して上がるが、温度が上がれば、圧力は体積に反比例する以上に上がることになる。断熱変化で圧力と温度がどのように変わるかは、熱力学が確立する以前の人たちにとっては、かなり難しい問題であった。

^{*1} このうち、

(1) 項はポイル-シャルルの法則であり、当時は、

$$Pv = K_0(1 + \alpha t)$$

と表され、膨張率 α にはゲイ=リュサックによる測定値 $0.375/100\text{ }^{\circ}\text{C} = 1/267\text{ }^{\circ}\text{C}$ がもっぱら用いられていた。 $K_0\alpha$ が現在の単位質量あたりのガス定数 R に対応する。

(2) 項の右辺の第 1 項は顯熱、第 2 項は潜熱を意味している。ラヴォアジエとラプラスは潜熱概念を拡張し、現在の理解では「膨張に伴う外部仕事」に相当する熱量を潜熱概念に取り込んだ。

式 (103) で $\Lambda_D = P$ と置き換えると、「比熱・潜熱理論基礎式」は

$$dq = c_v dt + Pdv \quad (106)$$

となり、後述の現在の熱力学第一法則式に一致する。

(3) 項は現在の知識からすれば誤りである。しいて言えば、 $\oint (dq - Pdv) = 0$ （熱力学第一法則）または $\oint (dq/T) = 0$ （熱力学第二法則）とすべきである。

(2) 項の膨張潜熱項が式 (106) のように表されるのであれば、 $\oint Pdv \neq 0$ であるので、(3) 項と (2) 項は矛盾している。

断熱変化は熱エネルギーが力学的エネルギーに変わる（またはその逆の）現象であるから、熱運動論の強力な証拠の一つとなるはずの現象である。しかし、現実には断熱変化での気体温度の挙動は、熱素説を支える大きな根拠とされた。

熱素説のうちの「比熱変化理論」に立っていたドルトンは、断熱膨張の実験で温度が下がるのは、膨張により気体の熱容量が大きくなり、周囲の熱を奪うためだと説明した（ドルトンはその後「比熱変化理論」を捨てて「潜熱・比熱理論」を支持した）。この理論では、体積が増して密度が減少するにつれて熱容量は大きくなり、温度を保つのは周囲から熱を吸収する必要があると考える。

一方、「比熱・潜熱理論」に立っていたラプラスとラヴォアジエは、先述のように「膨張の潜熱」を導入して、膨張すると物質と熱素の結合が強くなり、潜熱になって知覚されなくなるので、結果として温度が低下するとした。

断熱変化の現象自体はボイルやカレンによって 1662 年に発見されていたが、その後の研究はクレグホン、ドルトン、ラプラス、ポアソンなど、熱素説の支持者によって行われた。そして 1820 年代までは、現在とは逆に、断熱変化は熱素説の強力な証拠だと考えられていた。

音速と断熱変化 空気中の音速について Newton は、空気の圧力と密度の間にボイルの法則が成立するとして、解 $a_N = \sqrt{P/\rho}$ を導いていた。

ラプラスは、振動する空気の圧力と密度の関係について次の 2 点の効果を指摘した。

- (1) 温度が変わらないとしても、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、圧縮により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) の効果を考えていない、とラプラスは考えた。

ラプラスの指摘を受けて弟子のポアソンは、音速は

$$a = \sqrt{\left(\frac{dP}{d\rho}\right)_{\text{断熱}}} \quad (107)$$

で与えられることを導いた。

密度と比体積の関係 $\rho = 1/v$ より、 $\frac{dP}{d\rho} = \frac{dP}{d(1/v)} = -v^2 \frac{dP}{dv}$ であることを用いると、式 (107) は次式のように表すこともできる。

$$a = \sqrt{-v^2 \left(\frac{dP}{dv}\right)_{\text{断熱}}} \quad (108)$$

音速を求めるには、断熱変化を定量的に計算することが必要であり、音速を説明できれば、断熱変化、さらには熱素の性質がより明確になると考えられた。

ラプラスによる音速計算(1816年) ラプラスは、Fig. 106 のように、微小な断熱変化 AB を等温変化 AC と等積変化 CB に分けて扱った^{*2}。

等温変化部 AC について、ボイル-ゲイ=リュサックの法則(102)および比熱・潜熱理論基礎式(103)より、次の関係が得られる(ただし、 $\Delta v < 0$ である)。

$$P_C - P_A = RT \Delta \left(\frac{1}{v} \right) = -RT \frac{1}{v^2} \Delta v \\ = -\frac{P}{v} \Delta v \quad (109)$$

$$q_{AC} = \Lambda_D \Delta v \quad (110)$$

等積変化部 CB について、同じ(102)、(103)式より次の関係が得られる。

$$P_B - P_C = \frac{R}{v} \Delta T \quad (111)$$

$$q_{CB} = c_v \Delta T \quad (112)$$

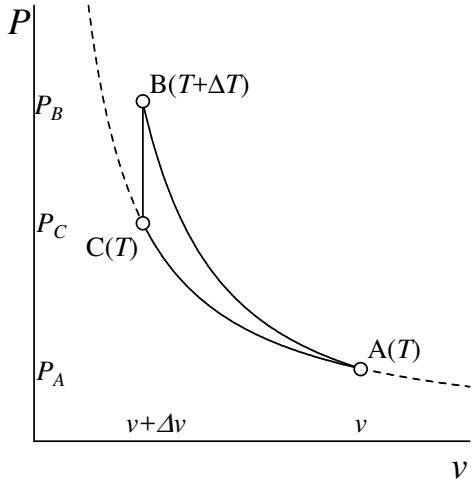


Fig. 106 ラプラスの音速計算

Fig. 106 の AB 間が断熱変化となるを考慮して、式(110)、(112)を熱量保存則(104)に用いると、 $q_{AC} + q_{CB} + q_{BA} = \Lambda_D \Delta v + c_v \Delta T + 0 = 0$ つまり、 Δv と ΔT には次の関係があることになる。

$$\Delta T = -\frac{\Lambda_D}{c_v} \Delta v \quad (113)$$

断熱変化 AB 間の圧力変化は、式(109)と(111)を加え合わせて、式(113)を用いると、

$$\Delta P = P_B - P_A = (P_B - P_C) + (P_C - P_A) = \frac{R}{v} \Delta T - \frac{P}{v} \Delta v = -\left(\frac{\Lambda_D R}{c_v v} + \frac{P}{v}\right) \Delta v$$

この Λ_D に式(105)を用いて、次式が得られる。

$$\left(\frac{dP}{dv}\right)_{\text{断熱}} = -\left[\frac{(c_p - c_v)}{c_v} \frac{P}{v} + \frac{P}{v}\right] = -\frac{c_p}{c_v} \frac{P}{v} \quad (114)$$

これが断熱変化での圧力と体積の関係である^{*3}。

これを式(108)に用いると、音速は次式のように求まる。

$$a = \sqrt{-v^2 \left(\frac{dP}{dv}\right)_{\text{断熱}}} = \sqrt{\frac{c_p}{c_v} P v} = \sqrt{\frac{c_p}{c_v} R T} \quad (115)$$

^{*2} ラプラスも次のポアソンも共に $P - \rho$ 線図を用いているが、ここでは分かりやすく現代風に $P - v$ 線図で説明する。

^{*3} $\kappa = c_p/c_v$ と置いて書き換えると、

$$\frac{dP}{P} + \kappa \frac{dv}{v} = 0$$

これを積分して、 $Pv^\kappa = \text{const.}$ の関係が得られる。

ポアソンによる音速計算 (1823 年) ポアソンは、ラプラスの方法を少し変えて、Fig. 107 のように、断熱変化 AB を等圧変化 AD と 等積変化 DC、CB に分けて扱った。

A, D, C, B 各点の温度を $T, T - \Delta\tau, T, T + \Delta T$ とする。

ボイル-ゲイ=リュサックの法則 (102) と比熱・潜熱理論基礎式 (103) を用いて、等圧変化部 AD では、

$$P_D - P_A = 0$$

$$q_{AD} = -c_p \Delta\tau$$

等積変化部 DC および CB では、

$$P_C - P_D = \frac{R}{v + \Delta v} \Delta\tau$$

$$q_{DC} = c_v \Delta\tau$$

$$P_B - P_C = \frac{R}{v + \Delta v} \Delta T$$

$$q_{CB} = c_v \Delta T$$

が成立する。

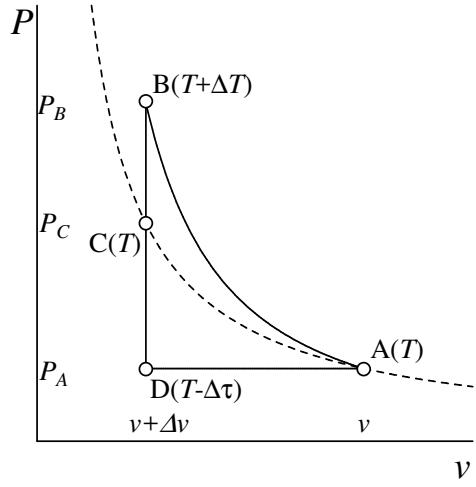


Fig. 107 ポアソンの音速計算

したがって、断熱変化 AB での圧力変化は次式となる。

$$(\Delta P)_{\text{断熱}} = P_B - P_A = (P_B - P_C) + (P_C - P_D) + (P_D - P_A) = \frac{R}{v + \Delta v} (\Delta\tau + \Delta T) \quad (116)$$

ここで、熱量保存則 (104) より、

$$q_{AD} + q_{DC} + q_{CB} + q_{BA} = -c_p \Delta\tau + c_v \Delta\tau + c_v \Delta T + 0 = 0$$

が成立するので、

$$\Delta\tau = \frac{c_v}{c_p - c_v} \Delta T$$

これを式 (116) 用いて、2 次の微小量を無視すると、次式となる。

$$(\Delta P)_{\text{断熱}} = \frac{R c_p}{(v + \Delta v)(c_p - c_v)} \Delta T \simeq \frac{R c_p}{v(c_p - c_v)} \Delta T \quad (117)$$

ボイル-ゲイ=リュサックの法則 (102) より、 $\Delta P, \Delta v, \Delta T$ の間には、 $P \Delta v + v \Delta P = R \Delta T$ の関係があるので、(117) の ΔT を消去すると、次式となる。

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

これより、

$$\left(\frac{dP}{dv} \right)_{\text{断熱}} = -\frac{c_p}{c_v} \frac{P}{v} \quad (118)$$

これは、ラプラスの結果 (114) と一致しており、音速も式 (115) と同一となる。

ふたたびラプラスによる音速計算(1823年) ラプラスは熱量保存則に従って、熱関数(状態量としての熱)を考えた。これを用いると、まったく数学的な操作だけで結果を得ることができる。

熱関数 Q を P, v の関数であると考えて、

$$Q = Q(P, v)$$

と表す。任意の微小変化では

$$dQ = \left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_v dP + \left(\frac{\partial Q}{\partial v}\right)_P dv \quad (119)$$

であるから、これを断熱変化($dQ = 0$)に適用して、 dP/dv の比を求める

$$\left(\frac{dP}{dv}\right)_{\text{断熱}} = - \left(\frac{\partial Q}{\partial v}\right)_P / \left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_v \quad (120)$$

が得られる。

右辺の分子を評価するために、式(119)を等圧変化に適用すると

$$(dQ)_P = \left(\frac{\partial Q}{\partial v}\right)_P dv = c_p(dT)_P$$

これより、ボイル・ゲイ=リュサックの法則 $T = Pv/R$ を考慮して、

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial v}\right)_P = c_p \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P = \frac{c_p P}{R} \quad (121)$$

また、式(120)の右辺分母を評価するために、式(119)を等積変化に適用して

$$(dQ)_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_V dP = c_v(dT)_V$$

より、同様にして

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_V = c_v \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = \frac{c_v v}{R} \quad (122)$$

式(121)と(122)を(120)に用いて、

$$\left(\frac{dP}{dv}\right)_{\text{断熱}} = - \frac{c_p P}{R} / \frac{c_v v}{R} = - \frac{c_p}{c_v} \frac{P}{v} \quad (123)$$

となる。これより、式(115)の音速が求まる^{*4}。

^{*4} この音速の結果は正しい。誤った熱量保存則(104)を用いているにもかかわらず、正しい答えが求まっている理由について、いくつかの解釈がある[8]。

未知の経路ABの計算を置き換えてAC+CBとした場合、AC:CBの比率をどのように取るかにより結果が異なる。ABは等エントロピー変化であるから、 $\int(dq/T)$ が等しくなるように取るべきところを、ラプラスは $\int dq$ が等しくなるように取ったのである。しかし、音速の場合は微小変化だけが問題になるので、 $\Delta\rho \rightarrow 0$, $\Delta t \rightarrow 0$ の極限では、 $\int(dq/T)$ の分母の T は一定値に収束するので、結果的に影響しなかった、と考えるのが分かりやすいのではないか。

4.4 今日における熱力学第一法則と気体の状態変化

2.3 節で述べたように、次のボイル-シャルルの法則（ボイル-ゲイ=リュサックの法則）が成り立つ気体を理想気体とよぶ。実際の気体を理想気体として扱える場合が多い。

$$Pv = RT \quad (R \text{ は単位質量あたりのガス定数}) \quad (124)$$

ここでは、単位質量あたりの理想気体を対象にして考える。

熱素理論と熱力学第一法則 热素理論に基くラボアジェとラプラスの比熱・潜熱理論では、加熱量 dq を顯熱 $c_v dt$ と膨張の潜熱 $\Lambda_D dv$ の和として

$$dq = c_v dt + \Lambda_D dv \quad (125)$$

のように表した。

一方、現在の熱力学第一法則（エネルギー保存則）では、物体の持つ比内部エネルギーの増加量 du を用いて、

$$dq = du + dw \quad (126)$$

と表す。 dw は膨張に伴って外部へする仕事であり、可逆変化（準静的変化）では $dw = Pdv$ となる。また、内部エネルギーの増加量も、理想気体に限れば $du = c_v dt$ となるので、式 (126) は

$$dq = c_v dT + Pdv \quad (127)$$

となる (dt は dT とした)。つまり、熱素理論に基づく式 (125) の膨張潜熱の係数 Λ_D を圧力 P に置き換えたものと同じになる⁵。

理想気体の状態変化

等積変化 気体を变形しない容器に閉じ込めて加熱・冷却する場合、 $dv = 0$ であるので、式 (127) より

$$\begin{aligned} q &= \int_{t_1}^{t_2} c_v dt = \bar{c}_v(t_2 - t_1) \\ w &= 0 \end{aligned}$$

