

物理学基礎Ⅱ (2/4)

S. Yamauchi

2017 年 3 月 31 日

4 カロリックに基づく熱理論

18 世紀：諸元素の発見、ブラックの熱学

熱も物質 (元素) の一種ではないか？ -> 熱素 (カロリック) 説
物質の不生不滅 (熱量保存則、比熱、潜熱、定量的扱い)

熱特有の現象

熱膨張、融解・蒸発 ← 熱素の性質 (反発性、親和性、流動性)
定量的、体系的な説明が、ある程度可能。

19 世紀前半まで支配的な熱理論。

4.1 熱素説の誕生

ウィリアム・クレグホンによる熱素 (「火の粒子」) ; ブラックの弟子

- (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) 物体粒子は熱素を引きつける力がある。
- (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。

1779 年の学位論文で熱物質論を展開。4 年後に 28 歳で死去。

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、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、斥力が増加、周囲へ熱素が流出。

水中で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。

熱素説の間でも、概ね二つの説があり、多くの論争がなされた。

4.2 熱素説の展開



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、自然科学に興味。

緻密な実験を基に、質量保存の法則を確立。

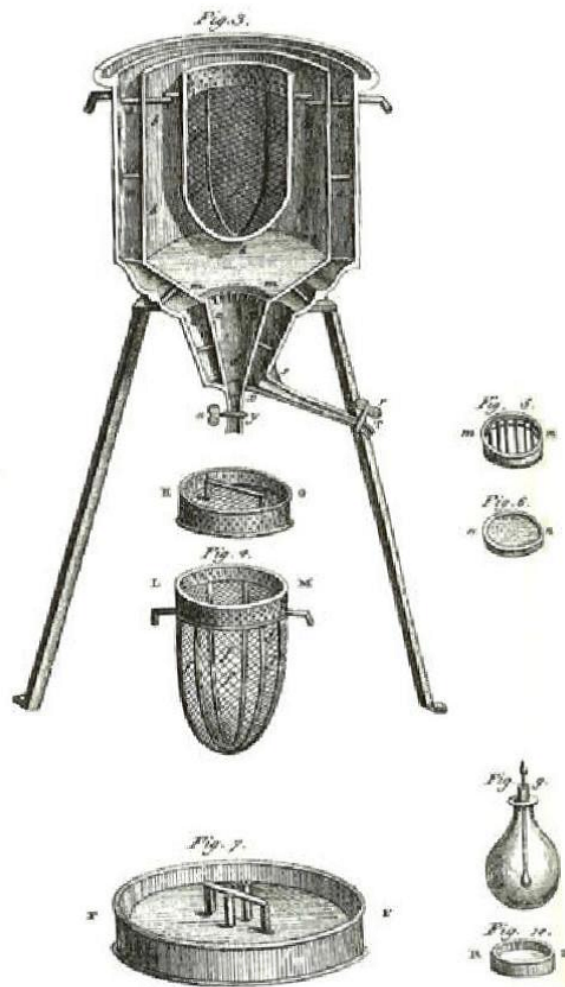
当時のフロギストン (燃素) 説を否定し、

燃焼=酸素と物質の結合を明示。

熱量計による熱の定量的な扱い (熱素説)。体系的著書『化学命名法』、『化学原論』。

「近代化学の父」と呼ばれている。

ギロチン台で処刑 (徴税請負人の咎)。



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

$$Pv = RT \quad (1)$$

(2) 比熱・潜熱理論 (膨張の潜熱) 基礎式

$$dq = c_v dT + \Lambda_D dv \quad c_v: \text{定積熱容量、} c_p: \text{定積熱容量} \quad (2)$$

$$\Lambda_D = (c_p - c_v) \frac{P}{R} \quad : \text{「膨張の潜熱」} \quad (3)$$

(3) 熱量保存則

$$\text{任意の閉じた状態変化において} \quad \oint dq = 0 \quad (4)$$

音速 (断熱変化) の計算 : 当時の難題の解法

Newton による音速の解 : $a_N = \sqrt{P/\rho} = \sqrt{Pv}$ (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。

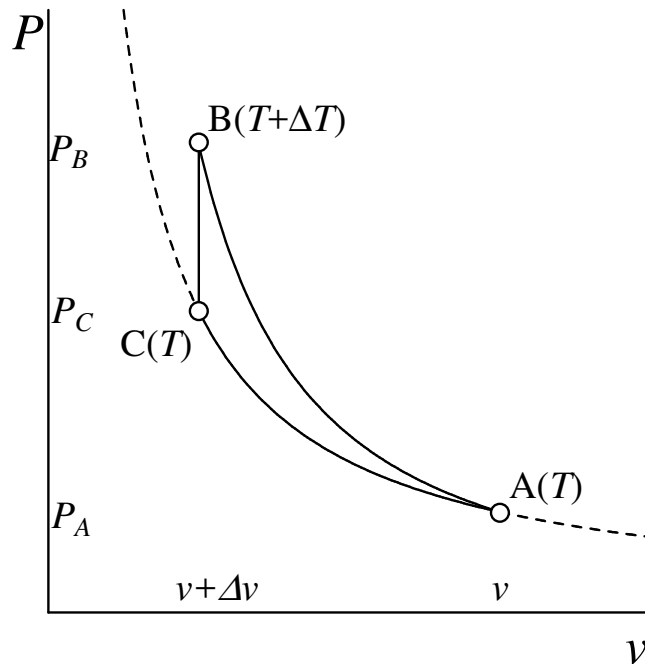
ニュートンは (2) の効果を考えていない、とラプラスは考えた。

ラプラスの指摘を受けたポアソンによる音速の式

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

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、

$$\begin{aligned} P_C - P_A &= RT \Delta \left(\frac{1}{v} \right) = -RT \frac{1}{v^2} \Delta v \\ &= -\frac{P}{v} \Delta v \quad (\text{ただし、} \Delta v < 0) \\ q_{AC} &= \Lambda_D \Delta v \end{aligned}$$

等積変化部 CB : 同様に

$$\begin{aligned} P_B - P_C &= \frac{R}{v} \Delta T \quad (P_B : \text{未知}) \\ q_{CB} &= c_v \Delta T \end{aligned}$$

熱量保存則の式 (4) より、

$$q_{AC} + q_{CB} + q_{BA} = \Lambda_D \Delta v + c_v \Delta T + 0 = 0$$

つまり、 ΔT と Δv には $\Delta T = -\frac{\Lambda_D}{c_v} \Delta v$ 次の関係があり、
これを ΔP と Δv の関係に直すと、

