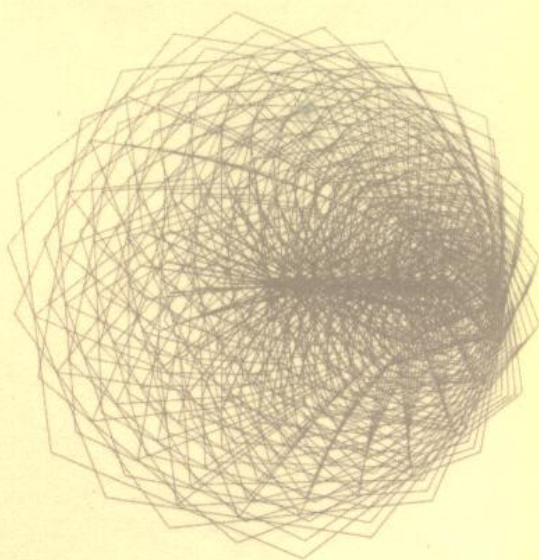


岩波講座 基礎工学 8

熱力学 I

小野 周 著



岩波書店

岩波講座 基礎工学 8 熱力学 I

(全 19 巻／第 11 回配本)

1969 年 2 月 17 日 第 1 刷発行 ©

東京都千代田区神田一ツ橋 2-3 株式会社 岩波書店／精興社印刷・松岳社製本

目 次

序 章

0. 1 はじめに	1
0. 2 熱平衡と温度	4
0. 3 熱と運動	5
0. 4 '伝統的'熱力学	8

第1章 確率と情報

1. 1 物理学と確率	11
1. 2 命題と確率	14
1. 3 確率と相対度数	22
1. 4 期待値	28
1. 5 分散	30
1. 6 中央極限定理と正規分布	33
1. 7 不確定性の尺度とエントロピー	35
演習問題	42

第2章 理想気体とマックスウェル速度分布

2. 1 分子間力の性質	43
2. 2 単原子理想気体の圧力——ベルヌーイの公式	45
2. 3 速度分布関数(確率密度関数)	49
2. 4 分子の速度分布	53
2. 5 熱平衡の条件とマックスウェル分布	55
2. 6 エントロピー最大の原理とマックスウェル分布	61
2. 7 2原子分子に対するマックスウェル分布, エネルギー等分配	68
2. 8 二つの系の接触と熱平衡	73
2. 9 β と温度の関係, 理想気体の法則	79
2.10 マックスウェル速度分布の実験的検証	84
2.11 外力場における分子分布とマックスウェル分布の関係	87

2.12 混合気体	91
演習問題	92

第3章 気体における諸過程

3.1 理想気体の内部エネルギー	93
3.2 膨張過程と圧縮過程	96
3.3 可逆過程と不可逆過程	102
3.4 不可逆過程とエントロピー	105
3.5 気体の熱容量と比熱	109
3.6 気体のエントロピー	114
3.7 ポリトロープ	122
3.8 気体の流れ	124
3.9 ノズルとしぼり	130
3.10 実在気体とその状態方程式	134
演習問題	137

熱力学Ⅱ 目次

第4章 閉じた系の熱力学

第5章 開いた体系

熱力学Ⅲ 目次

第6章 熱機関と冷凍機

第7章 熱力学の諸関数と微分関係式

第8章 量子状態と統計力学

表紙カット製作：渡辺茂・槌屋治紀・藤野孝爾・幸村真佐男
(IBM データセンター設置 IBM 7090・プロッター使用)

序 章

0.1 はじめに

水を熱すると水蒸気になり、その体積は液体の水の 2000 倍近くになる。ふたのついた容器に水を入れて熱すると、この膨張に際してふたをはねとばす。このようにして、熱は運動に変化するわけである。適当な装置をつくれば、熱を連続的な運動に変えることができるわけである。このようにして熱を連続的に運動に変える装置は熱機関であるが、歴史上最初の熱機関をつくったのは、アレキサンドリアのヘロンであった。ヘロンは紀元 100 年頃の人であるといわれているが、当時の記録によれば、この熱機関は図 0.1 に示すようなタービン機関である。

