

#### 4 . 熱力学の第 2 法則

我々の日常生活を振り返ってみると、水が高所から低所へ向かって流れていくのが自然な事のように、熱が高温側から低温側へ向かって流れていくのも自然な事と考えられる。そこで、これを経験則として採用することにしよう。

「熱は高温側から低温側へ自発的に流れ、その逆はおこらない。」…… (4 - 1)

一方で前節において、 $\bar{d}Q$ のためにエネルギー保存則が全微分形式でかき表されていないという、未解決の問題が残されている。この問題は経験則 (4 - 1) と、新たに導入するエントロピーという概念によって、解決することができる。このことを公理として述べたものが、熱力学の第 2 法則とよばれるものである。

[ 熱力学の第 2 法則 ]

すべての熱力学的な系はエントロピーとよばれる状態量  $S$  をもつ。

エントロピーを求めるには、系が、初期状態を出発してから準静的過程を経て目的の状態に到達したものと考える。その過程の各段階で得た熱量  $\bar{d}Q$  を、後に定義する“絶対温度”  $T$  で除し、その商を全過程について加え合わせれば  $S$  が求まる。

現実におこる理想的でない過程では、孤立系のエントロピーは増大する一方である。

…… (4 - 2)

準静的過程とは、変化が無限に遅く、したがって変化の各段階で熱平衡が保たれているような、理想的な過程のことをいう。そのような系では時間の進行方向と逆方向とで、変化の様子に違いが無い。すなわち準静的過程は可逆過程である。

ここで、第 2 法則を数式で書き下しておこう。

エントロピーとよばれる状態量  $S$  が存在して、変化の各段階では

$$dS = \frac{\bar{d}Q}{T} ,$$

変化の全過程では

$$S = \int_D dS = \int_D \frac{\bar{d}Q}{T} \quad (D \dots \text{定義域})$$

が成立する。上式において等号が成立するのは、可逆変化の時のみである。

…… (4 - 2) ' ,

第2法則によって、現実世界の時間経過の一方向性というものが、初めて法則として物理学に取り入れられた。分かりやすくするため、特に断熱変化 ( $\bar{d}Q = 0$ ) の場合を考えてみよう。

$$dS = 0 \text{ (可逆過程)}$$

$$dS > 0 \text{ (非可逆過程)}$$

系が外部と熱のやりとりを一切行わない場合でも、系内部の気体密度の偏りは時間と共に拡散していく。このことを別の言葉で表現すると「系内部のエントロピーは時間と共に増大する」となる。

