3　熱力学の基礎法則

熱力学の基礎は第一法則と第二法則である．第一法則は，(i) 熱がエネルギーの一種であること（熱の一般性），(ii)「内部エネルギー」というポテンシャルが存在すること，の二点を主張する．言い換えれば，第一法則は，熱も含めた一般的なエネルギー保存則である．一方，熱の特殊性を扱うのが熱力学第二法則で，(i) エネルギーとしての熱は，仕事より利用価値が低い」こと，(ii)「エントロピー」という新たなポテンシャルが存在すること，を明らかにした．

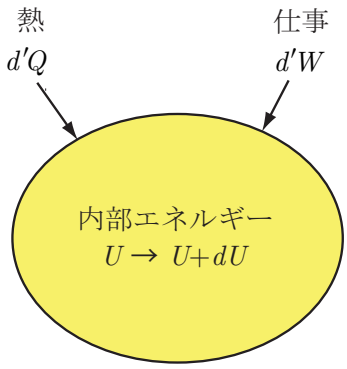
3.1　熱力学第一法則

熱力学第一法則は，数式で次のように表現できる．

熱力学第一法則

$$d'Q + d'W = dU \tag{3.1}$$

ここで，$d'Q$ と $d'W$ は，右図のように，注目する系に外部から加えられる微小**熱量**と微小**仕事**であり，ともに非状態量である．しかし，それらの和 dU は，始点と終点における状態変数 (＝独立変数) の値のみで大きさが決まり，変化の経路によらない．つまり，U は状態量 (＝ポテンシャル) で，**内部エネルギー**と呼ばれている．



熱力学の慣例に従い，状態量と非状態量の微小変化を，それぞれ d と d' で表して区別することにする．ダッシュをつけた変化においては，それを引き起こす状態変数の変化について，始点と終点だけでなく，変化の経路も指定する必要がある．また，外部から系に加えられた仕事を $d'W$ と表したので，$-d'W$ は系が外部へした仕事を表すことになる．

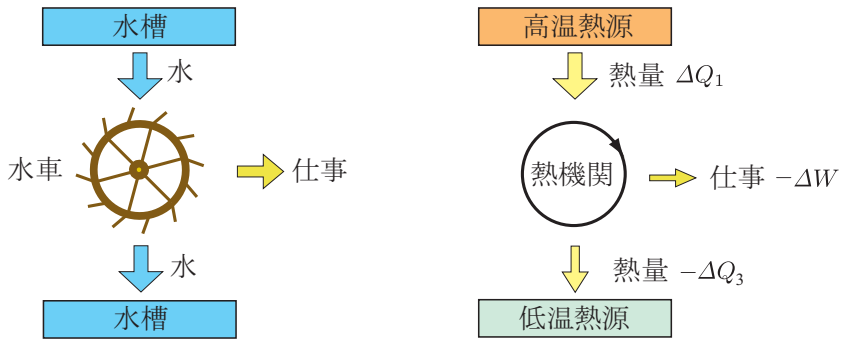
第一法則より，

第一種永久機関は実現不可能である（エネルギーは作り出せない）

ことも結論づけられる．

第一法則は，1850 年にクラウジウスによって確立された．その歴史的意義を理解するには，熱を用いて仕事を取り出す「熱機関」を，水の位置エネルギーで駆動される水車と比較する考察が役立つ．水車では，水を高い所から低い所へ流し，水の位置エネルギーを水車の運動エネルギーに変換して製粉などの仕事を行う（下図 (a) 参照）．一方，蒸気機関などの熱機関では，水のかわりに熱を高温熱源から低温熱源に流し，循環過程を駆動して仕事を取り出す（下図 (b) 参照）．水車では，流れ落ちる際の水量は不変である．19 世紀前半までは，熱はこの水と同じように考えられていた．すなわち，「熱は温度の高い所から低い所に流れ，その総量は保存する」とする「熱素説」が有力であった．第一法則は，この考え方を明確に否定した．実際，熱機関を構成する循環過程に対して (3.1) 式を線積分すると，dU が完全微分であることから，