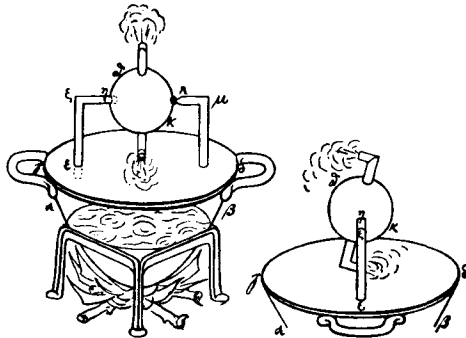


図 0.1 ヘロンの機関(“ヘロン著作全集”，第 1 巻)

しかし、アレキサンドリア時代の古代都市国家は、このような装置を必要とせず、蒸気機関は産業の基礎とはならなかった。ローマの大建築も精巧なクレーンを用いてつくられたが、それを動かすのは人か馬であった。

熱機関が実用になったのは、1765 年にジェームス・ワットが蒸気で動くピス

トン機関を発明してからで、この蒸気機関は、イギリスの炭鉱の出炭量を増し、イギリスにおける産業革命の原動力になった。このような熱機関ではその経済性が当然問題になる。この問題はどれだけの石炭で熱機関を1日運転できるかということ、現在でいえば、どれだけのガソリンで自動車が何キロメートル走れるかといった問題である。ワットが、それ以前にニューコメンがつくった蒸気機関を改良したのも、より少ない石炭で多くの仕事をさせるためであった。このように蒸気機関から動力を得るのには熱を与えなければならない。したがって、熱を動力に変える場合、どれだけの熱でどれだけの仕事をするができるかということが、熱機関に関しては最も重要な問題になる。これが熱の動力に関する理論、すなわち熱の力学的理論で、このような立場で、熱のうちどれだけのものが動力に変わりうるかを明らかにしたのはS.カルノーである。

カルノーは1824年に書いた論文で、カルノー・サイクルを考え、カルノーの定理を示している。この論文は1864年にケルビンが取り上げるまでは一般には知られなかったが、いずれにしても蒸気機関の効率に関する理論はこれで確立したといえる。

このようにして、熱機関の理論の基礎としての熱力学は19世紀前半にできあがったわけである。熱力学についてもう一つの重要な点は、エネルギーの概念の確立である。1798年ルンフォードは、それまで一種の物質と考えられていた熱が運動によって発生することを明らかにし、力学的仕事を消費すればいくらでも熱が発生することを示した。さらにR.マイヤー、ジュールは、力学的仕事と熱が同等なことを明らかにし、1849年ヘルムホルツは、熱や仕事も含めたエネルギーという概念を確立し、エネルギー保存の法則を発見した。

このようにして、熱力学の最初の段階は、エネルギー保存と、熱の仕事への変換が主題であった。熱機関の効率だけを問題にする限り現在においてもこのことに変りはない。

最初の熱力学の定式化は、このような熱による動力の理論として展開されたが、現在の熱力学の教科書の中には、この当時の理論の展開法をそのまま受け継いでいるものもある。しかし、19世紀の末葉になって、熱力学の役割はこのような熱機関の理論の基礎となることではなくなった。最も重要な応用は、化学反応に関するものである。熱力学によって、反応がどちらの方向に進むか

ということ，化学平衡の条件ということが明らかにされた．あるいは相の間の平衡の条件というのも熱力学を基礎にして明らかにされた．このようにして熱力学は，化学平衡，化学反応を取り扱う基礎としての役割を果たすようになった．1911年ハーバーが空中の窒素からアンモニアを製造する空中窒素固定法を発明したのもこのような熱力学にもとづく気体反応の研究の成果である．このようにして，熱力学は，19世紀末から急速に進歩した化学工業の基礎になった．また熱力学が，化学の基礎としての重要性を持つに従って，熱力学の教科書の形もかわり，ユーリッヒ，ショットキー，ルイス・ランドールなどのいわゆる化学熱力学の教科書が現われた．

