

灼熱の熱学史

～誰が熱を見たでしょう～

発表者紹介

慶應義塾大学 理工学部 3年 物理学科
花里 太郎

なぜ、矢上祭で熱学史？

- 熱力学は**理工の礎**（物理・化学・工学で必須・必修!?)
- 2年生時の「熱力学」が、知らない間に終わっていたから
- 熱力学の素晴らしさを知る近道として、熱学史を学ぶことが考えられるから。
(もちろん、熱力学それ自体にとってもない価値があります。)

⇒実体のない熱との格闘。**熱学史は、ロマンの塊。**
熱力学（しいては物理）を理解する助けになります！

全体の流れ

- ① 熱素説の形成・発展
- ② 熱と動力
- ③ 熱力学の原理
- ④ エネルギーからエントロピーへ
- ⑤ 熱力学の完成

全体の流れ

- ① 熱素説の形成・発展
- ② 熱と動力
- ③ 熱力学の原理
- ④ エネルギーからエントロピーへ
- ⑤ 熱力学の完成

まえおき ～1700年代までの流れ

- 温度計の概念

⇒ガリレオの気体温度計(1610年代)

⇒華氏目盛(1720)・摂氏目盛(1742)

- ニュートン力学の成立・発展

⇒プリンキピア(1687)

熱物質説と熱運動説

熱とは「物質」か？「物質構成粒子の運動」によるのか？

ロバート・ボイル(1627~1691)

→熱運動説

(熱=微視的粒子の無秩序運動)

ボイルの法則の発見($PV = const$)



現在は、熱は物質構成粒子の運動によるとされている。
⇒しかし、熱力学は熱物質説の下で長らく発展してきた学問である。

シュタールの燃素説

- ゲオルク・シュタール
(独：1660~1734)

『フロギストン説』を唱える



火の物質として、『燃素=フロギストン』を提案

～錬金術から

ラヴォアジエの熱素論

- アントワヌ=ローラン・ド・ラヴォアジエ
(仏:1743~1794)



- 近代化学の父
「質量保存の法則」の発見
『化学命名法』(水=水素+酸素)
- フロギストン説の否定
- 徴税請負人をしており、フランス革命時に処刑される
(商人の科学：複式帳簿→保存則?)

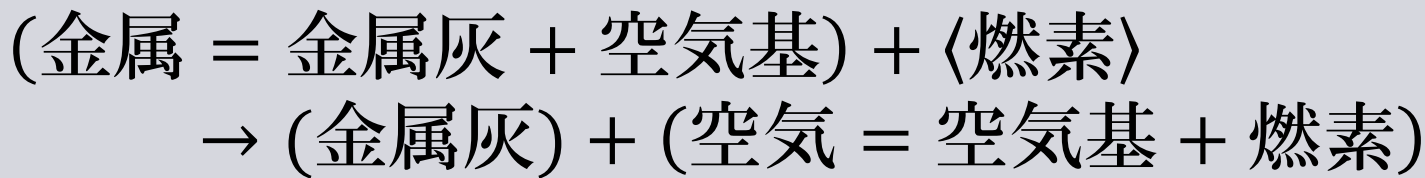
- シュタールの燃素説(フロギストン説)

(金属)=(金属灰+燃素) と考え、金属の燃焼を以下のように考えた。



- ラヴォアジエの初期燃素説

(金属=金属灰+空気基) と考え、金属の燃焼を以下のように考えた。



実験事実

金属は燃やして灰になると質量が増える

シュタールの燃焼理論はそれでよかったのか？

- シュタールの燃素説(フロギストン説)
(金属)=(金属灰+燃素) と考え、金属の燃焼を以下のよ
うに考えた。



これが負の質量をもつと考えられた

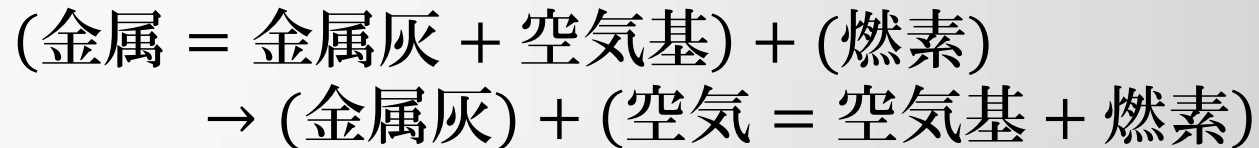
(火は上に向かっていく・温めた空気が上にいく)

→当時の科学者にとっては自然に受け入れられていた

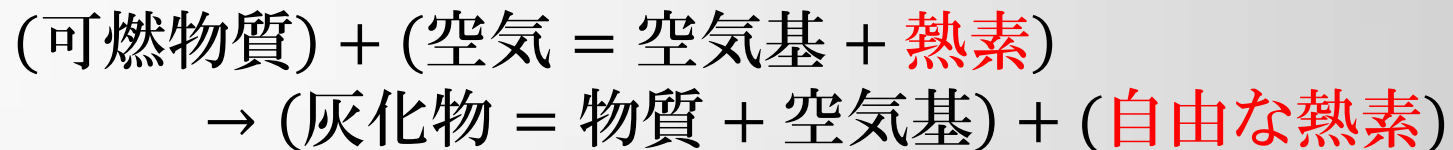
ラヴォアジエの燃焼理論の修正

- 初期理論

空気に重さがあることはわかっていたため、
↓これでは実験に従わない



- 修正理論



↑熱や光として放出!

『化学命名法』にて、燃素に代わる熱素を「カロリック」とした。

ブラックの理論

- ジョセフ・ブラック(ス：1728~1799)
→ 熱容量・比熱・潜熱など、熱学の基本量を定義し、熱学を確立した。(熱物質説下)



- 熱容量の定義

$$\text{熱容量} : C = \frac{\Delta q}{\Delta \theta}$$

(Δq : 加熱量、 $\Delta \theta$: 温度変化)

$$\Delta q = C \Delta \theta \quad , \quad \Delta q = \int_{\theta}^{\theta + \Delta \theta} C d\theta$$

混ぜて温度をはかるよ

- 潜熱の定義

「状態変化において温度変化を伴わない消費熱量」

(例) 氷→水

ブラックの理論の例

ブラックは、水と、それとは異なる温度の他の目的物質 (Aとする)を混ぜて、平衡時の温度がどのようになるかを調べた。

水とAの熱容量を C_w, C_A 、初期温度を θ_w, θ_A 、平衡時の温度を θ とする。 $\theta_w < \theta_A$ とすれば、

$$\frac{C_A}{C_w} = \frac{\theta - \theta_w}{\theta_A - \theta}$$

比熱を c_w, c_A 、それぞれの質量を m_w, m_A とすれば、

$$\frac{c_A}{c_w} = \frac{m_w(\theta - \theta_w)}{m_A(\theta_A - \theta)}$$

保存則を前提とし、物理的に解釈すれば、

$$\frac{C_A}{C_W} = \frac{\theta - \theta_w}{\theta_A - \theta}$$

↓

$$\underbrace{C_A(\theta_A - \theta)}_{\text{Aが失ったもの}} = \underbrace{C_W(\theta - \theta_w)}_{\text{水が得たもの}} \dots \text{もの} = \text{熱量}$$

