

## 関係論文集

- 1 紀要論文
  - 1 ” 熱力学の物理学的再構築”
  - 2 ” プランク熱学の再考”
  - 3 ” 古典熱力学の諸問題の解消”
  - 4 ” 準静的過程概念の本質について”
  - 5 ” クラウジウス不等式の積分順序逆転について”
  - 6 ” クラウジウス不等式への物理学的制約”
  - 7 ” 新論理による熱力学的問題の再検討”
  - 8 ” クラウジウス不等式の無意味性”
  - 9 ” 時間とエントロピー生成”
  - 1 0 ” クラウジウス不等式の可逆的導出”
  - 1 1 ” 自由エネルギー減少則導出論理批判”
  - 1 2 ” 電池現象等における非状態量の熱力学的処理”
  - 1 3 ” フェルミのクラウジウス不等式導出論理についての考察”
  - 1 4 ” カルノーからの熱力学”
  - 1 5 ” 浸透圧現象と熱力学的平衡”
  - 1 6 ” 熱力学的变化の存在可否予測”
  - 1 7 ” 浸透圧の力学的教授方法記事から  
自由エネルギー転換に関して”
  - 1 8 ” 常温核融合論出現理由について”
  - 1 9 ” カルノーサイクル仕事の最大（最小）性証明について”
  - 2 0 ” Fermi, Clausius-Tomonaga熱力学における $TdS > dQ$ 導出論不成立”
- 2 日本化学会誌投稿予定であった論文” 熱力学論理の再構築”
- 3 A New Theory of Thermodynamics based on Carnot's Thought

熱力学の物理学的再構築

Physical reconstruction of thermodynamics

Takeyoshi Kasai

Synopsis

As generally spoken, thermodynamics is very difficult to study, or to teach. But the fact many teachers and students can not understand it must have the rational reason of it, because it is a science all men can understand. Then in this paper we will try to make it clear, and according to the results that the old thermodynamics was standing on the logic of recognition, rebuild a new physical thermodynamics theory. The old thermodynamics is constructed rigidly with the concepts of cycle, its reversibility, and quasistationary states. But the new theory is free from them, especially cycle and quasistationary state. And entropy is introduced more smoothly with the concept of energy. They are pair-concepts in the natural science.

1. 序

熱力学はカルノーサイクルを契機として成立した。しかしその後のこの科学の成立過程は余りにもサイクル概念に執着し過ぎたと言わざるを得ない、すなわちギリスピーに言わせれば、”カルノーの天才に突如訪れたサイクル概念”はこの後の科学者達に熱力学の論理展開に於て常にサイクルをもってしての思考を強いてきたのである。例えばクラウジウスはなぜ”熱は高温体より低温体へ流れる”というこの事実のみでもって熱力学をつくり得なかったのであろうか、あるいはなぜわざわざ”低温体より高温体へ熱を移すだけのサイクルは存在しない”としたのであろうか。またプランクにあつてはエントロピーの存在はサイクル概念を必要とせずに認めながら、なぜまたあのプランクのサイクルを持ち出さなくてはならなかったのか。明らかにサイクル概念は熱機関という、実に特殊な場におけるそれである。然るにこの熱力学の理論は決してその中のみ留まるものではない。実に特殊な場における概念がこのように一般に通ずる法則を生み出すことは不自然であり、このことはむしろ熱力学はもっと一般的な方法、あるいは思考経路をもって成立すべきと考えるのが自然であろう。

さらに現実問題として熱力学は明らかに教授しにくい、かつ理解されにくい科学としてあることは周知のことでもある。このことの原因は一般に言われているように、単にエントロピー概念が理解されにくいことのみならず、むしろ上記のサイクル概念に執着して成立してきたところのそれに、明言すれば論理の錯綜、及び無理矛盾があるということでもある。

しかしこのような古典熱力学における問題とは別に、現代熱力学は非常な注目を浴びている

ことは言うまでもなからう。従って我々教育にたずさわる者は出来る限り速やかに現代熱力学の基礎論たる古典熱力学の以上のような問題点を明確にし、かつ解消して学ぶものすべてに納得のゆく展開を示すべきである。こうした趣旨から本論文はサイクルに拘泥している従来の熱力学批判を行うと共に、同時にもっと一般的に、言うならばもっと物理学的に成立させ得るそれを示すことを目的とするものである。

## 2. 従来の熱力学の概略

カルノーはカロリック、すなわち元素であるところの熱素概念によりそのサイクルを考案した。このサイクルにあって最も重要なことは、熱素は一切失われていないこと、また得られた仕事の一部でもって低熱源に捨てられた熱素を再度使えたとすれば無限量の仕事が得られることになり、このような事実はない、それ故にこのサイクルの熱効率は最大であるということである。前者は従来の可逆概念とは異なるところの、後のいわばあるべき可逆概念に、後者は人間の世界認識可能性に関係する。クラウジウスはカルノーサイクルを理想気体でもって示したクラペイロンに触発されてここにエントロピーを発見した。そしていわゆるクラウジウスのサイクルの存在不可能性を熱力学第二法則として示した。ここで彼のサイクルをカルノー、あるいは実在サイクルに組み合わせることによってケルビンのそれになる。それ故ケルビンのサイクルも第二法則を表す。そしてこのケルビンのサイクルを用いることにより、クラウジウスの不等式が導出されるのである。断熱系、および孤立系においてはエントロピーは常に増加する方向に変化する、これがその結果である。そしてこの第二法則を自由エネルギーに関して適用すればクラウジウスの不等式が熱に関しては系のそれ、温度に関しては熱源、すなわち外系の温度という実に不自然なる形態をとっているがために、フェルミ が示すようにその等温変化のみしか考察し得ない。しかしこうした問題を含みながらも古典熱力学はその応用に進み、その成果の素晴らしさはあらためていうまでもない。

## 3. サイクル、及び可逆概念の問題

サイクル概念、これ自体には何の問題はない、単に機関そのものの再現性からくるものである。しかしこれが可逆サイクルとなると一考を要する、すなわちこの可逆概念は本来カルノーがカロリック概念を用いたことに依るが、それは後にジュールに依って熱がエネルギーの一形態であることが示されることによって、低熱源からの熱の移動に関して、カルノーのように論じることが不可能となった為に問題が生じるのである。熱は確かに事実として低温体より高温体に自然には流れない、しかし流すことはできる。つまりカルノーが論じた”得られた仕事の一部を用いてカロリックを高熱源へもどす”ことは可能なのである。ここにおいてカルノーにあっては必ずしも必要ではなかった可逆概念が必要不可欠となったのである。そしてそれは”外界に一切の変化を残すことなく熱を低熱源から高熱源に移すことはできない”という不可逆表現でもって示されることになった。ここにおいてカルノーの可逆性がカロリック移動の明確な把握であることを想えば、新たに持ち込まれた可逆概念はカルノーのそれより意味の異なるものとしてあることになる。しかしこのことの本質は後に第7節で述べる。ところで次の点は見落としてはならない、すなわち上記の不可逆表現は熱は自然に高温体より低温体に移動する

という事実の逆表現であって論理的にはサイクル概念に先だって存在するものであることである。このことはサイクル概念に端を発した熱力学の論理形成は何もサイクルのそれに依らずとも成立可能であることを予想させるものである。

通常上記の熱の移動に関しては、いわゆるクラウジウスのサイクルで言われていることである。そしてこのサイクルはケルビンのそれと同等の内容をもつとされる。すなわち一方のサイクルの容認は他のそれを認めることでもある。しかしこれら二つのサイクルは決定的に異なる、なぜならばクラウジウスのそれはサイクルである必要はまったくない、しかしケルビンのそれはサイクルでないかぎり、その要はないのである。つまり一つの熱源で仕事を取り出すことは可能である。あるいは論理的整合性からも明らかにクラウジウスにおいて熱の認識がなされ、その上でケルビンが熱の存在を前提としての彼のサイクルを提出しているのである。そしてこれら二つのサイクルの根本的差異もまた先の熱の認識の転換の問題と共にサイクル概念無用の熱力学の成立可能性を予想させるものである。

クラウジウスの不等式は以上のケルビンのサイクルを用いることに依って導き出されたことを想えば、すなわち二つ以上の熱源がない限り熱の流れはない故にクラウジウスの不等式は系のみの状態変数で書かれ得ないことは明かである。これがために我々は第二法則の表式を持たないとも言われるのであり、すでに述べたようにフェルミによって  $T d S \geq d Q$  を導出しても、これをもって第二法則のそれとはできない。すなわち本式の  $T$  は等温変化におけるそれであって定数であり、一般性がない。

#### 4. 準静的概念の問題

この概念はクラペイロンがカルノーサイクルをそれまでの熱素概念からエネルギーのそれをもって解釈しようとしたことから生じたものである。しかしこれは明らかに物事の変化は力関係によって起きるとする、まさに力学概念そのものである。熱力学が対象とする系は常に、すでにいわゆる熱平衡にあり、従って系は状態変数と言われる一連の変数でもって記述され得る状態にあるものである。つまりここでは力の存在する力学系と異なって変化の方向は一切問題とならない、あるいは力によっては問題にしようにもしようがない。そしてこの概念の欠陥は例えばカルノーサイクルにおいてみられるように、この概念を使用する限り結論的には系は外系と等温下で熱の交換を行うことを意味し、従ってこれは熱の認識条件でもあるところの熱力学第ゼロ法則に反する考察を許すことである（実はそうではないのであるが、ここではそれを論じるだけの余白がない、従って”表面的結論においては”としてここは理解されたい）。あるいはまた低俗なテキストにあってはこの概念によって前節の関係式を導くものさえある、注意。しかしもしこの概念を救うとすれば、熱力学が系の状態変数でもって構築されている科学である故に系の変化はこれら状態変数でもって考察される、それ故にこうした計算過程においてのみ現れてくる論理的概念とすればよろしい、すなわちこの概念は計算という人間の論理過程に存在するものであって、物理的に存在するものではないということである。従って例えば等温での熱の移動に関してそれが物理法則たる第ゼロ法則に反すると言う必要はなくなるのである。またこのことの意味することは、いわば物理的論理と認識論的論理が従来の熱力学では区別されていなかったということでもある。

そしてこの概念が必要とされたのは正に後述の最大、最小仕事の原理を熱力学の中に正しく

位置付けることができなかつたためであつて、このことによる熱力学の受けた不当な無理解さは大変なものであると言えるのである。これについては今後の論理展開に注意されたい。

## 5. プランクのサイクル

彼のサイクルは本質的にはケルビンのそれとまったく同じものである。ただ彼にあつてはカラセオドリーの影響がみられ、エントロピーの導入そのものはクラウジウスのごとくサイクルによる必要はすでになかつた。それ故にそのサイクル概念はもっと異なる目的によって用いられている。すなわちエントロピー変化とエネルギーに関しての力学的不可逆性とを関係付ける目的である。そしてサイクルとは無関係にエントロピーが内部エネルギーと他の状態変数とによって定義されるとしていることは、これまたサイクル概念にとらわれることなく熱力学が成立され得ることを意味する。しかし彼が思考実験的にサイクルでもって示そうとしたエントロピー増大性は残念ながら、その方法論において必ずしも正しいとは言えない。すなわち三つの可能な断熱可逆変化は系を理想気体とすることによりすべてエントロピー変化が計算可能であり、その結果は必ずしも各変化のエントロピー変化はゼロではないことを示す。この意味で思考実験たり得ない。そしてさらに彼は可逆、不可逆過程の正しい表式を理解し得ていない為にエントロピーに関するあやまった不等式を系の一般的变化について与えているのである。これについては第10節で示される。

## 6. 位置付け不明の原理

最大、及び最小仕事の原理は通常、準静的過程概念の導入においてなされている。しかしこの原理はカルノーサイクルの可逆性が熱素の移動把握であることを想えば、いずれもその本質が可逆、不可逆性でありながら、いままでみてきたようにこのことによる熱力学理論の展開は何一つない。そしてまたカルノーサイクルの熱効率は最大という第二法則表現も存在するが、これもまたクラウジウスの不等式導出には無関係であることに依つて、またも熱力学の論理展開には不必要である。さて結論的に述べよう、すなわち熱効率最大は明らかにサイクルのする仕事が最大であり、かつされる仕事が最小であることに同義である。然るにこの同義の第二法則の言明がいかなる理由によって熱力学の論理展開に現れて来ないのであるか。これはいままでの考察から次のように考えられる。サイクル概念による不可逆性はケルビンのそれでもって導入されているのであり、換言すればクラウジウスのサイクル、あるいは単に熱は低温体から高温体へは流れないという第二法則表現を用いていることでもある。そしてこのことから、すなわち熱の流れに関して必然的に生じてくるクラウジウスの不等式における系と熱源の温度の不一致という論理的困難は、言わば本来用いるべき、以上の言明の存在意義を無にしている為なのである。

そしてカラセオドリーの原理もまたこうした位置付け不明の原理としてあることがわかるであろう。すなわちこの原理はサイクルによる論理展開がカルノーのそれによってエントロピーを導入することに相当するものなのであるが、これもまたその本来的意義をサイクルという特殊な概念を用いることにおいて無意味化されているのである。ここにおいて我々は完全にサイクル概念に依らない、もう一つの熱力学の論理展開が可能であることを理解する。すなわちサ

イクルによらずとも熱の流れ、あるいは最大、最小仕事で不可逆性を、そしてエントロピーはカラセオドリーの原理によって導入できるのである。そしてすでに考察してきたようにこれまでの熱力学が現実問題として極めて理解されにくいものであり、さらにはこのことの理由としてサイクル概念に依ったが為に二つの熱源に依る思考、あるいは準静的概念に見られるところの無理、矛盾さえ含むものであったことを考えれば、このもう一つのそれこそ正しいものであると主張し得るのである。

## 7. 可逆、不可逆概念の再検討

カルノーにおける可逆性とはすでに述べたようにカロリックの移動把握であった。これは言うまでもなくカロリックが元素故に当然のこととして考え出されたものである。しかし熱がエネルギーであることがわかった後には、この可逆性概念はそれまでの思考の流れから、むしろ必然的に二つの意味をもつことになったのである（この点がブリッジマンには今一つ解決できなかった）。すなわち熱はカロリックと異なって”生成可能”であるが故に、低温体より高温体へ移すことができる、これがために”一切の変化が残ることなく”の可逆概念が必要となり、そして同時にカルノーサイクルの最も言わんとしたところの最大熱効率もそのまま継続することになったのである。この最大熱効率の問題についてはすでに説明したように現代的意味では全てのエネルギー流れの把握、これ故にこそ系の変化はそっくりそのまま元にもどせる、あるいはまたエネルギーの完全伝達を意味する。しかしこれは一方で自然な変化という変化、つまり熱の高温体より低温体への移動さえもすべてのエネルギー変化と共に熱がいくら流れたかがわかりさえすれば可逆であることを意味する。この点に於てこの後者の意味は前者のそれに矛盾するのである。相矛盾する概念が存在すること、熱力学がすでに述べてきたように決して理解され易い科学ではないことはこのような事情もあったためである。

さてここにおいて我々は熱がカロリックであっても、またエネルギーであっても共通であるところの事実へ帰らざるを得ない、すなわち熱の流れの方向である。我々が熱の新たな概念を適用したのはすでにみたようにサイクルの中であってであった。しかし熱の流れそのものに適用するとどうなるかである。明らかに高温体は自然にカロリックを、そしてエネルギーを失う。熱は高温体より低温体へしか流れない、これは熱の認識の問題であり、そしてエネルギーに関して述べたことは熱の物理的法則である。従来の第二法則はこうしてサイクルに無関係に熱エネルギーの流れの方向に依って示されるべきであるということが第一感として出てくることになる、すなわち”自然な変化は熱エネルギーの減少する方向に変化する”。この熱の流れの方向については、従来のサイクル概念による熱力学にあっては、ケルビンのサイクルによってその価値を持っていたのであるが、そこでケルビンのそれが存在してはならないということは、逆に考えれば、もし存在すれば熱の流れは高低、いずれの方向にも流れ得、我々の熱の認識は不可能ということでもある。このことは同時にまた状態方程式が存在不可という意味に依って絶対零度の存在可能を意味する。すなわちこれは熱の認識の条件に過ぎないのである。

そしてさらにここにはサイクルは一切関与しない故にサイクルにおけるような可逆、不可逆概念は不要である。しかし敢えてこの概念に執着するのであれば、これはまた初めてこの概念を用いたカルノーの考えにも通ずるが、力学にも共通するそれとして、エネルギーの流れがすべて分かっている変化とすればよい。しかしそこにおいては熱はあくまで熱というエネルギー

としてとらえられていなくてはならない、つまり熱力学にあっては熱もまた一つの明かなエネルギー流故である。

そして最大熱効率に関する最大、最小仕事は我々が系の状態変数でもって系のエネルギー変化を記述するときには事実として現れてくる、むしろ物理法則というより認識論的原理である。すなわち系の自然な変化であれ、外系の作用による変化であれ、その変化の記述においていずれの場合にも成立しなくてはならない原理である。そしてこれよりの結論に、後に述べられるようにエネルギー論的思考を必要としていわゆる第二法則、変化の方向が導出される。

ここにおいて我々はサイクルとは無関係に熱力学の論理を展開することが可能となったのである。そして熱力学の契機としてあったカルノーサイクルはエントロピー発見、最大、最小仕事のいわば思考実験的検証、クラウジウスの不等式、従ってエントロピー増大則の発見を与えはしたが、サイクルという特殊な概念枠での考察であったがために、系と熱源を同時に考慮せざるを得ないという極めて窮屈な論理展開を強いられたのであった。しかしいまそのいわゆる契機としての役割は終わったのである。

## 8. サイクルに依らない熱力学の論理展開の概略

以上述べてきたことから、サイクルに依らない熱力学の論理展開はどの様に為され得るのか、その概略を示しておく。第一に熱力学的系の定義が必要であり、これにはカラセオドリーの原理を用いる。ここにおいて従来第二法則とされてきた熱の流れの方向は、単に我々人間の熱、及び熱力学的系の認識可能の条件として用いられ、これによってゼロには決してなり得ない絶対温度の存在をいう。サイクルによる熱力学の場合、この認識の問題はクラウジウス、ケルビンのサイクルの存在不可、従ってカルノーサイクルの熱効率が1になり得ないことで示されるものである。第二にいわゆる熱力学第二法則であるが、これは最大、最小仕事の原理、および自由エネルギー概念を用いて導出される。そして熱がエネルギーの一形態に過ぎないという発見に於て、ジュールこそ真の熱力学の考案者であることをあらためて認識すること、すなわち系に力学的仕事を加えるとその仕事は系に熱として蓄えられる、これがジュールの発見であった。このとき系の温度上昇は明らかに自然な変化ではない、そして系は自然に熱を放出して低温化する。力学にあっては仕事は系が静止しているかぎり、位置エネルギーとして蓄えられる、従ってここにおいて静止した系を扱う熱力学にあっては、熱は熱力学における位置エネルギーと考えられる。すなわち自然な変化とは熱力学的な位置エネルギーの減少の方向に生じる。このことは今後の熱力学の論理展開における一つの仮定である。そしてこのことが決して仮定に終わらず、これこそ従来の熱力学の見落としとしてきたことであり、その結果としてのエントロピーの無理解が生じてきたことを示す。すなわち自然な変化の方向はすべて熱力学的位置エネルギーの減少する方向に一致し、孤立、及び断熱系そして等温系にあってはそれはエントロピーの増大を意味する。さらに変化の条件に依ってはエントロピーの減少も有り得る。特に後者の系の取扱については、従来の熱力学においては系、及び外系を含めた系、すなわち孤立系としてしか扱えなかったものである。さらに述べるならば今後の展開はどんな自然な変化においても、常に熱力学的位置エネルギーが減少することを示し得る故に、従って従来のそれと異なって、エントロピー概念はそれほど重要視される必要はないのである。むしろそれはエネルギー概念の発見と同時に存在すべき概念、つまりエネルギーの対概念として理解されるものであり、

人間の世界認識能の自然な働きに過ぎないものとして容易に理解されるであろう。

## 9. カラセオドリーの原理

” 与えられた体系の一つの状態の任意の近傍に、その状態から断熱過程によっては達することの出来ない無数の状態がある”、これがそれである。要するに系は断熱変化のみでは任意の変化が不可能であるということである。数学的には断熱という条件に依って、少なくとも一つ以上の状態変数が一定に保たれているということである。あるいはある一定の変化の仕方が決定されているということである。そして上記の表現は一方で、熱エネルギー以外の力学的エネルギー変化はコントロール可能であることを示す。さらに我々の、系に対する同定認識は為されていることをも示している。これらのことは次式の成立をいうことである。

$$X=X(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (1)$$

$$E=E(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (2)$$

or

$$\begin{aligned} dE &= (\partial E / \partial x_1) dx_1 + (\partial E / \partial x_2) dx_2 + \dots + (\partial E / \partial x_n) dx_n \\ &= X_1 dx_1 + X_2 dx_2 + \dots + X_n dx_n \quad (3) \end{aligned}$$

(1) はいわゆる系の状態方程式であり、(2) はエネルギーに関するそれである。(3) は(2) が成立するこからの数学的帰結である。従って

$$x_1 = x_1(x_2, x_3, \dots, x_n, E) \quad (4)$$

$$x_1 = x_1(x_2, x_3, \dots, x_n, X_1) \quad (5)$$

$$x_1 = x_1(x_2, x_3, \dots, x_n, X_2) \quad (6)$$

$$E = E(x_2, x_3, \dots, x_n, X_1) \quad (7)$$

$$X_2 = X_2(x_2, x_3, \dots, x_n, X_1) \quad (8)$$

(4) は  $x_1$  が我々に力学的にはコントロールされていない熱力学的変数であることを示す。(5) (6) (7) は  $x_1$  がエネルギーと同じ状態変数で与えられることを示す。このことは例えばもし本をエネルギーとすれば、この本の認識と同時に現れる”非本”はどのように認識されるかという問題と同じである、すなわち”非本”も本と同じ状態変数で認識される他ないのである。(8) は系の状態方程式は少なくとも二つ以上の示強変数を必要として成立することをいう。示強変数とは明らかにエネルギー概念成立後の状態変数である、すなわちその単位はエネルギーのそれを含む。これに対して独立(示量)変数はエネルギー単位を含まない。エントロピー単位はそれがエネルギーの対概念であることによりエネルギー単位を含む。次に簡単に三変数系を考える。

$$dE = X_1 dx_1 + X_2 dx_2 + X_3 dx_3$$

$$dx_2 = dx_3 = 0, \quad dE = dQ$$



$$\begin{aligned}
&= (\partial E / \partial X_1) dX_1 && (9) \\
(\partial E / \partial x_2) &= (\partial E / \partial X_1) (\partial X_1 / \partial x_2) \\
&= X_1 (\partial x_1 / \partial x_2) + X_2 + X_3 (\partial x_3 / \partial x_2) \\
dX_1 &= dx_3 = 0 \\
(\partial E / \partial x_2) &= 0 = X_1 (\partial x_1 / \partial x_2) + X_2 && (9')
\end{aligned}$$

(9) はいわば” 一般的比熱 ” によるエネルギー変化を表すものであり、これより内部エネルギーが  $dx_1, dx_2, dx_3$  以外の独立変数を持たず、かつ温度変化が無い場合、内部エネルギー変化は無いことになる。さらにこの逆を考えれば内部エネルギー一定において我々の理論が温度変化無しを説明できないのであれば、その理論、あるいはその状態方程式は誤っていることになる(13節参照、実在気体の(3)に相当する式、あるいはその状態方程式は正しくない)。そして(9')はいわゆる熱力学的状態方程式と呼ばれているものである。これは我々が系の変化について書き下ろすエネルギー変化の式、すなわち(3)に相当する式が正しければ常に成立しなくてはならない。

$$\begin{aligned}
X_1 &= X_1(x_2, x_3, \dots, x_n, X_2) && (8') \\
dE &= dQ - PdV \\
&= X_1 dx_1 + X_2 dx_2 \\
X_1 dx_1 &= dQ \\
dx_1 &= dQ / X_1 && (10)
\end{aligned}$$

(8') は熱力学的示強変数であるところの絶対温度を表す。すなわちこの温度は力学的状態変数でもって定義される。そしてその方法はプランクによる。あるいはこのことの簡単な理解は理想気体の状態方程式を想えばよい。(10)はこの絶対温度が我々の、系の認識、従って(1)(2)が認識される限り、存在しなくてはならないこと、すなわち他の力学的状態変数とまったく異なって、決してゼロであってはならないこと、そして同時に熱の流れの認識があって初めて温度が定義されることから成立しなくてはならないことである。さらにエントロピーを定義しているものである。

## 10. 最大、最小仕事の原理

ここではカルノーの熱効率を考慮して体積仕事(明らかに一般の力学的仕事でもよい)について示す。

$$\begin{aligned}
dw > PdV \geq 0, \quad dV \geq 0 \quad \text{for Max. Work} && (11) \\
dE &= dQ - dw && (12)
\end{aligned}$$

従って、

$$PdV \geq dw = dQ - dE$$

$$dE+PdV \geq dQ$$

ここで第一法則の可逆表現、すなわちエネルギー流がすべて分かっているという意味に於てのそれ、 $dE=TdS-PdV$  を用いて（あるいは、 $dQ_{rev}=TdS$ である）

$$TdS \geq dQ \quad (13)$$

(12) は上の意味に於て不可逆の式である。また最小仕事についても以下のようになる。

$$0 < (-PdV) \leq dw, \quad dV \leq 0 \quad \text{for Min. Work}$$

$$dE=dQ+dw$$

$$(-PdV) \leq dw=dE-dQ$$

$$-(dE+PdV) \leq -dQ$$

$$-TdS \leq -dQ$$

すなわち最大、最小を問わず同一の関係式が成立する（(13)に相当する従来の式は、この時点ですでに温度は一定であったがここではそうでない）。このことは他の力学的仕事と全く異なることであり、これについては後に言及する。さらに付言すれば状態変数でもって表されたエネルギー流は最大、あるいは最小を、換言すれば可逆を意味する故に、もし式のみに注目するならば先に述べたプランクの不等式は存在しないことになる。すなわち彼の式は

$$dS \geq (dE+PdV)/T$$

であるが、もしこれが正しく書かれるとすれば上に示した可逆、不可逆の関係式より

$$dS \geq (dE \pm dw)/T, \text{ or } \geq (dE+PdV \pm dw)/T$$

となることは明かであろう。すなわち彼の式においては不等号は成立しないのである。もっとも彼の式は系が閉じていないという条件下で導かれるものであるから、その上で見る限り結果としての上式のみは正しい。しかしもしそのような条件で上式を求めるのであれば後述の(14)に従って

$$TdS \geq dQ, \quad dE=dQ-PdV-dw, \quad dw \geq 0$$

$$dw=-dE+dQ-PdV \geq 0$$

$$TdS \geq dQ \geq dE+PdV$$

$$dS \geq (dE+PdV)/T$$

とすればプランクの式にまったく同じである。そして彼の決定的な誤りは系は閉じていないのにもかかわらず系のエネルギー変化を次式で与えたことにある。

$$dE=dQ-PdV$$

すなわちこれは内部エネルギー変化、及び体積仕事に分かっている故に、残る一つの熱エネルギー変化は当然わかることによって明らかに可逆の式であり、系の不可逆変化はこれによつては考察し得ない。あるいは開放系でありながら開放系の式となっていない。この説明に未だ理解されないのであれば、我々が  $dE$  を記述する段階において我々の系に対する同定は終わっていることを考えてもらうしかない。要するに誤った考察の上に正解が出ているのである。そして一応ここでことわっておくが、プランクの本質的な目的は以下に示すように明らかに (13) を求めることであつたわけであるから、ここで以上の様に彼の関係式を導出したことは本末転倒の嫌いがある。それ故ここはあくまで彼の式をいかに示すかを論じただけである。

$$\begin{aligned} dS &\geq (dE+PdV)/T \\ dT=dP=0, \quad -(dE-TdS+PdV) &= -dG \geq 0 \\ \therefore dG &\leq 0 \end{aligned}$$

すなわち後述するようにプランクの式は (13) と同じく、自由エネルギー減少を示すことにおいて、その持つところの意味は同じである。

#### 1 1. 自由エネルギーの定義、及び変化の方向の指定

$$\begin{aligned} dE &= TdS - PdV + Xdx \\ 1) \quad dT=0, \quad (-PdV) + Xdx &= dE - TdS \\ &= d(E - TS) \\ &= dF \\ 2) \quad dT=dV=0, \quad Xdx &= d(E - TS) \\ &= dF \\ 3) \quad dT=dP=0, \quad Xdx &= d(E + PV - TS) \\ &= dG \end{aligned}$$

以上の定義においては従来のそれと異なつて、その持つところの意味が明確に示されている。そして (13) より

$$\begin{aligned} TdS &\geq dQ \\ dE &= dQ - PdV + dw \quad dw \geq 0 \quad \text{for Min. work} \quad (14) \\ TdS &\geq dE + PdV - dw \\ dw &\geq dE - TdS + PdV \\ 1) \quad dT=dV=0 \\ 0 &\leq dw \leq d(E - TS) = dF \\ dw=0, \quad dF &\leq 0 \quad (14') \\ 2) \quad dT=dP=0 \end{aligned}$$

$$0 \leq dw \leq d(E-TS+PV) = dG$$

$$dw=0, \quad dG \leq 0 \quad (14')$$

or

$$dE=dQ-PdV-dw \quad dw \geq 0 \quad \text{for Max. work} \quad (14)$$

$$(-dw) \geq dE-TdS+PdV$$

$$1) 0 \geq (-dw) \geq dF, \quad dw \leq -dF \quad (14')$$

$$dw=0, \quad dF \leq 0$$

$$2) 0 \geq (-dw) \geq dG, \quad dw \leq -dG$$

$$dw=0, \quad dG \leq 0 \quad (14')$$

(14) は二つ以上のエネルギー流が不明であることに依って、いわゆる不可逆変化の式である。そしてこれら二つの式が結果してくる関係式の通常の意味相の説明は不要であろう。しかしここで、これらの自由エネルギーはすでに述べてきた力学的仕事であり、従って熱力学的系に加えられるときそれらはいわば熱力学的位置エネルギーとして系に蓄えられることは明かである。すなわちここにおいて系の自然なる変化はこれらの減少する方向にしか変化し得ない、もしそうでなければそれはエネルギー保存則に反する、このことが(13)、従って新しく発見されたエントロピーの性質から熱力学的に示されたのである。すなわち系がその熱力学的位置エネルギーを失うという意味で、最大仕事に関する(14)、及び(14')が系の自然な変化の条件である。このことはまた最大、最小仕事というむしろ認識論的な原理が、物理学的には自然な変化とは熱力学的位置エネルギーの減少を意味することを含むことを示す。そしてこの逆の考察から、例えばギブスの自由エネルギーについては

$$H=E+PV, \quad dH=TdS+XdX+VdP=CPXdT$$

$$dG=XdX=dE-TdS+PdV$$

$$=dH-TdS \quad (dP=0)$$

$$=CPXdT-TdS$$

$$dP=dT=0, \quad dG \leq 0$$

$$=-TdS \leq 0$$

$$\therefore dS \geq 0$$

すなわちエントロピーは等温、等圧での自然な変化においては増大する。同様にしてヘルムホルツのそれも等温、そして等温・等積では同じくエントロピーの増大を導く。

ここにおいて先に指摘したように(13)は他の力学的仕事と異なって、すなわち最大、最小仕事にかかわらずその表式は不変であるが、このことは本式が必要条件としての第二法則の表式であるということである。それ故(13)より直接的に断熱、及び孤立系でのエントロピー増大を言うことが可能である。そして従来熱力学においてはこのことはクラウジウスの不等式でもって示されるものであったが、我々においては彼のそれは明らかに不要である。

## 12. 孤立系のエントロピー変化、そして系の種類概念

(13) は明らかに系が力学的仕事に関与した変化をするかぎり、従わなくてはならないエントロピー変化の条件である。それ故系が断熱変化の場合にはいままで述べてきたことが成立し、エントロピーは増大すると言える。しかし孤立系にあっては全てのエネルギー流が絶たれた系故に体積仕事（一般的には力学的仕事）はない。すなわち第二法則よりエントロピー増大が言えても、それが物理的に正しいかどうかの疑問が残る。ここにおいて孤立系についての考察が必要となる。さて孤立系の例として気体の断熱真空膨張をとりあげよう、これは明らかに自然に生じる変化であることはいままでもない。しかし気体は体積仕事はしない、そしてまた断熱故明らかに系のエネルギー変化はない。従ってこれは力学的には決して容認できない変化であることになる。従来の熱力学ではこれ故にこそ、エントロピーの理解が困難であったと言えるのである。すなわちそれはエントロピー変化のみがあり、エネルギー変化なしの変化、それは我々の認識に従わない。我々はいわば例の”神の一撃”概念から解放されたかのごとき錯覚にここにおいて陥るのである。世界には世界の始まりがあり、我々はそれを創り、かつ知ることができる、以上の結論はこういうことを意味することになる。

しかしこれは明らかに誤りである。我々は断熱真空膨張をする系がいかにして存在可能であったかを考慮していない、すなわち系は外系の作用、すなわち力学的仕事、つまり体積仕事を受けて、つまり熱力学的位置エネルギーを得た上で初めて存在できたのである。従って膨張とはこのエネルギーの減少において自然に生じ得たのである。もし我々がここで自由膨張した後の系の状態がわかれば、内部エネルギー一定の条件、さらにはその系の状態変数の数によって必要とされる変化の条件を得ることによって、我々はこの変化における体積仕事、あるいは一般的力学仕事を、そしてエントロピー変化量を計算することが可能である、そこで我々はこれらの量を用いて体積仕事、あるいは一般的力学仕事と熱的エネルギー変化の等しいことを知るであろう。しかし我々は系、例えば実在気体の正確な状態方程式を知らない故にこれは計算不可能である、とは言え我々のエネルギー保存則の論理からすればこのことは成立しなくてはならない（簡単には理想気体の断熱真空膨張における体積仕事変化とエントロピー変化との対応を考えよ。ここで温度変化のあるなしは問題にならない、すなわち温度不変でのエントロピー変化も一つの熱的エネルギー変化である。次節を参照せよ）。そしてこうした事情を踏まえた上で、ここにおいてこのような論理的理解がすでに述べてきたエントロピーの解釈に通ずるものであることがわかるであろう、すなわち系は仕事をする、しかしそれは熱的エネルギーに転換することによってゼロである、しかし”仕事をする（熱力学的位置エネルギーを失う）”ことによって(13)が成立する。そしてこの理解にあっては従来決して問題にされたことのない系の状態概念、及び系の種類という概念が必要となってくるのである。すなわちこの断熱真空膨張において減少するとされる熱力学的位置エネルギーはいかにして示されるかという疑問において、現れてくるものである。この変化にあって系はその状態を変えただけであり、内部エネルギー変化はゼロである、すなわち系の状態に熱力学的位置エネルギーは含まれている。そしてこの理解と同時に成立することは系には反発系と引力系があるということである。気体は明らかに前者であり、後者の例は例えばゴム系である。こうした区別は我々が(3)式を実験的に書き表すときにそれぞれのエネルギー流がプラス、あるいはマイナスで示されることによって為される。さて次にこの二つの系の最大、最小仕事を示しておく。

#### 1、反発エネルギー（通常物質の体積仕事など）

1)  $Xdx > 0$  for Max., 2)  $Xdx < 0$  for Min.

$$\begin{aligned} Xdx &\geq dw & (-Xdx) &\leq dw \\ dE &= TdS - Xdx & dE &= TdS - Xdx \\ dE &= dQ - dw & dE &= dQ + dw \\ \therefore TdS &\geq dQ & \therefore (-TdS) &\leq (-dQ) \end{aligned}$$

2、引力エネルギー（ゴムなどの体積仕事）

1)  $Xdx > 0$  for Min., 2)  $Xdx < 0$  for Max.

$$\begin{aligned} Xdx &\leq dw & (-Xdx) &\geq dw \\ dE &= TdS + Xdx & dE &= TdS + Xdx \\ dE &= dQ + dw & dE &= dQ - dw \\ \therefore (-TdS) &\leq (-dQ) & \therefore TdS &\geq dQ \end{aligned}$$

ここで非常に興味ある結論が導かれる、すなわち断熱、及び孤立系にあっては反発、あるいは引力系に依らず常にエントロピーは増大する、この結論はいままで論じてきたことに一致する。そして引力系の最小仕事については、いわゆるゴム弾性のエントロピー変化を説明するものなのである。すなわち系に仕事を加えたときの熱の発生現象はエントロピー減少を意味する（このことは反発系にあっては同様である）。この現象に対しては科学者はある意味では異常とも思える興味を示してきたが、以上述べてきたように我々に認識される系に反発、引力の二種があることが理解されればさしたる問題としてはあり得なかつたことなのである。