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

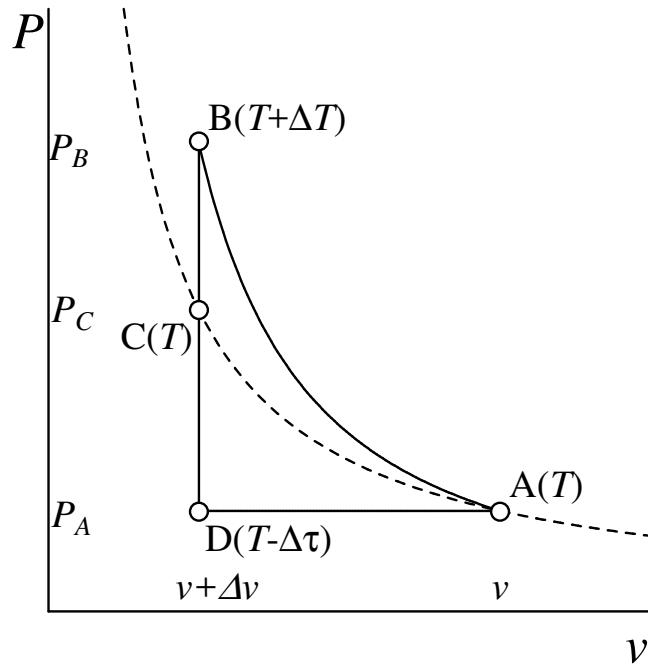
この Λ_D に式 (3) を用いて、次式が得られる。

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

となり、音速は $a = \sqrt{\frac{c_p}{c_v} P v} = \sqrt{\frac{c_p}{c_v} R T}$ と求まる。

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 :

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

等積変化部 DB :

$$P_B - P_D = \frac{R}{v + \Delta v} (\Delta \tau + \Delta T)$$

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

熱量保存則 (4) より、

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

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

これを前式に用いて、2 次の微小量を無視すると、次式となる。

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

これを ΔP と Δv の関係に直すと、 $(\Delta P)_{\text{断熱}} = -\frac{c_p}{c_v} \frac{P}{v} \Delta v$

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

$$a = \sqrt{\frac{c_p}{c_v} P v} = \sqrt{\frac{c_p}{c_v} R T}$$

と求まる。

4.3 今日における熱力学第一法則と気体の状態変化

ラブラスの比熱・潜熱理論式 (1) で $\Lambda_D = P$ と置くと、

$$dq = c_v dT + P dv$$

現代では、この式はエネルギー保存則 (熱力学第一法則) を表す式として、

$$dq = du + dw \quad (u : \text{内部エネルギー、} w : \text{体膨張による仕事})$$

と表されていて、理想気体の可逆変化 (準静的変化) では、

$$du = c_v dT, \quad dw = P dv$$

となる。

等積変化：気体を変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、系へ加える**熱量**および外部へなす**仕事**は

$$dq = c_v dT, \quad dw = 0$$

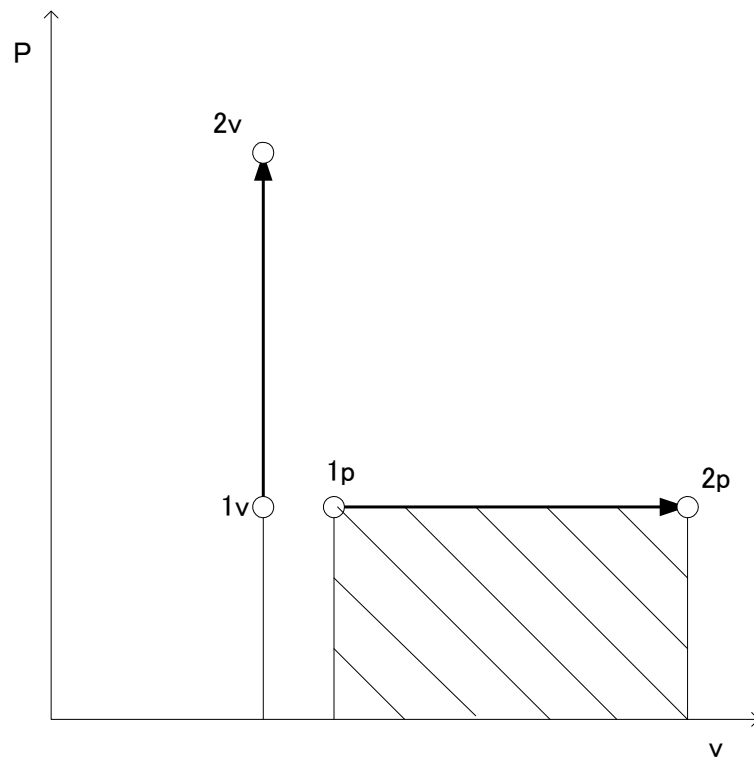
となる。

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

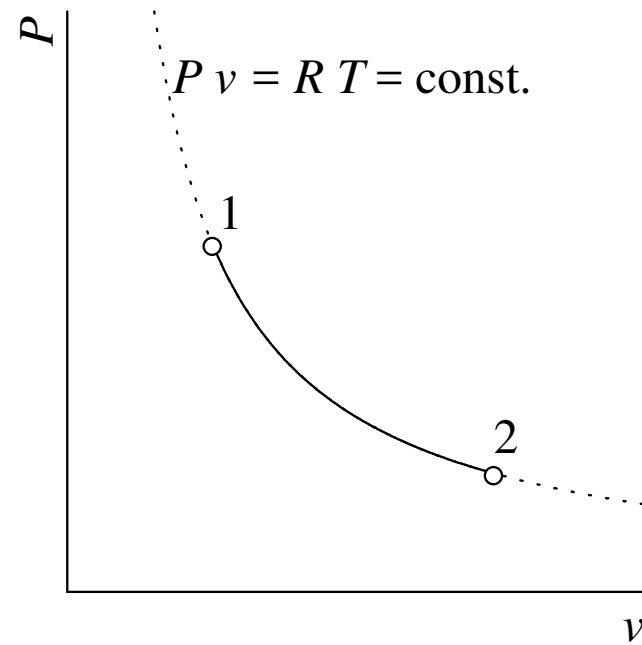
$$dq = c_p dT = c_v dT + R dT$$

つまり、 $c_p - c_v = R$ の関係 (マイヤーの関係式) が一般に成り立つ。
また、**熱量**、**仕事**は次式となる。

$$dq = c_p dT, \quad dw = P dv$$



気体の等積変化、等圧変化



気体の等温変化

等温変化：気体を一定温度のもとで状態変化する場合
一定温度の物体と十分熱交換しながら、**ゆっくり**と膨張または圧縮する。

理想気体の**内部エネルギー**は温度だけに依存する (**ジュールの法則**)。

膨張すると：外部へ膨張仕事をするので、同じ量の**加熱**を要する。

圧縮すると：外部より仕事をされるので、同じ量の**冷却**を要する。

つまり、

$$dq = dw = Pdv = RT \frac{dv}{v} \quad \text{または} \quad q = w = RT \ln \frac{v_2}{v_1} = RT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

と表される。

断熱変化: 熱の出入りが無い程度に、すばやく圧縮・膨張させる場合
この場合は、 $dq = 0$ であるので、熱力学第一法則より

$$c_v dT + P dv = 0$$

$Pv = RT$ より $P dv + v dP = R dT = (c_p - c_v) dT$ を用いて T を消去。

$$\frac{c_v}{c_p - c_v} (P dv + v dP) + P dv = 0 \quad \text{または} \quad \frac{dP}{P} + \frac{c_p}{c_v} \frac{dv}{v} = 0$$

