Basic 数学, 1992. 7

ソ連科学誌・クヴァントから

«Квант» для младших школьников

やさしい物理学——⑫

小島　英夫（静岡大学）訳

1．氷河，圧力鍋およびカルノーの定理 (1991, No. 3, pp. 39, 42〜44)

厳寒の季節にスケートが氷の上を滑る理由を学生に尋ねると，すぐに単純で明快な答が返ってくる：“スケートが氷をこすって，その間に少量の水が生じ潤滑液となる．それでスケートは滑るのです”．しかし，もう少し物理学を学んだ学生には，このような答はあまりにも単純すぎて正しくないように思える．“いえ，——彼は言う——ここで問題なのは摩擦ではなく，氷の上のスケートの圧力です．圧力が高くなると氷の融ける温度が下り，0°C以下になります．それでスケートの下の氷は融けるのです”．原理的には，このような答も間違いではない——外部からの圧力が高くなると，氷の融ける温度は実際に低くなる．しかし，物理学は定量的な科学である．それゆえ，その物理的現象がスケート滑走することに何らかの関係があることを示すには，数値的な評価をしなければならない．

まず，氷の融ける温度（融点）とは何かを考えよう．よく知られているように，この温度になると氷は温度上昇を止め，吸収されたすべての熱は氷を融かすのに使われる．熱の流入が止むと，残っている氷と水は熱平衡の状態になる．このように，氷の融解温度は，与えられた圧力下における水と氷の間の平衡温度なのである．1気圧(atm)の圧力においては，その温度は0°C（=273 K）である．それでは，圧力が1.01 atmに上ると，その温度はどれだけ変るだろうか？

実は，氷の融点の変化を計算するのに，カルノーの定理が使えるのである．さよう，熱機関の最大効率の話にでてきたあの定理である．“氷の融点はそれとどんな関係があるの？”とあなたは尋ねるだろう．問題は，カルノーが証明した，サイクルを描く熱機関の最大効率についての定理は，どんな型の熱機関にでも，作業物質として何をつかっていようとも——理想気体でも，融ける氷でも——あてはまることである．ただ，一つの条件には従わなければならない：機関は熱を温度 T_1 においてのみ吸収し，温度 T_2 においてのみ放出する（中間段階では熱の交換は起らない）．このような機関（それを理想カルノー機関という）の最大効率 η は，ゆっくりした，可逆的なサイクルで実現し，機関の作業物質が何であっても，次の値に等しい[*]：

$$\eta \equiv \frac{A}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \tag{1}$$

ここで，A はサイクルで機関のした仕事，Q_1 は高温の熱源から機関の得た熱量である．

われわれの想像上のカルノー機関が，ピストンを備えたシリンダーの形をしていると考えよう（図1 a）．そこに温度 $t_1=0$°C（$T_1=273$ K），圧力 $p_1=1$ atm の下で質量 $m$kg の氷を入れる．一定の圧力を保障するために，ピストンの上に錘をのせておく．水と氷が平衡状態にあることを強調するために，少量の水を容器の隅に描いてある．

われわれのカルノー機関が1サイクルするのを，各段階毎に説明しよう．

1）シリンダーを温度 T_1 の熱源（サーモスタット）にのせ，すべての氷を融かすために必要な熱量 $Q_1=\lambda m$ を系に与える（λ は比融解熱）．このとき，氷の体積 $V_i=m/\rho_i$ が水の体積 $V_w=m/\rho_w$

