

## 熱力学の基本法則の概略抜粋

熱力学の法則は、私たちが普段の生活で経験している「温かさの異なる2物体を接触させると、必ず一方向に変化が生じ、最終的には2物体とも一樣な温かさの状態に至る」ことに基づく。さらには、全体としてはどのようにしても元に戻すことができない不可逆過程が存在することを認める。その上で、実験により確認された熱の仕事等量や内部エネルギーを加えたエネルギー保存則の下、論理的に整理することで、熱力学第0法則からエントロピー増大則を含む第2法則までが得られ、その意味・必要性が理解される。また、「最終的に平衡に達する」ことは、熱力学不等式により保証される。

(参考) <https://home.hiroshima-u.ac.jp/atoda/Figs/heat3.gif>

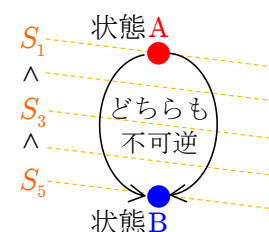
**熱力学第0法則** 物体間の熱平衡は温度により表される。

**熱力学第1法則** 内部エネルギー変化＝加熱＋仕事、としてエネルギー保存則が満たされる。

**熱力学第2法則** ある種の巨視的な変化は不可逆である。

**第0－2法則**により、平衡状態について熱力学温度目盛とエントロピーを定義することができ、不可逆過程に関する第2法則の一つの表現となる**エントロピー増大の原理**が導かれる。

不可逆過程とは、温度差のある物体間の伝熱、摩擦による発熱、物質の拡散などを指す。不可逆過程で生じた全体の変化はどのようにしても完全には元に戻せないこと、即ち全系の2状態間変化の不可逆性が経路に依らないことを前提とすることで、不可逆変化の向きを決める指標を(右図の等高線のように)全系の各状態に付すことができ、エントロピー $S$ がその役割を果たす状態量となる。(伝熱や物質拡散を含めた不可逆過程に関与する全てが内包されるような)断熱系では、不可逆性の指標となるエントロピー変化が可逆過程では $\Delta S = 0$ 、不可逆過程では $\Delta S > 0$ となる。



具体的な理解の筋道としては、先ず、2つの熱源を用いる可逆熱機関に関するカルノーの定理により熱力学温度が定義される。次に、多数の熱源を用いる可逆熱機関に関するクラウジウスの定理により状態量となるエントロピーが定義される。最後に、不可逆熱機関に関するクラウジウスの定理から不可逆過程における**エントロピー増大の原理**が導かれる。

全系の各状態にエントロピーの値が付されているので、他の指標でエントロピー増大則に反する結論が出ることは起こり得ない。プランクによる表現として以下のように表される。