また以上の系の種類概念はエントロピーを秩序、無秩序概念でもって説明する時にも重要である、すなわち秩序の基準とは何であるかを明確に示すことができる故に。例えばいま粒子がバラバラの状態にあったとしよう、そこでこの系が仮に引力系であればそれはエントロピー値の低い状態であると言えるのである。しかしこのことについては本稿の論外にある。

### 13. ジュール・トムソン効果

以上の系の種類という概念が理解されれば実在気体の断熱真空膨張における系の温度変化は力学的エネルギー保存則より説明可能のように考えられるが、実はそうではない。通常この現象は系に体積仕事をさせるが、原理的にはこれをゼロとしてもまったく同じことである。

$$\begin{aligned} dE &= dQ - PdV = -PdV \\ \int dE &= \int (-PdV) \\ &= (-P_1) \int dV + (-P_2) \int dV \\ E_1 + P_1 \cdot V_1 &= E_2 + P_2 \cdot V_2 \\ \therefore dH &= 0 \end{aligned}$$

ここで低圧側を真空とすれば、当然ながら高圧側のガスに対しての仕事は不要のままガスは多

孔質壁を通して膨張する。そして明らかにこれは断熱、かつ仕事ゼロの変化故に原理的には断熱真空膨張に同じである。さて題意から

$$\begin{aligned}
 E &= E(T, V), \quad dE=0, \quad T=T(V) \\
 dS &> 0 \\
 dE &= TdS - PdV, \quad S=S(T, V) \\
 (\partial T / \partial V) &= (P - T(\partial S / \partial V)) / T(\partial S / \partial T) \\
 &= (P - T(\partial P / \partial T)) / C_V \quad (15)
 \end{aligned}$$

ここでファン・デル・ワールスの式を用いて

$$(\partial T / \partial V) = (-a) / C_V \cdot V^2 < 0 \quad (16)$$

すなわち系の温度は体積の膨張と共に低下する。しかしこのことは先に述べたこと、つまり気体という系が反発系であるがために膨張によってその位置エネルギーを減少させた分だけ、力学的エネルギー保存則に従って運動エネルギー、つまり温度が増加するという期待に反する。しかしこの矛盾は熱力学においても我々が力学的エネルギー保存則が成立すると仮定していたことに依るのである。すなわちそれは成立しないのであり、かつそれを主張すべき理論も無いということである。従って孤立系における温度変化は正にその系の状態方程式が完全にわかっている時にのみ問題にし得るのであり、さらに注意すべきことは我々が熱的エネルギーという時、それは単に熱の発生、あるいは吸収、従って温度に関してのみ言われることではないということである。すなわち系の熱力学的位置エネルギーの減少はこの实在気体の断熱真空膨張に限らず、あるいは理想気体に典型的にみられるように、必ずしも熱の発生等に関与していない故である。

#### 14. 等エントロピー過程存在の可否、そして新しいカルノーサイクル

ここに至って、我々は熱力学的位置エネルギーの変化無しでは何の変化も有り得ないことを理解する。それ故にいわゆる等エントロピー変化なるものは存在しないのではないかという疑問が生じる。すなわち平衡状態はそのエネルギーの最小状態において存在し、かつその変化はゼロであり、従ってエントロピーも不変である。ここにおいてカルノーサイクルにおける等エントロピー過程である断熱可逆過程が問題化される。そして従来の熱力学はこの疑問に対して次のようにしか答えられない、すなわち”準静的変化故に存在可能である”、あるいは”エントロピー不変の変化は、例えば孤立系等の条件付きでないそれ故に問題にし得ない”であろう。しかし我々は前者の答えにはすでに準静的変化の概念について述べたことから納得できない。そして後者のそれに対しては熱力学そのものに不満を覚えるであろう。それ故我々はここでは事の説明は後に回して我々は我々の論理で、従って熱力学的位置エネルギー変化のある、すなわちエントロピー変化のある新しいカルノーサイクルを作らなくてはならない。

さてカルノーサイクルにおいては断熱膨張過程と断熱圧縮過程における仕事の総和はゼロである。そしてここで考慮すべき仕事の総和を求めようとしても仕事は変化の経路が与えられな

い限り計算されない。しかしその総和がゼロとなる経路は無数に存在する、なぜならば断熱可逆過程に相当した非断熱的变化はどんな変化の条件もない故にまったく任意の変化が可能である。従って断熱可逆膨張に相当した変化での仕事量に対して、その符号のみ異なる仕事量を得る断熱可逆圧縮に相当した変化をさせることができる。そしてこの時これら二つの変化に於て、温度変化の絶対値は同じ故その内部エネルギー変化は同一である。従って当然ながら系に出入りする熱量も互いに打ち消し合うことになる。すなわち系はこれらのいずれの変化にあっても、常にエントロピー変化を行い、またカルノーサイクルと同様二つの熱源で変化することと同等な変化をしていることになっている。

そしてこれらの変化の中で最も簡単なものを用いたカルノーサイクルは体積一定の変化を取り込んだ次のものである、すなわち (P1, V1) (P2, V2) (P3, V2) (P4, V1) である。つまりカルノーは系に等温膨張させた後、系を定積にして高熱源よりのカロリックの一部を低熱源に移せばよかったのである、つまり断熱ではない（カルノーのサイクルでもっとも不自然なる思考はこの断熱過程である、すなわち熱源との接触を絶った後に系はカロリック、従ってエネルギーの供給無しに変化するのである）。あるいは後世の科学者達はカルノーのアイデアを生かすのであれば上に述べたことを満足する過程を考えてやればよかったのである。

さて事の本質について述べよう、実は我々の論理にあつては断熱可逆過程は今までの考察から明らかにエントロピー変化がゼロであってもそれは熱力学的位置エネルギーの変化を表すことができるのである、すなわち我々の論理であれば熱力学的位置エネルギーの減少は系がおかれている条件に従ってそのエントロピー変化はプラス、あるいはマイナスのいずれの値も取り得る。それ故断熱可逆のエントロピー変化ゼロは次のように説明される、すなわち系はまず等積でその温度を下げ、そして等温で膨張する、あるいはこの逆の変化でもよい、この二段階の変化によって前者のエントロピー減少量と後者の増加量が等しい時、全エントロピー変化はゼロである。そして明らかにこれら二つの変化はいずれも熱力学的位置エネルギーを失っているのである。すなわち我々の論理に従ってこそ断熱可逆変化が物理的に存在可能であると明確に言えるのである。

## 15. 第三法則、及びギブスのパラドックス

絶対零度におけるエントロピーはネルンストの何の研究によるかは忘れたが、ともかく彼のそれによりゼロとされる。さて我々の以上の論理からすればこのことは熱力学における状態認識の前提から、具体的にこれを説明すれば (10) によって絶対零度ではエントロピー変化が定義不可、これは逆に内部エネルギー、及び熱力学的位置エネルギーも定義不可を意味し、従って我々には変化の認識はできない、つまり我々は絶対零度においては系の状態方程式をも持つことができないことから考察されるものである。このことの物理的意味は、物理学が我々人間の状態認識可能の世界を説明するものである限り、あるいは認識可能世界のものである限り、我々にとってのそこはエネルギー変化ゼロの世界であることである。あるいはこう言ってもよからう、力学的にみれば世界の認識可能性を保証するものはエネルギー変化であるということでもある。そしてこのエネルギーとはその変化によって外系との作用を直接意味するところの内部エネルギーよりもむしろ、すでに論じてきたところの熱力学的位置エネルギーを指している。つまり内部エネルギー一定においても、この時系の外系との作用の有無に関係なく、その



変化は存在し得、これに対応して変化する物理量こそエントロピーであったのである（ここでは対象系の保存性云々の問題があるが、少なくともこれに関してはすでに見てきたように熱力学的系は明かな保存系であったのであり、これによつてのエントロピー変化だったのである）。そうすると以上の事は物理学的には絶対零度にあつてはエネルギー変化はゼロであることになり、それ故当然の結果としてエントロピー変化もまたゼロであることになる。

さていま一步こうした熱力学の認識論的立場を検討しよう。ここにまったく同じ状態にある二つの系を考えよう、我々のこの同定認識はいかにして成立しているのか、これを説明するのが（１）（２）なのである。すなわちまったく同じ状態方程式の成立がこれを保証する。このことの意味することは変化の認識とは別に、全ての物理量、あるいは一定個数の物理量と系の状態方程式の比較によつて系の同定が為され得ることである。そして我々はこのことによつて、ある一つの状態はもしそれが存在し得るものであれば、それはただ一つのエネルギー値（ここにおけるそれは内部エネルギーである）しか持ち得ないことがこのことを保証するものであることを知る。

そしてこの人間の認識の仕方こそエネルギー保存則である。もし一つの状態に仮に二つ以上のエネルギー値が存在可能であれば（このことを簡単に説明するとすれば目の前のA君が瞬時と言わずB君、C君、、、と変化し、決してA君と特定できないことである）、我々はそれこそ適当なサイクルを組むことによつて無限のエネルギーを得ることが可能である。もっともその前に我々の認識能は崩れており、我々は何も認識することはできないであろう。一方このことの逆は一つのエネルギー値には無数の状態が有り得ることを意味し、これはすなわち量子力学における縮退論、あるいは固有値問題の存在可能性を保証する人間の認識能である。そしてさらにこのことを一般化してみれば、系はその内部エネルギー一定の下で種々の熱力学的位置エネルギー状態に有り得ることであるから、これこそエントロピーそのもののなんたるかを教えるものであり、これはまた統計力学の成立可能性を保証するものである。

さてもとにもどつて、すでに述べたように絶対零度の状態は系の状態方程式が成立しないことによつて我々には認識不能である、すなわち世界の認識可能性の条件は我々人間の側にこそある。そしてそのエネルギー値は不明であることになる。しかしそれは不明であれこそすれ一定値でなくてはならない、なぜならばその変化はすでに述べた内部エネルギー、及び熱力学的位置エネルギーの変化を伴うことから我々にとっては認識可能の世界となるからである。そしてこの一定値はいくらにしようともそれは我々の勝手である、すなわちゼロにしよう。そしてこのことによつて、正しくは後者の熱力学的位置エネルギーの一定性によつて、必然的にエントロピー、ゼロを定義することが可能になる。すなわちエントロピーとはすでにみてきたようにエネルギー概念の対概念である故にエネルギー概念が消える世界にあつてはそれもまた存在しないのである。

以上のような状態概念が熱力学の前提であつてみれば、あのギブスのパラドックスは決してパラドックスではないことが明かである、すなわち気体の混合前と混合後の状態が我々、人間にとって区別し得ないものであることがわかりさえすればこの問題はむしろ熱力学的には問題外の問題としてあることがわかるであろう。それ故にこのパラドックスはそれこそ熱力学の非完全性を象徴するものであったのである。考えてもみるがよい、パラドックスの存在を許す科学が存在し得るであろうか、それはとりもなおさずその科学の非完全性をあらわすものでしかないのである。そしてむしろそれこそ我々人間の科学研究活動とは正しくこうしたあらゆる”

パラドックス”を消してゆくものではなかったのではないか。

## 16. 熱の流れ

すでに何度も述べてきたことであるが、これはいままでの展開から単に熱の認識条件として扱われてきた。そして第8節でジュールの発見を重視して熱は系に蓄えられた熱力学的位置エネルギーと考えるとしてきた。この考えは一般的に正しいことが他の力学的仕事に関して、それらが熱と同じく熱力学的位置エネルギーとして扱えることによって示されたのである。そしてここにおいて仕事を伴わない単なる熱のみの変化においては、仕事を伴わない故にこそ今までの結論に従わないのである、そしてすでに述べたあるべき可逆概念からエントロピーはこのとき明らかに減少することが言えるであろう。そしてこの自然な変化においてもいままで考察してきた系と同じく、その熱力学的位置エネルギーの減少があるのである。すなわち熱力学的系はその熱力学的位置エネルギーの減少する方向に変化する。そしてここには明らかに、あの”神の一撃”概念から逃れられない人間の認識限界があるのである。

## 17. $T dS \geq dQ$ は認識論的關係式である

このことに関しては系のエネルギーの増減にかかわらず、従って最大、最小仕事のいずれからも導かれるものである故に認識論的であると述べておいたものである。これは次の様に示せばもっと納得ゆくものとして理解される。

(1),  $dE = TdS - Xdx = dQ - dw$  for Max. work

$$dS = (dQ + Xdx - dw) / T$$

$$Xdx \geq dw \geq 0$$

1) 断熱系  $dQ=0$ ,  $dS = (Xdx - dw) / T \geq 0$

2) 孤立系  $dQ=dw=0$  ( $dE=0$ ),  $dS = Xdx / T \geq 0$

(2),  $dE = TdS + Xdx = dQ + dw$  for Min. work

$$dS = (dQ - Xdx + dw) / T$$

$$0 \leq Xdx \leq dw$$

1)  $dQ=0$ ,  $dS = (-Xdx + dw) / T \geq 0$

2)  $dQ=dw=0$  ( $dE=0$ ),  $dS = -Xdx / T \leq 0$

以上の結論はエントロピー増大則は、断熱系での変化が自然であるかどうかに関係に成立していることを意味し、また孤立系においては最大仕事（気体の断熱真空膨張を想えよ）、従って系の自然な変化においてのみそれが言えることを示している（最小仕事（考察し難い者は気体の断熱真空膨張に対しての断熱真空圧縮を想えよ。要は外系との接触を絶った上での、系の熱力学的位置エネルギーの増減を考察しているのである）に関して導出されてくることはいわゆるケルビンの原理を表すものである、すなわち熱が自然に仕事に変わることを意味することになる故これは熱の認識に関して否定される）。換言すればこれらの系の自然な変化におけ

るエントロピー増大性は  $T d S \geq d Q$  のみでは成立しないことでもあり、それは単に必要条件に過ぎないことを意味しているのである。従ってそれは明らかにエネルギー論的になされるべきものなのである。すなわち最大、最小仕事の原理から導かれてきたところの第二法則を示す当式は正にそれが自然な変化においてのみ成立する物理法則ではなく、具体的には熱の存在を否定する結論を導くことに依って認識論的な関係式であることを意味する。

(補足)、断熱下の最小仕事におけるエントロピー増大はいわば断熱不可逆圧縮のそれであるが、これはいままで述べてきた熱力学的位置エネルギーの減少を意味しない。この変化は熱力学的位置エネルギー増加によるエントロピー減少を上回る熱そのものの、従って温度上昇によるエントロピー増加があることを意味している。すなわちこの変化では系は定積での温度上昇過程を含むと考えれば良い。

## 18. 非平衡熱力学概念の訂正

さて我々は以上述べてきたように新たな熱力学論理を展開し得た。そこでその真偽性の検討の為に従来熱力学理論によって立つところの現代非平衡熱力学の基本的出発点である非補償熱にも言及しておく。すなわちもしクラウジウス・ドンデルの論理に従えば

$$dQ_i = TdS - dQ \geq 0 \quad (17)$$

$$dE = dQ - PdV \quad (18)$$

まず問題となるのが、(18)は可逆の式であることである。これはプランクと同じ誤り。それ故(17)を(18)に代入する時点において、 $dQ_i$ はゼロである。従って非補償熱が正值であることをもって

$$dE = TdS - dQ_i - PdV$$

$$dT = dP = 0, \quad dG = -dQ_i \leq 0$$

とはできない。すなわち明らかに各自由エネルギーはゼロであり、自然な変化の条件を表し得ない。この結果はまた非補償熱は決して自由エネルギーに等しくないことをも意味している。しかしもしクラウジウス・ドンデルの論法でゆくのであれば、つまり非補償熱を正しく用いるとすれば、

$$dE = dQ - PdV + dw$$

$$= TdS - dQ_i - PdV + dw$$

$$dE - TdS + PdV - dw = -dQ_i \leq 0$$

$$dw \geq dE - TdV + PdV = dGT, P$$

$$dw = 0, \quad dGT, P \leq 0$$

我々にあつては上のことは(14)(14')で示される。すなわち非補償熱の概念は不要である。さてこの概念の意味するものを我々の論理によって示しておく。

$$dE=TdS-PdV+XdX \quad (19)$$

$$=dQ-PdV+dw \quad (20)$$

$$\therefore dS=dQ/T+(dw-XdX)/T$$

$$TdS \geq dQ, \therefore dQi=(dw-XdX) \geq 0 \quad (21)$$

$$dw=0, XdX=-dQi=dG_{T,P} \leq 0 \quad (22)$$

(19) (20) はそれぞれ可逆、不可逆の式である。第三項は一般的な力学的仕事を代表する。(21) は非補償熱の物理学的意味を示す。すなわち通常のテキストが示すことと異なって、それは決して自由エネルギーの変化量に等しくはなく可逆仕事と不可逆仕事の差を示す。

(22) は自然な変化の条件を示す。そしてこれが  $dw=0$  より与えられることから明らかにそれはエネルギー論的に与えられることがわかる。それ故に化学親和力を定義するにおいて、 $dw$  項が消されたところで次式が成立するのである。

$$A=(dQi/d\xi)=-\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P}$$

## 19. 結語

以上熱力学の基本論理を物理学的に述べてきたが、これによって従来の熱力学の難解さは正にカロリック概念による論理と熱はエネルギーであることからくる論理とが交錯していた為であること、あるいはまた熱の認識論的論理からのみの論理展開であったこと等に依ることが理解されたであろう。そしてエネルギー概念で理解された熱は当然のごとく従来のエネルギー概念に従った熱力学の成立を要求するのである、すなわちエネルギー変化、正しく言うならば熱力学的位置エネルギー変化のない変化は決して存在し得ないのである。そしてエントロピーはエネルギーの対概念としてあり、それ故にその変化はエネルギー変化に応じたものとなる。従って我々は従来の熱力学のようにエントロピーを決して不可思議視する理由はどこにもないのである。

そしてこうしたエントロピーのエネルギー概念からの解釈はボルツマンが提出したエントロピー概念でもって時間を論ずる多くの人々の軽率さをすでにポパーが指摘していることを支持するものである。すなわち彼は”エントロピー増大が結び付くと否とに関わりなく不可逆的である物理的過程の存在を主張”するのである。我々にあってはすでに第13節で述べてきたように力学的エネルギー保存則は熱力学においては成立しない。すなわち位置エネルギーの運動エネルギーへの自然な転換はない。熱力学的系の自然な変化は熱力学的位置エネルギーの熱的エネルギーへの正に一方的変化である。ここにおいてポパーの言うごとくエントロピーは変化の条件に依って増えもすれば減りもする。しかし時間は変化の条件によってその一方向性を変えはしない故、熱力学的位置エネルギーの減少過程こそ正に不可逆の本質であり、望むならば時間論に通ずるものとしてある。

最後にもっとも重要なことを記しておく、それはすなわち従来の熱力学と異なって、我々の論理においては自然なる変化の条件は決して第二法則を示す式に依ってのみではなく、それはさらにエネルギー論的思考を必要として与えられるということである。

## 参考文献

1. レオントビッチ、”熱力学”、みすず書房
2. フェルミ、”熱力学”、三省堂
3. プランク、”理論熱学”、生産技術センター
4. ギリスピー、”科学思想の歴史”、みすず書房
5. ブリッジマン、”熱とエントロピー”、産業図書
6. 日本化学会、”化学の原典二期3”、学会出版センター
7. ポパー、”果てしなき探求”、岩波書店

Planck's "Theory of heat" has been placed on the top in the many texts of classical thermodynamics. But we constructed a new theory of it in the previous papers, then had to reexamine his theory from the view of ours. As the result, his mistakes were attributed to the wrong concepts of reversible, or irreversible processes.

### 1. 序

我々はすでに熱力学難解の理由はその論理構成に問題があったことを示した。そしてその報告の中に於て、それ以外に更に当然のことながらテキストそのものにも問題があることを示唆しておいた。そこで今報告では種々の熱力学テキストにおいてもっとも多く参考にされるプランクのそれを検討する。しかし実際問題としては彼のそれは紹介はされながらその論理の直接的引用は非常に少ない。何かこれには理由がありはしないのだろうか。何れにしてもこうしたテキストの検討はより具体的に熱力学とはなんたるかを示すことにもなるので、先の報告の助けともなるであろう。

### 2. 疑問 1

彼への疑問は二つある、その一つはエントロピー増大性の証明における思考実験である。彼はある一つの断熱可逆変化に対して、エネルギー原理から三つの可能な断熱可逆変化、従ってエントロピー変化ゼロの変化を考える。しかしこれら三つの状態はすべて内部エネルギー（温度）、体積でもって状態指定されている。それ故この考えている系を理想気体とすれば彼がたとえ断熱可逆変化であるとして論理を進めようとも各三つの状態のエントロピー変化は全てがゼロとは言えないのである。彼が可能な断熱可逆変化を考えた理由は明らかにこの後続く、彼の言うところの第二法則でもって可逆、不可逆性を述べ、そこにエントロピーの増減を関与させるためであり、これ故にこそその変化の前半ではエントロピー変化はあってはならなかったのである。しかし以上述べたようにそれらは必ずしもゼロではない。従って彼の論理展開は物理学的に万全ではない。

### 3. 疑問 2

次に彼の二つ目の問題点を検討する。彼の開放系に対する関係式(4)は系は熱源と等温で接して不可逆変化を行うことにおいて求められる。

$$dE = dQ - P dV \quad (1)$$

$$dS_T = dS + dS_e \geq 0 \quad (2)$$

$$dS_e = -dQ/T \quad (3)$$

$$\begin{aligned} dS &\geq dQ/T \\ &= (dE + P dV) / T \quad (4) \end{aligned}$$

このプランクの論理を考察する前にこれに関係していると思われ、かつよく目にする以下の例題を検討する。

例1

”二つの異なる温度( $T_1$ ,  $T_2 (> T_1)$ )にある熱源の接触を考え、そしてこの間に熱の流れ( $dQ$ )があり、熱源は共にその温度は不変であるとする。この時以下に示すように全エントロピー変化は正である。”(作業物質はサイクルにおいては無いに等しいことを考えればこれはクラウジウスの原理の熱力学的証明である。ケルビン、プランクの原理の証明は別稿参照)

$$\begin{aligned} dS_T &= dS_1 + dS_2 \\ &= dQ/T_1 - dQ/T_2 \end{aligned}$$

これは実によく見かける事柄である。さてこれを正しく解くとすれば、まずそれぞれの変化を可逆式で表して

$$\begin{aligned} dE &= T dS - P dV \\ \therefore dS &= (dE + P dV) / T \\ &= (C_v dT + P dV) / T_1 \\ &= 0 \quad (dT = dV = 0) \end{aligned}$$

すなわち正しく解けば互いの熱源に変化はない(但し系を理想気体とする)。そこで問題を今一度みれば、そもそも熱が流れたことを如何にして知ったのかという疑問が生じる。熱が流れたことを知るには温度変化がなくてはならない。もしそうでないならば系の何等かの変化を知り、それを可逆変化の関係式、及びエネルギー保存則をもって知ることになる。然るに今はこれらいずれの条件も成立していない。それ故この問題は極限的問題として処理せよということである。しかしそれにしても直接的に答えを書くことは問題が残る。正しくは

$$\begin{aligned} dE_1 &= T dS_1 - P dV_1 = dQ \\ dV_1 &= 0, \quad dS_1 = dQ/T_1 \end{aligned}$$

としなくてはならない。

## 例 2

” T 2 の熱源に接している温度 T 1 の系が定積で T 2 になった。この時の系、及び熱源のエントロピーはいくらか。答えは以下に示す。”

$$\begin{aligned} \text{系} \quad dE &= T dS - P dV \\ &= dQ \\ &= T dS \quad (dV = 0) \\ \therefore \int dS &= \int C_v dT / T \quad (5) \\ &= C_v \ln (T_2 / T_1) \end{aligned}$$

熱源は等温で、系の得た熱量だけ失ったのだからエネルギー保存則を用いて、すなわち系と外系の違いを考慮した積分によって

$$\begin{aligned} dE_e &= -dQ = -C_v dT \\ &= T dS_e \\ T_2 \int dS_e &= \int (-C_v dT) \\ &= -C_v (T_2 - T_1) \\ \int dS_e &= -C_v (T_2 - T_1) / T_2 \quad (6) \end{aligned}$$

この問題は例 1 ですでに述べた、変化がある場合のエントロピー変化を求めるそれである。すなわち熱源は見た目には変化はない、しかし系は定積で温度変化を生じている故、それに依って系のエネルギー、あるいはエントロピーが求められるのである。これを一般化して言えば初めと終わりの状態が分かっている故にこれらは可逆であるとして求められるのであり、例えば今の場合適当な条件さえ与えられれば定積でなくとも熱源のエントロピーは求まるのである。但しこの場合熱源の失った熱量は系の得たそれには等しくはないことに注意しなくてはならない。なぜならば例 1、2 の解に示されるように熱源からの熱が不可逆なそれであれば、それがどのようなエネルギー流になるかは不明故、エネルギー保存則に従って系の内部エネルギー変化に等しいとしなくてはならない。ただし可逆においてはそうではない、可逆とは全てのエネルギー変化が分かっていることである。

ここで熱源もまた体積変化がある場合の熱の出入りについてみておく

$$\begin{aligned} dE &= T dS (= dQ) - P dV \\ &= -dE_e \\ &= - (T dS_e (= dQ_e) - P dV_e) \end{aligned}$$

可逆変化

$$T (dS + dS_e) = dQ + dQ_e = 0 \quad (7)$$



$$\begin{aligned}
&= dE + P dV \\
&\quad + dE_e + P dV_e \\
dE + dE_e = 0 \quad &\text{エネルギー保存則} \\
\therefore P dV = -P dV_e \quad &(8)
\end{aligned}$$

不可逆変化

$$\begin{aligned}
T (dS + dS_e) &(> 0) \\
\neq dQ + dQ_e = 0 \quad &(7')
\end{aligned}$$

(7) (7') から過程の全ての段階で系と熱源は等温、かつ可逆でなければ出入りする熱量でもってエントロピー変化は定まらないことがわかる。また (7') からはもし  $dQ$ ,  $dQ_e$  を不可逆での熱とすればエネルギー保存則からそれらの和はゼロ (この関係は可逆、不可逆何れにおいても成立する) であるから、この時は系と熱源が等温であっても  $T dS = dQ$ 、 $T dS_e = dQ_e$  の同時成立はないことを示す。しかし (7') からその正否は別としていずれか一つは成立可能であることは言える。これについての考察が次節で為される (ここでエントロピーを決定する熱量が可逆過程のそれであることが明確に理解されているならば、以上の考察はまったく不要である。これについては後に言及する)。また (7) から等温、かつ可逆であれば (8) が成立する。しかし等圧であることは (8) のみでは言えない。そしてもし考えている系が非圧縮性物体とすれば体積変化の絶対値は等しく等圧であることが言える。

さてプランクの論理をみよ。 (1) についての問題は別稿に譲り、ここでは彼の論理に従って考察を進める。 (3) を考える。プランクへの疑問はこの (3) と (7') に関して生じる。すなわち変化の全ての段階で系と熱源が等温にあり、かつ熱源の熱量変化がそのエントロピー変化を決める時、系の不可逆変化が存在するかどうかである。

#### 4. 考察 1

さて彼にあっての熱源は系と等温にありながらその温度変化をする。このことは彼のその後の (4) の扱いに依ってわかることであり、この点においては例 1、2 と異なっているがこれに注意しながら考察を進める。 (1) は熱的、体積変化を伴った不可逆変化を行っている故に、例 1、2 に関して述べてきたように熱源からの熱は系の内部エネルギー変化に等しいことになる。まず熱源に関する可逆式を例のごとく書く。さてプランクは単にここで”系と熱源は等温で熱交換する”と仮定するだけであるがこの仮定のみをもって彼のように熱源のエントロピー変化を書き下ろすことも疑問の一つである。それ故我々は熱源の体積変化はないものと仮定する。

$$\begin{aligned}
dE_e = T dS_e - P dV_e = dQ \\
dV_e = 0 \text{ とする} \\
dS_e = dQ / T \quad (9) \\
= -dE / T \quad (dE_e + dE = 0)
\end{aligned}$$

これを (2) に代入すれば

$$\begin{aligned} dS + dS_e &= dS + dQ/T \geq 0 \\ dS &\geq -dQ/T = dE/T \quad (10) \end{aligned}$$

( $-dQ$ ) は系に出入りする熱であり、従って (10) は系と熱源の温度が同じである場合のクラウジウスの不等式である。そして ( $=dE/T$ ) の関係はプランクの論理設定から得られる関係である。すなわち系と熱源が等温を保って変化するとした場合の系が従うべき条件である。プランクの結論 (4) との違いは明かである。

次に (10) の意味することを考察するために、我々の論理を展開してみる。系は”ある不可逆変化をした”とわかっている故にこれを可逆式 (11) で表す。更にこの可逆過程は熱源と等温を保つとする。このことは可逆過程故に可能である。

$$\begin{aligned} dE &= dQ' - (PdV)' \\ &= TdS - (PdV)' \quad (11) \\ dS &= (dE + (PdV)')/T \quad (12) \\ dS + dS_e &= (PdV)' / T \quad (13) \\ &= (dQ' + dQ) / T \quad (13') \end{aligned}$$

第二法則から (13)、従って (13') も ( $\geq 0$ ) でなくてはならない。そしてこれは (11) を (10) に代入して得られる結果と同じであり、系のする仕事は系、及び熱源の熱変化に等しい。しかしここで二つの系間でやり取りされる熱の一部が仕事に変わると考えてはならない、なぜならばそれはケルビン (あるいはプランク) の原理に反し、(13) (13') は負でなくてはならないのである。従って以上のことは系の仕事に依って系、及び熱源のエントロピーが増加することを意味する。そしてこれを全系としてみれば系と熱源に熱的差はなく、詰まるところこの変化は孤立系の変化と同じであり、ただ一つの変化の仕方しか許されていないことである。従ってプランクの論理設定からは (4) は導出できないだけでなく、以上の結論から一般的な変化を考察することもできないのである。それ故第三節で提起された問題に対して、外系と等温を保つての不可逆変化は、存在はするがその変化の仕方はただ一つのみ可能であるということになる。(注参照)

以上長々とプランクの論理の考察を行ったが、これ以外にも彼への疑問は第6、7節で示される。ここでは可逆、不可逆概念がいくらか明確に示された故に、すでに一度ことわっておいたことではあるが彼への疑問に単純、かつ明快に答えておこう。すなわち”熱源が系と等温で熱交換のみしているとすれば (このことがすでに第ゼロ法則に抵触していることには目をつわって)、確かに熱源の変化の可逆的考察により、そのエントロピー変化は定まる。しかし彼のように熱源のエントロピー変化を決めるその可逆的熱量が系に流れ込む熱量に等しいとは決して言えない、なぜならば熱源のエントロピー変化を決定したその熱量はすでに系とは無関係に考えられた可逆過程における可逆量であるから、可逆、不可逆過程いずれにおいてもエネルギー保存則はそれぞれの過程内で常に成立しなければならないことを考慮すれば、系の不可逆過

程におけるそれとはまったく異なることは明かである、従って彼の論理は誤りである”と。そしてこれをさらに数式表現するとすれば、これは例題1等の記述にも関係するが

$$\begin{aligned}\Delta S_e &= \Delta Q / T \quad (dV = 0) \\ &= (\int dQ) / T\end{aligned}$$

すなわち熱源のエントロピー変化を決めている熱量は不可逆変化の終了後の全熱量である。このことは

$$dS_e = dQ' / T$$

を可逆過程ではその微視的過程での熱量がそのままエントロピー変化を決めている表現とすればよいことでもあり、かつ  $dQ$  (不可逆)  $\neq dQ'$  (可逆) を意味している。余白さえ許せばこの時点で例題等の答えを以上の論理で書き直すべきであるが、ここではプランクの誤りを説明することを目的とする故それは省略させていただく。

#### 5. プランクのサイクル

ここではプランクが彼独自のサイクルを提唱していることに対し、それがクラウジウスのサイクル等とどんな関係にあるのかを明らかにしておく。さて彼のサイクルは仕事に相当して熱源を冷やすのみのサイクルは存在しないというものである(つまり摩擦の逆とも考えられる)。このサイクルは従って一見ケルビンのそれに似ている。しかしケルビンのそれが巨大熱容量熱源を仮定しているが故にその温度は一定であることに対し、プランクのそれは温度が下がることにおいて異なっている。多くの第二法則表現の存在は決して望ましいことではない故、次にこれら三つのサイクルの根本的異同を示しておく。さてケルビンのサイクルは一般サイクルとクラウジウスのそれとを組むことに依って作られることは言うまでもない。この時一般サイクルが低熱源に捨てた熱量をすべてクラウジウスのそれに依って高熱源にもどせばこれは高熱源一つで運転されるケルビンのそれである。そしてさらに低熱源に捨てられた熱量だけでなく、エネルギー保存則に従った仕事に転換した熱量分、すなわち高熱源が失った熱量分を低熱源から高熱源にもどせばこの時全サイクルは低熱源のみで運転されるケルビンサイクルになる。ここでこれらいずれのサイクルの運転においても巨大熱容量の仮定を除いて繰り返せば高熱源、あるいは低熱源の温度は下がり、全体としてはプランクのサイクルになる。すなわち彼のサイクルもまたケルビンのそれと同様クラウジウスのそれから導出できるのである。そしてクラウジウスのサイクルは、サイクルとは作業物質が元に戻ることであるからそれは無いに等しいことを考えればそれはサイクルである必要がないことになり、従ってこうした種々の第二法則表現が存在することに対してその最も基本的なものとしてあるべきものは単に熱は低温体から高温体へ流れないということであることがわかるであろう。

最後に系が開放系であることについての考察をすべきであるが、彼の論理展開のなかにはこれに関して考察可能なものは一切ない。すなわちそれは彼の頭の中だけにあり、すでに前報告でも示したように開放系の物理学的記述がないのである5)。それ故ここでは単に(1)は開放

系の表式ではないとしか述べられないのである。

## 6. 考察2、そして我々の論理

ここではプランクの開放系の取扱いに関してのみ述べておく。彼の(4)導出は以下のようになる。

$$T d S \geq d Q \quad (14)$$

$$d E = d Q - P d V + d w \quad (15)$$

$$d w = 0 \quad (16)$$

$$d S \geq (d E + P d V) / T \quad (4)$$

(14)は最大、最小仕事の原理から導かれる。(15)は二つ以上のエネルギー流が不明ということに於て不可逆変化を表す式である<sup>2)</sup>。(16)は系が熱、及び体積仕事以外のエネルギー出入りを断った上で変化をする条件である。プランクの考察ではこの変化の条件は現れては来ない。このことはすでに我々が指摘しているように(2)(14)は熱力学の認識論的結論であり、これに変化のエネルギー論的考察(16)が加わって初めて(4)が得られるのである。さらに上の変化を可逆式で示せば

$$d E = T d S - P d V + X d x$$

$$G = E - T S + P V$$

$$d G_{TP} = X d x$$

従って(4)は以下の物理的意味を持つ。

$$d G_{TP} = X d x \leq 0 \quad (17)$$

ここで再度プランクの考察を顧みれば、我々の(15)が彼と同じく $d Q$ を $d E$ 等で表している。しかし我々にとっては熱力学的系の変化はカラセオドリーの原理に従ってその熱的变化については制御不能という意味に於て $d Q$ を不明にしているのである。さらにはすでに述べたあるべき可逆、不可逆概念から得られる不可逆の関係式に依るのである。換言すれば全ての力学的、熱的变化の後にエントロピーは定まることである。従って我々には物理的論理が働いている。これをプランクの論理設定に即して述べるならば、系は不可逆変化である故に(3)の $d Q$ はそのまま(15)のそれに等しいとできる。すなわちその結果は我々の結論と同じである。従ってプランクの論理はすでにみてきたように例1、2のような思考では誤った解を持つにも関わらず(4)を導出してくることは、詰まるところ(1)を(3)に代入する論理がないままに代入したことに依っているのである。そして更にこのことの基本的誤りは正に彼が開放系の不可逆変化の表式、従って不可逆の本質を理解していなかったことにあるのである。

## 7. フェルミのテキスト

さてプランクの(4)導出論理を要約すれば、驚くことに系が単に開放系であることだけに依っていわゆるクラウジウスの不等式における温度が、変化が不可逆であっても系のそれになるということである。そこでここではプランクのこの論理展開をフェルミのそれと比較して今一度我々の主張の正当性を検討する。

フェルミのそれはクラウジウスの不等式から導出されるが、彼のそれは明らかに慎重である。すなわちまず系はただ一つの巨大熱容量の熱源と接触、熱交換するとする。そこでTは一定故に系のエントロピー変化は

$$\Delta S \geq (1/T) \int dQ$$

である。ここで系との関係とその初めと終わりの状態においてのみ熱源と等温であるとするのである。この結論がヘルムホルツの自由エネルギー減少の関係式である。さてエントロピーが状態量であることを考えれば、その変化量は変化の仕方に関わらず決まる故、例えば変化の途中で系と熱源が等温関係を破って、従って熱移動を生じてもこの論理に誤りはない(著者はフェルミのように正しく論理展開したテキストは他に知らない、しかし彼への不満は系のみ論理展開でなく、熱源を考慮しているという、論理の一般性のないことである。つまり彼のそれは実に思考の不自由を感じる)。さて彼がクラウジウスの不等式を用いていることはプランクにあっては全系のエントロピー増大を用いていることに相当し(厳密に論じれば、ここには開放系においてもクラウジウスの不等式が成立するかどうかの問題がある。しかしこれはクラウジウスのそれが熱の認識から導出されるものであることが理解されるのであれば、背理法によって開放系にあっても同様にそれは成立することが言えなくてはならない)また等温変化という条件の差こそあれ次式で示される自由エネルギーの関係式を得ていることはプランクのエントロピー不等式に相当する。

$$L \leq F(A) - F(B) = -\Delta F$$

$$L = 0 \quad \therefore \quad \Delta F \leq 0$$

ここでLは我々のdwに相当するものであり、従って(17)に等しい。どこが異なるか、この疑問においてフェルミの論理がまず熱源の温度一定、そして初めと終わりの状態の等温変化という条件下で展開されており、プランクのそれは等温といえどもそれは過程の全ての段階でのそれであり、系は熱源と共にその温度を下げもすれば上げることも可能である、つまり熱源はあって無きがごときものであることに気付く。彼のこうした目論見はもちろん外界の考察を除くためのものあったわけであるが、それはまたすでにみてきたように論理的に問題をもったものであったのである。そしてさらに明らかな差異はプランクにあってはL=0に関する条件式が無いままに(4)を導出していることである。さて我々の論理をみればフェルミの論理展開と異なりこそすれ、結論に至る条件はまったく同じである。これに関しては非補償熱をもって自由エネルギーの減少を導出する多くのテキストもまたL=0の条件を必要としない、がしかしそこでは系は閉鎖系、すなわち物質の出入りはないという条件が設定されているが故に誤っていないことにはなる3)4)。しかし物質の出入りがないということがそのままエネルギーの

出入りがないということの表現に現れていないことにおいて不満が残る。そして非常に残念ながらこのフェルミにおいても閉鎖系という条件無しにギブスの自由エネルギー減少性の導出を行っている、すなわち  $L = 0$ 、あるいは  $d w = 0$  の条件が抜けている。そして結論、すなわち以上の理由からプランクの結論は正しいけれども、その成立条件がない故に論理の飛躍があることを意味する。そしてこれが前節において指摘されていることである。

## 8. 終わりに

プランクは (1) (3) において誤っていた。従って可逆、不可逆概念が理解されていなかったことになる。しかしプランクに限らず熱力学成立以来この科学の誤った論理はなぜかくも長きに渡って指摘され得なかったのであろうか、このことはおそらく物理教育、科学哲学、及び科学史学への重要な問題提起となるであろう。

<注> 系と熱源 ( $d V = 0$ ) の温度の異なる 場合の一般的な取扱い

ここで注意しなくてはならないことはこれら二つの系は温度が異なる故に接している間は不可逆変化をする。それ故にこの変化のあった後にこれらの系を可逆的に考察するのである。具体的には以下の  $T_e$ 、 $T$  は実際に接しているときの温度ではないということであり、また可逆の考察においてもこれらの系は別々の考察でなされているのである。しかしこれらの大小関係は不可逆過程におけるそれと同じである。

$$\begin{aligned} d S_e &= d Q_e / T_e \\ d E T &= d E_e (= d Q_e) + d E = 0 \\ d E &= T d S - P d V \\ d S &= (d E + P d V) / T \\ &= (-d Q_e + P d V) / T \\ d S T &= P d V / T + d Q_e (T - T_e) \\ &\quad / T T_e (\geq 0) \\ \therefore P d V &\geq d Q_e (T_e - T) / T_e \end{aligned}$$

$T > T_e$ 、 $T < T_e$  のいずれにおいても  $P d V$  は正負いずれの値をもとり得る。従って系の変化の有りようは一義的には論じられない。単に上に与えられた条件に従う変化が許されているとしか言えないのである。 $T = T_e$  の場合はすでにみた結果である。また

$$d Q_e = 0, \therefore P d V \geq 0, \quad d S \geq 0$$

この結果も  $T = T_e$  と同じ変化を表している。つまり等温、あるいは断熱条件では単に熱の移動はない故極当然の結論である。

参考文献

- 1。プランク、” 理論熱学”、生産技術センター
- 2。フェルミ、” フェルミ熱力学”、三省堂
- 3。妹尾 学、” 不可逆過程の熱力学序論”、東京化学同人
- 4。プリゴジン、デフエイ、” 化学熱力学”、みすず書房
- 5。笠井、詫間電波工業高専紀要第19号
- 6。笠井、” 熱力学テキスト批判” 未発表
- 7。笠井、” 熱力学における諸問題の解消”、本誌本号

Solution of Some Problems in Thermodynamics

Takeyoshi Kasai

Synopsis

In the previous paper, we tentatively constructed a new theory of classical thermodynamics. This paper corrects its errors and reconstructs the theory. We shall also discuss the concept of uncompensated heat in irreversible thermodynamics of Prigogine from our point of view.

