

10

熱力学とは

日常、観測する現象の多くは、非常に多数の粒子の運動が元になっている。ものが暖かい、冷たいなども、それを構成している粒子の運動が原因である。気圧が高い、低いも突き詰めれば粒子の運動が原因である。

では、ニュートンの運動方程式を解いて、膨大な数（アボガドロ定数、 6.022×10^{23} 程度）の原子・分子の運動を追えばよいのであろうか。そもそも解けるのか。残念ながら答えは NO である。粒子の数が 3 以上だと、多くの問題はコンピュータを使っても解けない。

では温度とか、圧力とかを議論するのは不可能なのであろうか。しかし高校時代、圧力と温度、体積の関係を状態方程式で表した。これからわかるように、本来は膨大な数の粒子の運動で決まっている圧力や温度の関係を、ミクロな粒子の運動には目をつぶって、議論することが可能なのである。こうした議論を行う物理の分野を**熱力学**とよぶ。

☞ コンピュータでは有限の精度の数字、たとえば 16 桁のものを扱う。しかし、粒子が 2 個よりも多いと、17 桁目以降の誤差が結果を大きく左右してしまうのである。こうした現象はカオスとして知られている。

10.1 温度と圧力

温度 熱いとか、冷たいとか、物体の**温度**について日常的に述べているが、これは原子・分子の運動の激しさを表している。しかし、人類は温度というものを原子・分子の存在が確立する前から使っていた。

温度の高低はこのように定義できる。

物体 A と物体 B を接触させたとき、物体 A から物体 B にエネルギーの流れがあった場合、物体 A の方が物体 B よりも温度が高い。

これは物体 A の方が原子・分子の運動が激しく、それらが物体 B 中の原子・分子と衝突することで、物体 B の原子・分子の運動も激しくなり、運動エネルギーが移動するからだと解釈できる。

平衡状態 では温度 T_A の物体 A と温度 T_B の物体 B を接触させて、しばらくの間、待たせよう。すると A と B との間でエネルギーのやりとりがなくなる。このとき、物体 A と物体 B は**平衡状態**、または**熱平衡状態**にあるという。

☞ 正確には、A から B へ流れるエネルギーと B から A に流れるエネルギーがつり合うということ。

☞ 筆者の腕時計は気圧計がついている。高度が高いほど気圧は低くなり、10 mで100 Pa (N/m^2) 低くなる。気圧の変化からこの時計は高度計としても使え、重宝している。

圧力 圧力も我々は日常的に感じている。たとえばエレベータで低いところから高いところに移動すると、耳に異常を感じる。耳が急激な気圧の変化に順応しきれないためである。**圧力**の原因は、物体を構成している原子・分子の衝突である。圧力は、単位時間、単位面積あたりに粒子が壁に衝突して与える力積で決まる。粒子の力積は粒子の運動の激しさで決まるので、圧力は温度が高ければ高いほど、強くなる。また体積を変化させると、1秒間あたりに衝突する粒子の数が変化するので、圧力が変わる。

☞ 運動量の変化が力積である。ニュートンの運動方程式(第3.2節)参照

状態方程式 圧力を気体の運動から簡単なモデルで求めてみよう。辺の長さが L_x, L_y, L_z の直方体を考え、 L_x を x 軸に、 L_y を y 軸に、 L_z を z 軸に沿って置く(図10.1)。質量 m 、速度 $\mathbf{v} = (v_x, v_y, v_z)$ の粒子が、 x 軸に垂直な壁に当たると、力積 $mv_x - (-mv_x) = 2mv_x$ が与えられる。簡単のため、 $v_x > 0$ とする。この粒子は1秒間に v_x/L_x 進むので、この壁には $v_x/(2L_x)$ 回衝突する。よって、1秒間に壁に与えられる力積 F は

$$F = 2mv_x \times \frac{v_x}{2L_x} = \frac{mv_x^2}{L_x} \quad (10.1)$$

である。この壁の断面積は $L_y \times L_z$ なので、壁の圧力は直方体の体積 V を使って

$$P = \frac{F}{L_y \times L_z} = \frac{mv_x^2}{V} \quad (10.2)$$

である。粒子数が N 個の場合、

$$P = N \frac{\overline{mv_x^2}}{V} \quad (10.3)$$

である。 $\overline{v_x^2}$ は、 v_x^2 の N 個の粒子にわたる平均値を意味する。

図10.1 圧力と粒子の運動の関係。粒子が壁にぶつかり力積を与えることで圧力が生じる。

ここで温度を粒子の運動と結びつけよう。粒子の運動の激しさは、その運動エネルギーの大きさから評価する。また、粒子の速さの統計平均は、方

向によらないとする。つまり、

$$\overline{v^2} = \overline{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2} = 3\overline{v_x^2} \quad (10.4)$$