「自然界における全ての(物理的・化学的)不可逆変化はエントロピー増大則に従う。」

不可逆性の指標となる示量変数がエントロピーのみに限られることにより、変化の方向性に関与するエネルギー移動の様式も伝熱のみとなる。

**熱力学不等式** 安定で一樣な平衡状態の存在、この平衡状態へと向かう自発的な変化を保証する条件式。

**熱力学第3法則** 絶対零度は到達不可能な特別な状態であり、エントロピーの基点となる。量子力学により根拠づけられる。

## 熱平衡と温度

本資料全体で前提とする日常経験:「温かさの異なる2物体を接触させると、必ず一方向に変化が生じ、最終的には2物体とも一様な温かさの状態に至る。」

温かさ, 冷たさとは, 皮膚および粘膜での伝熱に対する我々の直接的な感覚(温覚, 冷覚)である。

### 熱平衡

温度が関与する巨視的な現象を扱う熱力学で基本となるのが、「熱平衡状態」と呼ばれる安定状態である。

熱平衡状態とは,

熱接触している2つの物体間に温冷に関する巨視的变化が起こらなくなった状態。

熱接触とは,

温冷に関する巨視的变化を引き起こす伝熱(加熱や冷却)が可能となる接触。

### 熱力学第0法則

「熱接触している2つの物体 A と C が熱平衡にあり, 同じく B と C が熱平衡にあるとき, A と B も熱平衡にある。」

### 状態量

個々の熱平衡状態で, ある一つの決まった値をもつ物理量のことを「状態量」と呼ぶ。

例えば, 圧力 $p$ , 体積 $V$ , 温度 $T$ , エントロピー $S$ などは状態量である。

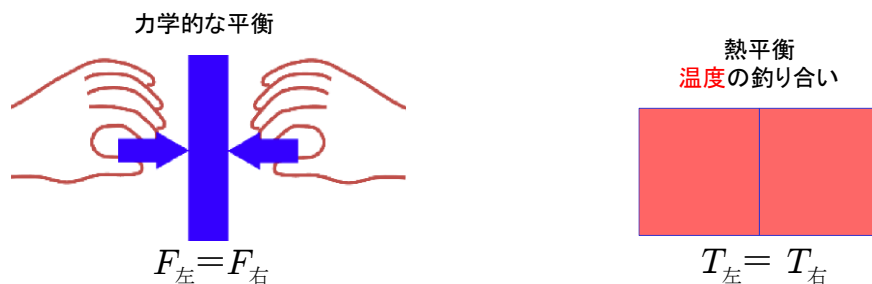
熱力学では, 状態量について, 状態変化前後の関係を対象とする。

## 温度

熱接触して平衡にある物体同士で釣り合い, 等しい値となる物理量として定義される。

力学的な平衡は力(圧力)という物理量の釣り合いとして表される。同様に考えると, 熱接触している2物体が熱平衡にあるとき, 熱的な釣り合いを表す何らかの物理量を共有しているであろう。

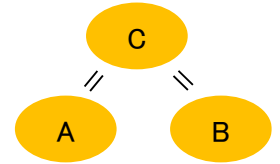
熱力学第0法則により, そのような物理量として温度が定義される。(次項 参照)



温度の高低: 熱接触により生じる一方向の変化で, 冷えていく側が高温, 温かくなる側が低温, と定める。

## 熱力学第0法則による温度の定義

熱力学第0法則 「熱接触している2つの物体 A と C が熱平衡にあり、同じく B と C が熱平衡にあるとき、A と B も熱平衡にある。」  
 により、温度が以下のように定義される。



熱平衡状態が、物体AとBでは状態量の組  $X_1 \cdots X_n$  で指定され、  
 物体Cでは気体のように  $p$  と  $V$  の組で指定されるとする。

- AとCが熱平衡状態にあるとき、Aは  $X_{A1} \cdots X_{An}$  で指定される状態にあり、  
 Cは  $p_C, V_C$  で指定される状態にある。

このとき、物体Aの状態と特定された状態にある物体Cの  $V_C$  は、以下のように表すことができる。

$$V_C = V_{C-A}(p_C, X_{A1} \cdots X_{An}) \quad (1)$$

- BとCも熱平衡にあるとき、式(1)と同様な以下の表式が得られる。

$$V_C = V_{C-B}(p_C, X_{B1} \cdots X_{Bn})$$

- 上の2つの  $V_C$  の表式から、以下の関係がAB間に成り立つ。

$$V_C = V_{C-A}(p_C, X_{A1} \cdots X_{An}) = V_{C-B}(p_C, X_{B1} \cdots X_{Bn}) \quad (2)$$

- 一方このとき、第0法則からAとBも熱平衡にあるので、式(1)と同様に以下の表式が得られる。

$$X_{A1} = X_{A1-B}(X_{A2} \cdots X_{An}, X_{B1} \cdots X_{Bn}) \quad (3)$$

- 式(2)と(3)は等しくAB間の熱平衡条件を表しているが、式(3)には当然  $p_C$  は含まれていない。  
 すなわち、 $V_{C-A}$  と  $V_{C-B}$  の等式(2)における  $p_C$  は、両辺で以下のように消去されているはずである。

$$\theta_A(X_{A1} \cdots X_{An}) = \theta_B(X_{B1} \cdots X_{Bn})$$

熱平衡にある2物体では、 $\theta$  が等しいことで、熱的な釣り合い(熱平衡)が表されている。  
 この  $\theta$  を温度と見做すことができる。

(文献) A.B. Pippard : "Elements of Classical Thermodynamics" Cambridge Univ. Press, 1957, Ch. 2  
 (ISBN:0521091012)