となる。

等圧変化 気体を一定圧力のもとで加熱・冷却する場合、 $dq = c_p dt = c_v dt + Pdv$ にボイル-シャルルの式 $Pdv = Rdt$ を用いて、

$$dq = c_p dt = c_v dt + Rdt$$

つまり、ボイル-シャルルの式が成り立てば、次の関係も成り立つことになる。

$$c_p - c_v = R \quad (128)$$

⁵ 式 (125) は熱量保存則を念頭に置き、熱を顯熱と潜熱の合計として表したものであり、状態変化に伴う仕事を考慮していない点で、考え方の面で間違っている。しかし、膨張の潜熱を考えることは、結果的に体積変化に伴う仕事を求めているのと同じと考えることもできる。

また、熱量、仕事は次式となる。

$$q = \int_{t_1}^{t_2} c_p dt = \bar{c}_p(t_2 - t_1)$$

$$w = P(v_2 - v_1)$$

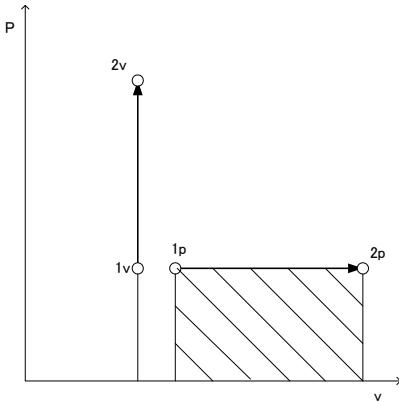


Fig. 108 気体の等積変化、等圧変化

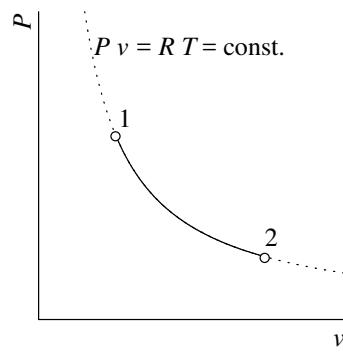


Fig. 109 気体の等温変化

等温変化 理想気体であれば、温度が一定であれば気体が持っている内部エネルギーは一定であることが知られており、これはジュールの法則とよばれている^{*6}。気体を一定温度で膨張させるとには、外へ仕事としてエネルギーを取り出すことになるので、同じ量のエネルギーを熱として加えてやらなければならない。つまり膨張時には同時に加熱する必要があり、圧縮時には冷却する必要がある^{*7}。

したがって、理想気体の等温変化では、気体 1 kgあたり $dq = dw = Pdv$ が成り立つ。ボイルの法則 $Pv = RT = \text{const.}$ を用いて積分すると、

$$q = w = \int_{v_1}^{v_2} Pdv = \int_{v_1}^{v_2} \frac{RT}{v} dv = RT \ln \frac{v_2}{v_1} = RT \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (129)$$

となる。

熱量保存則の修正 状態 1 から 状態 2 へ至るある変化について式 (126) を積分すると、

$$q = \int_1^2 du + \int_1^2 dw = (u_2 - u_1) + \int_{v_1}^{v_2} Pdv$$

となる。1 項目の $u_2 - u_1$ は、系が内部に持つエネルギーの変化量であるから、最後のエネルギーと最初のエネルギーの差であり、変化の途中の経路が変わっても変化しない。しかし、2 項目の $w = \int_{v_1}^{v_2} Pdv$ の値は、これまで見たように変化の経路が異なれば異なる値になるので、両者を合わせた加熱量 q も、変化の経路により異なる値となる。つまり、熱量保存則は成り立たないことになる。

^{*6} ボイル・シャルルの法則が成り立てば、熱力学第一法則と第二法則を用いて、ジュールの法則を導くことができるが、これはかなり煩雑となる。ジュールの法則として覚えるほうが手っ取り早い。

^{*7} 簡単に等温変化をさせるには、気体を入れたシリンダーを一定温度の他の物体と接触させて、十分熱交換できるように、ゆっくりと膨張または圧縮すればよい。

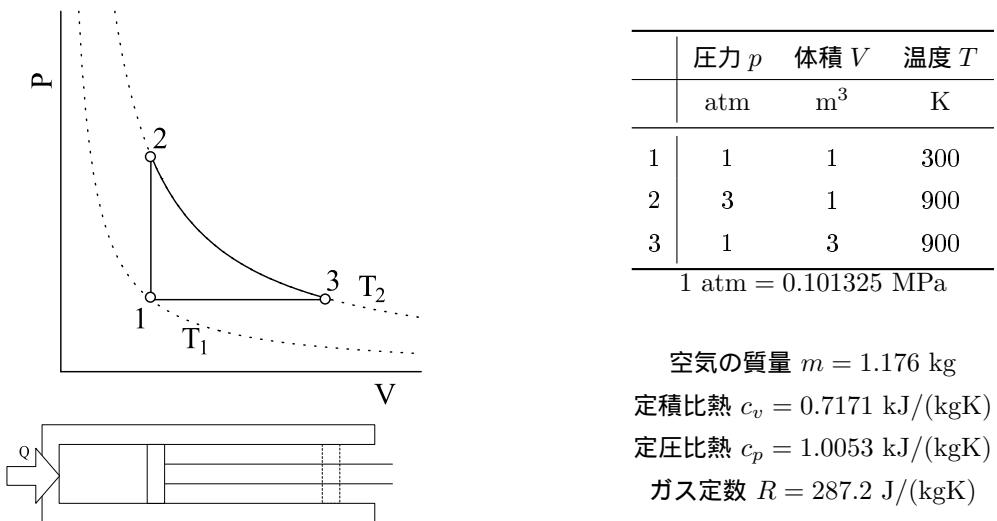


Fig. 110 気体の状態変化と熱量保存則

例として、Fig. 110 のようなシリンダ内の空気を、等圧で $1 \rightarrow 3$ または等積・等温で $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ のように状態変化させる場合を考えよう。

まず、等圧： $1 \rightarrow 3$ の場合、加熱量 Q_{13} ^{*8}は

$$Q_{13} = 1.176 \text{ kg} \times 1.0053 \text{ kJ}/(\text{kg K}) \times (900 - 300) \text{ K} = 709.3 \text{ kJ}$$

となる。

一方、1 の状態でピストンを動かないように固定して加熱して 900 K にすると、空気の体積は変わらないので、圧力が 3 倍になり、2 の状態になる。このときの加熱量は

$$Q_{12} = 1.176 \text{ kg} \times 0.7171 \text{ kJ}/(\text{kg K}) \times (900 - 300) \text{ K} = 506.0 \text{ kJ}$$

となる。さらに、状態 2 で、気体の圧力をピストンで受け止めながら、少しづつ力を弱めて気体を膨張させる。このとき、単に膨張させるだけだと温度が下るので、温度が 900 K から下がらないように少しづつ熱を加えなければならない。(簡単には、900 K の大きな物体をシリンダに押し付けて、ゆっくりピストンを動かせばよい。) このようにして状態 2 から状態 3 まで膨張させると、式 (129) より必要な熱量 Q_{23} は次のようになる。

$$Q_{23} = 3 \times 0.101325 \times 10^6 \text{ Pa} \times 1 \text{ m}^3 \times \ln \frac{3 \text{ m}^3}{1 \text{ m}^3} = 333951 \text{ J} = 334.0 \text{ kJ}$$

つまり、状態 1 から等圧で状態 2 へ加熱するには 709 kJ が必要であるが、状態 1 から状態 2 を経て状態 3 へ変化させると、 $506.0 + 334.0 = 840 \text{ kJ}$ が必要である。

言い換えると、 $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 1$ の一巡する状態変化(サイクル)を考えると、正味 $Q_{12} + Q_{23} + Q_{31} = 506.0 + 334.0 - 709.3 = 130.7 \text{ kJ}$ の熱を加えなければならない。シリンダの中の空気は元の状態 1 へ戻ったのであるから、この 31.01 kJ の熱量は無くなつた(仕事に変わつた)のであり、熱量保存則は成り立たない。

^{*8} 大文字の Q は系全体に対する加熱量、小文字の q はその単位質量 (1 kg) あたりの加熱量を意味するものとする。 W と w 、 V と v 、 U と u 等についても同様とする。

固体・液体の場合 実は、固体や液体の場合でも、熱量保存則は正確には成り立たない。ただし、固体や液体では圧力が多少変わっても物質の状態はほとんど変わらないので、普通は圧力の影響は無視できる。つまり、温度だけではほぼ状態が決まるので、元の状態に戻りさえすれば、同じ道筋を行って帰ったの同じ結果になるのである。気体でも、同じ経路を往復するだけなら熱量は保存される。

理想気体の断熱変化 理想気体の準静的変化(後述)では熱力学第一法則(エネルギー保存則)より式(127)が成り立つ。断熱変化では $dq = 0$ であるので、

$$c_v dT + P dv = 0$$

となる。式(124)より、 $P dv + vdP = RdT = (c_p - c_v)dT$ であることを用いて T を消去し、 P と v の関係式として表すと、

$$\frac{c_v}{c_p - c_v}(P dv + vdP) + P dv = 0$$

つまり、

$$\frac{dP}{P} + \frac{c_p}{c_v} \frac{dv}{v} = 0$$

となる。 $c_p/c_v = \kappa$ が一定値であると考えて積分すると、

$$\ln P + \kappa \ln v = \ln(Pv^\kappa) = C$$

つまり、

$$Pv^\kappa = \text{const.} \quad (130)$$

が得られる。 $Pv = RT$ を用いると、

$$\begin{aligned} T v^{\kappa-1} &= \text{const.} \\ \frac{T}{p^{(\kappa-1)/\kappa}} &= \text{const.} \end{aligned}$$

の関係も得られる。

また、密度 $\rho = 1/v$ で表すと、

$$\frac{P}{\rho^\kappa} = \text{const.}$$

であるので、

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_{\text{断熱}} = \frac{\partial}{\partial \rho} (\text{const.} \rho^\kappa) = \kappa \times \text{const.} \times \rho^{\kappa-1} = \kappa \frac{P}{\rho^\kappa} \rho^{\kappa-1} = \kappa \frac{P}{\rho}$$

となって、ラプラスやポアソンの結果(114)および(118)に一致している。

理想気体の断熱変化で成立する関係式(130)はポアソンの式とよばれている。

5 カルノーサイクルとカルノーの定理

5.1 カルノーの生涯



Fig. 111 ニコラ・レオナール・サディ・カルノー

ニコラ・レオナール・サディ・カルノー (Nicolas Léonard Sadi Carnot、1796-1832) はラザール・カルノーの長子として生まれた [9]。父ラザールは、(幾何学における) カルノーの定理等により知られる數学者・応用力学者であり、フランス革命後の国民軍を組織して、ヨーロッパ諸国からの反革命軍を撃退した"勝利の組織者" として知られる。

サディ・カルノーは少年時代から、水車など科学的な現象に興味を持ち、17歳でエコール・ポリテクニークに入学、その後工兵科を経て軍の技師となった。1814年のナポレオン失脚により、父はマグデブルグでの亡命生活を余儀なくされたが、サディはしばらく王政復古下の軍隊に残った。

1819年に休職し、パリ工芸院のニコラ・クレマンらと親交を持ち、パリ近郊で独力で熱機関と科学の研究を行った。1824年に唯一の論文『火の動力』を発表したが、当時のフランスではまったく反響を得ることがなかった。

1826年に工兵隊大尉に戻るが、軍隊生活を嫌って1828年に退役し、熱機関と科学の研究に戻った。しかし、1832年に流行したコレラにより36歳の生涯を終えた。

遺品は感染防止のため焼却処分され、カルノーの経歴や人となりを伝えるものは、わずかに残された彼自身のノートと弟イッポリート・カルノーによる伝記 [10] がほぼすべてである。

カルノー論文の時代的背景 18世紀から19世紀にかけて、イギリスからヨーロッパ全土に広がった産業革命では、蒸気機関が大きな牽引力となり、さまざまに改良されて普及した。1800年にワットの特許期間が切れた後、高圧機関や複式機関(多段膨張式機関)が作られ、ワット機関の数倍の熱効率で作動した。ナポレオン戦争が終了した1815年頃から、フランスでも急速に産業革命が進行した。イギリスに比べてフランスでは石炭資源が乏しかったので、高効率機関が急速に普及していった。

古くから用いられていた水車や水柱機関(水圧機関)も、18世紀に著しく発達し、その理論が主としてフランスで著しく進んだ。力学は17世紀に基礎が置かれ、18世紀に高度に数学的展開を遂げており、水力機関の理論(水力学も含む)は一応の完成の域に達していた [9]。水の流れから得られる動力の計算法や損失の分析法が確立していた。それに対して、熱機関については理論らしい理論はなく、行き当たりばったりで改良がなされていた。

これらの現状を目の当たりにしていたカルノーは、

- (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。

と問い合わせ、理想的な熱機関として可逆機関(カルノーサイクル)を考案して、熱から動力を取り出す際の上限の存在(カルノーの定理)を示したのである。

5.2 カルノーの『火の動力』

理想的な熱機関 热機関による動力の発生について、カルノーは次のように考えた [9]。

実際の蒸気機関では、火炉のなかで燃焼によって熱素が生じ、ボイラの壁を通りぬけて蒸気に合体する。蒸気は熱素を伴ってシリンドラへいき、そこである仕事をしてから凝縮器へ入る。そこで蒸気は冷い水と接触して、熱素を渡して水になる。

燃焼によって生じた熱素は、途中蒸気に仲立ちされているが、結局、凝縮器の冷い水に渡されることになる。凝縮器の水を直接火にさらして暖めたのと同じように温度があがるが、違うのは、今の場合には蒸気の運動を利用して動力を取り出していることである。

これらの操作に見られるのは熱素のつり合いの回復、すなわち、熱い物体から冷たい物体への熱素の移動である。これは熱によって動かされるすべての機関に共通しており、動力が発生できるのは、燃焼等によって破られた熱素のつり合いの回復によるのである。