序

古典熱力学はその現象説明能力の素晴らしさに反して、その基本論理は極めて曖昧な構造を持つことはいまさら述べる必要もない6)。しかしその一方でプリゴジンらを代表とする一連の科学者達による非平衡熱力学の進展には目を見張るものがある。そして彼の第二法則はクラウジウスの不等式における熱源の温度を系のそれに等しいとした式から論じられる。しかしこの関係を成立させるには系と熱源が不可逆過程にありながら等温で熱交換をするという、熱力学第ゼロ法則に矛盾することを認めなくてはならない。筆者はこうした事情を古典熱力学の論理、あるいは解釈が未だ不完全の為であるとして今一度この科学の考察を行ってきた。しかしそれを公にした論文5)にも今一つ誤りがあること、そして山本1)にあらためて”巨視的にみるならば、そもそも気体の真空への拡散自体が説明できない”ことを教えられてようやく熱力学のなんたるかがわかった。それ故赤面することなく再度の報告を、上に述べたことにも関連させて、行いたいと思う。

1. 第二法則の検討

1、1. 第二法則の表式

カークウッド、オッペンハイマー2)に依ってクラウジウスのサイクル、ケルビンのサイクル、そしてカラセオドリーの原理の同等性が物理的、数学的に証明される。このことは筆者においては熱の認識の問題であり、かつ熱力学的系の定義で在るとして述べてきたものである。それ故熱の存在を認めることにおいてエントロピーの定義が可能である。このことはカルノーサイクル、あるいはカラセオドリーの原理のいずれに依ってもよい。そこで熱力学第二法則は正しくは最大、最小仕事の原理であるとした。これによりまず第一にクラウジウスの不等式における系と外系に関する二種の変数を系のみのそれで表すことができた。このことはまた古典熱力学にあっては”中心的概念装置である準静的過程”(山本)の概念を不要にしたことでもある。



あるいはまたゾンマーフェルト3)のような公理的熱力学の必要性はまったく消し去ることが可能となった。従って我々はいままで熱の認識、あるいは熱力学的系の認識という問題に気付いていなかったのである。

しかしここで我々が最大、最小仕事をもって第二法則とするとする時、これは系が外系に対して仕事をして、あるいはされても同じ表式を与える故に筆者はこれもまた、我々が世界の記述において避けることのできない認識論的關係式であるとしたのである。換言すれば我々の世界記述は本質的に不可逆なのである。こうして我々は次式を得た。

$$T d S \geq d Q \quad (1)$$

従って(1)より結論されて来るところの断熱系、孤立系におけるエントロピー増大則は我々が熱の存在を認め、かつ世界記述を求める限り成立しなくてはならないのである。

### 1、2。エネルギー論的第二法則の表式

カルノーサイクルの可逆の本質は熱素の移動把握であった。すなわちこれを現代的にエネルギーの移動に関して言えば、それは全てのエネルギー変化がわかっていることである。換言すれば少なくとも二つ以上のエネルギー変化が不明であればそれは不可逆であるということである。もっとも熱力学におけるこの可逆、不可逆概念の導入は我々が熱をエネルギーとして理解した時点において生じたものである。すなわち熱素は仕事に依っては移動できない、然るにエネルギーはそうではないことによる5)。これに関して述べれば例えばカルノーサイクルの熱効率が最大であることの、カルノーに従った証明において、山本に限らず多くの熱力学書において熱をエネルギーとして証明している1)。このことは未だに我々が熱素概念を理解していないことである。さてここにおいて我々は可逆(2)、不可逆変化(3)(3')の表式を得ることができる。この結果がギブス、ヘルムホルツの自由エネルギーの減少である。

$$d E = T d S - P d V + X d x \quad (2)$$

$$= d Q - P d V + d w \quad (3)$$

$$= d Q + d w' \quad (3')$$

ここで(1)を用いて、例えば

$$T d S \geq d E + P d V - d w$$

$$d w \geq d E - T d S + P d V = d G_{TP}$$

そして系のエネルギー論的平衡条件、 $d w = 0$ を用いて

$$d G_{TP} \leq 0 \quad (4)$$

以下同じく

$$d F T \leq 0 \quad (5)$$

先の報告5)で筆者はプランクの誤りを指摘したが、その証明の段において(3)を用いれば完全である。さて以上の結果はエネルギー論的には自由エネルギー、従って次に示されるように熱力学的位置エネルギーの減少方向にしか変化し得ないことを意味する。すなわち(2)より、例えばギブスのそれについては

$$\begin{aligned} d E &= T d S - P d V + X d x \\ X d x &= d E - T d S + P d V \\ &= d (E - T S + P d V) / T \\ &= d G / T \end{aligned}$$

ヘルムホルツのそれもまったく同様に示されることは言うまでもないであろう。そして  $d w = 0$  の条件はこの条件下でもし系が変化するのであれば、我々に認識される系の変化は等温等の条件下では熱力学的位置エネルギーの減少する状態に向かってのみ可能であるということである。

## 2. 孤立系の変化の熱力学的解釈、及び”自然なる”変化の概念

これに付いては山本の紹介が筆者には鋭いものとしてあった。従来この現象は正に不可逆現象の基準であった。換言すればクラウジウスのサイクルと同じものとしてあったものだけに問題化したことはなかった。そこで我々はこれを物理学的に考察してみることにする。

従来熱力学とは何であったかを理解してもらうためにも(1)から考察を進めることにする。すなわち(1)より認識論的に断熱、及び孤立系にあっては明らかにエントロピーは増大する。これを次に(3)(3')の不可逆変化の関係式、及び最大、最小仕事の原理からより具体的に検討すれば以下のようなになる。

$$\begin{aligned} (1) \quad d E &= T d S - X d x = d Q - d w \quad \text{for Max.} \\ d S &= (d Q + X d x - d w) / T \\ X d x &\geq d w \geq 0 \end{aligned}$$

$$1) \quad d Q = 0$$

$$d S = (X d x - d w) / T \geq 0 \quad (6)$$

$$2) \quad d Q = d w = 0 \quad (d E = 0) \quad (7)$$

$$d S = X d x / T \geq 0$$

$$\begin{aligned} (2) \quad d E &= T d S + X d x = d Q + d w \quad \text{for Min.} \\ d S &= (d Q - X d x + d w) / T \\ 0 &\leq X d x \leq d w \end{aligned}$$

$$1) \quad d Q = 0$$

$$dS = (-X dx + dw) / T \geq 0 \quad (8)$$

$$2) dQ = dw = 0 \quad (dE = 0) \quad (9)$$

$$dS = -X dx / T \leq 0$$

すなわち認識論的關係式である(1)からは(8)、具体的現象としての断熱不可逆圧縮のエントロピー増大を説明することはできない。なぜならば従来の熱力学であれば断熱であれば系は”自然に”エントロピー増大の方向へ変化するとする故、ここでの”仕事を加えて”の”不自然なる変化”のエントロピー増大は説明できない。あるいはエントロピー増大は言えてもその”不自然性”は説明不可である。

しかし(8)を(1)から説明できないことはどういうことであるか。ここで1、2節での $dw = 0$ の検討を考慮する。つまり”この条件に置かれた系は等温等の条件こそあれ、自由エネルギーの減少方向に変化する”、これが”自然なる変化”の意である。しかし今の場合 $dw \neq 0$ である、すなわち我々は”自然なる変化”の検討はここではできない。我々には(1)の知識しかない。そしてこの關係式は明らかに最大、最小仕事の原理のいずれからも導出されて来るもの故に系の熱力学的位置エネルギーの増減に関してはこうした判断根拠をもつことはできないのである。簡単に言えば仮に外系から仕事をされても、それは”不自然なる変化”ではないのである。なぜならばこうしたエネルギー論的観点、 $dw = 0$ に外れた変化であっても(1)には従わなくてはならない。この意味においては(8)もまた”自然なる変化”、いわば認識論的に”自然なる変化”なのである。さらにこれを明確に述べるならば、現実に存在し得るかどうかに於いて認識論的なのであり、現実に存在する故に”自然なる変化”なのである。

次に(9)をみる。これが山本の指摘する気体の断熱真空膨張の問題に対する答えを与えるものである。すなわちここに展開してきた熱力学に於ては、まず初めに熱の認識があったのである。この熱の認識に反する結論は除外されなくてはならない、さもなければ熱力学の成立はないのである。そしてこの熱の認識はすでに述べてきたようにクラウジウス、ケルビン、カラセオドリーのいずれによってもなされるものである。すなわち(9)の意味することは熱が外系に変化を残すことなく、従って自然に仕事に転換することである、それ故これはケルビンの原理(厳密に言えばプランクのサイクルであるが、これらのサイクルはすべて同等であることは容易に証明可である)に反する。これはまたクラウジウスのそれに反するのである(視点を換えれば(9)は巨大熱容量熱源の仮定を認めず、かつ作業物質がそのサイクルにおいて元に戻る故をもって無いに等しいと考えれば正にこれらの原理の熱力学的証明である)。以上の結論は孤立系、従って気体の断熱真空膨張は熱の流れという不可逆現象とまったく同じ意味を有していることを示す。そして(1)が(9)を否定する結果を導出してくることは(1)を導出する過程ですでにこの不可逆性を考慮に入れていたことであり、それが最大、最小仕事の原理、及び可逆、不可逆の表式

であったということである。

### 3. 自由エネルギー減少とエントロピー増加

前節で考察した認識論的に自然な変化、従ってそれが存在可能であるかどうかは哲学的にみ

でも、あるいは科学とは何であるかということに関して実に重要な問題であるが、ここでは取り合えずエネルギー論的にみて自然なる変化における自由エネルギーとエントロピーの関係を考える。

$$\begin{aligned}
 dE &= T dS - P dV + X dx \\
 H &= E + PV \\
 dH &= T dS + X dx + V dP \\
 &= CPX dT \quad (dP = dx = 0) \quad (10) \\
 dG_{TP} &= X dx = dE - T dS + P dV \\
 &= dH - T dS \\
 &= CPX dT - T dS \\
 &= -T dS \\
 (dT = dP = dx = 0, \quad dG \leq 0) \\
 \therefore dS &\geq 0 \quad (11)
 \end{aligned}$$

or

$$dG_{TP} + T dS = 0 \quad (12)$$

以上のような展開が可能であれば(12)で与えられる熱力学的エネルギー保存則が成立し、自然なる変化は自由エネルギーの減少が即エントロピーの増加を意味し、その理解は容易である。然るに上の展開は一般的には成立しない。すなわち(10)のいわば一般的比熱と呼ばれるべき $CPX$ は常に定数とは言えない故である。従ってこれが定数であるところの理想気体においてのみ先験的に(11)が成立すると言え、こうした事情において”自由エネルギーはエネルギーでありながらエネルギー保存則に従わない”と言われるのである。ここで我々はこれまでの論理展開を思い起こさなくてはならない。我々は(1)からある条件下に置かれた系の自然なる変化の有様を知ったのである、すなわち(4)。そして(4)は次式で $dT = dP = 0$ として得られたのである。

$$dw = 0, \quad dS \geq (dE + P dV) / T \quad (13)$$

ここで $dG_{TP} = X dx \leq 0$ に相当して $dS$ がエネルギー保存則に従うべく正值をとるには(13)の分子項がゼロ以上でなくてはならない。然るにこのことは以上の論理からは導出できないことは明かである。すなわちそれは個々の変化の条件で与えられることであって今までの論理にはない。この故に自由エネルギー変化とエントロピー変化がエネルギー保存則に従わないという、実に我々の意に沿わぬ結論に至ってもそれは必然の論理であるのである。あるいは仮にエネルギー保存則を満足する結論が得られたとしても、それは以上の論理外の新たな条件が与えられていることである。こうした例がまさに理想気体の比熱一定性による保存則の成立である。そしてここに至ってこのエネルギー保存則が一般的に成立しないことによってあらためてエントロピーとは何かという問題が生じてくる。しかしこの一般的エントロピー概念は

(7) (12)がその必要条件であるべきことを考慮すれば明らかにエントロピーとはエネルギー論的に自然なる変化においては自由エネルギーの減少に伴って増加しなくてはならないあ

る物理量であることになる。しかし結論的にはこうしたエントロピー概念はどこまでも条件あつてのそれであることに注意しなくてはならない。

#### 4. 古典熱力学における非補償熱の意味

非補償熱が一体何であるかはクラウジウス以来誰も明らかにしていない。その理由はいままででの論理展開で明かである故、ここにあらためて述べることも必要ないであろう。我々の以上の論理から二つの系が互いに相互作用した後、再度互いに平衡に至った系を考える。

$$\begin{aligned} dE_1 &= T_1 dS_1 + X_1 dx_1 \\ &= dQ_1 + dw_1 \end{aligned} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} dE_2 &= T_2 dS_2 + X_2 dx_2 \\ &= dQ_2 + dw_2 \end{aligned} \quad (15)$$

$$dQ_1 + dQ_2 = 0, \quad dw_1 + dw_2 = 0 \quad (16)$$

$$dw_i - X_i dx_i \geq 0 \quad (17)$$

$$\begin{aligned} dS_i &= dQ_i / T_i \\ &+ (dw_i - X_i dx_i) / T_i \end{aligned} \quad (18)$$

$$\begin{aligned} dS_{TOTAL} &= dS_1 + dS_2 \\ &= dQ_1 (T_2 - T_1) / T_1 T_2 \\ &+ (dw_1 - X_1 dx_1) / T_1 \\ &+ (dw_2 - X_2 dx_2) / T_2 \end{aligned} \quad (19)$$

(16) のエネルギー保存則は可逆過程についても成立するとすることは(19) がゼロを意味し、詰まるところ全系は互いに可逆変化をするのみで考察の意義が無い。また(17) の関係は最大、最小仕事から導かれるものである。(18) の第二項が非補償熱を意味を与える。すなわち非補償熱とは可逆、不可逆過程での熱力学的位置エネルギー変化の差である。そしてこれは仕事を与える系、あるいは与えられる系のいずれにおいても正值である。このことは(1) より明かである。物理学的には摩擦に相当する。(19) の各項はすべて正值である。この関係式は多数の系からなる系にも容易に展開できる故に孤立系のエントロピー増大を物理学的に、あるいは具体的に示すものである。

#### 5. プリゴジンの第二法則

彼の第二法則は不可逆過程にあつては常にエントロピー生成があるというものである。従来の熱力学は明らかに断熱、あるいは孤立系においてのみエントロピーが増大すると述べられることを思えば、エントロピー増大性が完全に一般化されたものになっている4)。しかし彼はその根拠を明確にはしていない、単にクラウジウスの非補償熱のみをそれに当てただけである。しかしこれではすでに述べたように熱力学第ゼロ法則に矛盾する。そしてこの点において我々が明らかにしてきた古典熱力学がこれを裏付けることができるのである。すなわち(18) がそれである。(18) は明らかに第ゼロ法則に矛盾せず、かつエネルギーをやり取りしている

全ての不可逆系においてエントロピー生成とエントロピー流入があることを示しており、正にプリゴジンの第二法則を説明しているのである。

## 6. 結語

科学はあくまでその根拠を認識可能世界におく。プリゴジン流にこれを言えば科学における普遍定数の発見がこれに相当する。力学にはそれが無い。熱力学にあっては(1)がこれである。思えば光速度不変、不確定性原理等の発見はすべて人間に少なからずの衝撃を与えた。その衝撃とは正に人間の認識限界であったのである。これに相当した熱力学におけるそれこそエントロピー増大なのである。そして不可逆性とは我々に、世界の存在保証をしてくれる法則なのである。

## 引用文献

1. 小野他、”熱力学第二法則の展開”、朝倉書店
2. カークウッド他、”化学熱力学”、東京化学同人
3. ゾンマーフェルト、”熱力学及び統計力学”、講談社
4. プリゴジン、”混沌からの秩序”、みすず書房
5. 笠井、”熱力学の物理学的再構築”、詫間電波工業高専紀要第19号
6. 笠井、”熱力学テキスト批判”、未発表

準静的過程概念の本質について

On the Meaning of Quasistatic Process

Takeyoshi Kasai

Synopsis

In the previous paper, we assert that the second law of thermodynamics must be the principle of Max.-Min. work. Because, though we usually describe  $T=T_i$  in Clausius's equation of inequality in spite of an irreversible process, but his equation cannot have logically  $T=T_i$  relation in its process. And the setting  $T=T_i$  in such a process is possible only by use of the Max.-Min. work principle. But unfortunately this principle has not a physically reliable base. Therefore in this paper we discuss on its base with the concept of a quasistatic process that contains two meaning of reversible and irreversible process, or change and unchange. As a result we know that Max.-Min. work principle is a extremely ordinary thinking style in science, then not a law.

1. 序

熱力学第二法則は変化の方向を規定するものとしてあり、通常それはクラウジウスの不等式で表される。プランクにおいては、おそらくこの不等式が熱源の温度を含むことに対する不満から、彼独自の論理で孤立系のエントロピー増大結論する<sup>1)</sup>。しかし前者の論理では、不可逆過程で、熱源の温度を系のそれに等しいとすることは決してできないという論理的欠点がある。後者にあっても、この欠点は一見解消されたかに見えるが、しかしその論理に無理矛盾があり、従ってその結論も誤っている<sup>2)</sup>。それ故、著者はこれまで矛盾の無い第二法則導出、及びその展開のためには、簡単に述べれば最大最小仕事の原理、及び新たに可逆不可逆過程の表式法が必要であると主張してきた<sup>3)</sup>。ここで最大最小仕事の原理は、変化の方向を定めるものとして採用したのであるが、その正当性の保証はカルノーサイクルの最大仕事（第二法則の一表現）にある、あるいは我々が状態概念を確立した時点で経験則として保証されているとしてきた。しかしこの原理は、著者の知る限りゾンマーフェルト<sup>4)</sup>、あるいはスミス<sup>5)</sup>を除けば、一般には等温条件を要して成立すると言われているものであり、その正当性に疑問を持たれる恐れがある。従って本稿では、この正当性をより一般的に主張する為に、“熱力学の中心的概念装置”<sup>10)</sup>とも言われる準静的過程概念を、この観点から論じようと思う。なぜならばこの概念は変化と不変の論理を共に含むものであり、それ故変化の方向を決めるとされる熱力学第二法則も、すでにこの中に存在している可能性がある故である。

## 2. 熱力学の論理的矛盾

このことに関してはすでに何度も指摘してきたが2)3)、今一度論理の展開上、要約しておく。クラウジウスの不等式で、系と熱源の温度を等しくできる条件は、その変化が可逆であることである。従って次のような展開は誤りである。

$$dQ / T_i \leq dS \quad (1)$$

$$dU = dQ + dW \quad (2)$$

$$T_i = T, \quad dQ / T \leq dS \\ \text{or} \quad T dS \geq dQ \quad (3)$$

$$\text{例えば、} \quad dFT = dU - T dS \leq dW \quad (3')$$

すなわち(3)(3')において不等号は成立しない6)。プランクは彼独自の論理で、開放系を設定し次式を導く。

$$dS_{\text{Total}} = dS + dS_e \geq 0 \\ dU = dQ - P dV \\ dS_e = -dQ / T \\ dS \geq (dU + P dV) / T \quad (4)$$

そして、”この関係の中には、今考えている形象自身に関する量だけしか含まれていない；外界の影響は完全に除去されている”と記している。ここには明かとは言えないまでも、彼がクラウジウスの不等式に不満を持っていたことが伺われる。そして、彼にあってはエントロピー増大はクラウジウスの不等式に依らないために、(1)の成立を必要としない。それ故開放系、不可逆過程で $T_i = T$ とできる可能性については理解できる。しかしそこに持ち込まれた仮定、すなわちその後のこれに対する解釈は開放系、かつ熱的、力学的平衡の部分平衡成立の仮定であるが、これが正しいかどうかは全く一般性のないものであり、むしろこれに対して著者は疑問とする2)。しかもその結論が(4)であってみれば、否定せざるを得ない。すなわち(4)は書き換えれば

$$dG_{TP} = dU - T dS + P dV \leq 0 \quad (5)$$

(5)の関係は、正しくは閉鎖系の条件付きで成立するものである7)。然るに彼は開放系を考えておりながら、この関係が成立する条件は温度、圧力に関してしか無いのである。

## 3. 変化の方向を規定する原理—クラウジウスの原理

もっとも一般的な第二法則導出は、いくつかの熱源間で作用するサイクルを考え、これにケルビンの原理を適用すべく各熱源に生じた熱の増減をもとに戻すための、新たな熱源を考えて



為される。これよりの結論が、クラウジウスの不等式であり、ここにはエントロピーの定義も含まれる。カラセオドリーの原理に依る場合はエントロピーの定義、そしてそのエントロピーは断熱系では増えるか、減るかの一方的変化までが言える6)。従ってエントロピー増大則導出にはクラウジウス、あるいはケルビンの原理が必要である8)。プランクはエントロピーの定義に関してはカラセオドリーに同じである。しかしエントロピー増大は彼独自のサイクルを用いて行う。ここでケルビン、プランクのサイクル；原理はいずれもクラウジウスのそれから導かれ得ること2)、そしてさらにカルノーサイクルさえも、熱がエネルギーであるとする現在の概念枠ではこのクラウジウスの原理が前提されていなくては成立しないこと（全てのサイクルの熱効率を1にし得る）を考えればクラウジウスのそれこそ、もっとも基本的な第二法則表現であり、変化の方向を規定するものであることがわかる。

このことはまたクラウジウス不等式の導出において、ケルビンのサイクルを用いるべき必然性が無いということである。すなわちカルノーサイクルが最大仕事をなし得るということは、クラウジウスのサイクルが存在しないことが前提されているのであり、従ってこの最大仕事、あるいは最大熱効率からクラウジウスの不等式が導けなくてはならない。例えば、今いくつかの熱源間でのサイクルを考えれば、個々のサイクルの熱効率はケルビンの絶対温度の定義を用いて

$$T_i \geq T_{i-1} \text{ とする}$$

$$(T_i - T_{i-1}) / T_i \geq (Q_i - Q_{i-1}) / Q_i$$

$$Q_i / T_i - Q_{i-1} / T_{i-1} \leq 0 \quad (6)$$

で与えられる。そして(6)に対して、連続した熱源、そして作業物質のサイクルを考慮すれば、これはいわゆるクラウジウスの不等式である。一般的な導出過程では各熱源をエネルギー的に復元することを考えたが、それは単にケルビンのサイクルを適用するために過ぎず、いわゆる一周積分は、系がもとにもどることにおいて成立するのであり、熱源についてはそれが温度に付いて不変、かつ連続的でさえあれば、エネルギー的に復元することは不要なのである。

以上のことからクラウジウスの原理こそ第二法則であると主張できるのであるが、しかしこの立場に立てばすでにみたように、不可逆過程では(1)においては  $T_i = T$  とできない、あるいは自由エネルギー変化に関して、論理的に矛盾した展開をせざるを得ない。

さらにサイクルとは作業物質がもとに戻ることであるから、詰まるところサイクルは存在しないと考えるべく、従ってこの原理の本質とは、単に熱が他に何の変化も起こさないうで、低温物体から高温のそれに流れないと言っているに過ぎない。ここでもしこのクラウジウスの原理が成立しないことを考えれば、この時我々は熱の認識は不可能となる9)。例えば力学において、力の存在を認識しなくて力学の成立はあるか、である。我々は力を認識するが故に、力を定義する。熱力学にあっては熱を認識する故に、エントロピーの定義がある。そしてそれがクラウジウスの原理を陽に必要としないことは、以上のごとくである。

ここで誤解の無いよう、例えばカルノーサイクルに付いて述べておく。それはカルノーサイクルもクラウジウスの原理を含むとしたが、このことはそれが熱の認識に過ぎない故に当然のことであり、サイクル考察の前提なのである。そしてそれは、その熱効率最大性、従ってクラウジウスの不等式を導出するにおいて、初めて陽に用いられてくるのであり、このサイクルが

エントロピーを定義してくる論理には含まれてはいない。そこに必要な論理はこのサイクルが可逆であることだけである。このことはカラセオドリーの原理に関しても、可逆概念のみに依るためにエントロピー増大が言えないことを考えれば理解できるであろう。

以上こうした二つの事情から、著者はこの原理は単に熱の認識に過ぎず、すでにそれは第ゼロ法則で規定されていることである故に、これをもって第二法則を導く原理とすることに反対してきたのである。次にこの熱の認識という観点から、エントロピー定義を再度考えてみる。

#### 4. エントロピー定義の論理

エントロピーはカルノーサイクル、あるいはカラセオドリーの原理に依って定義される。これら二つの原理の共通性を考える為に、まずカラセオドリーの原理から考察する。この原理とは、熱の出入りを断てば系は任意の変化ができないというものであり、そしてこのことによって数学的に熱に対して積分因子の存在、従って絶対温度、そしてエントロピーが定義されたが、それは同時に断熱という手段による熱の存在証明とも考えられる。そしてもしこの立場に立てば、カルノーサイクルとカラセオドリーの原理は全く同一の論理的価値をもつことがわかる。すなわち後者が熱の出入りを認めて、初めて系の任意の変化が可能であることを主張するものと考えれば、カルノーサイクルは正にこのことを認めたものである。すなわち系は適当な可逆等温変化と可逆断熱変化によって、例えば系を一定量の理想気体にとれば、それはそのP-V図のあらゆる状態に到達し得る。つまりカルノーサイクルは熱の存在を認め、系の任意の変化を肯定した上でサイクルを設定、従って系を拘束することによって、そしてカラセオドリーは熱の存在を認め、カルノーとは異なる拘束；断熱変化からそれぞれエントロピー概念に到達しているのである。すなわち熱の認識からエントロピーは定義されている。このことはクラウジウスの原理とエントロピー定義は同一の論理的価値を持っていると考えられる。それ故著者としてはクラウジウスの原理は熱の認識原理として捉え、変化の方向を規定するものとしては他の原理を用いるべきと考えるのである。それに依ってこそ論理的に矛盾することの無い(3)、あるいは(3')等の導出が可能であると予想するのである。

#### 5. 準静的過程の論理的価値

エントロピー定義は以上の考察からすれば、一見熱の認識のみをもって為されているように考えられる。しかしこのことは正しくない、なぜならばいままでの考察から分かるように、カルノーサイクルにしても、カラセオドリーの原理にしてもエントロピーが定義可能となるには、避ける術もなく可逆不可逆概念を必要としているからである。すなわち未だ変化の方向；可逆不可逆を示すクラウジウスの不等式は導出されてなくても、これらの概念はすでにエントロピー定義において用いられている。例えば、作業物質を理想気体としたカルノーサイクルの熱効率最大性、あるいは最大仕事は準静的過程概念を用いて得られるが、問題としている可逆不可逆概念はこの準静的過程概念に含まれている。そしてこの概念は発見者；カルノー以来、熱素概念がエネルギーに変わっても常に熱力学の”中心的概念装置”としてあるものである(10)。そしてこの概念の本質は系は平衡にありながら、かつ変化を可能にするという相矛盾したものであり、その一方で個々の状態間の熱力学的変化量を求め得ることにその価値がある。従来

熱力学ではこの概念の価値のみを重視し、その本質に考察を及ぼすことはなかった。それ故ここで考察したいことは、この概念の価値よりその本質である。なぜならば今までの考察から変化の方向は、要するにこの準静的過程概念の価値によってエントロピーが定義され、その上でクラウジウスの原理を用いて得られたのであるが、この概念の本質に変化の概念が含まれていることを思えば、すでにその中に変化の方向を決定する論理があり、その論理はまさにクラウジウスのそれではないかと考えられる為である。この疑問はすでに第3節で示したように、カルノーサイクルがクラウジウスの原理を前提としていたために、何もケルビンの原理を必要としなくてもクラウジウスの不等式を導出できたことに通ずるものである。

## 6. 準静的過程概念の本質—最大最小仕事の原理

準静的過程概念の本質とは、平衡にある系の、ある示量変数の変化を考えると、その共役な示強変数に対して微小差をもつ外系を系に作用させれば、系はその差の正負に応じて一方的変化を行い、そしてこの時この差は幾らでも小さくすることが可能故に、系はその平衡状態を維持し得、従ってその変化は可逆的になり、変化に伴う物理量は、結局系の状態変数でもって記述されるというものである。すなわちこの概念は結果的には系と外系が同一の示強変数を持ちながら、熱、あるいは仕事交換を可能にする。しかしこの概念の成立には、示強変数；力の均り合い概念と同時に、最大最小概念（とでも言わざるを得ない経験則、あるいは自然記述の客体化操作）、すなわち変化は少なくともその系のもつ示強変数の強度以上、あるいは以下のそれを作用されて生じるという概念も、従って一方的変化のそれも必要としているのである。そして、むしろこれは変化の概念そのものであり、この変化の概念無くしては均り合い概念もまた無いのである。以上のことから、この準静的過程概念は、変化を考える限り明らかに最大最小概念を除いてはその成立はなく、変化の方向を明確に考慮しているものである。

こうして我々は準静的過程を用いる段階で、例えば体積仕事について、系に  $dV$  の変化を生じさせるとすれば  $P \leq P_i$  (外系) として次式を得る。

$$\begin{aligned} (-P dV) &\leq (-P_i dV) = dW \\ &\text{for Min. Work} \\ m g d h &\leq dW \\ \text{一般的に } X d x &\leq dW \quad (7) \end{aligned}$$

例えば重力場の位置エネルギー；  $m g h$  等も同様の論理による。最大仕事の関係は符号を変えればよい。こうして得られる関係 (7) をもって、我々は最大最小仕事の原理としてきたのである。そしてこの関係は、当初心配されていた等温条件を全く必要としていないことも明かである。ここで一つ注意が必要である。それは最大最小概念の適用を、示強変数；力から仕事に変えたことであるが、これは我々が熱力学的系の記述はその状態変数の変化；互いに共役な示強変数、示量変数に依って行うことに依る。

さて次に熱の移動に関しても、例えば系が外系より熱をもらうべき条件；  $T \leq T_i$  から

$$T dS \leq T' dS = dQ$$

が成立するのではないかと考えられる。しかしこの関係は成立しない。なぜならば、いわゆる力学的仕事は準静的過程であれ、不可逆過程であれ、その変化量は明らかに力学的仕事として判断され得る。然るに熱に関しては、それが  $T d S$  と記述される限り、準静的過程故に熱とは判断できない。すなわち準静的過程、従って平衡を保った変化故に、その状態変化には熱は存在しないからである。もしここで準静的過程をいわゆる微小温度差を持った変化と考えるならば、温度差が存在する故に熱もまた存在することになる。しかし、この概念の本質は変化を系の状態変数で表すこと、あるいは可逆変化の概念それ自身が変化という概念に本来的に相矛盾していることから、変化の考察を進めて行く中で、人間の思考形態そのものが必要不可欠なものとして作られたものであることを想えば、この過程における熱の存在は思考の便宜に過ぎないのである。すなわち熱は存在しない。従って

$$T d S \leq T' d S \neq d Q$$

以上のことからエントロピー変化に関してはさらに新しい物理条件を必要とすることになる。この条件こそ正にカラセオドリーの原理なのである。すなわちこの原理によって、我々はどんな不可逆変化に対しても、それに対して必ず無数の可逆過程が存在することを知っている。このことから我々は変化の経路に依らない；完全微分量である内部エネルギー変化に対して次式を得る。

$$\begin{aligned} d U &= d Q + d w \quad (\text{不可逆}) \\ &= T d S + X d x \quad (\text{可逆}) \quad (8) \end{aligned}$$