Aが失ったもの

水が得たもの・・・もの=熱量

→熱量が定義された

ところで、これを以下のようなおせるのでは？

$$\underbrace{C_A\theta_A + C_W\theta_w}_{\text{初めの熱量}} = \underbrace{C_A\theta + C_W\theta}_{\text{後の熱量}}$$

初めの熱量

後の熱量

(保存則的解釈+絶対量への飛躍)

→アーヴィンの理論へ

アーヴィン流の熱理論

- アーヴィン(1743~87) (写真なし)
ブラックの生徒→共同研究者

- 比熱の変化を中心とした理論体系

$$\Delta q = C\Delta\theta \text{ から、 } Q = C\theta + \text{const} = C(\theta + x) \text{ へ}$$

(θ = 実温度計目盛り、 x = 絶対温度と実温度計目盛基準の差)

すなわち、絶対温度： $T = \theta + x$

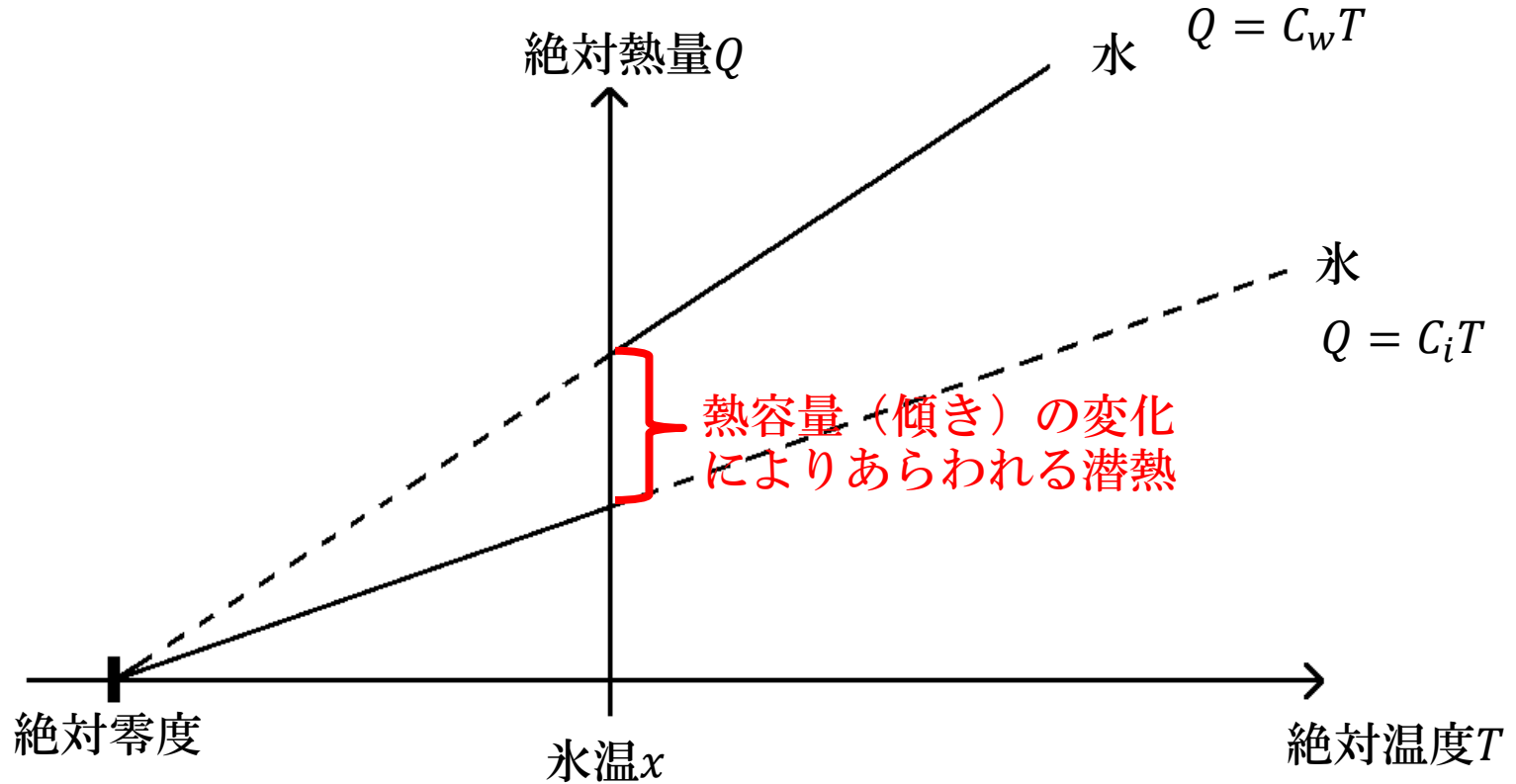
→ 移動量(q)から絶対量(Q)への飛躍

- 潜熱 = 比熱の変化による結果でしかない

アーヴィン流熱理論の実例

(絶対零度の測定法)

- 水⇔氷の比熱の測定から、絶対零度を計算



ラプラス流の熱理論



- ピエール=シモン・ラプラス
(仏：1749~1827)

『天体力学概論』 『確率論の解析論』 → 決定論的

- ラプラスとラヴォアジエはタッグを組み、アーヴィン流に対抗する熱理論(熱物質説)を形成する。
- 比熱・潜熱(それぞれ別物)を中心とした理論体系
- 熱量保存則の呪縛を生み出す
⇒カルノー、トムソン、クラウジウスの時代まで続く

ブラックの(化学的)熱量保存則

- ある化学反応(始状態*i*から終状態*f*までの経路*P*)について、以下が成立。

$$\int_P dq = - \int_{-P} dq$$

→化学的な熱量保存則・経路は同じものを逆にたどる。
これは実験的にも正しい。(化学反応・状態変化)

熱量保存則の拡張

- ラプラスとラヴォアジエは**(実験的根拠なく)**熱量保存則を以下のように拡張し、理論を作る

$$\int_P dq = - \int_{-P} dq \quad \Rightarrow \quad \int_P dq = - \int_{-\dot{P}} dq$$

すなわち

(\dot{P} : P とは異なる $i \rightarrow f$ の変化経路)

$$\int_P dq + \int_{-\dot{P}} dq = 0 \quad \Rightarrow \quad \oint_C dq = 0$$

$$Q(S) = \int_{S_0}^S dq : Q \text{ は終状態 } S \text{ の一価関数}$$

→ 熱量は保存し、状態量である(と仮定)