*) Basic 数学，1992，2月号，やさしい物理学⑨ヒート・ポンプ参照．

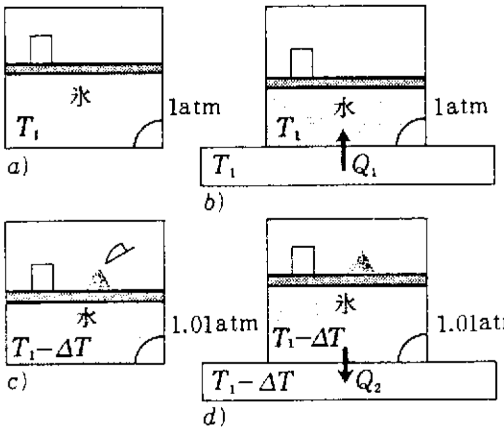

図1

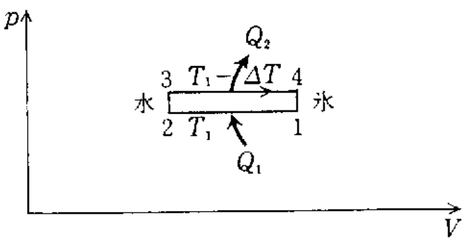

図2

より大きいので，錘をのせたピストンは少し下る（図1 b）．ρ は密度を表す．p-V 図上のグラフ（図2）では，この過程は線 1 → 2 に対応する．

2）容器をサーモスタットから切り離して断熱し，ゆっくりと圧力を上げて $p_1+\Delta p=1.01$ atm にする（そのためには，ピストンの上に静かに砂を注ぐ）（図1 c）．そのとき系の温度は，圧力1.01 atm のときの氷の融ける温度 $T_2=T_1-\Delta T$ に等しくなるまで下る．

3）容器を温度 T_2 のサーモスタットに接触させ，すべての水が再度氷になるまで熱をとり出す（図1 d）．p-V 図上のグラフでは，この過程は線 3 → 4 に対応する．

4）最後に，容器を断熱し，ゆっくりとピストンの上の砂を取り除くと，最初の状態に戻る．

それでは計算をしよう．このサイクルでした仕事 A は，p-V 図上のグラフから容易に求められる．それはグラフで囲まれた図形の面積に等しい：

$$A=\Delta p(V_i-V_w)=\Delta p(m/\rho_i-m/\rho_w)$$

熱源から得た熱量は次式で与えられる：

$$Q_1=\lambda m$$

カルノーの定理(1)により，次の関係式を得る：

$$\Delta p\left(\frac{m}{\rho_i}-\frac{m}{\rho_w}\right)/(\lambda m)=\frac{\Delta T}{T_1}$$

これを任意の温度 $T_1=T$ の場合に書き直すと，

$$\Delta T=\Delta p\frac{T}{\lambda}\left(\frac{1}{\rho_i}-\frac{1}{\rho_w}\right) \qquad (2)$$

この関係式は，クラペイロン-クラウジウスの式と呼ばれる．この式に数値を代入すると，$\Delta p=0.01$ atm のとき，$\Delta T=9.2\times10^{-5}$ K を得る．明らかに，この効果は非常に小さい．例えば，1 K の温度変化を起すには，約133 atm の圧力を加えねばならない．ここで，われわれのスケートに戻ろう．

人間がスケートをはいたときの圧力は，次のように計算できる：$p=mg/S\approx600$ N/2 cm^2$=30$ atm．したがって，スケートの下の融点変化は ≈ 0.3 K になる．極寒の日には，これはあまりにも小さな値である．こういう訳で，“素朴な”学生の方が正しかったのである：潤滑液は基本的に摩擦によってつくられる．それでは，スケートの役割は何なのか？　実はそれが必要なのである．“滑走の物理学”を詳しく研究しなくても，一つの事実は明らかである：面積の小さなスケートの表面に潤滑液をつくるには，靴底全体の潤滑液よりもずっと少量の氷を溶かせばよい．

氷の融点の著しい変化が起るような圧力は，実際にわれわれの周囲に存在するだろうか？　間違いなく存在する．一例を示そう．斜面をずり落ちる重い氷河が障害物を乗り越える場合がそれである．氷河が岩や石の塊に突き当ったところでは，非常に大きな圧力が生じ，氷は少し融ける．氷河は動くとき，岩を突き抜けて，それを通り過ぎてゆく．圧力が“除かれた”後では，水は再度氷にもどる．

これは確かに面白い．しかし，余りにも現実ばなれしている——とあなたは言うかもしれない——それがわれわれの得た結論のすべてですか？　もちろんそうではない．得られた結果を注意深く見てみよう．われわれは外圧が変化したときに，二つの相——液体（水）と固体（氷）——の平衡温度の変化を計算した．最も注目すべきことは，これらの相の代りに，互いに熱平衡にあるどんな相を持ってきてもよいことである．例えば，液体-蒸気（気体），金属-溶体（液体），固体-蒸気（気体）など．換言すれば，クラペイロン