ここで状態変数で表される量は、我々の以前からの主張に従って可逆量とする<sup>2)3)9)</sup>。そして(7)の関係をを用いれば

$$T d S \geq d Q \quad (9)$$

※以上の論理展開は以下のように行ってもよい。それはクラウジウスの不等式から(1)を導出する論理に同じ故、抵抗感は少ないと思われるからである。すなわち系の内部エネルギー変化の一周積分を考える(厳密に考えれば不可逆過程での積分は物理学的には成立しないが<sup>2)</sup>、フェルミを初め、これは一般にそのように表記されている故用いる)。ここで不可逆過程といえども、その積分順序の数学的逆転は成立する； $\int \text{irrev} d Q (a \rightarrow b) = - \int \text{irrev} d Q (b \rightarrow a)$ 。すなわちこの関係が成立するとして得られる結果は通常の論理；可逆過程のみ積分順序逆転可能の結果に同じである。

$$\begin{aligned} \int \text{cyc} d U &= \int \text{irrev} (d Q + d w) + \int \text{rev} (T d S + X d x) \\ &= 0 \\ \int T d S - \int d Q &= \int (-X d x) + \int d w \quad (\geq 0) \end{aligned}$$

右辺正值は(7)に依る。従って

$$\therefore T d S \geq d Q$$

$$(9')$$

さて我々は(9) (9')により、変化の方向を決める原理は準静的過程概念の中にこそあるということ、この概念の本質が最大最小仕事の原理であることから証明できたのである。ここに至って第2節に述べておいた問題は、以上のことに加えて可逆不可逆過程の表式、これはカルノーサイクルの歴史的考察からの可逆不可逆概念の新しい解釈であるが11)、それを考慮すればすべて消える。そして最大最小仕事から(9)が得られたことは、(9)の関係は系が外系から仕事をされても(最小仕事)、また系が自発的に仕事をしても(最大仕事)、常に成立することである。すなわち現実存在する変化の全てにおいて成立するのであり、ここに至ってまさにプランクの主張、”現実存在する変化はすべて不可逆である”が証明されているのである。著者がこの明らかなことに関して注意する理由は以下のことによる。すなわちほとんどの熱力学テキストにおいて、(1) (我々においては(9))は不可逆変化=自然な変化=自発変化(これらの区別も明確ではない)において成立する関係であるとしていること;例えばスミスのテキスト5)にあっては、明確に”自発変化では $d S \geq d Q / T$ である”と記されている。そして我々の主張;(1)はクラウジウスの原理、従って熱の認識から導出されたものである、からすれば明らかにそれは系に熱が流れ込んでも(非自発)、流れだしても(自発)成立するものである(厳密に述べておけば、例えば理想気体等の等積変化における自発変化、従って温度が下がることによるエントロピー減少はクラウジウスの原理を直接適用して説明される)。すなわち(1)の解釈はクラウジウスの原理が熱の認識に過ぎないことに気付けば容易でありながら、現実はそのようではない。我々の論理は最大最小仕事の原理を採用することによって、これを明快に示している。そしてここで(9)の導出に関して、我々はプランクと異なり、開放系、閉鎖系の概念も不要としていることを注意しておきたい。プランクが開放系概念を持ち出した理由はすでに述べる必要もない。

ところで以上の最大最小仕事の原理採用は当初、変化の方向を導出してくるのは、クラウジウスの原理が準静的過程概念の中に含まれているのではないかという期待に反している。これはなぜであろうか。すでに答えは出ているのであるが、再度記しておく、すなわち彼の原理は熱の流れに関したものであり、それは準静的変化を考える限り、熱は存在しない故に考察不可なのである。結局のところ、このことは著者が以前から主張していたようにクラウジウスの原理、あるいはケルビンの原理等はすべて熱の認識に過ぎず、従ってこれらの原理から導かれてくる、いわゆる第二法則の表式として理解されているクラウジウスの不等式もまた熱の認識ということになる(もっともこの熱の認識から孤立系のエントロピー増大則が得られたことに関しては評価する)。このことはまた従来の熱力学のようにクラウジウスの不等式において、たとえ系が開放系であろうとも、不可逆変化である限り熱源温度を系のそれに等しいとすることは、決してできないことを意味する。なぜならば温度差があって初めてそこに熱が認識される故である。

## 7. 現代非平衡熱力学と古典熱力学の論理的差異

さらに非平衡熱力学で(9)を(10)で表す時、その持つ意味は古典熱力学とまったく異

なっている。すなわち、前者では熱力学本来の論理からは全く外れて、不可逆過程そのものにエントロピー定義が可能と仮定しており、後者ではエントロピーはあくまで可逆過程で定義されるものであり、従って (11) の意味は不可逆過程と可逆過程の比較をしているのである。  
 $dS_e$ ; エントロピー流動、 $dS_i (\geq 0)$ ; エントロピー生成として

$$dS = dS_e + dS_i \quad (10)$$

ここで、 $dS_i \geq 0$  は単に (9) の不等式表現から主張されているに過ぎない。一方我々の古典熱力学の論理では (7) (8) から

$$dS = dQ/T (= dS_e) + (dw - X dx)/T (= dS_i) \quad (11)$$

ここで (11) の  $dS_i$  が正値をとることは (7) より明か、また  $dS_e$  は (10) のそれと異なって、決して一般力学仕事、例えば粒子移動等を含んでいないことも明白である。従って現代非平衡熱力学は論理的にみれば、明らかに古典熱力学とは根本的に異なっているのである。この違いは前報3)では注意できなかった為、ここで示しておく。

## 8. 適切な第二法則表式とは何か

さて、我々はあらためて第二法則とは何かを問わざるを得なくなった。すなわちエントロピー概念は熱の認識と同時に、可逆不可逆過程概念を通じて定義され、そして変化の方向を規定する原理も、この可逆不可逆; 準静的過程概念の本質こそ最大最小概念であることがわかった今、そこにすでに潜在的に存在していたことが明かとなった。しかもそれは、こと熱力学だけに限らず、全ての科学に共通して存在する概念でもあった。それ故変化の方向を規定する、この科学共通の概念; 最大最小概念が果して第二法則と言えるかどうかである。

これまで著者はクラウジウスの不等式を第二法則の表式とする限り、不可逆過程では決して  $T_i = T$  とできないこと、従って自由エネルギー概念からの自発変化の条件、例えば (3') を求められないこと等に依って、この表式は単なる熱の認識のそれに過ぎず、従って不要と考え、これに変わるものとして最大最小仕事の原理を挙げてきた。しかし以上の考察からこの原理が、科学一般のものであることが判明した今、著者はこれを第二法則とすることに拘る必要を感じなくなった。すなわち熱力学第二法則; エントロピー増大則の、科学史に与えた影響の大きさを考えると、従来通りクラウジウスの不等式こそ、それが単に熱の認識に過ぎなくてもそれより導出されてくる結論を重視して、第二法則であるとなしたい。そして問題を引き起こしてくる自由エネルギーの減少性導出については、科学共通の、従ってそれ故に法則化を必要としないと考えてよい、最大最小仕事の原理を用いればよいと思うからである。

## 10. 終わりに

以上の考察を終えて、思いもしなかった事態が生じた。それはクラウジウス不等式の一周積分から (1) を導出する際に、不可逆過程での積分順序逆転が物理に依って禁止されているこ

とについての疑問である。すなわち我々の論理にあつては、それは（9'）にみられるように許されているものである。ここには、科学の予測性が数理によって成立していることを想えば、稿をあらたにして論じるべき価値が十分ある。しかしその考察結果は本稿で論じたことを決して無意味とするものではなく、従つて本稿は本稿で、その書き直しも必要とせず、かつその記録の価値が依然としてあるのである。

#### 参考文献

1. プランク、”理論熱学”、生産技術センター
2. 笠井、”プランク熱学再考”、本誌20号
3. 笠井、”古典熱力学の諸問題の解消”、本誌20号
4. ゾンマーフェルト、”熱力学及び統計力学”、講談社
5. スミス、”基礎化学熱力学”、化学同人
6. 原島 鮮、”熱力学統計力学”、培風館
7. 久保亮吾、”大学演習熱学統計力学”、裳華房
8. カークウッド他、”化学熱力学”、東京化学同人
9. 笠井、”熱力学の物理学的再構築”本誌19号
10. 小野 周他、”熱力学第二法則の展開”、朝倉書店
11. ギリスピー、”科学思想の歴史”、みすず書房
12. 荻野一善、”化学熱力学講義”、東京化学同人
13. 妹尾 学、”不可逆過程の熱力学序論”、東京化学同人

クラウジウス不等式の積分順序逆転について

On the Reverse of Integration Order in Clausius's Equation of Inequality

Takeyoshi Kasai

Synopsis

As everyone knows, we cannot accomplish the reverse of integration order in Clausius's equation of inequality. But in our theory it is possible. In this paper we discuss about this problem that which is true, and then we show that Clausius's equation has merely the meaning of recognition of heat we have asserted in the previous paper, and that it cannot derive the second law, namely increasing of entropy in the isolated system.

1. 序

本稿は本誌本号14) 掲載の”準静的過程概念の本質について”を考察中に、思いもかけなかった疑問として生じたことについて論じる。それはクラウジウス不等式の一周積分において、物理として禁じられている、不可逆過程における積分順序逆転禁止の疑問についてである。そしてその考察の結論としては、この疑問を解消する為には、熱力学中最も重要なクラウジウスの不等式を物理学的に全く無意味な関係式としなくてはならないことになった。著者は第一報以来熱力学難解の理由を求めてきたが、その過程でこの不等式が熱の認識の表式に過ぎないと繰り返し主張してはきたが、それがエントロピー増大則を導く限り、その価値は十分過ぎる程認めていた。しかし科学と数理の関係から、今やそれも不可能であるとしなくてはならないことになったのである。

2. クラウジウス不等式の一周積分

これは以下のように展開される。ここで  $T$  ; 系、 $T_{ex}$  ; 熱源の温度とする。

$$\int_{cyc} (dQ / T_{ex}) \leq 0 \quad (1)$$

$$\int_{a \rightarrow b}^{irrev} (dQ / T_{ex}) + \int_{b \rightarrow a}^{rev} (dQ / T_{ex}) \leq 0$$

$$\int_{irrev} (dQ / T_{ex}) \leq \int_{rev} (dQ / T) = \int dS$$

$$\therefore \int dQ / T_{ex} \leq dS \quad (2)$$



もしここで、不可逆過程の積分順序逆転を行えば、(2)の不等号は逆転する。それ故従来の熱力学では不可逆という物理に依ってこの積分順序逆転を禁じている。しかし本来物理的事象を数式化することは一つの理想化、観念化を意味するとも言えるのであるから、例えそれが現実にあり得なくとも、あるようにできるのであり、従って不可逆といえどもその数式化；積分表示が為された後は可逆化、積分順序逆転はできなくてはならない。例えば二次方程式によって二つの解が得られ、その一つが物理的に解でないという場合、初めに立てられた方程式は物理的、かつ数学的論理によるが、その後の計算；理論展開は全く数学論理による。そして二つの解の物理的正当性は現象に従って定められる。すなわちクラウジウスの不等式の数学論理に依る展開によって、エントロピー増、あるいは減が得られた時（実のところ、この方程式はエントロピー増、あるいは減の一義的結論がそもそも出せない）、そのいずれが正しいかは現象を知って初めて判断される。然るに今、この問題は現象は不明であり、しかも計算過程に物理を導入しているのである。このように考えてくれば、数学的に許されている積分順序逆転の禁止は、語の本来の意味に於て、実に奇妙な論理展開と思われてくる。

## 2. 我々の論理

そこでいままで展開してきた我々の論理でこれを見れば、それは不可逆過程といえども、その積分順序の数学的逆転は成立する。すなわち

$$\int \text{cyc } dU = \int \text{irrev } (dQ + dW) + \int \text{rev } (T dS + X dx) = 0 \quad (3)$$

$$\int T dS - \int dQ = \int (-X dx) + \int dW \quad (\geq 0) \quad (4)$$

(4) 右辺は最大最小仕事の原理； $X dx \leq dW$ に依り、正值である

$$\therefore T dS \geq dQ \quad (5)$$

ここで

$$\int_a^b \text{irrev } dQ = - \int_b^a \text{irrev } dQ$$

$$\int_a^b \text{irrev } dW = - \int_b^a \text{irrev } dW$$

が成立していることは明かである。

## 3. クラウジウス不等式の物理学的無意味性

もし以上の物理法則と数理の関係を正しいとすれば、クラウジウスの不等式は考察不要の結論として得られるものに過ぎないことが示される。すなわち(5)から

$$\int \text{cyc } (T dS - dQ) \geq 0$$

$$\int_{\text{cyc}} dS - \int_{\text{cyc}} dQ/T \geq 0$$

第一項は明らかにゼロ故

$$\int_{\text{cyc}} dQ/T \leq 0 \quad (6)$$

(6) はクラウジウスの不等式 (1) において  $T = T_{\text{ex}}$  とした関係式となる。ここで (1) における  $dQ/T_{\text{ex}}$  は変化の過程そのものに定義される量である、と従来解釈されてきているものである。すなわち、元来クラウジウスがこれをもって、熱機関熱源の”当量”と定義したことに起因する（あるいはフェルミのテキストにみられるようなクラウジウス不等式の導出過程においては、いかにもこの  $dQ/T_{\text{ex}}$  が存在するような思考が成立するのである）。一方、(6) のそれは可逆、不可逆の両過程の比較から数学的に導出されたものであることは (3) から明かである。ここで我々は先ずこの (6) は考察不要のものとする。なぜならば物理的にみて何の意味も持たないからである。すなわちこの関係式は可逆過程量；  $T$ 、不可逆過程量；  $dQ$  の二つの異なる過程の量から成る  $dQ/T$  故に、ある一つの変化に存在する物理量ではないということに依る。このことはまた、この  $dQ/T$  に対しては、従来のクラウジウスの不等式のような一周積分は、数学的にはそれがある与えられた積分過程に存在する量に関してなされるべきもの故、明らかに無意味、不可能ということであり、従って積分順序逆転も成立すべき必然性はないと考えられるのである。

そして次に、この観点に立って、今一度クラウジウスの不等式の積分順序逆転が成立しない理由を、その導出されてくる過程から考察すれば、先ずケルビンの原理、あるいはカルノーサイクルの熱効率最大性、いずれを用いる場合においても、そこに現れる熱源温度は系が熱源と可逆変化を行う時、それは系のそれに等しいものであることに気付く。ここには明らかに上に述べたと同様可逆不可逆過程の比較が為されており、そしてこのことさえ理解されればクラウジウス不等式の熱源温度を即、系のそれに等しいと考えて良いことになる（なぜ、今までこの明らかなことが理解されなかったのであろうか、著者も含めて。そしてこの結論は我々の進めてきた論理が誤りであることを示すのではなく、逆に我々の論理に依って証明されているということである）。すなわち

$$dQ/T_{\text{ex}} = dQ/T \leq dS \quad (7)$$

別の表現をすればクラウジウスの不等式で、その不等号下でも  $T_i = T$  としてもよいということであり、そして等号成立は我々の論理に従って  $dQ$  が可逆量の時である。

しかしここで注意しなくてはならないことは、こうしたクラウジウス不等式の解釈ができたことが、次の新しい論理展開をもたらすかと言えばそうでないことである。すなわちすでに述べた積分順序逆転の問題がある以上、(2) あるいは (5) の導出は不可能であり、それはまた同時に、我々の論理に従えば熱の認識に過ぎないクラウジウスの不等式からは断熱、孤立系のエントロピー増大さえも言えないことを意味する。

#### 4. クラウジウスの当量増大則

そこであらためて、彼の論理を文献10（1、及び5章）に従って検討すれば、いわゆるエントロピー増大則（彼が最後に提出した式は（8）であるが、しかしその導出法は文献10、5章に依る限り、明かでない。しかし論理的には明らかに、それは（9）から導出されるものである）は熱機関熱源に関して定義された当量； $N = \oint dQ / T_{ex}$ ”増大則；（9）とでもいうべきものなのである。すなわち山本の説明に依れば、クラウジウスのエントロピー増大則は $dQ$ を系が得た熱、従って熱源の得た熱は $(-dQ)$ 、また $T_{ex}$ を環境温度（熱、及び仕事を交換するとしている）として

$$N = S - S_0 - \oint dQ / T_{ex} \geq 0 \quad (8)$$

山本の説明は

$$\begin{aligned} \oint_{cyc} (-dQ / T_{ex}) &= N \geq 0 \quad (9) \\ \oint_{irrev} (-dQ / T_{ex}) + \oint_{rev} (-dQ / T_{ex}) \\ &= \oint_{irrev} (-dQ / T_{ex}) + \oint_{rev} (dQ / T) \quad (10) \\ &= \Delta S_{ex} + \Delta S = N \geq 0 \end{aligned}$$

と示されている。しかしここで先ず

$$\oint_{irrev} (-dQ / T_{ex}) = \Delta S_{ex}$$

は一般的には成立しない。なぜならば不可逆過程においては熱のみではエントロピー変化は決まらない故である。しかしここで環境が熱交換のみ可能とすれば、すなわち環境に付いて

$$\begin{aligned} dU &= T_{ex} dS_{ex} + X dx \quad (\text{可逆}) \\ &= (-dQ) \quad (\text{不可逆}) \\ \therefore dS_{ex} &= (-dQ / T_{ex}) \quad (11) \end{aligned}$$

ここで一般力学的仕事； $X dx = 0$ である。

そこで次に（10）をみれば、これは（1）に同じである。しかし明らかにここでも不

可逆過程の積分順序逆転はできない。（9）は系に付いてみれば通常クラウジウス不等式故当然である。この積分順序の問題を彼の論理で示しておけば、すなわち（10）は

$$N = \oint_{irrev} (dQ / T_{ex}) + \oint_{rev} (-dQ / T)$$

となる。しかしここで彼の定義から第一項は $dQ$ は系の得る量故、熱源の当量ではない、また第二項も系が失う $dQ$ をもって表されている故、系のエントロピー変化とはならない。従って（8）の導出は不可であり、あるいはまた（9）からの、孤立系エントロピー増大則も導出不

可である。従って環境（正しくは後述するように、系、熱源、外系で考察すべきである）が熱交換のみのものでないかぎり、（9）；当量増大則しか主張できないということになる。

## 5. 開放系、閉鎖系の定義について

ここで以上の山本、プランク等の環境概念に関して、開放系、閉鎖系を考察しておく。先ず第一にカルノーサイクルに関して、熱源は作業物質；系、と熱のみを交換するとする。系はその一サイクルで元に戻る。この時外系はエネルギー保存則から、熱源の熱損失分だけの仕事をされている。そしてここで作業物質を外系と物質交換可能（ここで熱源と外系が仕事、及び物質交換可能とする設定も考えられる。しかし事の一般性、すなわちクラウジウスの不等式成立の一般性を想えば、それに例え一つでも矛盾することが存在すれば、その考察は十分である。そして系が開放系であるとする仮定は外系との関係に於て成立している）、すなわち開放系とすれば、系が一サイクルした時、外系には物質量変化を伴った変化が生じ、かつ系は元に戻っていない故、エネルギー保存則から、外系への物質移動は熱源から系への移動熱量の中、外系への体積仕事への変換分を除いた熱量に等しい。このことは熱が物質に変わり得ることが言えない限り成立しない。すなわち閉鎖系では熱が体積仕事に変わり得るためにサイクルが可能なのである。従って開放系に関しては系のサイクル変化が不可能である故をもって、クラウジウスの不等式は導出できない。このことは積分順序の問題もさることながら、そもそもこの不等式そのものが一般的でないということでもある。あるいはサイクル概念の下での、熱力学の一般的な論理展開は無理ということでもある。

## 6. 結論

以上のことは今までの論述でクラウジウスの不等式を部分的に肯定してきたことをも否定する。すなわちクラウジウス不等式（等号下でのエントロピー定義を除く、いわゆる不等式）の存在価値はもはや完全に否定されたことになる。さらに以上の論理に従えば  $dQ/T_i$ 、or  $dQ/T$  なる量は、可逆過程においては  $T dS = dQ$  の物理的意味を持った関係式からの数学的変形に過ぎず、そして不可逆過程に至ってはすでに第三節で指摘したように、何の意味もないのである。すなわち  $dQ/T_i$  なる物理量は存在しない。この結論は熱力学成立以来、 $dQ/T_i$  を不可思議視してきた歴史的疑問、それは得心不可故にこそ歴史的疑問であった、を一掃する。

\*\*\*

孤立系は決して一様な系ではない。それ故系を一様な系とみての次のようなエントロピー増大を言うのはよろしくない。

$$dE = T dS + X dx = 0$$

$$dS = -X dx / T > 0$$

$$X dx < 0$$

この証明は以前提出した紀要中にある。二つの系が熱力学的接触した時のそれぞれのエントロピー変化を考えるものである。

## 7. 終わりに

ここでただ無批判的にクラウジウスの不等式を受け入れることなく、抵抗、従って自己の理解を重視してきた人々を記しておきたい。先ずプランク、フエルミ、そして荻野。荻野は、“現在我々が知っている熱力学は本質的に難解である。ある際だって特徴的な見方を強要するからである” 13)としながら、結局のところ自己の理解を主張しない人達と異なって、例えそれが消極的であれ、次のように述べている、“熱力学は系の状態量を用いて、エネルギーに関する考察を行うものである。このことからすれば(1)に現れた $T_i$ は誠に異質である” 12)。こうした彼の科学的に真面目な意見は、科学に興味を持ってそれを学んでいる学生達の創造的思考を促すものである。この逆は何をか言わんやである。

著者の、これら一連の意見発表の目的は熱力学からの結論の素晴らしさを認める故に、その基本論理の理解困難の理由を、決して学生達の不勉強に帰さないで、むしろ自らの疑問として明らかにし、彼らの苦痛を解消することにあつた。そして特にその第一報9)にはいくつかの誤りがあつたが、しかしその後の報告でそれらは解消され、さらに従来の熱力学の論理的誤り、そしてそのあるべき論理構造等、全てが明らかになった。目的は達成された。

## 参考文献

1. プランク、“理論熱学”、生産技術センター
2. 笠井、“プランク熱学再考”、本誌20号
3. 笠井、“古典熱力学の諸問題の解消”、本誌20号
4. ゾンマーフェルト、“熱力学及び統計力学”、講談社
5. スミス、“基礎化学熱力学”、化学同人
6. 原島 鮮、“熱力学統計力学”、培風館
7. 久保亮吾、“大学演習熱学統計力学”、裳華房
8. カークウッド他、“化学熱力学”、東京化学同人
9. 笠井、“熱力学の物理学的再構築”本誌19号
10. 小野 周他、“熱力学第二法則の展開”、朝倉書店
11. ギリスピー、“科学思想の歴史”、みすず書房
12. 荻野一善、“化学熱力学講義”、東京化学同人
13. 妹尾 学、“不可逆過程の熱力学序論”、東京化学同人
14. 笠井、“準静的過程概念の本質について”、本誌本号

クラウジウス不等式への物理学的制約

Physical Restriction on the Clausius's Equation of Inequality

Takeyoshi Kasai

Synopsis

In the Clausius's equation ;  $\int_{\text{cyc}} dQ/T \leq 0$ , if  $dQ=0$ , then  $0 \leq 0$ . This conclusion means that it is not valid in a irreversible, and adiabatic process. In other words, it can not derivate the second law of thermodynamics. In this paper we will discuss the physical restriction on the Clausius's equation, and conclude that the cyclic integration of  $dQ/T$  itself is not realized unconditionally. Therefore the second law ;  $TdS \geq dQ$  must be derivated by another theory such as we have asserted in the previous papers.

1. 序

前報において1)、クラウジウスの不等式の積分経路の逆転について論じた。その際従来の熱力学のように可逆過程のみの逆転だけではなく、数学論理に従って、可逆、不可逆いずれの過程をも逆転可能とすべきとして、二つの異なる関係式 ;  $TdS \geq dQ$ 、 $TdS \leq dQ$ を導き、そしてこのような結果を導くクラウジウスの不等式の価値を、本来不可逆過程の  $dQ/T$  そのものが物理的に無意味な量であることを理由に否定した。しかし一方でこの不等式が我々の論理からも数学的手順を認めれば導出可能である故、 $dQ/T$ 、従ってクラウジウス不等式そのものの論理的否定の方法としては万全なものではないとも言える。それ故本稿ではこの数学的手順 ;  $TdS \geq dQ$  の一周積分、に至る物理学的前提について考察し、その得られた観点からクラウジウス不等式の物理学的不成立を再度主張しようと思う。

2. クラウジウス不等式の否定根拠

序に述べたように不可逆変化における  $dQ/T$  の物理的意味に関する否定根拠は著者が感じるほどには他者への説得力のないことが心配される。そこであらたな否定根拠を求めていたところ、次のような疑問点がこの不等式に存在することに気付いた。

まず第一に、不可逆過程を含む場合のクラウジウスの不等式  $\int_{\text{cyc}} dQ/T \leq 0$  は系が無数の熱源と熱交換して元の状態に戻れることにもとずいて立式されたものであるが、もしここでこの式に不等号下で  $dQ=0$  を代入すると、数学的に認められない  $0 < 0$  なる結果をを導く。従ってクラウジウス不等式は数学的要請を満足していないのである

第二に一周積分の可能性について物理学的にカラセオドリーの原理から考慮すれば、系は可

逆、不可逆変化に依らず断熱である限り任意の変化は不可能であるが、しかしこの任意の変化不可能をもって、系の元にもどること；一周積分を単純には否定できない。そこでまずこの原理から、すなわちクラウジウス不等式を用いなくとも断熱、孤立系の不可逆変化でエントロピーの一方的変化、増あるいは減が導出されることから、断熱不可逆変化の場合においては明らかに系は元に戻れないと言える。そして次に断熱可逆変化においては、系はエントロピー一定という制約された変化でありながら、系は元に戻れることが、すでに我々が主張してきた可逆不可逆概念をもってすれば、説明可能なのである（次節）。すなわちクラウジウス不等式は  $dQ = 0$  を許す限り、その等号関係、従って可逆変化においてのみ成立し、不可逆過程においては成立しない。

### 3. 系の再帰可能性

断熱可逆過程はエントロピー一定という制約された変化でありながら元に戻れる条件は、その変化が完全にコントロールされ得るものであるということであり、それはその変化すべてが把握され得ることであり、物理学的にはその変化におけるエネルギーの流れがすべてわかっているということである。すなわちすでに提出した我々の可逆、不可逆概念がこれを説明する。そして思考がここに至れば断熱という条件はすでに不要、可逆であれば再帰可能なのである。

さらにこれを一般化して、すなわち系がどんな不可逆変化をしようとも常に元に戻れる条件を求めるとすれば、断熱可逆変化はエントロピー一定という条件があるために一般的にはこれを満足しないが、しかしカラセオドリーの原理から非断熱可逆変化であれば、その過程を少なくともただ一つ含みさえすれば元にもどれるのである。このことは前報で我々が  $T dS \geq dQ$  を得た論理的根拠でもある<sup>1)</sup>。すなわちある不可逆変化に対して、ある適当な非断熱可逆変化を持って来れば系は常に再帰可能であるから、 $X dx$  を一般的な力学的仕事として

$$\int_{\text{cyc}} dU = \int_{\text{irrev}} (dQ + dw) + \int_{\text{rev}} (T dS + X dx) \quad (1)$$

$$= 0$$

このことはまたカラセオドリーの原理；断熱変化では任意の変化は不可能；非断熱変化は可逆、不可逆に依らず任意の変化が可能；一つの不可逆変化には無数の非断熱可逆過程を対応させ得るということに同じである。すなわち

$$dU = T dS + X dx \quad (\text{可逆})$$

$$= dQ + dw \quad (\text{不可逆}) \quad (2)$$

としてもよい。(1) (2) いずれを用いても、それに現実に存在できる条件；最大最小

仕事の原理を加えれば、第二法則の表式； $T dS \geq dQ$  が得られる。そして(1)においては系が常に再帰可能の条件から  $T dS = 0$  としてはならない。また(2)においては任意の変化可能；再帰可能を含む、という条件から同じく  $T dS = 0$  としてはならないのである。

翻ってクラウジウス不等式で不等号かつ  $dQ \neq 0$ 、従って非断熱不可逆の場合（上に述べた

ことに一部重複するが)は、不可逆故にエネルギー流れ不明、コントロール不能でありながら、非断熱の条件によって系はあらゆる状態をとり得ること；カラセオドリーの原理をもって再帰可能なのである。従ってこの不等式は  $dQ \neq 0$  の場合は成立する。この  $dQ \neq 0$  が本稿主題のクラウジウス不等式に対しての物理学的制約なのである。すなわちこの物理学的制約から、我々は  $dQ$  に関して数学的無条件にその一周積分はできないのである。こうしてすでに序で述べておいて問題、すなわち我々の論理からも数学的手順に依ればクラウジウスの不等式が導出できるといふ問題も解決される。

#### 4. 補足

本稿を含めて従来の熱力学論理の検討を行ってきたのであるが、幾分かの不満が残ることについて書いておきたい。それは準静的過程の価値についてである<sup>2)</sup>。すなわち準静的過程概念の価値は  $dE = dQ - P dV$  と書けること、従って状態変数で変化を表せることに依って  $dQ$  をその関数とできること（エントロピー定義可能）、及びすでに前報で論じた最大最小仕事の原理を含むこと（変化の方向決定可能）<sup>2)</sup>、この二点である。前者で論理世界を表し、後者でそれを現実世界へ結ぶ。後者こそ現実世界の変化の方向を決めることにおいて、第二法則の本質とすべきことが妥当である。そして我々が世界記述に便利な概念として得ていたエネルギーの対概念として、新たにエントロピーを発見したことをこれに加えて、そのエントロピーに依る第二法則表現を従来の  $T dS \geq dQ$  とすればよい。これによって我々は全内部エネルギー変化不変という変化においても、全エントロピー変化を認識することが可能となり、世界認識の新たな手段を手にしたのである。

これに関して従来の第二法則表現；孤立系でエントロピーは増大する、は論理的にみて正しくないことを指摘しておく。すなわちまず断熱条件からエントロピー増大、そして孤立系はさらに全てのエネルギー流れがない；  $dQ = dW = 0$  という条件がある故、

$$\begin{aligned} dU &= T dS + X dx && \text{(可逆)} \\ &= dQ + dW = 0 && \text{(不可逆)} \end{aligned}$$

断熱条件から  $dS > 0$

$$dS = -X dx > 0$$

$$\therefore X dx < 0$$

すなわち孤立系では一般力学的仕事の総量、全熱力学的位置エネルギーとでも呼ぶべき量が減少するとしなくてはならない。

#### 4. 終わりに

以上、クラウジウス不等式は可逆、不可逆いずれの過程をも数学論理に従って積分経路変更を認めれば、変化の方向、すなわち不等号の方向を決定できないばかりか、これに加えてこの不等式そのものが  $dQ = 0$  の場合には可逆過程；等号関係のみに成立するに過ぎず、従って  $dQ = 0$ 、かつ不等号；断熱不可逆でエントロピーは増大するという、もっとも重要な熱力学第



二法則が導出不可という決定的な矛盾を含んでいることが明かとなった。そしてこうした矛盾をすべて消し去る熱力学論理として、少なくとも我々の、すでに述べてきた論理がその可能性を持っているということである。

熱力学のあるべき基本論理を求めてやっと一応の解決は得られたと考えているが、しかしこの基本論理が曖昧であっただけに個々の熱力学的事象の説明にも十分納得のゆくものは少ないことが目につくようになった。例えば無限熱容量の、従って変化の後等温である熱源のエントロピー変化をその出入りした熱量、及び熱源温度で決まるとする論理、定圧下で出入りする熱量がエンタルピー変化に等しいとする論理、相転移のエントロピー変化を潜熱をもって得る論理、あるいはまた実在気体の気-液平衡線を等温可逆サイクルの仕事はゼロであることをもって決定する論理等等は決して完全なものではない。機会をみてこれらの訂正を行う予定である。

#### 参考文献

- 1) 笠井、”クラウジウス不等式の積分順序逆転に付いて”、本誌 21 号
- 2) 笠井、”準静的過程概念の本質について” 本誌 21 号

新論理に依る熱力学的問題の再検討

Re-examination of Some Problems in Thermodynamics with the New Logic

Kasai Takeyoshi

Synopsis

In this paper we discuss some typical problems in thermodynamics with the new logic we have gained. Especially the entropy-change in Joule-Thomson process and the energy conservation law of free energy are solved for the first time in this paper.

