

第1章 熱力学とは

1.1 熱力学とは

熱力学 (thermodynamics) とはどういう学問ですかと問われると、注意深い経験則を指導原理として“熱”と“仕事 (エネルギー)”の関係を明らかにする理論体系、仕事は力学の概念ですから熱力学と答えます。1824 年に出版された Carnot の著書『火の動力、およびこの動力を発生させるに適した機関の考察について』¹に端を発し、Joule, Mayer, Clapeyron, Thomson, Helmholtz, Clausius, Maxwell 等々、多くの著名な物理学者の貢献を経て、Gibbs²が 1876, 78 年の 2 回に分けて発表した『不均一な物質系の平衡に就いて』の論文³で理論体系の基礎が完全に構築された、と理解しています。

熱力学の対象となる物体、物質の集団はひとまとめにして「系」といい、系にはその境となる「境界」があり、境界の外側を「外界」とか「外部」、あるいは単に「外」などといいます。熱力学には次の 3 つの法則があり、その詳細は追々として概要を簡単に紹介しておきます。

- **熱力学第 1 法則 (エネルギー保存則)**：系の内部エネルギーの変化は、外部からなされた仕事と流入した熱量の和である。要するに力学的エネルギーと熱エネルギーの総和は保存されるということ。
- **熱力学第 2 法則 (エントロピー増大の法則)**：他に何の変化を残さず熱を低温の物体から高温の物体に移すことはできない。エントロピーは系の乱雑さの度合いを示し、自然現象はエントロピーが増大する方向に起こる。
- **熱力学第 3 法則**：完全結晶の絶対 0 度におけるエントロピーは 0 である。エントロピーの基準値を定めることで、エントロピーの絶対値を決めることができます。

1.1.1 熱力学的系

系と外界との関係において、系は次の 3 つに分類されます。

- **孤立系 (isolated system)**：外界との間で熱、仕事、物質のやり取りのない系。外界で何が起きていても系内の現象にはまったく影響しない系。理想的な魔法瓶。宇宙全体。
- **開放系 (open system)**：外界との間で熱、仕事、物質をやり取りする系。蓋を開けた鍋など、
- **閉鎖系 (closed system)**：外界との間で物質の交換は起こらないが、熱や仕事の移動は可能な系。しっかり蓋をした圧力鍋。水は逃げないが、熱や仕事のやり取りはある。

1.1.2 熱力学的過程

一つの系が時間とともに巨視的な物理量である圧力、体積、温度といった状態を変えながら別の状態へ変化する過程を**熱力学的過程 (thermodynamic process)**といい、次の 4 つの過程があります。

- **等温過程 (isothermal)**：温度 T が一定下の状態変化。熱の出入りはある。
- **等圧過程 (isobaric)**：圧力 P が一定下の状態変化。体積 V や温度 T は変わる。
- **等積過程 (isochoric)**：体積 V が一定下の状態変化。圧力 P や温度 T は変わる。

¹ 広重徹「カルノー・熱機関の研究」、1987、みすず書房にカルノーの伝記も載っています。

² Josiah Willard Gibbs, 1839- 1903。米国の数学者、物理学者。

³ 300 頁にも及ぶ大長編論文で、当時科学の後進国であった米国の地方誌に発表したため欧州科学者たちの注意を引かず、Gibbs の仕事に注目していた Ostwald が 1891 年にドイツ語に翻訳することで多くの人の目に触れることになりました。

- ・断熱過程 (adiabatic)：熱の出入りが完全に絶たれた状態での変化。系の温度 T は変わる。

熱力学的変化では、系が状態 1 から 2 へ変化する過程で、 $2 \rightarrow 1$ と逆戻りした場合、完全に元の状態に戻る変化とそうでない変化があり、前者を「可逆過程」あるいは「準静的過程」、後者を「不可逆過程」と呼んでいます。