このようにして，熱力学と化学との関係が非常に密接になりはじめた頃から，物質の性質をそれを構成している分子の運動から説明しようというところみが現われてきた．特にボルツマンは分子の統計的性質と熱力学の関係を明らかにし，その後ギブスが1902年その著書“統計力学の基礎原理”により，熱力学の分子論的基礎を確立した．このような分子論的立場の熱力学の成果は数えきれない．熱力学に関係する問題としての分子論の成果は，熱拡散の発見である．熱拡散は温度の差があるとそれにとまって濃度の差を生ずるということで，ウラニウムの同位元素の分離などはこれによって行なわれ，このことは原子核エネルギーの利用に関しては重要な基礎となっている．これは，簡単な気体分子運動としてではなく，分子の運動を正確に取り扱うことによって得られた成果である．このことに限らず，物質の分子構造，分子の運動を取り扱うことにより，近代工学の基礎となることが多く得られているわけである．

このような立場から，ここでは，熱力学の諸原理を，物質が分子で構成され，これらの分子が運動しているということをもとにして議論をはじめることとする．熱力学の法則はこのような分子が無秩序な運動をしているということから導かれるものである．事実，物質はこのように多くの分子でできていて，またこれが無秩序な運動をしているのであるから，このような方法が物質そのものを直観的に理解するのに役立つ．同時に，そのほうがより高い見地から熱力学を建設することになり，したがってまた，新しい問題に即応するのに役立つものと考えられる．本講で，まず気体の中の分子の無秩序な運動をもとに熱力学の諸法則を導くことをこころみたのは上に述べた理由によるのである．本講で

は熱力学を過去に建設された学問で熱機関や化学平衡の問題を取り扱うのに必要なものとしては考えず、将来の新しい研究や技術の開発にどのような形で役立つかという方向にむかって熱力学を構成することをこころみた。ただ、このような熱力学にしても、熱に関する経験法則や基礎的な概念については説明しておくことが必要であるから、以下の2節で、このようなものについての説明をする。

0.2 熱平衡と温度

熱力学または熱に関する理論として、観測される現象の面で最も基礎となる概念は熱平衡である。容器に入れた気体、液体は放っておくと最初は運動していても最後には静止してしまう。運動に限らず、圧力も均一化する。このことをさらに理想化して考えるとすれば、物体を外界から切り離して孤立化すると、最初は時間がたつに従って変化するが、しだいに変化がおそくなり、最後にはまったく変化しない状態になるといってよい。この最後に到達した状態が**熱平衡状態**である。前節で述べたように、物体は分子でできているが、われわれが日常経験する現象の一つの特徴はこういう熱平衡の成立ということである。

このような熱平衡に関して重要なのは**温度**の概念である。温度は数値で表示されるが、この数値の意味はあまり明らかでない。もともと温度は熱いとか冷たいとかいった感覚を客観的な数値で表現するために用いられたものである。

マッハの名著“熱学”の中に、経験的温度に関する説明があるが、その中に直接の感覚による熱いとか冷たいとかいうのはまったく相対的なものであることを次のような例で示している。A

ぬるま湯を入れておく。Aに左手をBに右手を入れしばらくした後、同時に両手をCに入れると、左手にはCは冷たく感じられるが、右手には同じCが暖かく感じられる。このことは、感覚がいかに相対的なものであるかを示すものである。

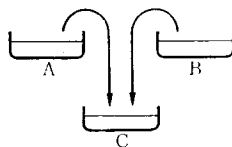


図0.2 マッハの
感覚の実験

暖かさの度合を知ることが必要な一つの例は、病人を診断する場合であった。

ガリレイが気体の膨張を利用して暖かさの度合としての温度を知る装置として気体温度計を発明したが、パドヴァのサントリオはこれを病人の体温をはかるのに用いた。客観的に暖かさの度合としての温度を知る必要がある他の例は、温室植物の管理である。リンネが最初に氷点と沸点の間の温度を 100 等分した温度計をつくったのはスウェーデンの王室植物園の温室植物の管理のためであった。

