



熱力学の授業：定年後の省察と一つの教卓実験

松尾隆祐

(受取日：2004年8月21日，受理日：2005年1月18日)

Undergraduate Thermodynamics Courses : A Retired Teacher's Reflection with a Tested Recipe for a Demonstration Experiment in an Introductory Class

Takasuke Matsuo

(Received August 21, 2004; Accepted January 18, 2005)

Thermodynamics is taught in universities and colleges as a part of physical chemistry or general chemistry. It is a basic discipline and is required in later studies when the students specialize in various fields of science and engineering. There are different organizations of thermodynamics courses with respect to how the entropy is introduced: the traditional Carnot-Clausius-Kelvin-Planck approach, the axiomatic Caratheodory approach, the formal approach by Callen, and Boltzmann's statistical definition of entropy and Gibb's statistical mechanics. The author finds the combination of the traditional approach and elementary statistical method the most accessible for students in introductory thermodynamics courses. Based on the belief that the lack of thermal events in our daily experience in which the entropy is conserved lies at the core of the difficulty we have when we try to understand the entropy concept, the author has contrived an experiment for demonstration in thermodynamics courses in which the temperature of an elastic rubber band is measured as it heats and cools in response to elongation and contraction. Reversibility of the temperature change demonstrates the existence of a conserved quantity, other than the energy, in this thermal event. Connection of this experiment with the Carnot cycle and the Boltzmann entropy is made complete by the knowledge of the random structure of rubber polymers.

1. 緒言

私たちはそれまで知らなかったことを理解したとき、その結果として得られる概念や方法が一般的・抽象的であればあるほど、理解への努力の甲斐があったと感じるものである。熱力学は科学と工学の様々な分野で使われるたいへん一般的な考え方であり、また抽象的な概念を基礎としているので、すでに熱力学を解った人は、様々な状況に応用

して大いに満足して使っているはずである。しかし、熱力学が分かったと感じられない、とくにエントロピーがわかりにくいと言う人も多い。一つの具体的な課題たとえば熱力学を新たに学ぶとき、その周囲に知的世界を構成する材料としては手持ちのものに頼るしか方法がない。ところが各人の知的世界は幼児期から積み重ねた体験とそれから自分で抽出した論理の全体であって、そこには授業や講義で学ぶこと以外の要素がたくさん含まれている。それらは教

えようのないものである。何事につけ教え、学ぶと言うことはこのように難事であるが、小中高等学校や大学の講義や演習や実験は無用の長物ではない。それらが知的世界をできるだけ大きく構成するのに役立つべきであると誰もが思う。私自身について言えば、理解したいと思いつつながら理解できない事柄がたくさんある。またその存在すら知らない重要な事実や考え方が数限りなくあることも想像できる。しかし、現役が終わってこれ以上変化のしようがないとなれば、読者の寛恕を当てにしつつ、熱力学教育についての考えとエントロピー理解への一つの試みを述べる。

2. 熱力学教育の重要性

物理化学の教科書には巨大な書物がいくつか出版されている。1000ページを超えるそのような書物のどれをとっても、3分の1以上のスペースが熱力学、統計力学とその応用に当てられている。¹⁻⁴⁾ 3分の2は量子論と分光学、および化学反応機構と反応速度論である。それに応じて様々な難易度と詳しさの熱力学教科書も出版されている。⁵⁾ 非平衡熱力学は、ふつう物理化学の教程に含まれないが、工学的な色彩の濃いカリキュラムにおいて、また、さらに進んだ熱力学の分野として重要である。^{6,7)} このような構成から考えると、物理化学やその応用を学ぶ学生にとって量子力学と熱学・統計力学を学ぶことはもっとも有効な勉強法である。大学院レベルになると、分光学も統計力学と融合した相関関数による形式となつて、熱・統計力学はさらに一般的な意味を持ち、一段と面白くなる。⁸⁾

教科を離れても、熱力学はたいへん一般的な学問であつて、我々が日常的に見出す様々なエネルギーの姿の背後には熱力学の原理が働いている。⁹⁾ しかもそれらの多くは瑣末な事柄ではない。しかし一般社会では普通そのような見方をしない。現代社会はエネルギーと物質資源を大量に浪費しながら進行しているが、我々は経済原則に適うか、あるいは個人の好みに合致する場合にのみ熱力学の指し示す合理的な選択をする。そのような社会学的調査はまだなされていないと思うが、個人がいろんな活動をする場合や、国家や地域社会で何かの方針を決めるとき、熱力学的に合理性のある判断をする人の比率がどれほどであるかによって社会全体の進む方向が左右されることは大いにありそうなことである。したがって熱力学の原理が考え方の枠組みとして社会全体に浸透することは今後益々重要になるであろう。