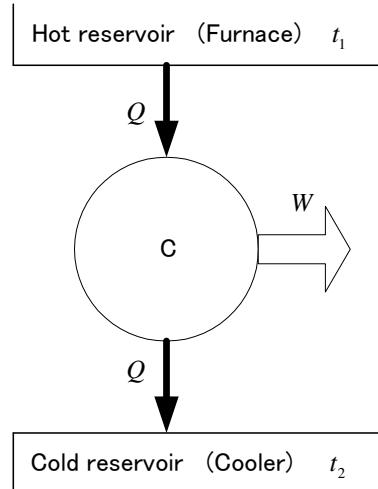


Fig. 112 热機関のモデル

このようにカルノーは、高温の物体の持つ熱が低温の物体へ移動しようとする性質を利用して仕事を取り出すのが熱機関の原理であると考えた。このため、高温の熱源と並んで、低温の熱源が不可欠となる。

さらに、カルノーの考えでは、「温度差の存在するところでは、どこでも動力の発生が可能である」が、高温の火炉と低温の冷却水を直接接触させた場合は、動力を発生できないので、これはまったくの損失となる。つまり、熱を移動させる際の損失を少なくしようと思えば、温度差をできるだけ少なくすることが必要である。実際の機関では火炉から蒸気へかなりの温度差で熱が移動し、凝縮器でも蒸気と冷却水の間に少ながらぬ温度差があり、損失を生じている。

カルノーが考えた理想機関では、

- (1) 作業物質(蒸気)が高温熱源とつり合いを保って熱を受け取り、
- (2) 断熱で(熱素を保持したまま)膨張して温度を下げ、
- (3) 低温熱源とつり合いを保って熱を放出し、
- (4) 再度、断熱で収縮して元の温度に戻る。

となる。現在、カルノーサイクルとよばれているものである。

カルノーの考えの背景には、当時の水力機関(水車、水柱機関等)とのアナロジーがあった。水力機関において、水が衝撃なしに入らなければならないのと同様に、熱機関においても、作業物質とピストンとが力のつり合いを保って作用し合い、またできる限り小さい温度差で熱を受け渡しするべきである。つまり、準静的変化(後述)を行うべきであると考えたのである。

このような変化は、熱と仕事を出入りを逆にして逆方向に動作させることができるので、サイクル全体を逆の向きに動かす(逆サイクルとする)ことができる。このとき、外部より仕事を加えて、低温の物体から高温の物体へ熱を移動する機械(ヒートポンプ)になる。水柱機関を逆に動かすとポンプになるのと同様である。

カルノーの定理 以上のように、カルノーは理想的な熱機関を考えて、その熱効率が何で決まるかを考察した。

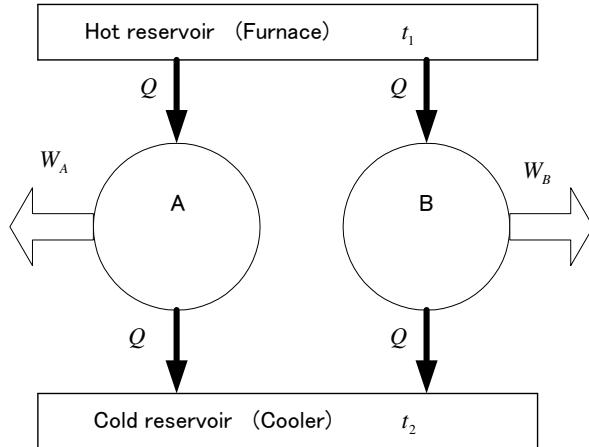


Fig. 113 二つの熱機関

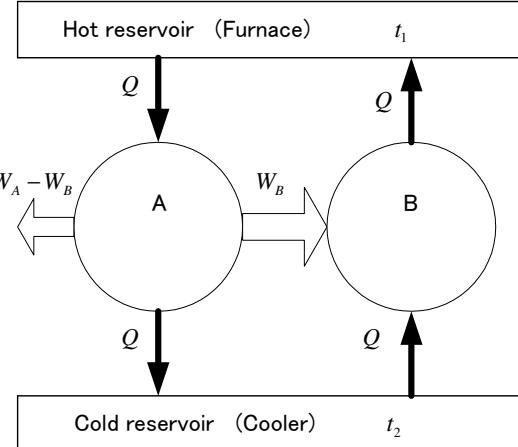


Fig. 114 热機関とヒートポンプ

高温 t_1 の炉と低温 t_2 の冷却器との間で作動する二つの熱機関を考える。炉から冷却器へ落下する熱量 Q は両機関で等しいものとする^{*9}。

このうち、B が可逆サイクル機関であるとすると、B のサイクルを逆に動かしてヒートポンプとして動作させ、それに必要な動力 W_B を A の熱機関が生み出す動力 W_A でまかなうものとする。

このとき、炉と冷却器の熱の出入りは、両機関で打ち消されて、何の変化も生じない。そこで、もし、 $W_A > W_B$ であれば、両機関から正味 $W_A - W_B (> 0)$ の動力が継続的に取り出されることになり、永久機関（第一種永久機関）となるので、 $W_A \leq W_B$ でなければならない。つまり、同じ温度の熱源間で動作する熱機関では、可逆サイクル機関の動力（熱効率）が最大となることがわかる。

また、A の熱機関も可逆サイクル機関であれば、A のサイクルを逆に動作させて組み合わせると、同様の推論より、 $W_A \geq W_B$ も同時に成り立たねばならない。これより、両熱機関が共に可逆サイクル機関であれば、作業物質の種類や機関の形式に関係なく、動力（熱効率）が等しくなければならないことがわかる。

したがって、次の定理（カルノーの定理）が成立する。

二つの熱源間で動作する熱機関のうち、

- (1) 可逆機関（カルノーサイクル）の熱効率が最大となる。
- (2) 可逆機関の熱効率はすべて等しく、熱源の温度だけに依存する。

ここで用いた背理法による証明もカルノーが最初であり、後年の W. トムソンやクラウジウスも同じ方法を用いている。

^{*9} カルノーは当時の支配的な考え方（熱素説と熱量保存則）にしたがって立論しているので、高温熱源から取り出す熱量と低温熱源へ排出する熱量は共に Q で、等しくなっている。この場合には、ここで見るエネルギー保存則に矛盾する第一種永久機関となる。エネルギー保存則をもとにすれば、低温熱源へ排出する熱量は $Q - W$ としなければならない。

カルノーは遺品のノート『数学・物理学その他についての覚え書』のなかで、熱量保存則を捨てて、熱と運動を合わせた「動力」の保存則について記述し、当時まだ誰も求めていなかった熱の仕事当量 (3.63J/cal) も求めている。

カルノー・サイクル カルノーが例として示した気体(理想気体)のカルノーサイクルの動作を Fig. 115 に示す。シリンダー頭部に熱源(炉または冷却器)を接触したときには自由に熱を通すが、それ以外では、シリンダの側面も含めて断熱とする。カルノーサイクルの動作は、次のようになる。

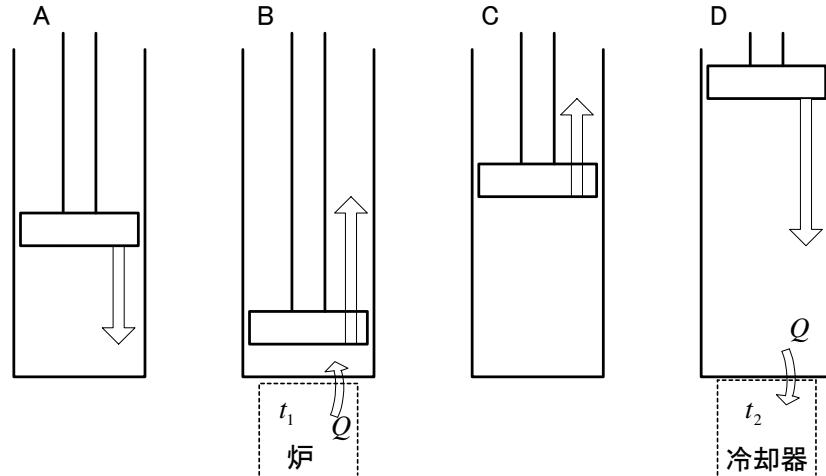


Fig. 115 気体のカルノーサイクルの動作

A → B シリンダーには温度 t_2 の空気が適量入っているものとする(Aの状態)。空気を断熱圧縮すると温度が上昇する。温度が t_1 となるまで圧縮して、ピストンを止める(Bの状態)。

B → C シリンダー頭部に温度 t_1 の炉を接触させ、空気の温度が下がらないようにゆっくりとピストンを引いて、空気を膨張させる。膨張により空気の温度は下がろうとするので、炉から空気へ熱が移動して、空気の温度は t_1 のまま一定に保たれる。

C → D 所定の熱 Q が移動したら、シリンダー頭部から炉を離し(Cの状態)、さらに膨張を続けると空気は断熱膨張するので、温度が下がる。こうして、空気の温度が冷却器の温度 t_2 に等しくなれば、ピストンの動きを止める(Dの状態)。

D → A シリンダー頭部に温度 t_2 の冷却器を接触させ、空気の温度が上がらないようにゆっくりとピストンを下げて、空気を圧縮する。圧縮により空気の温度は上がろうとするので、空気から冷却器へ熱が移動して、空気の温度は t_2 のまま一定に保たれる。ピストンが最初の位置(Aの状態)となったら、シリンダ頭部から冷却器を離す。

以下、A → B → C → D → A を繰り返せば、熱から仕事が取り出せる。

カルノーは熱素理論に基いて、気体の状態変化やサイクルの熱の出入や仕事を計算している。等温変化の仕事・熱量等、あるものは正しく計算できていたが、熱量保存則に基いていたため、誤りも含まれていた。

5.3 今日のカルノーサイクル

準静的変化と可逆変化 カルノーが考えたような常につりあいを保ったままの状態変化は、準静的変化 (quasi-static change) とよばれる。静止しているのと同じような変化という意味である。

つり合いを保っている状態は一般に平衡状態とよばれる。熱力学でいう平衡には、次の三つの意味の平衡が含まれている。

力学的平衡：力（圧力）がつり合っていること。例えば、真空中へ気体が拡散するのは力学的平衡状態ではない。空気中へ他の気体が拡散しているときは、分圧がつり合っていないので力学的平衡状態ではない。

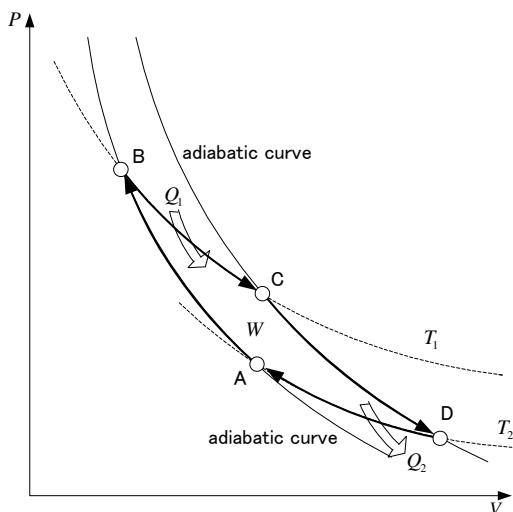
熱的平衡：温度が等しいこと。例えば、温度の異なる物体間で熱が移動するときは、熱的平衡状態ではない。

化学的平衡：（化学用語で言えば）化学ポテンシャルが等しいこと。分かりやすくいえば、化学変化が生じていない、またはある化学変化とその逆の化学変化とが打ち消しあい、見かけ上反応が進行しない状態のことである。

これらの三つの平衡を合わせて、熱力学的平衡とよんでいる。化学変化は熱力学の重要な応用分野であるが、複雑な話が多いので、この授業では化学反応には深入りしない。

このような熱力学的平衡を常に満たした変化であれば、カルノーが考えたように、熱と仕事の流れを逆にして、元に戻すことができる。つまり準静的変化であれば可逆変化となる^{*10}。

気体のカルノーサイクルの計算 Fig. 115 で説明したカルノーサイクルを理想気体の $P - V$ 線図で描くと Fig. 116 のようになる。温度 T_1 , T_2 の等温線と 2 本の断熱線 (adiabatic curve) で囲まれたサイクルを ABCD の順に状態変化する。



状態	圧力 P	体積 V	温度 T
A	P_A	V_A	T_2
B	$P_A \tau^{1/\kappa}$	$V_A \frac{1}{\tau^{1/(\kappa-1)}}$	T_1
C	$P_A \frac{\tau^{1/\kappa}}{\nu}$	$V_A \frac{\nu}{\tau^{1/(\kappa-1)}}$	T_1
D	P_A / ν	$V_A \nu$	T_2

ただし、 $T_1/T_2 = \tau$ 、 $V_C/V_B = \nu$

Fig. 116 気体のカルノーサイクル

^{*10} 力学的平衡のなかに、流体まさつ（粘性）、固体まさつ（クーロンまさつ）、固体の内部まさつ（塑性）などが働くない条件を含めるのであれば、これでよい。

通常、これらのまさつ力の有無は、力学的つりあいとは別の問題と考えられているので、まさつの条件を付け加えて、まさつ等によるエネルギー散逸を伴わない準静的変化は可逆変化である、と考えるのがよい。

等温变化では、式 (124)、(129) より次式が成立する。

$$PV = \text{const.} \quad (131)$$

$$Q = mRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (132)$$

断熱変化ではポアソンの式 (130) より

$$PV^\kappa = \text{const.}$$

であり、これに式 (124) のボイル-シャルルの式

$$PV = mRT$$

を組み合わせると

$$TV^{\kappa-1} = \text{const.} \quad (133)$$

の関係が成立する。

これらを用いて、Fig.116 のカルノーサイクル ABCD の各点の体積を求めるに、以下のようになる。ただし、 $T_1/T_2 = \tau$ 、 $V_C/V_B = \nu$ とおく。

A → B: $T_2 V_A^{\kappa-1} = T_1 V_B^{\kappa-1}$ より、

$$V_B = V_A \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{1/(\kappa-1)} = V_A \frac{1}{\tau^{1/(\kappa-1)}}$$

B → C:

$$V_C = V_B \nu = V_A \frac{\nu}{\tau^{1/(\kappa-1)}}$$

C → D: $T_1 V_C^{\kappa-1} = T_2 V_D^{\kappa-1}$ より、

$$V_D = V_C \left(\frac{T_1}{T_2} \right)^{1/(\kappa-1)} = V_A \nu$$

この結果を用いると、高温熱源からの加熱量 Q_1 と低温熱源へ放熱量 Q_2 は

$$Q_1 = mRT_1 \ln \frac{V_C}{V_B} = mRT_1 \ln \nu \quad (134)$$

$$Q_2 = mRT_1 \ln \frac{V_D}{V_A} = mRT_2 \ln \nu \quad (135)$$

となり、カルノーサイクルの熱効率は次式となる。

$$\eta_C = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (136)$$

任意の熱機関サイクルの最高温度、最低温度を T_1, T_2 とするとき、その熱効率 η は上の η_C より小さい。

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

熱力学的温度 前項で用いた温度 T は理想気体温度である。現在では逆に式 (31) を満たすように、つまりカルノーサイクルで出入する熱量に比例するように、温度を定めている。