状態量とは

- 始状態と終状態が指定された場合、その経路に依らずある一定の値を取ることがわかっている量を状態量と呼ぶ。

(要は、状態を指定する量として適切であるということ)

- ある量 W が状態量であるための条件は、

$$\oint_C dW = 0$$

(C ：任意の閉じた変化経路)

潜熱の拡張 & 基礎方程式

byラヴォアジエ、ラプラス

- 潜熱

→ 温度変化を伴わないすべての熱変化、と定義

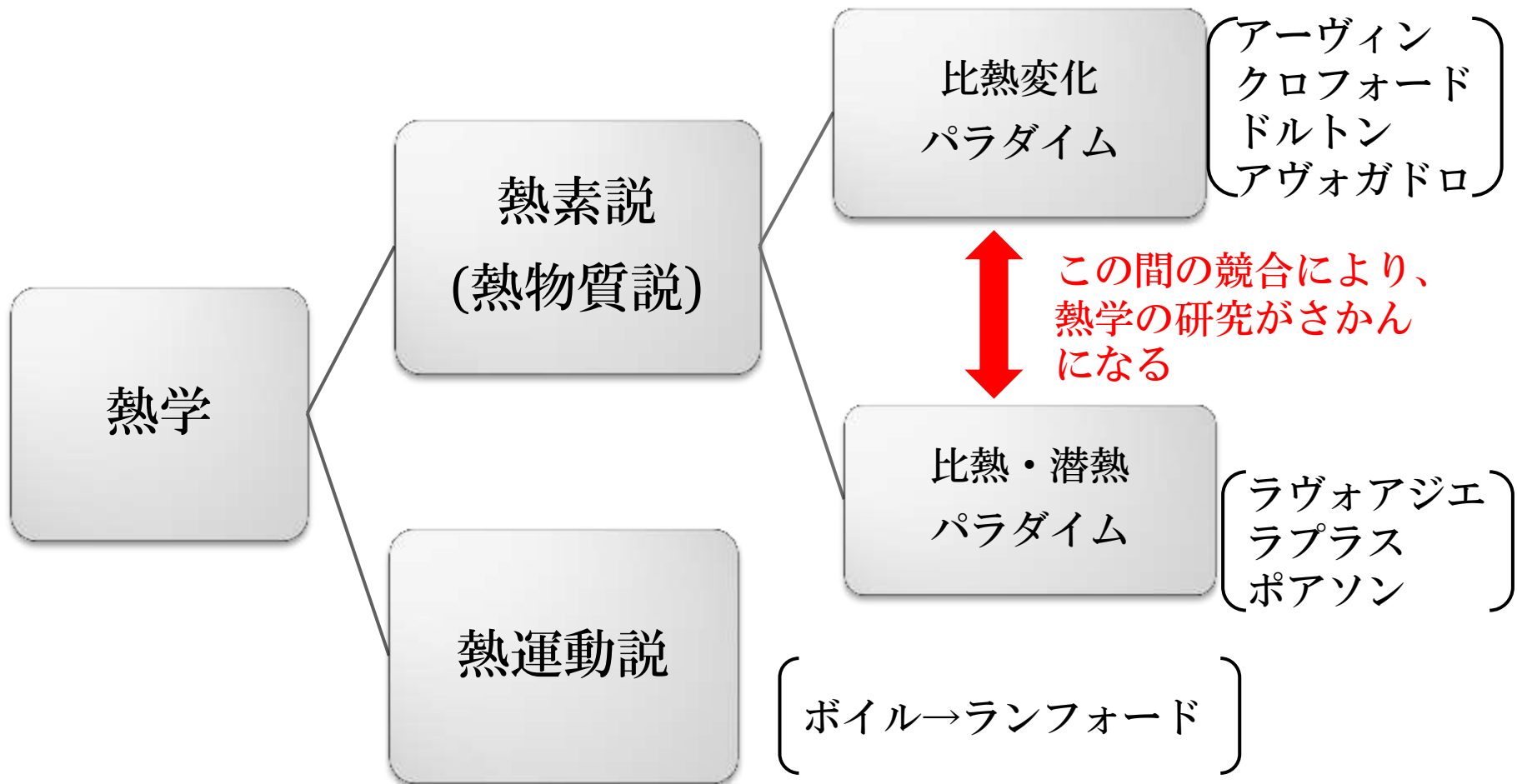
〔 気体が熱膨張するときに吸収する熱も、潜熱としてとらえ、
融解熱や気化熱と同様、**潜在化**したと考える 〕

- 熱量学の基礎方程式(気体について)

$$dQ = \underbrace{C_V d\theta}_{\text{温度変化}} + \underbrace{\Lambda_D dV}_{\text{膨張による潜熱}}$$

(第一法則モドキ)

熱学初期の発展～熱素論から始まった～



全体の流れ

- ① 熱素説の形成・発展
- ② 熱と動力
- ③ 熱力学の原理
- ④ エネルギーからエントロピーへ
- ⑤ 熱力学の完成

熱と動力という論点に至るまで

アーヴィンやラヴォアジエ・ラプラスの議論は、気体そのものや、相転移に主眼が置かれたが・・・

⇒1700~1800年代は、**蒸気機関の時代！！**

- 1700年頃 ニューコメン機関
- 1760~80年 ワットの蒸気機関改良

→一方、その原理的な研究はなされなかった
(効率の工夫程度まで)

カルノーという人物

- サディ・カルノー
(仏：1796~1832)

フランス革命時、革命側の工兵として活躍。
内向的で人との議論は嫌い。



- 著書：『火の動力』：カルノーの定理
『覚書』：残されたノート～熱運動説へ
- コレラにより夭折(わずか36歳)

カルノーの問題設定

ここからラジカル思想

- 「熱の動力には限りがあるのかどうか？
言い換えれば、事物の本性からくる限界から限られているのか、それとも限りがないのか？」
- 「熱の動力は、動力を得るために使用される作業物質・仲介物質に左右されるのであろうか？」



『あらゆる作業物質・作動方式で、考えられるあらゆる火力機関に適用できる理論をつくり上げねばならぬ』
(『火の動力』にて)

カルノーの予備定理(前提)

