

小島 英夫 (静岡大学) 訳

Japanese translation rights arranged with VAAP through
Japan Soviet Copyright Center, Tokyo.

熱容量—この単純な物理量

V. S. エデリマン (1987, No. 12)
(物理-数理科学博士)

この記事の表題を見た多くの読者は、肩をすくめて言うだろうと思う：熱容量に何か面白いことがあるのか？ 確かに熱容量は、この、あるいはあの物体を、加熱するのに必要な熱量を計算するために必要とされる量である。それは工業的には確かに重要であるから、種々の物質の比熱を測るのに人々は多くの時間を費やした。その測定は、原理的にそれほど複雑ではない——学校の実験でさえ、熱量計についての課題を含んでいる位である。その上、便覧や表がつけられており、誰でもそれを利用できるが、それ以上は何も熱容量について考えようとはしない。要するに、それは簡単で、興味のないものに見える。しかし、もし権威のある科学雑誌をめくって見たとすると、いつでも熱容量についての論文が見つかるだろう。そこには、新しい合成物質の熱容量についてだけでなく、ありふれた物質の極限条件下での熱容量が研究されていることも多い。レーザー、高エネルギー物理学、マイクロエレクトロニクス、熱核融合などの時代に、どんな秘密があって物理学者の、そのような日常的と思える問題にたいする関心が消えないのだろうか。

問題はこういうことである：熱容量は物質の構造とそれを構成する粒子の運動とに密接に関係しており、最も現代的な方法が役に立たないときに、正に熱容量の測定が、物質の性質に関して、少なくとも何らかの情報を得ることを可能にすることがある。

そのような関連をはっきりと納得するには、特殊な例を考える必要はない。図1を見ていただきたい：通常の水の比熱(1 gあたりの熱容量)は

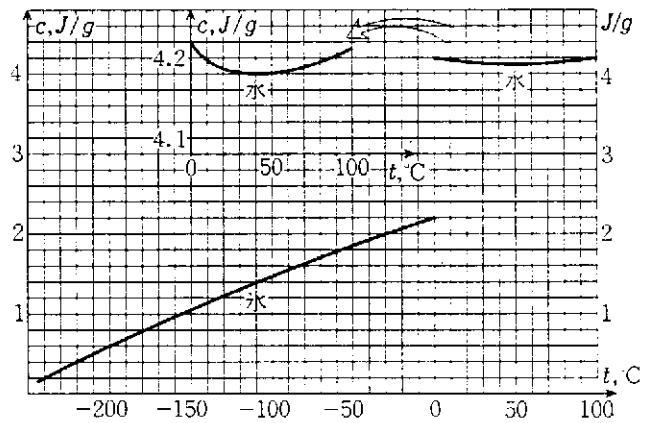


図1

温度を変えたとき、このように変化する。まず目につくのは、あきらかに0°Cにおける、すなわち水の一つの集合状態から他の状態への転移温度におけるジャンプである。しかし、それがすべてではない。固体相においても液体相においても、熱容量は複雑な温度依存性を示す。そして、これが長い間熱容量の基準として使われてきた、水についてなのである。

現代の科学は、水のこのような性質を説明することができるが、われわれがここでそれを取り上げるのは適当でない。それよりも、最も簡単な、理想気体として知られる物質から始めることにしよう。

理想気体 厳密に言うと、この表題は完全に正確という訳ではない。なぜかという、これからの話は実際に存在する気体に関するもので、それは一つの意味でだけ理想的である：その気体は室温において、高い精度で法則

$$pV = NkT$$

が成り立ち、気体分子の並進運動のエネルギーが

$$E_i = \frac{3}{2}kT$$

表1 室温、一定体積における気体の比熱

気体	He	Ar	Xe	H ₂	N ₂	O ₂	CO ₂	NH ₃	CH ₄
$c_v, \text{J/g}\cdot\text{K}$	3.15	0.31	0.096	10.26	0.74	0.66	0.65	1.62	1.68

いくつかの気体に対して、一定体積の場合に測定された比熱(1gの物質の熱容量) c_v を、データブックから書き出してみよう(表1)。一見したところ、これらの数値から何らかの法則性を読みとることは難しい。しかし、慌ててはいけない。これらの量を少し違う形にしてみよう。問題は、各々の気体の1グラム(g)は異なる数の分子を含んでいる、ということである。エネルギー E_i に対して導びかれた式は、1個の分子に対する量と比較すべきであることを示している。表の数値を換算することは容易である。任意の物質の1モル(mol)は、回数—— 6.02×10^{23} (アヴォガドロ

