

1 熱力学の主要概念

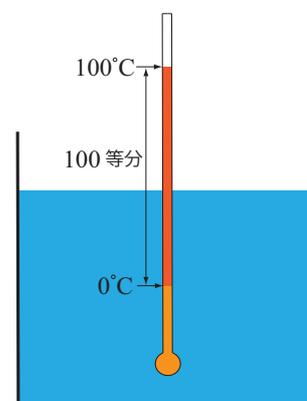
まず、熱力学の主要概念を、経験事実に基づいて概説する。厳密な定義は後の章で行う。

1.1 温度（経験温度）

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。右図のように、水銀を細い管に入れた「温度計」を用意する。そして、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。

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。



1.1.2 理想気体の状態方程式による定義

実験によると、常温付近の気体は、

理想気体の状態方程式

$$PV = nRT \quad (1.1)$$

P : 気体の圧力, V : 気体の体積, n : モル数, R : 気体定数, T : 絶対温度

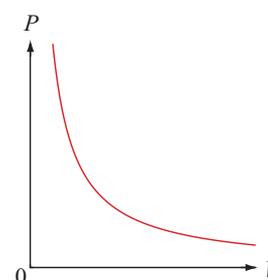
に従う。この方程式より、「温度」 T が、 $T = PV/nR$ により定義できる。 T のスケールは、上の水銀柱の定義と整合するように決めれば良い。

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(1.1)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）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。それは(1.1)と整合するように構成されたのであるが、その点に関しては後述する。

方程式(1.1)は、ボイル - シャルルの法則とも呼ばれる。その成立の歴史を簡単に辿ろう。ボイルは、1661年、実験により、「気体の圧力 P と体積 V の積は、一定温度下で不変である」ことを見いだした。つまり、一定温度下で、

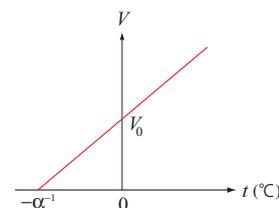
$$PV = \text{一定} \quad (1.2a)$$

が成立し、右図のような関係を示す。これを、「ボイルの法則」と呼ぶ。



一方、シャルルは、1787年、やはり実験により、「気体の熱膨張率は、一定圧力下で一定である」ことを明らかにした。数式で表すと、 α を定数として次のようになる。

$$\frac{V - V_0}{V_0} = \alpha t, \quad \begin{cases} V_0 & : 0^\circ\text{C での体積} \\ V & : t^\circ\text{C での体積} \end{cases}$$



すなわち、

$$V = V_0(\alpha t + 1) = \alpha V_0(t + \alpha^{-1}) \quad (1.2b)$$

が成立する（右図参照）。実験による一気圧下での α の値は、 $\alpha = \frac{1}{273.15}$ の値を持つ。

(1.2a)式と(1.2b)式は、 R' を定数として、

$$PV = R'(t + \alpha^{-1}) \quad (1.3)$$

と表せる。両法則をこの形にまとめたのはゲイリュサック（1802年）である。ちなみに、シャルルの法則(1.2b)も、シャルル自身は公表せず、ゲイリュサックの論文で初めて引用された。

ここで、基準点の異なる温度 T を、

$$T \equiv t + \alpha^{-1} = t + 273.15 \quad (1.4)$$

により導入し、また、「モル数」と「気体定数」を次のように定義する。

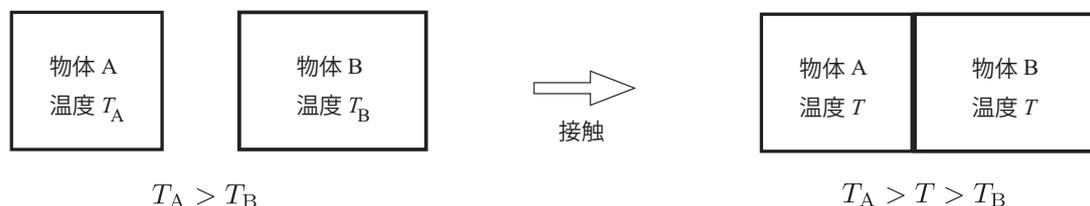
「モル数」と「気体定数」

1モル (mol) とは、 0°C かつ 1気圧の「標準状態」で 22.414 L を占める気体の量
気体定数 $R = 8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ は、気体 1モルの状態方程式における比例定数

