Chapter 3 熱力学第２法則

熱力学第 1 法則はエネルギーと熱が等価（変換可能) である部分を示した法則である。それに対して熱力学第２法則は**エネルギーと熱の違い**をあらわす法則だと言える。

そして熱力学第２法則こそ、力学や電磁気学など、物理の他の分野と熱力学を大きく分ける法則である。　力学にしろ電磁気学にしろ、質点（または荷電粒子）のある運動が可能なら、時間を逆回しにした運動もかならず可能である。一方、マクロな数の粒子の運動を問題にする熱力学では、変化に可能な方向と不可能な方向があることを主張する。それを具体的に表現しているのが 熱力学第２法則である。　可能な運動の方向を規定している、という意味で第２法則は「時間の矢（印)」を表している、などという言い方をする。この第２法則とその定量化であるエントロピーの概念こそ熱力学での最重要課題といえる。

熱力学第２法則にはさまざまな表現がある。まず代表的な例を紹介し、つぎに同等性を示すことにする。

注意 3.1. この章では系に入ってくる量、系から出て行く量を $in,\ out$ で表さずに図などの矢印で区別し $Q, W \geq 0$ になるようにとる。

3.1 熱力学第２法則

熱力学第２法則は公理であり、導出不可能であり、「世の中そう言うものである」と受け入れるしかない[*1]。　　第２法則は「... できない」という物理ではあまり見られない不可能性の主張であり[*2]、それぞれの表現は、初めて見るとなかなか意味がわからない、あとで解説をくわえる。

3.1.1 熱力学第２法則の具体的表現

熱力学第２法則の具体的表現をいくつか書き出す。他にも等価な表現はいろいろある。

[*1] ニュートンの運動方程式 $\mathbf{F} = \dot{\mathbf{p}}$ だって, ほかから導けないので「受け入れるしかない」のと同じである。

[*2] 一般的に熱力学を用いて「... が可能」である、と示すことは難しい。逆に熱力学を用いて「... が不可能」ということが言える場合は本当に 100% 不可能である。

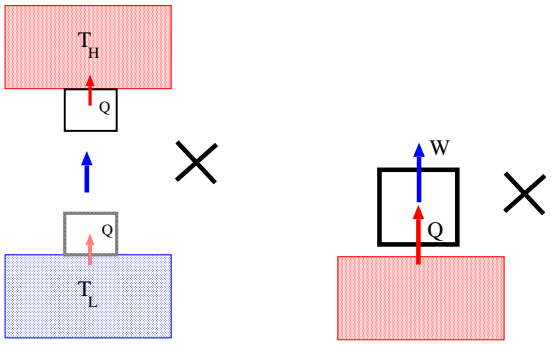


図 1　熱力学第 2 法則: クラウジウスの原理 (左) とケルビンの原理 (右)

熱力学第 2 法則

- 1. クラウジウスの原理　(熱力学第 2 法則の表現その 1)
一つの系が低温源から熱をうけとり高温源に熱を与える以外、外界にも何の変化も残さないようなサイクルは存在しない。

- 2. ケルビンの原理　(熱力学第 2 法則の表現その 2)
等温過程により 1 つの熱源から熱をとり出し、それを全て仕事に変換する以外、外界にも何の変化も残さないようなサイクルは存在しない。

- 3. 第 2 種永久機関は存在しない　(熱力学第 2 法則の表現その 3)
第 1 種永久機関とは、エネルギーの保存則をやぶってしまう熱機関であった。これに対して第 2 種永久機関とは、エネルギーの保存則はやぶらず、一つの熱源から熱をとりだし、外界にも何の変化も残さず、仕事をしつづけるサイクルのことである。これはケルビンの原理に反している。

- 4.　カラテオドリの原理　(熱力学第 2 法則の表現その 4)
与えられた系の任意の状態の近傍にそこからは断熱過程で到達できない状態が存在する。

表現その 1 について、「じゃあクーラーは反例か？」と疑問に思うかもしれないが、「外界にも何の変化も残さない」というところがミソで、クーラーは電力を用いて外界を変えてしまっているので、反例にはならない。