- 第一の前提

「温度差の存在するところでは、どこでも動力の産出が可能である」

→動力発生の可能性条件として、温度差の存在を仮定した

- 第二の前提

「熱は、それが物体の体積もしくはは形の変化を引き起こす限りにおいて運動の原因である」

→動力発生の実条件として、体積の変化を仮定した

以上二つの前提より・・・

- 第三の前提

「得られる動力が最大になるために必要な条件は、熱の動力を実現するために使用される物体において、体積変化に依らない温度変化が全く生じないということである。」

→仕事に変換されないような、温度差の回復(異なる温度の物が接し、平衡へと向かう状況)は、仕事変換におけるロスになる事を示した。

なぜカルノーはラジカル+ノー？

- 若かったから（重要） （『火の動力』発表時、28歳）
→ 普遍性へのあこがれ

- 水力機関の知見

サディの父、ラザール・カルノーが機械学をほぼ完成させていた。

→ 水力機関のアナロジー

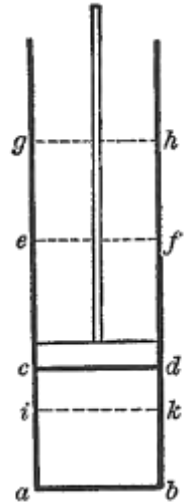
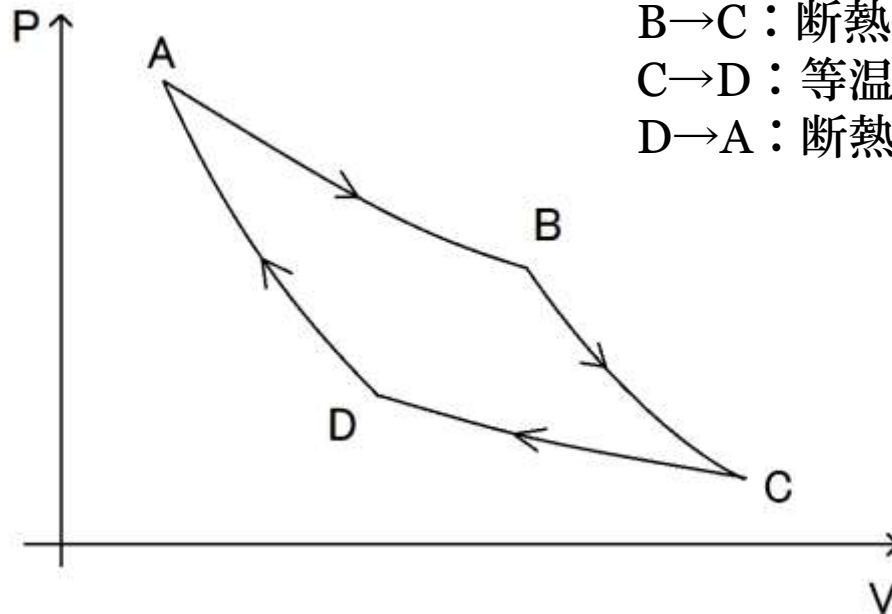
「準静的変化」のアイディア ⇔ 水力機関の最大効率

(水が滑らかに水車にぶつかる・・・)

カルノーサイクル

- 前提を基に、仮想熱サイクルを考えた。
- 作業物質として、ピストンに押さえつけられたシリンダー中の気体を仮定。「準静的変化」を考える。

A→B：等温膨張(高温熱源と接触)
 B→C：断熱膨張
 C→D：等温圧縮(低温熱源と接触)
 D→A：断熱圧縮



有限温度差間の熱伝導をなしに、
 サイクルを考える
 →準静的な等温過程・断熱過程しか
 ゆるされない。

カルノーサイクルの効率

- 高温・低温熱源の温度を T_H ・ T_L 、高温熱源から系に与えられる熱量を Q_H 、系から低温熱源に排出される熱量を Q_L とする。

サイクルによる外部への仕事を W とすると、熱効率は

$$\eta = \frac{W}{Q_H} = 1 - \frac{Q_L}{Q_H} = 1 - \frac{T_L}{T_H}$$

となる。

※第一種永久機関の不可能を認めるならば、カルノーサイクルが、最大の効率を与えるものである

カルノーの定理

(最大の効率は温度の比で与えられた)

『熱の最大動力は、それを取り出すために使われる作業物質にはよらない。その量は、熱素が最終的に移行し合う二つの物体の温度によって一義的に決定される。』

カルノーの理論はどうなった？

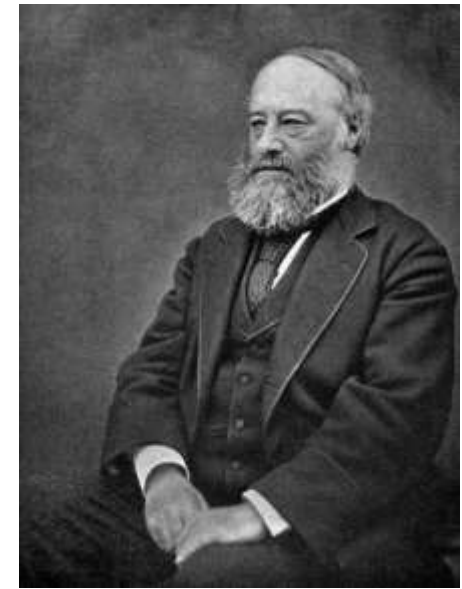
- 『火と動力』の論文は物理学界からほぼ無視される。
(クラペイロンの定式化)
- カルノーの遺した『覚書』(ノート)には、すでに「熱運動論」への乗り換えをしていたことが著されている

物理学者に理解されるにはラジカルすぎ、工学的思考であったが、工学者に理解されるにはあまりに理論的過ぎた

⇒ウィリアム・トムソン、クラウジウスに発見されるまで、その真価を発揮することはなかった。

ジュール、発見す

- ジェームズ・プレスコット・ジュール
(英：1818~1889)