$$\oint d'Q + \oint d'W = \underbrace{\oint dU}_{=0}$$



(a) 水車　　(b) 熱機関

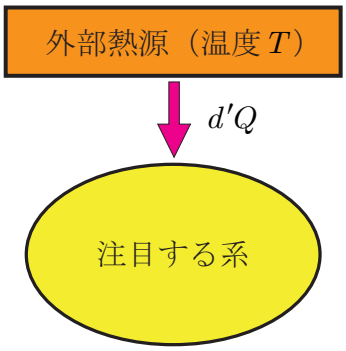
が得られ，循環過程で受け取った熱量と外への仕事の間に，等式

$$\oint d'Q = -\oint d'W \tag{3.2}$$

が成り立つことがわかる．これによると，一循環過程の間に熱機関に流れ落ちる熱量 ΔQ_1 は，外部への仕事 $-\Delta W$ と熱機関から流れ出す熱量 $-\Delta Q_2$ に分岐し，熱から仕事への変換が起こるが，それらの間に等式 $\Delta Q_1 = -\Delta W - \Delta Q_2$ が成立し，エネルギーの総量は保存されるのである．ちなみにこの考察では，熱機関に入る仕事や熱量を無符号に選んでいることに注意されたい．

3.2　熱力学第二法則

熱力学第二法則は，数式で次のように表現できる．



熱力学第二法則（クラウジウス不等式）

$$d'Q \leq TdS \tag{3.3}$$

すなわち，注目する系に加えることのできる熱量には上限値があり，その値は，ある完全微分 dS と外部熱源の絶対温度 T の積に等しい．等号が成立するのは，「可逆過程」，すなわち熱平衡状態の空間を結ぶ「準静的過程」においてである．新たな状態量 S は，クラウジウスにより**エントロピー**と名付けられた（1865 年）．

第一法則 (3.1) は，完全微分としての内部エネルギーの増分 dU を，仕事 $d'W$ と熱量 $d'Q$ の和として表す．すなわち，仕事も熱も「エネルギー」の一種である．しかし，その一方の担い手である熱量 $d'Q$ には，その源となる外部熱源の絶対温度 T に依存した不等式 (3.3) の制限がつくのである．つまり，この第二法則は，エネルギーとしての熱の特殊性を表現し，同時に，その使える上限値から，エントロピーという新たな状態量が存在することを指摘している．

第一法則と第二法則より，次のことも結論づけられる．

ケルビンの原理

「一様な温度を持つ一つの熱源から熱を取り出し，これを仕事に変換するだけで，他には何の変化も残らないようにする（第二種永久機関を作る）」ことは不可能である．

証明　(3.3) 式を，一定の温度 T を持つ単一の外部熱源を用いて駆動する任意の循環過程に適用すると，

$$\oint d'Q \leq \oint TdS = T\oint dS = 0$$

が得られる．第一の等号は T が一定であることに，また，第二の等式は dS が完全微分であることに由来する．この式と (3.2) 式より，単一の外部熱源を用いる熱機関が外部にする仕事 $-\Delta W$ が，不等式

$$-\Delta W \equiv -\oint d'W = \oint d'Q \leq 0$$

を満たすことがわかる．ここで $-\Delta W$ が負の値をとることは，上の主張に等価である．　■

このように，(3.3) 式を認めると，単一の熱源を用いた熱機関は不可能であることが結論づけられる．歴史的には，トムソンの原理（1851 年）や後述する「クラウジウスの原理」（1850 年）が，最初に第二法則として提唱された．かつて，海から取り込んだ熱のみ（燃料なし）で大洋を航行する船の実現が夢想されたが，トムソンの原理は，それが不可能であることを自然界の基本法則として採用しようというのである．そして，その後約 15 年の歳月を経て，第二法則は簡潔な数式表現 (3.3) へと昇華した．三つの表現は等価であるが，その証明については後述する．実際の計算には専ら数式表現 (3.3) が用いられる．