とする。このとき、温度を

$$k_B T = m\overline{v_x^2} = \frac{m\overline{v^2}}{3} \quad (10.5)$$

と定義する。温度は 0°C でも気体の原子・分子は運動している。それなのに式 (10.5) では運動エネルギーが 0 になっているように見えてしまう。実はこの式で定義される温度 T は**絶対温度**とよばれるもので、日常的に使われる摂氏とは違う。摂氏と絶対温度は

$$\text{絶対温度} = \text{摂氏} + 273.15 \quad (10.6)$$

という関係があり、摂氏と区別するため、ケルビン [K] という単位を使う。

k_B は**ボルツマン定数**で、温度とエネルギーの比例関係の係数である。

$$k_B = 1.3806503 \times 10^{-23} \text{ J/K} \quad (10.7)$$

以上から、気体の圧力、体積、温度の関係は

$$PV = Nk_B T \quad (10.8)$$

となる。

気体の粒子数をアボガドロ数 (N_A) \times モル数 (n) で表すと、上の式は

$$PV = nN_A k_B T = nRT \quad (10.9)$$

となる。

$$R = N_A \times k_B = 8.314 \text{ J/K} \quad (10.10)$$

は**気体定数**とよばれ、式 (10.9) は**状態方程式**とよばれる。

内部エネルギー 気体の**内部エネルギー** U は

$$U = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m \mathbf{v}_i^2 \quad (10.11)$$

である。 v_i は i 番目の粒子の速度である。速度の 2 乗の平均値は

$$\overline{v^2} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i^2 \quad (10.12)$$

で定義されるので、

$$U = N \frac{1}{2} m \overline{v^2} \quad (10.13)$$

となる。式 (10.5) を使うと、 U は

$$U = \frac{3N}{2} k_B T = \frac{3n}{2} RT \quad (10.14)$$

☞ 1 気圧は $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ ($=\text{N/m}^2$) と定義されている。 $PV = RT$ より 0°C 、1 気圧の気体の占める体積は $V = RT/P \approx 2.24 \times 10^{-2} \text{ m}^3 = 22.4 \text{ リットル}$ である。

☞ 歴史的には、温度、圧力、体積の関係が調べられ、それらの間の関係が状態方程式としてボイルやシャルルによって発見された。よってボルツマン定数よりも気体定数が先に定義されている。

となる。

内部エネルギーと状態方程式を組み合わせると

$$PV = \frac{2}{3}U \quad (10.15)$$

を得る。これは温度やモル数を含まないのでときとして便利な式である。

粒子の運動エネルギーは、並進運動だけとは限らない。粒子が2原子分子の場合、2つの原子を結ぶ直線を z 軸にとり、2つの重心を原点にとると、 x 軸のまわり、 y 軸のまわりそれぞれに回転できる。並進運動のみ行う単原子分子と、並進運動に加えて回転を行えるようになる2原子分子は、運動の自由度が異なると熱力学では考える。単原子分子の自由度は3で、2原子分子の自由度は5である。運動の方向が3方向あった場合、 $U = \frac{3N}{2}k_B T$ であったことを考えると、2原子分子の場合

$$U = \frac{5N}{2}k_B T = \frac{5n}{2}RT \quad (10.16)$$

となる。

運動エネルギーは各自由度に等しく $k_B T/2$ 分配される。これが**エネルギー等分配則**である。自由度 f の分子では、

$$U = \frac{fNk_B T}{2} \quad (10.17)$$

である。

ファン・デル・ワールスの状態方程式 粒子間に働く力を**相互作用**とよぶ。相互作用をおよぼし合っている粒子系は、解析的にも数値計算でも非常に扱いづらい。そこで近似的に相互作用がない場合を考える。こうした相互作用のない気体を**理想気体**とよぶ。原子1つからなる粒子の場合を**単原子理想気体**、原子2つからなる粒子の場合を**2原子分子理想気体**とよぶ。状態方程式(10.9)は理想気体に対してのみ成立する。

では理想気体からずれる場合、圧力、体積、温度の関係はどのように修正されるのであろう。まず実際の原子・分子は大きさをもっている。そのため、粒子が多いほど動き回りにくい。

$$V \rightarrow V - bN \quad (10.18)$$

とする。さらに、粒子が相互作用していると、圧力も変わる。相互作用による補正は粒子数密度 N/V の2乗比例すると考え、

$$P \rightarrow P + a \left(\frac{N}{V} \right)^2 \quad (10.19)$$

とすると、状態方程式は

$$\left(P + a \left(\frac{N}{V} \right)^2 \right) (V - bN) = nRT \quad (10.20)$$

☞ 分子は互いの距離が固定されているので、3原子以上からなる分子の自由度は6である。なお、二酸化炭素のような直線状の分子だと3原子でも自由度は5のままである。これらの自由度に加え、分子内の振動の自由度も存在する。

☞ 相互作用を考える場合、必ず相手が必要なので粒子数密度に比例するのではなく、2乗に比例するのである。

となる。これを**ファン・デル・ワールスの状態方程式**とよぶ。

☞ 図 10.2 のように、 $P-V$ 曲線は温度を下げると極値をもつようになる。これは相転移（たとえば水蒸気と水の間の）が起こっていることを表している。

図 10.2 ファン・デル・ワールスの状態方程式。温度が高いとき (I) では極値をもたないが、温度を低くすると (II) 極値をもつようになる。この場合、圧力と体積は実際には点線のように変化する（点線はそれより上の面積と下の面積が等しいように引いたものである）。この場合、圧力が一定で体積が不連続に変化していることになるので、水蒸気から水への相転移のようなものが起きている。