例) 物体Cが理想気体 ( $pV = nRT$ ) であるとき、

$$V_C = \frac{nR}{p_C} T_A(X_{A1} \cdots X_{An}) = \frac{nR}{p_C} T_B(X_{B1} \cdots X_{Bn}) \quad (2')$$

$$\therefore T_A(X_{A1} \cdots X_{An}) = T_B(X_{B1} \cdots X_{Bn})$$

**熱力学第1法則：エネルギー保存則**

**仕事  $W$**

向きと大きさが制御された巨視的な操作によるエネルギー移動を指す。

**熱(の出入り)  $Q$**

熱平衡が崩れて温度差が生じたとき、伝熱(加熱, 冷却)が生じ、双方の温度が変化する。

**熱の仕事当量**

仕事と熱は、互いに変換可能である。

例) 仕事⇒発熱: 仕事による摩擦熱の発生(温度上昇) (ランフォード)

加熱⇒仕事: 加熱時の気体の膨張による仕事 (マイヤー)

仕事⇔熱: 気体の圧縮・膨張時の仕事と発熱・吸熱, その他の精密測定 (ジュール)

**伝熱(加熱, 冷却)とは**

熱の仕事当量により, 熱の出入り, 伝熱(加熱, 冷却)も, エネルギー移動現象であることが分かる。

作業物体を構成する膨大な数の分子・原子の向きと大きさがでたらめな熱運動あるいは輻射により, 微視的レベルで直接的に生じる。

**内部エネルギー  $U$**

物体内に蓄えられるエネルギー。

物体を構成している膨大な数の分子・原子のもつエネルギーの総和。

加熱や圧縮されることで, 熱運動が活発になり, 温度が上がる。

**熱力学第1法則:  $\Delta U = U_2 - U_1 = Q + W$**

内部エネルギーの増加量 = 外部からの加熱量 + 外部からの仕事量。

熱の出入り, 内部エネルギーの増減も含めたエネルギー保存則である。

第1種永久機関(無からエネルギーを作り出すことのできる機関)の否定。

$Q$ と $W$ は, 状態変化時のエネルギー移動量であり, 個々の状態で特定の値をとるような状態量ではない。

**熱力学第2法則:** 「ある種の巨視的な変化は不可逆である。」

互いに等価な表現(原理)がある。

**クラウジウスの原理:**

「低温物体から高温物体に熱を移し、  
他に何の変化も残さない過程は実現できない。」

温度差があるときの自然な(自発的な)熱伝導は一方向に不可逆的に進む。  
同一条件下で向きが逆転することはなく、加熱される側が低温、加熱する側が高温である。

低温物体から高温物体への熱の移動を強制的に起こすためには、他に残る変化として、外からの仕事が必要となる。

例) 冷蔵庫, エアコン このような装置はヒートポンプと呼ばれる。



熱と仕事との変換を行える装置を熱機関と呼ぶ。

熱機関に関する用語の定義として、

**熱機関:** サイクルにより熱を**継続的に**仕事に変換できる装置。

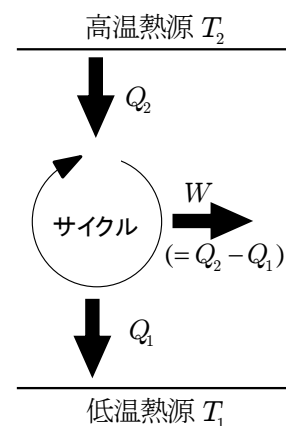
**サイクル:** 作業物体が、仕事や熱源との熱の出入りなど、一連の状態変化を辿った後に、元と全く同じ状態に再び戻る過程。

**熱源:** 温度不変のまま可逆に熱を供給・吸収できる物体。

右図中の  $Q_2$  は加熱量,  $W$  は外への仕事,  $Q_1$  は排熱量である。

1サイクル前後の熱力学第1法則は  $0 = \Delta U = (Q_2 - Q_1) - W$  と表され、

$W = Q_2 - Q_1$  となる。



クラウジウスの原理に反する過程は、上図のように、他に何の変化も残さない過程として、外部からの仕事なしに低温物体から高温物体への熱の移動を自発的に起こす熱機関として表せる。