-クラウジウスの式は，融解に対してだけでなく，物質が一つの相から他の相へ転移するどんな過程にでも（気化，溶融，昇華など）あてはまる．そのとき，方程式(2)には，これらの相における物質の密度と比相転移熱とを用いねばならない．

例として，水-水蒸気の転移を考察しよう．

よく知られているように，水と平衡にある水蒸気は，飽和していると言われる．飽和水蒸気の温度と圧力の間の関係は，空気の湿度の計算，露点の決定などに使われる．とりわけ飽和蒸気の温度（水-水蒸気の平衡温度）は，一定の外圧の下での水の沸点を決める．すなわち，1 atm の圧力において，沸点は100°C（373 K）である．また一方で，よく知られているように，飽和蒸気圧は温度が上ると上昇する．圧力とともに沸点が上昇するこの性質は，特に圧力鍋の動作原理として用いられている．この場合には，高い圧力と高い温度で材料が調理される．

氷の融解と水の蒸発の過程の間の違いは何だろうか？　一方は，圧力が上ると相平衡の温度が下るのに，他方は温度が上るのはなぜか？　理由はこうである．氷が熱を吸収して融けると系の体積は減少する（水の密度は氷の密度より大きい）．ところが，水が熱を吸収して蒸発すると，系の体積は増加する（飽和蒸気の密度は水の密度より小さい）．しかし，p-V 図におけるサイクルの曲線は，どちらの場合も時計まわりに進まねばならない——そうでないと，機関の 1 サイクルでする仕事は符号が逆になる．両方のグラフの道筋

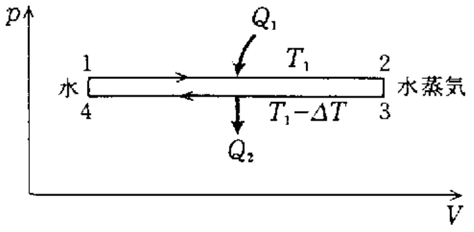

図 3

を比較すると（図 2 と 3），一方は高い圧力が低い温度に対応し，他方は逆になるのがわかる．さらに，水と水蒸気を含む容器は，カルノー・サイクルの図に描かれた順に動作させなければならないことを確かめることができるだろう．

最後に，圧力を 1 atm から1.01 atm に高めたときの沸点の変化を数値計算しよう．そのためには，式(2)の氷の融解熱 λ の代りに水の気化熱 r を，氷の密度 ρ_i の代りに飽和蒸気の密度 ρ_g を用いる：

$$\Delta T=\Delta p\frac{T}{r}\left(\frac{1}{\rho_g}-\frac{1}{\rho_w}\right)$$

飽和水蒸気の密度は $T=373$ K，$p=1$ atm のとき，メンデレーエフ・クラペイロンの公式（ボイル-シャルルの公式）から求められる：

$$\rho_w=pM/RT\approx0.58\ \mathrm{kg/m^3}$$

数値を代入すると，$\Delta p=0.01$ atm のとき，$\Delta T\approx$ 0.28 K を得る．

これからわかるように，この場合には効果はかなり大きい：蒸発温度を 1 K 高めるには，圧力を0.035 atm 高めればよい．これは通常の条件下でも完全に実現可能である．

2．気体は液体に転移する——物理学の歴史から——（1984，No. 11，pp. 25-27）

長い間，科学者に知られていた唯一の気体は大気であり，それはすべての物質の構成要素であると考えられていた．18世紀の後半になってはじめて，多くの化学者の努力により，他の気体の存在することが明らかとなり，空気自身も，本質と性質の違う数種の気体の混合物であることがわかった．しかし，“気体”という言葉は，まだ使われていなかった．その代り，われわれが今気体と呼んでいるものは，当時は“空気”と呼ばれていた．水素は“熱い空気”，酸素は“燃える空気”，窒素は“窒息させる空気”，アンモニアは“アルカリ性の空気”などであった．

しかし18世紀末には，化学者たち，とくにフランスの化学者 A.L. ラボォアジェは，新しい，自家製の気体の“経済”に通じていた．ラヴォアジェは，当時知られていた20の気体のすべてに名前をつけた．彼はまた，この種の物質全体の共通の名称として，“気体 *gas*”という言葉を提唱した．ラヴォアジェは，はじめて物質の集合状態という観念を導入した．