$c_p/c_v = \kappa$ が一定として積分。P と v の関係として

$$\ln P + \kappa \ln v = \ln (Pv^\kappa) = C \quad \text{つまり} \quad Pv^\kappa = \text{const.} \quad (\text{ポアソンの式})$$

$Pv \propto T$ を用いると、T と v または T と P の関係として

$$Tv^{\kappa-1} = \text{const.} \quad \text{および} \quad \frac{T}{P^{(\kappa-1)/\kappa}} = \text{const.}$$

5 カルノーサイクルとカルノーの定理



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。

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

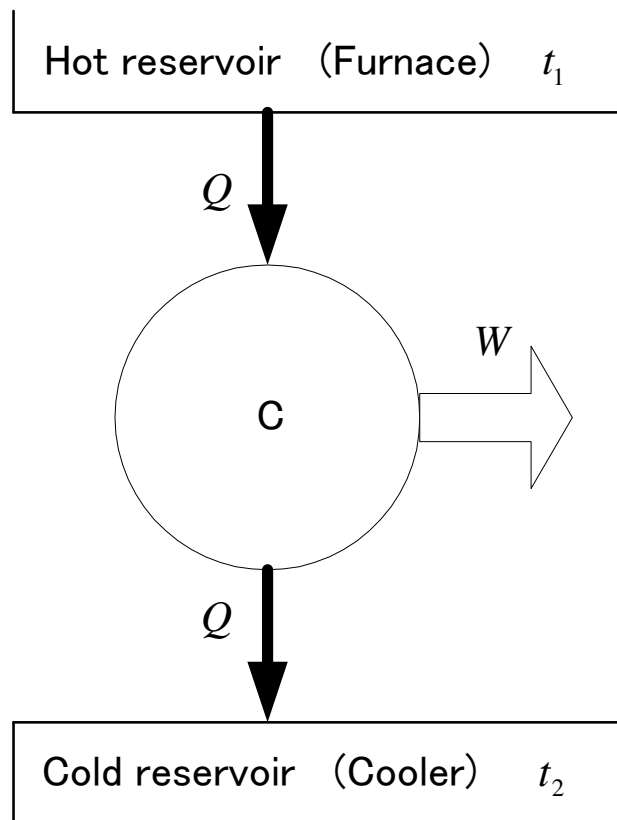
水力学等の水力機械の理論は、一応の完成の域。

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。

5.1 カルノーの『火の動力』



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：

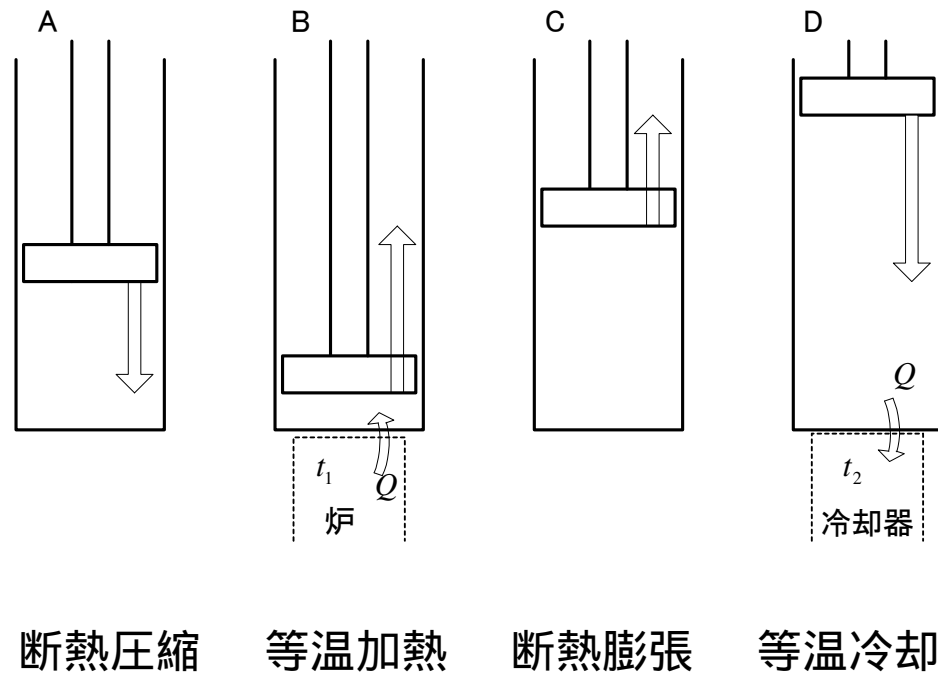
火炉の熱素で直接、冷水を加熱すると、すべての熱素は無駄となる。

理想的な熱機関

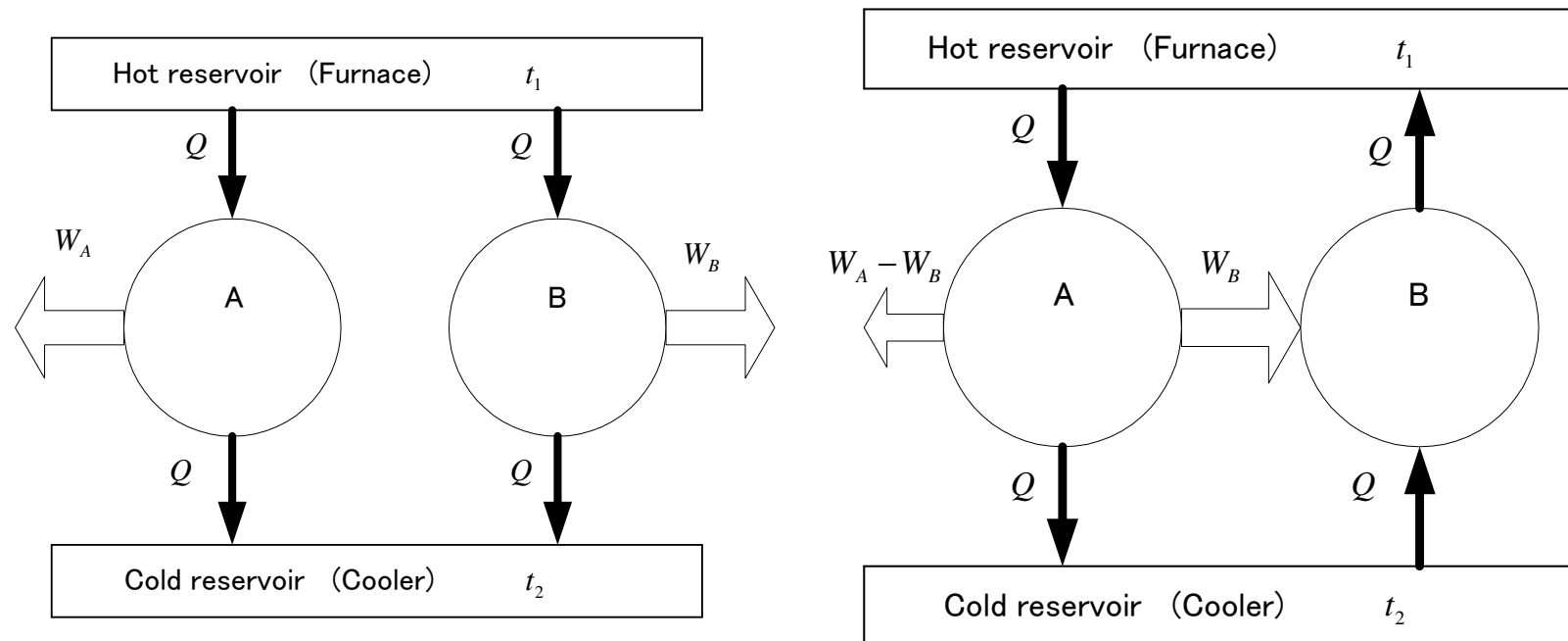
- (1) 温度差を極力少なくして熱素を移動させる。
- (2) 熱素を保持して (断熱で) 膨張・圧縮して温度を変え、仕事を取り出す。