3. 熱力学第2法則の様々な定式化

熱力学第1法則はエネルギー保存則であるから、その意味を把握することは易い。エネルギー保存則は日常経験のなかにそれとわかる形で組み込まれているので、第1法則

の理解にはすでに知っていることを多少拡張し、形式化するだけでよい。第3法則はそれより難解であるが、固有の難しさはなく、エントロピーを理解したあとでは殆ど当然のことと理解できる。熱力学の難しさは第2法則にある。この法則はあらゆる自然法則の中でもっとも一般的で強力でありながら、日常経験でその肝心の部分を実感することはほとんど不可能である。それで熱力学第2法則はきわめて抽象的に表現され、難解なものとなっている。

第2法則の標準的定式化では「熱はひとりでに冷たい物体から熱い物体へ移らない」(クラウドジウス)や「重量物を持ち上げ、熱源を冷却すること以外に何の影響も生じない周期的運動機関は作られない」(ケルビン、プランク)という経験事実から、二つの熱源の間で働く熱機関(二つの等温過程と二つの断熱過程からなる)の効率に上限があることを導き、その効率によって熱源の温度を定義する。こうして定義された温度は理想気体温度計の温度と一致する。その熱機関(カルノーサイクル)が一サイクルの間に出し入れする熱量について、(熱量/温度)という量の代数和がゼロであること示される。一般に可逆過程からなる状態変化について(熱量/温度)は状態量であつて、エントロピーと呼ばれる。以上が普通に行われるエントロピーの導入であるが、たいへん抽象的であるばかりでなく、いくつかの大切な用語が読者の了解に任かされている。ここで言う「効率」は「ロスが少ない」という意味の効率とかなり違うものである。また温度が定義される前に熱量を測定するという論理になっているのは、実際にその通りなのであるが、日ごろ熱測定実験している側から理解しにくい。「熱」や「可逆過程」が断りなしに現れるという不満もある。

この法則を、「第2種の永久機関を作ることとは不可能である」と表現することがある。以前の高等学校では、「海水はその水温で感じられるとおり熱エネルギーを持っている。しかしそのエネルギーを動力源する船を造ることはできない」と述べて、エネルギー保存則の他にそれと同じくらい強力な一般的法則があることに思い至らせてくれた。熱機関の効率は昔も今も難解である。むかし中学校理科で、種々のエンジンの効率が蒸気機関15%、ガソリン内燃機関25%などという表で与えられたように思う。そこで、エンジンが25%の効率で動くと言えは100%の効率で動くエンジンがあつて、それと比較しての話であろうから、それならば、なぜわざわざ25%と効率の悪いエンジンを使うのだらう?などと思ったものである。今の高等学校でも以前と同じ説明がされている。この疑問は大学でカルノーサイクルを学ぶとき解決する。

第2法則の要点は、「断熱可逆変化の範囲で系が動きうる状態の集まりは状態空間に一つの曲面(等エントロピー曲面)を作る、そして不可逆変化に際して系はエントロピー

の大きい側にある隣の等エントロピー曲面に乗り移る」ということにある。実際に可逆変化に対して積分

$$\Delta S = \frac{dQ}{T}$$

が曲面を定義することは、理想気体については初等的な演算で示すことができる。理想気体以外の系については、理想気体と可逆的に熱交換をすることでエントロピーという状態量が定義できる。¹⁰⁾ 逆に、はじめに内部エネルギー曲面とエントロピー曲面があることを仮定して熱力学全体を構成する著名な書物もある。^{11,12)}

論理にギャップがないことが重要だという観点に立てば、幾何学の定理を証明するように定義と公理から始めて熱力学を構成する形式ができあがる。数学者カラテオドリーによるこの形式は前世紀の初めに考えられ、教科書にも採られている。¹³⁻¹⁵⁾ この論理にはまだ洗練が必要だということで、最近も長編の論文が書かれている。¹⁶⁾ 一貫してその論理に沿った教科書もある。¹⁷⁾

不可逆変化をはじめから主題にする Prigogine らの考え方は周期化学反応や、散逸構造までを含み、そこではエントロピー生成速度が中心概念となる。⁷⁾ 平衡熱力学はこの進んだ熱力学の基礎となっている。

