

## 熱力学のはなし

### §1 等温過程と断熱過程

熱力学の初歩の段階では、理想気体の状態方程式

$$PV = nRT \cdots (A)$$

を知っていれば、ほとんど用を足す。しかしながら、等温過程ではこれでよいのだが、断熱過程（断熱圧縮，断熱膨張）を理解するにはこれだけでは足りない。

ここで、理想気体に断熱（外部との熱のやり取りをしないと仮定）して圧縮・膨張することを考えよう。体積変化を  $\Delta V$  とすると、気体のエネルギー変化は、 $P\Delta V$  であるので、

$$-P\Delta V = nC\Delta T \cdots (B)$$

という関係が成り立つ。ここで、左辺にマイナスがつくのは、圧縮する場合に気体のエネルギーは増加、つまり温度が上がる方向になるからである。ここでモル比熱  $C(\text{J/mol/K})$  を導入しなければならない。1モルの気体を1度上げるのに必要なエネルギー（熱量:J）である。比熱は一般に質量比熱（ $\text{J/g/K}$  または  $\text{cal/g/deg}$ ）が多く用いられるが、ここでは  $R$  との関係で、モル比熱の方が使いやすい。換算は分子量がわかっているならば容易である。比熱は物質特有の数字であるが、モル比熱となると物質による差が少なくなり、1分子の気体（ヘリウムなど）では約  $12.5 \text{ J/mol/K}$ 、2分子の気体では約  $21 \text{ J/mol/K}$ 、気体ではないが金属では約  $25 \text{ J/mol/K}$  という具合に値がそろっている。なぜこうなるのかは後述する。

さて、断熱過程を理解するには (A) と (B) を同時に満たす式、つまり次の連立微分方程式の解を必要とする。

$$\begin{cases} PV = nRT \cdots (1) \\ -PdV = nCdT \cdots (2) \end{cases}$$

(1) と (2) より  $P$  を消去すると、

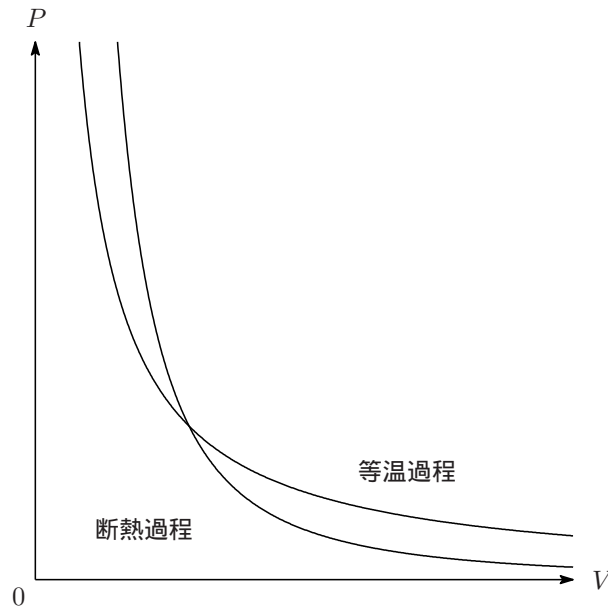
$$-\frac{nRT}{V}dV = nCdT$$

さらに整理すると、

$$\begin{aligned} -RTdV &= CVdT \\ \frac{dT}{RT} &= -\frac{dV}{CV} \end{aligned}$$

両辺を積分して、

$$\begin{aligned} \frac{\log RT}{R} &= -\frac{\log CV}{C} + K_0 \\ \log RT &= \log \left( \frac{K_1}{V} \right)^{\frac{R}{C}} \\ RT &= \left( \frac{K_1}{V} \right)^{\frac{R}{C}} \end{aligned}$$



これで  $V, T$  の関係は出たのであるが,  $P, V$  の関係式を出すために, この結果を (1) に再度代入して,

$$PV = n \left( \frac{K_1}{V} \right)^{\frac{R}{C}}$$

$$PV^{1+\frac{R}{C}} = K$$

$V$  の指数の  $1 + \frac{R}{C}$  はポアソン指数あるいは断熱指数とよばれ, 通常  $\gamma$  で表される.