右図のカルノーサイクル

理想的機関は可逆機関となる。



5.2 カルノーの定理



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。

もし、 $W_A > W_B$ 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 も可逆サイクル機関の場合は、
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。

5.3 今日のカルノーサイクル

準静的変化と可逆変化

常につり合い (平衡) を保った状態変化は、**準静的変化**と呼ばれる。

熱力学で扱う平衡 (**熱力学的平衡**) には、次の 3 種が含まれる。

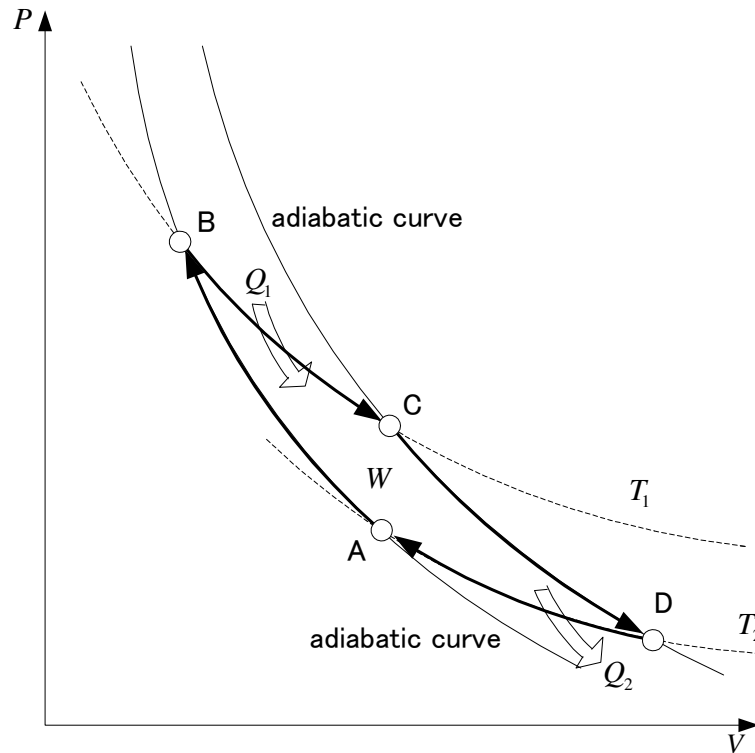
- (1) **力学的平衡**: 力 (圧力) がつり合っていること。
- (2) **熱的平衡**: 温度が等しいこと。
- (3) **化学的平衡**: (化学用語で言えば) 化学ポテンシャルが等しいこと。

言い換えると、化学反応が進行しないまたは成分が変化しないこと。

まさつ等を伴わない準静的変化は、可逆変化である。

気体のカルノーサイクル

温度 T_1 , T_2 の2本の等温線と2本の断熱線で囲まれたサイクルを、
A B C D A の順にたどる。



状態	圧力	体積	温度
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、 $T_1/T_2 = \tau$, $V_C/V_B = \nu$

カルノーサイクルの熱効率

熱機関の熱効率は一般に、

$$\eta = \frac{\text{取り出した仕事}}{\text{加えた熱量}} = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

前頁の結果では、(作業物質量を m として)

$$Q_1 = mRT_1 \ln \frac{V_C}{V_B} = mRT_1 \ln \nu$$

$$Q_2 = mRT_2 \ln \frac{V_D}{V_A} = mRT_2 \ln \nu$$

したがって、カルノーサイクルの熱効率は次式となる。

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

熱力学的温度

前頁で用いた温度 T は、理想気体 ($Pv = RT$) による温度。
逆に、

未知温度 T 、基準温度 T_0 間で動作するカルノーサイクルで、出入する熱量 Q 、 Q_0 に比例するよう、次式で熱力学的温度 T を定義。

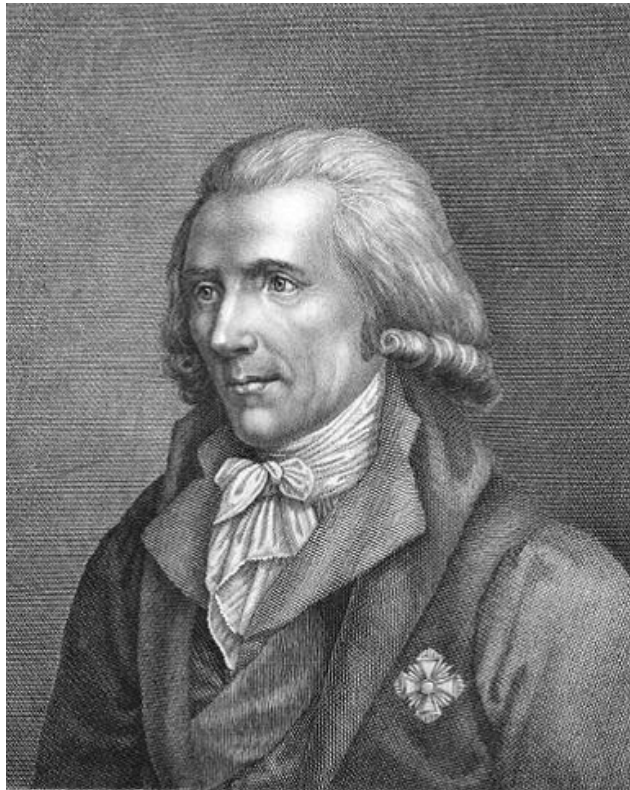
$$T = \frac{Q}{Q_0} T_0$$

ただし、基準として水の三重点を用い、 $T_0 = 273.16 \text{ K}$ とする。

とすれば、特定の物質の性質に依存しない普遍的温度が得られる。
熱力学的温度と理想気体温度とは一致する。

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 (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「摩擦により励起される熱の源についての実験的研究」王立協会。