- ・可逆過程 (reversible)：系が状態 1 から 2 へ変化し、逆に状態 2 から最初の状態 1 へ変化した時、外界への何の影響も残さずに系は完全に元の状態に戻る。このような変化を可逆変化 (reversible change) といい、変化の過程を可逆過程といいます。(逆も可なり)
- ・準静的過程 (quasistatic)：系が状態 1 から 2 へ変化していく途中の各瞬間ごとに、外界と平衡状態を保ちつつ無限小の変化が進む過程を準静的過程という。準静的過程は可逆過程と同義。
- ・不可逆過程 (irreversible)：可逆変化でない過程。系が状態 2 から始状態の状態 1 に戻ったとき、外界に何らかの変化を残す場合、この変化を不可逆変化という。自然現象はすべて不可逆過程。

自然現象はすべて不可逆過程なら、可逆過程は現実的ではなく空想の産物で意味がない!? と思いますが、熱力学理論の骨格は可逆過程の考察からなり、それにより熱現象の本質的な理解が得られます。現実の不可逆過程はこれからのズレとして捉えることができます。

1.2 熱と熱量

熱とはなにか？ 電流の正体は電子の流れでした。そのアナロジーから熱の流れの正体は熱子（熱素）か!? と思い付きそうですが、残念ながらそういうものは存在しません（下記余談参照）。熱とは外界から物体に移動したエネルギーのうち、仕事以外のエネルギー、**将来仕事をするのできる可能性を量的に表したもので**、「熱」という形態を通して移動したエネルギーの量を「熱量」といいます。

例えば気体が封入されたシリンダーとピストンを考えます。シリンダーを温めると中の気体は膨張してピストンを押し上げます。いま、気体が外圧 P に抗して微小距離 dl だけピストンを動かせば、気体のなす仕事 dW は次式で表されます⁴。

$$dW = (P \times A) \times dl = P \times (A \times dl) = P dV \quad (A: \text{ピストンの断面積}) \quad (1.2.1)$$

熱力学における仕事はこのような力学的な仕事の他に電気的、化学的な仕事などマクロな変数を用いて記述できるすべてのエネルギーの総和で、熱はそのような方法では表せないエネルギーのことです。例えば、高温の物体に低温の物体を接触させると、マクロには一切仕事をしていなくても高温の物体

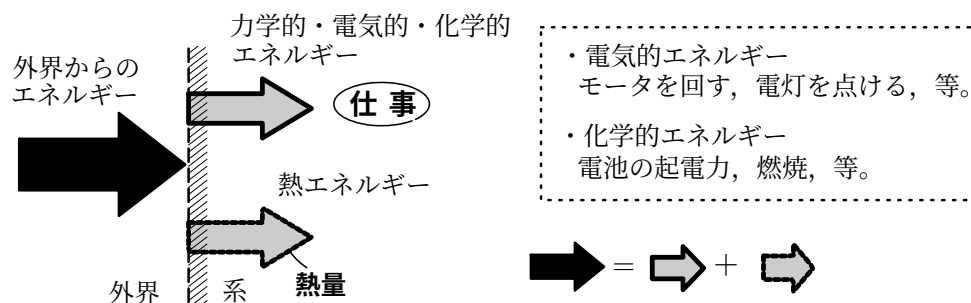


図 1.1: 熱とはなに？

から低温の物体へ自発的にエネルギーの流入が起こって低温物体の温度が上昇します。こうしたエネルギーの流入が「熱」で、**仕事を通じて移動する以外のエネルギーの移動形態を「熱」と呼んでいます**。「熱量」というのは、上で述べたように「熱」という形態を通して移動したエネルギーの量のことです。

⁴仕事の正負について：系が外にする仕事は正、外から仕事をされるときは負とします。

熱の大きな特長として、熱は必ず高温の物体から低温の物体へと移動しますが、逆に低温の物体から高温の物体へ自発的に熱が移動することはありません。熱が移動した際に外界に熱が放出されなかったならば、高温側から放出された熱量と低温側が受け取る熱量は当然相等しく、また、両者が同じ温度に達すれば、熱の移動は起こりません。この状態を**熱平衡状態**といいます。