断熱過程の圧力・体積に関する方程式 (ポアソンの法則)

$$PV^\gamma = K$$

$K$  は積分定数で, どの状態からスタートするかによって決まる.  $\gamma$  は 1 より大きいので, 等温過程,

$$PV = const.$$

と比べると, 初期条件が同じであれば, 傾きは急になる. ( $V$  を横軸にした場合)

## §2 2つの比熱

前出のモル比熱は一般に等積比熱と呼ばれ, 体積を一定にして, つまり外部に対して仕事をを行わない状態で計ったものである. それに対して等圧比熱は圧力を一定にして計った比熱で, 体積は変化する. 等圧比熱は外に対して余分に仕事をする分, 等積比熱より高くなる. 両者を区別するため, 等積比熱を  $C_V$ , 等圧比熱を  $C_P$  とすることが多い. これらの数値は物質によって異なるが, 全く独立しているわけではなく, 互いに関係がある.

今,

$$PV = nRT \tag{1}$$

の状態に、 $\Delta Q$  の熱量を加えて等圧比熱を測るとする。そのときの体積の増加量を  $\Delta V$ 、温度の増加量を  $\Delta T$  とすると、

$$\Delta Q = P\Delta V + nC_V\Delta T \dots \quad (2)$$

と表される。(1) を  $T$  で微分すると、

$$P\Delta V = nR\Delta T$$

であるから、(2) は、

$$\begin{aligned} \Delta Q &= nR\Delta T + nC_V\Delta T \\ &= n(R + C_V)\Delta T \end{aligned}$$

となる。つまり、

$$C_p = \frac{\Delta Q}{n\Delta T} = R + C_V$$

となる。

マイヤーの関係

$$C_P = R + C_V$$

ガス定数  $R$  は既知 (理想気体では  $8.314 \text{ J/mol/K}$ ) であるのでどちらかのモル比熱がわかれば、他方が求まることになる。また、前出のポアソン指数 (断熱指数) は、

$$\gamma = 1 + \frac{R}{C_v} = \frac{R + C_v}{C_v} = \frac{C_P}{C_v}$$

と変形できる。

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V}$$

$\frac{C_P}{C_V}$  は比熱比 (上から読んでも、下から読んでも同じ珍しい専門用語) と呼ばれることがある。つまり、ポアソン指数 (断熱指数) と比熱比は同じものである。

### §3 理想気体

長さ  $l$  [m] のシリンダーに入った  $1 \text{ mol}$  の理想気体が、ピストンに及ぼす圧力を考えよう。気体 1 分子の質量を  $m$ 、速度を  $v$ 、分子がピストンに垂直に衝突して完弾性で跳ね返るとすると、運動量は  $mv$  から  $-mv$  まで変化するので気体 1 分子が受ける力積は  $2mv$  である。ピストンの往復に要する時間は  $\frac{2l}{v}$  であるから、1 秒間にピストンに衝突する回数は、

$$1 \div \frac{2l}{v} = \frac{v}{2l} \quad (1/\text{sec})$$

である。単位時間に受ける力積は力であるから、 $(\text{N} \cdot \text{sec} \times 1/\text{sec} = \text{N})$

$$2mv \times \frac{v}{2l} = \frac{mv^2}{l}$$

の力を、ピストンは受けることになる。アボガドロ数を  $N$  とすると、分子数は  $N$  である。今、分子はピストンに対して垂直に運動していると仮定しているが、実際は違う。ピストン面を  $xy$  平面とすると、分子は  $z$  方向だけでなく  $x$  方向や  $y$  方向にも運動する。よって、平均すると、 $\frac{N}{3}$  個の分子がピストンに衝突すると考えて良い。よってピストンの受ける力は