大砲の中ぐり行程で発生する熱量を水中で測定。

総量 26.58 ポンド (12.06 kg) の冷水が 2 時間半で沸騰。

この熱の発生源は、「運動」以外にはあり得ないと結論。

熱素論からの多くの反論もあり、

「熱の運動」の実体が説明できず、支持を得られなかった。

6.2 マイヤー



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。

6.3 ジュール



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)

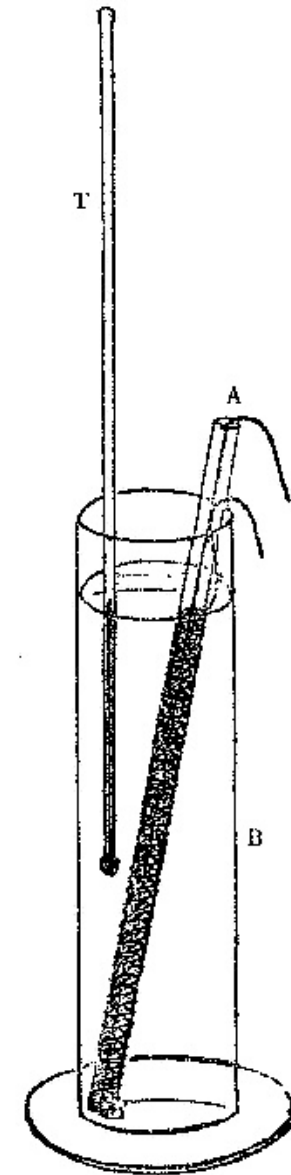
当時は、電気現象の発見が相次ぐ。

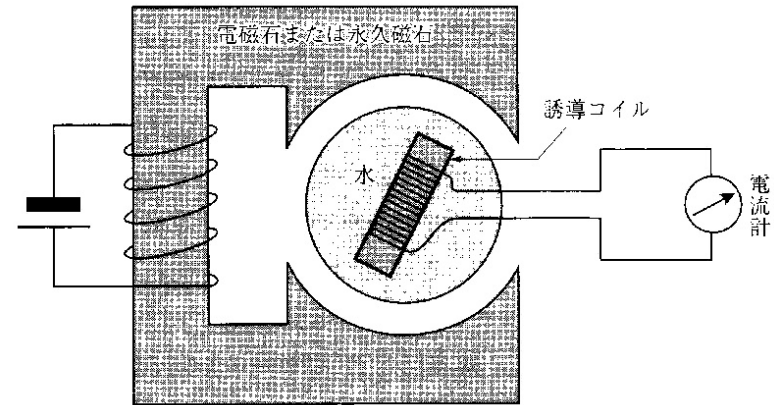
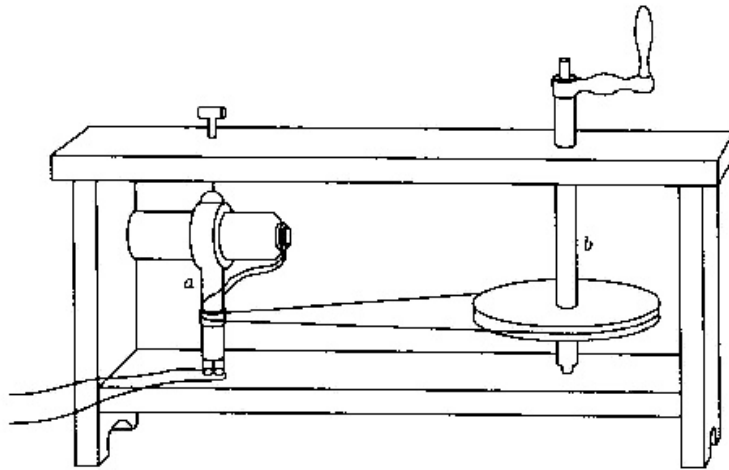
19 歳の時、ジュールはボルタ電池で動く電動機を自作、動力源として「電磁気力が蒸気にとって代わる」と考え、電磁石の改良に取り組む。