表2

気体	He	Ar	Xe	H ₂	N ₂	O ₂	CO ₂	NH ₃	CH ₄
$c_v, \text{J/g}\cdot\text{K}$	3.15	0.31	0.096	10.26	0.74	0.66	0.65	1.62	1.68
$c'_{\text{mol}} = c_{\text{mol}}/k$	1.50	1.50	1.50	2.45	2.49	2.53	3.42	3.30	3.23

表1に c_v を示した気体について、 c'_{mol} の値を計算し、得られた結果を考察しよう(表2)。一見してすぐに、すべての1原子気体にたいして c'_{mol} が同じであることがわかる。言い換えると、すべての1原子気体の分子熱容量は同じで、正確に $1.5k$ 、すなわち $(3/2)k$ に等しい。ところで、これはすでにおなじみの数である：つまり、係数 $(3/2)$ は上に引用した公式に現れており、その公式は理想気体の分子の並進運動の平均エネルギーを表している。他方で、熱容量は $c = \Delta E / \Delta T$ であるから、 $(3/2)k \Delta T \div \Delta T = (3/2)k = c_{\text{mol}}$ を得る。

得られた結果は、注目に値する：ヘリウムHe、ネオンNe、アルゴンArに対しては、与えられたすべての熱が、残りなく原子の並進運動のエネルギーに変換される。理論的には、原子は回転することもできると考えられるが、その運動には、導入された熱はもう残されておらず、回転には何らの熱容量も関係していない。この結論は、一般的には、表1と2に示した結果の得られた温度範囲に対してだけ正しい。非常な高温(数千度

で与えられる(ここで、 p, V, T はいつものように気体の圧力、体積および絶対温度であり、 N は体積 V の中に“閉じ込められた”気体の分子数、 $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{J/K}$ はボルツマン定数である)。

数 N_A と呼ばれる)個の分子を含むことを思い出そう。1モルの物質の熱容量 c_{mol} ——モル熱——は容易に計算できる： $c_{\text{mol}} = c_v \mu$ 、ここで μ はその物質のモル質量である。したがって、1個の分子に対する熱容量 c_{mol} は次のようになる：

$$c_{\text{mol}} = c_v \mu / N_A$$

この量は、当然非常に小さく、われわれにとって

$$c'_{\text{mol}} = c_{\text{mol}} / k$$

の値を比較する方が都合がよい(c'_{mol} は無次元の量で単なる数であることが容易に確かめられる)。

の)では、物事はそう単純ではなく、実験と理論の両方から、回転運動が励起されることがわかる。しかしここでは話をこれ以上複雑にすることは止めよう。それを考えなくても、2個あるいはそれ以上の数の原子からなる分子の気体の熱容量を見ただけで、いくつかの問題が起る。それらの熱容量には $(3/2)k$ 以上の余分がある。2原子分子——水素H₂、酸素O₂、窒素N₂に対しては、1原子あたりに分配される過剰熱容量はほぼ正確に $(1/2)k$ である：CO₂に対しては $\sim 0.65k$ に等しく、CH₄においては、わずかに $\sim 0.34k$ である。そういう訳で、問題の過剰熱容量は、粒子数に単純には依存しないように見える。

この問題を違う面から取扱おう。——分子にはどのような種類の運動の型が可能であろうか。2原子分子は、図2aに示すように、ばねで結ばれた2個の原子で表される。分子の並進運動は、3本の互いに直交した軸X、Y、Zに沿った分子の質量中心の運動として記述できる(図2aを見よ)。分子は、原子をつなぐばねに垂直な2本の軸

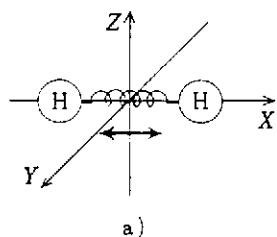


図 2a

YとZのまわりに回転できる。ばねに平行な軸Xのまわりの分子の回転は、恐らく除外しなければならない——これは事実上、各原子の自転と同じであり、すぐ上で1原子気体の場合に見たように、熱はそれに分配されない。最後に、各原子は軸Xに沿って相互に振動運動できる。