### カルノーサイクル

次に、カルノーサイクルを例にとって、第2法則を検証してみる。

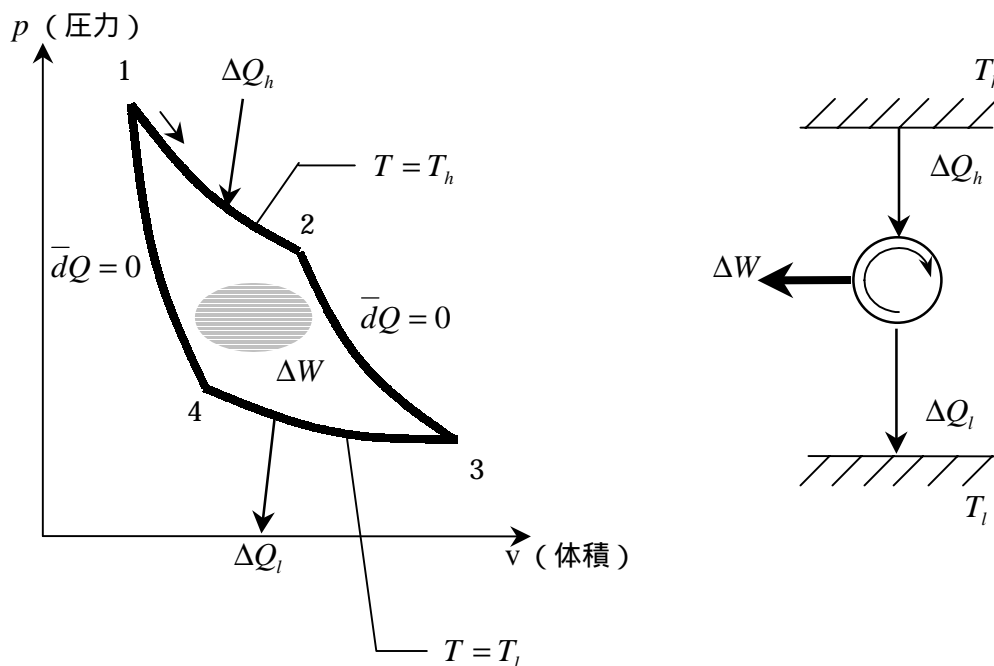


図4-1. カルノーサイクル

カルノーサイクルは  $T_h > T_l$  の2つの熱源をもった可逆サイクルで、2つの等温線 1-2, 3-4 と、2つの断熱線 2-3, 4-1 から成り立っている。1-2 のところでは熱量  $\Delta Q_h$  が熱源から体系に供給され、3-4 では熱量  $\Delta Q_l$  が系外へ排出される。

1 サイクル経過後、系に残った熱量は

$$\oint \bar{d}Q = \Delta Q_h - \Delta Q_l$$

である。系内の作業物質がした仕事は太線枠内の面積に相当し、

$$\oint \bar{d}W = \oint p dV = \Delta W$$

で与えられる。またエネルギー保存則より次式が成立する。

$$\Delta W = \Delta Q_h - \Delta Q_l$$

このとき、熱機関としての効率は

$$\eta = \frac{\text{行った仕事}}{\text{はいた熱量}} = \frac{\Delta W}{\Delta Q_h} = 1 - \frac{\Delta Q_l}{\Delta Q_h} \quad (4-3)$$

で定義される。

上の例では 1 2 3 4 の順番に周回したが、カルノーサイクルは可逆機関だから、1 4 3 2 の順番に周回させることもできる。このときは冷却機関（仕事を与えて低温部をさらに冷やす）として働くことになる。

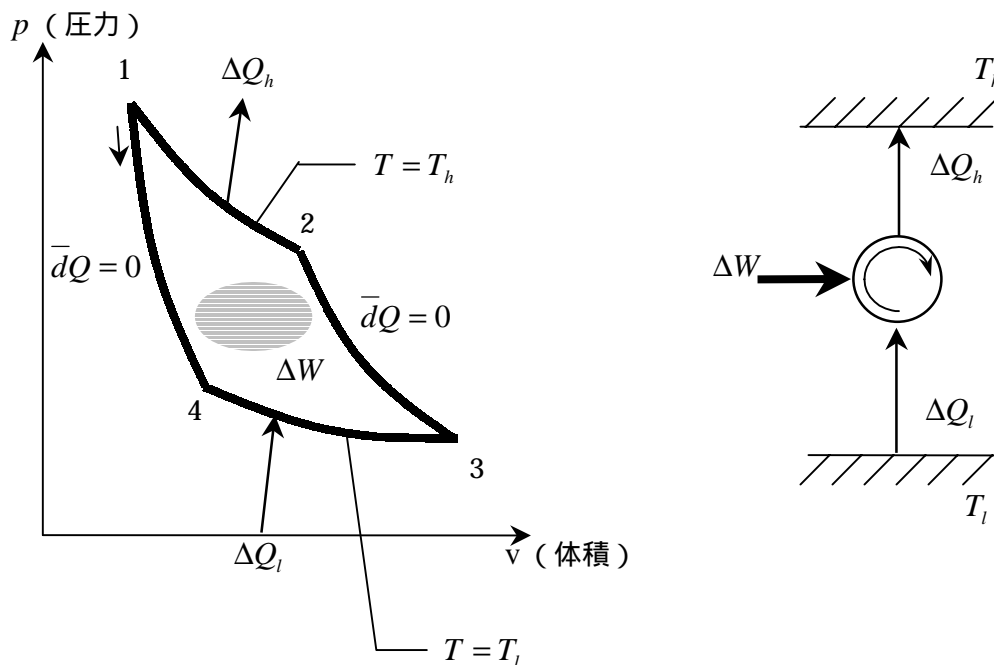


図 4 - 2 . 冷却機関としてのカルノーサイクル

カルノーサイクルは可逆サイクルであり、非可逆サイクルよりも大きな熱効率をもっている。またカルノーサイクルの効率は $T_h, T_l$ によってのみ決められ、作業物質の如何によらない。このことを説明しておく。