10.2 エネルギーの保存則と仕事

エネルギーの保存則 気体に熱を加えると体積が変化し、外部に仕事をすることが可能になる。逆に外部から正の仕事がされると、気体の温度は上昇する。この関係は**熱力学的エネルギーの保存則**で以下のように表すことができる。

$$\Delta Q = \Delta U + \Delta \widetilde{W} = \Delta U + P\Delta V \quad (10.21)$$

ΔQ は外から加えた**熱量**、 ΔU は気体の内部エネルギーの変化、 $\Delta \widetilde{W} = P\Delta V$ は外に向かって行った仕事である。この熱力学的なエネルギーの保存則を**熱力学の第 1 法則**とよぶ。

☞ 高校までは、この内部エネルギーは運動エネルギーに限っていたが、これは理想気体にしか適用できない。より一般には、系を構成している粒子の力学的エネルギーである。

等温過程での仕事 熱力学の第 1 法則 (式 (10.21)) を使うためには、仕事を計算できるようになると便利である。

体積が変化することでまわりの気体を押しつけ、仕事が行われる。よって**定積変化**では仕事は行われない。

$$\text{定積過程での仕事 } \widetilde{W} = 0 \quad (10.22)$$

圧力が一定の過程 (**定圧変化**) の場合、過程の前後の体積をそれぞれ V_1, V_2 とすると、

$$\text{定圧過程での仕事 } \widetilde{W} = P(V_2 - V_1) \quad (10.23)$$

☞ ΔW を外部からされた仕事と定義するやり方も多い。この場合、 $\Delta Q = \Delta U - \Delta W$ とする。

図 10.3 定圧過程, および等温過程での仕事

一方, **等温過程**での仕事はやや難しい. 等温過程では状態方程式から $P \times V$ が一定である. 逆にいうと, P も V も変化する (図 10.3). このとき, 仕事は

$$\widetilde{W} = \sum P \Delta V = \sum \frac{nRT}{V} \Delta V \quad (10.24)$$

となる. 微小量の和を積分に直すと

$$\widetilde{W} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \quad (10.25)$$

となる.

ここで積分 $\int \frac{dx}{x}$ について考える. そのためにまず, **対数関数の微分**,

$$\frac{d \log x}{dx}$$

を求めてみよう. $\log x = y$, 逆に $x = e^y$ を使うと,

$$\frac{d \log x}{dx} = \frac{dy}{dx} = \frac{1}{dx/dy} = \frac{1}{e^y} = \frac{1}{x} \quad (10.26)$$

よって,

$$\frac{d \log x}{dx} = \frac{1}{x} \quad (10.27)$$

である. 積分は微分の逆であるので,

$$\int \frac{1}{x} dx = \log x + \text{定数} \quad (10.28)$$

が導かれる. これより

$$\int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = [\log V]_{V_1}^{V_2} = \log \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \quad (10.29)$$

となるので, 等温過程の仕事は

$$\text{等温過程の仕事} = nRT \log \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \quad (10.30)$$

となる.

断熱過程 等温過程では、内部エネルギーは変化しない。

$$\Delta U_{\text{等温過程}} = 0 \quad (10.31)$$

内部エネルギーは温度のみの関数だからである。このとき、エネルギーの保存則 (10.21) より、加えた熱量 Q と外にした仕事 \widetilde{W} は等しい。よって、式 (10.30) より

$$Q_{\text{等温過程}} = nRT \log \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \quad (10.32)$$

となる。

シリンダーに気体をつめて、ピストンをゆっくりと引き、気体の体積を V_1 から V_2 に変化させる。シリンダー（容器）が熱を非常によく通す場合、またはピストンを非常にゆっくり引く場合、気体の温度は容器のまわりと同じ温度に保たれる。しかし、容器の熱伝導はあまりよくなく、また、ピストンをゆっくり動かすことは実用的でない場合が多い。よって実際には気体の温度は変わってしまう。温度がどれくらい変わってしまうかを考えるために、容器は熱を全く通さない状況を考えよう。これは**断熱過程**とよぶ。

断熱過程は、 $Q_{\text{断熱過程}} = 0$ を要請する。エネルギーの保存則 (10.21) より、

$$\Delta U + P\Delta V = 0 \quad (10.33)$$

となる。一方、単原子分子の理想気体の場合、式 (10.15) から、

$$\Delta U = \Delta \left(\frac{3PV}{2} \right) \doteq \frac{3}{2}P\Delta V + \frac{3}{2}\Delta P V \quad (10.34)$$

である。この2つの式から、

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{5}{2}P\Delta V + \frac{3}{2}\Delta PV \\ \Delta P V &= -\frac{5}{3}P\Delta V \\ \therefore \frac{\Delta P}{P} &= -\frac{5}{3} \frac{\Delta V}{V} \end{aligned} \quad (10.35)$$

