

6. 熱力学第二法則

6-1 第二法則の表現

永久機関 熱力学第一法則は、無からエネルギーを創造できないことを主張。これは外部からのエネルギー供給なしに仕事し続けることのできる機械(これを第一種永久機関という)を作るとは不可能であることを意味する。

第二種永久機関 エネルギー保存則は破らないが、周囲の物体から自在に熱を奪って仕事に変換できる機械。もしこのような機械があればエネルギー問題は解決。しかし実際には作成不可能。周囲の温度が機械の温度より低いと、周囲から熱を奪うためにはむしろ外から仕事を加えなくてはならない。

第二種永久機関が不可能であることを精密に述べたものが熱力学第二法則。

熱源 一様な温度を持ち、系(外界に仕事をするような系)と熱の交換のみを許す物体。例えば体積変化の無視できる固体や流体。

第二法則の2つの表現 第二法則には等価な表現がいくつかある。そのうち代表的なものは以下二つ。

- 一様な温度を持つ一つの熱源から熱を取り出してこれを仕事に変換するだけで他に何の結果も残さないような過程は実現不可能である。(ケルヴィン Kelvin の原理)
- ある温度の物体からより温度の高い物体へ熱を移すだけで他には何の結果も残さないような過程は実現不可能である。(クラウジウス Clausius の原理)

温度の高低の定義：2つの物体を熱的に接触させたときに熱が熱伝導により自発的に移動する場合、2つの物体は異なる温度を持つ。そして熱の流れ出す側が他方よりも温度が高いと定義する。

クラウジウスの原理の言い替え

- 熱伝導によれば物体Aから物体Bに熱が流れるものとする。このとき物体Bから物体Aへ熱を移すだけで他には何の結果も残さないような過程は実現不可能である。

二つの原理の等価性「クラウジウスの原理が成立するならばケルヴィンの原理が成立する(命題 C → K)」ことと、この逆「ケルヴィンの原理が成立するならばクラウジウスの原理が成立する(命題 K → C)」ことを示す必要がある。

命題 C → K の証明：命題の対偶「ケルヴィンの原理が成立しないならばクラウジウスの原理は成立しない」ことを示す。ケルヴィンの原理が成り立たないのであれば、温度 t_1 の熱源から熱を奪って仕事に転換し、その他にはなんの結果も残さない過程が実現できる。この仕事を摩擦によって熱に転換し別の熱源(温度 t_2 を持ち $t_2 > t_1$ とする)に付与する。結局熱を他に何の結果も残さず温度 t_1 の熱源からより高い温度 t_2 の熱源に移動させたことになる。これはクラウジウスの原理が成立しないことを示す。これで命題 C → K が証明された。