熱力学の構成にはこのようにいくつかの流儀があるが、個人的な経験から言えば、理想気体を用いてカルノーサイクルと作り、初等的な演算でエントロピーを導入する論法と、後述する統計力学とを組み合わせる方法が合理的で分かりやすい教え方であると思う。公理的方法¹³⁻¹⁷⁾は初等的にエントロピーを理解した後で勉強すると理解しやすいであろう。

4. 統計力学との関係

多数の分子を扱うとき、いろんな性質（たとえば分子のエネルギー）の平均を取るとそれに対応する熱力学的量が得られるだろうことは納得しやすい。ボルツマン分布というきわめて普遍的な考え方を理解したあとでは、平均値が分配関数とその導関数によって与えられることも自然な演算で示される。制限つきではあるが、第2法則の段階では積分定数として任意であったエントロピーの原点が、統計力学では基底状態の縮退度（または非縮退）として納得され、第3法則の意味が明瞭になる。エネルギーの原点も、単一化学種だけを扱うとすれば全く任意であるが、化学平衡を考えると、いろんな化学種の間で独立ではなくなり、反応エンタルピーによって関係付けられる。なお、統計力学には40年にわたって使われ続けてきた優れた問題集がある。¹⁸⁾ また少し違った導入が必要となるが、分布関数に関するマスター方程式（ボルツマン方程式）を使って各状態

の占有確率の時間変化を一般的に書き表すならば、ボルツマンのH定理をもって、第2法則の不等式部分の多少制限された証明とすることができる。^{19,20)}

5. 等式としてのエントロピー則を示す演示実験^{21,22)}

第2法則の導入に際して、準静的過程、無限にゆっくりりと進む状態変化、平衡状態の連続としての過程などの表現で可逆過程が言い表される。しかしその実体は分かりにくい。しかもどれ位の速さで状態変化を起こさせれば、理論からどれほどの乖離が起こるのかについて何も示されないで、われわれは唯々ゆっくりとした変化を想像するばかりである。加えて、カルノーサイクルの議論が厳密な形式で書かれているために「準静的過程」が現実から遊離してしまう。しかし、上でエンジンの効率が出てきたように、決してゆっくりとは動作しない実在熱機関の効率もその主要な部分は熱力学的な意味をもっている。したがってどれ位ゆっくりしていれば準静的といえるかという問題は言葉だけのものではない。

この難しさは第2法則が不等式であることから来る。ある法則が等式で与えられれば、それを実験的にチェックするとき、正にも負にも不一致がありえて、実験をすれば、ある誤差範囲で等式が成立すると理解できる。しかし不等式だとあっては、正方向と負方向のずれの意味が違うので、ある誤差範囲で実験と理論が一致したということができないのである。

以上のような理由で、第2法則の等式部分を実現する実験があれば、熱力学の理解に役立つのではなからうか。日ごろ出会う熱現象においてエントロピーは常に増大し、一定のものとして捉えることができない。なぜそうなのかと言えば、通常の熱現象は巨視的な距離を熱が伝わることを見ているのだが、それは不可逆過程そのものだからである。もし可逆的な熱現象があれば、その場合に限り、第2法則の等号部分すなわち「エントロピー保存則」が成立し、そのときエントロピーはエネルギーと同じくらい解りやすくなるのではなからうか。そして、どれくらいゆっくり変化すれば準静的と言えるかに関しても一つの実例が得られるであろう。

そのような、日常経験中では例外的ともいえる可逆的熱現象が身近な輪ゴムの中にある。輪ゴムを数倍に引き伸ばして、すぐに唇の近くの膚に触れると少し暖かく感じられる。また引き伸ばしたまま1分間くらい空気中で冷まし、その後収縮させて膚に触れると少し冷たく感じられる。この熱現象（力学・熱量効果）において、エントロピーは、温度上昇として感じられる形とそれ以外の形（高分子の形態の多様性）の間を可逆的に行き来する。皮膚で感じられた温度変化を熱電対で測定し、温度変化が実際に可逆的で