となる。

この式の意味は、体積を $r (\ll 1)$ の割合だけ増やすと、圧力は $5r/3$ の割合、小さくなるということである。等温過程の場合、体積を増やすと、同じ割合だけ圧力は減った。よって断熱過程の場合、圧力の減りがより大きいことがわかる (図 10.4)。これは等温過程の場合、圧力があまり減らないように容器の外から熱量を補給していたのに対して、断熱過程の場合、この補給がないからである。

等温過程では $PV = \text{一定}$ であった。断熱過程で成り立っている $\frac{\Delta P}{P} = -\frac{5}{3} \frac{\Delta V}{V}$ はどのような関係式を意味しているのであろうか？ そのために、

☞ $\Delta(PV) = (P + \Delta P)(V + \Delta V) - PV = P\Delta V + \Delta P V + \Delta P\Delta V$ となる。この最後の項は微量の掛け合わせなので無視する。

式(10.27)を微小変化 Δx に対しての対数関数の変化に書き直し,

$$\frac{\Delta \log x}{\Delta x} \doteq \frac{1}{x} \quad (10.36)$$

と記そう。これより, 式(10.35)は,

$$\begin{aligned} \Delta \log P &= -\frac{5}{3} \Delta \log V \\ \Delta \left(\log P + \frac{5}{3} \log V \right) &= 0 \\ \Delta \left(\log(PV^{5/3}) \right) &= 0 \end{aligned} \quad (10.37)$$

よって,

$$\therefore PV^{5/3} = \text{一定 (断熱過程)} \quad (10.38)$$

となる。先ほどは体積の変化の割合が小さいときに, 圧力の変化の割合は5/3倍になると述べたが, この式は任意の体積変化に使える。

図 10.4 等温過程 (I) と断熱過程 (II)

上の導出は単原子理想気体に対してなされた。分子を構成する原子数が増えると

$$PV^\gamma = \text{一定} \quad (10.39)$$

となる。 γ の値は, 気体が単原子分子か, 2原子分子か, 3原子分子かなどによってかわる。後述の定圧熱容量, 定積熱容量を使うと

$$\gamma = C_P/C_V \quad (10.40)$$

となることがわかる。

例題 10.1 断熱過程での圧力の変化

単原子分子理想気体を考える。断熱過程で体積が1.1倍となるとき, 圧力は何パーセント減少するか。また体積が2倍変化するとき, 圧力はどうなるか。

解 膨張する前の体積を V_0 、圧力を P_0 、膨張後の体積を V_1 、圧力を P_1 とする。

$$P_0 V_0^{5/3} = P_1 V_1^{5/3} \rightarrow P_1 = P_0 \times \left(\frac{V_0}{V_1}\right)^{5/3}$$

よって体積が 1.1 倍になると、圧力は $1.1^{-5/3} \approx 0.853$ 倍、体積が 2 倍になると、 $2^{-5/3} \approx 0.315$ 倍になる。

例題 10.2 2 原子分子の場合

式 (10.37) は単原子理想気体で成り立つ式、 $\frac{3}{2}PV = U$ (式 10.14) から導かれた。2 原子分子理想気体では、 $U = \frac{5}{2}nRT$ (式 (10.16)) より、

$$\frac{5}{2}PV = U \quad (10.41)$$

となる。このとき、断熱過程での P と V の関係式が

$$PV^{7/5} = \text{一定} \quad (2 \text{ 原子分子}) \quad (10.42)$$

となることを示せ。

解 式 (10.41) の微小変化を取ると、式 (10.34) と同じように、

$$\Delta U = \Delta \left(\frac{5PV}{2} \right) \doteq \frac{5}{2}P\Delta V + \frac{5}{2}\Delta PV = \Delta U$$

断熱過程の場合、 $\Delta U = -P\Delta V$ が成立しているので、

$$\frac{7}{2}P\Delta V + \frac{5}{2}\Delta PV = 0$$

である。これより、

$$\Delta \log P + \frac{7}{5}\Delta \log V = 0$$

$$\Delta \left(\log P + \frac{7}{5}\log V \right) = 0$$

$$\Delta \left(\log(PV^{7/5}) \right) = 0$$

を得る。よって

$$PV^{7/5} = \text{一定}$$

である。

定積熱容量と定圧熱容量 今までは、主に体積を変化させるための仕事や熱量を求め、また圧力の変化を議論してきた。今度は、気体を暖める際に必要な熱量、つまり**比熱**を求めておこう。比熱 C は

$$\Delta Q = C \times \Delta T \text{ または } C = \frac{\Delta Q}{\Delta T} \quad (10.43)$$

で定義される。問題は、 ΔQ が系をどのように変化させたかによって大きく変わってしまうことである。たとえば、体積一定で温度を上げたとする、エネルギーの保存則から

$$\Delta Q = \Delta U + P\Delta V = \Delta U \quad (10.44)$$

となり、比熱は

$$C_V = \frac{\Delta U}{\Delta T} \quad (10.45)$$

と書ける。この比熱を**定積熱容量**とよぶ。単原子分子の場合、 $U = 3nRT/2$ だったので、 $C_V = 3nR/2$ である。一方、2原子分子の場合、 $U = 5nR/2$ である。モル数で規格化したものを**定積モル比熱**とよび、小文字の c で表す。