未知の温度 T と基準温度 T_0 の熱源間で動作するカルノーサイクルで出入する熱量 Q 、 Q_0 とするとき、熱力学的温度 T を次式で定義する。

$$T = \frac{Q}{Q_0} T_0 \quad (137)$$

ただし、基準温度として水の三重点を 273.16 K とする。

前項の結果より、熱力学的温度と理想気体温度（ボイル-シャルルの法則を満たす温度）は一致するはずである。

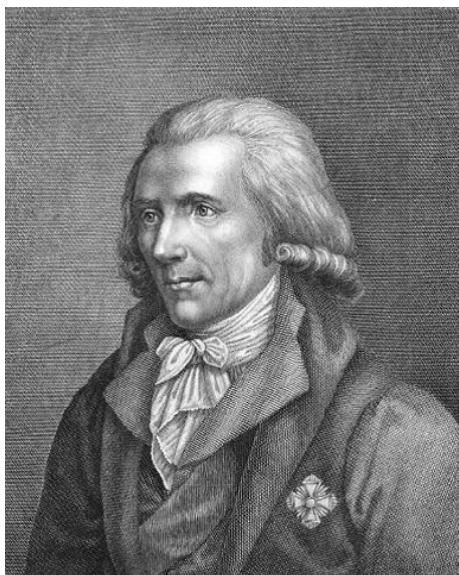
カルノーの定理の意義 カルノーは当時信じられていた熱素説に基いて、1824 年に熱から仕事を取り出すには温度により定まる上限があるというカルノーの定理を導いた。その導き方は、熱量保存則を用いているため、修正が必要であるが、その結論は正しいものであった。

この結論は、「(1) 热機関の熱効率の上限を与える」という点でも重要であるが、「(2) 物質の種類に依存しない温度を与える」という点でも重要な発見であった。しかし、ラプラス、ポアソンをはじめ、当時の人々は誰もそのことに気づかず、カルノーは 1832 年に死去し、その発見は埋もれてしまった。

1/4 世紀後の 1949 年にイギリスのウィリアム・トムソンがカルノー論文の存在を知り、19 世紀後半に、普遍的な温度の定義、熱力学第一・第二法則の確立へと進むことになる。

6 熱と仕事の等価性の実証

6.1 ランフォード(トンプソン)



ランフォード伯 (Sir Benjamin Thompson, Count Rumford, 1753-1814) はもとの名をベンジャミン・トンプソンといい、イギリス植民地時代のアメリカ、マサチューセッツ州で生まれた [2] [11]。1772年に14歳年上の裕福な未亡人と結婚し、その縁で軍の士官となった。アメリカ独立戦争が始まると王党派に立って苦境に陥り、単身でイギリスへ逃亡した。イギリス軍の助言者となるかたわら、火薬の爆発力の実験などを行い、空砲の砲身は弾丸を入れた時よりも熱くなることに気づき、本来弾丸を発射させるのに使われる火薬の作用が、空砲時には砲身の金属粒子の加熱に使われたためと考え、熱素説に疑問を持つようになった [2]。その後ドイツ・ミュンヘンに移り、砲身の中ぐりにおける切削量と発熱量に注目し、熱をより多く発生する鈍いバイトでは、切削量が反って少ないことをもとに、熱素説を否定し、熱は機械的運動の一形態であると主張した。

Fig. 117 ランフォード伯(トンプソン)

1791年に、神聖ローマ帝国からランフォード伯の称号を得た。

ランフォードの実験

ランフォードはミュンヘンの兵器工場で大砲の中ぐり行程で発生する大量の熱に注目し、その発熱量を測定し、その結果を1798年、「摩擦により励起される熱の源についての実験的研究」と題して王立協会で発表した [8]。ランフォードはこの中ぐりを水中で行い、以下の結果を得た。

- (1) 热が減衰することなく発生し続ける。
- (2) 金属を水当量に換算したものを含めて総量 26.58 ポンドの冷水が 2 時間半で沸騰した。
- (3) 他方、金属の削り屑の比熱は元の金属の値から変わらなかった。

ランフォードは、削り屑の比熱に変化がないことから、この熱の発生源は(熱素説「比熱変化理論」による)削り屑ではないこと、金属円筒ではないこと(元の円筒は次第に小さくなっていく)、水や空気から発生しないこと、を主張した。無制限に熱を供給し続けることができるものは、「運動」以外にはあり得ないと結論した。

ランフォード自身、「熱の運動」の実体は不明としており、エネルギーという概念は持っていないかった。「物質ではありえない」との主張であり、物質に変わるものとして「運動」を選択したのである。

これに対して、「比熱変化理論」者のドルトンは、発生した熱は切削屑だけでなく、金属全体がなかぐりの強い力により圧縮されたために熱を生じたのであり、切削屑だけを取り上げるのは誤りであるとした。また、

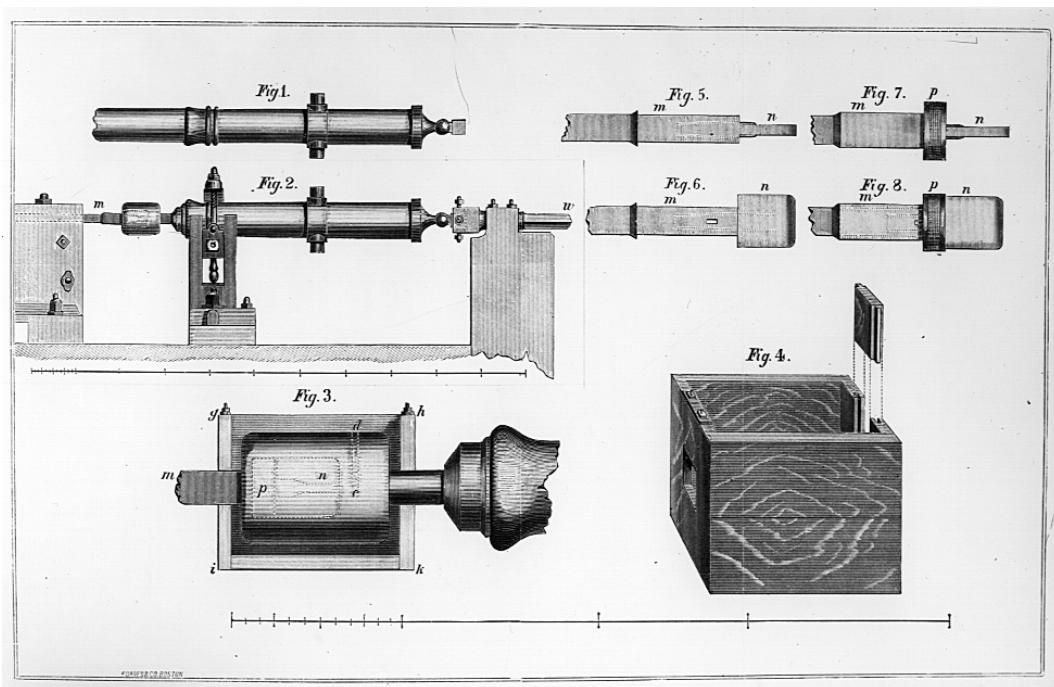


Fig. 118 ランフォードの中ぐり実験装置 [12]

「比熱・潜熱理論」の側も同様に、まさつは圧縮の一形態であり、「膨張の潜熱」が圧縮により開放された結果、熱が出てきたのであると反論した。

ランフォードの主張は、ハンフリー・デービー (1778-1829) 以外に、支持者を得ることはできなかった。

ハンフリー・デービーの助太刀 化学者であったハンフリー・デービー (1778-1829) はこのランフォードの意見に賛同し、自らも 1799 年に次のような実験を行った。全体の装置を水の氷点に保っておき、真空中で二つの氷塊を時計仕掛けで摩擦し、一部を融解させるという実験であった。かれはその結果から、熱は物体の粒子の特殊な運動、おそらくは振動であろうと推論した。

後年のジュールの解釈 半世紀後の 1850 年、ジュールはランフォードの実験から熱の仕事当量を推測しようとした。ランフォードが 1798 年論文の別の場所で、馬 1 頭で中ぐり盤を回したと記述しているのをもとに、1 馬力で 2.5 時間の仕事量が 26.58 ポンドの水を 180 °F 加熱する熱量に等しいとして、

$$J = \frac{33000 \text{ lb}_f \text{ ft}/\text{min} \times 2.5 \times 60 \text{ min}}{26.58 \text{ lb} \times 180 \text{ °F}} = \frac{4950000}{4784.4} = 1034.6 \text{ lb}_f \text{ ft/Btu}$$

$$= \frac{1034.6 \text{ kg}_f \times 0.3048 \text{ m}}{1 \text{ kg} \times (5/9)^\circ\text{C}} = 567.6 \text{ kg}_f \text{ m/kcal} = 5.566 \text{ kJ/kcal}$$

とした。これは彼の求めた値 772lb_f ft/Btu (423.5kg_f m/kcal) と大きな差ないとした。

6.2 マイヤー



Fig. 119 マイヤー

ユリウス・ロベルト・フォン・マイヤー (Julius Robert von Mayer, 1814-1878) は、ドイツのハイルブロンで生まれた [13]。チュービンゲン大学で医学を学んだ後、1840 年にオランダ船の船医として東インド諸島への航海に同行し、同行船員の静脈血が寒冷地より赤いのに気づき、熱帯では体温維持に必要な熱量と酸素の消費量が少ないと考えて、熱と運動とは何らかの関わりがあるのでないかと考えるようになった。

帰国後から 1851 年にかけて、熱と仕事の等価性に関する論文を 5 編の執筆したが、人々に認められることはなかった。

同じ頃、ジュールにより熱の仕事当量の値が実験的に求められ、マイヤーは、熱の仕事当量を最初に求めたのは自分であると主張したが、世間的には認められず、時には批判も受けた。

後年になって、マイヤーの業績を評価する動きが出て、エネルギー保存則の発見者に加えられた。1871 年には、英國王立協会のコブリ・メダルを与えられ、その 7 年後にハイルブロンにて死去した。

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ものを考え、それを「力」(現在のエネルギーに近い) と呼んだ [8]。そして、その「力」の量は常に一定であり、消滅することはないと思っていた。「力」の一つである運動の力として、最初は mv 、その後 mv^2 、そして 1845 年では $mv^2/2$ を当てた。

マイヤーは「力」は保存されるものと考えたが、現実には多くの場合、動いている物体はしばらくすると止まってしまう。この現象で力の保存則を成り立たせるには、運動は熱へと変化したととらえればよいと考えた。

熱の仕事当量 マイヤーは、一定の量の熱を生み出すにはどれだけの運動が必要になるかを考えた [8]。

マイヤーの考えでは、

- (1) 気体を圧縮により生じる熱 (温度上昇) の量が気体の種類によらない (デューロンの実験) のは、一定の仕事が一定の熱を生むため。
- (2) また、気体の自由膨張で温度が変わらない (ゲイ=リュサックの実験) にもかかわらず、普通の膨張では温度が下がるのは、外圧に抗して仕事をするため。

だとするなら、定圧加熱に要する熱と定積加熱に要する熱の差は、外圧に抗してする仕事ということになる。

マイヤーは、当時知られていた空気の (ドラローシュとベラールによる) 定圧比熱 $c_p = 0.267 \text{ cal/g}^\circ\text{C}$ と、(デューロンによる) 比熱比 $c_p/c_v = 1.421$ を用いて、 0°C , 760 mmHg , $V=1 \text{ cm}^3$ (0.0013 g) の空気について

て計算すると、

$$\text{定圧加熱量} : (\Delta q)_p = mc_p\Delta t = 0.0013 \times 0.267 \text{ cal/g} \times 1 \text{ cal} = 0.000347 \text{ cal}$$

$$\text{定積加熱量} : (\Delta q)_v = (\Delta q)_p/1.421 = 0.000244 \text{ cal}$$

$$\text{膨張仕事量} : \Delta W = P \times \alpha V \Delta t = 1033 \text{ gf/cm}^2 \times 1/274^\circ\text{C} \times 1 \text{ cm}^3 \times 1^\circ\text{C} = 3.770 \text{ gf cm}$$

したがって、熱の仕事当量 J は

$$J = \frac{\Delta W}{(\Delta q)_p - (\Delta q)_v} = \frac{3.770 \text{ gf cm}}{(0.000347 - 0.000244) \text{ cal}} = 36603 \text{ gf cm/cal} = 3.58 \text{ J/cal}$$

となつた^{*11}。現在の理解で言えば、 $J = R/(c_p - c_v)$ を計算したことになる^{*12}。

エネルギー概念の拡張 マイヤーは、自らの力の理論を熱以外の分野にも当てはめた [13]。たとえば、植物は太陽からの力を受け取り、化学的な力（化学エネルギー）に変え、動物は植物を摂取して、力を受け取り、その力を運動の力に変えて生命を維持しているのだと論じた。

1848 年の論文では、太陽の力に関する取り上げた。太陽が生み出す熱の量は計算上莫大なもので、仮に太陽のエネルギーを石炭と同じものとすると、2000 年から 3000 年で太陽は燃え尽きてしまうと指摘した。にもかかわらず太陽が現在も存在しているのは、隕石や彗星が太陽に衝突しているからだと考えた。この衝突の力は熱に換算すると、同じ重さの石炭の数千倍に達すると計算した。

^{*11} 現在の値は $J = 4.1868 \text{ J/cal}_{\text{IT}}$ 。

^{*12} この関係は、20 年あまり前の 1824 年にカルノーが用いていた。

6.3 ジュール



Fig. 120 ジェームズ・プレスコット・ジュール

ジェームズ・プレスコット・ジュール (James Prescott Joule, 1818-1889) は、イギリス、マンチェスター近郊のサルフォードにて裕福な醸造家の次男として生まれた。病弱であったため学校教育は受けず、自宅にて家庭教師に学んだ。家庭教師の 1 人に、ジョン・ドルトンもいた。成人後は、家業の醸造業を営むかたわら、自宅の一室を改造した研究室で種々の実験を行った [14]。当初は電動機に関心を寄せ、電磁石や電流の実験に取り組み、その中で、電流の発熱作用に関するジュールの法則等を発見した。その後、電池と電動機の経済性が蒸気機関に劣ることがわかり、熱と運動(仕事)の関係に興味が移った。

