1　熱力学の主要概念

まず，熱力学の主要概念を，経験事実に基づいて概説する．厳密な定義は後の章で行う．

1.1　温度と状態方程式

1.1.1　物質の熱膨張を用いた定義

温度は，熱力学が成立する以前には，物質の熱膨張率を用いて定義されていた．その典型物質の一つに水銀がある．図 1.1 のように，水銀を細い管に入れた「温度計」を用意する．そして，1 気圧下での水の融点および沸点における上端の位置を，それぞれ 0°C および 100°C として目盛りをつけ，その間を百等分して 1°C とする．ここで °C は温度の慣用単位の一つであり，この温度目盛りによる温度を**摂氏温度**という．

しかし，熱膨張率は温度によって変化し，また用いる物質にも依存するので，この定義には曖昧さが残る．

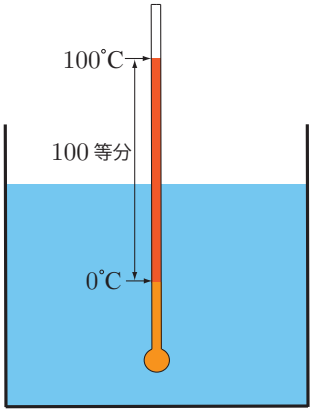


図 1.1:

1.1.2　ボイル - シャルルの法則による定義

ボイルは，1662 年，実験により，「気体の圧力 P と体積 V の積は，温度一定の下で不変である」ことを見いだした．つまり，一定温度下の気体について，

$$PV = \text{一定} \tag{1.1a}$$

が成立する（図 1.2 参照）．これを**ボイルの法則**と呼ぶ．

一方，シャルルは，1787 年，「気体の熱膨張率は，圧力一定の下で一定である」ことを実験により明らかにした．この関係は，T_0 をある正の定数として，次のように数式で表せる（図 1.3 参照）．

$$V = V_0 \frac{t + T_0}{T_0}, \qquad \begin{cases} V_0 & : 0\,[°\mathrm{C}] \text{ での体積} \\ V & : t\,[°\mathrm{C}] \text{ での体積} \end{cases}. \tag{1.1b}$$

T_0 は温度の次元を持ち，室温かつ 1 気圧下での実験によると，273.15 の値をとる．ちなみに，この**シャルルの法則**は，シャルル自身は公表せず，ゲイリュサックが 1802 年に発

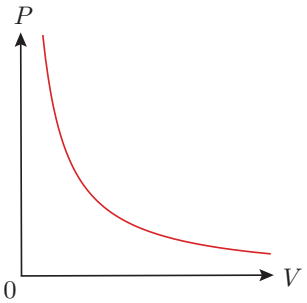


図 1.2: ボイルの法則

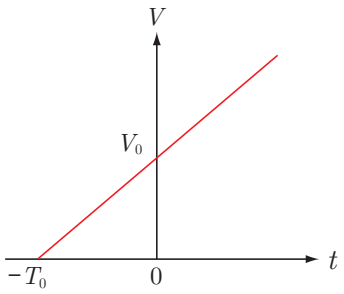


図 1.3: シャルルの法則

表した論文で，「シャルルの法則」の名で引用してその名が広まった．シャルルは，水素を詰めた「ガス気球」による世界初の有人飛行（1783 年）を行ったことでも知られる．

(1.1a) 式と (1.1b) 式は，$R' \equiv PV_0/T_0$（$\equiv$ は定義式）を定数として，

$$PV = R'(t + T_0) \tag{1.2}$$

の形にまとめられる．これを**ボイル - シャルルの法則**と呼ぶ．ここで，新たな**温度** T を，t から原点を変更して，

$$T \equiv t + T_0 = t + 273.15 \tag{1.3}$$

により導入する．その単位は K（ケルビン）である．また，物質量の単位を，**アボガドロ数**

$$N_{\mathrm{A}} = 6.022 \times 10^{23} \tag{1.4}$$

個の分子の集合体に選び，その物質量単位を**モル** (mol) と呼ぶことにする．すると，1 モルの場合の (1.2) 式における比例定数 R が，実験から

$$R = 8.314\,[\mathrm{J/mol{\cdot}K}] \tag{1.5}$$

と得られる．これを**気体定数**と呼ぶ．これらを用いると，n モルの気体に対するボイル - シャルルの法則が，(1.2) 式で $R' = nR$ と置いた式，すなわち，