$$PS = \frac{mv^2}{l} \times \frac{N}{3} \quad (3)$$

である、ここで  $P$  は圧力、 $S$  はピストンの面積である。さらにこの式を変形すると、

$$PlS = \frac{Nmv^2}{3}$$

$$PV = \frac{Nmv^2}{3}$$

となる。 $V$  はシリンダーの容積、つまり気体の体積である。これにボイル・シャルルの法則  $PV = nRT$  をあてはめると、今、気体は 1 モルだから、

$$\frac{Nmv^2}{3} = RT$$

実際の気体の分子速度はバラバラであるが、その分子の平均の運動エネルギーを  $\frac{mv^2}{2}$  とすると、気体のもつ内部エネルギーは、

$$\frac{Nmv^2}{2} = \frac{3}{2}RT$$

となる。

内部エネルギーを温度で割ったものが比熱（等積モル比熱）であるので、

$$C_V = \frac{\frac{Nmv^2}{2}}{T} = \frac{3}{2}R$$

理想 1 原子分子の気体のモル比熱

$$C_V = \frac{3}{2}R$$

つまり、理想気体においては、等積モル比熱は気体定数の  $\frac{3}{2}$  倍、約 12.5 J/mol/K である。実際、ヘリウムは 12.7、アルゴンは 12.5 であり、大変良い数字を示す。さらに前出のマイヤーの関係を適用すると、

$$C_P = \frac{3}{2}R + R = \frac{5}{2}R$$

また、

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{5}{3} \approx 1.67$$

が成り立つ。

ここまでの解釈で、若干の論理的飛躍がある。最も理解しにくいのは、前出傍線部分、「平均すると、 $\frac{N}{3}$  個の分子がピストンに衝突すると考えて良い」というところである。実際の分子はあらゆる方向に飛んでおり、それをいきなりある面に関して 3 分の 1 とするには無理がある。統計力学においては自由度という概念でこれ

を説明するのであるが、理解しにくい。そこで、あらゆる方向から飛んでくる分子から受ける圧力はどうか調べてみよう。ピストンを  $xy$  平面,  $z$  軸方向の正のあらゆる方向から分子は飛んでくるとしよう。方向は  $xy$  平面上の角度で  $\phi$ ,  $z$  軸の正の部分とは  $\theta$  とする。1 分子がピストンに与える力は,

$$2mv \cos \theta \times \frac{v \cos \theta}{2l} = \frac{mv^2}{l} \cos^2 \theta$$

この分子があらゆる方向からやってくる。つまり衝突点を中心とする単位球面を一様に通ってやってくると仮定すると、単位球面の面積  $S$  で積分してやればよいこととなる。

$$\begin{aligned} \int_{\text{半球面}} \frac{mv^2}{l} \cos^2 \theta dS &= \frac{mv^2}{l} \int_{\text{半球面}} \cos^2 \theta dS \\ &= \frac{mv^2}{l} \iint_{\substack{0 \leq \phi \leq 2\pi \\ 0 \leq \theta \leq \frac{\pi}{2}}} \cos^2 \theta \sin \theta d\phi d\theta \\ &= 2\pi \frac{mv^2}{l} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta \\ &= \frac{\pi mv^2}{2l} \int_0^{\frac{\pi}{2}} (\sin \theta + \sin 3\theta) d\theta \\ &= \frac{\pi mv^2}{2l} \left[ -\cos \theta - \frac{1}{3} \cos 3\theta \right]_0^{\frac{\pi}{2}} \\ &= \frac{\pi mv^2}{2l} \left( 1 + \frac{1}{3} \right) \\ &= \frac{2\pi mv^2}{3l} \end{aligned}$$