そういう訳で、2原子分子に対して可能な運動の型——それを“自由度”と呼ぶ——は、3本の座標軸に関する並進運動を加えて、全部で6であ

この方法をつかって、種々の気体分子の可能な運動の数を算え、並進運動に属する3個の自由度を考慮して、表に二つの行を追加した(表3)。ここで多原子分子CO₂、NH₃、CH₄に着目しよ

う。これらの分子は、いずれも3本の軸のまわりに回転できるが、各分子の、可能な振動の型の数は違っている：CO₂は3、NH₃は6、CH₄は9である。ところが、これらの気体の分子熱容量はほとんど等しい！これは、次のように考えるとつじつまが合う：この熱運動の場合には、分子に与えられるエネルギーが並進運動と回転運動だけに費やされ、分子の振動は励起されない。言いかえると、振動は熱容量に寄与しない。ところで、2原子分子の場合にも、振動を考慮せずに、並進と回転に関係したものだけが熱容量に寄与すると考えるのがもっともらしい。表3から分かるように、2原子分子に対しては、室温における回転の寄与は、各回転ごとに正確に(1/2)kに等しい。多原子分子にも同じ規則を適用すると、その全熱容量は3kに等しいはずである。実験結果はそれより少し大きい。ここではその差を気にしないことにしよう。

興味ある結論に達した：全体としての分子の、可能な運動の型の各々には——座標軸に沿っての移動であれ、3本の軸のうち1本のまわりの回

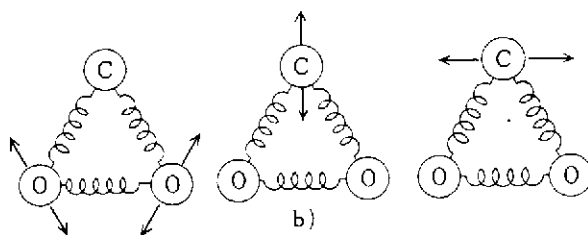


図 2b

る。同様に考えて、3原子分子では、運動の型は全部で9で、3本の軸のまわりの回転と型の違う3種の振動が存在する(図2b)。分子がn個の原子からなり、n>3のときには、同様な図を描くことはもはや不可能だが、自由度の数を算える簡単な規則がある：並進運動(自由度3)と互いに直交する3本の軸のまわりの3個の回転(自由度3)を含めて、全体の自由度の数は分子を構成する全原子の座標の数、すなわち3nに等しい。

表 3

気体	He	Ar	Xe	H ₂	N ₂	O ₂	CO ₂	NH ₃	CH ₄
$c_v, \text{J/g}\cdot\text{K}$	3.15	0.31	0.096	10.26	0.74	0.66	0.65	1.62	1.68
$c'_{\text{mol}} = c_{\text{mol}}/k$	1.50	1.50	1.50	2.45	2.49	2.53	3.42	3.30	3.23
分子回転の数	0	0	0	2	2	2	3	3	3
可能な振動の数	0	0	0	1	1	1	3	6	9

転であれ——同じ熱容量(1/2)kが対応する。物理学のこの結論は、“等分配の法則”と呼ばれる。

振動——法則からのずれ？ しかし、もしそれが法則であるならば、なぜそれは普遍的でないのか。なぜ振動は例外なのか？確かに、多原子分子の“余剰”熱容量を、振動に関連したものと考えすることは可能であるが、振動からのその寄与は、CO₂に対して(各振動毎に0.15k)とCH₄に対して(各振動毎に0.025k)とではかなり違い、等分配の法則は成り立たない。

さらに、巨大な“超分子”——固体の一片を考えると、状況は一層ややこしくなる。固体中では、それを構成するすべての分子は、結晶格子の格子点に位置しており、並進したり、回転したりはできない。唯一の可能な運動の型は、対象とする固体の全体としての運動を除外すれば、平衡位置を中心とする原子の振動である。それゆえ、固体のすべての熱容量は振動の励起に関係している。そして、固体の比熱は決して小さくない。さらに、原子から構成される結晶の通常の下で

のモル比熱は、ほとんど一定で、 $25 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ に近い値をもつ。この規則性はデューロン・プティの法則として知られている。例えば、アルミニウム Al の熱容量は $24.4 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ 、銀 Ag は、 25.2 、銅 Cu は 24.6 、金 Au は 26.5 、鉛 Pb は 26.6 (いずれも $\text{J/mol}\cdot\text{K}$) である。次の計算は容易にできる：固体中の各原子あたりの、平均熱容量は $3k$ になる。すなわち、各振動に(その数は1モルの物質に対して $3N_A$ に等しいことに注意すると) $(1/2)k$ ではなく、その2倍の大きさの値が対応する！ところが、 CH_4 分子中の各振動が熱容量に $1k$ の寄与をすると考えると、実験値との間に大きな差が生じてしまうことがわかる。