気体はどのように液体に転移するか？

気体の液体への転移について，ラヴォアジェは次のような考えを述べている："もしわれわれが地球をどこか非常に寒い場所，例えば木星や土星の大気の中に入れたとすると，……空気あるいは少くともその成分のどれかは見えなくなり，液体に転移してしまうだろう．このような転移は，われわれが未だまったく知らない新しい液体を得る可能性を与えてくれる"

これは秀れた化学者の推測，予言的な推測であった．しかし，他の可能性が見つかった．

冷却の代用——圧縮

1792年に，オランダの物理学者ヴァン・マルム（Van Marum）は，ボイル-マリオットの法則（ボイル-シャルルの法則，メンデレーエフ・クラペイロンの法則とも言う）がアンモニアに適用できることを証明しようとした（ボイルとマリオットは，空気の研究でこの法則を発見した！）．そのために，ヴァン・マルムは，円筒の中にアンモニアを入れて圧縮し，その圧力を測った．圧力は当然のことだが増加した．しかし意外なことに，約 7 atm（1 atm≒10^5 Pa（パスカル））の圧力で，その体積は減り続けているのに，気体の圧力は増加することを止めた．このとき，容器の中に液体アンモニアが生じた．

図1には，ヴァン・マルムの得た，気体の圧力の体積依存性を実線で示した．鎖線は，ボイル-マリオットの法則に対応する p の V にたいする依存性を示す；空気自身はそれに従う．空気とアンモニアの違いは，驚くべきものであった．比較的小さな圧力においても，アンモニアを入れた容器には液体が生じ，たしかに飽和蒸気がその上にあった．

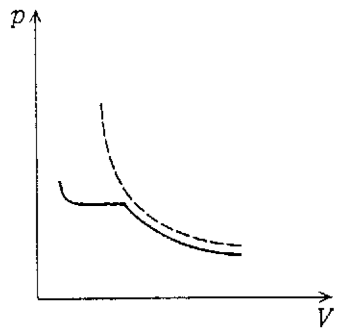

図1

したがって，飽和蒸気は閉じた容器内で液体を蒸発させる方法によって得られるだけでなく，閉じた容器内で気体を圧縮することによっても得られるのである．ヴァン・マルムの実験は，気体の液化のためには冷却は必ずしも必要でなく，圧力を上げて圧縮することによっても，液化が可能であることを示したように見える．

サイレンの発明者が液体を加熱した

1822年に，サイレンの発明者で，弦の振動の多くの研究論文の著者である，フランスの物理学者 *C.* ドゥラトゥール Cagniard de laTour は論文を発表し，液体（アルコール，エーテル，水）の加熱の実験について報告した．はじめ彼は，はんだ付けした鉄の容器（大砲の砲身からつくった）を用い，次に厚い壁をもったガラス管を用いた（鉄の容器の中では，何も見えない！）．彼は次のことに気づいた：温度が上ると容器の中の液面ははじめ少し下り（液体が蒸発する），それから上昇する（加熱により液体が膨張する）．ある温度で，液体とその上にある蒸気の間の境界は突然消える（図2）．このことから，ドゥラトゥールは次のように結論した：境界の消えた温度より高温では，物質は液体状態に存在できず，ただ気体状態だけが可能である．

ふたたび液体を得るには，物質を冷却することが必要である．ドゥラトゥールは，実際に多くの物質について，管を冷やしたとき液体-蒸気の境界が現れることを観察した．ただ，水に対しては——管が割れるまで加熱しても——境界の消失を見ることができなかった．

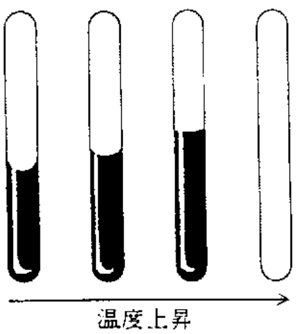

図2　温度上昇

ファラデーが問題を引き継いだ

ドゥラトゥールの研究が，気体の液化のためには圧縮だけでなく冷却も必要である，ことを示しているのを理解した少数の人々の中に，イギリスの物理学者 *M.* ファラデーがいた．すでに1823年に，彼は塩素を液体に転移させることに成功した．20年たって，1844年に彼はふたたび気体の液