理想気体の状態方程式

$$PV = nRT \tag{1.6}$$

へと書き換えられる．(1.6) 式より，温度が

$$T = \frac{PV}{nR}$$

により定義できる．

しかし，この定義にも曖昧さが残る．つまり，気体は状態方程式 (1.6) に従うものとみなされているが，それは本当であろうか．この点を突き詰めて考えたのがトムソン（後のケルビン卿）で，「熱機関の最大効率」という普遍概念を用いて絶対温度を定義した（1848 年）．温度 T の単位 K（ケルビン）はその功績に由来する．それは，(1.6) 式と整合するように構成されたのであるが，この点に関しては後述する．ここでは，(1.6) 式に従う気体があるものと仮定してその温度 T を用いて熱力学の基礎法則を提示し，後に，T が熱機関の最大効率と関連した普遍的な意味を持つことを見る，という論理構成で進めてゆく．結論から言えば，T は理想気体が存在しなくても定義できるのである．

1.1.3 状態方程式

実験によると，気体の状態を特徴づける物理量 (V, P, T) は独立ではなく，それらの間に一つの関係式（拘束条件）

$$f(V, P, T) = 0$$

が成立する．この関係式を**状態方程式**と呼ぶ．よく知られた状態方程式としては，既に挙げた理想気体の状態方程式 (1.6) や，それを液体領域まで適用できるように拡張した**ファンデルワールスの状態方程式**

$$\left\{P + a\left(\frac{n}{V}\right)^2\right\}(V - nb) = nRT \tag{1.7}$$

などがある．a と b が新たに導入された二つの正定数であり，それらをゼロとすると (1.6) 式に帰着する．定数 a は分子間に引力が働くことを，また，定数 b は気体を構成する分子に有限の大きさがあることを表している．

1.1.4 系

熱力学の対象は，上述の気体のように，アボガドロ数 N_{A} 程度の莫大な数の粒子や自由度からなる体系で，その他の例としては，容器内の液体，金属中の電子，磁性体中のスピンなどが挙げられる．このような体系は，単に**系**とも呼ばれる．

1.2 熱平衡状態と熱

1.2.1 熱平衡

図 1.4 のように，温度の異なる二つの物体を用意して接触させた後，しばらく放置する．日常経験によると，二つの物体の温度は同一かつ一様になり，その値 T は，最初の二物体の温度 T_{A} と T_{B} の中間に位置する．この「温度が均一な状態」を，大雑把に熱平衡状態**熱平衡状態**と定義しよう．熱平衡でない状態は，非平衡状態**非平衡状態**と呼ばれる．

日常経験では，十分な時間を置くと，必ず熱平衡状態に至る．熱力学は，このことを基本的前提として，理論が組み立てられている．

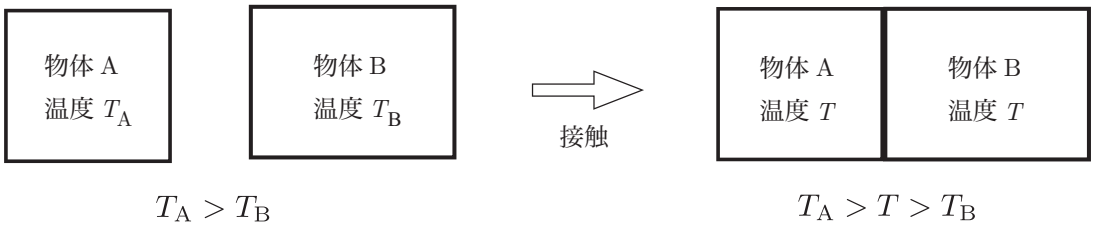


図 1.4: 温度の異なる二つの物体の接触

1.2.2 熱量

図 1.5 のように，温度の異なる物体を接触させると，その後は温度一定の熱平衡状態へと移行するのであるが，その過程で，高温部から低温部へと移動する何らかの実体があるとみなし，それを**熱**と呼ぶ．「熱」という捉え難いものの本性を理解することは，人類にとっての偉大なる挑戦であった．19 世紀前半には，「熱は粒子の一種」だとする**熱素説**が広く受け入れられ，熱の波動