問題のありかを理解するために、実験の結果を考察しなければならない。

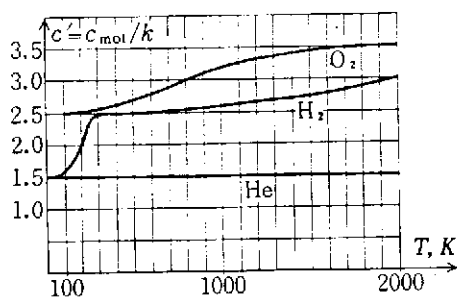


図3

まず第一に、気体の熱容量が温度に依存するかどうか、もし依存するとしたらどのようにか、を知るのがよいだろう。3種の気体、ヘリウム He、水素 H_2 、および酸素 O_2 に対するその依存性を図3に示した。まず、すぐに分かることは、1原子気体(He)では、 4.2K (Heの液化温度)の近くから数千Kまで熱容量は変化しない。しかし、水素の熱容量のふるまいはまったく違う。低温では、それはヘリウムと同様に正確に $1.5k$ に等しく、この温度領域では水素は1原子気体と同様にふるまう。 $T \cong 70\text{K}$ で熱容量は増加しはじめ、 $T \cong 250\text{K}$ で新しい、ほとんど一定の値 $c_{\text{mol}} = 2.5k$ に達する。しかし、 1000K の近くで新たに上昇をはじめ、 2000K で水素の熱容量は $3k$ より大きくなる。さらに温度が上ると熱容量は増加しつづけるが、気体が強く熱せられたときに非常に多くの現象が起る領域には未だ達しない。

同じ温度領域で、酸素に何が起るかを見よう。この場合には、酸素は 100K よりすこし低い温度で気体でなくなってしまうので、気体状態の熱容量は測定できない。もし気体状態が続いたとすると、低温における気相の酸素の熱容量もまた $1.5k$ に等しいだろう：しかし、曲線は $2.5k$ のレ

ベルから始まり、 2000K まで熱容量は増加し続け、その値は $3.5k$ に達する。

上に示した実験データをつかって、どんな結論が導けるだろうか？

1. 気体分子の並進運動はつねに存在し、それに関連した熱容量は温度に依存しない。
2. 回転と振動運動は、低温では消失する——それらは“死んでしまう”(凍結される)と言われる。気体によっては、通常の室温で回転はすでに存在するのに、振動は未だ凍結されている温度領域にあることがある(例えば、水素分子では回転は 100K 以下の温度で“死んでしまう”)。そして最後に、
3. 酸素分子の場合には、1種類の振動しか存在しないのに、それが“解凍された”ときの熱容量は $(1/2)k$ ではなく、 $1k$ だけ増加する。つまり、各々の“解凍された振動”に附随した熱容量は $1k$ に等しい。

ところで、われわれはすでにこの値に出会っている。——つまり、この熱容量は固体における各々の振動に当てはまる！この結果は、どのように理解したらよいのだろうか？

量子化が救いとなる 実は、すべては量子化の問題だったのである。それを示すために、よく知られた、最初の、最も古い量子現象の一つである、金属からの電子放射との類推を用いよう。光電効果——光を照射した金属からの電子の放出——は、光子のエネルギー $h\nu$ が金属から電子をとり出す仕事(仕事関数)より大きいときにだけ起る。他方、もう一つの現象——熱電子放出——が存在し、これはテレビのブラウン管などで電子線を創り出すための技術に広く用いられている。このときは、金属が加熱されて熱運動のエネルギー ($\sim kT$) が仕事関数と同程度になったとき、電子は金属から離れ出る。次のように言うことができる：低温で“凍結されていた”電子放射は、加熱によって“解凍される”。別の言い方をすれば、運動の“凍結”は、それを励起するのにある一定のエネルギー—量子を与えなければならないときに起る。そしてこれは電子放出の場合に限らず、つねに正しい。