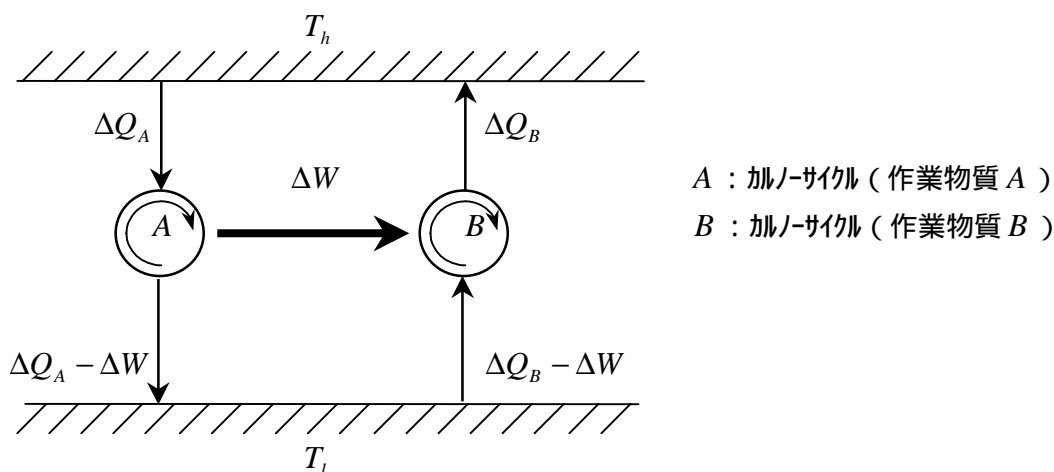


図 4 - 3 . カルノーサイクルの連結

上図のように、2つのサイクルを連結した場合を考えてみる。それぞれの効率は

$$\eta_A = \frac{\Delta W}{\Delta Q_A}, \quad \eta_B = \frac{\text{与えられた仕事}}{\text{排出した熱量}} = \frac{\Delta W}{\Delta Q_B}$$

となる。また熱源  $h$  から熱源  $l$  への正味の移動熱量を  $\Delta Q$  とすると、

$$\Delta Q = \Delta Q_A - \Delta Q_B$$

と表される。もし  $\Delta Q$  が負であるとした場合、全体としての結果は仕事を全くすることなく、低温部から高温部へ熱量  $\Delta Q$  が移されたことになる。これは (4 - 1) により不可能である。 $\Delta Q$  が正の場合も、A と B の役割を入れかえれば、また (4 - 1) に反することになる。よって

$$\Delta Q_A = \Delta Q_B, \quad \text{つまり } \eta_A = \eta_B$$

でなくてはならない。またそれぞれの熱源間でやりとりされる熱量は、その熱源の温度にのみ左右される、という事もこれまでの議論より明らかである。ゆえに (4 - 3) より

$$\eta = \eta(T_h, T_l), \quad \text{あるいは } \frac{\Delta Q_l}{\Delta Q_h} = f(T_h, T_l) \quad (4 - 4)$$