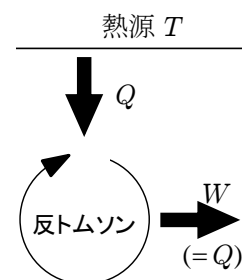
**トムソンの原理:**

「熱源から受けとる熱と等量の仕事をを行い、  
他に何の変化も残さない過程は実現できない。」

加熱のみによる熱機関(熱を全て仕事に変換する熱機関)は実現不可能であり、他に残る変化として、低温熱源への排熱が必要となる。すなわち、サイクルにより熱を継続的に仕事に変えるためには、2つ以上の熱源が必要とされる。

第2種永久機関(熱を全て仕事に変換できる熱機関)の否定を意味する。

仕事による摩擦熱の発生(「仕事→熱」サイクル)は一方向に不可逆的に起こる。



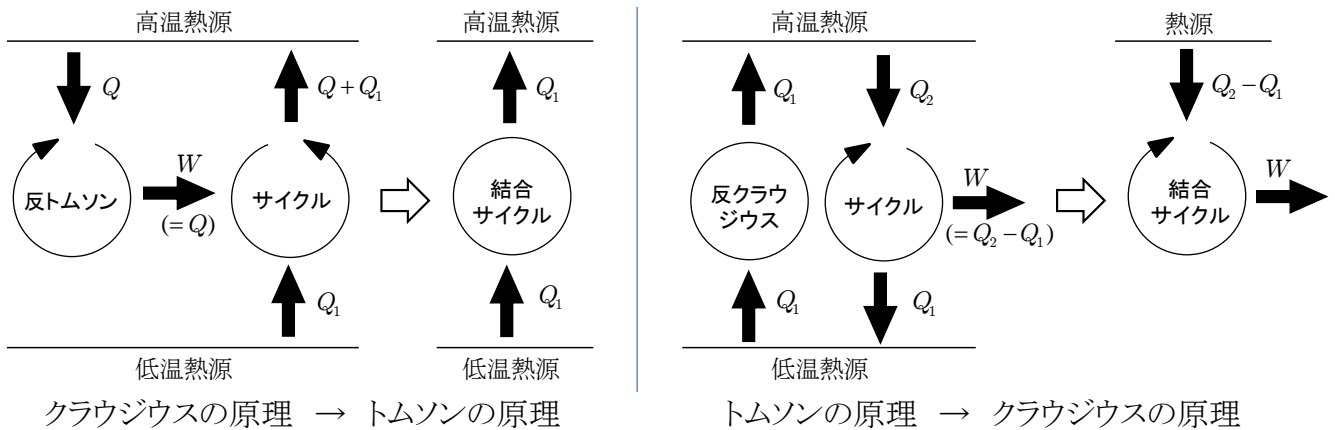
## クラウジウスの原理 ⇔ トムソンの原理

クラウジウスの原理が成り立つことは日常経験からも明らかであろう。

トムソンの原理については自明ではないかも知れないからこそ、第2種永久機関の開発が試み続けられて来たのであろう。

結合サイクルを用いた対偶による証明により、これら二つの原理が等価であることが示される。

対偶による証明では、一方の原理で不可能とされる過程が可能であると仮定すると、他方の原理で不可能とされる過程も可能になってしまうことを示す。



左図:「熱→仕事が可能であれば、逆向きの伝熱も可能となる」ことを示す結合サイクル。

右図:「逆向きの伝熱が可能であれば、熱→仕事も可能となる」ことを示す結合サイクル。

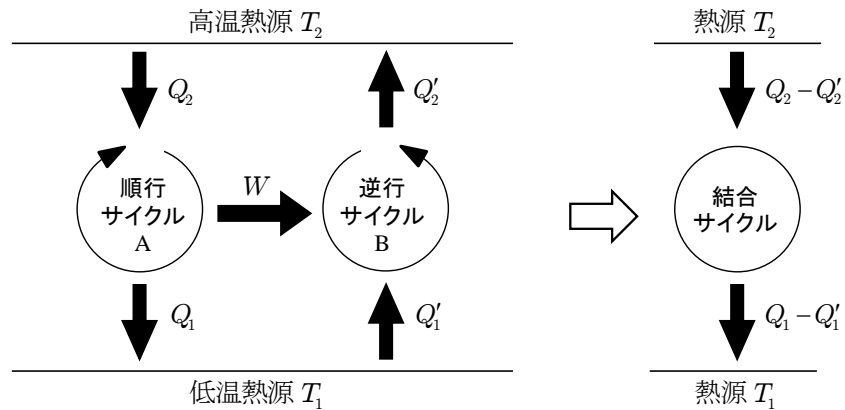
「温度差下の伝熱」に加え、「仕事→熱」も摩擦力により圧力差が生じたときの力学操作と捉えると、これらの不可逆過程を、熱平衡や力学平衡などの熱力学的な平衡にはない、非平衡状態から平衡状態へと至る変化として捉え直すことができる。そこで、最終的な安定状態である平衡状態へと向かう変化として(後戻りせず元にも戻せない)不可逆過程を再定義することもできる。一方で、このように定義された平衡へと向かう不可逆過程を含まなければ可逆操作となる。すなわち可逆操作は、熱力学的な平衡下における変化として規定される。