これらを用いると、 n モルの気体の状態方程式は、(1.3)式で $R' = nR$ と置き換えた式(1.1)となる。

温度(1.4)を導入して絶対零度の存在を明らかにしたのは、後年のトムソン（ケルビン）である。それ以前には、数値 273.15 の持つ意味は、明らかではなかった。また、その値も、ゲイリュサックの論文の数値 267 が長い間使われていた。

1.2 熱平衡

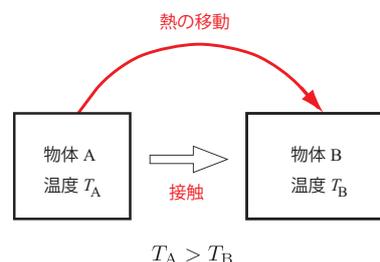


上の図のように、温度の違う物体を用意してくっつけた後、しばらく放置する。日常経験によると、二物体の温度は同一かつ一様になり、その値 T は、最初の二物体の温度 T_A と T_B の中間に位置する。この「温度が均一な状態」を、大雑把に「熱平衡状態」と定義しよう。そのより明確な定義は、後に行う。熱平衡でない状態は、「非平衡状態」と呼ばれる。

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。

1.3 熱量

右図のように、非平衡状態から平衡状態へ移行する過程で、高温部から低温部へ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」という捕ら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」を「粒子の一種」だとする「熱素説」が有力で、「熱波動説」なども浮上した時代がある。その後、19世紀中葉に、熱がエネルギーの一種であることが理解された。現在では、熱が、分子の乱雑な運動であることがわかっている。



熱量の元々の単位は「カロリー」で、1カロリーは次のように定義される。

1 カロリー (cal)

1気圧下で1gの水の温度を14.5°Cから15.5°Cまで上げるのに要する熱量

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。

1.4 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、

比熱

物質1gの温度を1°C上げるのに要する熱量（物質に固有）

で定義される。次の図は、いくつかの物質の常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、表面積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。

1気圧25°Cにおける物質の比熱

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

単位量として、1gの代わりに1モルを選んだのが「モル比熱」で、以下では専らこのモル比熱を用いる。

1.5 熱と仕事の等価性

熱はエネルギーの一種であり，その間の変換係数は，

熱の仕事当量

$$1\text{cal}=4.1855\text{J}$$

の値を持つ。このことは，独立に，デュロンら実験結果を用いたマイヤーの計算（1842年），および，ジュールの一連の実験（1843年～1845年）により明らかされた。すなわち，熱素説が否定され，熱がエネルギーの一種であることが示されたのである。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。

1.6 状態方程式

実験によると，気体の状態を特徴づける量 (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。有名な状態方程式としては，既に挙げた「理想気体の状態方程式」(1.1)や，ファンデルワールスの状態方程式

$$\left[P + a \left(\frac{n}{V} \right)^2 \right] (V - nb) - nRT = 0 \quad (a \text{ と } b \text{ は定数}) \quad (1.5)$$

などがある。(1.1)と比べたとき，(1.5)は，気体と液体が同時に記述できるという卓越した性質を持っている。

1.7 系

熱力学の対象は，アボガドロ数 $N_A = 6.022 \times 10^{23}/\text{mol}$ 程度の莫大な数の粒子や自由度からなる体系で，例としては，容器内の気体や液体，金属中の電子系などがある。このような体系は，単に「系」とも呼ばれる。