一方、圧力を一定として変化させた場合、エネルギーの保存則から

$$\Delta Q = \Delta U + P\Delta V \quad (10.46)$$

となる。 P は一定なので、 $P\Delta V = \Delta(PV)$ である。このことと状態方程式を組み合わせると、

$$P\Delta V = \Delta(PV) = \Delta(nRT) = nR\Delta T \quad (10.47)$$

が導かれるので、

$$\Delta Q = \Delta U + nR\Delta T = (C_V + nR)\Delta T \quad (10.48)$$

よって

$$C_P = \frac{\Delta Q}{\Delta T} = C_V + nR \quad (10.49)$$

C_P を**定圧熱容量**とよぶ。理想気体に関する C_P と C_V のこの関係式は、**マイヤーの関係式**とよばれている。

☞ マイヤーの関係式は高温ほどよく成り立つ。

定圧熱容量を1モルあたりに直したものが、**定圧モル比熱**である。モル比熱で言うと

$$c_P = c_V + R \quad (10.50)$$

となる。

例題 10.3 2原子分子の定積モル比熱、定圧モル比熱

ある気体を断熱圧縮したところ、

$$PV^{1.39} = \text{一定}$$

となった。この気体はどのような分子からなっていると推定されるか。

解 式(10.39)、(10.40)より、単原子気体、2原子分子気体、3原子分子気体における γ の値は、理想気体ではそれぞれ、 $5/3$ (≈ 1.667)、 $7/5$ ($= 1.4$)、 $8/6 \approx 1.333$ となる。実測値からこの気体を構成する分子は、2原子分子だと推定される。 ■

例題 10.4 部屋を暖める

高さ 2 m、広さ 20 m² の部屋の温度を1度あげるには、何 J 必要か。

解 体積 40m³、常温、常圧で1モルの原子や分子が占める体積は $22 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ 。よって、部屋の中には1800モルの気体が存在する。これらは酸素、窒素などの2原子分子なので定積比熱は $5R/2$ 。よって、

$$\frac{5R}{2} \times 1800 = 3.7 \times 10^4 \text{ J.}$$

表 10.1 気体の定積モル比熱, 定圧モル比熱の例. 25 °Cでの値である. 単位は J/K·mol.

気体	c_V (理想気体)	c_P (理想気体)	c_V (実測値)	c_P (実測値)
He	$3R/2 \doteq 12.5$	$5R/2 \doteq 20.8$	12.5	20.1
H ₂	$5R/2 \doteq 20.8$	$7R/2 \doteq 29.1$	21.1	29.4

である. 1 kW のエアコンの場合, 37 秒かかる. 10 度あげるには, 6 分程度かかる.

☞ 実際には 1 kW のエアコンはヒートポンプ (後述) により, より効率よく部屋を暖めることができる.

準静的過程 以上, 等温過程, 断熱過程, 定積過程, 定圧過程などを調べてきたが, これらの過程はすべて, 熱平衡状態を保ちながら動かすことを前提としていた. こうした熱平衡状態を保ちながら変化させるにはゆっくりと系を変化させることが必要なので, **準静的過程**とよばれている.

10.3 熱機関と効率

サイクル 定圧過程, 定積過程, 定温過程, 断熱過程を組み合わせて, ある状態 A_0 を A_1, A_2, \dots, A_i と変化させ, 最後にもとの状態 A_0 に戻す過程を**サイクル**とよぶ. 状態は粒子数が不変な場合, 温度 T , 体積 V , 圧力 P のうち, 2 つを決定すれば一意的に決まる. 残りの変数は状態方程式で決まってしまうからである.

仕事は $P\Delta V$ で表される. サイクルを $P-V$ 平面で表すと, $P-V$ 曲線の描く面積が仕事に対応することから便利である (図 10.5).

図 10.5 $P-V$ 図で描いたサイクル. 囲む面積が仕事になる.

例として, 図 10.6 のようなサイクルを考える. 中に入っている気体は単原子理想気体とする.

はじめ, 圧力 P_0 , 体積 V_0 にあった系 (状態 A_0) に, 熱を加えて体積 V_1

まで膨張させたとしよう。この状態を A_1 とする。膨張の過程は等温過程とする。つぎに圧力一定で体積を V_0 まで減らしたとしよう (状態 A_2)。次に圧力を加えて A_2 を体積一定のまま、 A_0 に戻す。