1. 序

従来の熱力学論理で説明されていた、いくつかの典型的な熱力学の諸問題を我々の論理ではどのように説明されるかを示す。その中には我々の論理の主張に関して既に取り上げた問題も含まれるが、論理展開の一貫性を考えて重複することを初めに断わっておく。具体的な解説の前に、我々の論理が従来の熱力学にどのような疑問点を見い出しているか、つまり我々の論理提出の契機を次に総括的に示しておく。このことは我々の主張を進めて行く中に、徐々に再確認されるに至った事柄も含まれており、決して初めから全てが明確な疑問としては認識されていなかったからである。そして、断わるまでもないが、もしこれらの疑問が従来の熱力学論理で解消されるならば、我々の論理は不要、あるいは誤りであるということでもある。

1) クラウジウス不等式において、不可逆過程で  $dQ = 0$  とすれば  $0 < 0$  となり、数学的要請を満たせない。

2) 仮に 1) を認めたとして、 $T dS \geq dQ$  を導く際に、ある不可逆過程に対して、常にそれに相当した可逆過程が存在するということが証明されていない。

3) 我々の当初の疑問は、クラウジウス不等式の温度は不可逆過程で熱源のそれであり、その熱源温度が決して物理的に厳密であるとは言えない論理で、不可逆過程でありながら系のそれであることにあった。しかし現在、この疑問は我々の論理では、不可逆過程であってもこの温度は論理の出発点から系のそれであるということである。つまりクラウジウス不等式（もしそれを必要とすれば、である。我々の論理ではもはやこの不等式は不要である）の温度は、可逆不可逆に関わらず系のそれでもって記述されるべきである。

4) 2) に関して可逆過程の積分経路は逆転可能であるが、なぜ不可逆過程でそれが禁止され

るのかということである。数式化された第二法則；クラウジウス不等式、一度数式化されれば、その後は数学論理に従うべきである。この時確かに物理論理によって、その数学論理の展開に制限があって何の問題もない。然るに不可逆過程で積分経路逆転を禁止する物理論理は存在しない。なぜならば不可逆過程において確かに全系は逆行不能であるが、系そのものの逆行は可能である故である。

5) 自発的变化に於て自由エネルギーが減少する、とは第二法則からの実に重要な結論であるが、しかし自発変化であることを数学的に表示できていない。このために自然な変化、自発変化の数学的区別が不可能である。あるいは、 $T d S \geq d Q$ が現実に存在する変化全てに成立するというを数学的に示すことができない。

6) 5) に関して、自由エネルギーが減少するならばエネルギー保存則から、それに見合ったエネルギー変化が存在するはずである。然るに従来の熱力学ではこれを示すことができない。このような論理形態を100年余も保ってきたこの科学には信じ難い疑問がある。

以上の疑問点は当然ながら我々の論理ではすべて解消されているが、しかしその論理形成において上の疑問はあくまで疑問であり、決して形成論理ではない。我々の論理形成要素については最大最小仕事の原理、可逆不可逆過程概念がその主なものであるが、これらはすべて従来の熱力学論理の中の準静的過程概念を構成する論理である。すなわち従来の熱力学が論理的な疑問を含みながらも、それ相応の成果を挙げてきた理由はこの準静的過程概念を用いていた為であり、このことは同時にこの概念こそ熱力学的自然認識の根幹であるということである。

## 2. 熱力学における近似的認識と可逆不可逆概念

これに付いてはいままで一度も言及しなかったが、熱力学論理を実際的に用いる時には頻繁に出合う事柄である。しかもこのことが十分認識されていない為に熱力学論理がその確固たる体系を疑われる要因にさえなっているものである。具体的に示せば、この問題は定温変化、定圧変化等における示強変数一定性の問題である。例えば定圧変化における仕事は以下のように示され、従来の熱力学においては過程の可逆不可逆に関わらず、(1)の物理量は同じである。然るに可逆不可逆の概念、これを従来の熱力学の概念とすれば、それよりの判断は相当の曖昧さが生じるが、我々のそれであれば明らかに可逆過程ではその仕事は最大最小仕事の原理から不可逆のそれとは異なることになる。

$$\int P d V = P \int d V \quad (1)$$

さて  $\int d V$  は  $V$  が状態量故に過程の可逆不可逆には無関係に定まる。従って過程の可逆不可逆性は  $P$  に現れてくることになる。ここにおいて定圧不可逆変化は実験的に可能かどうかの理論的問題が生じ、明らかに理論上は系と外系との圧力差があって初めて系の体積変化；仕事が存在するのであるから、決して系、外系の圧力は等しいとは言えない、すなわち系は一定圧力変化をしていない；最大最小仕事をしていない；不可逆。このことは定温変化においても同様

である、温度差のないところに熱の流れは存在しない；第ゼロ法則；クラウジウスの原理。然るに従来の熱力学は、例えばジュール・トムソンの実験、相変化のエントロピー算出等等において、これら一定条件下の変化を存在可能としてきたのである。明らかにここには測定精度、巨視的現象に関する理論的問題が関与しており、それはまた熱力学論理の適用限界が考察されるべき問題として残されているということである。それ故に我々はこの点に関して、熱力学的近似が成立するとして処理する（現時点において）ことを断わっておきたいのである。そして、このことは詰まるところ、可逆不可逆過程の定義を次のように明確に規定することでもある、すなわち可逆過程（準静的過程と可逆過程をほぼ区別しない、但しエントロピー定義が前者の過程で為されることを除いて）とは状態変数で記述される過程；最大最小仕事の原理が成立する過程であり、従ってエネルギー流れ；流量が明確に把握できる変化であり、あるいは平衡を保った変化故に矛盾；現実には存在しない変化であるとするものである。こう定義することに依って、現実存在する過程、すなわち以上の近似的認識の存在を容認し得る。そしてこの視点に、すでに何度も主張してきた可逆過程概念；エネルギー流れがすべて分かっている過程、を加えれば、準静的過程； $dE = dQ - PdV$ の式は当然であるが、さらにこの式がP一定の定圧変化のそれであっても、 $dQ$ を除く各エネルギー変化が既知故に、結局 $dQ$ もわかり、近似的に可逆と容認できることになる。

### 3. 諸問題の具体的解法

#### 1) 熱的相互作用のエントロピー増加

これに付いてはすでに考察したが、論理の展開上再度述べておく。熱容量の大きな二つの物体間1、2の熱交換を $dQ$ とする。熱容量が大きい故にこれらの物体では温度変化は無視できる。従って体積変化もない。要するに観察者にはこの変化は認識不能、思考実験である。

$$dE_1 = dQ_1 + dW_1 \quad (\text{不可逆}) \quad (2)$$

$$= T_1 dS_1 - P_1 dV_1 \quad (\text{可逆}) \quad (3)$$

ここで体積変化はない故  $dW_1 = P_1 dV_1 = 0$ 、2についても同様の関係が成立。そしてエネルギー保存則から

$$dQ_1 + dQ_2 = 0 \quad (4)$$

断わるまでもないが、互いに相応する不可逆過程の物理量はエネルギー保存則が成立し、そしてその過程はただ一つしかない。一方、可逆過程にあつてはエネルギー保存則の成立する相応過程は必ず一つは存在するが、しかしエネルギー保存則の成立しない過程は無数にある。

(4) を用いて

$$\begin{aligned} dS_T &= dS_1 + dS_2 \\ &= dQ_1 \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \end{aligned} \quad (5)$$

もし  $dQ_1 > 0$  ならば、 $T_2 > T_1$  であるから（クラウジウスの原理）エントロピーは増大する。この逆もまたエントロピーは増大する。以上の取扱は従来のそれとはまったく異なっていることに注意されたい。

## 2) 熱的、かつ力学的相互作用のエントロピー増加

そして混合のエントロピー変化

これについてもすでに述べた。しかしこの解の延長には混合のエントロピー（気体）の解があるので、再度取り上げる。簡単に二つの物体 1、2（2 を高温とする）が異なる温度で熱交換、かつ力学的仕事を及ぼし合ったとし、その後互いの平衡状態に入ったとする。この時

(2) (3) が物体 1、2 について成立する。ここでエネルギー保存則から、(4) そして

$$d w_1 + d w_2 = 0 \quad (6)$$

が成立している。すでに述べたように次の関係は一般には成立しない。

$$\begin{aligned} T_1 d S_1 + T_2 d S_2 &= 0 \\ P_1 d V_1 + P_2 d V_2 &= 0 \end{aligned} \quad (7)$$

従って

$$\begin{aligned} d S_T &= d Q_1 (1/T_1 - 1/T_2) \\ &+ (d w_1 + P_1 d V_1) / T_1 + (d w_2 + P_2 d V_2) / T_2 \end{aligned} \quad (8)$$

ここで第 1 項；エントロピー流動は 1) より正、そして第 2、3 項はいわゆるエントロピー生成項であるが、最大最小仕事の原理；(10) から共に常に正值である。この関係は、多くの系からなる全系内の全ての相互作用は任意の二つの系間の相互作用の総和であるから、結局孤立系のエントロピー増大のより具体的な証明である（通常の証明は  $T d S$

$\geq d Q$  で  $d Q = 0$ 、 $d S \geq 0$ ）。さらに変形して

$$\begin{aligned} d S_T &= d Q_1 (1/T_1 - 1/T_2) + d w_1 (1/T_1 - 1/T_2) \\ &+ P_1 d V_1 / T_1 + P_2 d V_2 / T_2 \end{aligned} \quad (9)$$

ここでいわゆる混合のエントロピーを考えれば、通常これは  $T_1 = T_2$  の条件で考察されるから、明らかに上式で第 1、第 2 項はゼロ。すなわち混合のエントロピー増大は第 3 項のエントロピー生成から説明されることになる。この正值は次のように示される。

$$d w_1 \geq -P_1 d V_1 \quad (\text{最大最小仕事}) \quad (10)$$

これは2についても成立

$$\therefore d w_1 + d w_2 \geq -P_1 d V_1 - P_2 d V_2$$

ここで左辺は(6)よりゼロである。従って第3項のエントロピー生成;  $d S_i$ は

$$d S_i = (P_1 d V_1 + P_2 d V_2) / T_1 \geq 0 \quad (11)$$

以上の考察は相互作用後、互いに隔離された条件設定でなされたものであるが、理想気体の場合には気体は互いに分子間相互作用しない故に、隔離、混合の区別は不要である。それ故このまま混合のエントロピー増大を説明するものとなる。

### 3) 比熱、潜熱に関するエントロピー変化

第2節に従えば比熱(熱容量)は次のように説明される。定積比熱;  $C_V$ 、定圧比熱;  $C_P$  とすると

$$\begin{aligned} d E &= d Q + d w && \text{(不可逆)} \\ &= T d S - P d V && \text{(可逆)} \end{aligned}$$

定積では  $d w = d V = 0$ 、従って不可逆式は  $d Q$  が  $d E$  に等しくなり、我々の定義; エネルギー流れが既知であるかどうか、から可逆となる。すなわち

$$C_V = (d Q / d T)_V = (d E / d T)_V \quad (12)$$

そしてエントロピー変化は

$$\begin{aligned} d S &= (d Q / T)_V \\ &= (d E / T)_V \\ &= C_V d T / T \end{aligned} \quad (13)$$

(12)は従来の熱力学であれば、エントロピー変化は可逆における熱の流れ(すでに報じたように我々の論理では可逆変化には熱は存在しない。我々は熱の流れをいわゆる準静的過程概念の中で存在させており、これに依ってエントロピーを定義している。この熱の流れを除けば、可逆過程、準静的過程の区別は不要である)から定まるもの故、事実熱の流れがある(12)では論理的にその成立を言うことができないものである。そこで一般に(12)の成立について、可逆不可逆に言及したテキストには出合えないことになる。あるいは幾分良識ある著者によっても、理由無しに”可逆的であれ、不可逆的であれ全ての熱の流れに対して(12)等が成立する”と註を打つに留まるのである1)。定圧比熱についても、我々の論理では  $d Q$  が

P一定故に可逆不可逆に依らず(14)で表せる故に、可逆的に取り扱えるということである。

$$\begin{aligned} dE &= dQ + dw = dQ - PdV && \text{(不可逆)} \\ &= TdS - PdV && \text{(可逆)} \end{aligned}$$

$$\therefore dQ = TdS$$

であり、また

$$\begin{aligned} \therefore dQ &= dE + PdV = dHP \\ CP &= (dQ/dT)P = (dH/dT)P \\ dS &= (dQ/T)P \\ &= (dH/T)P \\ &= CPdT/T && \text{(14)} \end{aligned}$$

(14)はT一定で捉えれば、それはそのまま潜熱のエントロピー変化を表している。このエントロピー決定に付いても、従来の熱力学では相変化の可逆性を断わった上でなされなくてはならないが、そのような説明を加えている場合はきわめて少ない(ルイス・ランドルにおいては、”平衡の状態を扱っているので、あらゆる過程が可逆であるという事実に基付いていることを記憶しておかなければならない”のである)2)。また仮にその説明があったとしても、その可逆性の主張は誤りと言わざるを得ない。なぜならば系がその温度を一定に保ちながら熱を吸収、あるいは放出するわけであるが、いずれにしてもそこには温度差がある故にこそ生じる巨視的な熱の流れが存在するのであり、この実際的に熱が流れていることに依って(何度も繰り返すが、可逆過程には熱は存在しない)、明らかに不可逆である。そしてこの不可逆は我々の論理においてのみ、すでに第2節で述べたことから、可逆として取り扱えるのである。すなわち、従来の熱力学において不可逆そのものである熱の流れからエントロピー変化を定めることができるのである。

#### 4) ジュール・トムソンの実験におけるエントロピー変化

これについては、従来の熱力学では版で押したような説明がエンタルピー一定について述べられる。すなわちP1, P2一定として、系に加えられた体積仕事のみがdEの内容であるから

$$\begin{aligned} Q &= E_2 - E_1 - P_1V_1 + P_2V_2 \\ &= H_2 - H_1 \\ &= dH \\ &= 0 && \text{(15)} \end{aligned}$$

そしてこれに続いて、ジュール・トムソン係数の導出を論じることが慣例的展開である。しかし我々にあっては、この時のエントロピー変化はどうなっているのか、等の疑問が残るが、こうしたことについて論じられている文献はあまり見かけない。そこで我々の解説を試みてお

きたい。先ず従来 of 取扱いと同じく、 $dE$  の内容を系の体積仕事のみと考えれば

$$\begin{aligned} dE &= -P_1 dV_1 - P_2 dV_2 && (\text{不可逆}) \\ &= T dS - P_1 dV_1 - P_2 dV_2 && (\text{可逆}) \\ \therefore T dS &= 0 \\ \therefore dS &= 0 \end{aligned}$$

また  $dE = dE_1 + dE_2$  とおけるから、

$$\begin{aligned} dQ &= dE_1 + P_1 dV_1 + dE_2 + P_2 dV_2 \\ &= dHP_1 + dHP_2 \\ &= dH && (P \text{ 一定でないことに注意}) \\ &= 0 && (16) \end{aligned}$$

(16) は積分過程でみれば、積分範囲は明かであるから

$$\begin{aligned} Q &= E_2 - E_1 - P_1 V_1 + P_2 V_2 \\ &= H_2 - H_1 \\ &= 0 \end{aligned}$$

これは従来 of 結果 (15) に等しい。以上の考察で多孔壁に隔離された系を個々に考えて、例えば

$$\begin{aligned} dE_1 &= -P_1 dV_1 = T_1 dS_1 - P_1 dV_1 \\ \therefore dS_1 &= 0 \\ dHP_1 &= 0 && (17) \end{aligned}$$

とすることは誤りである。なぜならば各系には粒子の移動がある故である。すなわち  $dE$  の表式内に粒子の移動項が必要である。(16) の導出においては、変化を隔離された二つの系を一つに見ることに依って、この粒子移動を考慮する必要がないように思考されている。

さて以上の取扱いの結論からすれば、この実験は従来言われてきたように、単にエンタルピー一定だけでなく、エンタルピーもまた一定の変化ということになる。然るにこの取扱いは系を2変数の系と見ている故、エンタルピー、エンタルピーが共に不変であれば系は変化できないことになり、実際の変化の存在に反することになる。これを理論的に示せば

$$dH = dE + P dV + V dP = 0$$

ここで



$$dE = T dS - P dV = -P dV$$

であるから、dH式に代入して

$$\therefore dP = 0 \quad \text{矛盾}$$

それ故、実際の変化を説明するにはエンタルピー、あるいはエントロピー等のいずれかを不変としない、何等かの論理があることになる。そこで我々は我々の論理でこの矛盾を考察することにする。先ずこの実験を断熱下におかれた系が一定圧仕事と粒子の流出入を受けているとして解いてみる。dw；粒子移動による不可逆的エネルギー、μ；化学ポテンシャルとして

$$dE_1 = -P_1 dV_1 + dw_1 \quad (\text{不可逆})$$

$$= T_1 dS_1 - P_1 dV_1 + \mu_1 dn_1 \quad (\text{可逆})$$

$$(18)$$

$$\therefore dS_1 = (dw_1 - \mu_1 dn_1) / T_1 \quad (19)$$

(19)は最大最小仕事の原理から正。然るにこの正值について、(18)の不可逆式から、すでに述べた可逆不可逆概念から、すなわちdw<sub>1</sub>を除く各物理量は状態変数で表されている故にdw<sub>1</sub>は可逆量と判断され、従って(19)はゼロとされる恐れがあるが、しかしこれはそうではない。なぜならば第2節で述べられた可逆不可逆の判断は、確かに二つ以上の不明量；状態変数で表されていない量があれば、それは不可逆式であるが、それが仮に一つ不明であっても、その量がdQでなければ不可逆式なのである。つまり系の不可逆変化のエントロピー変化はdQのみでは定まらないことが、我々の論理では明らかに示されているからである(例えば本稿中では(8)参照のこと)。それ故、再度不可逆式の確認をしておけば、dQを含めて二つ以上の不明量が存在すれば、それは不可逆式であり(これが従来我々の理解していたことである)、また、もしdQ=0であれば、力学的仕事が仮にただ一つ不明であろうと常に不可逆であるということである。結局、不可逆の判断はdQの有無に依らず、一つ以上の熱力学的仕事

\*\*\*

これは熱でもよい。要は状態変数で表せないエネルギー流れがあれば、不可逆であるということである。しかしこの時、可逆過程に二つ以上のエネルギー流れがなくてはならない。もし一つならばそれはエントロピーを決める熱故に可逆である。

$$dE = dQ = T dS - P dV$$

$$dS = dQ / T - P dV / T$$

この関係は存在しない、なぜならば熱を加えて体積を一定にする不可逆過程は可逆過程でも体積一定であり、体積仕事は存在しない。

$$\begin{aligned}
dE &= dQ + dw(p) + dw' \\
&= T dS - P dV + X dx \\
dS &= dQ/T + (dw - P dV)/T \\
&\quad + (dw' - X dx)/T \quad ; \text{第三項正} \quad (a)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
dE &= dw = T dS - P dV \\
dS &= (dw - P dV)/T > 0 \quad (b)
\end{aligned}$$

ここで重要なことがわかる。すなわち自発変化の意味は (a) から、 $dw' = 0$  を意味するが、これは熱； $Q$ 、体積仕事は絶っているわけではないので、完全な自発変化ではない。それは可逆過程で現れてくるエネルギー流れ； $X dx$  を絶っているだけである。従って非自発；熱、体積仕事を加えても、それは自発である。つまり可逆過程で存在するエネルギーに相当するエネルギーが不可逆過程で存在しなければ、それは自発変化ということになる。(b) は単に不可逆ということである。

\*\*\*

が不明；状態変数で表せない、であれば不可逆ということになる。さらにこれに注意として付け加えておくと、内部エネルギー； $dE$  は変化が可逆不可逆に関わらず、すでに前後の状態が確定している故をもって、常に既知であるとして取り扱えることを理解しておかなくてはならない。この二点は本稿で初めて認識されたことである。

さて (18) (19) を多孔壁を挟んだ二つの系 1、2 に適用すれば、全系の変化は次式となる。

$$\begin{aligned}
dE &= dE_1 + dE_2 \\
&= -P_1 dV_1 - P_2 dV_2 + dw_1 + dw_2 \quad (\text{不可逆}) \quad (20)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= T_1 dS_1 + T_2 dS_2 - P_1 dV_1 - P_2 dV_2 + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 \\
&\quad (\text{可逆}) \quad (21)
\end{aligned}$$

(20) において (6) を考慮すれば、この変化がエンタルピー一定の変化であることが証明される。また (20) (21) から体積仕事の項が消去されるから

$$T_1 dS_1 + T_2 dS_2 + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 = 0$$

これは当然ながら可逆式からもエンタルピー一定が言えていることである。またエントロピー変化は (19) から

$$\begin{aligned}
dS &= dS_1 + dS_2 \\
&= (dw_1 - \mu_1 dn_1)/T_1
\end{aligned}$$

$$+ (d w_2 - \mu_2 d n_2) / T_2 \quad (21)$$

各項は言うまでもなく、最大最小仕事の原理から正、つまりこの変化に於てエントロピーが増加することが証明された。そして従来の取扱いは(20)の直感的理解に留まっていたことがわかる。そしてこのことから従来の熱力学論理の未完結さが、明らかに指摘されることが理解できるであろう。

#### 4. 自由エネルギーとエネルギー保存則

自発変化における自由エネルギー減少は第二法則からの実に重要な、価値ある結論である。しかし従来の熱力学論理ではこのエネルギー減少がどのようなエネルギー転換を生じているのか、すなわちエネルギー保存則からすれば、何等かのエネルギー生成があるべきであるにもかかわらず、このことが説明されないのである。第3節では、すでに従来の熱力学が解いていたいくつかの代表的な熱力学的問題を我々の論理で解いたが、この問題においては我々の論理でしか解けないのである。X、x を状態変数として

$$\begin{aligned} d E &= d Q + d w && \text{(可逆)} \\ &= T d S + X d x && \text{(不可逆)} \end{aligned} \quad (22)$$

第二法則； $T d S \geq d Q$  から

$$d E - T d S = d F = X d x \leq d w \quad (23)$$

(22) から

$$d S = d Q / T + (d w - X d x) / T \quad (24)$$

自発変化では  $d w = 0$ 、また (23) から

$$\begin{aligned} d S &= d Q / T + (-X d x) / T \\ &= d Q / T + (-d F) / T \\ &= d S_e + d S_i \end{aligned}$$

ここでいわゆるエントロピー流動、生成をそれぞれ  $d S_e$ 、 $d S_i$  とする。従って

$$d F + T d S_i = 0 \quad (25)$$

すなわち自由エネルギー減少はエントロピー生成に関するエネルギーに転換するのである。

(25) に関して、従来の熱力学においても、これと同じ関係式が導かれていると反論される向きがあるかも知れない。そこでその論理を次に示し、その誤りを指摘しておく。但しこれ

(非補償熱； $dQ'$ の正しい取扱い)については既に論じているので、詳しくはそれを参照されたい3)。

$T dS \geq dQ$ から、非補償熱； $dQ'$  ( $\geq 0$ )、あるいはエントロピー生成を $dSi$ として、 $T dSi (\geq 0)$ を用いて

$$\begin{aligned} T dS &= dQ + dQ' \\ &= dQ + T dSi \end{aligned} \quad (26)$$

例えば、 $dE = dQ - P dV$  に上式を代入して

$$\begin{aligned} T dSi &= - (dE - T dS + P dV) \\ &= - dG_{TP} \end{aligned} \quad (27)$$

(27)が、その表式上エネルギー保存則を示すものであるが、しかしこの法則が成立する条件； $dw = 0$ 、すなわち自発変化であることが示されていない。この誤りは(26)を代入した $dE$ の関係式が、すでに何度も述べてきた可逆のそれであることによる。すなわち互いに異なる事象、可逆変化と不可逆変化を一つにまとめているという誤りである。それ故、従来の熱力学論理内で(27)が成立する事項は、 $T dSi (\geq 0)$ の等号関係のみであり、従って $dG_{TP} = 0$ である。これは可逆変化ではエントロピー生成がゼロ、自由エネルギー変化ゼロ、すなわち変化無しであり、無意味である。

## 5. 第二法則式； $T dS \geq dQ$ の適用限界

これについては、例えばルイス・ランドルにおいてさえも、”エントロピーの増加のない自発過程は存在しない”との記述が見られるので、一言論じておくことにする4)。しかしこれに関した主張は、上式の限界という認識は不徹底ながら、すでに行っている5)。

我々の論理で上式を導く過程は、先ずカルノーサイクル、あるいはカラセオドリーの原理からエントロピーを定義し、然る後、準静的過程概念に含まれる最大最小仕事の原理を用いることから成っている。すなわち、上式を適用するには、この最大最小仕事の原理を用いていることに依って、ある熱力学的変化が生じた時そこには必ず、ある一般的にみての、熱力学的仕事が存在しなくてはならないのである。平易に述べるならば、すでに述べてきた可逆式において、熱力学的仕事が記述されていない限り(一般的熱力学的仕事； $X dx \neq 0$ )、適用できないということである。従って、例えば体積仕事しか存在できない系において、定積で熱の出入りのみの変化の場合

$$\begin{aligned} dE &= dQ \quad (\text{不可逆}) \\ &= T dS \quad (\text{可逆}) \end{aligned}$$

の表式が得られるが、この変化が自発的である時のエントロピー変化、あるいは我々の視点で

はこの変化が実在する条件、は以上の理由から導出できない。それ故、ここでは熱の認識；低温物体から高温のそれには自発的には流れない；クラウジウスの原理、がすでにエントロピーを定義するカルノーサイクル（同じくエントロピーを定義するカラセオドリーの原理においては、熱の存在は前提されているが、その流れ方向については言及されていない。それ故この原理のみでは、エントロピー減少を伴う自発変化は論じられない）において前提されていることから5)、考察されなくてはならないのである。すなわち、自発過程；実在過程では  $dQ < 0$  であるから

$$dS = dQ / T < 0$$

かくしてエントロピー減少の自発変化は存在する。

## 6. 終わりに

いくつかの基本的な、従って典型的でもある熱力学的問題を解いてきた。我々の論理の根幹はもはや述べないが、その結論を簡単に言えば、可逆、不可逆式が書けるということである。従来の熱力学には正にこの視点が完全に欠けていたということである。この為、あるいはこのことの理由は、詰まるところ可逆不可逆概念が徹底していなかったことに尽きるのである。

さらに我々の論理によれば、いままでの熱力学では決して考察することのできなかつた熱力学エネルギーの形成過程にも言及できる。これは例えば自発変化における自由エネルギーの減少理由から発展させられるものである。すなわちこの自由エネルギーの減少とは可逆過程のあるエネルギーが、不可逆過程でそれに対応したエネルギーを絶ったところで変化が生じれば、減少するということであるが、これを視点を変えてみれば、自発変化において新しい熱力学的位置エネルギーが生じる、というよりむしろ現れる（それは決して増加することなく、常に減少するのである。そして増加という結果を得ようとすれば、それは常に不可逆過程で同種のエネルギーを加えなくてはならない）ということでもある。あるいはこれはエネルギーの転換論としてみてもよい。こうした考察は、テーマ、そして紙面の都合上、次回に行うことにする。

## 参考文献

- 1) E・B・Smith、小林他訳、”基礎化学熱力学”  
化学同人、p. p. 48
- 2) G・N・Lewis、M・Randall、三宅他訳、”熱力学”  
岩波書店、p. p. 121
- 3) 笠井、”熱力学の物理学的再構築”本誌第19号
- 4) G・N・Lewis、M・Randall、三宅他訳、”熱力学”  
岩波書店、p. p. 151
- 5) 笠井、”準静的過程概念の本質について”本誌第21号

クラウジウス不等式の無意味性

笠井健吉

On The Senseless of Clausius's  
Inequality-Equation

Takeyoshi Kasai

Synopsis

It is traditional ways of thinking that Clausius's inequality-equation is the base of present thermodynamics. But if we consider it to be right some logical problems, for example, the proof of free energy-conservation-law or physical meaning of entropy-product etc. will not be able to explain. Therefore we have constructed a new logic based on the two principles of Caratheodory (or Carnot's cycle) and the Max.-Min. work. Of course such problems above can be solved with it. Then Clausius' eq. is must be proved to be meaningless, or senseless. In this paper we will try to prove it senseless with our logic gained in the previous papers.

1. 序

我々は前報において、それまでの報告では必ずしも明確に示されていなかった従来の熱力学の論理的問題点のいくつかを列挙し、そして前報までに再構築していた我々の新しい熱力学論理が、これらすべての問題点を解消している証として、典型的な熱力学的問題のいくつかを例解、提示した<sup>1)</sup>。本報告ではその延長として、我々の熱力学論理が示すところのエントロピー生成の物理学的意味から、エネルギー転換、あるいは時間論について論じる予定であったが、これらの問題は慎重な考察を要するものだけに後に論じることにし、むしろ現在の熱力学教授の奇妙な状況を憂慮、かつ重視するのであれば、これまで何度か言及しながら曖昧にしておいたクラウジウス不等式の物理学的意味をその導出過程から検討、かつその論理的問題を指摘し、我々の熱力学からその物理学的無意味性を指摘、否定することが先決問題と考える。

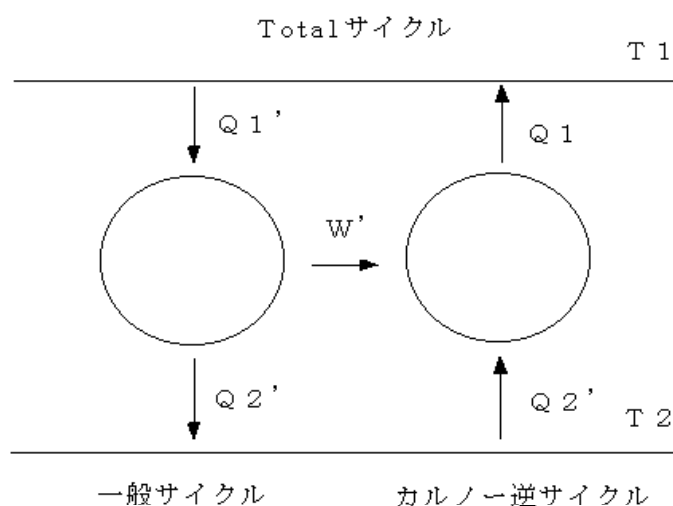
2. クラウジウス不等式導出における論理の重複

本不等式は形式上、二つの導出法がある。一つはケルビンの原理に依り、他のそれは熱効率を依るものである。

第一のそれは互いに微小差を持った無数の熱源を用意し、そして高温から低温に順序付けた二つの熱源間で働く一つのサイクルセットを無数個考える。次に各サイクルの1サイクル後に生

じた各熱源の熱量増減を、一つの巨大熱容量熱源を用意し、この熱源と各熱源との間にカルノーサイクルを運転し、カルノーサイクルの可逆性から、ゼロとする。すなわち元の熱量に戻す。ここでの変化は後に用意した熱源の熱量増減と外界への仕事のみである。従って、一つの熱源で仕事を取り出すサイクルは存在不可とするケルビンの原理から、クラウジウス不等式が導出される。

第二のそれは、第一の場合と同じく無数の熱源を用意し、熱源の配列も第一と同様にした二つの熱源間で不可逆サイクルとカルノーサイクルを別々に働かせ、そして、それらの為す仕事の大小関係判断にクラウジウスの原理を適用して、不可逆サイクルの熱効率がカルノーのそれより小さいことを言う。これをすべての熱源間で考慮すれば、クラウジウス不等式が得られる。この導出法は後に言及する、従来の熱力学の言うところの不可逆の本質に関係してくるので、以下にその詳細を示しておく。但し、クラウジウス不等式をこの熱効率から導出するには、この仕事の大小関係以外に、絶対温度の定義が必要である。しかしこの絶対温度の定義は後に言及するが、それは論理的に見て何の新しいそれを必要とはしていない。



これらの量の間にある関係を見ると、まずエネルギー保存則から

$$w' = Q_1' - Q_2', \quad w + Q_2' = Q_1$$

$w$  ; カルノーサイクルの仕事量

そして、これらの物理量間に存在可能な場合を検討すれば

1)  $w' > w$  の時  $Q_1' > Q_1$

全体的には  $T_1$  熱源で、熱量 ;  $(Q_1' - Q_1)$  が失われ、 $(w' - w)$  の仕事が行われた。これは一つの熱源で仕事をしていることになり、ケルビンの原理に反する。すなわちあり得ない。

これを熱効率で示せば

$$\zeta' = (Q_1' - Q_2') / Q_1' = 1 - Q_2' / Q_1'$$

$$\zeta = (Q_1 - Q_2) / Q_1 = 1 - Q_2 / Q_1$$

$\therefore \zeta' > \zeta$  はあり得ない

2)  $w' < w$  の時  $Q_1' < Q_1$

$(w - w')$  の仕事  $(Q_1 - Q_1')$  の熱に変わった。いわゆる摩擦である。また、 $\zeta' < \zeta$  である。

3)  $w' = w$  の時  $Q_1' = Q_1$

これはともに可逆サイクルであることである。すなわち可逆サイクルの仕事を超えるサイクルは存在しない。従って、可逆サイクルのそれは最大である。 $\zeta' = \zeta$

以上、二つの導出論理を考えるに、第一の場合に用いられたケルビンの原理は一般サイクルとクラウジウスのサイクル、従ってクラウジウスの原理を用いて導出されるものである故、詰まるところ二つの導出法は同じ原理；クラウジウスの原理を用いていることは明らかである（熱効率からの導出に関して、絶対温度を定義する必要のあることはすでに述べた通りであるが、その絶対温度定義において、何か他の論理が存在するかどうかに関しては、単に可逆概念があるのみである。すなわち、絶対温度の定義は3)の論理；カルノーサイクル存在の延長において為されているだけである）。そして、ここには論理的に見て、もう一つの論理が存在していることに注意しなくてはならない。それは、熱が他に変化を残すことなく低温から高温には流れない事実を原理とするクラウジウスの原理が以上の如く重視される限り、取り上げなくてはならない論理である。しかし、この論理はクラウジウスの原理以外の何者でもない、正にクラウジウスの原理そのものなのである。つまり、ここには論理の重複が存在する。その論理とは、以上の導出過程で、我々が一般サイクル、あるいはカルノーサイクルを前提として用いていることに内在する。すなわちこれらのサイクルを考える、あるいは存在させること自体が、すでにこのクラウジウスの原理を用いていることである。もし、仮にこの原理を用いていないとすれば、これらのサイクルはいずれも熱効率1のサイクルとなる可能性が存在し、あるいはまた、熱は低温、高温を問わず、いずれの方向からも流れ得ることになり、我々は熱を認識できないことになる。このことは言うまでもなく、一般、あるいはカルノーサイクルが存在しないことである。結局、以上の二つの導出過程で、この熱の流れに関する論理以外の論理は、可逆のそれ以外には何も存在しない。このことはカルノーサイクルの言うところの結論を超えるものは何も導出し得ないことである。従って、クラウジウスの不等式は熱の認識の数式化であり、後に示す我々の論理からすれば、この不等式成立の条件は  $dQ \neq 0$ ；熱の存在でなくてはならないことが証明される。更にこの不等式は論理的には結論であり、そこからは何の論理展開もできない。詰まるところ、クラウジウスの不等式はカルノーサイクルからの結論、すなわちエントロピー存在の主張以上の主張を持ち得ない。



### 3. 従来の熱力学における不可逆の本質

前節、熱効率に関する1) 2)を参照されたい。1)において、カルノーサイクルの仕事を超えるサイクルは存在しないとする理由はクラウジウスの原理である。そしてこの原理を示すクラウジウスのサイクルは不可逆サイクルとも言われる。その意味するところは、要するに熱が低温から高温に流れないことを言っているに過ぎないのであり、単に熱の認識を意味するだけである。つまり彼のサイクルは不可逆というより、むしろその意味からして、非実在サイクルなのである。すなわち1)の否定根拠は非実在サイクルを構成することにある。2)の場合は、これがいわゆる不可逆概念に繋がる考察になっている。すなわちカルノーサイクルの仕事量を実在サイクルが超えられないということは、すでにエネルギー保存則を理解している者にとっては、それは単に実在サイクルにおける仕事転換においてエネルギー損失；摩擦等があるというだけに過ぎない。しかし、従来の熱力学はこの不可逆概念を論理に取り込めなかったのである。つまり、2)を容認する理由をみれば、それはこうしたエネルギー損失に関したものはなっておらず、またも1)において用いられた理由；クラウジウスの原理、に依っており、要するに2)はこの原理に反しないことにおいて、容認できるのである。結局、従来の熱力学における不可逆性は熱の流れ、熱の認識をその本質とするのであり、エネルギー不完全伝達；摩擦等、という不可逆性は論理的には考慮されていないのである。

### 4. 新論理による不可逆の本質

我々の論理における不可逆の物理的意味を以下に示しておく。

$$dS = dQ/T + (dw - X dx) / T \quad (1)$$

$$dS = dQ/T + (dw - X dx) / T \\ + (-Y dy / T) \quad (2)$$

$$dS_{Total} = dS_1 + dS_2 \\ = dQ_1 (T_2 - T_1) / T_1 T_2 \\ + (dw_1 - X_1 dx_1) / T_1 \\ + (dw_2 - X_2 dx_2) / T_2 + (-Y_1 dy_1) / T_1 \\ + (-Z_2 dz_2) / T_2 \quad (3)$$

これらの関係式の中、(3)は今まで発表してきた論文内にはない。この関係式は今までの論理では、互いに相互作用した系1、2が、その後の平衡において、全系として持っているエントロピー変化の総和であり、また孤立系の概念からすれば、孤立系のエントロピー増大を具体的に示す関係式でもあったものである。そして、現(3)が従来の関係式と異なる点は、互いに相互作用している各系に、これもすでに報告済みの自発変化の存在を考慮に入れたものとなっていることである。すなわち第4、5項が自発変化に依るエントロピー生成項である。

(1)においては、第2項がいわゆる摩擦によるエントロピー生成を表す。また(2)においては、エネルギー不完全伝達には摩擦の他に、新しい熱力学的状態が生じた場合が含まれる

ことを示す第3項が加えられている。これが、いわゆる自発変化が生じた場合のエントロピー生成項である。そして、このエントロピー生成項の理解によって、従来の熱力学では決して示されることの無かった自由エネルギー保存則成立が証明されることはすでに報告した通りである。

以上、我々の熱力学論理は不可逆の本質を、従来の熱力学のような熱の認識とは異なったもの、すなわちエネルギー不完全伝達、あるいはエネルギー転換として、証明している。そして我々における熱の認識は、すでに論じたようにカルノーサイクルを我々の論理内に取り込んでいることにおいて、為されているのである。但し、我々のカルノーサイクルの論理的取り込みは、カルノーに依って初めて考え出された準静的概念の本質が、可逆概念、及び最大最小仕事の原理であることにおいて、これら二つの論理形態で為されている。その具体的結果こそ、準静的過程概念；可逆概念を考慮したカルノーサイクル、あるいはカラセオドリーの原理に依るエントロピーの定義である（最大最小仕事の原理は熱の認識には関係しない論理であり、これこそ変化の方向を規定するものである）。熱の認識はこれに尽きている。

## 5. クラウジウス不等式の無意味性

本不等式の無意味性に関しては、今までの論文で何度か言及している。ここではそれらを含めて、そして以上述べた論理から、さらに以下に示す理由においても、クラウジウス不等式を否定することにする。（1）から展開する。もちろんここに自発変化を考慮に入れても、何の不都合も生じないことは明らかである。

$$\begin{aligned} dS &= dQ/T + (dw - X dx) / T \\ \therefore \oint dS &= \oint dQ/T + \oint (dw - X dx) / T \quad (4) \end{aligned}$$

一方、エントロピーは状態量故、 $\oint dS = 0$

$$\begin{aligned} \therefore \oint dQ/T &= - \oint (dw - X dx) / T \\ &= - \oint dw / T + \oint X dx / T \quad (5) \end{aligned}$$

最大最小仕事の原理から右辺は負値故

$$\therefore \oint dQ/T < 0 \quad (6)$$

(6) は我々の論理によって、いわゆるクラウジウスの不等式を導出したことを示す。従来の熱力学と異なって、熱源の温度は系のそれとなっている。従来の熱力学がこの熱源、系の温度関係において、論理的に苦慮したことを思えば、この結論は実に明快である。そして(4)に依って、我々が主張してきたこと、すなわちクラウジウス不等式で（等号は除く） $dQ = 0$ は成立しないことがわかる。言うまでもなく、もし $dQ = 0$ とすれば、(4)の右辺は不可逆過程で正值であるから、左辺； $\oint dS = 0$ に一致しない故である。従来の熱力学がクラウジウス不等式から $T dS \geq dQ$ を導き、そこで $dQ = 0$ から、いわゆる第二法則の、余りにも有名

な、孤立系のエントロピー増大則を導くだけにこの指摘は重要である。従って、本論文でも主張してきたように、クラウジウス不等式；(6)は単に熱の存在、あるいは認識を意味するだけである。そして、すでに指摘したように、熱の認識がエントロピー定義でもって為されていることを思えば、(6)は全く不要の関係式であることになる。従って、我々の熱力学論理においては(6)は現れない。そして、更に従来熱力学は(6)から、ある不可逆変化に対して適当な可逆過程をもつて元に戻ることを考えて、 $T d S \geq d Q$ を導いてくるのであるが、この時(6)は不可逆過程と可逆過程に分割できることが必要である。しかし、この論理は(5)から成立しないことがわかる。すなわち、 $\oint d Q / T$ は不可逆過程、可逆過程に分割することはできない。周回積分記号には関係なく、その被積分項をみれば、第1項は $d w$ ；不可逆過程、 $T$ ；可逆過程に関する量からなる $d w / T$ であり、第2項は完全に可逆過程量から成る $X d x / T$ であるから、これらの積分はそれぞれの物理量が存在する過程によって積分されなくてはならないからである。

