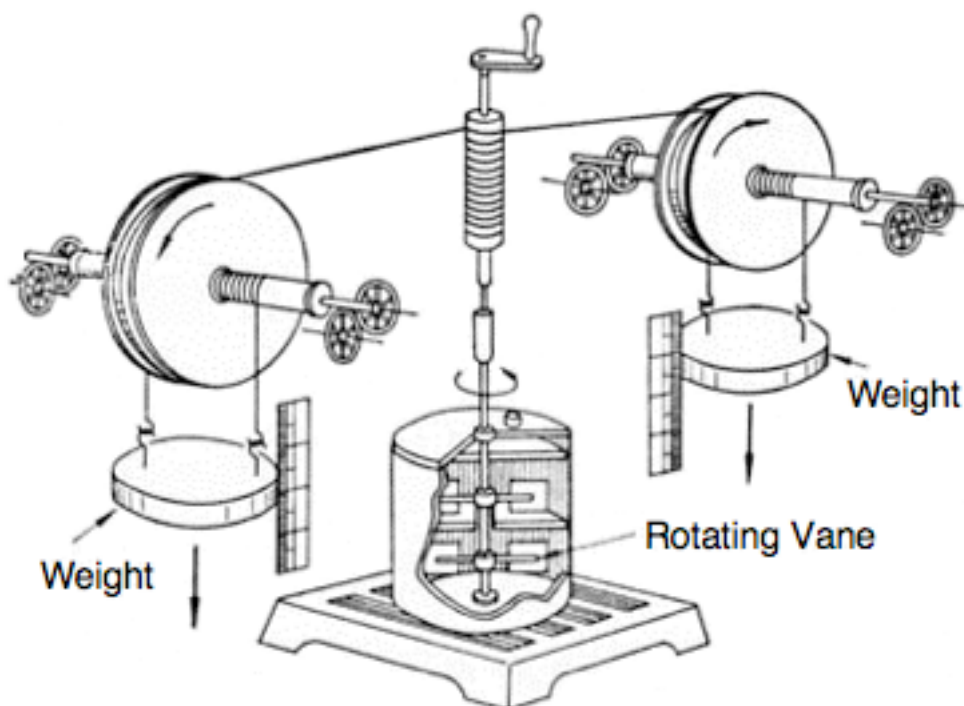


## エネルギー保存則，熱の仕事当量

熱と仕事との間のエネルギー保存則に相当する公理を最初に唱えたのは Julius Robert von Mayer らしく、1842 年に出した論文<sup>1</sup>では、人間の採った食物と体温保持や労働量からの演繹であったようである。しかしそうしたことから熱はエネルギーであるという概念にすぐに到達できたわけではなく、具体的に熱と力学的仕事をひとつの概念で結びつけるのは簡単なことではなかった。

\*1 *Annalen der Chemie und Pharmacie*, ed. Justus von Liebig, 43 (1842), 233

19 世紀後半になると、液体をかき混ぜると温度が上がることから、力学的仕事と熱とは互いに転換し得るものであると考えられるようになり、その相互関係を得るための実験が多く試みられた。下図はよく知られた James Prescott Joule によって 1850 年になされた仕事当量の実験<sup>2</sup>である。錘の落下による位置エネルギーの変化、つまり力学的仕事  $W$  と水の温度上昇から得られる熱量  $Q$  との関係を調べた。



Jouleはこの実験で、“772 ft·lbの仕事は水1 lbの温度を1° F上げる熱量を生じさせる”とした。仕事による熱の生成、 $W = JQ$ の係数、**熱の仕事当量 Mechanical Equivalent of Heat**として  $J = 4.154 \text{ J/cal}$  と換算できる値を得て、後の1941年に制定された  $J = 4.1855 \text{ J/cal}$  という値にかなり近い値をこのときすでに呈示していた。

\*2 Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 140 (1850), Part 1, 61-82

こうした、仕事から熱への等価性が認識される以前に、力学における位置と運動エネルギーとのあいだに保存則が成り立っていることが知られていたようである。

熱力学の第一法則とはこのような背景から生まれた保存則 **Conservation Law** のひとつであり、物理学や化学で、変化の過程をとおして不生不滅（ふしょうふめつ ⇄ 生滅）のものがあるという公理から出発するのと同じく、エネルギー保存則の熱力学表現である。

「熱はエネルギーの一形態であり、力学的仕事と熱とは等価で、相互変換可能である。」

「ある種のエネルギーが失われるときには、それと等価な他種のエネルギーが生じる。」

「外部から何らのエネルギーも供給されずに継続して仕事を生む機械は存在しえない。」

という第一種の永久機関 **Perpetual Motion Machine of the First Kind** の否定、など、いろいろな表現がなされる。

ここで重要なことはエネルギーが保存されるのは、“ひとつの系について”であって、外界とも合わせてというわけではないことである。

上の Joule による仕事当量の実験では、力学的仕事  $W$  と熱量  $Q$  との関係と説明したが、厳密には  $Q$  という表現は正しくない。このとき、与えられた熱エネ

ルギー  $Q$  は0, 外界になした仕事  $W$  は負であり, 流体は液体の水で, 幸いにもその比熱が既知であったから, 内部エネルギーという概念の成立とは別に, 内部エネルギー変化  $\Delta U$  を水の温度上昇から見積もることができたのである. 流体が気体であったなら観測可能な量でなかったかもしれない. 仕事と熱の等価性とはいうものの,  $\delta W$  と  $\delta Q$  との等価性を証明した実験ではなかった.