図 10.6 等温、定圧、定積過程からなるサイクル

A_0 から A_1 この過程は等温過程なので、 U の変化は 0 である。仕事 \widetilde{W} はエネルギーの保存則から、外から加えた熱量に等しい。式 (10.30) より、 $\widetilde{W} = nRT \log(V_1/V_0)$ である。一方、 $P_0V_0 = nRT$ なので、

$$Q_{A_0 \rightarrow A_1} = \widetilde{W} = P_0V_0 \log(V_1/V_0) \quad (10.51)$$

となる。

A_1 から A_2 A_1 での圧力 P_1 は $P_0V_0 = P_1V_1$ より、 P_0V_0/V_1 である。よって仕事 $\widetilde{W}_{A_1 \rightarrow A_2}$ は

$$\widetilde{W}_{A_1 \rightarrow A_2} = P_1(V_0 - V_1) = \frac{P_0V_0(V_0 - V_1)}{V_1} \quad (10.52)$$

である。 $V_0 < V_1$ なので、仕事は負である。一方、 A_1 での温度は $T = P_0V_0/nR$ であり、 A_2 の温度 T' は、状態方程式から $T' = T \times (V_0/V_1)$ となる。よって、内部エネルギーの変化 ΔU は

$$\Delta U = \frac{3nR}{2} \left(\frac{V_0 - V_1}{V_1} \right) T = \frac{3P_0V_0}{2} \left(\frac{V_0 - V_1}{V_1} \right) \quad (10.53)$$

となる。仕事と内部エネルギーの変化の和が熱量にあたるので、

$$Q_{A_1 \rightarrow A_2} = \Delta U + \widetilde{W}_{A_1 \rightarrow A_2} = \frac{5P_0V_0}{2} \left(\frac{V_0 - V_1}{V_1} \right) \quad (10.54)$$

となる。

A_2 から A_0 体積の変化はないので、仕事は 0 である。温度は T_2 から T へと変化するので、内部エネルギーの変化 ΔU は

$$\begin{aligned} \Delta U &= \frac{3nR}{2} \times (T - T') \\ &= \frac{3P_0V_0}{2} \left(\frac{V_1 - V_0}{V_1} \right) \end{aligned} \quad (10.55)$$

☞ 定圧熱容量を使うと $Q_{A_1 \rightarrow A_2} = 5nR(T' - T)/2$ である。 $T = P_0V_0/nR, T' = T \times (V_0/V_1)$ を用いることで、熱量を求めることもできる。

表 10.2 図 10.6 における内部エネルギーの変化 ΔU , 外部に対して行った仕事 \widetilde{W} , 外部から吸収した熱量 Q . すべて P_0V_0 を単位としている.

過程	ΔU	\widetilde{W}	Q
$A_0 \rightarrow A_1$	0	$\log(V_1/V_0)$	$\log(V_1/V_0)$
$A_1 \rightarrow A_2$	$\frac{3(V_0 - V_1)}{2V_1}$	$\frac{(V_0 - V_1)}{V_1}$	$\frac{5(V_0 - V_1)}{2V_1}$
$A_2 \rightarrow A_0$	$\frac{3(V_1 - V_0)}{2V_1}$	0	$\frac{3(V_1 - V_0)}{2V_1}$

である. エネルギーの保存則から

$$\begin{aligned} Q_{A_2 \rightarrow A_0} &= \Delta U + 0 \\ &= \frac{3nR}{2} \times (T - T') = \frac{3P_0V_0}{2} \left(\frac{V_1 - V_0}{V_1} \right) \quad (10.56) \end{aligned}$$

以上を表にまとめると以下ようになる. 内部エネルギー (2 列目) と仕事 (3 列目) の和は, エネルギーの保存則より熱量 (最後の列) に等しい. また, サイクルは最初の状態に戻ってくるので, 内部エネルギーの変化を加える (2 列目の要素の和をとる) と 0 になる.

このようにサイクルは熱を与えて, 仕事をさせる機関である. このような機関を**熱機関**とよぶ. 車のエンジンは典型的な熱機関である.

効率 サイクルを動かすには外から熱を加えて, 系に仕事をさせる. 1 サイクルで元に戻るとすると, 内部エネルギーの変化はないので, エネルギーの保存則より

$$(\text{加えた熱量}) - (\text{放出された熱量}) = (\text{外部に行った力学的な仕事}) \quad (10.57)$$

が成り立つ. 加えた熱量が燃料を与えたことになるので, **効率** η を

$$\eta = \frac{\text{外部に行った力学的な仕事}}{\text{加えた熱量}} \quad (10.58)$$

で定義する.

図 10.6 の等温, 定圧, 定積過程からなるサイクルでは, 与えた熱量は, 等温過程と定積過程での熱量の和

$$P_0V_0 \left(\log(V_1/V_0) + \frac{3(V_1 - V_0)}{2V_1} \right) \quad (10.59)$$

で外部にした仕事は等温過程と定圧過程に行った

$$P_0V_0 \left(\log(V_1/V_0) - \frac{(V_1 - V_0)}{V_1} \right) \quad (10.60)$$

なので,

$$\eta = \frac{\log(V_1/V_0) - \frac{(V_1 - V_0)}{V_1}}{\log(V_1/V_0) + \frac{3(V_1 - V_0)}{2V_1}} \quad (10.61)$$