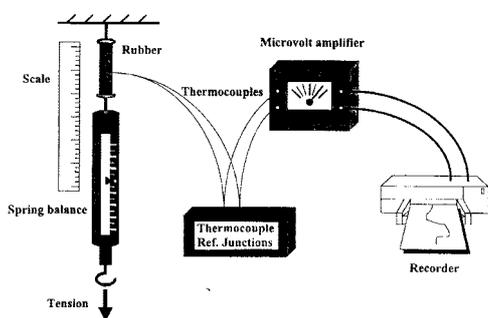


Fig.1 Experimental set-up for demonstration of the mechano-caloric effect in rubber.^{21,22)}

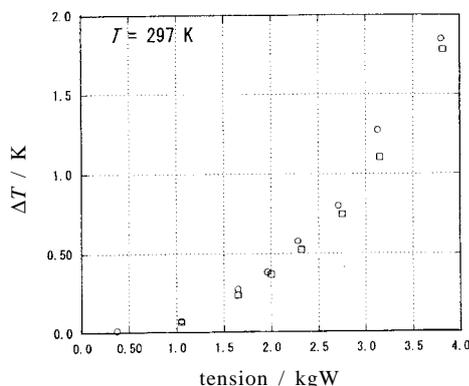


Fig.3 The amplitude of the temperature change of the rubber shown in Fig.2 against the applied tension.^{21,22)}

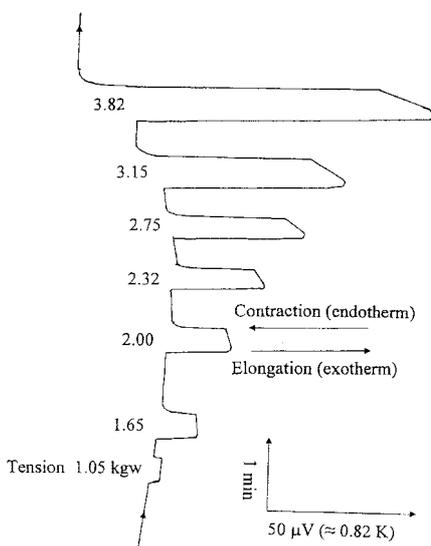


Fig.2 The temperature of the rubber recorded as it heats and cools in response to stretching and contraction by the applied tensions indicated.^{21,22)}

あることを手軽に定量的に示すことができる。これはゴム輪に熱電対を接触させ、伸縮に伴う温度変化を記録するという直接的な実験である。装置の詳細は文献^{21,22)}に述べた。Fig.1の装置によって、張力を変えて得られた温度変化の記録をFig.2示す。ベースラインが直線からずれているが、伸張と収縮による温度変化が極めて速いので、あまり気にならない。Fig.2においてもっとも大事なことは、発熱と吸熱がほぼ完全に可逆的に起こることである。伸張に伴って温度上昇として現れた熱は収縮によって完全に吸収されてしまうのである。Fig.3に張力と温度変化の関係を図示した。この操作で出入りした熱量はゴムの比熱容量(約 $2.0 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$)に温度変化の大きさを乗じて得られ、それを実験温度で割

り算すれば、移動したエントロピーの大きさが得られるが、それはエントロピーを理解したあとのことである。ここでは現象論を離れて分子論に移り、高分子構造の無秩序性を通じてエントロピーと熱力学的力の関係を考えるのがエントロピー理解へのよい手がかりであろう。ボルツマンのエントロピーを援用するのである。

伸張・収縮による温度変化の意味 ゴムは炭化水素高分子非晶質でできていて、炭素-炭素結合の回りに、トランスとゴーシュのコンフォ-メーションもっている。その無秩序性がエントロピーを担っている。ゴムを引き伸ばすとトランスコンフォ-メーションの割合が多くなる。それに伴ってコンフォ-メーションの数が減少するので、分子形態のエントロピーも小さくなる。しかし、断熱変化(伸縮は力学的過程であって、ゴムが空気と熱交換するまでの短い時間で見ると断熱変化である)に際して、ゴムのエントロピーは減少することはできない。したがってコンフォ-メーションのエントロピーはゴムの中にとどまらなければならない。そのエントロピーは熱振動に移る。それでゴムの温度が上がる。逆に張力を弱めてゴムを収縮させると、コンフォ-メーションのエントロピーが増大する。そのときエントロピーは熱振動から移ってくるので、ゴムの温度が低下する。

温度と伸長の関係は次式で与えられる。 S , T , l は輪ゴムのエントロピー, 温度, 長さである。²¹⁾

$$dS = \left(\frac{S}{T} \right)_l dT + \left(\frac{S}{l} \right)_T dl$$

$$\left(\frac{T}{l} \right)_S = - \frac{\left(\frac{S}{l} \right)_T}{\left(\frac{S}{T} \right)_l}$$