ここに至れば、もはや言うまでもなく、クラウジウス不等式の無価値は明らかであろう。すなわちそれは単に熱の存在を意味し、また従来熱力学のように、この不等式から $T d S > d Q$ は導出できない、従ってエントロピー増大則も導出できないのである。要するに、クラウジウス不等式は何の発展性もない、いわゆるどんずまりの結論に過ぎない。そして、この結論は従来熱力学が熱の流れの不可逆性から現象の不可逆性を説明していたことが誤りであることをも示している。この熱の流れからの不可逆性主張については、例えばプリゴジン等は熱の出入りはコントロール出来る故をもつて、それは可逆的であるとしていることから、彼は熱の流れの不可逆性を重視していないことがわかる。この観点があつたからこそ、彼はエントロピー変化をエントロピー流動項、生成項に分け得たとも言えるのである。

## 6. エントロピーとは何か

エントロピーとは何か、という問いは未だに現代的な問題である。それ故、ここでは我々の熱力学から、その意味を今までの報告の補足として明らかにおく。

先ずは言葉、あるいはある概念の在りようについて考える。一見、科学には無関係に見えるこの発想は奇異に思われるかもしれないが、我々がある言葉を形成することは常に二つの概念形成を行うことであることを理解していれば、このエントロピーとは何かの問題はそれほど難しいものではないのである。具体的に示そう。今、例えば我々が科学という言葉；概念を形成したとする。この時、同時に我々は非科学という言葉；概念を形成していることは言うまでもないであろう。この非科学を芸術と呼ぼうが、爆発と呼ぼうが、それは自由である。いずれにしても、ここで重要なことは、そこには必要ならば、また新しい言葉をそれに与えることが出来、その新しい言葉は前者の非なるものであるということである。力学において、我々はエネルギー概念を抽出した。このエネルギー概念は概念形成の必然として、その非なるものの存在を可能とする。これがエントロピー概念であるということである。エントロピーがエネルギーと温度によって定義される物理量であることを思えば、その理解は容易である。ここで温度の関与は如何に理解されるか、という問題については、これもまたそう難しいことではない。エネルギー概念からのエントロピーであれば、それはエネルギーではあり得ないが、しかしそれはエネルギーに関与したものであることは避けられない。ここに温度の存在意味があることに

なる。すなわち、温度はエントロピーがエネルギーの非なるものであることを示す。温度について、これ以上の論理的な理解は不要である。もし、必要とあらば、例えば物理学的な理解をこれに加えればよろしいだけである。

以上の、言葉；概念の在りようからすれば、エントロピーの理解は以下の如く容易である。すなわち、エネルギーが仕事をする能力であり、そしてそれは種々様々な形態、例えば運動、光、音等を有するものである限り、それに対応して、エネルギーの非なるもの；エントロピーは明らかに仕事をしない能力であり、そしてそれは種々様々なエネルギーの存在に対応して、その非なるものとしての種々様々な形態を有するものであるということになる。我々の熱力学によれば、例えば、自発変化における自由エネルギー保存則、あるいはエントロピー生成の具体的表式等を参照すれば、明らかに以上述べたエントロピーの物理的意味が了解されるのである。ここで統計力学の、従ってボルツマンのエントロピーについて言及すれば、それはあくまで統計力学のそれ；確率概念であるということである。あるいは熱力学におけるエントロピー；非エネルギーの性質を数学的に、従って物理学的ではなく、数式化したものであるということである。すなわち現象の生起に関係するエネルギー；熱力学的位置エネルギーに直接的に関与させることなく、個々のエネルギー状態に関与する系の状態は基本的には等確率的に生じ得るとして（事象の生起可能性は我々の熱力学論理に依れば、系の熱力学的位置エネルギーの増減方向に関係するが、しかし何を契機として生起するかは不明である。それ故この論点において、確かに確率思考の入り込む余地はある。しかし熱力学はこの熱力学的位置エネルギーの減少方向への変化を主張することにおいて、統計力学とは異なるのである。すなわち熱力学においては熱力学的位置エネルギー増大への自発変化の可能性は確率的にゼロである。然るに後者においてはその変化の可能性は確率的にゼロではないのである）、その状態数の大小を現象の生起の理由とするものである。このこと自体は、状態数の算出の過程で少なくともエネルギーに間接的に関与していることにおいて、多少なりとも科学的故に異論は無い、しかし我々が真に物理的問題とすることは、このエントロピーという物理量の増減が事実としての現象変化に如何に関わっているかである故、その具体的エントロピーの表式；熱力学的位置エネルギーに関係付けられた表式こそ重要であると考えられる。このことは全エネルギー変化を考慮することよりも、個々のエネルギー変化を知ることこそ、より具体的な現象把握に繋がることに同じである。

## 7. 終わりに

従来の熱力学におけるクラウジウス不等式の存在価値は実に揺るぎないものとしてあった。しかし、それより展開、導出されてくる熱力学論理は決して明快なものではなく、それを学ぶ者の多くは不可解な不満を覚えることが普通である。このような熱力学に疑問を感じ、その理由を求めてきて、詰まるところ熱力学論理の根幹であるところのクラウジウス不等式を否定するに至った。本論文の和文表題は”クラウジウス不等式の無意味性”であるが、著者の言わんとすることは、正に英文表題の”senseless”なのである。

## 参考文献

- 1) 笠井、”新論理に依る熱力学的問題の再検討”  
本誌第23号

時間とエントロピー生成

笠井健吉

The Theory of Time Related with Entropy-Product

Takeyoshi Kasai

Synopsis

In the classical thermodynamics the time is related to entropy increase of an isolated system. But its relation is only about the direction of the time and entropy change, not about the quantity of them. We have suggested a new theory of thermodynamics which is required to solve some logical problems of classical thermodynamics. Then we shall be able to propose a new relation of time and entropy which in our theory increases not only in an isolated system, but also every irreversible system. Consequently in this paper we assert that the time is related to a entropy-product in a individual system or a whole system, namely an isolated system with the direction and quantity of them.

1. 序

”時間とは何か”、この古くからの疑問は依然として、自己認識する存在：人間にとっては常に不眠を強いる、原始の問題としてある。すなわち、現時点までに実に種々様々、多くの知識を集積してきたにも関わらず、時間とは未だに不明であり、説明できないということである。そして、時間を理解するとは明らかに我々が作り上げてきた科学的論理世界に、その論理的位置付けができることである。しかし、例えばニュートン力学のように空間、時間を絶対概念として、その科学的論理世界に位置付けても、これは論理的位置付けとは言えない。なぜならば、それは力学的世界を構成する材としての位置付けであり、その絶対性とはすでにあるものとしての絶対性であり、力学的世界の大前提ということである。従って、力学的世界においては、時間は疑問の対象にさえならない。それ故、力学とは別個に存在する科学的論理の世界で、時間を問題にしなくてはならない。このことは我々が何をもって時間と呼んでいるか、そしてそれは現代の、力学的論理ではない、他のどのような論理から、どのように説明できるかを求めることを意味する。そして、この”時間とは何か”の問いに対して、集約されてきた疑問はその一方的変化、あるいはなぜ時間は逆行しないのか、という時間の不可逆性である。ここに力学とは別個の科学、事象の可逆不可逆を論じる科学：熱力学からの結論、すなわちエントロピー増大則を、その変化

の一方性から時間に関係付けようとする主張が出てくる。ここにおいて、我々は従来の熱力学論理に異論を唱えている立場から、我々の熱力学論理で、この”時間とは何か”に答えなくてはならないであろう。そして、その予想される結果は、従来の熱力学が孤立系のエントロピー増大は言えても、その変化量に言及し得ない故に時間の方向性のみの関与であることに対して、我々のそれは孤立系のエントロピー変化量にまで言及し得ることから、時間の量的問題まで論じることが可能であろうということである。しかも、孤立系のみならず、一般的な系；個々の系、例えばその系全体でエントロピー減少を生ずる系、あるいはまたエントロピー変化一定の不可逆サイクルにおいてさえも、我々の熱力学はその不可逆的变化に関して、常にエントロピー生成という一方的変化を示す項を導入できる。従って個々の系における時間の存在にも言及できる可能性があるのである。

## 2. 可逆不可逆概念の発生

時間の不可逆性が科学的に問題化されるのは熱力学における可逆不可逆概念の発見からである。そして、熱力学における可逆不可逆概念はその定義は明確であるが、その具体的解釈においては、今一つはっきりしない感のあるものである。そこで、熱力学の不可逆概念が時間のそれに通ずる論理を明らかにしておく必要があると思われる。以下に可逆不可逆概念の発展過程をまとめる。

### (1) カルノーサイクルにおける最大仕事、最大熱 効率の発見

カルノーは、そのサイクルにおいては等温物体間の熱素移動把握が可能であること、そして低熱源に捨てられた熱素はそれのみで高熱源に戻ることはないとしている。そして前者に関して、熱素移動がわかっている故をもって、このサイクルの可逆性を主張している。後者においては、もしそのようなことが可能であれば、サイクルは無限の仕事を取り出せるが、事実としてそのようなことはない故に、後のクラウジウスの原理と同内容の不可逆性を導入している。

### (2) 二通りの不可逆概念生起

熱素の移動把握という可逆概念は、ジュールによる熱素概念否定に依って、クラペイロンの準静的概念に置き換えられた。この結果、準静的過程、従って可逆過程は系の状態変数で記述される変化となったのであるが、しかし、この状態変数に依る変化の記述という可逆概念は、我々が我々の熱力学論理においてすでに指摘していることであるが、未だに公認されるに至っていない。そして、これに変わる可逆概念として、準静的過程においては系、及び外系が互いにつり合って変化するという特徴から、その逆行において系、及び外系、すなわち全系に何の変化も残らないことにおいて、可逆とする可逆概念が採用されたのである。これによって、可逆の逆概念；不可逆過程とはある変化が起きた時、それをもとに戻すことにおいて、何らかの変化が外系に残ることを意味することとなっているのである。一方、熱素の不可逆性については、同じく熱素の否定から、熱の流れの特徴、すなわち低温物体から高温物体へ他に変化を残

すことなく、移動することはできない、に変更された。しかも、この不可逆性は前者の不可逆性に一致する。すなわち、不可逆性概念はクラウジウスの原理、すなわち熱力学第二法則として位置付けられたわけである。

ここで注意すべき事は、以上のように確かに不可逆性概念はクラウジウスの原理に統一されはしたが、明らかに不可逆概念に二通りの解釈が生じていることである。前者；変化は状態変数で記述可能、においては摩擦等の、定義こそ明確ではないが、物理学的常識としての不可逆性が含まれるのであるが、歴史は後者の不可逆性にとらわれるてしまったために、この不可逆性を明確に取り入れることができないことになったのである。我々の熱力学論理に依れば、クラウジウス不等式は論理的に導出され、そしてその意味は単に熱の存在に過ぎない。すなわち熱が存在すればクラウジウスの不等式が成立し、それ以上の意味は、従来の熱力学がこの不等式から数々の重要な関係式を導き出してくることに對して、我々の論理においては何もないのである。それは単に熱力学論理の結論なのである。このことは、以上見てきたようにカルノーサイクルに限らず、熱機関運転において、熱の流れ、すなわちクラウジウスの原理は大前提としてあるからである。この理由はあらためて言うまでもないことであるが、もしクラウジウスの原理；クラウジウス不等式が成立しないのであれば、熱は何の変化も残さずに高熱源に戻り得る故に、全ての熱機関において、その熱効率は1となるのである。

以上のことから、従来の熱力学が熱素に関する不可逆性を大前提として含む、第二の不可逆性、すなわち準静的過程に關与する不可逆性に気付いていれば、このような迷妄とも言える、従来の熱力学の歴史はなかったであろう。

### (3) クラウジウス不等式

この不等式の導出は明らかに熱の流れに関する不可逆性のみから為されている。すなわち、熱効率から、あるいはケルビンの原理からのそれにおいても、用いている論理はクラウジウスの原理、すなわち熱の流れ、そしてカルノーサイクルである。従って導出論理は要約すれば、クラウジウスの原理で示される熱の流れをカルノーサイクルで数式化したということである。

### (4) 一方的変化という不可逆性概念

クラウジウス不等式から、 $T d S > d Q$ を導出する論理を我々は否定するが、ここでは歴史的にみる。要するに断熱系、あるいは孤立系は一方的にそのエントロピーを増加させる。ここにおいて、一方的に流れるとされる時間との接点ができたことになる。そして、従来の熱力学論理に依る限り、この時間に關与する孤立系におけるエントロピー増加という一方的変化は、個々の系においては成立しない。すなわち、個々の系においては、その系を含む全系のエントロピーが増加する範囲内で、そのエントロピー変化を負とすることが可能である。従って、従来の熱力学論理においては個々の系における一方的変化は論じられない。然るに、ここで自由エネルギー減少則をもって、この主張に反論される向きもあるかもしれない。しかし、この自由エネルギー減少則は等温、等温・等圧、あるいは等温・等積等の条件付きの法則であり、法則の一般性からすれば、決して満足のゆくものではない。仮に一步譲って見たところで、自由エネルギーの減少性が孤立系のエントロピー増大性にどのように關わるかは、従来の熱力学に



依る限り、不明である。すなわち自由エネルギー減少が同時にエントロピー増加に繋がるというような論理は必ずしも明快ではない。むしろ、このことは我々の論理に依らない限り、明らかに論理的に存在しないとも言えるのである。

ここにおいて、我々の再構築してきた熱力学論理はこうした個々の系における変化の一方性を論じることが可能である。しかも、それは等温等の条件付きの変化に対するだけでなく、極めて一般的な変化において、変化の一方性に言及できるのである。すなわち、どのような変化においても、それが不可逆変化である限り、従って現実の変化である限り、その変化の物理的内容の中にエントロピー生成項の存在を示すことができる。

$$dS = dQ/T + (dw - X dx)/T + (-Y dy)/T \quad (1)$$

第二項はいわゆる摩擦的不可逆に依るエントロピー生成項であり、第三項は自発変化に依るそれである。この結果、孤立系と同じく、個々の系においても時間に関与する、すなわち一方的変化をする物理量が存在するということであり、個々の系にその系独自の時間を存在させ得ることを意味する。

### 3. 時間の定義

種々の事象の中には周期的変化を行うものがあり、その何周期かをもって、種々の変化の過程の時間的区別が可能となる。ここで、この周期的変化が不可逆的であれば、各一周期は異なることは当然である。この周期の変化することは2個以上の異なる周期的変化をする系を用意し、互いに同期化した後、その周期的変化の互いに異なってくることを確認することでわかる。従って、単位時間、例えば1周期を同じにするためには、この周期的変化は可逆変化でなくてはならない。そして、それは可逆故に外系に依らない、すなわち非実在的；観念的；普遍的な量である。更に、可逆故に時間には方向がないということであり、その多少、すなわち量のみが定義されていることである。

### 4. 時間と変化

我々が変化を記述する時、時間は変化に先んじて；絶対的に存在するように思える。しかし、時間は以上に述べたように、変化によって存在させられるものである。変化のないところには時間は存在しない。時間とは変化を記述するにおいて、単に便利な、人為的に作られた物理量に過ぎない。もっとも他の物理量、例えば質量等においても、この人為的に作られたもの、としての解釈で十分である。すべては人為的に作られたものである。つまり、変化はすべてに先行してあり、それを我々が解釈；論理的整合化する。そして、そこには解釈の道具が必要ということである。

### 5. 時間の逆行不可能性

以上のことから、時間の逆行性という問題は存在しない。そこに変化があり、それを記述す

るための普遍的物理量が定義されているだけである。そして、この普遍的物理量という意味は単に変化に依らないということであり、変化記述に有用な、あるいは便利な量であるということである。従って、それは事実としての変化に無関係に、数としての展開が可能な量としてある。それ故、負の時間、負の質量等々、これらは時間、質量が記述の道具として作られたが故に、我々の論理世界に存在する。しかし、それは事実として存在する変化に即してみれば、実在しないこともあり得るのである。従って時間の逆行性ということも、変化に照らし合わせば存在しないということである。そして、時間の方向が変化によって決められているという事は、この時間逆行不可能性の問題は詰まるところ、変化の逆行不可能性を問うことである。すなわち、変化は逆行し得るか、である。

## 6. 変化の逆行不可能性

不可逆変化といえども、部分系についてみれば、その逆行は可能であることは言うまでもない。しかし系全体；孤立系については熱力学第二法則から、それは不可能である。すなわち、系全体については逆行不可能である。そしてこの逆行不可能性は孤立系のエントロピー増加で表されるから、時間の逆行不可能性は孤立系のエントロピー増加に関係付けられるわけである。しかし、従来の熱力学におけるエントロピーと時間との関係はこれ以上のことは言えない。すなわち、従来の熱力学論理に依る限り、時間の流れの方向は孤立系のエントロピー増加に確かに関係付けられるが、しかし、その時間量はエントロピー変化量には関係付けられない。なぜならば孤立系のエントロピー増加性は言えても、その増加の物理的内容が不明であるからである。これに加えて、孤立系内の個々の系におけるエントロピー変化については、全系のエントロピー増加に支障のない限り、それらは増加、あるいは減少することも可能故に、個々の系に関しては時間の逆行不可能性には言及できないのである。然るに我々の論理に依れば、孤立系のエントロピー増加の物理的意味が明らかであることから、そのエントロピー増加量を時間量に関係付けられる。また部分系が不可逆サイクルをする場合においても、そこにエントロピー生成という一方的変化量を導入し得る故に、変化そのものは逆行し得ながら、孤立系と同じく時間の流れ方向の導入、及び時間量を存在させ得るのである。すなわち、不可逆サイクルといえども、その変化の逆行はエントロピー生成という観点からすれば、不可能である。

次節において、不可逆サイクルのエントロピー生成を示す。そして、それが逆行する場合のエントロピー生成を求めることは、不可逆サイクルはその変化の経路は不明故に、詰まるところ逆行サイクルは全く新しい不可逆サイクルをすることであり、結局は不可逆サイクルのエントロピー生成を求めることに同じであることは理解されていなくてはならない。

## 7. エントロピー生成

我々の論理に依れば、孤立系のエントロピー変化を表す各項は熱の流れ項を初めとして、全ての項が正値を取る。今、孤立系を簡単に二つの系からなるとし、これらの系が相互作用した後、再度平衡に至ったとすれば

$$d S_{\text{Total}} = d S_1 + d S_2$$

$$\begin{aligned}
&= dQ_1(T_2 - T_1) / T_1 T_2 + (dw_1 - X_1 dx_1) / T_1 \\
&\quad + (dw_2 - X_2 dx_2) / T_2 + (-Y_1 dy_1) / T_1 \\
&\quad + (-Z_2 dz_2) / T_2 \qquad (2)
\end{aligned}$$

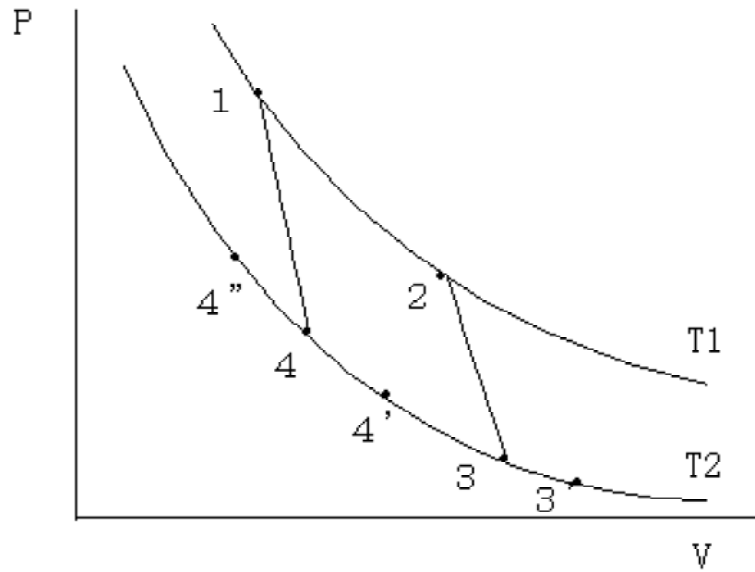
すなわち、我々の論理ではその物理的意味は明らかである。従って、孤立系の時間の流れ方向はエントロピー増加方向、そしてその量、時間量はエントロピー増加量とすることができる。

しかし、不可逆サイクルをする系においては、エントロピー変化は1サイクル後にはゼロとなる故に、一見サイクル系そのものに時間は関与できないように思われる。そこで、従来の熱力学論理に従えば、まず孤立系を考えて、従ってそれを取り囲む外系を考慮すれば、明らかに第二法則から外系にはエントロピー増加が存在し、その外系、あるいは全系で時間に関与することになる。ところで、ここには従来の熱力学の弱点があるのである。すなわち、従来の熱力学に依る限り、不可逆サイクルを含む全系のエントロピー増加は言えても、その変化量を求めること、また不可逆サイクルしている系そのもののエントロピー生成を示すことは、実はできないのである。以下に我々の論理でそれらを示す。

考察される不可逆サイクルは二つの熱源間で働くカルノータイプとし、熱源、系には自発変化は生じない、また仕事も体積仕事のみとすれば、いずれの系においてもその一般的なエントロピー変化は

$$dS = dQ / T + (dw + P dV) / T \qquad (3)$$

で与えられる。但し、ここで注意すべき事がある。次の図中、状態1、2、3、4は可逆カルノーサイクルにおいての状態を示す。不可逆サイクルにおいては、例えば、2から3への断熱変化は不可能である。その理由は断熱不可逆変化においては常にエントロピーは増加する故に3には行けず、例えば3'の状態をとることになる。また状態4'から1、あるいは4''から1への変化は、またも断熱変化故に4''から1への変化のみが可能である。もし前者の変化をするとすれば、4'から高温等温線に断熱可逆変化をさせ(エントロピー変化ゼロ)、そして高温等温線上で体積を減少させて1に至る(エントロピー変化負)。すなわち、全エントロピー変化は負となり、断熱不可逆変化とならない。従って、系の不可逆サイクルは1、2、3、4の状態を取るとすれば、系は2から3、4から1への変化は非断熱変化に依ることになる。また1、2、3'、4''のサイクルをとるとすれば2から3'、4''から1へは断熱変化である。もう一つ注意をしておこう。それはサイクルを表す図中の変化の経路は、どんな不可逆変化においても、その経路は表せないことにおいて、実際の変化のそれを表しているものではないことである。従って図中の1、2、3、4をつなぐ経路はカルノーのそれであるということである。



不可逆サイクルの変化を1、2、3、4とした場合の系、及び熱源の全エントロピー変化を求めることにする。

1から2における系のエントロピー変化は(3)より

$$dS_1 = dQ_1 / T_1 + (dw_1 + P_1 dV_1) / T_1 \quad (4)$$

この時、熱源におけるそれは

$$dS_1' = dQ_1' / T_1' + (dw_1' + P_1' dV_1') / T_1'$$

以後の各過程も同様に表せるから、系、熱源のそれぞれの全エントロピー変化は

$$\text{系} ; \Sigma (\int dS_i) = \Sigma (\int dQ_i / T_i + \int (dw_i + P_i dV_i) / T_i) \quad (5)$$

$$\text{熱源} ; \Sigma (\int dS_i') = \Sigma (\int dQ_i' / T_i' + \int (dw_i' + P_i' dV_i') / T_i') \quad (6)$$

ここで系はサイクルをしているから、 $\Sigma (\int dS_i) = 0$ である。従って

$$\Sigma (\int dQ_i / T_i) = - \Sigma (\int (dw_i + P_i dV_i) / T_i)$$

右辺はエントロピー生成項を考慮すれば、負であることが明らか。すなわち、

$$\therefore \Sigma (\int dQ_i / T_i) < 0 \quad (7)$$

ここで熱の流れに依る系、及び熱源の全エントロピー変化は（例えば、孤立系のエントロピー変化を表す関係式を参照されたい）次の関係にある。

$$\begin{aligned} \Sigma \left( \int dQ_i / T_i + \int dQ_{i'} / T_{i'} \right) \\ = \Sigma \left( \int dQ_i (T_{i'} - T_i) / T_i T_{i'} \right) > 0 \quad (8) \end{aligned}$$

但し、熱源の全エントロピー変化については、不可逆変化と言えどもエネルギー保存則が成立することから、 $dQ_{i'} = -dQ_i$ であるから

$$\Sigma \left( \int dQ_{i'} / T_{i'} \right) = \Sigma \left( \int (-dQ_i / T_{i'}) \right) \quad (9)$$

この(9)の関係から(8)が導かれている。さて(8)から

$$\begin{aligned} \Sigma \left( \int dQ_i / T_i \right) \\ = \Sigma \left( \int dQ_i (T_{i'} - T_i) / T_i T_{i'} - \int dQ_{i'} / T_{i'} \right) \quad (10) \end{aligned}$$

ここで(7)を考慮すれば、(10)の右辺第一項は正であることは(8)から言え、従ってその第二項は負でなくてはならない。すなわち

$$\therefore \Sigma \left( \int dQ_{i'} / T_{i'} \right) > 0 \quad (11)$$

さて熱源の全エントロピー(6)を今一度示すと

$$\text{熱源} ; \Sigma \left( \int dS_{i'} \right) = \Sigma \left( \int dQ_{i'} / T_{i'} + \int (dW_{i'} + P_{i'} dV_{i'}) / T_{i'} \right)$$

(11)より第一項は正、そして第二項はエントロピー生成項故に、熱源の従って、系及び熱源の全エントロピー変化は正であることがわかる。そして、不可逆サイクルを1、2、3'、4"とした場合は断熱不可逆過程；2から3'、また4"から1の過程で、(4)に相当した関係式において、 $dQ = dQ' = 0$ とすれば、同様の考察が可能であることは明らかである。

以上は系のエントロピー変化がその1サイクルにおいてゼロということから、全系、従って熱源のエントロピー増加を求めたのであるが、時間をエントロピー増加方向、その変化量に関係付けるという立場からすれば、我々の論理においては、以上のように全系に言及する必要はないのである。すなわち、(5)において明らかのように、サイクルする系そのものにもエントロピー生成項が存在する故、この項でもって系の時間の定義が可能である。そして、その各サイクル毎のエントロピー生成量が異なることから、その時間量も異なると言える。すなわち、サイクルと言えども、それが不可逆である限り、エントロピー生成はあり、時間をそこに関係させ得るのである。

時間という論点からは少し外れるが、今後の興味として触れておきたい問題がある。それは、このような不可逆サイクルは自然界に実に多く存在することについてである。そして、その安定的な存在状況から、このような不可逆サイクルはその外系へのエントロピー増加量は極めて

少ない、あるいはサイクルのエントロピー生成量は少ないであろうということになる。なぜならば、そのサイクルが存在することに依って、生成されるエントロピーが大きい、あるいは影響が大きいとすれば、外系はその状態を大きく変えざるを得ない、すなわちサイクルへの影響が出てくる。このことはサイクル存在を保証しないであろう。すなわち、このような不可逆サイクルの存在は自然界の安定性を保証するものではないだろうかと思われるのである。わかりやすく言えば、二つの熱源間で働く不可逆サイクルを考え、その熱源の熱容量が十分大きくないとすれば、サイクルの運転の継続と共に、これら二つの熱源温度は互いに同じになり、やがてはサイクルの停止に至るということである。このようなエントロピー生成からのサイクル概念はこの自然界に実に多くのサイクルの存在することを説明するものであろう。プリゴジンは現代非平衡熱力学で、構造形成、あるいはその維持に関して、エントロピー流動、エントロピー生成の釣り合いによる系のエントロピー不変を考え、すなわち定常状態概念による様々な構造形成を考えている。これら二つの概念は後者がその、ある一つの状態を不変に保つことに対して、前者はその状態を変えながら、その1サイクルにおいて不変であることの違いがある。しかし、サイクルをしている限り、系は全く同じ状態を繰り返すだけである故、その系そのものが発展する、あるいは大きくなる等の変化は論じられない。不可逆のサイクルをしながら、かつ系そのものが変化し得る（サイクルする限り、系は変化し得ない故、この表現は矛盾している。正しくは、このようなサイクル系を含むより高次の系を考えることになる）、そのような熱力学的モデル；特に生体モデルの可能性については、今後十分検討した上で、あらためて報告するつもりである。

## 8. 時間の方向、そしてその量

以上のことから、時間の流れ方向はエントロピー生成に、そしてその流れ量をエントロピー生成量に対応させることは、極自然な解釈であろう。しかし時間量とでも言うべきエントロピー生成量については、時間そのものが時間の普遍性の必要性から、従来通り可逆変化から定義されなくてはならない故、その時間からみれば、その系の寿命とでも言うべき時間となり、その増加速度は寿命減少速度とも言える量が定義できる。そして、従来の熱力学が孤立系にしか時間を関与させることができなかつたことに対して、我々のそれにおいては、以上見てきたように個々の系においても、その系がどのような外系とどのような相互作用するかによって、その寿命が決まり、かつその寿命減少速度を定義できることになる。しかし、不可逆サイクルをする、あるいは定常状態にある系にあつては系そのもののエントロピー変化量は不変故、その寿命は従来通り、その系を含む全系について考察されなくてはならない。このことはこれらの系以外の場合の寿命を考える時においても、一般に系が平衡に至る時、外系も平衡にあるべきであるから、全系について考慮する必要があることになる。しかし、外系がエネルギー容量の極めて大きな系であれば、系のみを平衡を考えることができるであろう。こうした場合の考察が上のそれである。

要約すれば、ある系がある外系と接して平衡に至るとき、外系は一般にエネルギー容量の大きな系であり、従って多少のエネルギー流出入に対して不変であるそれに対して系は平衡になろうとするのである。この時には系の平衡のみを考慮すればよいことになる。しかし、外系がエネルギー容量的に小さければ、系の変化と共に外系も変化することになり、結局系の平衡は

全系の平衡に関して決まる。そして不可逆サイクルの場合には、サイクル存在の必要性から、すでに述べたように外系のエネルギー容量は大きくなくてはならない。更にサイクルをする故にそのエントロピー生成は外系にしか残らない。この結果、このような系の場合、全系の平衡を考慮しない限り、その系の平衡は論じられないということである。このことは自然界に多くの不可逆サイクルのあることを考慮する場合、それを含む系はそれ相応に大きなエネルギー容量を持ったものでなくてはならないことを示唆し、その系の寿命、平衡に至る過程、時間はその系の属するより大きな系の有り様に依って定まることになる。こうした考察は7節の生体モデルに関係しており、かなりの時間を必要とするようである故、ここまでとする。

## 9。統計力学における時間

統計力学は力学に確率概念を導入したものであり、力学的時間の概念はそのままであり、また確率概念とは次に生じる事象を、その同次元の可能事象の中から選ぶということであるから、ある時点から次の時点への変化の過程を考える時、その過程が多いほど、事実生じる事象の確率は当然小さくなるはずである。これを不可逆的；一方的変化として、エントロピーに関係付けようとしたのがボルツマンのH一定理である（但し、ボルツマンにとっては確率概念の認識は明確ではなかった）。しかし、この確率概念からの一方性をエントロピー変化に関係付けて、Hの一方的減少＝エントロピー増大として、このHからの時間概念は時間を説明するものではない。すなわち、(12) (13) から、H一定理におけるHなる量は過去に向かっても、同様に減少する。

$$t > 0 \quad (\partial H / \partial t) < 0 \quad (12)$$

$$t < 0 \quad (\partial H / \partial t) > 0 \quad (13)$$

このことは我々の過去への認識もまた、それを認識しようと思えば、過去から現在に至るまでが多くの可能性の中から選ばれたものであるとする限り、過去のある一点に到達することはまたもや小さな確率によって可能である故に明らかである。つまり仮に通ってきた変化の過程をそのまま逆行するにしても、それは確率的に選ばれる故、その過去への到達確率は減少する。従って、未来、過去何れに向かっても、減少するのみの一方性は対称的であり、時間の流れの一方性、それはこのHに対して言えば、非対称的一方性である；時間は未来に向かって増加、過去へは減少することを説明できない。

## 10。相対論における時間

電磁気学において見出された光速度一定性は、それが運動物体中において、ガリレオの相対論を満足しないことから、アインシュタインの相対論形成の契機になった。そして、それよりの結論として空間と結びつけられた時間の存在はニュートンの絶対時間概念を近似的な概念とし、更にこの空間とは無縁でない時間は互いに相対運動をする系において、他系との間で、時間の遅れという現象の存在を示唆することになった。この現象の例として、よく引用されるそれは、いわゆる双子の問題である。すなわち双子の一人が光速に近い速度で宇宙旅行に出かけ

れば、それを地球で見ているもう一人の双子は、宇宙船内の時間の遅れをみる。それ故、旅行終了後に二人が出会えば、宇宙旅行した双子は年を取っていないことになる、というものである。しかし、この論理はおかしい、なぜならば時間の遅れは双方の観察において存在するのであり、つまり互いが相手の時計をみれば、その遅れを見るのである。従って、二人が出会った時には互いに同じ年であるはずである。以下、以上のことを理解するために相対論的時間の論理を要約しておく。

簡単に、空間 1 次元 + 時間で考える。そうすると各系；甲、乙の座標； $x$ 、 $x'$ 、光速度と時間積； $u$ 、 $u'$  の換算関係は次のようになる。但し、乙の甲に対する速度を  $V$  として、つまり甲から乙の原点を見れば、 $\beta = -V/c$ 、但し、 $c$ ；光速度である。このことは乙の原点； $x' = 0$  が甲からみれば、つまり  $x$  がどうなるかであるから、今の場合乙の原点は甲の  $x$  軸上を負方向に  $\beta c$  で動いていることである。これを逆にして、甲を乙からみれば  $x = 0$  として、 $x'$  を見ればよい。この時は甲の原点は乙の  $x$  軸上を正方向に  $\beta c$  で動くことになる。

$$\begin{aligned} x' &= (1 / (1 - \beta^2)^{1/2}) x + (\beta / (1 - \beta^2)^{1/2}) u \\ u' &= (\beta / (1 - \beta^2)^{1/2}) x + (1 / (1 - \beta^2)^{1/2}) u \end{aligned} \quad (14)$$

時間に関する考察については、今、甲の時計が、常に甲の座標  $x = 0$  にあるとすれば、この時計は甲に対して静止、つまり止まっていることを意味する。そして、甲におけるある事件が  $x = 0$ 、 $t = 0$  で起きたとし、この時乙においても、 $x' = 0$ 、 $t' = 0$  としておく。次に甲において、すなわち  $x = 0$  において、もう一つの事件が  $t = s$  の時、起きたとすると、この第二の事件は乙においては (14) から

$$x' = (\beta c s / (1 - \beta^2)^{1/2}) \quad (15)$$

$$u' = (c s / (1 - \beta^2)^{1/2}) \quad (15')$$

ここで、 $u = c t = c s$ 、 $c$ ；光速度である。また乙の時間； $t'$  から、 $u' = c t'$  であるから (15') の両辺を  $c$  で割って

$$t' = s / (1 - \beta^2)^{1/2} > s \quad (16)$$

すなわち、乙からすれば、甲の時計は遅れていることになる。また (15') (15) から

$$x' = \beta c t' = V t' \quad (17)$$

これは甲の原点； $x = 0$  が、乙に対して  $V$  の速度で動いていることであるから、乙からすれば動いている時計は時間が遅れることを意味することになる。逆に乙に対して静止させた時計を甲から見れば

$$\begin{aligned} t &= s / (1 - \beta^2)^{1/2} > s \\ x &= -\beta c t = -V t \end{aligned} \quad (17')$$



これは甲に対して乙が負方向に $V$ の速度で動いており、上と同じく動く時計はやはり、時間が遅れることになる。

以上の時計の遅れに関して重要なことは甲、乙互いに相対化されているので、甲、乙何れからも相手の時計は遅れていることになる。従って双子の問題は存在しない。但し、以上は互いに加速度変化のない、いわゆる等速度関係にある特殊相対論の範囲内での議論である。これを一般相対論の議論にまで持って行くには、著者には現時点では無理なことである。しかも問題は時間とは何かであるから、この論点からすれば、相対論における時間は以下に述べるように、おそらくは無縁である。なぜならば、相対論は変化が前提であり、それがどう見えるか、が問題である。然るに我々は変化そのものを問題としているのである。

従って、この時間の遅れという問題は時間に関して、何か本質的問題を提起しているであろうか、が我々にとっての問題である。あるいはこの時間の遅れという現象の存在を導出する基本論理、すなわち(14)導出に至る論理において、時間はどう考えられているか、が問題である。詰まるところ、この問題は相対論はなぜ必要であったか、ということになる。従って、光速度がガリレオの相対論を満足しないこと、換言すれば互いに相対的運動している系において同一の物理法則、力学法則が成立することを要求することにおいて、相対論が成立したことを思えば、力学における時間概念は依然として不変であることになる。すなわち、時間概念の本質的違いは生じていない。それはやはり、可逆的周期運動から定められた繰り返し回数、量を時間としたものであり、方向性はないのである。そして双子の問題、従って時間の遅れという問題も、事、変化に付いてみれば同じである。すなわち、時間の遅れが、一方の兄弟が若くなること；変化の逆行を意味するわけではなく、それは一方の変化が遅れるということである。しかも、この遅れは互いに同じである故に、詰まるところ、このことは互いに遅れるのではなく、遅れて見えるということの意味している。すなわち、変化は一方的に起きており、時間の一方性という問題は依然として存在する。従って、不可逆性は相対論では説明できないと考えられる。

## 11. 結論

以上から、時間の存在、その逆行不可能性は詰まるところ、不可逆変化のエントロピー生成に関係していることになる。そして我々の論理に依れば、このエントロピー生成は全系だけでなく、個々の系にも存在することが明らかである。例えば、不可逆サイクルにおいても、従来の熱力学論理とは異なって、我々のそれはエントロピー生成を示すことができる故に、サイクルしている系にも時間を導入できることになる。そして測定という行為の客観性の必要性から定義された、いわゆる時間は実在しない可逆変化から定義されたもの故に、その流れの方向性は存在しない。それは単に量のみを与えるものである。すなわち、この時間は過去へも未来へも我々の観念の赴くままに設定し得るものである。実在しない変化から定義されたもの；観念の産物、それは変化の方向性を持たないことは当然のことである。そして、我々はそのエントロピー生成の変化量を可逆的時間から見る時、それはエントロピー生成；時間、の流れの早さ；エントロピー生成速度を存在させ得る。更に、このエントロピー生成は全系、個々の系それぞれに時間の存在を示すものである。これ以上の考察は、すでに断っておいたように、まだま

だかなりの時間を要する故に控えることにする。

#### 参考文献

- 1) 渡辺 慧著；時間の歴史、東京図書

クラウジウス不等式の可逆的導出

笠井健吉

The Derivation of Clausius's Inequality From Reversible Process

Takeyoshi Kasai

Synopsis

In an ordinary way, Clausius's inequality is derived from the application of Kelvin's principle to a whole system constructed with irreversible or reversible heat engines. Irreversibility of the system results in the temperature of heat-source in Clausius's inequality. But after the driving of irreversible heat engines, the state of the first operating materials has returned to the beginning. Then in the next driving of reversible engines for recovery of heat-source, the second operating materials changed reversibly must be just substantial ones in the whole system. Accordingly, the temperature in Clausius's inequality is that of heat-source and operating material. While there are 2 kinds of irreversibility in the classical thermodynamics, one is irreversibility of heat flow, and the other is in the process of change. In this paper, we try to derive Clausius's inequality from reversible process only, but with irreversibility of heat flow. And from the result we will show what sort of thermodynamics which irreversibility of heat flow only makes is, and that the second law of thermodynamics, that is,  $TdS > dQ$  can not be derived from the logic of classical thermodynamics.