　表現その 1 にしても表現その 2 にしても熱力学第 1 法則だけではとくに矛盾がないので、可能にみえる過程である。実際、熱力学第 1 法則もいつでも成立しなければならないルールである。熱力学第 1 法則にさらに制限を与えるのが熱力学第 2 法則となる。

系 3.1 (表現その 1 の系)**.** 一つの系が高温源から熱をうけとり低温源に熱を与える以外、外界にも何の変化も残さないようなサイクルは不可逆である。

㊌ 可逆とすると、逆に動かすことができてしまう。逆過程はつまり表現その 1 で禁止されている過程なので不可能である。よって可逆ではありえない。□

系 3.2 (表現その 2 の系 1)**.** 理想気体の自由膨張は不可逆である。

㊌ もし理想気体の自由膨張が可逆であったら、自由収縮が可能である。　自由収縮するとおかしなことになることを示す（図 2)。　理想気体が入ったシリンダーを同じ温度の熱源に接触させ、ピストンにより準静的に等温膨張させる。これにより熱源からシリンダー内に熱が流入し、シリンダーは外部に仕事をする。　なのでここで、理想気体を自由収縮させて、元の体積まで自発的に理想気体を戻すことができることになる。すなわち熱源から熱を取り出して外部に仕事をするだけで、なんの変化も外界にのこさないサイクルが可能になってしまうので、矛盾である。□

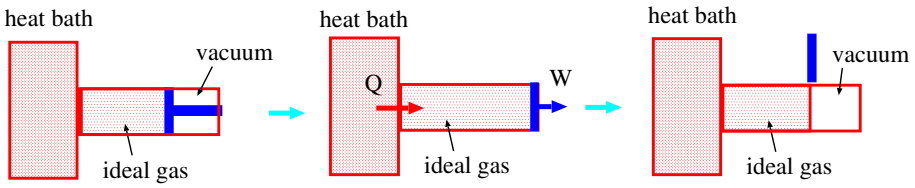


図 2　左側の矢印ではピストンにより準静的に理想気体を等温膨張させる。熱源か流れ込む熱量 Q と外にする仕事 W は熱力学の第 1 法則より等しい。右側の矢印では理想気体を自由収縮させて、もとの体積に戻ったところで仕切りを差し込んで初めの状態に戻す。

系 3.3 (表現その 2 の系 2)**.** 摩擦により熱の発生は不可逆である。

㊌ 系を同じ温度の熱源につけて外部から仕事をする（こする）と熱が発生し、それが熱源に吸収される。これが通常実現できる過程である。これが可逆なら、逆作動させると熱源から熱をうけてすべて仕事にすることができてしまい、矛盾である。□

表現その 4 については、次の章でコメントを加える。

3.2 ２つの熱源の間に働く可逆サイクル

以下重要な役割を果たす ２つの熱源の間に働くサイクルについて考察する。まず一般のサイクルを考え, §3.2.2 以降は主に可逆サイクルについて考える。

3.2.1 ２つの熱源の間に働くサイクル

以下２つの熱源の間に働く熱機関（系）を重要な道具として用いる。高温源から熱 Q_H を受けて、外界に W の仕事をして、低温源に Q_L だけの熱を受け渡して、初めの状態に戻るサイクルを考える（図 3)。

- 熱力学の第１法則より $Q_H = W + Q_L$ が必ず成立する。

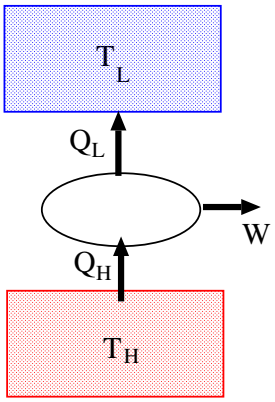


図 3

- $W = 0$ であるとするとこのサイクルは不可逆である。([表現その１の系])