これを単位半球面の面積  $2\pi$  で割ると、平均が出る。

$$\frac{2\pi mv^2}{3l} \div 2\pi = \frac{mv^2}{3l}$$

さらにアボガドロ数をかけて,

$$\frac{Nmv^2}{3l}$$

がピストンの受ける力である。確かに (3) の式に等しい。

球面座標, 多重積分を使用するが, 統計力学の自由度を理解するよりは容易だと思う。また傍線部分を感覚的に理解しても構わない。

## §4 理想 2 原子分子の気体

2 原子気体ではさらに複雑となる。自由度を使って説明すると, 2 分子では  $xyz$  方向の自由度 3 に加えて, 角度  $\theta\phi$  の 2 つの自由度があり, 合計 5 の自由度をもつ。それぞれの自由度にたいして平等にエネルギーは分配される。つまり与えられたエネルギーは, 運動エネルギーに 3, 回転エネルギーに 2 の比で分配される。

このことを, 自由度を使わずに解釈しよう。1 つの硬い腕で結ばれた同じ質量の 2 質点を考えよう。腕の方向を軸と呼ぶ。最初に特殊な場合, 軸に垂直な方向から片方の質点をたたいた場合について考える。たたかれた直後, たたかれなかった質点は静止, たたかれた方は  $v$  で動いている。また, 重心, つまり中点は  $\frac{v}{2}$  で動

き，今後もこの運動を続ける．よって運動エネルギーは，

$$\frac{1}{2} \cdot 2m \left(\frac{v}{2}\right)^2 = \frac{1}{4}mv^2$$

最初に与えられたエネルギーは  $\frac{1}{2}mv^2$  であるから，そのうちの半分が運動エネルギーになったことになる．残りはどこに行ったのか？ 回転エネルギーである．本論と関係がないが，この質点の運動はサイクロイドになる．つまり転がっているのと同じ運動を示すのだが，大変興味深い．

次に一般の場合について考えよう．2 分子をつなげる軸の方向を  $\theta\phi$  とする．角度の取り方は前項のピストンにあたる角度と同じである．全く止まっている分子のうち片方の原子に  $z$  軸方向に  $Ft$  の力積を与える．このうち軸方向の力は全て運動エネルギーになる．軸と垂直方向の分力は半分は運動エネルギーに，半分は回転エネルギーになる．軸方向の運動量は，

$$Ft \cos \theta = 2mv_1$$

$m$  は原子 1 つの質量， $v_1$  は軸方向の速度である．

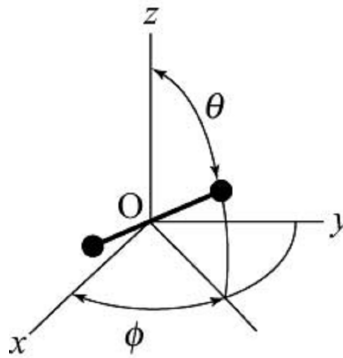


図 2

$$v_1 = \frac{Ft \cos \theta}{2m}$$

であるから，この方向の運動エネルギーは，

$$\frac{1}{2} \cdot 2mv_1^2 = m \left(\frac{Ft \cos \theta}{2m}\right)^2 = \frac{(Ft)^2 \cos^2 \theta}{4m}$$

軸と垂直方向には，最初，

$$Ft \sin \theta = mv_2$$

の運動量を得る．これによるエネルギーは

$$\frac{1}{2} \cdot mv_2^2 = \frac{1}{2}m \left(\frac{Ft \sin \theta}{m}\right)^2 = \frac{(Ft)^2 \sin^2 \theta}{2m}$$

であるが，半分ずつ運動エネルギーと回転エネルギーに使われる．よって，運動エネルギーは合計で，

$$\frac{(Ft)^2(\cos^2 \theta + \sin^2 \theta)}{4m} = \frac{(Ft)^2}{4m}$$

回転エネルギーは，

$$\frac{(Ft)^2 \sin^2 \theta}{4m}$$

となり，回転エネルギー対運動エネルギーの比は  $\sin^2 \theta$  となる．これを，全方向に積分してその平均を求めると，エネルギーの平均の分配率が出る．

$$\begin{aligned} \int_{\text{半球面}} \sin^2 \theta dS &= \iint_{\substack{0 \leq \phi \leq 2\pi \\ 0 \leq \theta \leq \frac{\pi}{2}}} \sin^3 \theta d\phi d\theta \\ &= 2\pi \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin^3 \theta d\theta \end{aligned}$$