最も簡単なゴムのモデルによれば、この式の分子は(張力のきわめて小さいところを除いて^{18,23)})上述の通り負の量である。他方、分母は常に正であるので $(T/l)_s$ は正であることがわかる。ゴムを伸長させて、ほんのり暖かく感じられるのはこの温度上昇を感じているのである。伸縮するとき、エントロピーが移動するばかりでなく、エントロピーが増えてもよいではないか?という疑問がわくが、いろんな変化の道筋のなかでエントロピー生成率の最も小さい経路が実現するという一般原理があるので⁷⁾この可逆性を一般原理の実例と考えてよいかもしれない。可逆変化の速さに関しては、伸縮頻度がゴム高分子のコンフォメーション変化の緩和時間に比べてゆっくりしていればよい。なお、理想気体との対応を考えると、ゴムの伸張が気体の圧縮に相当し、収縮が気体の膨張に対応することに注意がされたい。このことは、上述の通りポリマーのコンフォメーションを考えれば納得できるのだが、間違っただけで伸張と膨張を等置しやすい。ファインマンの教科書にも誤りがあり、和訳にも踏襲されているとのことである(山口大学溝田忠人教授よりの私信)

以上の議論は残念ながら $\Delta S = \Delta Q/T$ というところまで行かない。しかし温度変化の可逆性から、無秩序性と熱に結びついた保存量(すなわち可逆変化におけるエントロピー)があることが実感されるであろう。これをここでは「エントロピー保存則」と呼んでいる。エントロピー保存則が納得できれば、カルノーサイクルの順方向運転は高熱源から低熱源へ同じ大きさのエントロピーが移動する過程として理解しやすいはずである。なお、上記輪ゴムの過程には巨視的な距離にわたる熱伝達が含まれない。ゴムの各部分で同じように温度が上がり下がりするのである。実験してみると多くの人は温度応答の速さに驚くが、それは熱電対への伝導以外に熱はどこへも伝わる必要がないからである。ゴムの伸縮はコンフォメーション変化に関して準静的過程と考えてよいのである。

おわりに

熱力学は150年以上も昔に始まった学問であるが、現在でも意義を失わない。エネルギーの有効利用などの実際の問題から、量子情報とエントロピー、不可逆現象の表現としての第2法則や、宇宙全体のエントロピーという壮大な議論にいたるまで、初等的なエントロピー概念を把握していればその論点が了解できる現代の問題もたくさんある。しかし熱力学は大学教育のレベルにおいて、理解されない教科の一つに数えられている。その問題点と筆者が思うところを述べ、さらに、エントロピーという量を理解しやすくする手立てとして、ゴムのエントロピー弾性を利用する演示実験を説明した。

謝 辞

ここで述べたゴム弾性の実験は大阪大学理学部で共通教育課程の科目基礎セミナー「熱・物質・エントロピー」を実施するうちに考案したものである。このセミナーと一緒に実施した但徠道夫、稲葉 章、齋藤一弥、山室 修、中澤康浩、宮崎裕司の諸氏と、幾度かの理学研究科公開行事において、稲葉さんのキャッチフレーズ「肌で感じるエントロピー」のもとにこの実験を実施された当時の院生崎里直己、喜多智彦、田中伸樹の諸兄に感謝します。なお最近、重合してゴム化する接着剤(セメダインスーパーなど)が市販されるようになった。それらはこの実験で熱電対をゴムに固定するのに使えば便利であろう。「ファインマン物理学」の誤りについては山口大学溝田忠人教授からご教示を頂いた。同教授にお礼を申し上げます。