車の運転を考えればアクセルの踏み具合で、すなわち入力の調整によりある程度出力を調整することが可能であることは経験から明らかだろう。 そこで以下、次を仮定する。

仮定 3.1. Q_H を調整することによって W または Q_L を任意の値に調整できる。

ただし W と Q_L を同時に望ましい値に合わせることはできない。これはのちにわかる。

仮定 3.2. 同じ２つの熱源の間に働く２つのサイクルを合成してひとつのサイクルにできる。

これは図 4 の通りである。車に 2 つエンジンがのっててもボンネットを開けて見ないとわからない、という感じである。もちろん高温源同士、または低温源同士が別の温度で

あったらこんな合成はできない。

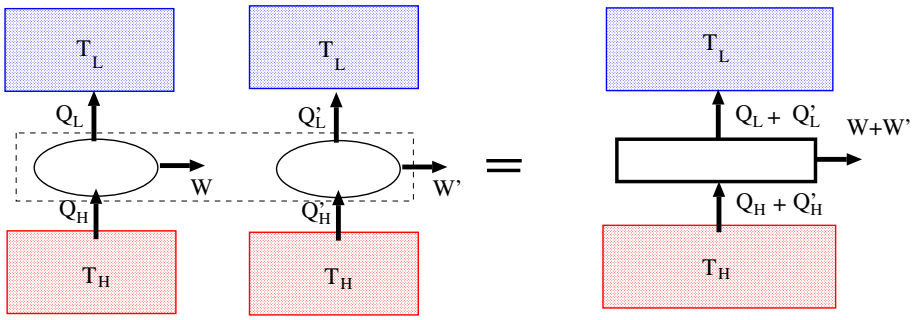


図 4

3.2.2 ２つの熱源の間に働く可逆サイクル

クラウジウスの原理とケルビンの原理が同等であることを示すために、つぎのような**可逆サイクル**を考える。実はこの可逆サイクルは、同等性の証明を超えて以下の議論で重要な役割を果たす。

仮定 3.3. 高温源 T_H から Q_H の熱をうけ、外部に W の仕事をし、低温源 T_L に Q_L の熱をあたえ、もとの状態に戻る可逆サイクルが存在するとする。(図 *5* 左 *)*。

このサイクルを以下、**順サイクル**と呼ぶことにする。

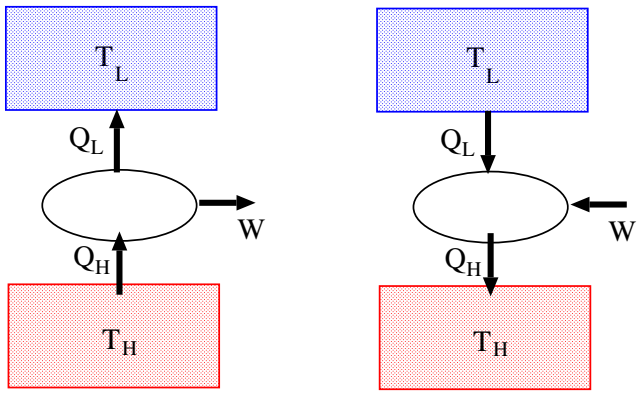


図 5　可逆サイクルの順操作（左) と逆操作（右)

次のセクションで、このような可逆サイクルが実現できる例として　カルノーサイクルを詳しく説明を行うことにする。ここではそのような可逆サイクルの存在だけ認めて議論を進める。仮定 3.1 より Q_H を調整して W または Q_L の値を調整することができる。

可逆サイクルであるから、逆回転したサイクル、すなわち
「低温源 T_L から Q_L の熱をうけ、　外部から W の仕事をされて、高温源 T_H に Q_H の熱あたえてもとの状態に戻るサイクル」
の存在も仮定する（図 5 右)。これも上の順サイクルに対して**逆サイクル**[*3] と以下呼ぶことにする。