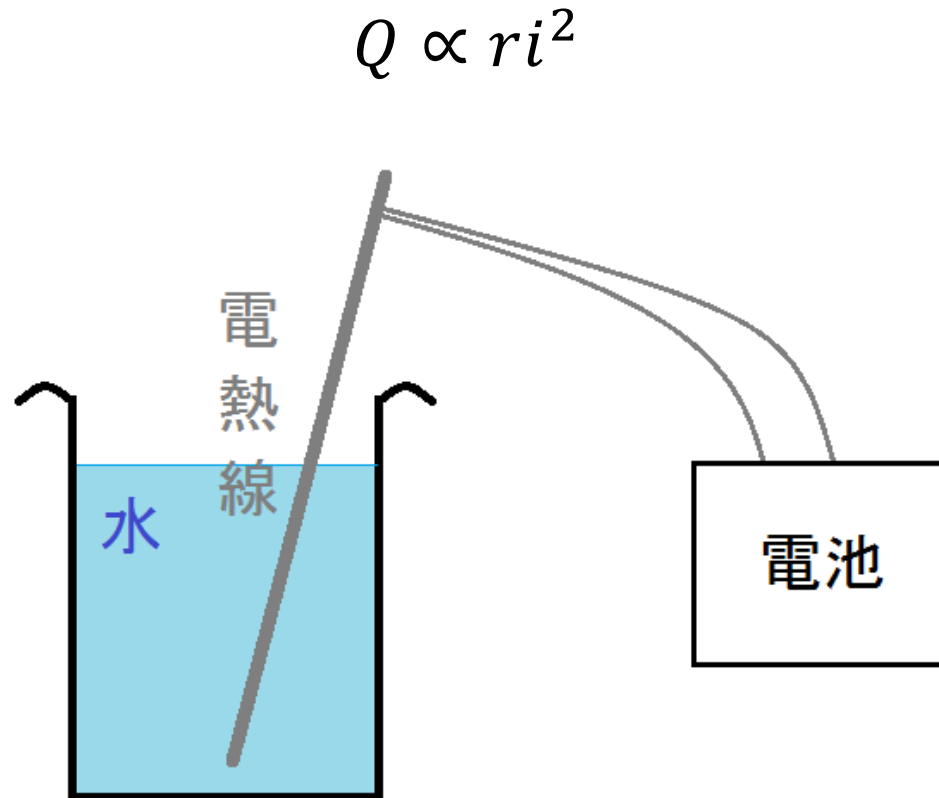
1837~1838年にかけて
仕事と熱の変換について研究

1840年頃・・・電気研究が拡大

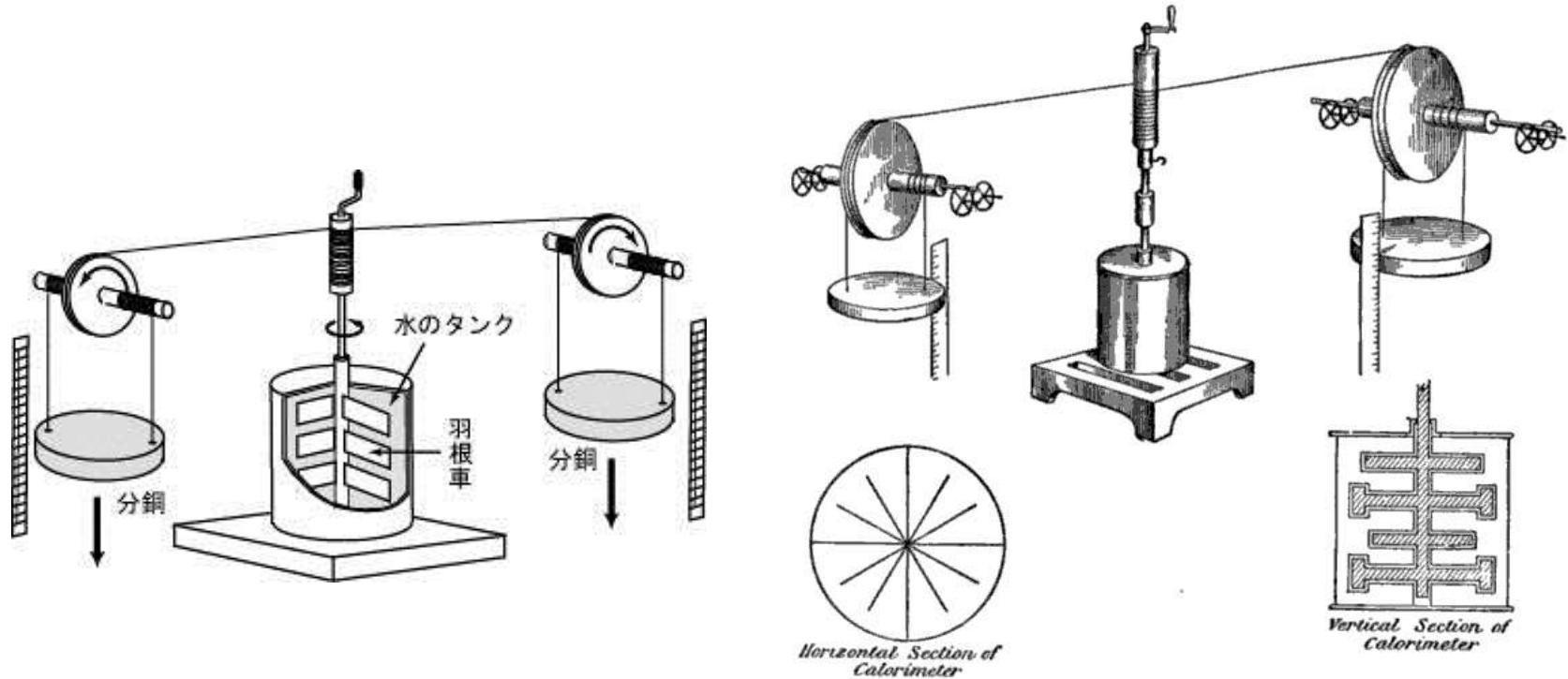
当初・・・「電動機で蒸気機関を越える！」
⇒ムリ(特にコストの問題)

しかし・・・

電磁石の実験中に、電気の発熱作用に気づく
→よくある電熱線の実験により以下の関係を知る。



その後も実験をつづけ・・・ジュールの実験



Joule's Water-Churning Apparatus for Determining the Mechanical Equivalent of Heat.

熱の仕事当量(ジュール定数)：4.203J/calを求めた
→のちに4.15J/calとし、しばらく使われる

ジュール、発見される

(ジュールの研究は、特に熱に関するものについては物理界から無視・軽視されていた)

さてジュール、さきの換算の結果を報告しようとする・・・

・ある日のオクスフォードの学会発表

数物系
司会者



手短によろしくお願いします

化学系



スケジュール上無理ですのでお断りします

ウィリアム
・トムソン



なんだと・・・

ほとんど触れてない！熱物質論VS熱運動論のゆくえ

- ランフォードの実験

(大砲のなかをこすると無限に熱が発生し、質量が減らないじゃないか！) ぐりぐり・・・

→熱運動論を述べる(しかし、数値的裏付けは皆無)

→熱物質論者たちは気に留めなかった

- フーリエらの実証主義(不可知論)

熱伝導の解析を行ったフーリエは、

「熱が物質か運動かはわからないが、実際に起こっている現象を説明できればそれでよい」

と、実証主義的な態度をとる。

熱物質論の変容と限界

- 熱物質論では、熱放射を説明することができなかった。
「暖炉との間に風がふいても、感じる熱は変わらない」

- ヤングの光の波動説(1801)

→熱物質論者は、熱波動説へと切り替えていく

しかし、あきらかに熱物質論に限界が・・・

→新たな原理の模索

全体の流れ

- ① 熱素説の形成・発展
- ② 熱と動力
- ③ 熱力学の原理
- ④ エネルギーからエントロピーへ
- ⑤ 熱力学の完成

熱力学の原理はどこから？

- 熱素理論の破綻が見え隠れし始める
→より新しい原理の存在
- カルノーの理論とジュールの実験の矛盾
(カルノーの論文、みつかる)