逆命題 K → C の証明には熱を仕事に変換する過程の分析が必要 カルノーサイクル。

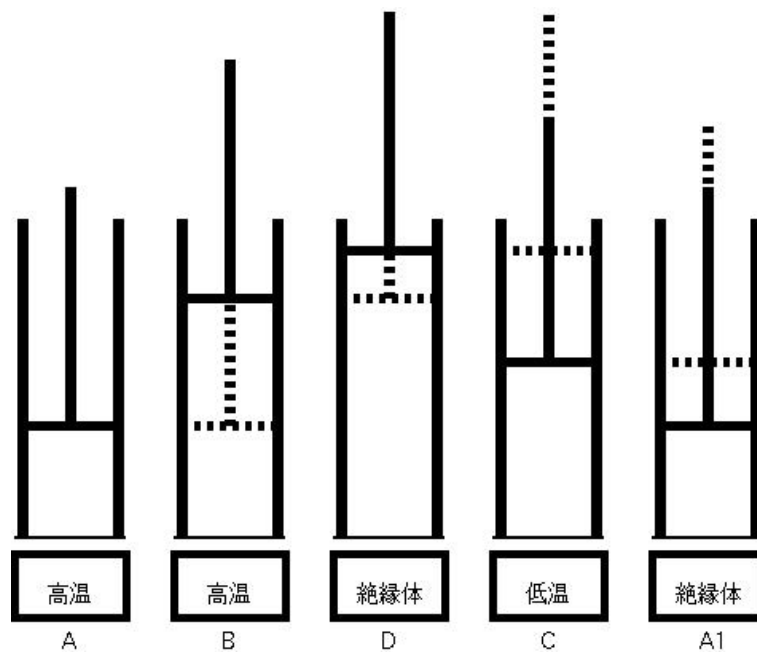
6-2 カルノーサイクル

熱機関 SL は水を熱膨張させてピストンを押し、次にこれを冷却して熱収縮させてピストンを引くという原理で熱を仕事(SL 本体と牽引車両の加速)に転換している。このように作業流体の加熱膨張と冷却収縮の過程を通じて熱を仕事に転換する装置を熱機関という。一連の過程を終えた後には、作業流体の状態 (P, V, T) は元の状態に戻っているものとする。熱機関の最大効率はいくらか。そのための思考実験を以下でおこなう。

可逆熱機関 効率は摩擦がなければ良くなるに違いない。そこで摩擦のないピストンのついたシリンダーを考えて、その中に閉じ込めた気体の膨張収縮による熱の仕事への転換を考察する。温度の異なる2つの熱源を用意して、高温熱源から熱をもらって熱膨張させ、低温熱源へ熱を放出することで熱収縮させる。またこれら一連の過程を可逆的に行う。そのためには系をゆっくり変化させるだけでなく、熱源との温度差を常に微小に保つ工夫が要る。

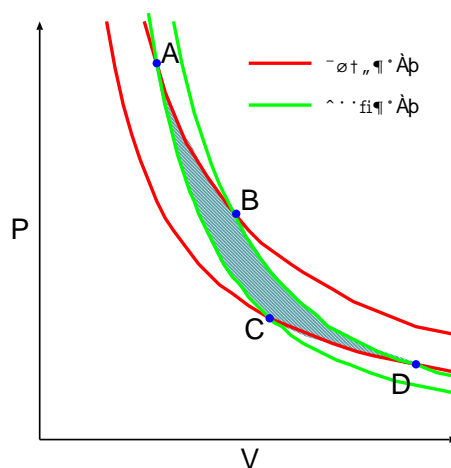
カルノーサイクル 上記要件を満足する理想的な熱機関の一つがカルノー機関。カルノー機関では熱源との熱交換を除いてシリンダーは完全に断熱されているものとする。高温熱源(温度 $t_{高}$) ないしは低温熱源(温度 $t_{低}$) と熱交換可能とする。作業流体は一定比熱の理想気体とする。カルノー機関は次のような可逆循環過程(カルノーサイクル)で運転される。

1. 状態 A では気体の温度は $t_{高}$ である。



2. 高温熱源に接触させ，状態 B まで等温膨張させるこの過程を通じて気体は高温熱源から熱 $Q_{高}$ を受け取る．
3. さらに断熱的に膨張させて温度 $t_{低}$ を持つ状態 D にする．
4. 次に低温熱源に接触させて，状態 C まで等温収縮させる．この過程を通じて気体は低温熱源へ熱 $Q_{低}$ を渡す．
5. さらに断熱的に収縮させて温度を上昇させ，最初の状態 A に戻る

この様子を V - P 図に表す．グラフの ABDC に囲まれた面積がこのサイクル



で熱機関が外部になす仕事 W を表す．循環過程に熱力学第一法則を適用す

ると $\Delta U=0$ であるから

$$W = Q_{\text{高}} - Q_{\text{低}}$$

この式は高温熱源から受け取った熱の一部が仕事に転換されることを示している。

熱機関は逆向きに運転させることもできる。(普通の運転の向きを順行運転, 逆向きを逆行運転と呼ぶ) カルノー機関の逆行運転では, 外部から仕事 W を加えることにより, 低温熱源から熱 $Q_{\text{低}}$ を奪い, 高温熱源に熱 $Q_{\text{高}} = Q_{\text{低}} + W$ を放出。順行運転を一周したのち逆行運転を一周すれば, 両熱源の熱量の変化はなく, かつ作業流体の状態も元に戻っている。これは「可逆過程」ゆえ実現できる。