これから、次の結論が得られる：振動と回転が“凍結されている”ということは、その運動が量

子化されていることを意味する！ このような結論は、話が回転に関するものであるときには、特に予想外のことに思われる——分子が勝手に、任意の小さな速度で回転することはできない、ということを理解することは難しい。しかし、量子力学では、それは疑問の余地のない事実であり、分子は低温ではまったく回転しないが、その運動エネルギーをボルツマン定数 k で割った値がおおよそ $10^1 \sim 10^2 \text{K}$ （正確な数値は、各物質の分子の物理的性質に依存する）に等しくなったときに、急に回転しはじめる。ところで、莫大な数の分子を含む気体が問題のときには、その中にいつでも回転しない分子が一定量存在する——低温ではその量は圧倒的に多い。回転する分子も存在し、その数は気体の温度が上るにつれて次第に多くなる。こうして、純粋に量子的な現象が、理想気体の熱容量というような、極めて古典的な量に影響を与えるのである。

回転についてと同じことが、振動についても言える。そして、室温における固体と気体の熱容量への振動の寄与の違いは、原

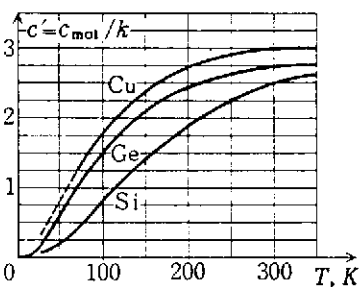


図4

理的なものではなく、物質の特性の数量的な違いであることがわかった。水素あるいは酸素分子に対しては、振動の量子は温度尺度で測って数千Kに等しいが、それは固体においてはわずかに数百Kである。実際、固体の熱容量は低温で急激に変化する（図4）。またこの数値の違いは、固体が1000Kの程度の温度で溶融するのに、酸素分子や水素分子は 10^4K になって目立った量の解離を生ずることと密接に関係している。しかし、二つの過程のメカニズムは同じなことから、結合が“切れる”ほどの振動振幅を生ずるのは熱的励起であり、振動の始まる温度が低ければ低いほど、結合の“切れる”温度も低くなる。

このようにして、熱容量の解析から熱運動の素晴らしい描像が得られた。しかし、完全な調和のためには、一つの性質が不完全である：並進と回転の自由度に関連した熱容量 $(1/2)k$ と振動の自由度に関連した $1k$ とを、一つの考えで説明しなけ

ればならない。実はここに、見事な回答が用意されていたのである。1/2が現れるのは、エネルギーが運動エネルギーだけで特徴づけられる場合であることに注目しよう。そして振動には、それに加えてポテンシャル・エネルギーがあり、もし振動の全エネルギーが kT （すなわち熱容量が $1k$ ）であるということは、系のエネルギーが、運動エネルギーがゼロでポテンシャル・エネルギーが最大値 kT の状態から、ポテンシャル・エネルギーがゼロで運動エネルギーが最大値 kT の状態へと、周期的に転移することを意味する。しかし、時間的に平均すると、運動エネルギーとポテンシャル・エネルギーの平均値は等しく、両方も明らかに $(1/2)kT$ に等しい——こうして、われわれは $(1/2)$ に戻ってきたのである。

これらの考察により、次の最終結論に達する：与えられた温度 T において励起される運動の型は、その運動のエネルギー量子が kT と同程度か、それより小さいものである。その際に、各自由度に対応する運動エネルギーとポテンシャル・エネルギー（もしあれば！）は、同じ大きさで、 $kT/2$ に等しい。この結論は多くの実験と一致し、量子力学にもとづいた厳密な理論によって支持されている。

明らかに、ここで考察した例は、可能なものの中で最も簡単なものである。もう少し複雑な場合を考えてみよう：自由度を数えるときに、われわれは原子をすべて同じ粒子と考えたが、実際は必ずしもそうではない。また各原子には、原子核にたいする殻内電子の運動という内部自由度がある。しかし、その“解凍”には $10^4 \sim 10^6 \text{K}$ のエネルギーが必要である。プラズマ物理学は、電子の運動が“解凍”された気体を研究する学問である。更に遠くへ行くことができる——原子核も個々の素粒子から構成されており、それらの素粒子自身も完全には要素的でない（複合粒子と考えられる）。しかし、それらの熱運動を励起するためには、さらに 10^6 から 10^9K のエネルギーが必要であり、さらに大きなエネルギーは、恒星、星雲から宇宙全体の歴史へと導く細道につながる。しかし、その細道の最初の道標は——固有の法則性を持つ理想気体なのである。

（訳 こじま ひでお）