<余談>---

歴史的には、熱は「熱素」(カロリック)からなる一種の物質であるという考えは古代ギリシャやインドに始まり、17-18世紀頃まで一般に受け入れられていました(いわゆるカロリック説)。モノが熱くなるのは「熱素」が流入するから、冷えるのは「熱素」が流出していくからという説明がまかり通っていました。18世紀も終わり頃、ドイツのミュンヘンで軍部大臣を務めていたランフォードは、兵器廠で大砲の中ぐり作業の際に砲身が短時間のうちに非常に熱くなることを見て、もし熱が一定量しかない物質ならこんなに無限に熱がてくるはずはないと思い、同じ工程を水の中に浸して行かせたところ、作業を続ける限り熱は限りなく発生し続け、しまいには大量の水が沸騰することを確認しました。当時、火薬や兵器の研究でその名を知られていたランフォードは、この結果を1798年にロイヤル・ソサエティの会合で報告し、摩擦によって発生する熱は際限ないが、外部と熱的に断たれた物体が熱物資を際限なく放出することはありません、それ故、熱は運動と考えるほかないと結論しています。この報告は大変大きな反響を呼んだものの、遺憾ながらその考えに反対する人が大勢を占め、1830年代までは依然として熱素説が支配的でした。ようやく1830年代末から40年代にかけて、モール、セガン、マイヤー、ボルツマン、ヘルムホルツ等ら多くの人達によって熱を物質ではなく原子や分子の運動の激しさであるとする熱の運動論の考え方が広まり、同時に、仕事と熱が互に変換できるという考えから「エネルギー保存則」が確立してきます。これによって熱は「出入りする謎の物質」ではなく物体内部の運動エネルギーの形の一つであると理解するとすべての現象を一貫して理解できることが分かり、ここに熱素説は完全に否定されるに至ります。//

1.3 熱の単位

「熱」も「仕事」もエネルギーの一形態、エネルギーの一つの現われですから、熱はエネルギーの単位で計ることができ、通常以下の単位が用いられます。(※1 joule: 1Nの力が物体を1m動かす仕事量)

$$\left[\begin{array}{l} 1[\text{erg}] = 1[\text{dyne} \times \text{cm}], \quad 1[\text{joule}] = 10^7[\text{erg}], \quad 1[\text{kg} \cdot \text{m}] = 9.806[\text{joule}] \\ 1[\text{cal}] = 4.184[\text{joule}], \quad 1[\text{kcal}] = 426.8[\text{kg} \cdot \text{m}] \end{array} \right]$$

エネルギー単位は通常[joule]が用いられ、熱量も[joule]を用いることが国際的な申し合わせとなっていますが、従来の慣例から[cal]が用いられることもあります。

表 1.1: エネルギー換算表 (※ Kg: Kg 重, kg: 質量キログラム)

	erg	joule	cal	l · atm	Kg · m
1 erg	1	1×10^{-7}	0.239×10^{-7}	9.87×10^{-10}	0.102×10^{-7}
1 joule	1×10^7	1	0.239	0.00987	0.102
1 cal	4.1840×10^7	4.1840	1	0.04129	0.4267
1l · atm	1.0132×10^9	101.32	24.216	1	10.333
1Kg · m	9.806×10^7	9.806	2.343	0.09678	1

1.4 熱と仕事の関係

高いところから物を落とすと地面に衝突したとき熱が発生するように、力学的エネルギーが熱に変換されたわけです。また沸騰したやかんの蓋はカタカタ音を立てて揺れますが、これは熱が力学的エネルギーに変換されたわけです。このように力学的エネルギーと熱とは相互に変換できるものですが、そのいずれの場合でも変化した力学的エネルギーの量 W と、得られたり、失われたりする熱量 Q とは常に一定の関係があります。

- **熱の仕事当量 J (mechanical equivalent of heat)**：ある一定の熱量 Q に対して、それがどれだけの仕事 W と等価（当量）かを表す比例定数で、これを J とすると次式で定義されます。

$$W = JQ \quad (1.4.1)$$

通常、 W は [joule]、 Q は [cal] で表され、 J は精密な実験から次の値が得られています。

$$J = W/Q = 4.184 \text{ [joule/cal]} \doteq 4.2 \text{ [joule/cal]} \quad (1.4.2)$$