ここでも Q_L を調整することで W や Q_H の値を適当に調整することができる。

3.2.3 クラウジウスの原理とケルビンの原理の同等性

1. まずケルビンの原理の対偶 (=否定) を仮定し、これがクラウジウスの原理と矛盾することを示す。すなわち、「1 つの熱源から熱 Q をとり出しそれを全て仕事に変換する以外、外界にも何の変化も残さないようなサイクル C_1 が存在する」と仮定する。これとは別に逆サイクル C_2 も考える (図 6)。ただし Q_L を調整して $W = Q$ となるようにする。そこで図のように C_1 と C_2 を合成したサイクル C_{1+2} が作れる。するとこの合成サイクルは低温源から熱 $Q + Q_L$ をうけとり、高温源に熱 $Q_H(= Q + Q_L)$ を受け渡すだけで他に何の変化も残さないサイクルとなるので、 クラウジウスの原理に矛盾することがわかる。

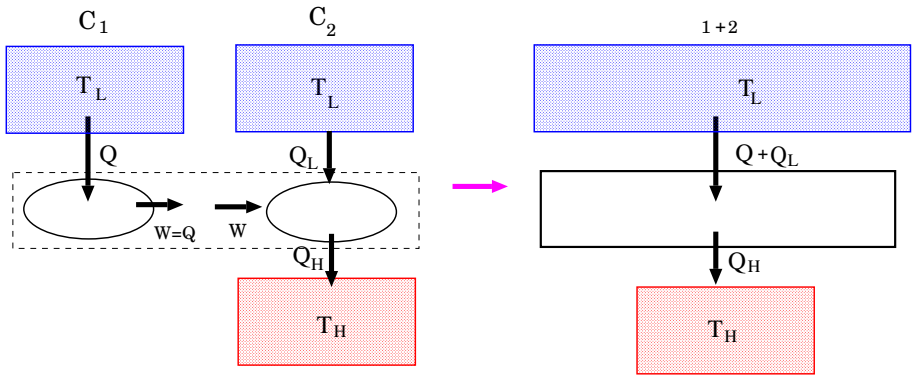


図 6　一番左はケルビンの原理に反する C_1, 真ん中は逆サイクル C_2。この 2 つの機関をひとつの機関と考えれば（「内力」による仕事 W は相殺するので) 右側のクラウジウスの原理に矛盾する機関 $C_1 + C_2$ となる。

2. 次にクラウジウスの原理の対偶 (=否定) を仮定し、これがケルビンの原理と矛盾することを示す。すなわち、「低温源から熱 Q をうけとり、高温源に熱 Q を受け渡すだけで他に何の変化も残さないサイクル C_3 が存在する」と仮定する。これとは別に順サイクル

[*3] 順サイクル, 逆サイクルは一般的な用語でなく、この授業でだけのものである。

C_4 も考える。　ただし、$Q_H = Q$ となるように調整しておく。すると C_4 は、外部に W の仕事をして、低温源に $Q_L = Q - W < Q$ の熱を受け渡す。　また合成サイクル C_{3+4} を考えると、高温源での熱の受け渡しは相殺され、低温源から熱 $Q' = Q - Q_L$ を受け取り外部に $W(= Q')$ の仕事をするだけで他に何の変化も残さないサイクルとなるので、ケルビンの原理と矛盾する（図 7)。
以上よりクラウジウスの原理とケルビンの原理は等価であることが示された。□

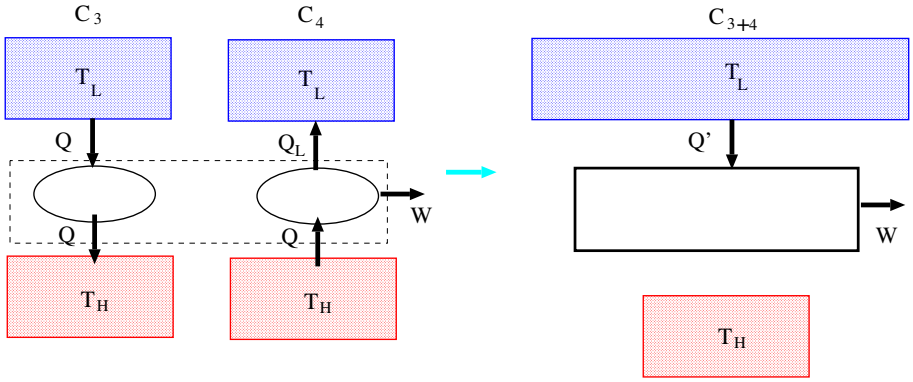


図 7　一番左はクラウジウスの原理に矛盾する C_3, 真ん中は順サイクル C_4。この 2 つの機関をひとつの機関と考えれば右側のケルビンの原理に矛盾する機関 C_{3+4} となる。