このようにして、空気や人体の温度を測定する装置として温度計がつくられてきたわけであるが、温度に関して重要なことは、二つの物体が熱平衡にあるときには、二つの物体の温度が等しいということである。また温度計を物体に接触させると、一般には最初は温度計の示す数値は変化するが、最後には一定の値に達する。このことは、温度計と物体とが熱平衡に達することを意味する。二つの物体 A と B を接触させて熱平衡に達したとき、A と B の温度が等しくなるということは、温度計が A と熱平衡にあれば、そのまま B と接触させても変化せず熱平衡にあるということである。このような熱平衡と温度の問題については第 4 章でもくわしく述べるが、ここで次のことだけを述べておこう。このようにしてきめた温度の数値、すなわち**温度目盛**はまったく任意である。一つの温度計に勝手に目盛をつけたものもそのまま温度目盛になる。このような温度を一般に**経験温度**という。この温度の任意の関数も同じく経験温度になる。どのような目盛できめた経験温度も熱平衡にある 2 物体に対しては等しい値を与える。また 3 個以上の物体が熱平衡にあるときには、これらの温度はいずれも等しい。また、2 物体を接触させたとき、2 物体は熱平衡に達し両方の温度が等しくなるが、この熱平衡の状態は 2 物体の接触の方法によらない。

上に述べたように温度を与える数値はまったく任意であるが、実際上は熱いものほど温度が高くなるように目盛をきめるのが便利である。以下温度という場合にはこのように目盛が定められているものとする。

0.3 熱と運動

温度の高いものと温度の低いものを接触させると、温度の高いものの温度が下がり、温度の低いものの温度が上がり、最後には両方の温度が等しくなる。この場合温度の高いものから温度の低いものに熱が移ったと考えるのである。

このように熱の移動が可能な2物体の接触を**熱的接触**という。また摩擦によって物体の温度が上がるときには摩擦によって熱を生じたと考える。このようにして熱というものはまず物体の温度を上げる‘原因’とみられてきたもので、最初は**熱素**という一つの元素であるとさえ考えられてきた。温度が上がったり下がったりするのは、このような熱素の移動と考えられていた。ところが、熱は摩擦によって無限に発生させられることが1798年ルンフォードにより示され、物質ではないことが明らかになった。

一方、保存力を受けて運動している物体では、運動エネルギーとポテンシャル・エネルギーを加えたもの、すなわち力学的エネルギーは不変であるが、摩擦や抵抗があるときには、このような力学的エネルギーは減少し、この減少した値に相当する熱を生ずる。物体は、分子や原子でできていて、これらが運動しているわけであるから、このようにして失われた力学的エネルギーは、分子や原子の運動エネルギーやポテンシャル・エネルギーに変化してしまったと見るのが当然であろう。このように考えると、摩擦によって生じた熱のため分子の運動は激しくなり、温度が高くなるということは分子の運動が激しくなるということであると考えられる。また熱の移動が可能なように2物体を接触させるということは、この二つの物体の間でエネルギーの交換が可能なようにすることである。

このような分子の運動は、当然熱平衡状態でも存在しているわけであるが、分子運動の直接の証拠とみられるのがブラウン運動である。これは、顕微鏡で観察される程度の微粒子が静止した空気や水の中で不規則に漂移する運動である。この運動は、分子が不規則に粒子にぶつかり、すべての方向から無秩序な力を受けているためにおこるのである。