となる。

例題 10.5 等温、定圧、定積過程からなるサイクルの効率

V_1 が V_0 に近いとき、 $\log(V_1/V_0) \doteq (V_1 - V_0)/V_1 + \frac{(V_1 - V_0)^2}{2V_1^2}$ と近似できる。このとき、式 (10.61) はいくらになるか。

解 $\Delta = (V_1 - V_0)/V_1$ とおくと、分母は $\frac{5}{2}\Delta + \frac{\Delta^2}{2}$ 、分子は $\frac{\Delta^2}{2}$ となる。これより $\eta \doteq \Delta/5$ である。

なお、温度で書くと

$$\eta = \frac{1}{5} \left(1 - \frac{T'}{T} \right) \quad (10.62)$$

☞

$$\frac{\frac{\Delta^2}{2}}{\frac{5}{2}\Delta + \frac{\Delta^2}{2}} = \frac{\Delta}{5 + \Delta/2}$$

分子の $\Delta/2$ は 5 に比べて小さいとして無視した。

である。

カルノーサイクル 図 10.6 の等温、定圧、定積過程からなるサイクルよりも効率のよい熱機関の例として、**カルノーサイクル**がある。これは以下の4つの過程からなる (図 10.7)。

過程 I) 圧力と体積がそれぞれ P_0, V_0 、温度 T_0 の気体を等温過程で膨張させ P_1, V_1 とする。膨張なので $V_1 > V_0$ である。

過程 II) 断熱過程でさらに膨張させ圧力、体積を P_2, V_2 に変える。 $V_2 > V_1$ である。体積が増えているので、外に仕事をしている。断熱過程なので、この仕事を行った分、内部エネルギーは減少している。この温度を T' とする。

過程 III) 温度 T_2 のまま、すなわち等温過程で、 P_3, V_3 に変化させる。

過程 IV) 断熱過程で P_0, V_0 に戻す。

図 10.7 $P - V$ 図で描いたカルノーサイクル

過程 I)、過程 III) はおなじみの等温過程である。過程 II) の断熱過程は一見難しそうであるが、断熱過程なので、熱の出入りがないこと、よってエ

表 10.3 カルノーサイクルにおける内部エネルギーの変化 ΔU ，外部に対して行った仕事 \widetilde{W} ，外部から吸収した熱量 Q 。

過程	ΔU	\widetilde{W}	Q
I)	0	$nRT \log(V_1/V_0)$	$nRT \log(V_1/V_0)$
II)	$C_V(T' - T)$	$C_V(T - T')$	0
III)	0	$-nRT' \log(V_2/V_3)$	$-nRT' \log(V_2/V_3)$
IV)	$C_V(T - T')$	$C_V(T' - T)$	0

エネルギーの保存則より

$$(\text{外部に行った仕事}) + (\text{内部エネルギーの変化分}) = 0 \quad (10.63)$$

を考えれば，外に行った仕事は，内部エネルギーの変化 $C_V(T' - T)$ にマイナスをつけたものだとわかる。

$P_0V_0 = nRT, P_2V_2 = nRT'$ を使って，カルノーサイクルでの内部エネルギーの変化，仕事，熱量をまとめると表 10.3 のようになる。

カルノーサイクルの熱効率を求めてみよう。温度 T で吸収した熱量は過程 I) における

$$Q_I = nRT \log(V_1/V_0) \quad (10.64)$$

である。一方，全サイクルで行った仕事は，

$$\widetilde{W} = nRT \log(V_1/V_0) - nRT' \log(V_2/V_3) \quad (10.65)$$

である。

仕事をもう少し簡単に書き直してみよう。断熱過程では $PV^\gamma = \text{一定}$ であった (式 (10.37))。これは状態方程式 $P = nRT/V$ より，

$$TV^{\gamma-1} = \text{一定} \quad (10.66)$$

となる。そこで過程 II) の前後で

$$TV_1^{\gamma-1} = T'V_2^{\gamma-1} \quad (10.67)$$

過程 IV) の前後で

$$TV_0^{\gamma-1} = T'V_3^{\gamma-1} \quad (10.68)$$

が成り立つ。この 2 つを割り算して，

$$\begin{aligned} (V_1/V_0)^{\gamma-1} &= (V_2/V_3)^{\gamma-1} \\ \therefore \frac{V_1}{V_0} &= \frac{V_2}{V_3} \end{aligned} \quad (10.69)$$

となる。結局，

$$\widetilde{W} = nR(T - T') \log(V_1/V_0) \quad (10.70)$$

コラム 熱と電気

行った仕事よりもより高いエネルギーをもたらしてくれるヒートポンプ、初めて習うと「エネルギーの保存則（熱力学の第1法則）に反している」と思いがちである。夢のようなヒートポンプであるが、今では町にあふれている。エアコンの室外機だけではなく、飲料水の自動販売機にもこの技術が使われている。冷たい飲み物を冷たく保ち、暖かい（熱い）飲み物を熱く保つものにもヒートポンプを使うのである。ヒートポンプの原理は、カルノーサイクルの理論で19世紀に確立していたが、このように日常生活に応用されたのは、20世紀後半である。20世紀後半になり、電気を利用した熱機関が日常的に使われるようになった。