この手の積分はいろいろな方法が使えるが， $t = \cos \theta$  とおくと，

$$\begin{aligned} 2\pi \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin^3 \theta d\theta &= 2\pi \int_1^0 \sin^3 \theta \frac{d\theta}{dt} dt \\ &= 2\pi \int_1^0 \sin^3 \theta \frac{1}{-\sin \theta} dt \\ &= \int_0^1 \sin^2 \theta dt \\ &= 2\pi \int_0^1 (1-t^2) dt \\ &= 2\pi \left[ t - \frac{t^3}{3} \right]_0^1 = \frac{4\pi}{3} \end{aligned}$$

これを，単位半球面積  $2\pi$  で割って，求める比は，

$$\frac{4\pi}{3} \div 2\pi = \frac{2}{3}$$

よって，エネルギー分配比は 2 : 3 であることがわかる．つまり，外部から与えたエネルギーのうち， $\frac{2}{5}$  が回転エネルギーに消費されて，運動エネルギーは  $\frac{3}{5}$  ということになる．このことは，1 分子のときと比べると，2 分子の場合同じ温度変化を得ようとすると  $\frac{5}{3}$  倍の熱量を必要とすることになる．よって，比熱も 1 分子の場合の  $\frac{5}{3}$  倍になる．

理想 2 原子分子の気体のモル比熱

$$C_V = \frac{5}{2}R$$

等積モル比熱は約 20.8 J/mol/K である．実際，水素は 20.1，窒素は 20.4，酸素は 20.9 であり，大変良い数字を示す．1 酸化炭素も 2 つの原子の質量に差があるが，理想 2 分子に近い値を示し 20.7 である．また 1 分子のときと同じように，

$$\begin{aligned} C_P &= \frac{7}{2}R \\ \gamma &= \frac{C_P}{C_V} = \frac{7}{5} = 1.4 \end{aligned}$$

が成り立つ．

## §5 理想多原子分子気体

3原子以上の分子ではさらに複雑になる．簡単なミクロのモデルを使って計算することはここではしないが，前出の自由度を認めてやると，この場合は自由度は全部で6である．つまり，エネルギーのうち，半分は運動に，半分は回転に使われる．よって，比熱は1分子の場合のちょうど2倍にあたる．

理想3原子分子の気体のモル比熱

$$C_V = 3R$$

等積モル比熱は約 24.9 J/mol/K である．実際，水のそれは 27.5，二酸化炭素の場合は 28.2，メタンは 27.1 である．また，

$$C_P = 4R$$

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{4}{3}$$

である．

## §6 金属の比熱

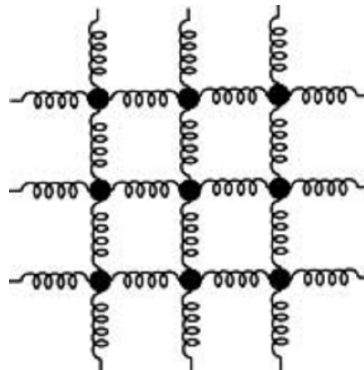


図3

本題からはずれるが，ついでであるので個体の比熱も考察しよう．個体の場合，図3のように各分子がばねでつながれていると考える． $xyz$ 方向の3本のばねにエネルギーが分配され，さらに1つのばねにつき運動エネルギーとポテンシャルエネルギーに等分されるため，結果的に運動エネルギーは元のエネルギーの半分である．よって，比熱は多原子理想気体と同じである．

個体の比熱

$$C = 3R$$

特に金属はよい値を示す．アルミニウム 24.3，鉄および金 25.3，銅 24.5 である．ただ下図のように温度が下がると比熱は下がる．どのような個体でも似たような性質を示すが，これは古典物理学では説明できない．