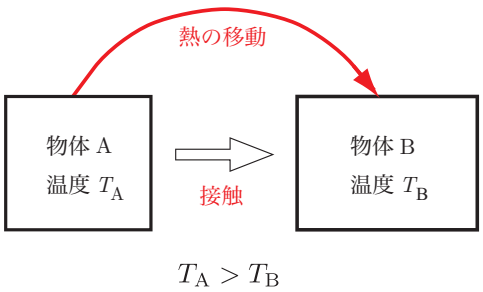


図 1.5: 熱の移動

論も存在していた．その後，デュロンの実験に基づくマイヤーの計算（1842 年），および，ジュールの一連の実験（1843 年 ∼1847 年）により，「熱はエネルギーの一種」であることが確立された．この功績によりエネルギーの単位には，J（ジュール）が使われている．ちなみに，マイヤーの本職は医者であり，ジュールは家業の醸造業を営んでいた．これら二人の「素人科学者」により熱力学の大きな発展がもたらされたことは，熱現象の身近さ・物理学における特殊性と共に，当時の科学を取り巻く状況・雰囲気をよく表している．

熱量の元々の単位は**カロリー** (cal) で，歴史的に 1 カロリーは，「1 気圧下で 1g の水の温度を 1°C 上げるのに要する熱量」として定義された．「熱はエネルギーの一種」であることが明らかになった今日では，1 カロリーは，直接エネルギーの単位 J を用いて，

$$1\,\mathrm{cal} = 4.184\,\mathrm{J} \tag{1.8}$$

と定義し直されている．我々が日常取る食事のエネルギーも，このカロリーで表示されている．熱をエネルギーに結びつける (1.8) 式は，マイヤーとジュールがその存在を確立した変換式であり，**熱の仕事当量**としても知られている．

1.2.3 熱容量と比熱

熱容量とは，物質の温度を 1°C 上げるのに要する熱量を意味する．熱容量は，一般に温度の関数で，物質の量にも依存する．物質固有の性質を理解するのに便利なのが，単位量当たりの熱容量である**比熱**で，「物質 1g の温度を 1°C 上げるのに要する熱量」として定義される．表 1.1 は，いくつかの物質の室温付近における比熱の測定値をまとめたものである．水の比熱が大きいのがわかる．これより，表面の半分以上を海に覆われた地球が，「暖まりにくく冷めにくい」という生物の生息に適した条件を持つ理由が理解できる．