1.8 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

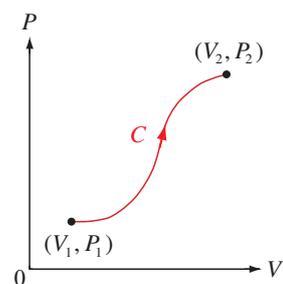
非常にゆっくりと変化する（熱平衡を常に保つ）過程

である。この「準静的過程」には，

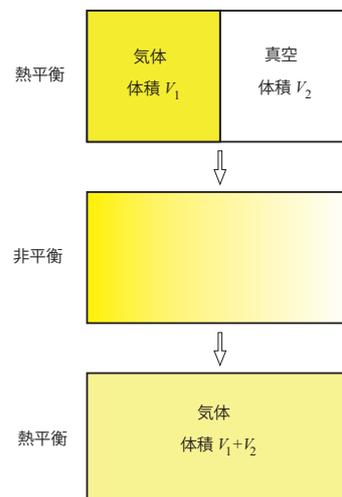
可逆過程

後戻りが可能な過程

であるという性質がある。



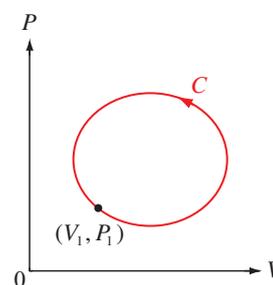
準静的過程や可逆過程は、概念的な把握が難しいかもしれない。その理解を助けるには、「準静的」でない「非可逆過程」の例を示すのが有効であろうか？ 非平衡過程の典型例として、気体の自然膨張を考えよう。上図上段のように、断熱壁で囲まれた箱の左側に気体が入っており、右側の真空と壁で仕切られている。ある時刻に仕切りを取り払う。日常経験に基づくと、その後、気体は、中段のような非均一な状態（非平衡状態）を経て、系全体で温度と圧力が一定の熱平衡状態（下段）に落ち着く。中段のような非平衡状態を経て時間変化するこの過程は、「非可逆過程」で、下段から上段への自発的な変化は起きない。準静的過程とは、中段のような非均一な状態を経ない過程、すなわち、常に系の温度と圧力を一定に保つようなゆっくりとした過程でのことである。



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

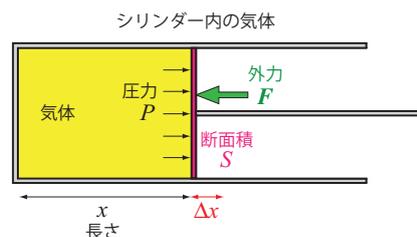
がある。蒸気機関やディーゼル機関など、現実の熱機関は、全て、熱が関与する循環過程から仕事を取り出している。



1.9 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、考察する熱力学系（この場合は気体）が受け取った仕事を、 ΔW と無符号になるように定義するので、外部にする仕事は $-\Delta W$ となる。

右図のように、ピストンに気体が閉じ込められ、その圧力 P は外部の力 F によって支えられている系を考察する。力の釣り合いの条件は、ピストンの表面積を S として、



$$F = PS \tag{1.6}$$

と表せる。今、気体が閉じ込められている領域が $x \rightarrow x + \Delta x$ と変化したものとする、気体が外部にした仕事は、

$$-\Delta W = F\Delta x = PS\Delta x = P\Delta V \quad (\Delta V \equiv S\Delta x : \text{気体の体積変化}) \tag{1.7}$$

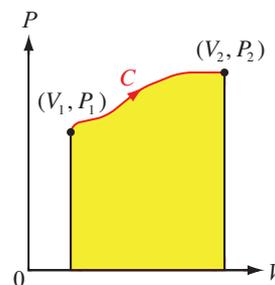
と表せる。ここで、変位 Δx が無限小の極限 ($\Delta x \rightarrow dx$) をとると、外部への微小仕事が

$$-dW = PdV \tag{1.8}$$

と表せる。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。微小仕事 dW にダッシュがついているのは、仕事が状態量では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。

右図の経路 C にそった $(V_1, P_1) \rightarrow (V_2, P_2)$ の変化の際に気体がする仕事は, (1.8) 式を積分することにより,

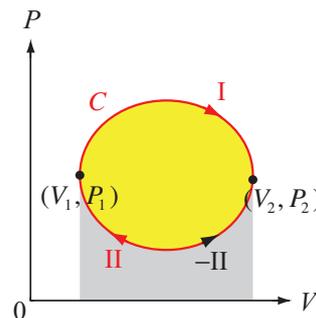
$$\begin{aligned}
 -\Delta W &= \int_{V_1}^{V_2} P dV \\
 &= \text{影のついた領域の面積}
 \end{aligned}$$



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,

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



と幾何学的に理解できることがわかる。