と書くことができる。

## 任意の可逆サイクル

カルノーサイクルの  $p$ - $v$  線図を、次のように、2つの領域に分けて考える。

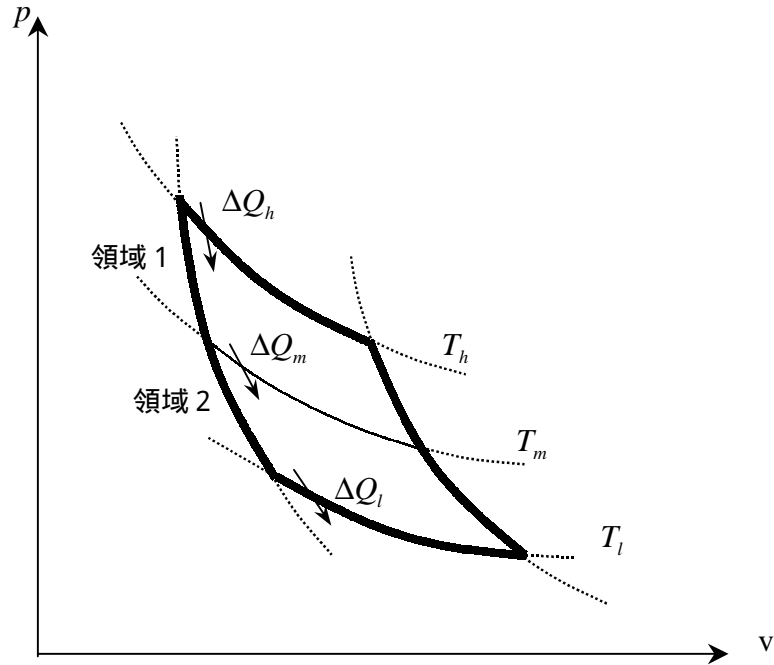


図 4 - 4 . カルノーサイクルの領域分割

領域 1 にて、流入する熱量  $\Delta Q_h$  と流出する熱量  $\Delta Q_m$  との間には

$$\frac{\Delta Q_m}{\Delta Q_h} = f(T_h, T_m)$$

で表される関数関係が存在する。同様に、領域 2 では

$$\frac{\Delta Q_l}{\Delta Q_m} = f(T_m, T_l)$$

となる。一方、系全体では

$$\frac{\Delta Q_l}{\Delta Q_h} = f(T_h, T_l)$$

である。ところで

$$\frac{\Delta Q_l}{\Delta Q_h} = \frac{\Delta Q_m}{\Delta Q_h} \cdot \frac{\Delta Q_l}{\Delta Q_m}$$

と表されるから、 $f(T_h, T_l)$ ,  $f(T_h, T_m)$ ,  $f(T_m, T_l)$  の間には次の関係が成立する。

$$f(T_h, T_l) = f(T_h, T_m) \cdot f(T_m, T_l) \quad (4 - 5)$$

ここで

$$f(T_h, T_l) = \frac{T_l}{T_h} \quad (4-6)$$

とおけば、(4-6)は(4-5)を満足することが分かる。すなわち、カルノーサイクルの効率は

$$\eta = 1 - \frac{T_l}{T_h} \quad (4-7)$$

となる。

系のエネルギーがゼロの時、温度  $T$  もゼロとなる。ゼロという絶対的な基準が存在することから、 $T$  は絶対温度とよばれる。 $T$  の尺度のとり方は、例えば水の融点および沸点を基準にして定められたセ氏温度目盛（記号  $^{\circ}\text{C}$ ）に対応させて、考えることもできる。そうした考えに立って定められたのがケルビン温度目盛（記号  $\text{K}$ ）とよばれるもので、 $0 [\text{K}]$  は  $-273.15 [^{\circ}\text{C}]$  に対応し、温度間隔はセ氏温度目盛に一致している。