文 献

- 1) R. S. Berry, S. A. Rice, and J. Ross, *Physical Chemistry*, John Wiley and Sons (1980).
- 2) P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, Oxford University Press, 中村, 千原訳, アトキンス, 物理化学, 東京化学同人 (1990).
- 3) R. J. Silbey and R. A. Alberty, *Physical Chemistry*, John Wiley and Sons (2001).
- 4) D. A. McQuarrie and J. D. Simon, *Physical Chemistry*, University Science Books, 千原, 江口, 斉藤訳, マッカー・サイモン, 物理化学, 東京化学同人 (1997).
- 5) 一般的な熱力学の教科書は数多く出版されている。たとえばK. S. Pitzer, *Thermodynamics*, McGraw-Hill (1995); 菅 宏, はじめての化学熱力学, 岩波書店 (2001).
- 6) K. S. Forland, T. Forland, and S. K. Ratkie, *Irreversible Thermodynamics*, John Wiley and Sons (1988); 伊藤靖彦監訳, 非平衡熱力学, オーム社 (1992).
- 7) I. Prigogine and D. Kondepudi, *Thermodynamique*, Odile Jacob (1999); 妹尾 学, 岩元和敏訳, 現代熱力学, 朝倉書店 (2001).
- 8) D. A. McQuarrie, *Statistical Mechanics*, Harper and Row (1976); 新版*Statistical Mechanics*, University Science Books, ISBN 1891389157 (2000).
- 9) 滝沢俊治, 身近で生きた物理学, 新日本出版社 (2004).
- 10) D. ter Haar and H. N. S. Wergeland, *Elements of Thermodynamics*, Addison-Wesley Publishing Company (1966); 柏村昌平訳, 基礎熱力学, 岩波書店 (1979).
- 11) H. B. Callen, *Thermodynamics*, Wiley (1961);

Thermodynamics and Introduction to Thermo-
statistics, Second Edition, John Wiley and Sons
(1985).

- 12) E. A. Guggenheim, *Thermodynamics*, An Advanced Treatment for Chemists and Physicists, North-Holland (1966, 1986).
- 13) マージナウ・マーフィ, 物理と化学のための数学, 佐藤他訳, 共立全書 (1955).
- 14) カークウッド・オッペンハイム, 化学熱力学, 菅 宏, 関 集三訳, 東京化学同人 (1965).
- 15) H. A. Buchdahl, *The Concept of Classical Thermodynamics*, Cambridge University Press (1966).
- 16) E. H. Lieb and J. Yngvason, *Physics Reports* **310**, 1 (1999).
- 17) 田崎晴明, 熱力学 - 現代的な視点から, 培風館 (2000).
- 18) 久保亮五, 市村 浩, 碓井恒丸, 橋爪夏樹, 大学演習, 熱学統計力学, 裳華房, 第1版 (1961); 修訂第44版 (1998).
- 19) D. ter Haar, *Elements of Statistical Mechanics*, Holt, Rinehart and Winston (1964).
- 20) C. E. Reid, *Chemical Thermodynamics*, McGraw-Hill Publishing Company (1990).
- 21) T. Matsuo, A. Inaba, O. Yamamuro, M. Hashimoto, and N. Sotani, *J. Thermal Anal. Calorimetry*. **69**, 1015 (2002).
- 22) 稲葉 章, 山室 修, 松尾隆祐, 第39回熱測定討論会, MS1-2B1010, 広島 (2003).
- 23) 久保亮五, ゴム弾性, 裳華房 (復刻版) (1996); また,
18) 久保亮五, 市村 浩, 碓井恒丸, 橋爪夏樹, 大学演習, 熱学統計力学, p.127.
- 24) ファインマン物理学「光・熱・波動」岩波書店, p.277.

まとめ

熱力学は大学において物理化学や一般化学の一部として教えられ、学生が後の学年で科学や工学の専門分野に進んだとき必要となる基礎教科の一つである。熱力学の講義において、第2法則を導入する方法に、伝統的なカルノー・クラウジウス・ケルビン・プランクの方法, カラテオドリーの公理論的方法, キャレンの形式, ボルツマンの統計的定義とギブズの統計力学がある。著者は初等熱力学において、伝統的なカルノー・クラウジウス・ケルビン・プランクの方法とボルツマンの初等統計力学の組み合わせがもっともわかりよい方法であると考えた。エントロピー概念の難しさは、日常体験の中にエントロピーが保存量として振舞う熱現象を見ることがないという事実に由来するとの考えにもとづき、例外的にエントロピーが保存される過程として、ゴムの伸縮にともなう温度の可逆的变化を測定する実験を考案した。この実験によって、状態量としてのエントロピーの存在を推察し、高分子の無秩序構造に由来するボルツマンの統計的エントロピーの意味を理解することができる。

松尾隆祐 Takasuke Matsuo
(元) 大阪大学大学院理学研究科,
(Formerly) Graduate School of Science,
Osaka Univ.
e-mail: tmatsuo@bc4.so-net.ne.jp
研究テーマ: 固体の熱物性, 物性物理化学
趣味: 英会話, サイクリング