化の研究に戻った．冷却と圧力の上昇とをつかって，ファラデーは硫化水素 H_2S，2 酸化炭素 CO_2，無水硫酸 SO_3 の液化に成功した．酸素，窒素，水素のようないくつかの気体は，頑強に液化されずに残っていたのも事実である．何人かの研究者は，気体の液化には，十分に高い，ある圧力が必要だと考えて，これらの気体にますます高い圧力をかけた．しかし，当時としては途方もないと考えられた圧力である3000 atm でさえも，空しく失敗に終った．それらの気体は液化できないという“評価”がしっかりと定着し，それらは“安定”な気体と呼ばれるようになった．

何が何でも冷却

しかし科学者たちは，どんな物質にもある温度以上では気体状態だけしか存在しないような温度がある，という考えに，しだいに傾いていった．ファラデーもそう考える一人だった．*D.I.* メンデレーエフは，1860年にそのような考えに到達し，その温度を沸騰の絶対温度と呼んだ．

この問題の最終的な解明は，イギリスの物理学者 *T.* エンドリュス *Thomas Endrus* によってなされた．1869年に，彼は多年にわたる自分の実験結果を公表した．ヴァン・マルムと同様に，エンドリュスは体積を小さくし，圧力を大きくしたときの気体のふるまいを研究した．しかし，ヴァン・マルムが実験を室温でしか行わなかったのに対して，エンドリュスは種々の異なる温度で実験した．

図 3 には，エンドリュスの得た曲線を実線で示した．彼はまた，この曲線の水平な部分に対応する圧力での液体のふるまいを研究した．温度が上ると，その圧力はしだいに高くなり，水平部分の幅は狭くなる．そしてある温度で，曲線の水平部分は完全に消滅する．その温度を図 3 では T_c と記した．このとき，液体と蒸気の間の境界も——ドゥラトゥールも気がついたように——消滅した．

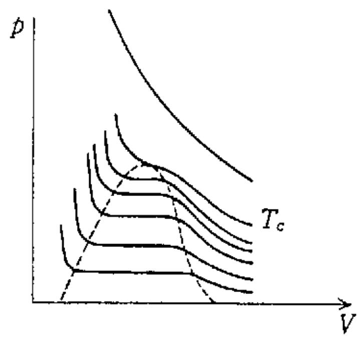

図 3

エンドリュスが臨界温度と呼んだこの温度 T_c より高温では，物質は液体ではあり得ない．液体とその上の飽和蒸気とは，図 3 で鎖線で囲んだ圧力と体積の領域においてだけ存在する．もし，気体の温度が T_c より高いと，その気体を液化するには温度を下げるよう冷却するしかない．

エンドリュスの研究がなされてからは，“安定な”気体は全然安定ではないことが明らかになった．単にその臨界温度が室温よりずっと低いだけだった．この時から，“安定な”気体を液化する競争は，低温をつくる競走に変った．40年のうちに，例外なくすべての気体が液化された．1877年には窒素（T_c＝126.3 K）と酸素（T_c＝154.8 K）が液化された．1898年には液体水素（T_c＝33.2 K）が得られた．さらに10年たって1908年に最後の気体——ヘリウム（T_c＝5.2 K）が液体に転移した．これによって，物理科学の重要な分野——低温物理学の発展の礎石が置かれた．

こういう訳で，ふつうわれわれが気体として知っている物質にとっては，室温はその臨界温度より高温なのである．それでその物質は気体状態にある．逆に，われわれが液体と思うことに慣れている物質は，室温がその臨界温度より低いのである．例えば，水は臨界温度が647.3 K（374.3°C）である．それゆえ，地上では水は液体である．金星では温度が高い（金星の表面温度は約480°C）ので，そこに H_2O という組成を持つ分子からなる物質が存在したとしても，地上での川や湖のようなものは存在しえない．

前回（Basic 数学，’92， 6 月号）の練習問題の答．
1）点Bの体積＝$2V_0$，点Cの圧力＝$2P_0/3$，点Dの圧力＝$P_0/3$．2）$T_4-T_2=117$，3）$T=B^{2/3}D^{1/3}/\upsilon R$，4）始めの温度を T_0 とすると $\Delta V=10\ V/T_0$，
5）$(3/2+1/(n+1))R$．

（訳　こじま　ひでお）