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。

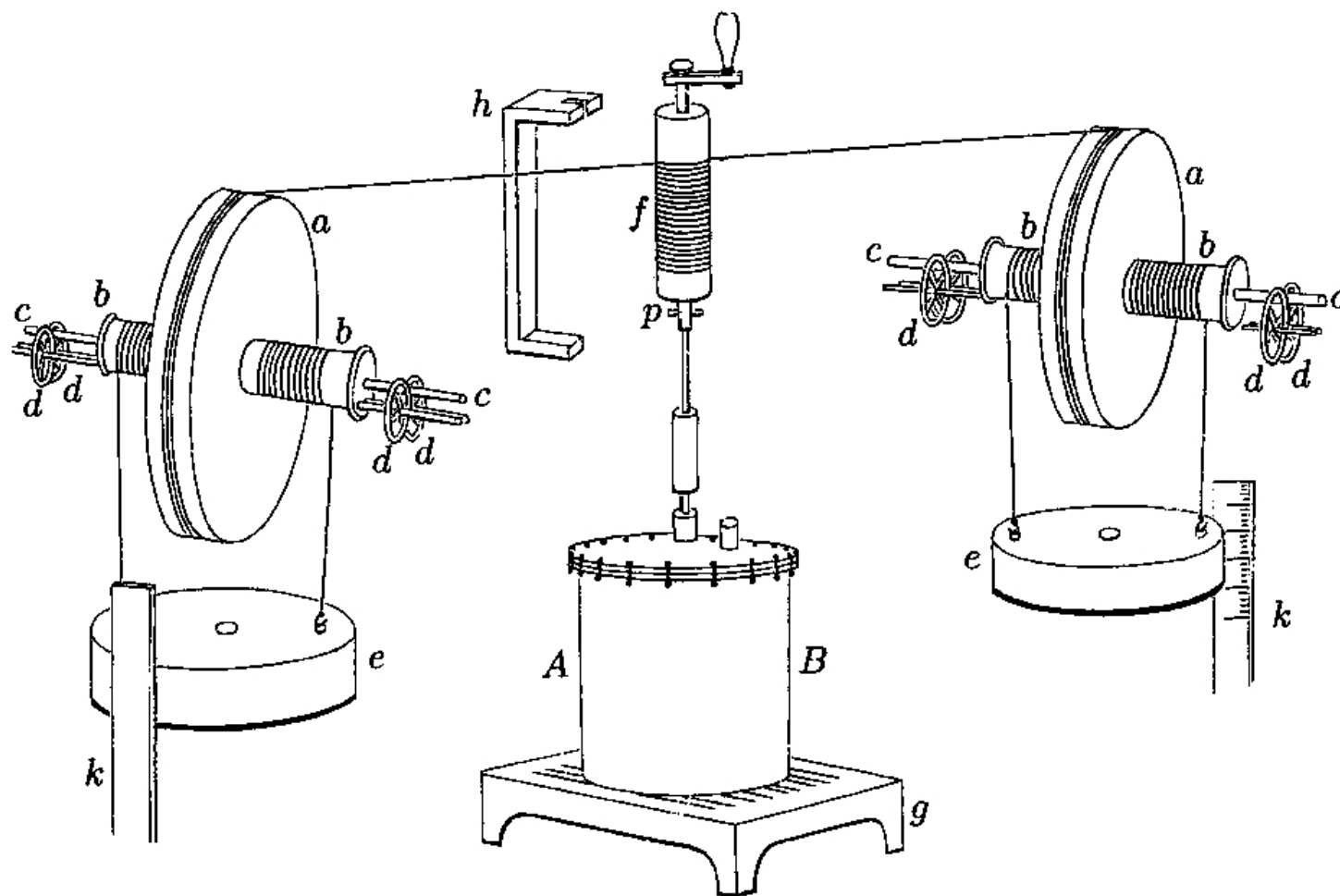
流れる電流で、コイルの抵抗で発熱。実験前後で水温測定。

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：

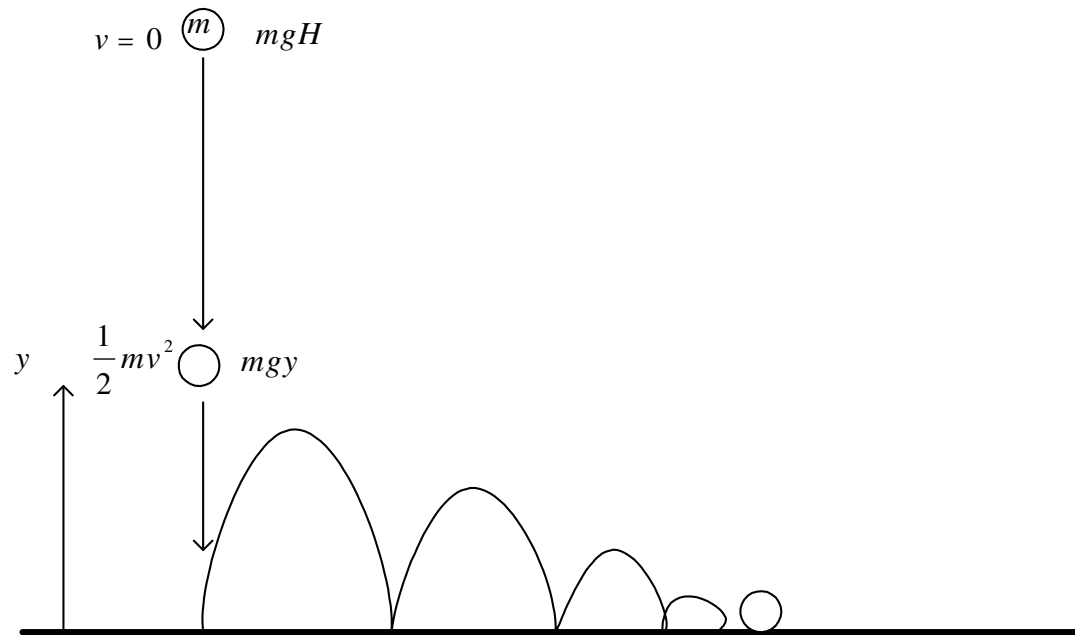
1845 年、 $J_{(4)} = 4.78 \text{ kJ/kcal}$ (水使用)

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

1849 年、 $J_{(6)} = 4.15 \text{ kJ/kcal}$ (最終)

6.4 今日の熱と仕事

力学におけるエネルギー保存則：18 世紀 (D. ベルヌーイ、オイラー)



ボールの落下：
上向きに座標 y , 速度 v
をとり、運動方程式

$$m \frac{dv}{dt} = -mg$$

に $v dt = dy$ をかけて、
積分すると

$$\int mv \frac{dv}{dt} dt + \int mg dy = \frac{1}{2}mv^2 + mgy = mgH \quad (\text{力学的エネルギー保存則})$$

実際には空気抵抗などのため、力学的エネルギー保存則は成り立たない。

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

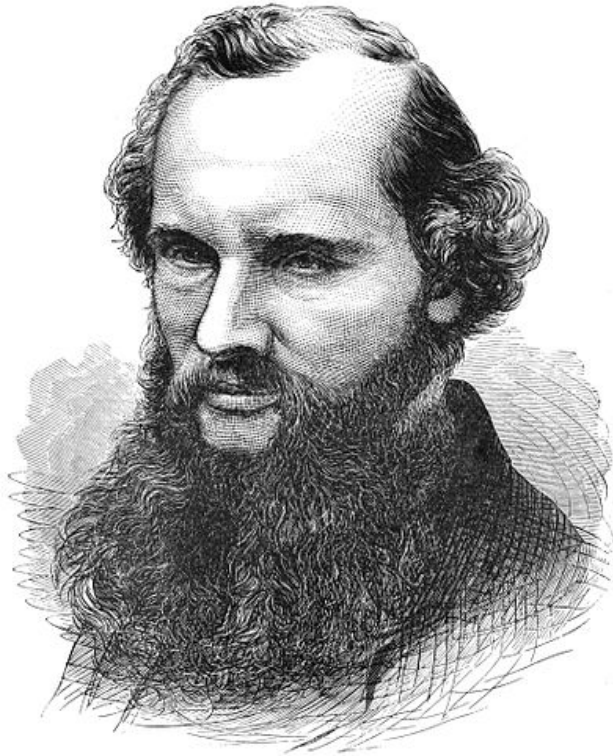
減少した力学的エネルギーは熱に変化。

→ ボール、周囲の空気、床の温度上昇を生じる。

熱を含めると、エネルギー保存則が常に成立する (熱力学第 1 法則)。

熱の仕事当量 : $J = 4.1868\text{kJ/kcal}_{\text{IT}} = 4.184\text{kJ/kcal}_{\text{th}}$
(cal_{IT} : I.T. カロリー、 cal_{th} : 熱化学カロリー)