これと同じ現象であるが、分子の熱運動の影響をかなりはっきりみられるのは、非常に細い糸でつるした鏡の運動である。たとえば、細い石英の糸に1 mm²程度の小さい鏡をつるし、図0.3に示すような装置を用いて鏡の運動をしらべる。Sは光源、L₁, L₂はレンズ、Pは小さい穴のあいた板で、Mは石英の糸でつるした鏡、Fは写真のフィルムである。1931年カブラルが行なった実験では、石英の糸の直径は10⁻⁴ cmでくもの糸よりも細く、鏡に4.5 mgの小さい円筒がついていて振り振動の周期は数分程度のものであった。鏡が運動す

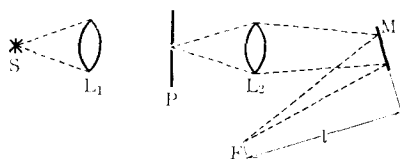
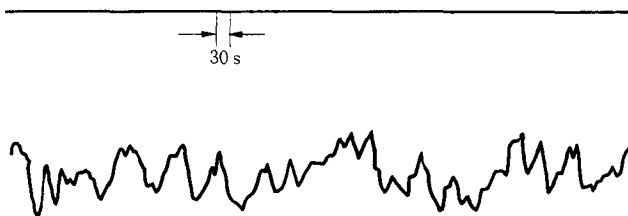


図0.3 カプラーの実験

るとフィルムに記録が残るが、この記録を実物大でとったものは図0.4のようになっている。この場合 $l=86.5\text{ cm}$ で、温度は 10°C であった。この記録が示す鏡の運動は外から力を加えなくても、分子が鏡に衝突するためにおこるもので、実際に分子が運動して鏡に衝突する証拠である。このような運動は鏡のブラウン運動である。

図0.4 鏡のゆらぎ(Kappler, E. V.: *Ann. d. Phys.*, 11, 233(1931))

微小の電流を測定する検流計では小磁石をこのような石英の糸につるすが、検流計の感度をいくらよくしようとしても、そのふれがブラウン運動の程度になると測定できなくなる。いいかえると、鏡のブラウン運動は雑音になるわけで、一般にこのような熱運動による雑音のことを**熱雑音**という。

このような鏡のゆらぎは、空気の圧力をいろいろかえると変化し、図0.5のようになる。鏡のゆらぎは温度が高くなるとはげしくなり、実際に温度と分子の運動エネルギーの間に関係があることがわかる。

上に述べたように、分子は常に運動し、平衡状態というものも分子運動の立場からみれば決して静止しているわけではなく、逆向きの運動が絶えず相殺して、実際には何の変化もないような平衡状態にあることになる。たとえば、図0.6のA, B二つの容器に気体を入れ、この二つを細い管でつなぐと、AとBの圧力と温度が等しくなったところで熱平衡になり、そのあとでは何の変化もおこ

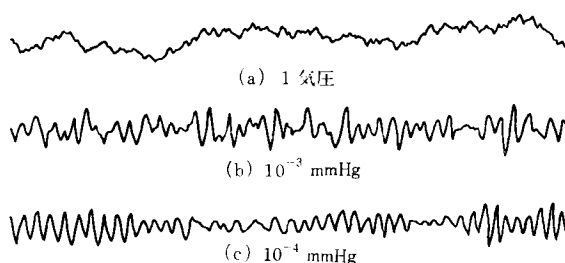


図0.5 空気の圧力を変えたときの鏡のゆらぎ (Fowler, R. H.: *Statistical Mechanics*, p. 783, Cambridge (1936))

らなくなる。熱平衡でもこの中の分子は、鏡のゆらぎからもわかるように、たえず運動し、AからBに移動したり、BからAに移動し、これらが結局つりあって、マクロな立場からみれば何の変化もないようにみえることになる。いいかえると、熱力学でいう熱平衡は完全に静止した状態ではなく、分子論的にみると、運動がつりあった動的な平衡状態ということになる。このことが、熱力学で取り扱う平衡の特徴である。

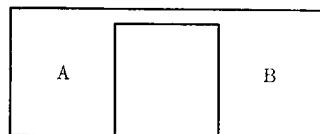


図0.6 熱 平 衡

0.4 ‘伝統的’ 熱力学

熱力学の教科書の多くは、本講とは異なった方法をとっている。最も伝統的方法をとるものはまったく分子論的考察を用いない。このような熱力学の伝統的方法について次のことを述べておこう。