電池による電流と発電機による電流とでは、発熱作用が同等であることから、熱素説に疑問を持ち、熱の運動説を確信するようになった。重りの降下で発電機や搅拌器を回転したり、気体の圧縮・膨張の実験をもとに、熱の仕事当量を繰り返し求めた。

ジュールの結果は 10 年近く賛同を得なかつたが、1847 年にウィリアム・トムソンが関心を示し、それ以降、注目されるようになった。ジュールはその後、気体の断熱絞りでのジュール＝トムソン効果や、ゴムのグー＝ジュール効果等を発見した。

電流の発熱作用の実験 ジュールはガラス棒に抵抗線を巻いて水中に入れ、一定時間電流を流して水温上昇を測定した [8]。1840 年にジュールの法則

$$Q \propto R \times i^2$$

との法則を発表した。温度を 0.1 °F 精度で、電流を有効数字 3 衔で、並はずれた精度で測定していた。

ボルタ電池による電流の発熱では、電池で熱素が発生しているかもしれない。では、発電機の電磁誘導による電流ではどうなるであろうか？誘導コイルから熱素が移動して水を温めるのであれば、発電機コイルは冷却されるはずではないか？

電磁誘導と熱の力学的生成 ジュールは電磁誘導による電流の発熱作用を調べるために、Fig. 121 ~ 122 のような実験を行った。原理は、電磁石または永久磁石で紙面に直角方向に磁界を加え、そこへ、水で満たした円筒形容器内に誘導コイルを入れたものを、容器ごとコイルを回転させて電気を起こすというものである。流れた電流によりコイルの抵抗で発熱するので、水温上昇により発熱量を測定するというものであった。整流子を介して直流として取り出した端子に電流計を取り付けて測定し、水の温度は実験前後で測定するというものであった。端子に電流計だけを接続した実験と、さらにボルタ電池を順方向または逆方向に接続した実験とを行った。

これらの実験を慎重に行ったジュールは、電磁誘導コイルに発生する熱は、ボルタ電池により生じる熱と同じように、流れた電流の 2 乗に比例することを見出した。コイルの抵抗で発生した熱は、同じコイルから移動してきたものではないことになる。

実験手順

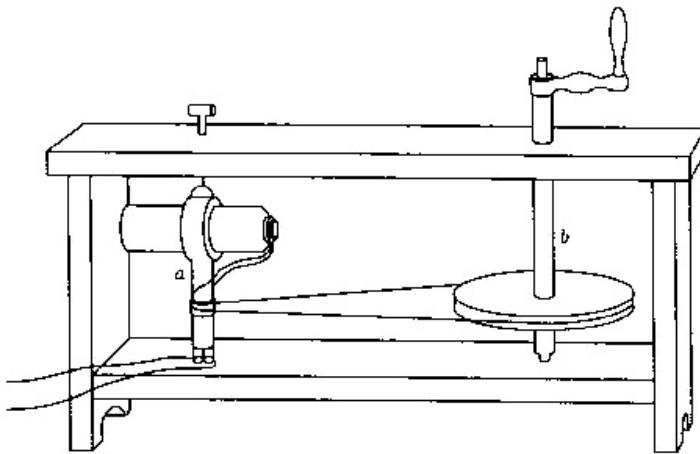


Fig. 121 誘導電流による熱の力学的生成の実験装置

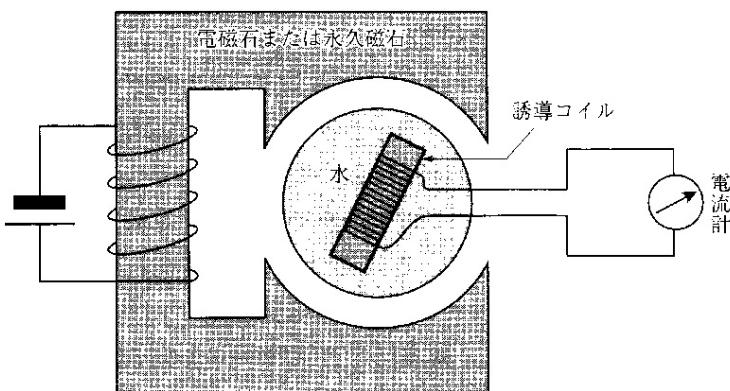


Fig. 122 磁界誘導電流による発熱実験 (原理図)

これらの実験からジュールは、以下の結論を得た。

- (1) 電磁誘導による電流と電池による電流が同じ発熱効果を持つことより、熱が電池やコイルから移動したとする熱素説の主張は否定される。
- (2) コイルの回転という力学的運動が熱に変換される。

発電機による熱の仕事当量の決定 上述の Fig. 121 の実験において、コイルの回転に要する仕事を測定するために、ジュールはプーリー軸のハンドルを外し、プーリー軸を重りの降下により回転するように改良した。水温上昇させる熱に等価な仕事、つまり熱の仕事当量を求めようとしたのである。

慎重な 13 回の測定の結果、1 ポンドの水を 1 °F 上昇させる熱 (1 Btu) は、838 ポンドの重りを 1 フット持ち上げる仕事に相当するとの結果を得た。

$$J_{(1)} = \frac{838 \text{ lbf ft}}{1 \text{ lb} \times 1^\circ\text{F}} = \frac{838 \text{ kgf} \times 0.3048 \text{ m}}{1 \text{ kg} \times (5/9)^\circ\text{C}} = 459.8 \text{ kgf m/kcal} = 4.51 \text{ kJ/kcal}$$

- (1) a の容器にコイルを入れて水で満たし、水温を精確に測定する。
- (2) 容器にふたをして回転部に取り付け、前後から磁石で囲む。
- (3) b のハンドルを回して、容器ごと回転する。
- (4) コイルで発生した電流を測定する。
- (5) 所定の回数だけ回転して容器を取り出し、水温を精確に測定する。

(回転容器部の水平断面)
水と誘導コイルを入れた容器ごと鉛直軸周りに回転する。磁石は電磁石または永久磁石。
コイルで発生する電流は整流子を介して直流として取り出し、電流計で測定する。

この結果は 1843 年、コーク州 (アイルランド南部) における英國協会で発表されたが、完全に黙殺された。

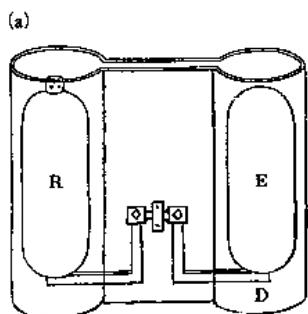
ジュールは、この論文の 1 か月後に次の PS を付け加えている。

水が毛細管を通り抜けるときの発熱より当量を求めるとき、次の値となる。

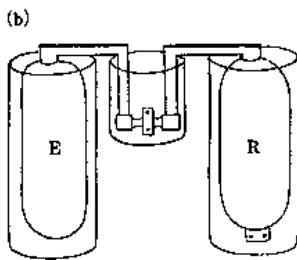
$$J_{(2)} = \frac{770 \text{ lbf ft}}{1 \text{ lb} \times ^\circ\text{F}} = \frac{770 \text{ kgf} \times 0.3048 \text{ m}}{1 \text{ kg} \times (5/9) ^\circ\text{C}} = 422.5 \text{ kgf m/kcal} = 4.14 \text{ kJ/kcal}$$

$J_{(1)}$ に近い値であり、また、4.19 kJ/kcal にもかなり近い値となっている^{*13}。

気体の膨張・圧縮による熱の仕事当量の決定 ジュールは、手押しの空気ポンプと空気タンクを用いて、空気の圧縮と膨張に伴う仕事と熱の変換の実験を行い、1844 年に結果を発表した [8]。



(a) 全体の温度変化測定



(b) 各々の温度変化測定

Fig. 123 気体の自由膨張 (真空中への膨張) 実験

タンク R に 22 気圧の空気、タンク E を真空として水中に入れ、間のコックを開いて膨張させ、水温変化を計る。

両方の水容器を結合したもの (a) と分離したもの (b) とで実験。

この中には、Fig. 123 に示す気体の自由膨張に関する実験も含まれている^{*14}。この実験でジュールは、タンク R の空気は温度低下し、タンク E へ入った空気は温度上昇し、両水容器の結合したものでは、水温は変化しないことを確認した。これは膨張の潜熱理論に矛盾している。

他にジュールは、手押しの圧縮ポンプを組み合わせた空気の圧縮実験、タンク内の圧縮空気の大気圧への膨張実験を行い、熱の仕事当量を求めた。

一連の空気の圧縮・膨張実験より、ジュールは次の結論を得た。

- (1) 膨張の潜熱概念は根拠がない。
- (2) 気体では分子間力がほとんど働かず、ニュートン、ドルトンや熱素説の分子間斥力概念は間違っている。
- (3) 「仕事 → 热」だけでなく「热 → 仕事」の変換でも 热の仕事当量は同じである。

これらの実験で得たもっともらしい热の仕事当量として、798 lbf ft/Btu を推奨した。

$$J_{(3)} = \frac{798 \text{ lbf ft}}{1 \text{ lb} ^\circ\text{F}} = \frac{798 \text{ kgf} \times 0.3048 \text{ m}}{1 \text{ kg} \times (5/9) ^\circ\text{C}} = 437.8 \text{ kgf m} = 4.29 \text{ kJ/kcal}$$

*13 現在の热の仕事当量は

$$\begin{aligned} J &= 4.1868 \text{ kJ/kcal}_{\text{IT}} (\text{定義}) = 426.9 \text{ kgf m/kcal}_{\text{IT}} = 1.0551 \text{ kJ/Btu}_{\text{IT}} = 778.2 \text{ lbf ft/Btu}_{\text{IT}} \\ &= 4.1840 \text{ kJ/kcal}_{\text{th}} (\text{定義}) = 426.6 \text{ kgf m/kcal}_{\text{th}} = 1.0544 \text{ kJ/Btu}_{\text{th}} = 777.7 \text{ lbf ft/Btu}_{\text{th}} \end{aligned}$$

となっている。

*14 原理的に同じ実験は、以前にゲイ＝リュサックが行っていたが、精度はジュールが上であった。

流体まさつによる熱の仕事当量の決定 このような幾たびかにわたるジュールの仕事当量の測定は、相変わらず一般には認められなかった。

1845年ジュールは、おもりの重さで水中の羽根車を回し、その運動による水の温度上昇を測定するという手法を試みた。この装置では、温度変化を華氏0.005度の単位で測定できるという、当時では他に誰も実現できない精度を持っていた。ジュールは1845年以降、この手法で繰り返し測定を行った。

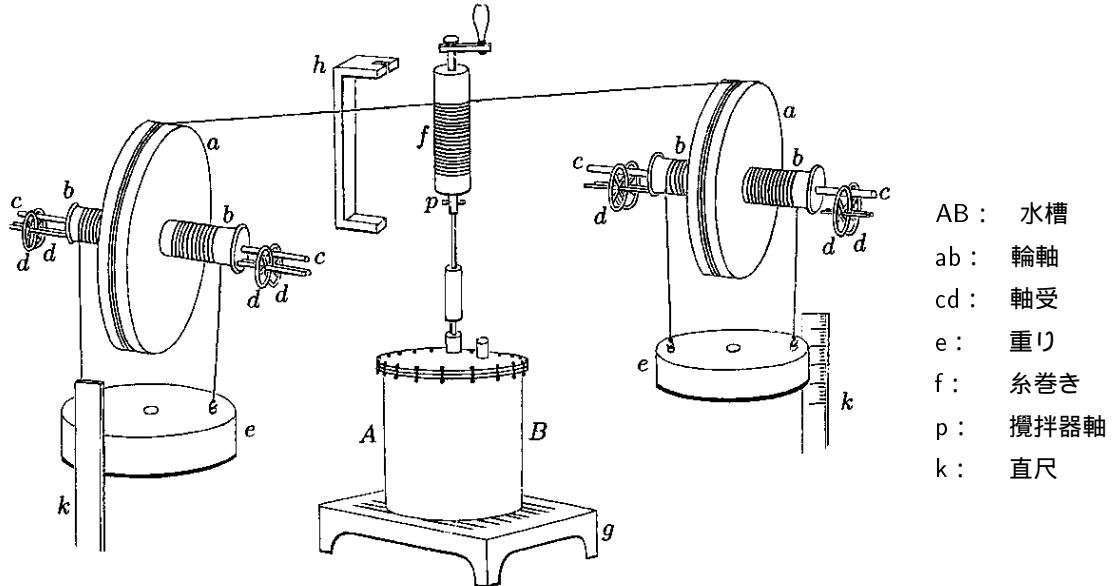


Fig. 124 流体まさつによる熱の仕事当量の測定

1845年に発表した水を使った実験では、1 lb °F の熱は 890 lbf ft の仕事に相当するとの結果を得た。

$$J_{(4)} = \frac{890 \text{ lbf ft}}{1 \text{ lb}^{\circ}\text{F}} = \frac{890 \text{ kgf} \times 0.3048 \text{ m}}{1 \text{ kg} \times (5/9) \text{ }^{\circ}\text{C}} = 488.3 \text{ kgf m} = 4.78 \text{ kJ/kcal}$$

水の温度上昇は 0.5 °F 以下であり、熱放射や空気の対流の影響を最小限に抑え、それを 0.005 °F の精度で測定していた。しかし、この成果もまったく無視された。

ジュールはさらに改良を重ね、1847年に、蒸留水および鯨油を用いた実験で 781.8 lbf ft/Btu の値を得た。

$$J_{(5)} = \frac{781.8 \text{ lbf ft}}{1 \text{ lb}^{\circ}\text{F}} = \frac{781.8 \text{ kgf} \times 0.3048 \text{ m}}{1 \text{ kg} \times (5/9) \text{ }^{\circ}\text{C}} = 428.9 \text{ kgf m} = 4.203 \text{ kJ/kcal}$$

この講演会には、フランス留学から帰国して間もないトムソンが参加していた。カルノー理論をもとに絶対的な温度目盛を思案中であったトムソンの興味を引くところとなった。

ジュールはその後も同じ実験を改良し、1849年には次の値を得た。

$$J_{(6)} = 772 \text{ lbf ft/(lb}^{\circ}\text{F}) = \frac{781.8 \text{ kgf} \times 0.3048 \text{ m}}{1 \text{ kg} \times (5/9) \text{ }^{\circ}\text{C}} = 423.6 \text{ kgf m} = 4.15 \text{ kJ/kcal}$$