## 全ての熱機関について

熱源を共有し、当量の仕事  $W = Q_2 - Q_1 = Q'_2 - Q'_1$  を行う2つのサイクル A と B がある。下図のように、A の順行程と B の逆行程とが結合すると、2つの熱源間の自発的な伝熱を表すサイクルとなる。クラウジウスの原理から、高温熱源から低温熱源への(図では下向きの)熱エネルギー移動のみが可能である。この条件は、以下のように表される。

$$Q_2 - Q'_2 = Q_1 - Q'_1 \geq 0$$

すなわち、逆行程による熱の流れ  $Q'_2, Q'_1$  の方が大きくなることはない。



一般熱機関の結合サイクル図

## 全ての可逆熱機関について

「高温・低温熱源を共有する全ての可逆熱機関の働き ( $Q_1/Q_2$ ) は等しい。」

証明) 上図の両サイクル A と B が共に可逆のとき、結合サイクルの逆サイクルも可能となる。そこで、順、逆どちらかのサイクルで熱エネルギーの移動が生じると、その逆のサイクルは必ずクラウジウスの原理に反することになり、そもそも、当量の仕事を行う可逆サイクル同士の結合サイクルに熱エネルギーの移動は起こらず、系全体には何の変化も生じないことになる。

すなわち、 $Q_2 - Q'_2 = Q_1 - Q'_1 = 0$  であり、 $Q_2 = Q'_2, Q_1 = Q'_1$  なので、可逆サイクル A と B は熱機関としては全く同じ働きをすることになる。

次に、異なる量の仕事を行う熱機関の比較を行う。まず、同じ行程を  $n$  回繰り返したとき、 $Q_1, Q_2, W$  の全てが  $n$  倍となるので、比  $Q_1/Q_2$  は繰り返し回数に依らない。そこで、仕事量が有理数比となる熱機関同士でも、互いの仕事量が等しくなるだけ繰り返したものを1サイクルとして上記の比較を行えば、比  $Q_1/Q_2$  は等しいといえる。一般化して、任意の量(実数比)の仕事を行う熱機関でも比  $Q_1/Q_2$  は等しいと結論できるであろう。

このように、可逆サイクルであれば、作業物質や仕事量、伝熱量によらず、熱機関としての働き(比  $Q_1/Q_2$ ) は等しくなることが示された。全ての可逆サイクルについて成り立つカルノーの定理として以下のようにまとめられる。