さて、カルノーサイクルの熱効率の式

$$\eta = 1 - \frac{\Delta Q_l}{\Delta Q_h} = 1 - \frac{T_l}{T_h}$$

より次の等式が導かれる。

$$\frac{\Delta Q_h}{T_h} + \frac{-\Delta Q_l}{T_l} = 0 \quad (4-8)$$

ここで任意の可逆サイクルを、微小なカルノーサイクルの集合として考えてみることにしよう。

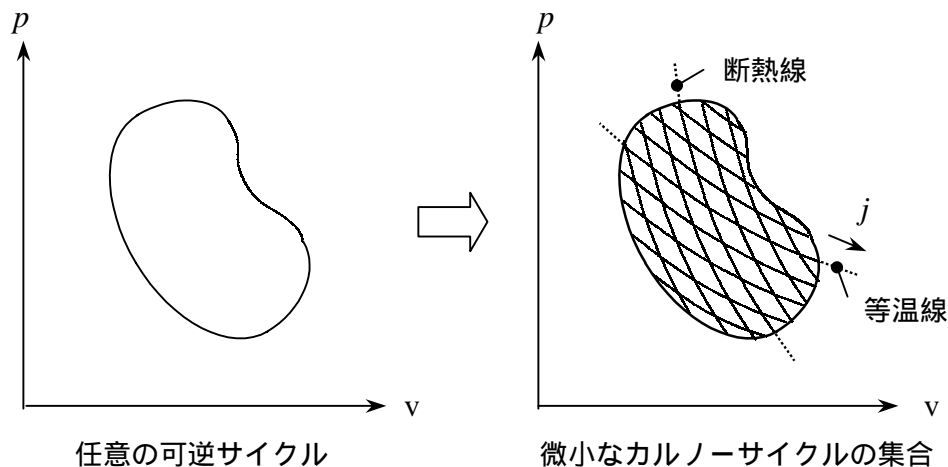


図 4 - 5 . 任意の可逆サイクル

個々の微小なカルノーサイクルの要素に対して、これまでの議論を適用すれば、断熱線方向について常に次式の成立することが分かる。

$$\left( \frac{\Delta Q_h}{T_h} + \frac{-\Delta Q_l}{T_l} \right)_j = 0$$

任意の可逆サイクルに関する  $\bar{d}Q/T$  の周回積分は、上式の等温線方向 ( $j$  方向) への総和をとってやればよい。その結果は

$$\oint \frac{\bar{d}Q}{T} = \sum_j \left( \frac{\Delta Q_h}{T_h} + \frac{-\Delta Q_l}{T_l} \right)_j = 0 \quad (4-9)$$

となる。任意の可逆な閉経路で積分するとゼロになる量を“状態量”とよぶのだから、上式において  $dS \equiv \bar{d}Q/T$  とおけば「 $S$  は状態量である」ということになる。

### クラジウスの不等式

これまでは可逆過程のみの場合を考えて、議論を進めてきた。ここで、微小なカルノーサイクルの集合のうち、少なくとも1つの要素が非可逆過程である場合を考えよう。非可逆過程が存在する系全体の熱効率 は

$$\eta < 1 - \frac{T_l}{T_h}$$

となつて、可逆過程であるカルノーサイクルの熱効率よりも小さくなる。(4-9)を導出したときと同様の議論を適用すれば、 $\bar{d}Q/T$  の周回積分は

$$\oint \frac{\bar{d}Q}{T} < 0 \quad (4-10)$$

となる。なお(4-9)と(4-10)を合わせて

$$\oint \frac{\bar{d}Q}{T} \leq 0 \quad (\text{等号が成立するのは可逆過程の時のみ}) \quad (4-11)$$

としたものを、クラジウスの不等式とよんでいる。

次に(4-11)を微分形式でかき表しておこう。

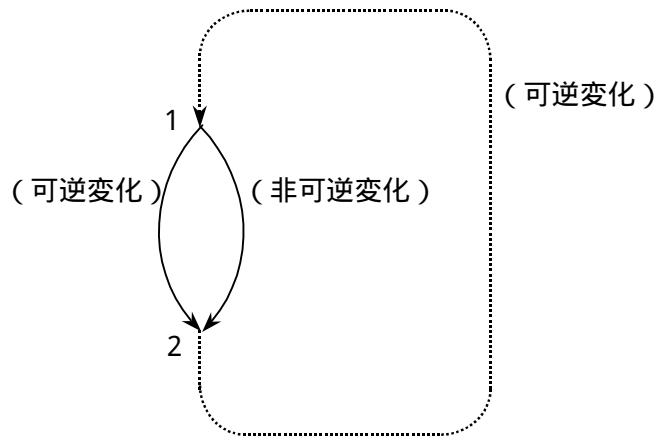


図 4 - 6 . クラジウスの不等式

上図のような、1 2 1 と辿る閉経路を考える。ただし 1 と 2 の間は ( ) 可逆変化の場合と ( ) 非可逆変化の場合を考える。

経路 I を通るときは

$$\oint_I \frac{\bar{d}Q}{T} = 0$$

が成立する。一方、経路 II を通るときは

$$\oint_{II} \frac{\bar{d}Q}{T} < 0$$

が成立するから、両方を合わせて

$$\oint_I \frac{\bar{d}Q}{T} - \oint_{II} \frac{\bar{d}Q}{T}$$

となる。点線で示した区間は両辺に同等の作用を及ぼすから、その効果を上式から差し引いて実線部分のみに着目すると、

$$\left( \frac{\bar{d}Q}{T} \right)_I - \left( \frac{\bar{d}Q}{T} \right)_{II}$$

が成立する。ここで可逆過程の  $\bar{d}Q/T$  は  $dS$  に一致するから、結局

$$dS \geq \frac{\bar{d}Q}{T} \quad (\text{等号は可逆時のみ}) \quad (4-2)'$$

が導かれる。



## 熱平衡状態とエントロピー

ここで、熱力学の第1法則と第2法則をまとめておこう。

$$\text{第1法則: } dE = \bar{d}Q - pdV + \sum_j \mu_j dN_j$$

$$\text{第2法則: } dS = \frac{\bar{d}Q}{T}$$

上の2式より

$$dE = TdS - pdV + \sum_j \mu_j dN_j \quad (4-12)$$

が得られる。これを  $dS$  について書き換えると

$$dS = \frac{1}{T}dE + \frac{p}{T}dV - \sum_j \frac{\mu_j}{T}dN_j = \frac{\bar{d}Q}{T} \quad (4-13)$$