J は [cal] と [joule] を結びつける単位の換算係数ともいえます。 J の逆数は**仕事の熱当量**と呼ばれ、それを A で表すと

$$A = 1/J \doteq 14.2 = 0.24 \text{ [cal/joule]} \quad (1.4.3)$$

となります。

- **熱効率 η (thermal efficiency)**：熱として投入されるエネルギー（熱量）のうち、どれだけ仕事として利用できるか、**熱機関の性能**を表します。なお、熱機関というのはサイクル（循環過程）を繰り返して熱エネルギーを機械的エネルギーに変える装置のことで、1サイクルの後には系は元の状態、再びそこからスタートするというサイクルを繰り返して動力を得ます。

さて、高温側から受け取った熱量を Q [joule] とし、外部にとりだせた仕事を W [joule] とすると、熱機関の熱効率 η は次式で表されます。定義より η は無次元量です。

$$\eta = \frac{W}{Q} \quad (\eta < 1) \quad (1.4.4)$$

熱機関は熱エネルギーを 100% 全部を機械的エネルギーに変えることは出来ないの η は必ず $\eta < 1$ の値となります。詳細は第3章「熱力学第2法則」のところで触れますので楽しみに。

【補足】熱は 100% 仕事に変えることは出来ない。。。！？

例えば 1 モルの理想気体が熱源から熱をもらって可逆的に等温膨張 ($V_1 \rightarrow V_2$) した場合、その仕事 W_1 は

$$Q_1 \equiv W_1 = \int_{V_1}^{V_2} P dV = RT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (\because PV = RT)$$

で与えられ、吸収した熱エネルギー Q は全部仕事 W_1 に変わります。ところで熱機関は熱源から次々と仕事を取りだすための装置で、理想気体の等温膨張により外へ仕事をしたとしても 1 回限りでは意味がありません。膨張した後、元の状態に戻っていなければ機関として機能しません。元の状態に戻すには外から仕事をしなければならず、その仕事は $-W_1$ に等しい。結局 1 サイクルでは外にした仕事と外からされた仕事が帳消しとなり、熱機関は仕事をしていないことになります。このあたりのことが「熱は 100% 仕事に変えること出来ない」と言われる要因となっています。

1.5 熱容量と比熱

- **熱容量 (heat capacity)**：ある物体の温度を 1°C (1K) 高めるのに必要な熱量を熱容量いいます。
ある物体の温度を ΔT 上げるのに要する熱量を ΔQ とすると

$$\Delta Q = C \Delta T, \quad C = \frac{\Delta Q}{\Delta T} \quad [\text{kcal/K}] \text{ or } [\text{joule/K}] \quad (1.5.1)$$

比例定数 C がその物体の**熱容量**です。例えば 1 気圧、 18°C の条件下で水 1kg を 1°C 上げるのに必要な熱量は 1000 cal、鉄 1kg の場合は 106 cal 要ります（水は鉄より熱容量が大きい）。

- **比熱 (specific heat)**：物体 1g の熱容量で、単位質量の物質の温度を 1°C 上げるのに必要な熱量で、

物質固有の値を持ちます。物質の質量を m ，比熱を C で表すと，次式で定義されます。

$$C = \frac{1}{m} \frac{\Delta Q}{\Delta T} \quad [\text{cal/g} \cdot \text{K}] \text{ or } [\text{joule/kg} \cdot \text{K}] \quad (1.5.2)$$

- **モル比熱 (molar specific heat)** : 1 モルの物質を 1°C (1 K) 上げるのに必要な熱量を **モル比熱** あるいは **分子比熱** といい，単位は $[\text{joule/mol} \cdot \text{K}]$ などが用いられます。
- **定圧／定積比熱 (specific heat at constant pressure / specific heat at constant volume)** :
比熱には圧力一定の条件下で測定した比熱と，体積一定の条件下で測定した2種類の比熱があり，前者を **定圧比熱** C_P ，後者を **定積比熱** (定容比熱) C_V と呼び，次式で定義されます。なお， U は内部エネルギーと呼ばれる状態量で，これは後述します。

$$C \longrightarrow \begin{cases} \cdot \text{定圧比熱} : C_P = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P \\ \cdot \text{定積比熱} : C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V \end{cases} \quad (1.5.3)$$