## 可逆熱機関に関するカルノーの定理

「高温・低温熱源による全ての可逆熱機関の働き ( $Q_1/Q_2$ ) は、2つの熱源の温度のみで決まる。」  
すなわち、可逆熱機関の比  $Q_1/Q_2$  が熱源の温度  $t_1, t_2$  ( $t_1 < t_2$ ) のみの関数  $F(t_1, t_2)$  で表される。

$$\frac{Q_1}{Q_2} = F(t_1, t_2) \left( = \frac{f(t_1)}{f(t_2)} \right)$$

別な見方をすれば、上式により、出入りする熱の比  $Q_1/Q_2$  を用いた温度  $t$  の定義が可能となる。その際、 $F(t_1, t_2) = f(t_1)/f(t_2)$  と表されることが以下のように示される。まず、 $t_2$  と  $t_1$  の熱源に、さらに低温  $t_0$  の熱源を加える。 $t_2 - t_1$ ,  $t_1 - t_0$  間の2つの可逆サイクルで、以下のように表される。

$$F(t_1, t_2) = \frac{Q_1}{Q_2}, \quad F(t_0, t_1) = \frac{Q_0}{Q_1}$$

この二つの可逆サイクルを結合したサイクルもやはり可逆であり、 $t_1$  の熱源とは差し引きで熱の出入りがなく、 $t_2$  と  $t_0$  の2つの熱源のみと  $Q_2$  と  $Q_0$  の熱のやりとりを行うサイクルとなる。そこで、この結合可逆サイクルについて、以下のように表される。

$$F(t_0, t_2) = \frac{Q_0}{Q_2} = \frac{Q_0}{Q_1} \frac{Q_1}{Q_2} = F(t_0, t_1) F(t_1, t_2) \Rightarrow \frac{F(t_0, t_2)}{F(t_0, t_1)} = F(t_1, t_2)$$

最終的に得られた関係式の右辺は  $t_0$  によらない。そこで、左辺の関数  $F(t_0, t')$  は  $t_0$  の関数  $g(t_0)$  と  $t' = t_1, t_2$  の関数  $f(t')$  とに分離できているはずである。

このとき例えば、 $F(t_0, t') = \frac{g(t_0)}{f(t')}$  と書けるので、結局、 $F(t_1, t_2) = \frac{F(t_0, t_2)}{F(t_0, t_1)} = \frac{g(t_0)}{f(t_2)} \frac{f(t_1)}{g(t_0)} = \frac{f(t_1)}{f(t_2)}$  と表される。

(すなわち、 $g(t) = f(t)$  であった。)

## 熱力学温度の定義

カルノーの定理における関係式  $Q_1/Q_2 = f(t_1)/f(t_2)$  の関数  $f(t)$  をそのまま温度  $T = f(t)$  とみなすことで、熱力学的な根拠のある温度として、**熱力学温度** (の比) が以下のように定義できる。

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

絶対温度は熱力学温度である。絶対温度 (K ケルビン) の目盛りの刻み方は、水の3重点の温度を 273.16 K とし、1/273.16 倍することで 1 K としていた (2019年5月20日以前)。この刻み方により 1K と 1°C の温度変化は等しい。

補) カルノーの定理で定義された熱力学温度は状態量となり、熱機関で到達できる状態は等温曲線 (曲面) の集まりで埋め尽くされている (参考10 参照)。そこで、熱源との熱の出入りを含む等温過程と、断熱過程による温度変化とを組み合わせることで、可逆過程によって全ての状態に至ることができる。ただし、後述の熱力学第3法則により、絶対零度は例外の状態となる。



## クラウジウスの定理(クラウジウスの不等式)

3つ以上の熱源をもつサイクルについて、以下の「クラウジウスの不等式」が成立する。

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \quad \begin{array}{l} \text{ただし、} Q_i \text{ は内部エネルギー上昇の向き(吸熱)を正。} \\ \text{また、等号は可逆サイクル、不等号は不可逆サイクル。} \end{array}$$