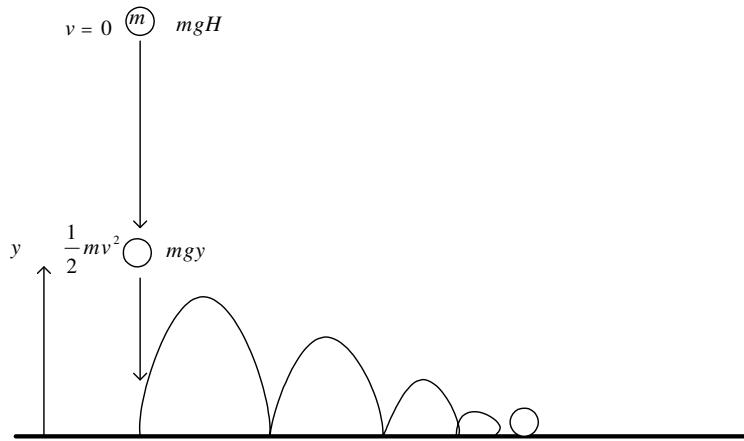


Fig. 125 ボールの自由落下

6.4 今日の熱と仕事

ニュートン後の18世紀ヨーロッパで、力学の問題で、(摩擦がなく、力が保存力だけであるなどの)理想的な場合にエネルギー保存則が成り立つことは、ダニエル・ベルヌーイ(1700-1782)やレオンハルト・オイラー(1707-1783)により見い出されて用いられていた。その他の分野のエネルギーも含めて、エネルギー保存則が普遍的に成り立つということが認識されたのは19世紀後半であり、これがすなわち熱力学第一法則とよばれることになる。

エネルギー保存則と熱

高さ H の位置から、質量 m のボールを落下させる。エネルギーが一定に保たれるとして、高さ y の位置では、

$$\frac{1}{2}mv^2 + mgy = mgH = \text{const.}$$

となることになり、これから $v = \sqrt{2g(H-y)}$ が求まる。

しかし、実際には

$$\frac{1}{2}mv^2 + mgy < mgH$$

となり、 $v < \sqrt{2g(H-y)}$ となって全エネルギーが減少する。このとき、減少したエネルギーは熱になり、ボールや周りの空気の温度を少し上げ、また、床に当たって跳ね返るたびに床を少し暖める。やがてボールが静止したとき、最初の位置エネルギー mgH は全て熱に変わって、ボールや一部の空気や床の一部の温度を少し上昇させているはずである。^{*15} 力学的エネルギー(この場合は位置のエネルギーと速度のエネルギー)に熱に変わったエネルギーをすべて寄せ集めれば、もとのエネルギー mgH に等しくなると考えられる。

熱を含めてエネルギー保存則が成立する(熱力学第1法則)。

^{*15} y, v を上向きの座標、速度とすると、ボールの運動方程式は次式となる。

$$m \frac{dv}{dt} = -mg \quad \text{or} \quad m \frac{dv}{dt} + mg = 0$$

これに $dy = vdt$ をかけて、積分すると

$$m \int v \frac{dv}{dt} dt + \int mg dy = \frac{1}{2}mv^2 + mgy = \text{const.}$$

つまり、運動エネルギーと位置エネルギーを加えた全エネルギーは一定値となる(力学的エネルギー保存則)。

もし、速度と逆向きの空気抵抗 $-Kv$ が作用すれば、運動方程式は

$$m \frac{dv}{dt} + mg + Kv = 0 \quad (K > 0)$$

エネルギーの散逸 上で見たボールの位置エネルギーは、熱に変わったのであるが、これをミクロレベルで考えると、結局はボール、空気や床を構成する分子・原子の熱運動（振動）エネルギーに変わることになる。ボールが床に最初に当たる直前では、ボールの位置エネルギーの大部分はボールの運動エネルギーに変わっており、この時では、ボールの分子・原子は（不規則に振動しているが）平均して下向きの速度を持っており、これがボールの運動エネルギーとなっていたはずである。力学的エネルギーが熱に変わる現象は、ミクロレベルで見ると、（下向き方向などのように）規則性のあるエネルギーが、不規則な熱運動のエネルギーに変わることに対応している。不規則になったにしても、ともかくエネルギーとしては保存されていることになる。これが熱力学第一法則（エネルギー保存則）である。

ところで、一度不規則なエネルギーに変わってしまうと、元に戻ることはありそうもない。床の上に静止したボールが床や周りから熱エネルギーを集めて、それを上向きの運動エネルギーに変換してボールが上に飛び上することは、経験上ありえない現象である。ボールの分子・原子自身が運動エネルギーを持っているとしても、その運動方向がある瞬間に偶然そろってボールが飛び上ることは、多分あり得ない^{*16}。このように力学的エネルギー（または電気その他の熱以外のエネルギー）が熱エネルギーに変わる現象は、元に戻ることのない一方通行の現象であり、非可逆現象とよばれる現象の代表例である。規則性のある質の高いエネルギーが不規則な（乱雑な）低湿なエネルギーに変わったと考えることができ、エネルギーの散逸とよばれる。一度エネルギーが散逸すると、元の状態に戻ることができるのは、後述の熱力学第二法則の一例である。

エネルギー保存則と永久機関 人々が様々な道具や機械を工夫するうちに、当時の博識な多くの人たちが、永久に動き続ける（動き続けて仕事をする）うまい仕掛けが作れないものか、と考えてきた。この種の仕掛け（機械、機関）は永久機関（perpetual motion, perpetual engine）と呼ばれる。そのほとんどは、エネルギー保存則に反するものであり、第一種永久機関とよばれる [15] [16]。

永久機関のような「うまい話があるはずがない」という漠然とした考え方、力学におけるエネルギー保存則に加えて、熱と仕事とが等価であるという新たな認識をもとに、エネルギー保存則（熱力学第一法則）が一般的に成り立つ法則として確立されたのである。

これに $dy = vdt$ をかけて積分すると

$$\frac{1}{2}mv^2 + mgy + \underbrace{\int K v^2 dt}_{\text{熱 } Q \text{ に変化}} = \text{const.}$$

となる。力学的エネルギー $\frac{1}{2}mv^2 + mgy$ は減少するが、発生した熱 Q を加えた全エネルギーは保存される。

^{*16} 極めて微細なボールであれば、可能かもしれない。花粉から流出した微粒子（でん粉粒等）で観測されるブラウン運動はその例であり、同時に衝突する水分子の数が多くないために、それらから受ける力に偏り（ゆらぎ）が生じ、微粒子は不規則な運動（ブラウン運動）をいつまでも続ける。しかし、花粉程度の数 $10 \mu\text{m}$ の大きさにまでなると、もはやブラウン運動は観測されなくなる。我々の生きているマクロな世界では、ゆらぎはあり得ない。

7 热力学(第一法則、第二法則)の確立

ジュールの考えでは、熱と仕事は等価であり相互に変換できるとされた。一方、カルノーの主張では、熱から取り出される(仕事)には熱源の温度による上限があった。イギリスのトムソン(ケルヴィン卿)は、フランス留学中にカルノー理論を知り、カルノーの定理をもとにすれば、特定の物質の性質に依存しない普遍的な温度(後の熱力学的温度)を定義できると考えていた。帰国したトムソンはジュールの詳細な実験を知り、両者の主張の不一致に悩まされた。トムソンはカルノーとジュールの主張の不一致の中に、熱の本質に関わる問題が含まれているとの問題提起を行い、これに応えて、ドイツのクラウジウスが熱に関する二つの原理を提案した。

7.1 トムソンの問題提起

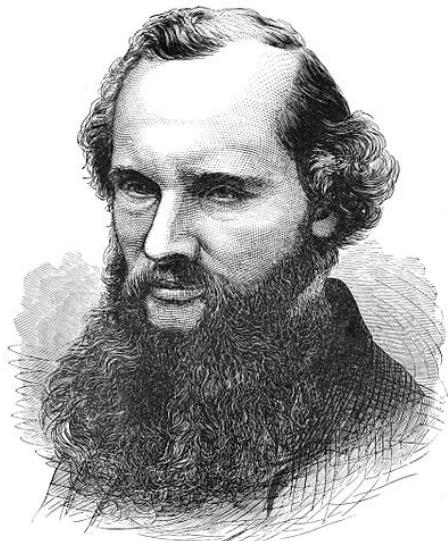


Fig. 126 ウィリアム・トムソン

ウィリアム・トムソン (William Thomson, Baron Kelvin, 1824-1907) は、イギリスの物理学者であり、熱力学、電磁気学、流体力学をはじめ、古典物理学の広い分野で多くの貢献をした。後年、男爵に叙せられ、ケルヴィン卿ともよばれる [17]。

アイルランドのベルファストで2人兄弟の次男として生まれた。父親は農家出身で、後ベルファスト大学、グラスゴー大学の教授となった。トムソンは兄とともに父から家庭で教育を受け、2歳上の兄と共に10歳でグラスゴー大学へ入学し、その後ケンブリッジ大学で学んだ。卒業してフランス留学後、22歳の若さでグラスゴー大学の自然哲学(のち物理学に改称)教授となり、1899年(75歳)まで務めた。王立協会会長、グラスゴー大学総長も務めた。古典熱力学の確立に中心的役割を果たした。

その他に、電磁気学や流体力学の分野等で多くの貢献を行い、アイルランド-ニューファンドランド間の大西洋横断海底ケーブルの敷設に当初から携わり、10年かけて1866年に完成した。

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、半年近くパリのヴィクトル・ルニヨーのもとへ留学した。ルニヨーはフランス政府のプロジェクトとして、気体と蒸気の熱的性質を系統的、組織的に測定していた。正確な温度の測定と理論の曖昧さを痛感し、温度計物質の特殊性に依存しない普遍的温度尺度を、カルノーの論文に見出していた。

カルノーの定理

$$\frac{W}{Q} = \Psi(t_1, t_2) \quad (138)$$

より、微小温度差の温度 t と $t - \Delta t$ のカルノーサイクルでは

$$\frac{\Delta W}{Q} = \Psi(t, t - \Delta t) = \left[\frac{\partial \Psi(t, \theta)}{\partial \theta} \right]_{\theta=t} (-\Delta t) = \frac{\Delta t}{\Theta(t)} \quad (139)$$

$$\frac{1}{\Theta(t)} = - \left[\frac{\partial \Psi(t, \theta)}{\partial \theta} \right]_{\theta=t} \quad (140)$$

と表すことができる。

適当な物質 1 kg の蒸発・凝縮を利用した右図のサイクルに適用して、

$$\Delta w = (v_{\text{気}} - v_{\text{液}})\Delta P = (v_{\text{気}} - v_{\text{液}}) \left(\frac{dP}{dt} \right) \Delta t$$

$q = \text{蒸発潜熱} \Lambda_E$

と置くと、

$$\frac{1}{\Theta(t)} = \frac{(v_{\text{気}} - v_{\text{液}})}{\Lambda_E} \frac{dP}{dt} \quad (141)$$

よりカルノー関数 $\Theta(t)$ が求まる ($\Theta(t) = T$ と置き換えれば、この式は現在クラペイロンの式と呼ばれている)。

カルノー理論を応用したクラペイロンの式 (141) にルニヨーの精密な実験データを用いてカルノー関数 $\Theta(t)$ を求めると、カルノーやクラペイロンの計算値も含めて、物質の種類に依存せずに一本の直線にまとまるのである。カルノーの理論の正しさを確信していたトムソンが、絶対温度を提案しようとしていたまさにそのとき、ジュールの講演を聞いたのである。

カルノーとジュールの矛盾

ジュール が言うには、「物体の摩擦によって生じる熱は、固体・液体にかかわらず、消費された力(仕事)の量に比例する。多くの自然現象において、活力(運動エネルギー)は見かけ上消滅するが、実際には見かけ上消滅した活力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のである。」

カルノー によれば、「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、熱が移行しあう二つの物体の温度にだけ依存する上限がある」のである。

激しい水流を水車に導けば、動力を取り出すことができるが、水流が単にせき止められたときは、水流の持っていた動力はどうなるのか?

これも熱に変わるとすると、この熱から元の水流が取り出せないはなぜなのか?

ジュールは、確かに「力学的効果(仕事)」が熱に変わるときに一定の比率があることを示した。しかし、逆に熱の「力学的効果」への変換については何も示していないのではないか?

動力の源泉は熱の吸収や変換ではなく、カルノーの言うように熱の移動に求めるべきではないのか?