熱機関はフロンや代替フロンなどを用いたかなり大掛かりなものが一般的であるが、最近では、ペルチェ効果を使い小型化が進んでいる。ペルチェ効果とは、電流を流すと熱の流れが生じるといふ現象で、コンピュータの中央演算素子（CPU）を冷やすのにも用いられる。

ペルチェ効果と逆の現象で、温度差のある金属では電圧が生じる。これはゼーベック効果とよばれ、温度の測定器などに応用されている。耳式体温計は、この効果を利用している。

であることがわかる。なお、温度 T' の等温過程で放出した熱量 Q' は、エネルギーの保存則より

$$Q' = Q - \widetilde{W} = nRT' \log(V_1/V_0) \quad (10.71)$$

放出した熱 Q はエアコンを議論する際に大切である。

以上より、カルノーサイクルの効率

$$\eta_{\text{カルノー}} = \frac{\widetilde{W}}{Q} = \frac{T - T'}{T} = 1 - \frac{T'}{T} \quad (10.72)$$

となる。カルノーサイクルの効率は、高温熱源と低温熱源の温度 T, T' のみで決まり、温度差が大きいほど、効率がよいことがわかる。

ヒートポンプ カルノーサイクルは、高温のときに熱をもらい、仕事をして、低温のとき仕事をされて、熱を放出する。これを逆回転させると、低温のとき、仕事を行い、熱を吸収し、高温時に熱を放出して、仕事をされることになる。熱を加えて外部に仕事をするのではなく、外部から仕事をして、熱を無理矢理放出させるのである。

この逆カルノーサイクルを使うと、低温から高温に熱を移すことができてしまう。温度の低いところから高いところに熱を移動するのは不可能のように思えるが、仕事を行うことでこのことを可能としているのである。この原理を利用したものが、**ヒートポンプ**である。逆カルノーサイクルでは、外部でなく内部に仕事をし、高温の熱源に Q の熱を放出し、低温の熱源から Q' の熱を奪い取る。

エアコンの効率 エアコンは、夏は外に比べて涼しい部屋から、無理矢理熱を奪い取り、暑い外へと熱を運ぶ。冬は寒い外から無理矢理熱を奪い取り、暖かい部屋に熱を運ぶ。まさにこの逆カルノーサイクルのように振る舞っている。そこで、エアコンの電力と、部屋が涼しくなったり、暖かくなったりする関係を求めてみよう。

夏にエアコンを稼働して、逆カルノーサイクルで部屋の温度を下げたとする。部屋の温度を T' 、外の温度を T とする。欲しいのは電力のする仕事 \widetilde{W} と部屋から奪う熱 Q' の関係なので、式 (10.72) の $\widetilde{W} = \eta \times Q$ を少々変形する必要がある。

$$\begin{aligned}\widetilde{W} &= \eta \times Q = \eta \times (Q' + \widetilde{W}) \\ \therefore Q' &= \frac{1-\eta}{\eta} \widetilde{W} = \frac{T'}{T-T'} \widetilde{W}\end{aligned}\quad (10.73)$$

T と T' の差が小さければ、エアコンは非常に効率よく部屋を冷やせる。

例題 10.6 冷房の電力

部屋を 27°C 、外を 37°C としよう。部屋の中の気体のエネルギーを 1 J 奪うには、エアコンはどれだけの仕事をする必要があるか。

解 $Q' = 1[\text{J}]$, $\widetilde{W} = \eta Q' / (1 - \eta) = Q' \times (T - T') / T' = 1 \times 10 / 300 = 1/30[\text{J}]$ となる。

次に冬場にエアコンを稼働したとしよう。外が寒く、内が暖かい状況では、何もしなければ熱は逃げていく。ところが、仕事（これがエアコンの電力にあたる）を行うことで、寒い外の熱を奪って外をさらに寒くし、部屋をさらに暖かくすることができる。このときの効率は加えた仕事 \widetilde{W} に対する、熱量 Q なので、

$$Q = \frac{1}{\eta} \widetilde{W} = \frac{T}{T - T'} \widetilde{W} (> 1) \quad (10.74)$$

となる。最後の不等式は必ず成立している。

電気ストーブは電力を熱に変えているだけなので、 $\widetilde{W} = Q$ である。それにくらべてエアコンは $1/\eta = T/(T - T')$ 倍も効率がよい。不思議な気がするが、外は寒くても絶対零度よりはるかに高温なので、エネルギーに満ちあふれていることを利用しているのである。

☞ 冬場のエアコンの室外機から出てくる風は本当に冷たい。筆者は2月の寒い夕方、温度計を室外機の前に置いてみた。室外機を動かす前は 5°C だったのが、エアコンを運転させると室外機からでる冷たい風で温度計は5分で -1°C まで下がった。

例題 10.7 暖房の電力

外気温が 7°C 、室温が 27°C で、部屋を 1 J 暖めるのに必要なエネルギーを求めよ。

解 解) $20/300 = 1/15\text{ J}$.