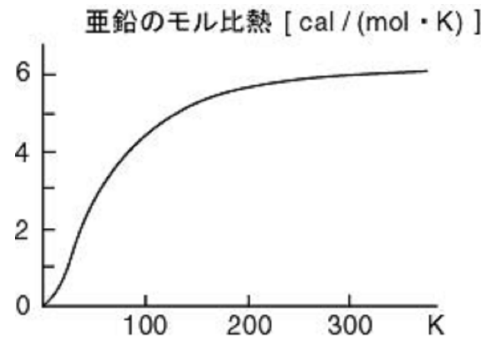


図 4

## §7 カルノーサイクル

カルノーサイクルとは、カルノーが考えた断熱過程と等温過程を交互に行う理想エンジンである。ひとつのサイクルが等温膨張，断熱膨張，等温圧縮，断熱圧縮の4過程からなり，熱エネルギーを力学的エネルギーに最も効率良く変換する\*1。

等温過程（体積  $V_A$  から  $V_B$  に至る場合）では外に対する仕事の量は，

$$\int_{V_A}^{V_B} p dV = \int_{V_A}^{V_B} \frac{nRT}{V} dV = nRT \int_{V_A}^{V_B} \frac{1}{V} dV = nRT \log \frac{V_B}{V_A}$$

それに続く断熱過程（体積  $V_B$  から  $V_C$  に至る場合）では，

$$\int_{V_B}^{V_C} p dV = K \int_{V_B}^{V_C} \frac{1}{V^\gamma} dV = K \frac{V_C^{1-\gamma} - V_B^{1-\gamma}}{1-\gamma}$$

である。また， $K$  は，

$$\begin{cases} PV_B = nRT \\ PV_B^\gamma = K \end{cases}$$

より，

$$K = nRTV_B^{\gamma-1}$$

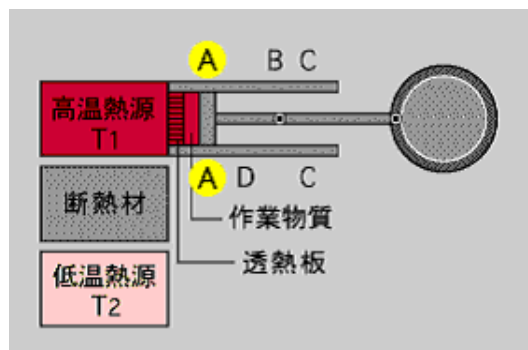


図 5

\*1 カルノーサイクルがなぜ理想的なのかについてはここでは触れない。

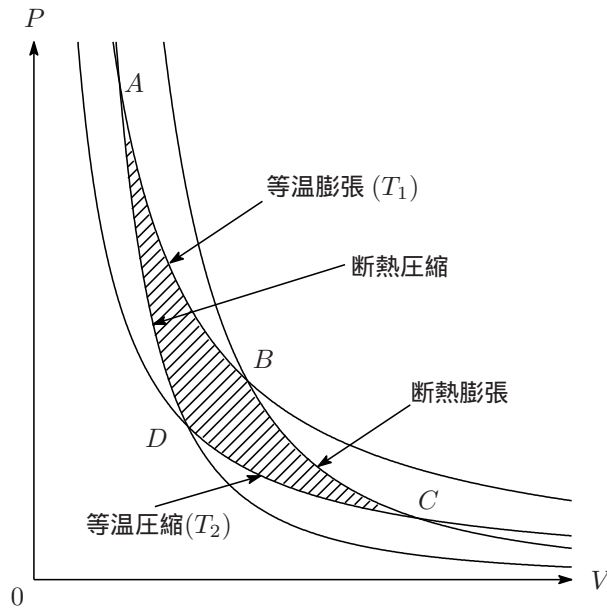


図6

と決定できる。

それでは、全ての過程を通じてどれだけ外に対して仕事をするのか計算してみよう。等温膨張（体積体積  $V_A$  から  $V_B$ ，温度は  $T_1$ ），断熱膨張（体積体積  $V_B$  から  $V_C$ ， $K = nRT_1 V_B^{\gamma-1}$ ），等温圧縮（体積体積  $V_C$  から  $V_D$ ，温度は  $T_2$ ），断熱圧縮（体積体積  $V_D$  から  $V_A$ ， $K = nRT_1 V_A^{\gamma-1}$ ）の順で外に対するエネルギーを加えると，