7 熱力学 (第一法則、第二法則) の確立



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。

7.1 トムソンの問題提起

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。

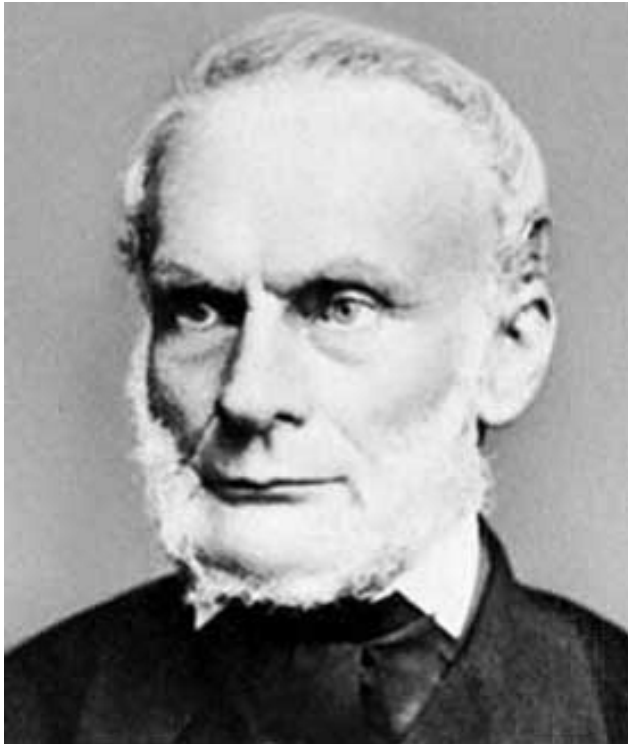
カルノーの主張：

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。

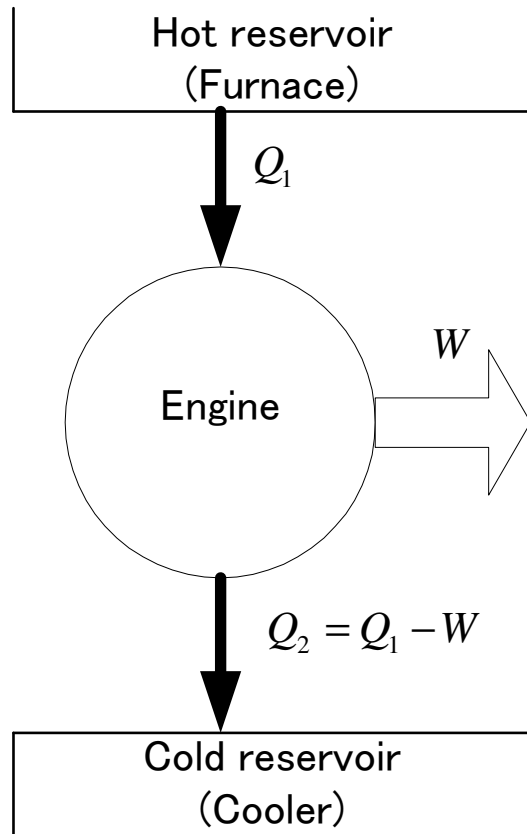
7.2 熱力学原理の提唱



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。

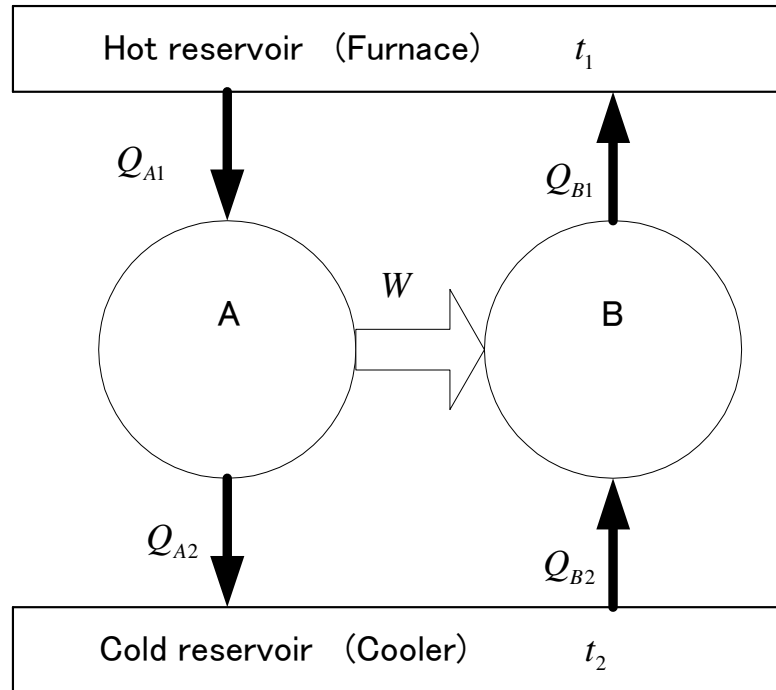


クラウジウスの考え

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)

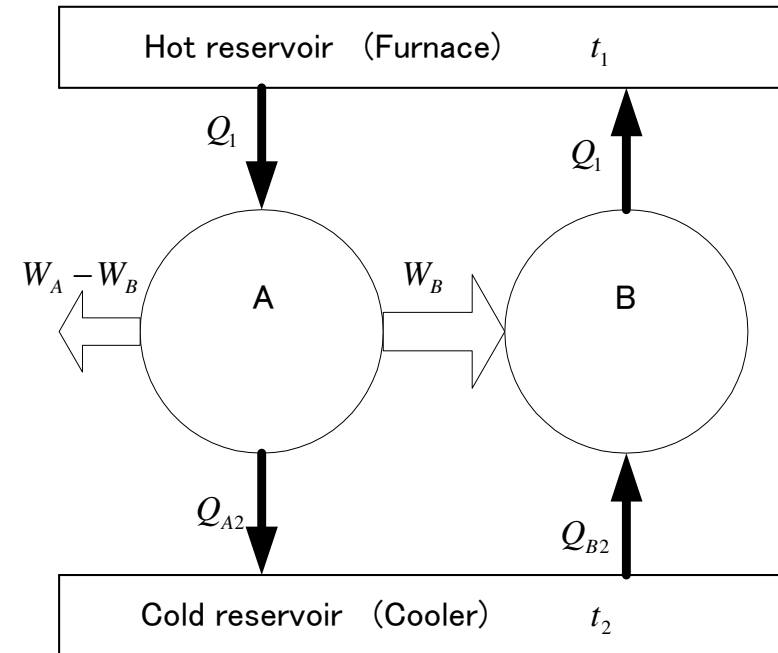
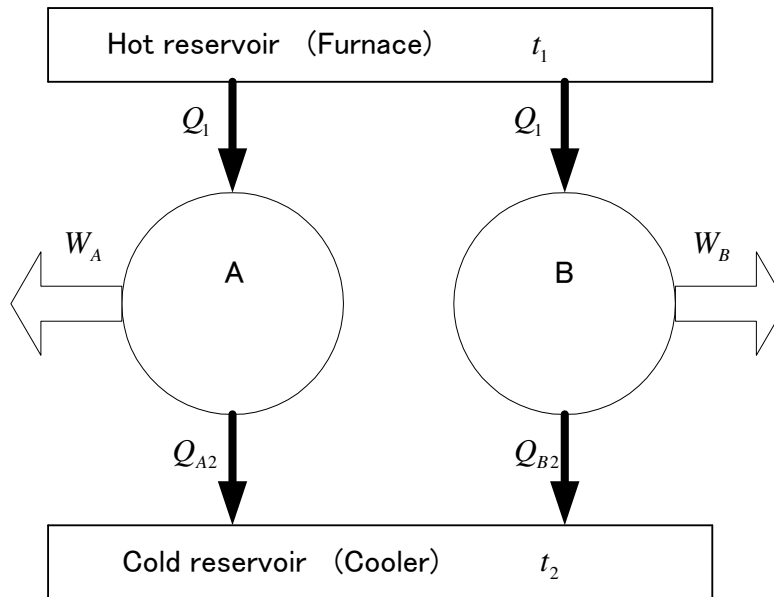
クラウジウスによる熱学の新しい原理