分子論的考察を用いないので、エネルギーの移動は熱と仕事という二つの形で行なわれると考える。熱力学の第1法則は熱を含めたエネルギーが不変なこと、熱と仕事が同等なこと、外からエネルギーを与えないで運動するようないわゆる永久機関をつくることが不可能であるという形で定式化される。また熱力学のもう一つの基礎法則は第2法則で、一つの熱源から熱をとって、それをそのまま仕事に変えるような装置をつくるのが不可能であるという形で定式化する。このように分子論的考察を用いないのが**現象論**である。このようにし

てまったく分子論的考察なしに、熱力学特有な量であるエントロピーを導入する。またエントロピーの定義、温度の存在については、微分方程式の理論にもとづいてカラテオドリのはじめた公理主義的な定式化もある。いずれにしても、これらの熱力学的理論は、少数の実験的事実から正確な論理で諸法則を導いている。したがって、これに分子論的考察を加えることは、その純粋な論理の一貫性をくずし、熱力学理論の墮落か後退であるという考え方もある。しかし、一方では、このような伝統的方法は、熱機関の基礎理論としての性格をあまりにも多く残しているという面がある。むしろ分子論的考察により、分子論にもとづいたエントロピー、温度などの概念の直観的イメージを形成し、これによって、熱力学の内容をより豊富にすることの方が重要であるという考え方もある。したがって、本講では、特に気体については分子論の立場からその平衡状態と状態の変化を取り扱う方針にした。ただ、気体以外のものについてはかならずしも明確な分子論的イメージが形成されないので、第4章ではじめて、このような**現象論的熱力学**の説明をすることにした。

第 1 章

確 率 と 情 報

物質は多数の分子でできていて、これらの分子が無秩序な運動をしている。物質の中のエネルギーとその移動に関する諸法則は、これらの分子の力学と、その統計的性質に由来するものである。その統計的性質、無秩序性に関する取扱いの基礎は確率論であるので、この章では必要な範囲で確率論に関する簡単なことがらと、これに関連する情報論についてふれておく。

1.1 物理学と確率

物理学の中で最も基礎的な分野の一つは力学である。力学の最も簡単な問題の一つは、質点が一樣な重力を受けて運動する場合である。この場合、質点は放物運動をするが、最初の時刻における質点の位置と速度をきめれば、その質点の運動の放物線そのものも、その放物線上の物体の運動も完全にきまってしまう。このように、質点の任意の時刻における位置と速度を与えると、その後の時刻における質点の運動は完全にきまってしまう。これが本講座『力学』の 2.4 節で述べた**力学的因果律**である。因果律というのは同一の原因からは同一の結果を生ずるという法則である。

このような力学的因果律はニュートンの運動の法則にもとづくものである。このことを運動方程式を用いて説明すれば次のようになる。直線上を運動する質量 m の質点の運動方程式は、座標を x 、時間を t とすれば

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = F\left(x, \frac{dx}{dt}, t\right) \quad (1.1)$$

になる。 F は力で、座標 x 、速度 $v = dx/dt$ と時間 t の関数である。この方程式は 2 階の微分方程式で、微分方程式の理論によると、この解は 2 個の任意定数 c_1, c_2 を含み

$$x = f(t, c_1, c_2)$$

という形になり、これらの c_1 と c_2 の値は $t=0$ における座標 x_0 と速度 v_0 をきめればきまるわけである。このような $t=0$ における値を初期値という。このことは、初期値を与えればその後の運動が定まるということである。