となる。さらに上式の右辺について  $dE = dV = dN_j = 0$  (これは孤立系であることを示す) とおくと、 $\bar{d}Q = 0$  (これは断熱変化であることを示す) となる。これより

「孤立系における断熱変化では  $dS = 0$ 、つまりエントロピーは単調に増大する。」

という結論が得られる。 $S$  は最大値  $S_{\max}$ 、つまり熱平衡状態に達した時、それ以上増えなくなる。ところで(4-13)より、等号が成立する場合に限りエントロピーは

$$S = S(E, V, \{N_j\})$$

のように、 $E, V, \{N_j\}$  の関数として表されることが分かる。熱平衡状態に達した断熱孤立系では  $dS = 0$  となって右辺と等しくなるから、 $S_{\max}$  は

$$S_{\max} = S_{\max}(E, V, \{N_j\})$$

のように、 $E, V, \{N_j\}$  の関数として表されることになる。

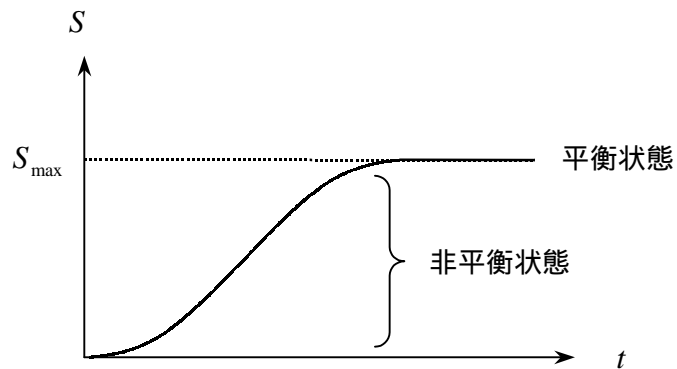


図 4 - 7 . 熱平衡状態へ至るエントロピーの推移

平衡状態に達するまでの期間は、系内部にエネルギー密度の偏りなどが存在する。これを非平衡状態とよんで、平衡状態と区別する。非平衡状態のエントロピーは  $E, V, \{N_j\}$  だけでは記述できない。後述するように、統計力学的な手法を用いて説明する必要がある。

次に、よく似ているが異なる 2 つの場合について、考察してみよう。

### 断熱自由膨張

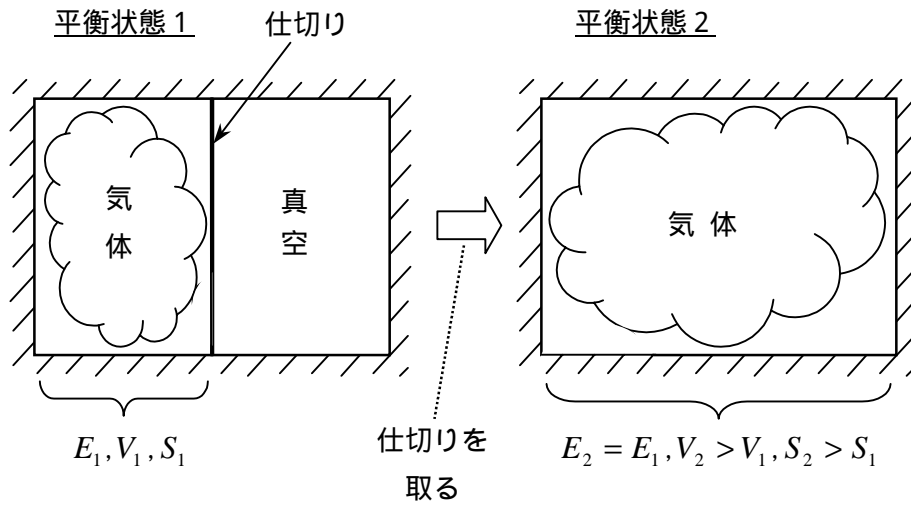


図 4 - 8 . 断熱自由膨張

上図のような状況においては、外部との相互作用が一切行われないうえ、内部エネルギー  $E$  はその値を変えない [  $dE = 0$  ]。また気体の体積は  $V_1$  から  $V_2$  へ増加する [  $dV > 0$  ] ので、(4 - 13) にしたがってエントロピーも  $S_1$  から  $S_2$  へ増大する [  $dS > 0$  ]。この変化が非可逆的に行われる、という点が重要である。状態 2 から状態 1 への自然な推移は、決して起こらない。