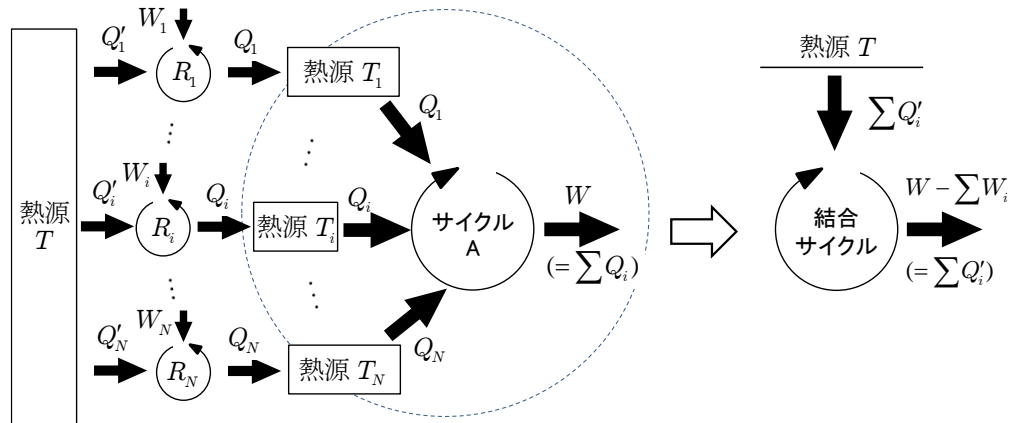
証明) 以下のように、複数の熱源  $T_i$  と熱の出入りがある一般のサイクル  $A$  と、複数の可逆サイクル  $R_i$  ( $i=1 \cdots N$ ) とにより構成された結合サイクルを考える。

これら全てを結合したサイクルが可能となる条件は、トムソンの原理に反しないことであり、何の変化も生じていないときも含めて、以下のように表される。

$$W - \sum_i W_i = \sum_i Q_i' \leq 0$$

一方、各可逆サイクル  $R_i$  では  $Q_i/T_i = Q_i'/T$  の等式が成立し、以下の関係が確認できる。

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} = \sum_i \frac{Q_i'}{T} = \frac{1}{T} \sum_i Q_i' \leq 0$$



等号、不等号は、サイクル  $A$  の可逆性により以下のように決まる。

1. サイクル  $A$  が可逆のとき、逆行程も可能となる。そこで、順、逆どちらかの行程で変化が生じると、その逆の行程がトムソンの原理に反することになり、そもそも結合過程には何の変化も生じず、

$$\sum_i Q_i' = 0, \quad \text{すなわち、} \sum_i \frac{Q_i}{T_i} = 0 \text{ となる。}$$

2. サイクル  $A$  が不可逆のとき、生じた変化を他の可逆サイクル  $R_i$  で完全に元に戻すことはできないので、結合過程には何らかの変化が必ず残ることになる。

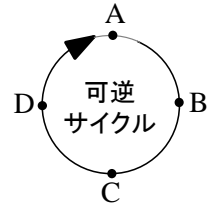
すなわち  $\sum_i Q_i' \neq 0$  であり、可能な変化は  $\sum_i \frac{Q_i}{T_i} < 0$  となる。

注) 不等式内の温度はあくまでも熱源の温度であり、作業物体の温度は不等式には現れない。等式となる可逆過程に限り、温度差なしの等温下で伝熱するので、作業物体の温度は熱源温度に等しい。

## エントロピー $S$

クラウジウスの定理から可逆サイクルでは以下の関係式が得られる。

$$\sum_{\substack{A \rightarrow B \rightarrow C \\ \rightarrow D \rightarrow A}} \frac{Q_r}{T} = 0 \Rightarrow \sum_{A \rightarrow B \rightarrow C} \frac{Q_r}{T} + \sum_{C \rightarrow D \rightarrow A} \frac{Q_r}{T} = 0 \Rightarrow \sum_{A \rightarrow B \rightarrow C} \frac{Q_r}{T} = - \sum_{C \rightarrow D \rightarrow A} \frac{Q_r}{T}$$

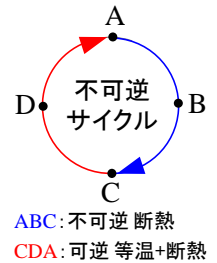


上式は、作業物体の状態が  $A \rightarrow C$  と可逆過程で変化するとき、この和が途中の経路に依らずに始状態  $A$  と終状態  $C$  のみで決められることを意味する。この等式は可逆過程で実現可能な全ての状態変化で成り立つ。そこで、作業物体の各状態で決まった値を取る「エントロピー」と名付ける新たな状態量  $S$  を、その変化分  $\Delta S$  がこの和に相当する量となるように、定義することができる。

$$\sum_{A \rightarrow C} \frac{Q_r}{T} = S(C) - S(A) = \Delta S = \int_{A \rightarrow C} dS \quad (\text{エントロピーの定義式})$$