$$\begin{aligned} & nRT_1 \log \frac{V_B}{V_A} + nRT_1 V_B^{\gamma-1} \frac{V_C^{1-\gamma} - V_B^{1-\gamma}}{1-\gamma} + nRT_2 \log \frac{V_D}{V_C} + nRT_2 V_A^{\gamma-1} \frac{V_A^{1-\gamma} - V_D^{1-\gamma}}{1-\gamma} \\ &= nRT_1 \log \frac{V_B}{V_A} + nRT_2 \log \frac{V_D}{V_C} + nRT_1 \frac{V_B^{\gamma-1} V_C^{1-\gamma} - 1 + 1 - V_D^{1-\gamma} V_A^{\gamma-1}}{1-\gamma} \\ &= nRT_1 \log \frac{V_B}{V_A} - nRT_2 \log \frac{V_C}{V_D} + nRT_1 \frac{\frac{V_B^{\gamma-1}}{V_C^{\gamma-1}} - \frac{V_A^{\gamma-1}}{V_D^{\gamma-1}}}{1-\gamma} \end{aligned}$$

大変複雑になってしまったが、恐るるに足らない。等温過程では、

$$\begin{cases} P_A V_A = P_B V_B \\ P_C V_C = P_D V_D \end{cases}$$

断熱過程では、

$$\begin{cases} P_B V_B^\gamma = P_C V_C^\gamma \\ P_D V_D^\gamma = P_A V_A^\gamma \end{cases}$$

となるので、これらの4つの式から、 $P$  を全て消去すると、

$$\frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D}$$

あるいは、

$$\frac{V_B}{V_C} = \frac{V_A}{V_D}$$

という関係が得られるので、仕事量は、

$$nR(T_1 - T_2) \log \frac{V_B}{V_A}$$

という、きわめて簡単な式となる。断熱過程の仕事量は打ち消されて 0 となる。つまり総仕事量は等温膨張の過程で得られたエネルギー、

$$nRT_1 \log \frac{V_B}{V_A}$$

から、等温圧縮で放出されるエネルギー、

$$nRT_2 \log \frac{V_B}{V_A}$$

の差に等しいわけである。後者は力学的エネルギーに変換されずに捨てられるわけで、排熱（廃熱ではない）と呼ばれる。熱効率を求めると、

$$\frac{nR(T_1 - T_2) \log \frac{V_B}{V_A}}{nRT_1 \log \frac{V_B}{V_A}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

となり、等温過程の二つの温度によって決まる。これを見て効率は決して 100% にはなり得ないことがわかる。\$T\_2\$ を 0 にすれば良いではないかと早合点してはならない。単位はケルビンだからである。

熱力学第 2 法則  
熱を全て仕事に変えることはできない

50% の効率を実現するだけでも絶対温度で 2 倍の温度差が必要である。またこれは、あくまでも理想的熱機関であって摩擦などを無視しているのは言うまでもない。実際の機関で途中の損失は無視できない。また単位時間における仕事量（仕事率）を稼ぐにはさらに理想状態から遠ざかる。

## 図版使用

- [1] 「電脳経済学」 <<http://www.yk.rim.or.jp/~mitsunob/index.html>>
- [2] 「九州大学インターネットセミナー」 <<http://www2.kutl.kyushu-u.ac.jp/seminar/>>

## 参考文献

- [1] 「九州大学インターネットセミナー」 <<http://www2.kutl.kyushu-u.ac.jp/seminar/>>
- [2] 「新訂物理 B」東京書籍（1969 年文部省検定済教科書）
- [3] 「理科年表 1986 年」丸善（東京天文台編）