トムソンは、熱と動力(仕事)の関係についてのカルノーとジュールの主張の不一致の中に、熱の本質にかかわる問題が含まれているのではないか、との問題提起を行った。

トムソンが行き当たった問題は熱の本質的特性(普遍性と特殊性)に根ざしており、その後、熱力学の確立につながっていく。トムソンは 1849 年の論文『カルノーの熱の動力の理論の説明』の中でこの問題を提起した上で、「--- われわれに必要なのは実験である。」と結んだ。

その解決は新たな実験によってではなく、それまでに分かっていた多くの事実を理論的に再構成することによって、翌 1850 年にドイツ人のクラウジウスによりなされたのである。

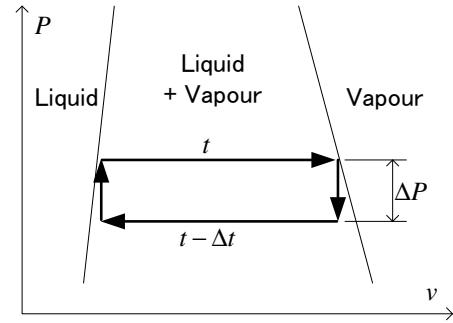


Fig. 127 微小温度差のカルノーサイクル

7.2 热力学原理の提唱

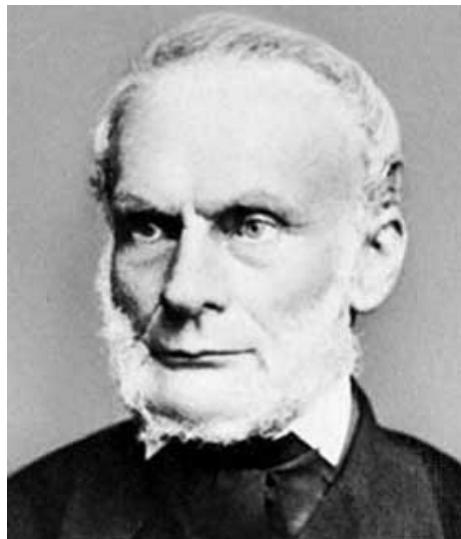


Fig. 128 ルドルフ・クラウジウス

ルドルフ・ユリウス・エマヌエル・クラウジウス (Rudolf Julius Emmanuel Clausius, 1822-1888) は、プロイセン王国のケスリン (現ポーランド領コシャリン) で、牧師で小学校校長の父のもとに生まれた [18]。ギムナジウム (中等教育機関) で学んだのち、1840 年ベルリン大学に入学し、教員となって、ベルリンのギムナジウムで物理を教えた。

W. トムソンの問題提起を受けて、熱力学第一法則・第二法則の定式化、エントロピーの概念の導入など、熱力学の重要な基礎を築いた。

1850 年には、ベルリン王立砲工学校の物理学教授、およびベルリン大学私講師となり、1855 年、チューリヒ工科大学の教授、1857 年からはチューリヒ大学教授兼任となった。その後、ヴュルツブルク大学教授、ポン大学教授、同学長も務めた。ロンドン王立協会の外国人会員にも選出され、同協会よりコブリ・メダルが授与された。ポンで死去した。

クラウジウスによる熱力学原理 クラウジウスの考えは、Fig. 129 に示すように、熱機関は高温熱源から受け取った熱量 Q_1 の一部を仕事 W に変え、残りの熱 $Q_2 = Q_1 - W$ を低温熱源に放出するというものであった。カルノーの理論に修正を加えて、ジュールの理論にも合致するようにしたのである [19]。

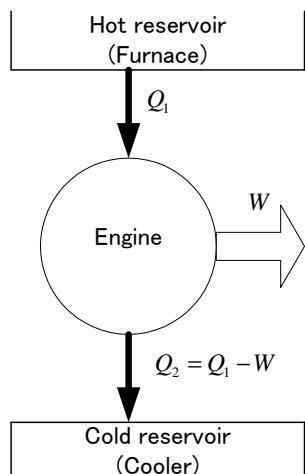


Fig. 129 クラウジウスによる熱機関

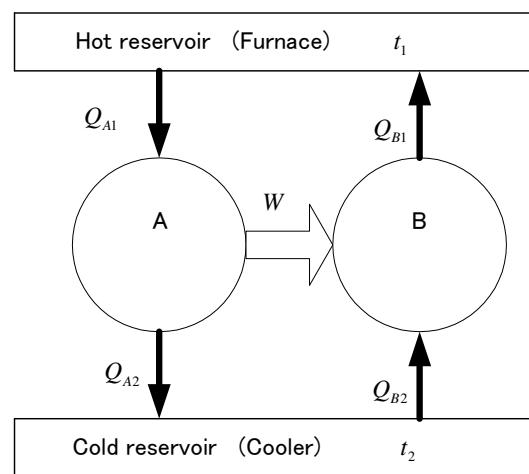


Fig. 130 クラウジウスによるカルノーの定理の証明

カルノーの定理との関係について、クラウジウスは以下のように考えた。

高温 t_1 および低温 t_2 の二つの熱源間で動作する A, B 二つの熱機関を考える。単位時間あたり、両者の仕事量が等しくなるよう動作させるととき、ジュールの理論に合うには、 $W = Q_{A1} - Q_{A2} = Q_{B1} - Q_{B2}$ となればよい。

今、B が可逆サイクルであるとし、B を逆に動作させると、 Q_{B1}, Q_{B2} の値はそのままで向きが変わり、B は熱を汲み上げるヒートポンプとして動作することになる。Fig. 130 のように、熱機関 A とヒートポンプ B を組み合わせると、外部との仕事の出入りはなくなり、いくらかの熱が二つの熱源の間で移動することになる。

このとき、もし $Q = Q_{B1} - Q_{A1} = Q_{B2} - Q_{A2} > 0$ であったら、この熱量 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り、他には何の変化も残らない。このようなことが起こり得るとは考えないので、 $Q \leq 0$ でなければならない。 $Q = Q_{B1} - Q_{A1} \leq 0$ であるとすると、 $W/Q_{A1} \leq W/Q_{B1}$ となるので、可逆機関 B の方が熱効率がよいことになる。

カルノーのモデル (Fig. 114) では、無から仕事を取り出す永久機関にならない条件として、カルノーの定理が得られた。

しかし、ここで述べた推論が成り立つためには、「熱は、それ自身で低温熱源から高温熱源へ移動しない」という別の原理を追加することが必要である。このように考えて、クラウジウスは熱学(熱力学)の新しい原理を提案した。

原理 1 (熱の普遍性 ; 热力学第一法則) : 热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 ; 热力学第二法則) : 热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。

トムソンによる熱力学原理 理想気体に限らず一般の気体を対称にしていたトムソンは、クラウジウスから 1 年遅れて同じ熱力学第一、第二法則に到達し、1851~54 年にかけて大論文『ジュールの熱当量とルニヨーの蒸気に関する測定から導き出されるた数値的結果を伴う熱の力学的理論について』にまとめた [19]。

クラウジウスは理想気体を用いて検討したのに対して、トムソンはクラウジウスの先取権を認めた上で、一般的の物質を対象に解析し、この新しい原理が全ての物質に共通した普遍的な法則であることを示した。

熱の普遍性の原理 (熱力学第一法則) :

「同量の力学的效果が純粹に熱的源泉から生み出される場合には、同量の熱が消滅する。同量の力学的效果が純粹に熱的效果に失われる場合には、同量の熱が生み出される。」

外部から物質に加えた熱は、一部が外圧に抗して膨張する仕事になり、残りが物質内部の分子運動や、分子間力に対する内部仕事になるであろう。それゆえ、熱と仕事の関係を求めるには、物質を元の状態まで戻して内部の変化を消去すること、つまりサイクルを行わせてその間の熱と仕事の関係を求めることが必要である。

ジュールの主張を受け入れると、熱と仕事は等価 $\oint dQ = \oint dW$ であり、これまでの熱量保存則 $\oint dQ = 0$ に代わって

$$\oint dU = \oint (dQ - dW) = 0 \quad (142)$$

が成立する (可逆変化では $dW = PdV$)。

これより、

$$dU = dQ - dW \quad (143)$$

で表される量は、物質内部に蓄えられるエネルギー量と考えられ、新たな状態量内部エネルギー U が定義さ

れる。これまで考えられていた熱量 Q は状態量ではない。

熱の特殊性の原理（熱力学第二法則）：

「生命なき物質的作用因により物体の任意の部分をまわりの物体の最も冷たいもの以下に冷却することによっては、力学的效果を生み出すことはできない」

つまり、

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。

この原理が成り立つとすると、以下のようにカルノーの定理を導くことができる。

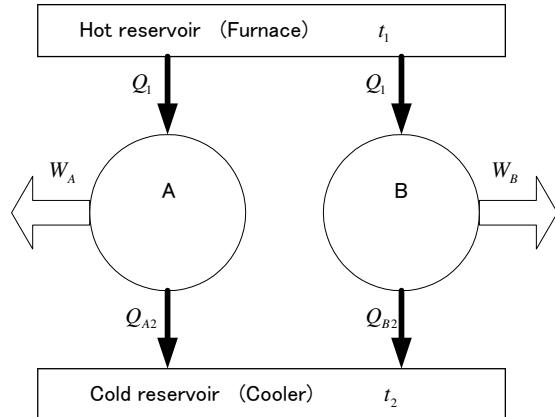


Fig. 131 トムソンによる熱機関

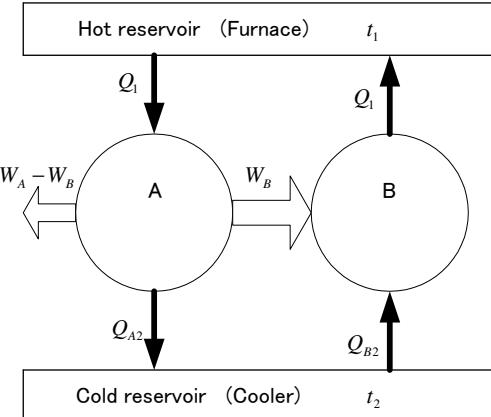


Fig. 132 トムソンによるカルノーの定理の再証明

Fig. 131 のように、高温および低温の二つの熱源間で動作する A, B 二つの熱機関を考える。単位時間あたり、高温の炉から受け取る熱量 Q_1 が等しくなるよう動作させる。出入りする熱量を図のようく表すと、 $Q_1 = W_A + Q_{A2} = W_B + Q_{B2}$ つまり、 $W_B - W_A = Q_{A2} - Q_{B2}$ である。

今、B が可逆サイクルであるとすると、Fig. 132 のように、可逆機関の B を逆に動かしてヒートポンプとして動作させることができる。B に要する仕事を A の出力でまかなうとき、もし、 $W_A > W_B$ ならば、余分の仕事 $W_A - W_B = > 0$ が得られる。この仕事は、結局は冷却水から取り出した熱量 $Q = Q_{B2} - Q_{A2}$ でまかなわれていることになり、このことは上の「熱の特殊性の原理」に反するので、 $W_A \leq W_B$ でなければならぬ。熱効率で比較すると、

$$\eta_A = \frac{W_A}{Q_1} \leq \frac{W_B}{Q_1} = \eta_B$$

でなければならないことなり、任意の熱機関の熱効率は同一温度の可逆サイクル機関の熱効率を超えることはできないことがわかる。

更に、A も可逆サイクルである場合は、A を逆サイクルヒートポンプとして、熱機関 B で得られる仕事を用いて動作させれば、同様にして、 $\eta_A \geq \eta_B$ となるので、A、B 共に可逆サイクル機関であれば、 $\eta_A = \eta_B$ でなければならないならず、可逆サイクル機関の熱効率は同一であり、熱源の温度だけで決まることがわかる。

7.3 第二法則の数式による表現

トムソンによる絶対温度 トムソンは、特定の物質に依存しない「普遍的温度」をカルノーの定理の中に見出していた。

トムソンは、1852年から数年間ジュールと共に共同で実験を繰り返し、実際の気体は理想気体の仮説からずれており、断熱絞りで温度変化(ジュール-トムソン効果)が生じることを明らかにしていた。つまり、物質の膨張で定義した温度は液体の種類に依存するだけでなく、気体の種類にも依存することを明らかにしていた。

彼は1848年に熱素説をもとに一度絶対温度を提案していたが、熱力学の原理が明確な後で、再度、カルノーの定理をもとにした普遍的温度を検討した[19]。

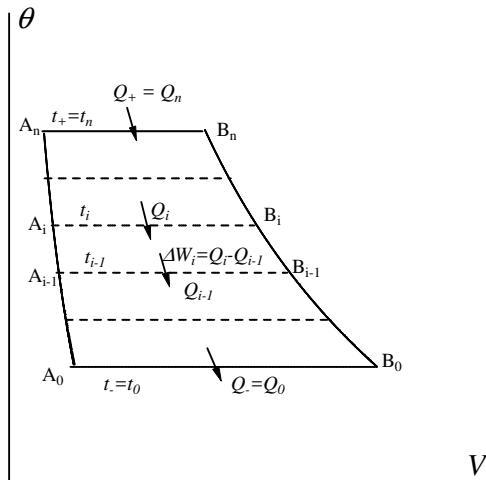


Fig. 133 微小カルノーサイクルの合成

温度 t_1 の高熱源と温度 t_2 の低熱源のカルノーサイクル ABCD を温度差 Δt の微小なカルノーサイクルの合成と考えると、各微小カルノーサイクルについて、式(139)の関係が成り立つ。

$$\frac{dW}{Q} = \frac{dt}{\Theta(t)}$$

これに $dW = dQ$ の関係を用いて全体を積分して、

$$\int_{Q_2}^{Q_1} \frac{dQ}{Q} = \ln \frac{Q_1}{Q_2} = \int_{t_2}^{t_1} \frac{dt}{\Theta(t)}$$

つまり、次式が得られる。

$$\begin{aligned} \frac{Q_1}{Q_2} &= \exp \left(\int_{t_2}^{t_1} \frac{dt}{\Theta(t)} \right) = \frac{\exp \left(\int_{t_0}^{t_1} \frac{dt}{\Theta(t)} \right)}{\exp \left(\int_{t_0}^{t_2} \frac{dt}{\Theta(t)} \right)} \\ &= \frac{T(t_1)}{T(t_2)} \end{aligned} \quad (144)$$

つまり、熱量 Q の比が温度だけの関数 $T(t)$ の比となるのである。そして1854年に、関数 $T(t)$ そのものを温度に用いて、新たな温度(熱力学的温度)を定義することを提案した。

$$T = T_0 \frac{Q}{Q_0} \quad (T_0: \text{基準温度}, \quad T: \text{未知温度}, \quad Q_0, Q: \text{授受される熱量}) \quad (145)$$

さらに、トムソンはジュールと共に詳細な計測を行い、1°の目盛間隔を摂氏温度に等しく選べば、このように定義した温度は、気体温度計による温度 t に 272.85 を加えたもの^{*17} にほぼ等しいことも示した。

クラウジウスの不等式 トムソンの熱力学的温度を用いると、カルノーサイクルの熱効率は $\eta_C = 1 - T_2/T_1$ と表されるので、カルノーの定理より、

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

^{*17} 現在では、273.15 とすべきであるが、トムソンはルニヨーの値を使っていた。

つまり、($Q_1 > 0$, $T_2 > 0$ であるので、)

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

となる。 Q_2 は熱機関の作業物質が温度 T_2 の熱源へ排出する熱量を正の値で示したものであるから、作業物質に加える熱量を正として表すと、 Q_2 は本来負の値となるので、上の $Q |Q_2| = -Q_2$ で置き換えると、熱源温度一定の熱機関について、次式が成立することになる。

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 \quad (146)$$

式(146)の関係を、熱源の温度が一定でない場合に拡張すると、任意のサイクルについて次のクラウジウスの不等式が成立することになる。

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0 \quad (147)$$

等号は可逆サイクルの場合に対応する。この左辺の一周期積分をクラウジウス積分という。

式(147)は、1854年にトムソンとクラウジウスが別々に導き出した。トムソンは、任意のサイクルを微小温度差の等温線で分割して、微小温度差のカルノーサイクルの合成と考えた。トムソンから少し遅れて、クラウジウスは彼独特の「変換の当量」という考え方で導いた[19]。いずれにしても多少煩雑な説明と計算が必要になるので、ここでは、現代普通に教科書で用いられている方法で式(147)を導くことにする。

P-V線図やその他の線図上で、任意の点から断熱変化の線(断熱線)を引くことができる。理想気体なら $PV^\kappa = \text{const.}$ となる。理想気体でなければ(液体の場合も含めて)、簡単な形でないかもしれないが、互いに交わることのない断熱線が引けることがわかっている。