3.2.4 可逆サイクルの効率

以下の主張を示したい。

主張 3.1. 可逆サイクルの効率は 2 つの温源の間に働くすべてのサイクルの中で最大である。

一般のサイクルは不可逆である。可逆サイクルが高温源から受け取る熱を Q_H^{rev}, 低温源から受け取る熱を Q_L^{rev} として不可逆サイクルが高温源から受け取る熱を Q_H^{irrev}, 低温源から受け取る熱を Q_L^{irrev} と書くと上は

$$\frac{Q_L^{\mathrm{rev}}}{Q_H^{\mathrm{rev}}} < \frac{Q_L^{\mathrm{irrev}}}{Q_H^{\mathrm{irrev}}} \tag{3.1}$$

を主張している。この不等式は次の章で大きな役割を果たす。

主張 3.1 の証明

可逆サイクルより効率のよりすぐれたサイクルが存在すると、ケルビンの原理に反し

てしまうのでそのようなサイクルが存在しない、ということを示そう。順サイクルで高温源から系にはいる熱を Q_H, 低温源に与える熱を Q_L とする。外にする仕事は $W = Q_H - Q_L$ である。効率は $\eta = \frac{W}{Q_H} = 1 - \frac{Q_L}{Q_H}$ なので、これより効率のよりすぐれたサイクルでは同じ Q_H に対して低温源に与える熱 Q'_L はより少なく $(Q'_L < Q_L)$, 外にする仕事 W' はより大きい $(W' > W)$。 そこで逆サイクルと、この仮想的なサイクルを、図 8 のように合成してみる。合成した熱機関では、高温源からの熱の移動は相殺され、低温源から $Q_L - Q'_L$ の熱を奪って、外に $W - W'$ の仕事をすることになる。(もちろん $Q_L - Q'_L = W - W'$) これは一つの熱源から熱をうばって、それをすべて仕事に変換してしまうことになるので、ケルビンの原理に反する。□

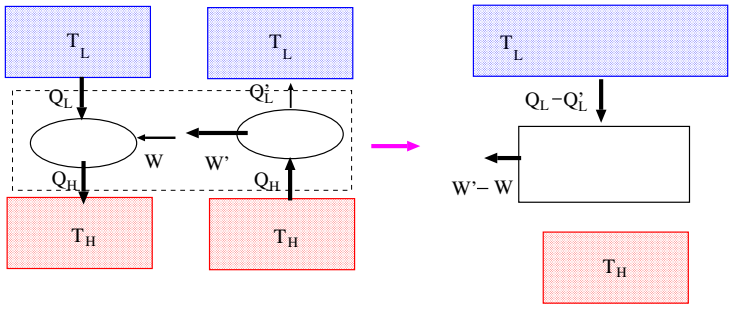


図 8 一番左は逆サイクルで真ん中は仮想的な効率のよりすぐれたサイクル。点線部分を合成してしまうと、一番右側のサイクルとなりケルビンの原理に反する。

3.3 カルノーサイクル

§ 3.2 で議論した可逆サイクルの具体的な実現例としてカルノーによって提案されたカルノーサイクルに関して考察する。

3.3.1 カルノーサイクルとは

高温源 T_H と低温源 T_L およびシリンダーに密閉された気体の系の 3 つを用意する。カルノーサイクルは, ピストンによりシリンダーに密閉された気体（**べつに理想気体でなくても良い**）に対する、つぎの 4 つの過程からなる。

1. 準静等温膨張, 2. 準静断熱膨張, 3. 準静等温圧縮 , 4. 準静断熱圧縮

すべて準静的なので、2.3.3 での注意より、1-4 はすべて可逆な過程である。 そこでカ