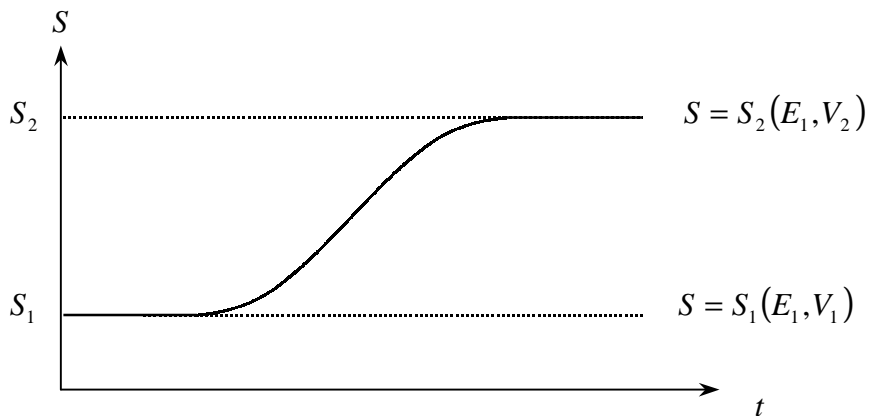


図 4 - 9 . 断熱自由膨張のエントロピー推移

## 準静的断熱膨張

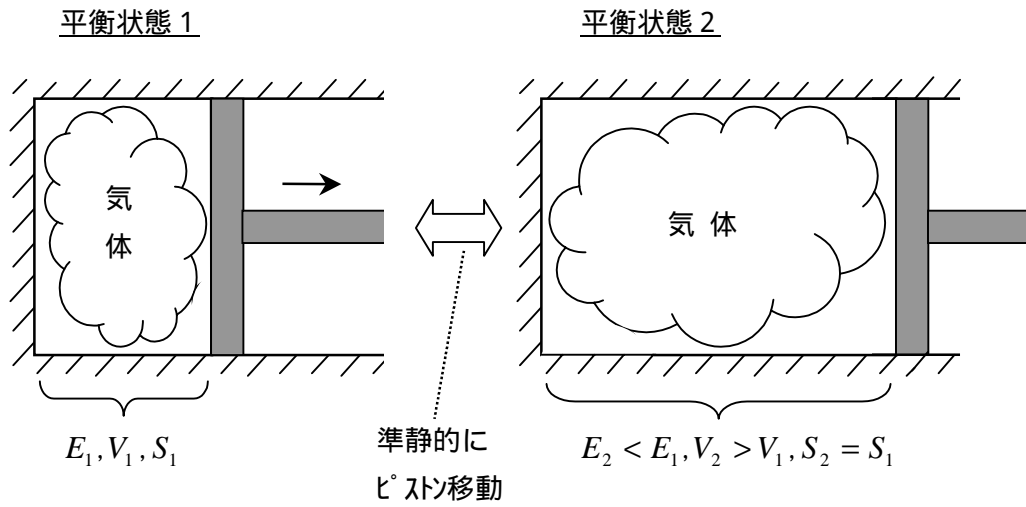


図 4 - 10 . 準静的断熱膨張

上図のような状況においては、系は外部に対して仕事を行うため、そのぶん内部エネルギーは  $E_1$  から  $E_2$  へ減少する [  $dE < 0$  ]。その一方で気体の体積は  $V_1$  から  $V_2$  へ増加する [  $dV > 0$  ] ので、(4 - 13) にしたがえば “  $dE < 0$  ” の効果と “  $dV > 0$  ” の効果が相殺されて結局、エントロピー値は変化しない [  $dS = 0$  ]。 の場合と異なり変化の前後でエントロピー値は一定だから、この変化は可逆的である。