問 冷蔵庫を熱機関とみなし, そのしくみについて説明しなさい。とくに冷蔵庫内はどのようにして室温よりも温度が低く保たれているのだろうか。

命題 K Cの証明 「ケルヴィンの原理が成立するならばクラウジウスの原理が成立する」の対偶を証明。すなわち「クラウジウスの原理が成立しないなら, ケルヴィンの原理は成立しない」ことを示すことにする。

クラウジウスの原理が成立しないならば, 温度 $t_{\text{低}}$ の低温熱源から温度 $t_{\text{高}}$ の高温熱源へ何の熱量 Q を移し, 他にはなんの変化も起こらぬようにすることができる。するとカルノーサイクルを用いてこの熱量 Q を高温熱源より吸収して仕事 W をつくり出すことができる。高温熱源は同量の熱を受け取り, また放出するので結果的には変化は生じない。したがって一様な温度をもつ低温熱源から熱を取り出しこれを仕事に変換したことになる。これはケルヴィンの原理に反する。

6-3 効率

定義 高温熱源から熱 $Q_{\text{高}}$ を奪い低温熱源へ熱を放出する熱機関の効率 η を次のように定義する

$$\eta = \frac{W}{Q_{\text{高}}}$$

ここで W は熱機関を 1 サイクル順行運転したときに得られる仕事を表す。

効率の上限 熱機関の効率には上限が存在する。

命題 1 どのような熱機関も効率が 1 を越えることはない。

証明 1 サイクルの運転で低温熱源へ渡す熱を $Q_{\text{低}}$ とすると, もし $\eta > 1$ なら $W = Q_{\text{高}} - Q_{\text{低}}$ だから $Q_{\text{低}} < 0$ 。ここで高温熱源と低温熱源を接触させて低温熱源の失った熱を高温熱源から自発的に伝える。この結果低温熱源

は結果的に何の変化もなくなる．高温熱源から得た熱を仕事に変え，他には何の変化も残さない過程が実現されてしまう．これはケルヴィンの原理に反する．

この命題は同時に，どんな熱機関も順行運転では $Q_{\text{低}} > 0$ であることを示している．

命題 2 カルノー機関よりも効率の良い機関は存在しない¹．

証明 もしもカルノー機関よりも効率の良い第 2 の機関が存在したとする．この機関が 1 サイクルの順行運転で高温熱源から受け取る熱量を $Q'_{\text{高}}$ ，低温熱源に渡す熱量を $Q'_{\text{低}}$ ，なす仕事を W' ，効率を η' とする．仮定により $\eta' > \eta$ ．一方カルノー機関ではそれぞれ $Q_{\text{高}}$ ， $Q_{\text{低}}$ ， W ， η とする．

適当な整数 M, N を選んで $MQ'_{\text{高}} = NQ_{\text{高}}$ となるようにしよう．このとき第 2 の機関をまず M サイクル順行運転する．するとこの機関は高温熱源から熱量 $MQ'_{\text{高}}$ 受け取り， MW' の仕事をする．低温熱源に渡す総熱量は $M(Q'_{\text{高}} - W')$ ．この仕事の一部を用いてカルノー機関を N サイクル逆行運転する．すると高温熱源には一度奪われた熱がもとに戻る．この過程で低温熱源から奪った熱は $N(Q_{\text{高}} - W)$ ．結局低温熱源からは

$$N(Q_{\text{高}} - W) - M(Q'_{\text{高}} - W') = NQ_{\text{高}}(\eta' - \eta) > 0$$

の熱が奪われ，これが正味の仕事に変換されたことになる．このほかには何の結果も残さない．これはケルヴィンの原理に反する．

この命題は

$$\eta_{\text{カルノー機関}} \geq \eta_{\text{第 2 の機関}}$$

を主張．等号は第 2 の機関が可逆機関のときに成立．この等式は

$$\left. \frac{Q_{\text{低}}}{Q_{\text{高}}} \right|_{\text{可逆機関}} < \left. \frac{Q_{\text{低}}}{Q_{\text{高}}} \right|_{\text{不可逆機関}}$$

とも書ける．

問 カルノー機関と可逆機関の効率は等しいことを証明せよ．ただし共通の高温熱源と低温熱源が与えられているものとする．

¹前提として，共通の高温熱源と低温熱源が与えられているとする