単位量として，1g のかわりに 1mol を選んだのが**モル比熱**で，本書では専らこのモル比熱を用いる．

表 1.1: 1 気圧 25°C における比熱

物質	水	鉄	金	銀	銅	アルミニウム
比熱 (cal/g)	1.00	0.107	0.0308	0.056	0.0924	0.215

1.2.4 熱源

図 1.4 の過程で，物体 A の熱容量が物体 B の熱容量に比べて非常に大きい場合，最終的な熱平衡状態の温度 T は，近似的に

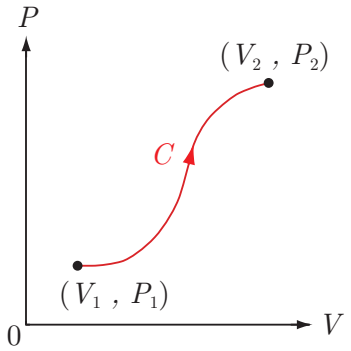
$$T_{\mathrm{B}} < T = T_{\mathrm{A}}$$

を満たすであろう．この場合の（物体 B に対する）物体 A のように，熱を与えてもその温度が変化しないような大きな系を，**熱源**あるいは**熱浴**と呼ぶ．

1.3　過程と仕事

1.3.1　過程

「過程」とは，「始状態から終状態までの系の連続変化の経路 C」のことを言う．過程の中で，概念的に重要なのが



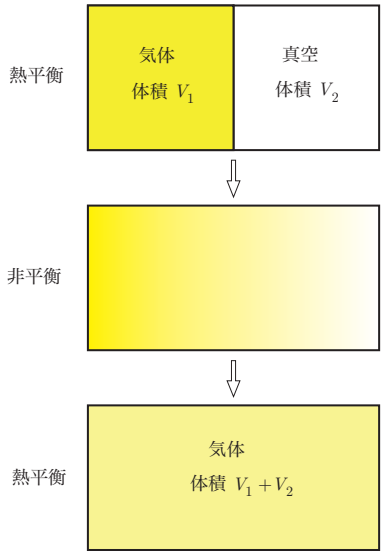
準静的過程
非常にゆっくりと変化する（熱平衡を常に保つ）過程

である．この「準静的過程」には，

可逆過程
後戻りが可能な過程

であるという性質がある．

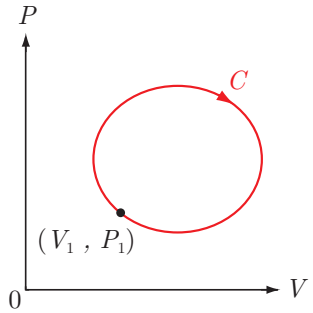
準静的過程や可逆過程は概念的な把握が難しいかもしれない．その理解を助けるには，「準静的」でない**非可逆過程**の例を示すのが有効であろうか．その典型例の一つに，気体の**自由膨張**がある．右図 (a) のように，断熱壁で囲まれた箱の左側に気体が入っており，右側の真空領域と壁で仕切られている．ある時刻に仕切りを取り払う．日常経験に基づくと，その後の気体は，(b) の非均一な状態（非平衡状態）を経て，(c) の状態すなわち系全体で温度と圧力が一定の熱平衡状態に落ち着く．非平衡状態を経るこの過程が「非可逆過程」で，(c) から (a) への自発的な変化は起きない．準静的過程とは，非平衡状態を経ない過程，すなわち，常に系の温度と圧力を均一に保つようなゆっくりとした過程のことである．



過程の中で特別なものに，

循環過程
始状態と終状態が同じである過程

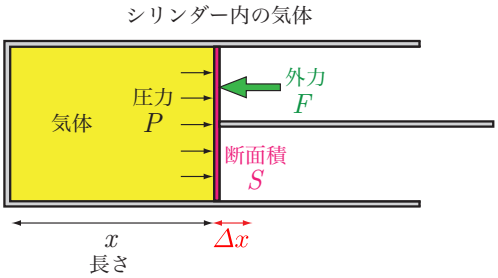
がある（右図参照）．蒸気機関やディーゼル機関など，熱を用いて仕事を行う**熱機関**は，全て，熱が関与する循環過程から仕事を取り出している．



1.3.2　仕事

仕事の典型例として，気体が外部にする**仕事** $-\Delta W$ を考察しよう．熱力学の慣例では，注目する系（この場合は気体）が受け取った仕事を ΔW と定義するので，系が外部にする仕事は $-\Delta W$ と表されることになる．

右図のように，シリンダー内に気体が閉じ込められ，その圧力 P が外部の力 F によって支えられている状況を考える．力の釣り合いの条件は，ピストンの断面積を S として，



$$F = PS$$

である．今，気体が閉じ込められている領域の長さが $x \to x + \Delta x$ と微小変化したものとすると，気体が外部にした仕事は，

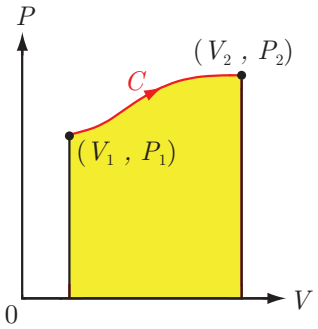
$$-\Delta W = F\Delta x = PS\Delta x = P\Delta V$$

と表せる．ただし，$\Delta V \equiv S\Delta x$ は気体の微小体積変化である．ここで，変位 Δx が無限小の極限 $(\Delta x \to dx)$ をとると，外部への無限小仕事の表式が，

$$-d'W = P\,dV \tag{1.9}$$

と得られる．本書での一般的な表記として，ΔV は有限の微小量を，dV は無限小の微小量を表すものとする．また，無限小仕事 $d'W$ にダッシュがついているのは，仕事が状態量（ポテンシャル）でないことに由来するが，これについては次章で詳しく説明する．圧力 P を用いて表された (1.9) 式は，「準静的過程についての仕事の表式」であることを指摘しておく．

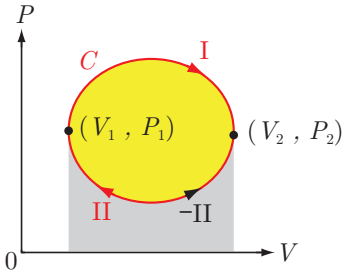
右図の経路 C にそった $(V_1, P_1) \longrightarrow (V_2, P_2)$ の変化の際に気体がする仕事は，(1.9) 式を積分することにより，



$$\begin{aligned} -\Delta W &= \int_{V_1}^{V_2} P\,dV \\ &= \text{影のついた領域の面積} \end{aligned}$$

と直感的に表せる．このように，仕事は，(V, P) 空間における領域の面積と関係している．

さらに，右図のような循環過程の際に気体がする仕事は，



$$\begin{aligned} -\Delta W &= \oint_C P\,dV \\ &= \int_{\mathrm{I}} P\,dV + \int_{\mathrm{II}} P\,dV \\ &= \int_{\mathrm{I}} P\,dV - \int_{-\mathrm{II}} P\,dV \qquad (\text{II を逆向きに積分}) \\ &= \text{閉領域の面積} \end{aligned}$$

と幾何学的に理解できることがわかる．