仕事への変換には限界があるというカルノーの理論

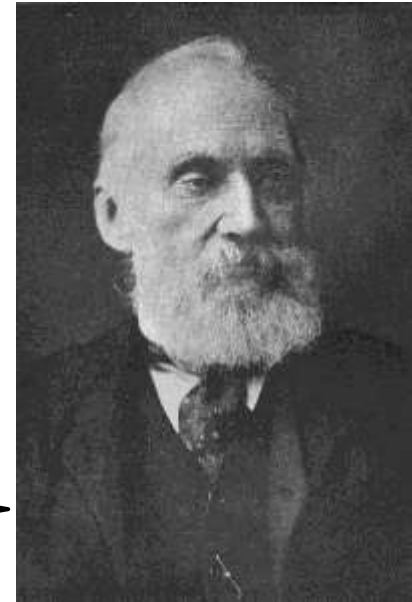
VS

ジュールの熱と仕事の変換を保証する実験(+エネルギー保存則)

(熱量保存の呪縛)

トムソンの苦

ウィリアム・トムソン(ケルヴィン卿)
(英：1824~1907)

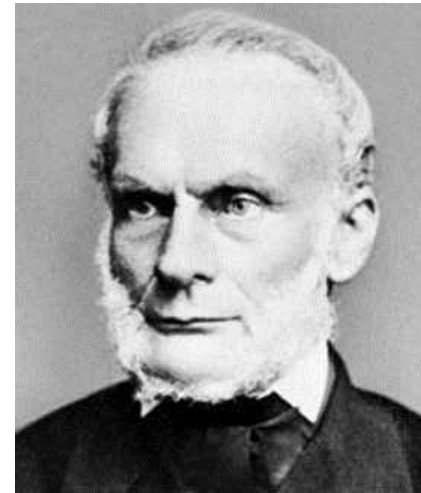


真実はいつもひとつ！

- ジュールと出会い、その実験・理論を知るも、以前に知り、熱学の真理としてあがめていたカルノーの理論との矛盾に悩む。
「どちらか片方が正しいに違いない」と考えた。
- 普遍性・一般性の重視、**古典物理の鬼**

クラウジウスの楽

ルドルフ・クラウジウス
(独：1822~1888)



カルノーの理論とジュールの実験の
矛盾を知るもう一人。

真実は二つあってもいいよね？

- 「熱学は二つの独立した原理をもちうる。またそれらを必要とする。」

→クラウジウスが一足先に、熱力学の原理を確立する。(理想気体を取扱い考えていった)

クラウジウスの熱学原理

ジュールの実験・エネルギー保存性 → 熱の普遍性
カルノーの理論 → 熱の特殊性

• 熱の普遍性の原理・・・第一法則

『熱の作用によって仕事が生み出されるすべての場合に、その仕事に比例した量の熱が消費され、逆に仕事の消費においては同量の熱が生成される』

• 熱の特殊性の原理・・・第二法則

『熱は常に温度差をなくする傾向を示し、したがって常に高温物体から低温物体へと移動する』

第一法則(原理)の吟味

『熱の作用によって仕事が生み出されるすべての場合に、その仕事に比例した量の熱が消費され、逆に仕事の消費においては同量の熱が生成される』

→これにより、熱関数が存在しないことが示される。
(熱 Q が状態量ではないことが示される。)

(証明)

系を状態Aから状態Bに変化させる場合、必要な仕事は一般に経路により異なるから、必要な加熱量も経路によって異なる。よって

$$\int_A^B dQ = Q(B) - Q(A)$$

と書くことはできない。(熱は状態量ではない)

- 潜熱概念の誤りの訂正

相転移時に必要となる潜熱は、

(物質内に隠された熱)



(変化の過程で仕事として消費された熱)

- 状態量「内部エネルギー: U 」の定義

〈第一法則の数学的表式〉

$$dU = W + Q$$

(dU :内部エネルギー変化、 W :流入仕事、 Q :流入熱量)

そしてトムソンも気づいた

- やがて、熱素説(熱量保存則)を克服し、二つの原理が必要であることに思い至る。

→クラウジウスの原理発表(1850)の一年後である1851年に『熱の**力学的**理論』と呼ばれる論文を記す。

(この草稿の最初には

「最初に表明し、証明した功績は彼に帰されるべき」と書かれた。)

- クラウジウスが理想気体の特性に依拠していたのに対し、トムソンの物は個別物質の特殊性に左右されない**絶対温度**を中心に構成した。よって、より一般性において優れていた。

熱物質論の終焉

- クラウジウス・トムソンの熱力学原理に基づいた理論体系による、潜熱や膨張仕事の概念修正、およびそれが与える結果の正当性
- クラウジウスの気体分子論による内部自由度を用いた比熱の確認（酸素が二原子分子であることなどを示した）
- ジュール・トムソン効果による実在気体の温度低下
→ 気体分子論的な実証により、熱運動論が裏付けられた。

→ 熱物質論も、終わりを迎えた

全体の流れ

- ① 熱素説の形成・発展
- ② 熱と動力
- ③ 熱力学の原理
- ④ エネルギーからエントロピーへ
- ⑤ 熱力学の完成

第二法則(原理)の吟味

byクラウジウス&トムソン

- 第二法則に基づき、最大効率を与えるサイクル
→カルノーサイクル(可逆過程)
- カルノーサイクルの効率より

$$\eta_C = \frac{W}{Q_H} = 1 - \frac{Q_L}{Q_H} = 1 - \frac{T_L}{T_H}$$

→最大効率において、

$$\frac{Q_L}{Q_H} = \frac{T_L}{T_H} \rightarrow \frac{Q_H}{T_H} + \frac{-Q_L}{T_L} = 0$$

すなわち可逆過程において

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} = 0 \Rightarrow \oint \frac{dQ}{T} = 0$$

→トムソンもここまではたどり着いていた。

第二法則(原理)の吟味

byクラウジウス

- 最大効率より劣るような一般の熱サイクルを考える
→非可逆過程

- カルノーサイクルの効率との評価より

$$\eta = 1 - \frac{Q_L}{Q_H} \leq 1 - \frac{T_L}{T_H} = \eta_C$$

→先ほどと同じような分解を考え、

$$\frac{Q_L}{Q_H} \geq \frac{T_L}{T_H} \rightarrow \frac{Q_H}{T_H} + \frac{-Q_L}{T_L} \leq 0$$

すなわち非可逆過程において

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} = -N \leq 0$$

↓ 非可逆性の度合い

(クラウジウスの不等式)

エントロピーの難産

- クラウジウスは、クラウジウスの不等式を示したのち、10年を経てエントロピーにたどり着く。
- トムソンはエントロピー概念を認めなかった。

- エントロピー(熱力学)

⇒可逆過程を経路に取ることを前提とした状態量

可逆過程において $\oint \frac{dQ}{T} = 0$ ゆえ、

$$S(B) - S(A) = \int_A^B \frac{dQ}{T}$$

→エントロピー S が定義された！

エントロピーの一般的意味：乱雑さ・情報量・エネルギーの質？

熱力学におけるエントロピー増大

- 非可逆変化($a \rightarrow b$)でのエントロピー変化を考え、可逆変化でサイクルを閉じる。

$$0 \geq -N = \oint \frac{dQ}{T} = \int_a^b \frac{dQ}{T} + \underbrace{\int_b^a \frac{dQ}{T}}_{S(a) - S(b)}$$

$$\therefore S(b) - S(a) = \int_a^b \frac{dQ}{T} + \underbrace{N}_{\substack{\text{非可逆性による} \\ \text{エントロピー増大}}}$$