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。

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

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。

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

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、

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

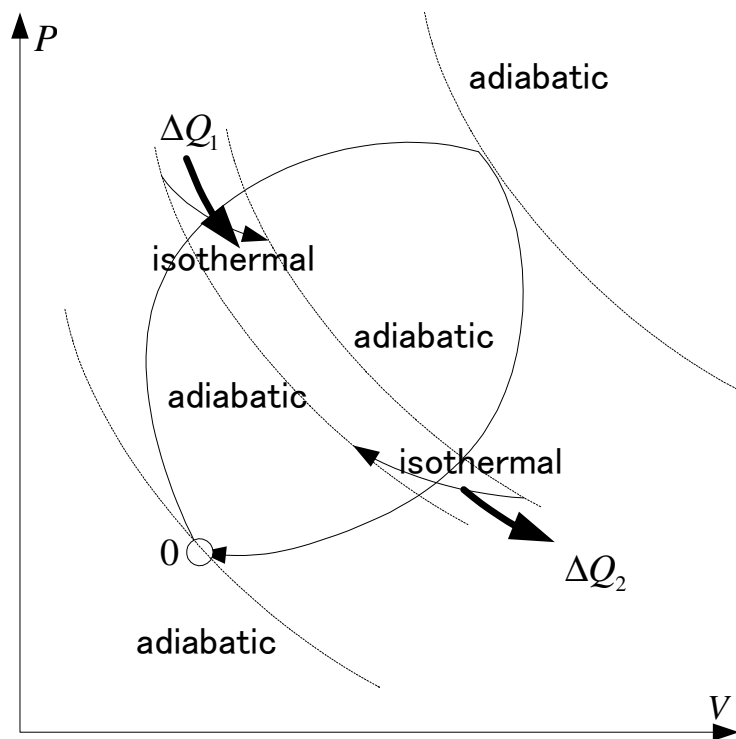
つまり、

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

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。

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

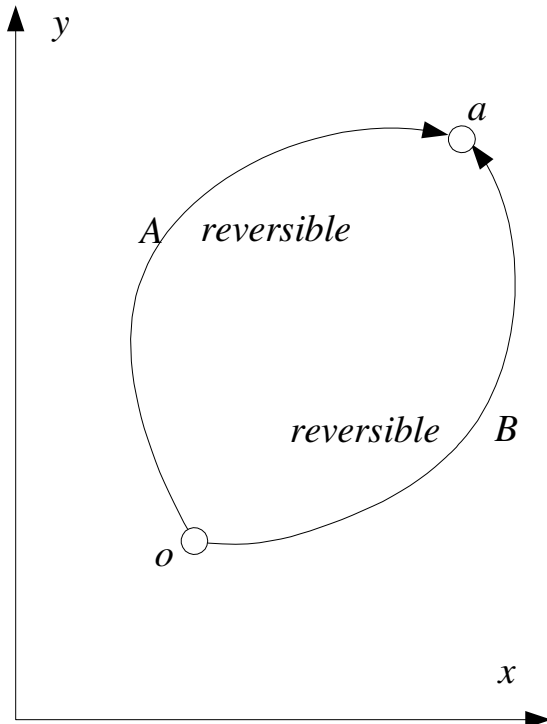
すべての微小サイクルの和をとり、断熱線の間隔をゼロに近づける。

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

(クラウジウスの不等式)

等号は可逆サイクルに対応。

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、

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

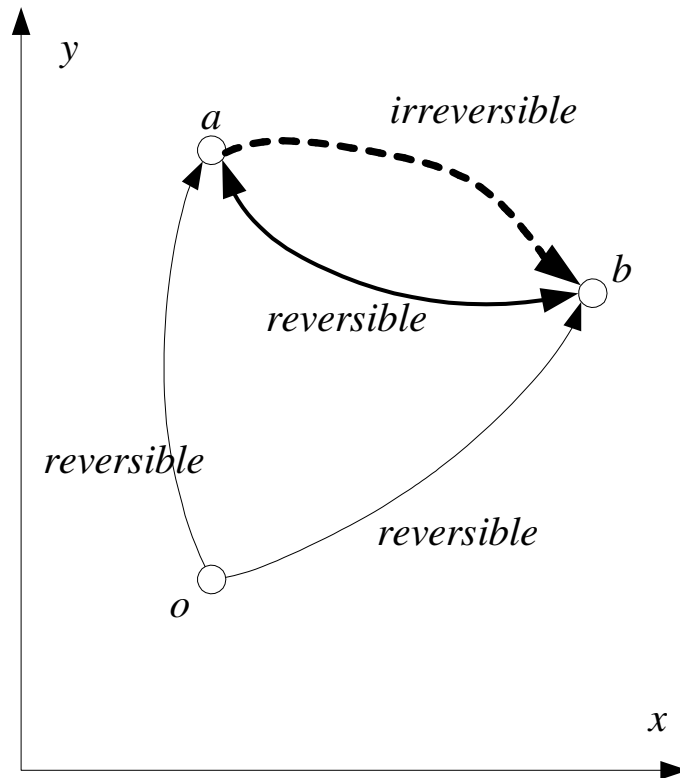
つまり、 $\int_{o,A}^a \frac{dQ}{T} = \int_{o,B}^a \frac{dQ}{T}$ が成立するので、

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

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、

$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_{a, \text{任意}}^b \frac{dQ}{T} + \int_{b, \text{可逆}}^a \frac{dQ}{T}$$

$$= \int_{a, \text{任意}}^b \frac{dQ}{T} + S(a) - S(b) \leq 0$$

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。

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。

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

熱力学第二法則 熱はそれ自身で低温から高温へ移動することはない。
または、
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。

熱力学第一法則 (エネルギー保存則)

dQ :系へ加えた熱量、 dW :系が外界へなした仕事、 dU :系の内部エネルギーの増加量として、

系に関する熱力学第一法則：

$$dQ = dU + dW$$

(可逆変化では $dW = PdV$)

- (1) 任意のサイクルで常に $\oint dU = \oint (dQ - dW) = 0$ が成り立つ。
したがって、熱量保存則 $\oint dQ = 0$ は、いつも成り立つとは限らない。
- (2) 一巡すると変化量 (積分値) がゼロとなるので、内部エネルギー U は状態量である。しかし、 Q や W は状態量ではない。
- (3) 熱力学では、内部エネルギーの中身については問わない。
(分子運動エネルギー、分子間ポテンシャルエネルギー等が該当)

熱力学第二法則の論理的つながり

(1) 「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)、または、
「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」(トムソン)

(2) **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、
可逆サイクルの熱効率是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。

(3) カルノーサイクルで出入する熱量に比例するように**熱力学的温度** T を定義すると、一定温度 T_1 , T_2 の熱源間で動作する任意サイクルについて、

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 \quad (\text{等号はカルノーサイクルの場合})$$

(4) 任意のサイクルでは、**クラウジウスの不等式**が成立。

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

(5) 次式により新しい状態量 **エントロピー** S を定義できる (基準状態 0)。

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

エントロピーを用いて、任意の断熱変化で次式が成立。

$$(dS)_{\text{断熱}} \geq 0$$

断熱系では、エントロピーが増大する方向へ変化が進行する。