1. 序

クラウジウス不等式の物理学的無意味性についてはすでにその導出論理の検討、あるいは我々の熱力学論理から指摘済みである<sup>1)</sup>。しかし、150年余りの歴史を有するこの科学の否定は決して容易ではない。言うまでもなく、この理由は150年余りの間、その論理の理解の困難さは常に言われながらも、実に種々様々な事象の説明、解釈を可能にしてきたその実績があるからである。そして実績は正にその科学の真理性を高め、多くの信奉者を生むことは自然な流れでもある。しかしながら、幸か不幸か、我々にはこの科学の論理を、この科学の存在を知った時点から未だに信じることができない。それ故熱力学成立の契機となったカルノーサイクルにまで遡行して、そのサイクル概念の本質を検討した。

その結果、その本質とは準静的概念の発見に尽き、その具体的論理は(1)系の変化は状態変数で記述できること、これより準静的過程説明の常套句、すなわち系、及び外系は共にその変

化の逆行が可能である過程という解釈が可能となっている。そして準静的過程、従って逆行可能といえども、そこには歴然とした変化の方向が存在する。すなわち準静的過程における変化を生じさせる物理的要因が存在しなくてはならない。これが(2)最大最小仕事の原理である。これら二つの論理から、我々は孤立系のエントロピー増大則の物理学的意味、自由エネルギー保存則証明、自発変化の意味、あるいはエントロピー生成理由とその意味等々を説明してきた。しかし我々のこうした主張は当然ながら、従来の熱力学論理の根幹であったところのクラウジウス不等式を否定することでもあった。そこで、我々は本不等式を先ず我々の論理からも導出できることを示し、その意味することは単に熱の存在の数式化に過ぎないことを明らかにした。また不可逆過程においては、本不等式内の温度は熱源のそれとする従来の論理は、我々の論理に依らずとも、従来の論理：ケルビンの原理を用いてでも、それが誤りであることを示せるとした。こうして我々にとっては、すでに十分納得可能な熱力学論理があるのであるが、以上述べてきたような150年余りの余りにも長い歴史を持つこの科学は、”ともかく容易でないその否定”を想わせるところがある。事実、我々が従来の熱力学論理に依らないで、我々の論理であらためて解釈し直した現象例だけでも、その伝達にはかなりのページ数を要するのである。詰まるところ、従来の熱力学否定の為にはその本質的論理の正誤追求のみが最も堅実な方法であると思われる。

そこで、本稿では”獅子身中の虫”の例えに従って、決して再度とは言えなくなった従来の熱力学批判を行おうと思う。すなわち従来の熱力学論理の根幹であるところのクラウジウス不等式を、本稿では可逆過程のみから導出できることを示す。言うまでもなく本不等式は不可逆過程を含むが故に不等式となっているのであるが、この不可逆過程概念に関して、従来の熱力学は変化の過程における不可逆性、及び熱の流れという2種のそれがあることを明確に示し得ていない。それ故、我々は熱の流れの非可逆性は当然のこととして、変化の過程はすべて可逆という条件で本不等式を導出しようとするものである。このことは我々が主張してきたところの熱力学論理では、従来の熱力学における不可逆性とは単に熱の流れの方向、あるいは熱の認識に依るものに過ぎず、決して変化の過程における不可逆性、例えば摩擦、化学反応等々を含んでいないことは明らかである故である。こうした論点は、我々がクラウジウス不等式の温度は不可逆過程においても系のそれであると主張した時点で気付かれて然るべきものであったのであるが、如何せん、我々にとっては従来の熱力学はすでに無価値であり、我々の熱力学論理が導出してくるところの新しい知見に興味の対象は移っていたということである。

## 2. 2種の可逆・不可逆概念

これに関してはすでに簡単ながら報告済みであるが<sup>2)</sup>、ここでは再度要約しておく。すなわちカルノーが指摘した可逆・不可逆概念にはそもそも2種あると考えられる。一つは熱素移動把握であり、他のそれは低熱源から高熱源への熱素の移動禁止である。これら二つの概念の中、その後クラペイロンが準静的過程概念からカルノーサイクルを物理学的に記述する段になって、熱素移動把握という概念が消えてしまった。すなわち準静的概念は変化の逆行：可逆を許すものである故、不可逆とはその逆行を否定することである。従って低熱源から高熱源への熱素の移動は外界に変化を残さずには不可能故に、この準静的過程概念からの不可逆性同様の不可逆性があることであり、熱素の移動把握に関する可逆・不可逆概念は、従ってそれは変化の過程

に存在する可逆・不可逆性であるが、それは準静的過程概念を創出こそしたが、それ以上の論理的進展を生じ得なかったのである。すなわち歴史は熱素：熱の流れを以て不可逆としてしまった。現代的に熱素の移動把握概念を解釈するとすれば、それは明らかに種々のエネルギーの移動把握であり、そしてこの概念が消えてしまったことの意味は従来の熱力学論理の中にエネルギー移動に関する不可逆性がないということであり、従って従来の熱力学では摩擦、化学変化等々は論じることはできないことを意味するのである。事実熱力学の歴史は正にこのことを証明しており、その証明こそ従来の熱力学が現象の可逆的取り扱いのみに終始し、不可逆過程に対しては全くの無力性を露見せざるを得ず、この為平衡論的熱力学という異名までを取ってきた歴史そのものなのである。しかし、ここでこのエネルギー移動に関する不可逆性が全く消えたとすることは早計に過ぎることは確かである。なぜならば準静的概念は存在しており、この過程においてはエネルギー移動は把握でき、その逆概念であるところの不可逆性は確かに存在するからである。それ故、ここで指摘する不可逆性の喪失とは、それが法則化、あるいは数式化されていないということである。すなわち熱の流れによる不可逆性は曲がりなりにもクラウジウス不等式として数式化され、第二法則を導いたが、この準静的過程概念からの不可逆性は、例えば作業物質と熱源が非等温で熱交換すれば不可逆である、あるいは互いに非等圧で仕事交換すれば不可逆である等々の記述のみに終わっており、こうした不可逆性は数式化されていないということである。

以上より、従来の熱力学における不可逆性は熱の流れだけであり、従って熱力学第二法則を熱を低熱源から高熱源に運ぶだけのサイクルは存在しないとするクラウジウスの原理とすることは全く正しい。然るに、ここにこそ従来の熱力学論理の欠陥があるのである。それは何か、次節で示すように、我々がクラウジウス不等式を導出する際には一般サイクル、カルノーサイクルを用いることは周知のことであるが、しかしサイクルを用いていることにおいて、すでに我々はクラウジウスの原理を用いているのである。すなわちサイクル存在はすでに熱が低熱源から高熱源に移動し得ないことが前提されていない限り、不可能なのである。言うまでもなく、この原理が前提されていないのであれば、全てのサイクルの熱効率 $\eta$ は1となる。従って、従来の熱力学におけるクラウジウス不等式導出の論理展開は、すでにサイクル存在として論理的に使用済みの論理を、次には同じくクラウジウスの原理から導出されるケルビンの原理という論理として用いているのである。ここにはいわゆる論理の重複がみられ、従って得られる結論は熱の流れという不可逆性以外の不可逆性は存在し得ないことは論理的に明々白々である。

更にこの熱の流れという不可逆性は熱素の移動把握不可という不可逆性とは本質的に異なるものがある。両者は確かに逆行不可能という共通的不可逆性があるが、その物理学的意味は全く異なるのである。すなわち前者の、外界にいかなる変化も残さない熱の逆行を考えることは、熱は高低温何れの方向にも移動可能とすることであり、それは熱の認識が不可能であることを意味し、我々にとって熱は存在し得ないことである。つまりクラウジウスのサイクルは存在し得ないサイクルということである。一方後者の不可逆性とは熱素の移動把握が不可能であるということであるが、このことは例えば変化の過程で摩擦等の制御不可のエネルギー散逸があることを意味するものである。従って、この不可逆性は過程の全てに渡っての変化の逆行は確かに不可能ではあるが、孤立系はともかく、一般的系においては初めの状態には戻ることは可能なのである。そして何より重要なことは、この不可逆性とは前者のそれとは異なって、存在する不可逆性であるということである。こうした観点から、我々は前者のそれを非可逆性、後者

のそれをいわゆる不可逆性と呼ぶことを提案する。

### 3. クラウジウス不等式導出

従来の熱力学における不可逆概念を明示するために、本不等式の導出論理を示しておく。一つ注意しておくとして、以下の導出法は通常のテキストと異なり、作業物質、熱源それぞれにおいて、クラウジウス不等式を導出していることである。このことは今後の考察にも有意である故である。ケルビンの原理による導出は、先ず無数の熱源を用意する。そしてこれら任意の二つの熱源間で一般サイクルを運転する。そうするとサイクル故に系は  $n$  サイクル後は常に、完全に元に戻っている。しかし各熱源には巨大熱容量故に温度の変化こそないが、熱量の増減は生じている。そこでこれらの各熱源とは異なる、もう一つの熱源を用意し、この熱源と各熱源間にカルノーサイクルを運転する。この理由はカルノーサイクル、従って可逆サイクルの特徴は系に出入りする熱量をコントロールできることであるから、各熱源の熱量の増減に従って、それらを元の熱量にするために熱を与え、あるいは取ることができるためである。こうしてすべての熱源の熱量を元に戻したとき、全体：複合サイクルとして生じた変化は全系がした仕事、及び後に持ってきた一つの熱源の熱量増減だけである。この時、この熱源の熱量増減は各カルノーサイクルの全作業物質に出入りした熱量に等しい。そして、各カルノーサイクルの全作業物質；系はサイクルが終了している故に、 $\oint dE = 0 = \oint dQ + \oint dw$ 、従って  $\oint dQ = -\oint dw$ ；系のした仕事、すなわち系に出入りした総熱量は全系のした仕事に等しい。ここで、ケルビンの原理に従えば、あるいは熱が存在する限りにおいて、一つの熱源では熱を仕事に変えることはできない故、全系のした仕事は正值ではあり得ない； $-\oint dw = \oint dQ < 0$ 、あるいは系に出入りした総熱量は正值ではない。従って、今、後に持ち込んだ熱源温度を  $T_0$  とし、各熱源温度を  $T_i$  とすればカルノーサイクルにおける関係から、熱源；  $T_0$  に出入りした熱量；  $Q_0$  は

$$Q_0 / T_0 = Q_i / T_i \quad (a)$$

ここで後述するように”系に出入りした熱量は熱源；  $T_0$  に出入りした熱量に等しい”から

$$\oint dQ = \sum Q_{0i} = -\oint dw < 0$$

$$\therefore \sum Q_{0i} = \sum Q_i \cdot T_0 / T_i < 0$$

$T_0$ ；正の定数故

$$\therefore \sum Q_i / T_i = \oint dQ_i / T_i < 0 \quad (b)$$

ここで注意すべきことがある。すなわち (b) において (a) から出入りする熱量は全て正值表示であるから、負値にはなり得ないことが心配される。具体的には相手熱源に依り、熱源；  $T_0$  から熱が出る場合、あるいは入る場合があるが、何れの場合にも (a) から、それらの熱量はすべて正值表示されるということである。それ故、確かに (b) は負値を取ることはできないのではないか、の疑問が残るのである。そこで以下のような約束をしておく。

今熱源；  $T_0$  が熱源 1 には熱を与え、2 からはもらうとすると

$$Q_{01}/T_0 - Q_1/T_1 = 0 \quad (a')$$

$$Q_2/T_2 - Q_{02}/T_0 = 0 \quad (a'')$$

言うまでもなく、これらはすべて (a) で表され、確かに問題がある。しかし、これらの関係を次のように考える。すなわち熱源； $T_0$  が熱を相手熱源； $T_1$  に熱； $Q_1$  を与えた場合、作業物質；系は  $Q_{01}$  を受け取り、 $Q_1$  を失っている。この時、 $Q_{01}$  に関して系の受け取る熱を正、その逆を負とするのである。このように考える理由は系にエネルギー保存則を適用する場合、系に出入りする各種エネルギーについて、それを受け取る場合を正としており、現考察の対象は系に出入りする熱量である故である。従って (a') (a'') は

$$Q_{01}/T_0 = Q_1/T_1 > 0 \quad \therefore Q_1 > 0$$

$$Q_{02}/T_0 = Q_2/T_2 < 0 \quad \therefore Q_2 < 0$$

すなわち、系に出入りする熱量に関して  $Q_{0i}$  の正負を決める際に、上のような約束をしておけば (a) の関係を保った上で (b) が成立する。

さて、以上の関係を熱源； $T_0$  についてみれば、例えば系がもらった熱； $Q_{0i}$  は熱源； $T_0$  にとっては失った熱であるから、熱源がもらった熱は  $(-Q_{0i})$  である。ここで系に関する熱の出入りから、すなわちケルビンの原理から、 $\sum Q_{0i} < 0$  であるから

$$\sum (-Q_{0i}) = \sum (-Q_i \cdot T_0/T_i) > 0 \quad (c)$$

従って、熱源における熱量変化は負ではあり得ない。

$$\sum Q_{0i} = \sum Q_i \cdot T_0/T_i < 0 \quad (d)$$

$$\therefore \oint dQ = \sum Q_{0i} \quad (e)$$

このことは熱源に関しても、(d) から、系と同じ関係；(e) が成立し、また”系に出入りした熱量は熱源； $T_0$  に出入りした熱量に等しい”とはその絶対値が等しいことを意味し、エネルギー保存則を数式的に表した時、両者の和がゼロであることである。

#### 4. クラウジウス不等式導出における疑問

前節における本不等式の導出において、複合サイクル内の一般サイクルでは作業物質は熱源温度とは必ずしも一致している必要はないとして、不可逆性が導入されている。そして、この不可逆性は当然ながら不等式内の温度は系のそれではなく、熱源の温度として表されている。我々はすでに非等温で熱交換する等の不可逆性は数式化されていないとしたが、従来の熱力学はこの熱源の温度で以て数式化されていると主張するかも知れない。しかし、以上の導出論理を見る限り、一般サイクルの作業物質はその不可逆運転の後にはサイクル故に全て元に戻ってお

り、考慮される変化は各熱源の熱量変化のみである。そしてこれらの熱量変化を元に戻すサイクルはカルノーのそれであるから、実質的な作業物質は熱源と可逆的に熱交換していることになり、不等式内の温度は熱源の温度であると同時に系のそれでもあるべきである（この主張は従来の熱力学論理からのものであり、我々は我々の新しい熱力学論理からも、この主張の正当性をすでに示している）。更に一般サイクルの不可逆性は非等温で熱交換することであるといくら主張したところで、その結果は単に各熱源に熱量変化を生じさせたこと以外に何一つ明確に記述されていないのである。このことがすでに指摘した消えた不可逆性、あるいは数式化されていない不可逆性ということである。

#### 5. クラウジウス不等式の可逆的導出

もし我々の主張が正しいとすれば、我々は不等式内の温度は系のそれでもあるしている故、一般サイクルを全てカルノーサイクルにし、それによって各熱源に熱量変化を起こし、然る後一つの熱源で、これは従来通り、元に戻すことによってクラウジウス不等式を導出すれば、クラウジウス不等式の可逆的導出が可能ということになり、もはや従来の熱力学は不可逆性は熱源の温度に表されているとは言えないことになる。すなわち我々が構成する複合サイクルは全て可逆サイクルから成っている故、そこには非等温熱交換に依る不可逆性は一切無い故である。そして、この論法ならば、実質的な作業物質は可逆的に熱交換している故をもって、不等式内の温度は系のそれであるとする我々の従来の主張よりも良いかも知れないと思われる。なぜならば正にこの方法は従来の熱力学のそれに同じである故である。

さてこのクラウジウス不等式の可逆的導出法であるが、ことあらためて述べるべきことはほとんどない。要するに可逆サイクルに依っても、各熱源に熱量変化が起こせることが了解されるならば、以後の考察は従来のそれに全く同じである故である。それ故、我々にとっては各熱源間で運転されるカルノーサイクルは各熱源に熱量変化を生じさせるためには互いに逆行可逆サイクルの組み合わせではないとしておけば十分である。

#### 7. 可逆的導出の意味

言うまでもなく、カルノーサイクルの発見は人間がどう手を尽くしても、熱効率1の熱機関を作れないということであった。そして、このことの証明こそクラウジウスサイクルの存在しないことに依るのである。すなわち、どう手を尽くしても：可逆であっても、熱効率1の熱機関は作れない、ということは可逆過程においてもクラウジウスの原理、すなわち熱の流れという不可逆性：非可逆は存在するのである。そしてこの非可逆性こそがクラウジウスの不等式なのである。要するに、以上見てきた我々の導出論理に含まれている論理はサイクルの存在：クラウジウスの原理とカルノーサイクルの存在：変化は状態変数で記述される、ことだけである。つまりクラウジウス不等式はクラウジウスの原理：熱の流れを状態変数で記述したものであるということである。以下この熱の流れという不可逆性をより具体的に示そう。先ず  $\oint dQ/T$  が負であることの意味は何かから考えていく。クラウジウス不等式導出論理の本質は要するにある熱源の熱量変化を他の熱源で元に戻す時の制約の考察に過ぎないから、次のような単純な系を考えることにする。また可逆過程の考察故にサイクルはカルノーサイクルである。



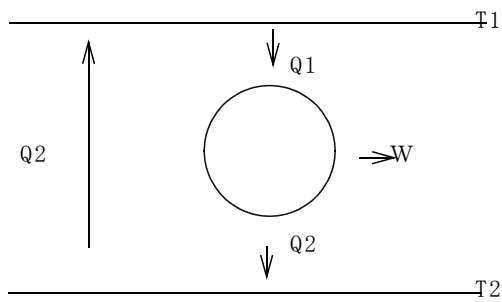


図 1

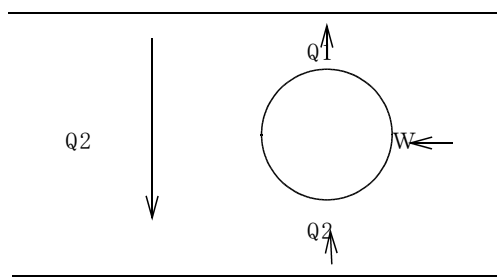


図 2

図 1 左側の熱の流れはクラウジウスのサイクルであり、このサイクルの本質は熱の流れの逆行故にサイクル図は書く必要が無い為省略してある。

さて図 1 に示される複合サイクルはいわゆるケルビンのそれであり、非可逆故に存在し得ない。然るに図 2 は熱の流れはクラウジウスの原理に反しない故に存在可能である。そこでこれら二つの複合サイクルに前述のクラウジウス不等式を適用すれば、本不等式はケルビンの原理に従って、一つの熱源では仕事を取り出すことはできないサイクルは図 1 のそれであり、図 2 のサイクルは存在を許されるものであることがわかる。すなわち  $T_1$  の熱量はサイクルに加えられる仕事が全て熱に変換されることによって増加することは、熱の流れの非可逆性から許されることなのである。

ところで熱源の熱量が増加するという、以上の結論はクラウジウス不等式： $\oint dQ/T < 0$  を満たしているか、であるが、これについては第 3 節から  $\oint dQ/T < 0$  は作業物質に関する結果であり（この関係は作業物質の熱の出入りから導出されるものであり、後に注釈するように可逆サイクルではゼロである）、熱源に関しては  $\oint (-dQ)/T > 0$  となるから、矛盾ではない。すなわち作業物質の熱量変化は外界からの仕事によって相殺されるが（\*注、ここで注意しなくてはならないことがある。それは系についてのクラウジウス不等式は系が可逆サイクル故にゼロとなることである。すなわちクラウジウス不等式は熱源についてのみ成立するのである。そしてサイクルが不可逆であれば、我々の論理からのみ、作業物質に関してもクラウジウス不等式の成立が証明できる<sup>2)</sup>）、熱源に関しては（c）から熱量が蓄積されるのである。但し、この蓄積は図 1, 2 からわかるように、各熱源を元に戻すために用意された熱源より、より低温熱源が存在しなくてはならないことが条件である。従ってこの熱の蓄積が可能かどうかは、各熱源が全てこの用意された一つの熱源より、高温の場合を考えておく必要がある。言うまでもなく、全てがより高温の熱源とすれば、一つの熱源は各熱源を元に戻すことは可能であるが、もはや熱の蓄積は不可能である。しかし、この結論は何ら論理的問題にはならない。この場合もまた一つの熱源では正の仕事は不可能という論理内に含まれることなのである（\*\* 後日、理解されたのであるが、定熱源より高温の熱源がある場合は、その高温熱源の熱量損失をゼロにすべく、低熱源である定熱源から  $Q_1$  の熱量を吸い上げ、外界より  $W$  の仕事を受けた上で高温熱源に  $Q_2$  を捨てればよいのである）。従って図 2 に依る熱源の熱量増加こそ、クラウジウス不等式の意味することであり、その本質は仕事が熱に転換することである。そして後節、第 10 節で言及される不可逆サイクルにおける熱源のエントロピー増加も、正しくはこの仕事の熱への転換に依るのである。すなわちサイクルの為す仕事の一部が熱に転換されるこ

とによって、そのサイクルは不可逆サイクルであり、低熱源に捨てられる熱量は可逆サイクルのそれに比べて大きいことになる。従って、不可逆サイクルではその分だけエントロピー増加を来すことになるのである。

## 7. 予想される反論

ここで以上の考察に対して、予想される反論を考えてみよう。全てのサイクルが可逆であることから、その反論とは、恐らくカルノーサイクルの可逆性、すなわち出入りする仕事、熱量コントロールの可能性から、各熱源と一つの熱源間で運転されるカルノーサイクルを各熱源間で運転されたカルノーサイクルの逆サイクルとして働かせば、各熱源の熱量変化を全て完全に元に戻すことができ、従って一つの熱源がそれに要した熱量は各サイクルが為した仕事で賄われる。すなわち一つの熱源の熱量変化はゼロであり、正ではあり得ない、というものであろう。

さてこの反論にどう答えるか。図2を参照されたい。多少繰り返しの議論となるが、一つの熱源と各熱源間で運転されるカルノーサイクルは各熱源を元に戻した後、図2の運転をすれば良いのである。すなわち高熱源からすでに元に戻った低熱源に熱を流し、外界からの仕事を受けて運転される逆カルノーサイクルを考えれば、これは一つの熱源で外界から仕事を受け、それを熱に変える複合サイクルとなっている。すなわち一つの熱源の熱量は全てのサイクルが可逆であっても増加することが可能であるのである。

ここで更に反論があるかも知れない、つまり高熱源から低熱源からの熱の流れは等温間の熱の流れではない故、不可逆的であり、前提の可逆サイクルとはならないというものであろう。しかし、この反論については、それならば従来の熱力学における不等号関係の物理学的意味をどのように考えるのか、と逆反論すればよろしいことである。言うまでもなく、それは以上述べたことに同じであるべきであり、反論にはならない。むしろここで述べられたことが従来の熱力学の主張することを証明しているのである。そして、我々にあっては熱の存在は熱力学形成の大前提であり、我々の問題とすべき不可逆性は変化の過程に存在するものである。従って、ここにおける反論はむしろ従来の熱力学が曖昧にしてきた2種の不可逆性の存在をあらためて認識せざるを得ないことを示しているのである。

ここで、さらに以上の反論に対して従来の熱力学論理に従った逆反論を試みよう。それは、従来の熱力学の常套手段、すなわちわずかに異なる熱源を高低熱源間に無数挟めば、それは可逆的になるのである。なぜならば、従来の熱力学は可逆性を示強変数の微小な差に依る変化：準静的過程として扱ってきたからである。この曖昧な定義によって、準静的過程は時に可逆的取り扱いを受け、また不可逆なそれを受けたりするのである。例えば、この良い例がジュール・トムソンの実験、あるいは二つの巨大熱容量を有する熱源間の熱移動に依るエントロピー変化の計算である。ジュール・トムソンの実験は全系断熱、部分系は多孔壁を介して各々ほぼ一定圧を保って圧縮、あるいは膨張するのであるが、準静的過程とは言われない。なぜならば部分系の確固とした圧力差が存在し、変化は逆行できないからである。しかしその変化は状態変数で記述され、その取り扱いは正に準静的過程のそれである。そこで従来の熱力学は準静的過程とは示強変数の微小差に依る変化であり、かつ逆行可能である変化と定義されるのである。また後者のエントロピー計算においては、巨大熱容量故にその熱源温度を変えない範囲内の、それぞれの移動熱量を以てエントロピー変化を計算する。すなわちこの変化は、エントロピー

変化計算の視点からすれば、結果的には準静的過程としての取り扱いがされていることになる。しかし二つの熱源温度は先のジュール・トムソンの実験同様、明らかな温度差がある故に変化は逆行できず、準静的過程とは言えないことになる。然るに両者はいずれも逆行不可能な、微小差変化でありながら、前者においては断熱故のエントロピー変化ゼロを言わず、後者にあつては移動熱量でエントロピー変化を計算しているのである。ここで我々の熱力学論理に依れば、前者においては断熱故に外界からの熱移動によるエントロピー変化は明らかにゼロである。しかし系内部の物質移動によるエントロピー生成が存在するために、系全体のエントロピー変化は正の増加であることを示せる<sup>3)</sup>。後者の取り扱いもまた、熱源の熱容量の巨大性を仮定しなくとも、極めて一般的に為されるのである。矛盾は、しかしこれのみに終わらない。論理の厳密性を考えれば、準静的過程ではないとしながら、詰まるところ変化を状態変数で表すこと自体が、明らかにその変化はすでに可逆的な取り扱いになっていることに気が付かなくてはならない。ここにおいても、例を挙げて説明しよう。例えば断熱真空膨張は典型的な不可逆過程であり、その変化は決して状態変数では表せない。そしてそのエントロピー、あるいは自由エネルギー変化等の状態量の計算は適当な準静的過程：可逆過程を用いて、従つて変化を状態変数で表すことによって、計算するのである。

要するに、ここには1節で述べたように、準静的過程概念はカルノーサイクルをクラペイロンが物理学的に解釈し直した時点で生じ、そしてその変化が状態変数で記述されることによって、変化の逆行可能性が同時に生じたということが理解されていないという、従来の熱力学の欠陥があるのである。

## 8. 孤立系（熱源）のエントロピー増大

さて我々のクラウジウス不等式の導出は以上見てきたように全て可逆過程から為された。そして、得られたクラウジウス不等式を満足する過程とは熱の流れの非可逆性を満足するものであることが理解された。ここでは、その熱の流れは従来の熱力学論理の曖昧な準静的過程概念に従えば可逆的に取り扱えるとして（我々の可逆・不可逆過程概念からすれば、この非可逆的熱の流れから全く同様のエントロピー計算が可能である）、あるいは二つの熱源間のエントロピー変化を従来の熱力学論理で、すなわち前述の二つの巨大熱容量熱源間の熱移動によるエントロピー変化の計算論理に従つて、全系、従つて孤立系のエントロピー変化を計算しておく。熱量変化のあつたところは高熱源のみであるから、そのエントロピー変化は

$$\begin{aligned} \Delta E &= Q_2 - Q_1 + w = 0 \text{ より} \\ Q_1 - Q_2 &= w > 0 \\ \therefore \Delta S &= (Q_1 - Q_2) / T_1 \\ &= w / T_1 > 0 \end{aligned}$$

すなわち孤立系のエントロピー増大は熱の非可逆性から導出できる。またその物理学的意味は全系の仕事量の減少を意味し、またエントロピー増大がエネルギー保存則に従っていることを証明するものであり、これらのことは従来の熱力学が明確に示し得なかつたことである。そして言うまでもなく、この結論こそ従来の熱力学がその論理展開を誤ることなく行った場合のそ

れであるということである。然るに歴史としての熱力学は、その取り扱っている不可逆性がその実、熱の流れの非可逆性であるにも関わらず、変化の過程における不可逆性をもそこに含まれるとした為により以上の結論を導出し得ず、またこれまでのこの科学の不可解な理解困難性を生じさせていたのである。

## 9. クラウジウス不等式の限界

クラウジウス不等式は従来の熱力学においては、その根幹、あるいは論理的基盤であったことは言うまでもない。そして、以上見てきたように本稿で導出された、本来あるべきクラウジウス不等式からも、論理的には決して正確とは言えない準静的過程概念適用に目をつむれば、有名な第二法則：エントロピー増大則が導出できる。しかし、このあるべきクラウジウス不等式からの第二法則式： $T d S > d Q$ 導出は従来の熱力学論理では不可能である。なぜならば全てが可逆サイクルから成るケルビン複合サイクルはその内容に不可逆過程を含んではいないため、従来の論理、すなわち不可逆過程に続く可逆過程で系が元に戻る論理では第二法則の関係式： $T d S > d Q$ を導出できない。従って自由エネルギー減少則も言えないことになる（自由エネルギー減少則はヘルムホルツ、あるいはギブスに依って互いに別個に導出されたものであるが、彼らのその導出法はここで述べられたものとは異なっている<sup>4)</sup>。ここで議論された方法は通常の熱力学テキストに見られるものであり、著者の知る限りフェルミの導出法を簡略化したものではないかと思われる<sup>5)</sup>。そして前二者の方法はいずれも熱の流れの非可逆性は考慮されているが、変化の過程の不可逆性は全く考慮されておらず、従って我々の論理と異なり、自由エネルギー減少理由、すなわち自発変化の条件、あるいはエントロピー生成理由等を示すことは不可能である）。要するに、孤立系のエントロピー増大が言え、それが全系の仕事量の減少を意味する事が理解されても、その論理的根拠が熱の非可逆性にある限り、既述の、事実として存在する不可逆性がエントロピー増減に如何に関与しているかは全く論じられないのである。すなわち以上見てきたように、事実として存在する変化の過程の不可逆性は一切考慮されておらず、考察される変化の過程は全て可逆であり、そこに関与すると思われるエントロピー変化は考察できないのである。ギブスはその熱力学論理の展開において、考察される変化は全て可逆過程であることを強調していたと聞くが、それは正にこのことを意味していたのではないかと思われる。

更にこの熱の非可逆性からのクラウジウス不等式導出、あるいはそれよりの孤立系のエントロピー増大則について述べておかななくてはならないことがある。それは、これまで幾度と無く指摘してきたが、熱の非可逆性とは我々の熱認識の条件であるということであり、我々が熱を認識する限り、現象の可逆・不可逆性には全く無関係に、これらの関係が成立しなくてはならないということである。カルノーの発見とは正にこのことであつたのである。すなわちエネルギー散逸の無い、どのような理想熱機関を創ろうとも、この熱の流れによる非可逆性は一つの熱源からは決して仕事を取り出せず、また二つの熱源間の熱の流れから仕事を取り出すとしても、熱は決して全て仕事に変えられ得ないのである。そして”どのような理想熱機関を創ろうとも”の意味は、この熱の非可逆性が我々の世界認識の条件になっていることである。要するに、この熱の非可逆性を満足しない世界は決して存在し得ず、また満足する世界は存在の可能性があるとということである。

ここで我々の熱力学論理によるクラウジウス不等式に言及しておけば、我々のそれは単に熱の存在認識に過ぎないのである。この点に関しては、本稿のそれに全く同じである。しかし、我々の論理ではケルビンの原理は正にこの熱認識に過ぎないとして捉えているために7節図2の発想は全く存在し得なかった。この為、この不等式はそこからは何一つ論理的帰結をもたらすことのない、いわゆる”どんずまりの結論”に過ぎない。すなわち我々の熱力学における熱は、その流れの非可逆性は当然のものであり、またそれが不可逆過程のみに存在する物理量であることは我々の熱力学においては論理展開の大前提なのである。従って我々の熱力学はすでに述べた、実在する不可逆性を議論するものなのである。それ故本稿におけるエントロピー変化、あるいは従来の熱力学のエントロピー変化が準静的：可逆過程における熱量変化で表されていることに対して、我々のそれは不可逆過程に

おける熱量変化を用いて表されるという大きな違いが出てくるのである。

$$\Delta S = Q / T \quad (\text{従来の熱力学})$$

$$T d S \geq d Q \quad (f)$$

$$d S = d Q / T + (d w - X d x) / T + (-Y d y) / T \quad (g) \quad (\text{我々の論理})$$

(f) は従来の熱力学ではもはや導出できない。また (g) 式第一項は不可逆過程における熱量変化、第二項は摩擦的エントロピー生成項、そして第三項は自発変化によるエントロピー生成項である。

## 10. 熱力学教育の現状

熱力学150余年の歴史は確かに揺るぎがたい歴史である。しかし、その一方でその論理的理解は実に種々様々である。”意見の違いが余りに大きいために、科学者同士、個人攻撃をしたり、大喧嘩をしたりすることも希ではない。、、、物理学者なら第二法則を20通り以上の方法で説明できる<sup>6)</sup>。”あるいは英国では初学者には公理は必要なしとする状況もある<sup>7)</sup>。こうした状況の中でエントロピー概念は宇宙論を初め、極めて重要な科学と成りつつある環境科学の発展の為にも、必要不可欠なものである。しかし、そのエントロピー概念たるや、熱力学論理の不完全なために、統計力学からのそれに正に一辺倒であり、その解釈の貧弱さは目に余る感がある。統計力学は確率概念を基盤とした、あくまでより観念的な理論体系であり、事実の既述としての科学性は必ずしも十分ではない。熱が低温物体から高温のそれに流れないという事実も、この科学にかかるとそれは単に確率的に流れないのであり、流れる可能性があるのである。また力学がその目も覚めるような世界説明をやったのけた事実はその後の科学の有りように少なからずの影響を与えたことは確かである。すなわち理論の重視である。この為現象の堅実な把握という、最も科学の重要な部分がこの統計力学では軽視されたと思われる。一方熱力学はその形成の初期から現象把握こそ、この科学の神髄であったが、その一方で熱素概念という元素観にとらわれていたことに依る現象把握の弱点もあった。しかも、その結論してくるエントロピー増大則は力学におけるエネルギー保存則に比べて、実に我々の直感的理解

の難しいものであった。こうした事情の中で統計力学による明快なボルツマンのエントロピー式が創出されると、もはや不可解さのある熱力学の論理展開は敬遠されることになり、熱力学論理の十分な探求は中途に終わってしまったのである。従って熱力学のこうした現状はある意味では当然とも言えることである。

しかし、いくらこうした状況の中でも熱力学論理の明らかに誤った展開は許されることではない。例えば多くの大学で使用されている熱力学テキストの中で、変化は不可逆としながら”不可逆サイクルの熱源のエントロピー変化は $\Delta S = Q_1/T_1 - Q_2/T_2 > 0$  (但し $T_1 < T_2$ )である”と述べられたり<sup>8)</sup>、あるいはまた”エントロピーをどう教えるか”をテーマにした教育者向けの雑誌において、エネルギー保存則を満足しない思考実験から、孤立系のエントロピー増大を説明する(熱が他に何の変化も残すこと無しに生じ、それによってエントロピーが孤立系で増加すると説明するものである<sup>9)</sup>)、といった思いも寄らない誤りが放置されていることは実に信じられないことである。

更に詰問すれば、前者の誤りは実は巨大熱容量の熱源を考えることにより、いくらか論理的に救われるものではある。しかし厳密な論理的追求に対しては、その真理性は決して耐えられるものではないのである。なぜならばこの熱源のエントロピー増加は7節図2の考察より明らかに、熱源に熱が生じていることにその理由があり、従って系内での仕事の熱への変換を言わない限り、後者が陥った誤りがここにも指摘できることになる故である。ここで従来の熱力学、従ってこのテキストの著者はこのエントロピー増加を何と説明しているか、長くはなるが熱力学の有り様が良く理解されると思われるので引用しよう。

”熱の授受が不可逆的であれば全エントロピーが増加し、熱機関のエントロピー増加は $Q_2/T_2$ より多い。これは熱源から $Q_2/T_2$ のエントロピーが移ったほかに余分なエントロピーが生まれた、あるいは発生したと見ることができよう。低熱源における熱の授受についても事情は同じで、、、。更に熱源と熱を授受するときばかりでなく、サイクルの間に摩擦や気体の自由膨張のような不可逆変化が起これば、ここでもエントロピーが発生する。このように不可逆変化が起こるときにはいつもエントロピーが生まれ、その合計額が以上の式で与えられているのである”。

前半”熱の授受が不可逆的であれば、、、エントロピーが生まれた”、この記述も論理の厳密さを追求すれば、著者の言い分：可逆サイクルとの比較はわかるのであるが、高熱源、低熱源のエントロピー変化をそれぞれ $Q_1/T_1$ 、 $Q_2/T_2$ と計算している限り、エントロピーが”生まれる”とは言えないのである。すなわちエントロピー変化を計算する限り、変化は可逆であり、全てのエネルギー変化は分かっている故である。何れにしても、ここには仕事の減少が論理的に示されないが故の、実に想像力豊かな”解釈”があるのみである。そして、こうした”解釈”は後者のような、もはや”解釈”さえ不可能な救いようのない誤りを生むのである。結局、その場その場の独特の熱力学論理の展開はこうしたとんでもない誤りさえ気付かないものにしてしまうのである。

## 11. 終わりに

熱の流れの非可逆性のみから孤立系のエントロピー増大が導出できること、そしてそのエントロピー増大は仕事の熱への転換に依ることが本稿で了解されたことは著者にあっても、少なからずの驚きがあった。従来の熱力学のようにクラウジウス不等式の積分形、例えば最も簡単な  $Q_1/T_1 - Q_2/T_2$  からいくら熱源のエントロピー増加が理解されても、その物理学的意味は不明であったのであり、要は 7 節図 2 に示される、この不等式の物理学的導出根拠の考察が必要であったということである。そして次なる問題は我々の熱力学との関係であるが、言うまでもなく我々の熱力学論理はこうした結論は全て網羅導出可能である。我々の熱力学は熱の流れの非可逆性を認めた上での不可逆性をその根拠にしているために、当然と言えば当然のことである。従って本論文の意義は従来の熱力学論理の整理ということになる。

#### 参考文献

- 1) 笠井、本誌、24号、5 (1996)
- 2) 笠井、本誌、25号、7 (1997)
- 3) 笠井、本誌、23号、7 (1995)
- 4) 日本化学会編”化学の原典：3化学熱力学”学会出版センター
- 5) フェルミ(加藤訳)”熱力学”、三省堂
- 6) P.Coveney, R.Highfield(野本訳)”時間の矢・生命の矢” p.178, 草思社
- 7) E.B.Smith(小林訳)”基礎化学熱力学”、化学同人
- 8) 三宅”熱力学”、p77-78, 裳華房
- 9) 榎”化学と教育” 45、620 (1997)

自由エネルギー減少則導出論理批判

The Criticism for the Derivation-Logic of Free-Energy-Decrease-Law

Takeyoshi Kasai

Synopsis

In this paper, we will provide a summary of reversibility or irreversibility-concept we have studied till now, and show that the law of free energy-decrease derived by Helmholtz, or Gibbs has been in the reversible logic because of the use of  $TdS=dQ$  which is the relation of reversibility, and the use of the first law of thermodynamics, not the second to derive this law.