## エントロピー増大の原理

全ての可逆サイクルで到達可能な状態について、不可逆な断熱過程による変化  $A \rightarrow B \rightarrow C$  を、可逆な等温伝熱と断熱過程による過程  $C \rightarrow D \rightarrow A$  により元に戻すサイクル ( $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow A$ ) を考える。このサイクル全体は不可逆であり、クラウジウスの不等式が成り立つ。つまり、可逆過程  $C \rightarrow D \rightarrow A$  には伝熱過程が必ず含まれており、不等式  $\sum_{C \rightarrow D \rightarrow A} (Q/T) < 0$  が成り立つ。



また可逆過程では  $\sum (Q/T) = \Delta S$  であり  $\sum_{C \rightarrow D \rightarrow A} (Q/T) = \Delta S_{C \rightarrow A} = -\Delta S_{A \rightarrow C} < 0$  の関係がある。すなわち、不可逆な断熱過程による状態変化  $A \rightarrow B \rightarrow C$  におけるエントロピー変化  $\Delta S_{A \rightarrow C}$  には、 $\Delta S_{A \rightarrow C} > 0$  の不等式が成り立つことになる。

エントロピー増大の原理(エントロピー増大則)として、以下の内容が示された。

「断熱系で不可逆的に起こる状態変化ではエントロピーは必ず増加する。」

エントロピーの定義により、可逆な断熱過程のときには  $\Delta S_{A \rightarrow C} = 0$  となる。そこで、断熱系で、エントロピーが減少する変化が生じることはなく、

起こりうる変化として、可逆変化とは  $\Delta S = 0$  の過程

不可逆変化とは  $\Delta S > 0$  の過程 のことである。

## 熱力学不等式

熱力学第2法則は、あくまでも可能な変化の向きに関する法則である。温度の異なる2物体が熱接触した後に至る状態のような、第0法則の前提となる安定で一様な熱平衡状態の存在が、第2法則の自明な帰結として無条件に保証されているわけではない。第2法則により、伝熱は必ず高温  $\rightarrow$  低温の向きに生じるが、熱平衡状態に向けての変化(排熱による高温物体の降温, 加熱による低温物体の升温)には、熱容量が常に正であることが要請される。また熱容量と同様に、力学平衡に向けての変化には圧縮率が常に正であることが要請される。このように、各拘束条件下で一様な平衡状態が安定に存在すること、すなわち、熱力学的平衡状態へと向かう自発的な変化を保証する条件式が熱力学不等式である。

### 熱力学第3法則

「化学的に一様な有限密度の物体のエントロピーは、絶対零度  $T = 0\text{K}$  に近づくと、圧力、密度、集合状態によらず、一定の値に近づく。」

$T = 0\text{K}$  で、 $\lim_{T \rightarrow 0\text{K}} S = 0$  となることが、量子力学により根拠づけられる。

すなわち、絶対零度の状態がエントロピーの基点となる。

$T > 0\text{K}$  では加熱  $Q > 0$  により昇温し、 $\Delta S = Q/T > 0$  より、 $S > 0$  となる。

### 絶対零度 $T = 0\text{K}$ の到達不可能性について

1. 伝熱など、熱の移動による冷却には、より低温の熱源が必要となる。しかし、絶対零度より低い温度の熱源は定義上存在しないので、熱の移動による冷却では絶対零度には到達できない。
2. 熱の移動によらない冷却法として、断熱変化(例: 気体の断熱膨張)により温度を下げるができる。ただし、第2法則(エントロピー増大の原理)により、断熱変化ではエントロピー  $S (> 0)$  が減少することはない。一方、第3法則により、絶対零度は  $S = 0$  の状態にある。そのため断熱変化でも絶対零度には到達できない。

補) 絶対零度が実現不可能となることで、 $Q_1/Q_2 = T_1/T_2$  から  $T_1 = 0$  で  $Q_1 = 0$  となることもなく、トムソンの原理に反する熱機関が可能となることもない。