クラウジウスのYとZ

～エントロピーは二つに分かれて考えられた～

- 理想気体のエントロピーは以下の通り。(T, V, n表示:導出略)

$$S(T, V, n) - S(T_0, V_0, n_0) = \underbrace{nc_V \ln \frac{T}{T_0}}_Y + \underbrace{nR \ln \frac{V}{V_0}}_Z$$

クラウジウスは、上の式のように、

Y項 →_(内部) **エネルギーの散逸によるエントロピー**

Z項 →物質_(分子) **拡散によるエントロピー**

と分けて考えてエントロピーの概念に至った。

(発見当初Zを分散と名付け、エントロピーよりも重要な概念だと考えた)

エントロピーとエネルギーの質

- エントロピーの熱力学的意味は、
しばしば「エネルギーの質」とされる。
→エントロピー増大則：エネルギーの質が低下
- 一般人、あるいは科学人において
→「エントロピーとはエネルギーの散逸度合いを表す」

→しかし、実際には
エントロピー=**[Y：エネルギー散逸]**+**[Z：物質の拡散]**
となっている。

エネルギー問題に対する熱力学の意義

「省エネルギーとはすなわち、省エントロピー」

(エントロピー=エネルギーとしての質)

- Y: エネルギーの散逸に目が行きがち。
「エネルギーの無駄を抑えよう！」
- Z: 物質の拡散もエントロピーを上昇させるものである！
- 「エネルギーから仕事を生み出す上で生じた物質の拡散(Z)は、地球の重力によって地球上にとどまる」

全体の流れ

- ① 熱素説の形成・発展
- ② 熱と動力
- ③ 熱力学の原理
- ④ エネルギーからエントロピーへ
- ⑤ 熱力学の完成

ヘルムホルツ（自由だあ！）

- ヘルマン・フォン・ヘルムホルツ
(独:1821~1894)

- 純然たる力学信者

「物理的自然科学の課題は、自然現象を、強さが距離のみによる引力及び斥力に帰着することによる。この課題の解決可能性は、同時に自然の完全な理解可能性の条件でもある。・・・」

- 化学電池の研究によって、ヘルムホルツ自由エネルギー F にたどり着く。

$$F = U - TS$$

（「共役なパラメータを取る」←解析力学的な思考？）

温度が変化しない過程においては、このヘルムホルツ自由エネルギーがもっとも小さいような状態が実現される

ホルストマン *化学に熱力学の光を!*

- ホルストマン
(独:1842~1929)

1866年に、クラウジウスの講義を聞く
→ホ氏:「”分散”は物質の解離にも言えるのでは?」

当時の化学界・・・非定量的な有機化学の理論が流行中

エントロピー増加の理論から平衡条件を導く

$$(\text{分圧比}) = C \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

→**化学熱力学**への道が開かれる

Gibbs gives ...

- ヨシア・ウィラード・ギブズ
(米:1839~1903)



- 『不均質物体の平衡について』
 - • • 平衡系の熱力学を完成させた、歴史的名著。
「化学のラヴォアジエ、力学のラグランジュ、量子のハミルトンに並ぶ大傑作」 by 山本

→オリジナルの論文でありながら、現代の熱力学の教科書とほぼ同じ構成・内容
(さもすんなりと、熱力学関数が導入される...)

→図の多用、熱力学的曲面 $U(V, S)$
化学ポテンシャル、ギブズ自由エネルギー、ギブズ集団、相律などの導入

ギブズ-ヘルムホルツ方程式 (第一法則と第二則から)

ヘルムホルツ自由エネルギーは

$$F = U - TS$$

ここで、 $dU = -pdV + TdS$ より

$$\begin{aligned} dF &= dU - TdS - SdT \\ &= -pdV - SdT \end{aligned}$$

したがって

$$S = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V$$

と言え、これを用いて F を書き直すと、

$$F = U + T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V$$

ここでは U と F について考えたが、同様の議論が H (エンタルピー)と G (ギブズ自由エネルギー)でも可能である。

- 全ページより、(少し移項をして)

$$U = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V$$

$$H = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p$$

この2式をギブズ-ヘルムホルツ方程式と呼ぶ。

このあたりから、教養の化学っぽい？

(化B?)

化学親和力 (あとちょっとで第三法則!)

- 化学親和力 A

→各化学反応において、生じうる最大の仕事量を表す。

(注) 化学親和力 A =反応熱 Q ではない

(世の中には吸熱反応があるが、これが自発的に進むことを表現したかった。
すなわち、反応下で常に正となってほしい。イメージ：結合エネルギー+乱雑性)

ここで、一定の (T, V) 下、および (T, P) 下においての化学親和力は、反応の前後での F 、および G の変化量に対応すると考えられ、

$$A_{TV} = -\Delta F$$

$$A_{TP} = -\Delta G$$

とできる。

反応熱から化学親和力を求めたい

- 先にのべたギブズ-ヘルムホルツ方程式で差分を考えてもよい。
- また、反応熱は、 $Q = -\Delta U$, $Q = -\Delta H$ と表せるため、

$$F = U + T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, \quad G = H + T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p$$

はそれぞれ、(符号は全部打ち消され・・・)

$$A_{TV} = Q + T \left(\frac{\partial A_{TV}}{\partial T} \right)_V, \quad A_{TP} = Q + T \left(\frac{\partial A_{TP}}{\partial T} \right)_p$$

と表せる。

- 以上をまとめた式を変形していく。

$$A = Q + T \frac{\partial A}{\partial T}$$

$$T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{A}{T} \right) = Q$$

$$\frac{A}{T} = - \int \frac{Q}{T^2} dT + a$$

$$\therefore A = -T \int \frac{Q}{T^2} dT + aT$$

(ここで a は積分定数である。)

これでは、反応の可測量 Q に対して、化学親和力 A に不定性が残る。

→ **第一法則と第二法則からでは解決できない困難**

ネルンストの仮説からの**第三法則**

- **ワルター・ネルンスト**

(独:1864~1941)

物理化学の創始者のひとり、ネルンストの式

(具体的な議論は完全に省略する)



化学親和力の不定性を取り除くために、

$$T \rightarrow 0 \text{ で } \lim \frac{d(A-Q)}{dT} = 0$$

を仮定した。 → **ネルンストの定理**

プランク (独:1858~1947) による表現によってこれは

$$T \rightarrow 0 \text{ で } \lim S = 0$$

となる。 **(エントロピーは絶対零度でゼロ)**



かくして熱力学は完成した

- ネルンストは

第一法則の発見者は
ジュール、ヘルムホルツ、マイヤーと **3人**

第二法則の発見者は
トムソン、クラウジウスと **2人**

第三法則の発見者は
ネルンスト **1人**

よって第四法則の発見者は
0人

となってしまうので、晴れて熱力学は完成したのだ。

と言ったと伝えられている。

なるほど歴史はそんな感じなのね . . .