考えようとする任意のサイクルを覆うように、細かい間隔で断熱線を引き、任意のサイクルを細切れにする。細切れにした両端部分を等温線(理想気体では $pV = \text{const.}$)で繋ぐと、図のような小さなカルノーサイクルが多数できる。元の任意のサイクルはこの小さなカルノーサイクルをすべて加え合わせたうえで、断熱線の間隔をゼロまで近づけた極限であると考えることができる。

このような微小なカルノーサイクルそれぞれについて式(143)が成り立つので、

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

すべての微小カルノーサイクルについての式を加え合わせて、断熱線の間隔をゼロに近づけると次式となる。

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

等号は対象とするサイクルが可逆サイクルのときに対応している。

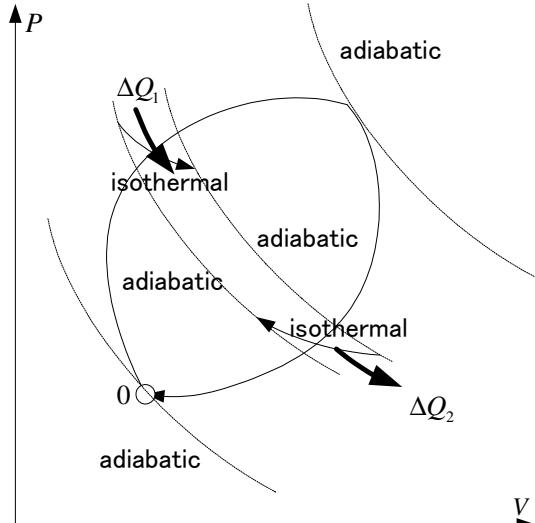


Fig. 134 クラウジウス積分

新しい状態量 エントロピー 热力学第二法則を数式で表現すると式 (147) のようになり、任意のサイクルについてクラウジウス積分 $\oint dQ/T$ が正の値になることはなく、特に可逆サイクルではゼロとなる。このことは、何を意味しているのであろうか？

重力などの保存力 $\vec{f} = (f_x, f_y) = (0, -mg)$ が働く場合は、

$$\oint \vec{f} \cdot d\vec{r} = \oint (f_x dx + f_y dy) = 0$$

より、ポテンシャルエネルギー

$$\phi(\vec{r}) = - \int_0 \vec{f} \cdot d\vec{r} = - \int_0 (f_x dx + f_y dy) = mgy$$

が導かれる。

熱力学においても、熱と仕事を合わせたエネルギーが保存されると考えると、

$$\oint (dQ - dW) = 0$$

より、状態量としての内部エネルギー

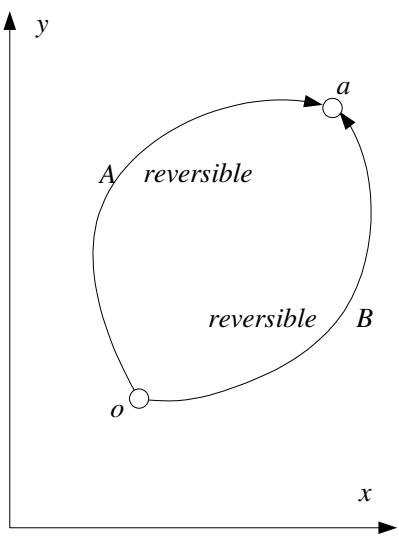
$$U = \int_0 (dQ - dW) = \int_0 dU$$

が導かれる。

では、可逆サイクルに限って考えて、

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0$$

が成り立つということは、何らかの状態量の存在を意味しているのではないだろうか？クラウジウスは、このように考えてエントロピーという新しい状態量を導入した（1865 年）。



基準状態 o から任意の状態 a に至る二つの可逆な経路 A, B を考える。経路 B を逆にして $o \xrightarrow{A} a \xrightarrow{B} o$ のサイクルを考えると、これは可逆サイクルであるから、

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

つまり、

$$\int_{o,A}^a \frac{dQ}{T} = \int_{o,B}^a \frac{dQ}{T}$$

となる。

A, B は可逆であれば任意の経路が可能があるので、基準状態 o を適当に約束すれば、

$$S = \int_o^a \frac{dQ}{T} \quad (148)$$

Fig. 135 エントロピーの導入

の値は、状態 a だけに依存する状態量となる。

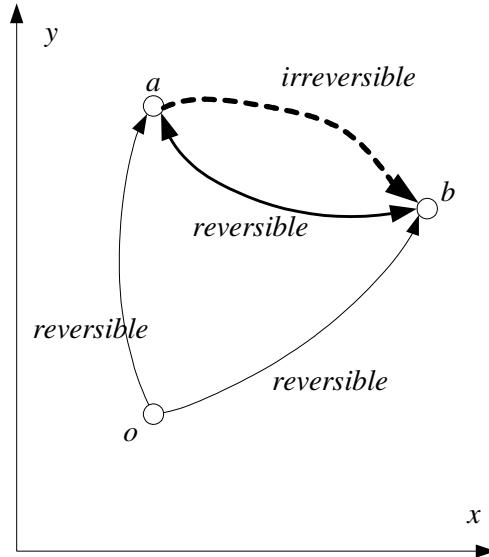


Fig. 136 非可逆変化のエントロピー

エントロピー増大の法則 系が状態 a から状態 b へある非可逆変化を行ったとする。これに b から別の経路を通って a に戻る可逆変化を追加して、 $a \xrightarrow{\text{非可逆}} b \xrightarrow{\text{可逆}} a$ のサイクルを考える。このサイクル全体は非可逆サイクルであるから、

$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_{a, \text{非可逆}}^b \frac{dQ}{T} + \int_{b, \text{可逆}}^a \frac{dQ}{T} = \int_{a, \text{非可逆}}^b \frac{dQ}{T} + S(a) - S(b) < 0$$

つまり、

$$\int_{a, \text{非可逆}}^b \frac{dQ}{T} < S(b) - S(a)$$

が成立する。任意の非可逆変化では dQ/T の積分値よりも、エントロピー増加量の方が大きい（可逆変化であれば、エントロピー増加量に等しい）。

系と外部との間で熱の出入りがなければ（つまり断熱系であれば）、左辺はゼロであるから、

断熱系（または孤立系）では、エントロピーは常に増大する。これが、エントロピーを用いた熱力学第二法則の表現である。

孤立系とは、外部との間で熱も仕事もやりとりのない系のことであり、断熱系に含まれる。

もし系が外部の物体（熱源）と熱のやりとりをするのであれば、その物体も含めたより大きい系（拡大系）を考えれば、いつかは断熱系となる。したがって、上で述べた断熱系のエントロピー増大則は、全ての場合に適用することができる。つまり、

自然に起こる変化は、常に全体のエントロピーが増大する方向へ向かう。

熱力学第二法則は変化の方向を表す法則であると考えることができる。

エントロピーは、一体何を意味しているのか？ 次回以降へつづく。

7.4 今日の熱力学

熱力学は次の二つの法則を基礎にしている（ほかに第0法則および第三法則とよばれるものもある）。

熱力学第一法則 热は仕事と同じエネルギーの一種であり、热も含めてエネルギー保存則が成立する。

熱力学第二法則 热は常に温度差を無くす傾向を示し、したがって常に高温から低温へ移動する。

第二法則はトムソンのように、「ある一つの熱源を冷却することにより、その热をすべて仕事に変えることは不可能である。」と言い換えてもまったく等価である。

トムソンが示そうとしたように、熱力学は、固体・液体を含めたすべての物質を対象にしたものであるが、特に気体を扱うには、熱力学は不可欠であり、その意味でも気体の諸性質も熱力学の重要な構成要素である。

熱力学第一法則（エネルギー保存則） 系に加えた熱量を dQ 、系の内部エネルギーの増加量を dU 、系が外界へなした仕事を dW とすると、系に関する熱力学第一法則は次式で表される。

$$dQ = dU + dW \quad (\text{可逆変化では } dW = PdV) \quad (149)$$

この式には次の意味が込められている。

- (1) 任意のサイクル（一巡してもとに戻る状態変化）では、常に $\oint dU = \oint (dQ - dW) = 0$ が成り立つ。
- (2) したがって、熱量保存則 $\oint dQ = 0$ は、限定された条件でしか成り立たない。

熱力学では、内部エネルギーの中身については問わないが、たとえば次のようなものを念頭にあればよい。

- (1) 温度上昇することによる分子運動エネルギーの増加
- (2) 膨張することによる分子間のポテンシャルエネルギーの増加
- (3) 組織が変化する（変態、相変化、化学反応、等）際のエネルギー増加（前項に含めてよいものもある）

これに対して、物体全体が動いていたり高い位置に持ち上がる場合は、運動エネルギーや重力ポテンシャルエネルギーを持っているが、これらは（マクロな意味の）力学的エネルギーであり、普通は内部エネルギーに含めない。

内部エネルギーも状態量である 式(143) の内部エネルギー $dU = dQ - dW$ のように、一巡すると変化量（積分値）がゼロとなる量も、適当な原点を決めれば状態だけで値が決まるので、これも状態量である。

これに対して、熱量 dQ や仕事 dW はサイクルで加算してゼロとならない ($\oint dQ \neq 0$, $\oint dW \neq 0$) ので、状態量ではない。したがって、大気圧で 0°C の空気 1kg の熱量はいくらであるとか、 10 気圧で 1000 K の空気の仕事はいくらであるとかいうことは、まったく意味がない。

熱力学第二法則 これまでに見たように、カルノーの主張とジュールの主張を矛盾なく説明する原理として、熱力学第一法則と熱力学第二法則が確立された。熱力学第一法則は比較的理説しやすいのに対して、熱力学第二法則は抽象的で羅列的で理解しにくい印象が強い。しかし、第二法則は他のエネルギーとは異なる熱エネルギーだけの特質を表したものであり、熱力学の核心をなす法則といえる。

「クラウジウスとトムソンの第二法則」から「エントロピー増大則」までの論理的なつながりを理解するところが、第二法則を理解するポイントではないかと思われ、その要点を挙げると、以下のようになる。

- (1) 热力学第二法則を言葉で表すと、「熱はそれ自身で低温から高温へ移動することはない（クラウジウスの第二法則）」、「一つの熱源から得た熱をすべて仕事に変えることはできない（ケルビン（トムソン）の第二法則）」ということになる。両者は、同じ内容を別の言い方で表現している。
- (2) クラウジウスまたはトムソンの第二法則が成り立てば、
カルノーの定理：一定温度の熱源のもとで動作するサイクルのうち、可逆サイクル（カルノーサイクル）の熱効率は非可逆サイクルの熱効率より常に高く、両熱源の温度のみで定まる。
熱力学的温度を用いて、カルノーの定理を数式で表せば、

$$1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (Q_2 < 0)$$

書き換えると

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 \quad (150)$$

- (3) 上の結果を任意のサイクルに拡張すると、次のクラウジウスの不等式が成立する。

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0 \quad (\text{等号は可逆サイクルの場合}) \quad (151)$$

- (4) 可逆サイクルで一周積分がゼロとなることから、状態 0 を基準として次式により新しい状態量 エントロピー S が定義できる。

$$S = \int_0 \frac{dQ}{T} \quad (\text{ただし積分は任意の可逆経路とする}) \quad (152)$$

- (5) このエントロピーを用いると、熱力学第二法則を次のように言いかえることができる。

$$(dS)_{\text{断熱}} \geq 0 \quad (153)$$

断熱系では、エントロピーが増大する方向に変化が進行する。

熱力学はすべての自然現象を対象としている。第一法則は変化の前後で保存される量（エネルギー）を述べているのに対して、第二法則は変化の方向を述べていると理解すればよい。

新しく現れた状態量の内部エネルギーもエントロピーも、示量性状態量（2.3 節参照）である。内部エネルギーの意味は分かるが、どうもエントロピー $dS = dQ/T$ はピンとこないな？ というのが普通の感想であろう。重要だが分かりにくいエントロピーの意味については、次回以降でも扱う。

参考文献

- [1] 山本義隆, "熱学思想の史的展開 (熱とエントロピー) 1", 築摩書房 (2008).
- [2] Web Page, "<http://ja.wikipedia.org/wiki/カロリック説>", (2014.06.22).
- [3] Web Page, "<http://ja.wikipedia.org/wiki/アントワーヌ・ラヴォアジエ>", (2014.06.22).
- [4] Web Page, "http://en.wikipedia.org/wiki/Antoine_Lavoisier", (2014.06.22).
- [5] R.J. フォーブス、E.J. デイクステルホイス (広重徹 訳), "科学と技術の歴史 I", みすず書房 (1963).
- [6] Web Page, "<http://ja.wikipedia.org/wiki/ピエール=シモン・ラプラス>", (2014.07.07).
- [7] Web Page, "<http://ja.wikipedia.org/wiki/シメオン・ドニ・ボアソン>", (2014.07.08).
- [8] 山本義隆, "熱学思想の史的展開 (熱とエントロピー) 2", 築摩書房 (2009).
- [9] S. カルノー (広重徹訳), "カルノー・熱機関の研究", みすず書房 (1973).
- [10] I. カルノー (広重徹訳), "サディ・カルノーの生涯", 同上掲載 (1973),
<http://sho-yama.c.ooco.jp/lecture/history/sadi.pdf>.
- [11] Web Page, "<http://ja.wikipedia.org/wiki/ベンジャミン・トンプソン>", (2014.07.15).
- [12] Web Page, "http://www.dartmouth.edu/library/Library_Bulletin/Apr1995/King_Rumford.html", (2014.07.30).
- [13] Web Page, "<http://ja.wikipedia.org/wiki/ヨリウス・ロベルト・フォン・マイヤー>", (2014.07.15).
- [14] Web Page, "<http://ja.wikipedia.org/wiki/ジェームズ・プレスコット・ジュール>", (2014.08.04).
- [15] Web Page, "<https://www.lhup.edu/~dsimanek/museum/people/people.htm>", (2015.03.15).
- [16] 同上要約、"第一種永久機関の歴史"、別紙資料 (2015).
- [17] Web Page, "<http://ja.wikipedia.org/wiki/ウィリアム・トムソン>", (2014.08.05).
- [18] Web Page, "<http://ja.wikipedia.org/wiki/ルドルフ・クラウジウス>", (2014.08.05).
- [19] 山本義隆, "熱学思想の史的展開 (熱とエントロピー) 3", 築摩書房 (2009).