このような力学的因果律は、1 個の質点に限られない。 N 個の質点でできた質点系の質点の質量を m_i 、座標を x_i, y_i, z_i ($i=1, 2, \dots, N$)、これらに作用する力の x, y, z 成分をそれぞれ、 F_{ix}, F_{iy}, F_{iz} とすると運動方程式は

$$\left. \begin{aligned} m_i \frac{d^2 x_i}{dt^2} &= F_{ix} \\ m_i \frac{d^2 y_i}{dt^2} &= F_{iy} \\ m_i \frac{d^2 z_i}{dt^2} &= F_{iz} \end{aligned} \right\} \quad (1.2)$$

になる。力の成分も一般に N 個の座標と、 N 個の速度と時間 t の関数で、 $3N$ 個の連立の 2 階微分方程式で、その一般解は、 $6N$ 個の任意定数を含んでいることになる。一方、 $t=0$ における $3N$ 個の座標と、 $3N$ 個の速度すなわち $6N$ 個の初期値をきめれば、これらの任意定数はすべて定まり、運動は完全にきまることになる。このようにして、質点系の場合にも力学的因果律が成り立ち、一つの時刻における質点系の運動の状態がきまれば、その後の時刻における運動の状態は完全に定まることになる。

このような因果律は力学の場合に限られてはいない。電磁気学の場合には、電界、電束密度などの量はマックスウェルの方程式に従うわけである。マックスウェルの方程式は偏微分方程式であるが、電界、磁界などの初期値を与えればその後における値は完全にきまってしまう。

また、荷電粒子が存在しているときには、電界、磁界の因果律と力学の因果律が互に関連してきているが、初期値を与えれば、その後の状態は完全に定まることになる。

しかし、実際に、このように力学や電磁場の方程式を解くことができるのは、存在している粒子の数が極めて少ない場合に限られる。一般に質点が互いに力を作用している問題を解くことができるのは、例外的な場合を除いては、質点

の数がせいぜい3個までの場合である。質点の数が10個程度以上にもなると高速の電子計算機を用いたとしても不可能になる。実際には粒子の運動はニュートン力学でなく量子力学に従うわけであるが、量子力学の場合には問題はお複雑になる。

それでは、こういう10個程度以上の粒子でできている質点系、あるいはそれに電磁場が加わっているような系は、物理学で取り扱うことができないかという、そうではない。実際に、われわれの周囲にある物質は多数の原子や分子でできている。その数は $10^{29} \sim 10^{30}$ 程度であり、到底それらの運動を一つ一つ追跡できるはずもないが、物理学でこういう物体を取り扱い、これらについてもいろいろな法則を見いだしていることはよく知られているとおりである。

しかし、これらの巨視的な物体に現われる法則は、力学におけるエネルギー保存の法則、運動量保存の法則とは異なって、多数の分子の集団としての物体が示す法則を与えるものである。個々の分子の運動は非常に複雑であって追跡できないが、それら全体としての平均の運動は案外簡単な規則性を示す場合が多い。一つの例は、化学でよく知られている物質の拡散である。たとえば酸素 O_2 の中に、二酸化炭素 CO_2 が入っていて、 CO_2 の濃度 c が場所によって異なっているとき、 CO_2 の流れは $\text{grad } c$ に比例しておこる。これが拡散である。実際には CO_2 分子も O_2 分子もまわりの分子に衝突しながら運動するのであるから、その一つ一つの運動は非常に複雑であるが、これらが平均して“統計的”にはフィックの法則、すなわち $\text{grad } c$ の方向にこの大きさに比例した CO_2 の流れがおこるのである。

このように、一つ一つについてはまったく不規則であっても集団としての規則性をもつようになる場合、このような規則性を**統計的な規則性**という。これはなにも分子の運動に限られているわけではない。われわれの日常の経験でも始終おこっていることである。たとえば、交通の問題について考えると、一人一人については、それぞれ別の理由があって旅行をしているわけである。したがって、たとえばAという人が、この1週間にどのような行動をするかということは極めて予測しがたいことである。また、列車に乗っている人に旅行の目的をたずねても千差万別であろう。それにもかかわらず、東海道新幹線のこだま112号の2等の自由席の利用率は80%くらいであるというようなことがいわ