で、熱力学の価値は？

(ぶっちゃけ熱力学なんて簡単だしどうでもいいというかわざわざ歴史のこと考える必要もないようなものだと思われるんですけど、そのところどうなんですか?)

熱力学は軽視されがち

- 歴史を勉強したところで、「なんだ、ただの経験則のカタマリなのか」と思われてしまう
- 所詮、統計力学のための道具
- どうにも変数をいじったりして、やっていることがよくわからない

→熱力学それ自体について十分に勉強する時間はなかなかとりにくく、大学物理においても踏み台としての面が強調されがち。

熱力学はこんなにすごい！

- 成立の過程は経験則による部分も多いが、完成した理論を見返すと、理論体系として精緻で美しい（マクロな系を扱うのは本当は難しい筈・・・）
- 相対論的にも破られることがない、強力な武器（エントロピー増大則）
- 環境問題もふくめ、ある問題に対するマクロ面からの理解に直結する（視点としての熱力学）

いま、もういちど熱力学を！

参考文献

- 『熱学思想の史的展開』(全三巻)
山本義隆著 ちくま学芸文庫 2008

↑本講演は、この本のつまみ食いともいえる。

- 『近代熱学論集』
村上陽一郎編 朝日出版社 1988
- 『カルノー・熱機関の研究』
広重徹 訳・著 みすず書房 1987
- 『熱力学の基礎』
清水明 東京大学出版会 2007

最後に . . . 「風」 (クリスティーナ・ロセッティ)

誰が風を見たでしょう

僕もあなたも見やしない

けれど木の葉をふるわせて

風は通りぬけていく

「熱」

誰が**熱**を見ただでしょう

僕もあなたも見やしない

けれどピストンを動かして

熱は仕事に変わっていく

見えない熱と格闘した歴史を振り返って、
ぜひ今日帰ったら一度、熱力学の本やプリント束を紐解いてください

灼熱の 追加内容

これ以降の内容は講演時にはなかったものです。

なお、このスライドのpdf以外に新たに資料を作る可能性もありますので、興味のある方は数物セミナーのHPを巡回サイトに加えていただければと思います。(特に、飛ばしてしまった第三法則まわりはまとめたいと考えています。)

現代の熱力学

- 物理においては、考察の対象となるものを”系”と呼ぶ。
- 熱力学はマクロな(大きな)系についての理論。対して小さな系をあつかうのが、力学や量子力学といった理論となる。
- 熱力学には、平衡系の熱力学と非平衡系がある。今回述べてきたのは平衡系の熱力学であり、非平衡系をあつかう熱力学はまだ完成していない。
→「非平衡」で検索!?

発表を作りながら考えたこと

熱学の歴史を調べ、山本氏の「熱学の思想的展開」を読み、私は『もっと広い視点を持ちたい』と、自然に考えるようになっていた。

山本氏の本で考察として強調されていることに「現代の物理研究の最先端は専門に傾倒しすぎている」というメッセージがある。科学発達の時代において、多くの数理物理学者はたくさんの分野について自由に首をつっこんでいき、そこでどんどん大きな役割を果たしていった。もちろん、歴史上名前が残らない多くの研究者たちがいることを思えば、数少ない万能の天才が活躍しただけであるとも考えられるが、現代は専門化が進んでいて、ある分野を選んでからは、物理の中でさえ、ほかの分野についてなかなか調べる余裕がないようなこともどうやら現実にあるようである。（ここについて私は根拠を全くあげられず、まったくの誤ったイメージかもしれない。）

専門を突き詰めていくことは非常に重要であるし、そうしたことによって物理の世界がより広がっているのは事実であるが、かつてアインシュタインが、溶液の理論と流体の理論、力学描像と確率描像とを自由に駆使してブラウン運動について考察したように、（これは最近読んだ影響。米沢富美子著「ブラウン運動」5章冒頭参考）多くの視点を持つことによってわかることも、現代にまだあるはずである。

そのようなことを思った時、そういえば数物セミナーはいろいろな視点を与えてくれているなど感じた。現代の便利を活かし、数物セミナーを通してより広い視点を得られている。(Skypeゼミetc...)

と、なぜか灼熱な広告に最後にたどり着いてしまったが、発表の場を与えていただいた数物セミナーの方々や、矢上の地までわざわざ来ていただいた方々に感謝をして、締めくくりたいと思う。

参考文献再掲

- 『熱学思想の史的展開』(全三巻)
- 山本義隆著 ちくま学芸文庫 2008

↑本講演は、この本のつまみ食いともいえる。歴史の書かれ方、論理の組み立てがすばらしく、この本に書かれている人物のwikipediaの内容は、英語版より日本語版の方が充実していることもよくあるようだ。ただし、なかなか1巻が読みづらいというところもある。そのような人は、2巻や3巻から読み始めるのをおすすめしたい。

歴史的名著。

- 『近代熱学論集』村上陽一郎編 朝日出版社 1988

↑私が力をおいた第一法則～第二法則の発展した時代、すなわち“熱力学”の学問成立までの歴史について、その文献を納めている本。矢上の図書館で借りたが、どうやら見た感じ私が一番最初の貸し出し者となったようだ。各論文自体はわざわざ読む必要もないかもしれないが、この本の最初にまえがきのようにしておさめられている、村上陽一郎氏の「熱学とロマン主義の時代」と杉山滋郎氏の「熱学の展開」は、とても短くまとまっている上にわかりやすく組み立てられていて読みやすい。

- 『カルノー・熱機関の研究』

広重徹 訳・著 みすず書房 1987

I部が広重氏による背景解説、II部が「火と動力」&「数学、物理学その他についての覚書」、III部がサチの弟のイッポリート・カルノーが書いた「サチ・カルノーの生涯」となっている。サチ・カルノーの生涯、特に普段の生活については、この弟の書いた記録のみによって後世に伝えられたと言っても過言ではない。このIII部は短く、非常に読みやすく、カルノーに興味を持った方はぜひこちらを読むことをおすすめしたい。

カルノーのファン必携の書。

- 『熱力学の基礎』

清水明 東京大学出版会 2007

熱力学の教科書として最近かなり広まっているもの。わたしの周りの人にもファンが多い。私はすべてを読み通し、また理解しているわけではないので、内容について詳しく述べることはしない。ただし、本講演において取り上げた、「出来上がった熱力学を見ると精緻である」という言葉はこの本からピックアップしたものである。本講演を聴いた後に読む本として適している。

(実際この本のなかで著者が、歴史について詳しく知りたい人は山本義隆氏の本を読みなさいとのコメントをしている。)