1. 序

我々の前報における熱の流れという不可逆性の考察から、孤立系のエントロピー増加は仕事の熱への変換を意味し、またクラウジウス不等式はその結果として、得られる関係式であった。すなわち、従来の熱力学のようにクラウジウス不等式から孤立系のエントロピー増大が言えるのではなく、孤立系のエントロピー増加そのものがクラウジウス不等式を意味しているのである（補足参照）<sup>1)</sup>。そして、そこに存在する事象の不可逆性は熱の流れのみであり、変化の過程における不可逆性は含まれていないことが明らかとなった。ここにおいて、この孤立系のエントロピー増大則：第二法則から自由エネルギー減少則を導出したとされるギブス、ヘルムホルツの導出論理はどうであろうか、果たして彼らは変化の過程における不可逆性を考慮しているか、が疑問視されることになる。しかし、歴史の示すところからすれば、この結論は明らかである、すなわち考慮していない。していないが故に通常の熱力学テキストにおいては”自発変化”の定義が不明確であり、従ってその条件が提示され得ていないのである。例えば、我々が前報で示したクラウジウス不等式の意味：仕事の熱への転換ということさえ、孤立系においては確かにこの仕事は外系からの仕事ではない故に自発的であることを説明するが、しかし外系に接する一般的系にあってはこの仕事は明らかに外系からの作用に依るそれであり、これを自発的であるとは説明し得ない。一方、我々がこれまでに展開してきた熱力学論理にあっては、孤立系のエントロピー増大は熱の流れ、及び変化の過程における不可逆性、その延長としての化学反応に依ることが明らかであり、かつ自発変化の定義も明確に示される。従って、前報で示した従来の熱力学論理の正当な適用から得られた孤立系のエントロピー増大と、我々の熱力学論理におけるそれとの物理学的意味の大きな相違について、本論文ではヘルムホルツ等の自由エネルギー減少則導出論理の考察を主軸として、比較、考察しておくことは古典熱力学の本質をより明らかにすることになる。加えて、従来の熱力学論理が明らかになった今、我々



はこの科学の存在意義であるところの可逆・不可逆概念の総括をしておこうと思う。想えば、この科学理解の決して容易でなかった理由は、正にこの中心概念そのものが曖昧であったことにあるのである。

## 1. クラウジウス不等式からのエントロピー増大

クラウジウス不等式からのエントロピー増大の物理学的意味は、我々にとってはすでに明らかであり、その意味するところは熱の流れの非可逆性に反しない限り、熱、仕事の交換は全て可逆的に為されても、孤立系のエントロピーは増大し、それは仕事が増えることであった。然るにクラウジウスにとっての、その物理学的意味はどのようなものであったのか、先ずこの点から検討しておく。

クラウジウスのエントロピー増大則の導出論理<sup>2)</sup>の詳細には著者の解釈能力は及ばない。しかし、その論理の根幹となる概念は

- (1) 第一種の変換：仕事と熱の相互変換
- (2) 第二種の変換：高温－低温物体間の熱移動

であり、更にこれら二つの変換の変換量を表すものが $Q$ ：熱、 $T$ ：温度とすれば、 $Q/T$ であるとし、可逆過程ではこれら二つの変換量が互いに打ち消し、 $Q/T$ の総和はゼロであり、不可逆の場合はゼロ以上である、と彼は主張した。ゼロ以上である理由として、例えば単純な熱伝導では単に熱が流れたのみ故に、その変換量は第一種変換量が存在しないことにより、補償されない。または摩擦では第一種変換量しか存在しない故に、補償されないのである。従って、例えばゼロであるような場合としてのカルノーサイクルでは高温熱源から、低温熱源への第二種変換があり、それと同時に作業物質における第一種変換が存在し、これらが互いにその変換量を打ち消しあうと考えられる。また、これを熱源、作業物質それぞれ個々の系に付いてみれば、例えば作業物質に関しては、作業物質は高温熱源から熱を受け取り、その一部の低温のそれへの移動という第二種の変換、そして高温熱源からの熱の一部の仕事への変換、低温熱源における熱の仕事への第一種変換があり、それらが互いに打ち消しあうという訳である。山本はクラウジウスのこの考察について、次のように説明する。すなわち、高温物体から低温のそれへの熱の移動、及び仕事への熱への変換は自発的な過程であり、一方低温物体からの高温への熱の移動、そして熱の仕事への変換は非自発的過程であり、この非自発的過程は前者の自発的過程を伴って初めて生じ得る。すなわちこれら二つの過程が補償し合う過程が可逆であるとする。実に理解しやすい解説ではあるが、しかし要点は以下のようにまとめられるであろう。すなわち、クラウジウスの孤立系のエントロピー増大の理由は、要するにこれら二種の変換量のアンバランスに依ることになる。さて、そのアンバランスの理由は何か、この理由こそエントロピー増大を説明するものでありながら、そのアンバランスの例として記述された、例えば熱伝導、摩擦であるが、これらの現象からエントロピー増大をより詳しく説明すべき物理学的理由はこれらの現象を数式化し得ていないが為に、全く不明である。詰まるところ、エントロピー増大を説明する物理学的理由は熱の流れ、摩擦の存在であり、またこれら以外のものはないという解釈に置き換えられる。そうすると、これを可逆不可逆概念から捉えれば、可逆とは熱の流れ、

及び摩擦が存在しないことになる。しかし、特に前者、熱の流れに関しては、カルノーがそのサイクル概念形成時から等温物体間のカロリック（熱）移動こそ仕事を生じる有用な因子として捉えていたがために、事実として存在し得ない等温物体間の熱の流れは可逆においては成立するとしなくてはならないという、極めて不自然な論理を熱力学は持ち込むことになったのである（このことは、論理的には可逆時において非等温物体間には熱が流れないという論理が成立する可能性を残し、従って後代ゾンマーフェルトに至っては、正にこの論理を用いることになる：大野訳”熱力学及び統計力学” p p 51, 52：講談社）。何れにしても、ここで最も重要なことは、クラウジウスは自説のエントロピー増大則を決して物理学的に説明し得ていないということである。すなわち、非等温物体間の熱の流れ、摩擦等々が不可逆の要因であると述べたところで、それらがエントロピー増大をもたらすことは物理学的には何一つ証明されてはおらず、正に解釈の域を超えるものではない。従って、変換量  $Q/T$  の物理学的意味も当然ながら全く不明でしかあり得ないのであり、仮にそれをエントロピーと名付けたところで、その物理学的意味の不明性は何ら変わることはなく、全ては解釈に尽きているのである。

## 2. クラペイロンに依るカルノーサイクルの物理学的取り扱い

クラペイロンはカルノーサイクルの作業物質として理想気体を用いて、サイクルの物理学的理解を試みた。その論理は先ず準静的過程の数学的処理、すなわち状態変数による記述、理想気体が状態方程式で記述されること、またその内部エネルギーが温度のみの関数であったこと等々により、十分物理学的であった。その結果、 $\int Q/T$  の物理学的導出が明らかにされたことである。すなわち熱源（作業物質以外を熱源とする。換言すれば熱源は熱量変化、及び力学的変化に対して、それらが無視可能なほど熱容量、仕事授受容量が大きいとする）、作業物質間で交換される熱、及び仕事は状態変数で表され、また逆行可能である。すなわち正にカルノー発見の可逆概念の物理学化である。さて、ここにおける不可逆性とは何か、である。言うまでもなく、上述の可逆過程の否定過程こそ不可逆性を意味することになるが、しかし、それは不可逆故に状態変数では記述され得ず、従って、依然として不可逆性は解釈されるものとして残った。具体的には熱交換は非等温間でなされること、仕事交換は不完全、従ってエネルギー保存則から仕事の熱への転換等々の解釈が不可逆性を説明するのである。

## 3. カルノーサイクルの熱効率最大性

この法則は正にカルノーの求めていたものであり、カルノーサイクルの考察から証明される。ここで重要なことはカルノーはこの熱効率最大の理由として、二つの論理を用いていたことである。すなわち、一つはカロリック移動の等温故の完全把握であり、他の一つは低熱源に捨てられた熱は決して独りでに、つまり他に何の変化も残すことなく高熱源に移動することはできない、というものであった。この後者の論理は、もしそのような事が可能ならば、我々は無限の仕事（当時は動力）を一つの熱源のみから取り出せ得るが、そのような事実は存在しない故を以て得られたものであり、正に事実に即した論理である。カルノー後の、この熱効率最大性の導出論理をみると、それはこの後者の論理のみに依っていることが明らかである。すなわち非カルノーサイクルと言えども、もし以上の熱の流れが可能とすれば、それは無限の仕事を取

り出せ得ることになる。結局、熱効率最大性に関する不可逆概念は、熱の低温物体から高温のそれへの移動はあり得ないというものである。つまり、ここには摩擦等の不可逆性は考慮されていない。

#### 4. 熱の流れの非可逆性から摩擦という不可逆性の導出

すでに報告済みの我々の考察から<sup>1)</sup>、孤立系においては熱の流れの非可逆性から仕事が熱に変わることが導出されることが明らかになった。その証明法には今まで見てきたような不可逆性の解釈は一切含まれていない。すなわち熱源、作業物質間の熱、及び仕事の交換はすべて可逆的に為されるとしているが故に、こうした熱、仕事の交換過程には全く不可逆性はない。不可逆の本質は正に熱の流れの非可逆性のみにより、孤立系のエントロピー増大の物理学的意味も仕事の熱への変換：摩擦であるということが数式によって、極めて明快に示された。しかし、こうして孤立系のエントロピー増大の物理学的意味が明らかにされても、従来の熱力学が導出してきた自由エネルギー減少則は導出し得ないのである。言うまでもなく、この法則は孤立系以外でも成立するとされているもの故に、我々の以上の孤立系に関する論理からは導出不可能なのである。もっとも、ここで以上見てきたような不可逆過程の解釈は可能である。すなわち、仕事が熱に変わることが証明できたことから、それぞれの変化の過程にこの解釈を持ち込むことは可能であろう。しかし、それは数式化されてはおらず、従って科学、あるいは物理学ではないのである。従って、我々は、ここで従来のこの法則を導出してきた熱力学論理を検討しなくてはならない。

#### 5. ヘルムホルツの自由エネルギー減少則導出論理

ヘルムホルツは論文：化学過程の熱力学（1882）において、既述の自由エネルギー減少則を導いた<sup>3)</sup>。本論文の読解に関して、我々の注目している可逆不可逆概念の観点からすれば、彼の論文の論理展開はすべて可逆的に為されていることが重要である。すなわち可逆において成立する関係： $dQ = T dS$ を用いている。また、我々がすでに明らかにしてきた可逆不可逆概念からすれば、すべての論理展開は状態変数で為されているということである。そこで、彼の可逆不可逆概念はいかなるものかを示す記述を注意してみると、“完全に可逆であるという条件は、各部分が互いに等しい温度を持つ物体系に対しては、他のエネルギーを消費することによって、熱が新たに生成してはならないということ”、あるいは“可逆変化では移行する熱やエネルギー：仕事は変化してはならないが、不可逆過程では仕事が熱に変化し得る”、そして“可逆では熱の移動は等温物体間のみで可能である”が注目されるものである。つまり、彼における不可逆過程とは、仕事が熱に変換される過程ということになる。すなわち、すでに指摘したように、論理展開は可逆時に成立する $dQ = T dS$ を前提に為されている故に、可逆的に為されていることになり、従って熱の熱としての移動は等温物体間でのみ許されている。それ故、彼の論理展開は仕事が熱に変換されることを“可逆的”に示すものとならざるを得ないのである。そこで彼の論理展開の結論としての以下の関係式を見ることにする。

$$G=U-F=JTS \quad (1)$$

$$dG = JTdS + JSdT \quad (2)$$

$$= JdQ + JSdT \quad (3)$$

$$dF = \delta F + (\partial F / \partial T) dT \quad (4)$$

$$= -dW - JSdT \quad (5)$$

ここで、 $G, U, F, J, \delta F$ はそれぞれ、束縛、内部、自由エネルギー、熱の仕事当量、温度変化に依らない自由エネルギー変化である。(2) (3)より、 $JTdS = JdQ$  故にこの変化は正に可逆である。そして、(3) (5)を見れば、もし変化に温度変化があれば、それは自由エネルギーが $JSdT$ だけ減少し、また束縛エネルギーはその分だけ増加することになる。すなわち非等温変化においては、仕事に相当する自由エネルギーが熱に相当した束縛エネルギーに変換されることになる。彼の不可逆概念はこうして物理学的に示されたことになる。言うまでもなく等温変化であれば、 $JSdT$ の項はゼロ故に、熱は熱として、また仕事は仕事として、移動することになるから、正に彼の可逆不可逆概念に沿った結論が得られたことになる。しかし、以上の事柄はあくまで可逆不可逆概念に関することであり、従っていわゆる自由エネルギー減少則は未だ導かれていないことに注意しなくてはならない。そこで彼は次のように考察する。すなわち、 $\delta F = -dW$ は温度に無関係な自由エネルギーであり、温度の増減に依っては変化できない。従って系が外界から仕事を加えられない限り、決して増加することはできない。それ故、系が外界から何ら仕事を加えられていないにも関わらず、変化をするのであれば(自発変化)エネルギー保存則から、それは系の $\delta F$ の減少に依ってしか生じ得ないことになる。そして、もし自発変化が等温で生じたとすれば、それは $dF = \delta F$ から、自由エネルギーの減少に依らなくてはならない。すなわち、自由エネルギー減少則である。

さて、こうして得られた自由エネルギー減少則はどのような可逆不可逆概念に依るのか。明らかに、ここには可逆不可逆概念は不要である。必要とされることはエネルギー保存則以外の何者でもないのである。”自発的に変化が生じたとすれば、、、”はエネルギー保存則から、明らかにエネルギーの消失があり、それはまた等温変化であれば、その変化の逆行は自由エネルギーが加えられない限り、不可能である。しかし、これを以て、この変化が不可逆変化とは言えないことに注意する必要がある。すなわち、自由エネルギーを加えることによって逆行は可能故に、この自発変化は決して不可逆変化ではないのである。なぜならば、ヘルムホルツ自身の言葉に依れば、例えば、”可逆変化では移行する熱やエネルギー：仕事は変化してはならないが、不可逆過程では仕事が熱に変化し得る”のであるから、この変化、及びその逆行は正にこの可逆条件に従っている故である。更に彼の論理展開前段に示された仕事の熱への変換という不可逆性の証明にしても、すでに指摘したようにその論理展開は、例えば $dT=0$ においては $JTdS = JdQ$ の結論から、正に可逆的であり、従って彼が非等温変化における $JSdT$ 量の自由エネルギーの束縛エネルギー：熱への変換を以て、不可逆性を示したところで、この温度上昇に伴う自由エネルギーの熱への変換という不可逆性は温度降下に依って、その逆行が可能であるのである。

以上のことから、ヘルムホルツが自由エネルギー減少則を導出してきた論理の根幹は先ず、内部エネルギーを温度変化に関与しないエネルギー：自由エネルギーとそうでないエネルギー：束縛エネルギーとに数学的に分割したことにある。そして非等温においてはこの自由エネルギーが束縛エネルギーに転換し得ることを示したことである。これを彼は不可逆過程として捉

えていることは、可逆、不可逆概念の歴史的理解には重要なことである。詰まるところ、彼が示してきたところの等温自発過程における自由エネルギー減少則は決して仕事-熱変換に関する熱力学的不可逆性に依るのではなく（仕事は仕事として減少、つまり熱への転換：不可逆性はない）、それは熱力学第一法則：エネルギー保存則に従った逆行不可能という不可逆性に依るという論理展開に過ぎないのである。

## 6. ギブスの自由エネルギー減少導出論理

ここでギブスの導出法についても言及しておこう<sup>3)</sup>。ギブスのそれは、孤立系のエントロピー増大則 ( $dS_u > 0$ ) は”孤立系において、エントロピー一定の変化では、エネルギーは最小値を取る”ことに同等であるとして、 $dU_s < 0$ を導き、その上でヘルムホルツと同じ関数： $F = U - TS$ を導入し、等温変化においては $dF_T < 0$ が成立することを示す。そして、この自由エネルギー減少則は”系が熱的变化をしないとすれば、そのエントロピー変化はゼロ”として、 $dU_T < 0$  and  $dF_T < 0$ 、従って $U = F$ 。すなわち $F$ は力学的ポテンシャルと同等と見ることができ、通常の静力学で用いられる平衡基準を熱力学的系にまで拡張したもの、と彼は考えたのである。要するに自由エネルギー $F$ 、あるいは後に導かれる $G$ が適当な変化の条件下（熱的变化がない）では力学におけるポテンシャル関数に同等であることに注目し、自発変化においてそれが減少することは力学論理に同じであるということであり、従って彼の自由エネルギー減少則もヘルムホルツと同じく、エネルギー保存則を論理的根拠としたものである。

彼の論理展開を我々の論理に従ってみれば、まず孤立系においては $dU = dQ + dw = 0$  ( $\because dQ = dw = 0$ 、不可逆)、変化があったわけであるから、その可逆式は $dU = T dS + X dx = 0$ 、従って $T dS = -X dx = -dF_T$ 。 $dS > 0$ 故に $dF_T < 0$ である。また、一般系の場合は、 $T dS > dQ$ 、 $dU = dQ + dw$  (不可逆) より、 $dF_T = dU - T dS < dw$ から、 $dw = 0$ において $dF_T < 0$ である。また、ギブスが第二法則に同等と見た”孤立系におけるエントロピー一定の変化では、、、”を我々の論理で見れば、 $dU = T dS + X dx = 0$ において、 $dS = 0$ ということであるから、 $dx = 0$ 。言うまでもなく系は変化不可である。仮に系を3変数 ( $+Y dy$ ) とすれば、 $X dx + Y dy = 0$ 。これは単に各エネルギー変化の相殺、 $F$ のエネルギー保存則を意味するだけであり、 $dF_T = X dx + Y dy = 0$ である。従って、 $dF_T$ は不変であり、変化の方向を表すことはできず、従ってポテンシャルに成り得ていない。

さて彼の論理展開をみてみよう。彼にあつては不可逆性導入：第二法則は、 $dS_u > 0$ あるいは $dU_s < 0$ で為されている。しかし、後者： $dU_s > 0$ は従来の熱力学論理に依っても、孤立系においてはエントロピー一定を保った不可逆変化など実現しようが無い故、成立しないのである。なぜならば、第二法則式： $T dS \geq dQ$ において、孤立系： $dQ = 0$ 、かつエントロピー変化ゼロ： $dS = 0$ が成立することは、それは明らかに断熱可逆過程であり、そこに展開される論理は可逆でしかあり得ない。

ここで我々の熱力学論理から、エントロピー不変の不可逆過程の有無についてみれば、

$$dS = dQ / T + (dw - X dx) / T + (-Y dy / T)$$

ここでエントロピー不変とすれば、 $dS = 0$ より

$$\begin{aligned}dQ &= (X dx - dw) \\ &+ Y dy \leq 0 \quad (\text{最大最小仕事の原理}) \\ \therefore dw - X dx &> Y dy \quad (\text{不可逆過程})\end{aligned}$$

$dQ$ 式の右辺各項は最大最小仕事の原理から負：ゼロ以下である。従って、エントロピー一定の不可逆変化は一見存在可能であるように想える。しかし、系に変化が生じたとする限り、 $dQ$ 右辺式は各項共に、最大最小仕事の原理から負値であり、 $dQ = 0$ を許さない。すなわち断熱系、あるいは孤立系においてはエントロピー不変の不可逆変化は不可能である。一方、非断熱であれば、 $dS = 0$ の不可逆変化は可能であることがわかる。ここで重要なことは、エントロピー不変の不可逆変化は系からの熱流出によってのみ存在可能であること、そしてその物理学的意味は新しく生じた熱力学的位置エネルギーが、熱力学的位置エネルギー交換におけるその損失量より小さいことである。このことは新しい熱力学的状態はそれまでに存在する熱力学的位置エネルギーが不完全伝達を生じた時、従って不可逆的であるときに形成されることを意味する。しかし、このエネルギー不完全伝達は上式で、 $dw = 0$ としても、非断熱であれば $dS = 0$ の変化は存在可能であることから、新しい状態形成は可能である。しかし、その意味するところは、 $dQ = X dx + Y dy$ より、 $dQ$ は状態変数で表され、変化は可逆的になり、 $dQ = T dS = 0$ であるから、単に $dS = 0$ である孤立系の変化を可逆的に考察したに過ぎず、その物理学的意味は重要ではない。詰まるところ、系から熱放出が起きればエントロピー不変の不可逆変化が可能であることになる。更にエントロピー減少の不可逆過程の存在条件も、以上のエントロピー不変の不可逆変化存在の条件に全く同じである故、系が非断熱下に置かれていることが、 $dS \leq 0$ の不可逆変化存在の条件であることがわかる。

以上のことからすれば、従来の熱力学における”孤立系を構成する部分系においてはエントロピー不変、あるいは減少の不可逆変化は存在し得る”という主張は証明されていることではなく、それは孤立系におけるエントロピー増大の解釈から得られたものに過ぎない、ということである。それ故、ギブスがこうした”孤立系でエントロピー不変の、、、”設定を行うこと自体が、従来の熱力学論理の論理的不十分さを示す一つの好例とも言えるのである。そして、上に述べた3変数の場合の考察、 $dF_T = X dx + Y dy = 0$ の関係は、すでに我々の論理から示したように、 $dS = 0$ である孤立系の変化を可逆的に考察した結果に過ぎず、何ら不可逆過程に関する知見は得られない。すなわち、 $dF_T$ がポテンシャルに成り得ないのである。このことは取りも直さず、ギブスもまたヘルムホルツ同様、自由エネルギー減少則を決して第二法則から導出し得ていないことを意味するのである。

## 7. 可逆不可逆概念の総括

ヘルムホルツにあっては可逆であることの意味は、熱は熱として、また仕事は仕事として伝わることであった。しかし理想気体の可逆等温膨張変化においては明らかにこのことは成立しない。言うまでもなく、この変化においては熱が仕事に変わるからである。あるいは可逆等温

圧縮においては仕事が熱に変わる。要するに可逆といえども、熱、仕事の相互変換は成立しているのである。可逆とはカルノー以来、ある変化の逆行を考える時、すべては元に戻ることである。この本来の可逆概念からすれば、ヘルムホルツの可逆条件は確かにこの可逆条件を満足しているが、決して十分ではないということになる。元来ヘルムホルツは、これは現在においても言えることだが、電池反応は可逆変化と見られるとし、このことが彼の自由エネルギー提唱の契機であったのだが、彼が自由エネルギーの温度の偏微分係数に温度、そして移動電氣量に乗じたものは電池内に発生する熱と考え、それが通常は極めて小さく、従って同時に発生すると見られるジュール熱に比べれば、無視し得る程であるから検出されず、従って可逆的であるとされた。しかし、この論理は正しくない。なぜならば、仮にこの微少の熱が測定されなくとも存在するとはすることはできないのである。すなわち、それが準静的過程：可逆過程の熱と見なし得るには系の温度変化は準静的故あってはならないのであり、従って熱変化は理論上存在できないのである。つまり、ここでの熱は理論的には明らかにエントロピー変化につながるものであり、熱ではないからである。このように従来熱力学には熱の出入りを伴う可逆過程が現実に存在するものであるとする、大きな論理的誤りが罷り通っているのである。要するに現代においても、可逆不可逆概念は歴史的にはカルノー以来の定義、“すべては元に戻る”を超える定義はないのであり、従ってその物理学的意味は未だ不明であり、その正当な定義は未だ与えられていないと考えることこそ正しいのである。そこで現時点において明らかになった可逆不可逆概念をあらためてまとめてみれば、

- (1) カルノーサイクルにおいてはカロリック移動の把握、と同時に熱は低温物体から高温物体に他に変化を残すことなく流れることはできないという事実。
- (2) クラウジウスにおいては第一種変換と第二種変換のバランスに関する。
- (2') クラウジウスの原理：熱の流れ
- (3) ケルビンの原理：仕事の熱への変換
- (4) クラペイロンにおいては変化を状態変数で記述すること。
- (5) ヘルムホルツにおいては温度変化が生じることは自由エネルギーが束縛エネルギーに転換することであり、平易には仕事の熱への転換である。
- (6) 古典熱力学の論理内で我々の示してきた不可逆性とは熱の流れという非可逆性から孤立系においては仕事がすべて熱に変わることである。

(1) ではカロリック移動の把握こそ、可逆を保証するものである。この逆であるところの不可逆とは言うまでもなくカロリック移動を把握し得ないことであり、これをカルノーは非等温物体間のカロリック移動は動力：仕事を生じない無駄な移動として、等温過程を考案した。ということは非等温物体間の熱交換こそ、不可逆過程の本質となる。カルノーは更にカロリックの低温物体から高温のそれへの移動はない、とした。この事実は不可逆というより非可逆というべきものであり、その存在そのものが許されないことである。(2) は第1節でみたように、カルノーの以上2種の不可逆性を同時に考慮したものである。(2') (3) は正にカルノーが指摘した熱の流れの非可逆性であり、明らかにここには本来の不可逆性は考慮されていない。従来熱力学がこれらの原理を以て、熱力学第二法則としてきたことは、要するに従来の熱力学は本来の不可逆過程を論じることができないということである。(4) においてカロ

リック移動把握という可逆性が数式化されたということである。すなわち状態変数で変化を記述するということは、系は外系と平衡を保って変化することであり、系と外系間で交換されるエネルギー量は明らか、かつ同量であり、更にその変化の経路が明らかであることから、可逆でもある。しかし、歴史はこの状態変数で記述される変化という可逆性に全く気付かなかつた。

(5) ヘルムホルツは状態変数による変化の記述という可逆性を用いて、仕事、熱の交換の可能性を示し、それを以て不可逆の本質とした。しかし、状態変数を用いているが為にすべては可逆的考察であり、仕事が熱に変わることは、取りも直さず熱が仕事に変わり得ることであった。そして彼の自由エネルギー減少則は不可逆性には一切無関係に、従って熱力学第二法則には無関係に、第一法則：エネルギー保存則から導出されたものであった。(6) (2')

(3) で明らかなように、従来の熱力学が第二法則としてきたクラウジウスの原理、あるいはケルビンの原理に忠実に従えば、不可逆性とは熱の流れという非可逆性に過ぎない。そして我々の提唱する熱力学は、ここに至ってその意義が明らかになったとも言えるのであるが、カルノーのカロリック移動把握という可逆性に基付いた熱力学論理なのである。その詳細はここでは控えるより致し方ないが、簡単に述べるとすれば、そこでは熱の非可逆性は当然のこととして、つまり熱の存在は大前提として捉えられており、必要とあらば古典熱力学の根幹として存在するクラウジウス不等式、我々の論理にあつては熱の存在そのものを意味する、の導出も極めて容易である。

以下、全体的考察を、繰り返しを恐れず行っておく。カルノーによって明らかにされたことは”可逆サイクルといえども、熱をすべて仕事に変えることはできない”である。しかし、サイクルを構成する個々の過程、例えば等温過程においては熱はすべて仕事に変え得、またその逆も可である。つまり個々の過程における熱-仕事の変換は可逆的に、従って完全にできるのである。すなわち、熱-仕事変換における不可逆性とは、カルノーサイクル、及びその外系を孤立系として捉えた時、それは熱をすべて仕事に変換し得ないことであり(カルノーサイクル)、またその逆、仕事はすべて熱に変え得るといふことなのである(熱の非可逆的流れと逆カルノーサイクル)。要するに、これまで歴史的に検討されてきた個々の過程の熱-仕事変換における不可逆性は孤立系においてこそ、考察されるべきものであったということである。そして、ここで重要なことは、ここにおける不可逆性とは熱の流れの非可逆性と同じ意味のものである。すなわち、逆行不可能であるということ以上に、それは存在不可の意味なのである。従って、存在不可を意味する不可逆とは

(7) 熱の非可逆性：熱は決して他に変化を残すことなく、低温物体から高温のそれへは流れない。

(7') 孤立系においては(7)：熱の流れの非可逆性から、例え変化が可逆であっても、熱をすべて仕事に変えることはできない。しかし、孤立系においては(7)：熱の流れの非可逆性から、変化の過程は可逆的でありながら仕事をすべて熱に変え得る。

(7'') これをサイクルのエントロピー変化で表せば、前者は系、及び外界は互いにそのエントロピー変化を、クラウジウスの言葉を借りるならば、”補償”しながら、つまりその総和はゼロを保って変化し、1サイクル終了後は互いにその変化の総和はゼロであり、また後者においては、系はサイクル終了後はエントロピー変化はゼロであるが、外界は仕事をエネルギー保存則に従った熱量変化に変えている分だけのエントロピー増加を生じていることになる。すなわち、熱の流れの非可逆性は熱-仕事変換において、同じ孤立系の変化でありながら、変化の



非対称性を生じているのである。

以上の不可逆性は（１）における後段の不可逆性に関するものである。前段は当然ながら別個に取り上げられている限り、後段とは異なる不可逆性を意味することになる。すなわち、存在の可、不可には無関係なのである。

さて個々の過程における可逆不可逆性については、これまでの熱力学史において明確に問題化し得た者はいない。すでに述べたことから明らかなように、熱—仕事の変換に関する可逆不可逆の考察はカルノーの二つの可逆不可逆性を混在させて捉えていたが為に、今現在の熱力学の不可解さを生まれ強めただけなのである。従って我々はカルノーに立ち返って考察すべきことになる。

カルノーにおけるカロリック移動把握とはクラペイロンにおける理想気体の状態変数による個々の過程の記述（準静的過程）に等しい。すなわち、可逆過程とはその変化が状態変数で記述可能な変化であり、それは同時にすべてが元に戻るという意味における逆行可能であり、かつその変化におけるエネルギー変化が把握できることである。従って、不可逆過程とは状態変数で記述不可、すべてが元に戻る逆行不可、エネルギー変化把握不可ということになる。そして、ここにおける不可逆性とはすべてが元に戻る可能性が無いという意味であり、すべてが元に戻るという条件を除かれた逆行可能性は当然許されるものとしてあるのである。

更に、この準静的過程の概念は歴史的には”変化を残さない逆行過程”という点のみが強調され、その”変化の理由”は重視されることはなかった。しかし、物理学的にみれば、そこには厳然とした”変化の理由”があり、それによって、また”変化の方向”が存在するのであり、それは従来言われてきた平衡過程の連続としての”変化”以上の意味を持っているのである。これこそが我々がこれまで指摘、主張してきた、最大最小仕事の原理である。この原理無くしては、準静的過程の変化は説明し得ないのである。つまり準静的過程という思考内存在、それは物理学的世界の構造物である故、尚更にその変化の物理学的根拠は必要不可欠なのである。我々の熱力学はこうして、この最大最小仕事の原理、及び可逆過程の記述条件：状態変数による記述をその主たる論理的根拠として、創り上げられたものである。

## 8. 熱の非可逆性は変化の過程の不可逆性に含まれるか

我々の熱力学にあつては熱の非可逆性は熱力学論理の大前提としてある、とは我々の主張に過ぎないと反論されるやもしれない。そこで、ここでは上記テーマに関して論じる。”我々の熱力学においては熱の非可逆性は大前提とする”、このことの意味することは、熱の非可逆性から導出されてくる概念を我々の熱力学が用いているということである。それは言うまでもなくエントロピーという物理量である。なぜならば、この熱の非可逆性があればこそ、二つの熱源があつて初めて熱がサイクルによって仕事に変えられる得、と同時にサイクルにおいては熱の全ては仕事に変えられないことから（可逆等温膨張過程では可能）、このエントロピー概念が導出されたからである。従って、このエントロピー概念が熱の非可逆性を否定すれば存在しないことを証明すれば、目的は達せられる。

さて熱の非可逆性を否定するとは何を意味するか。熱が低温物体から高温物体に何の変化を残すことなく流れること、それは明らかに我々が熱を認識し得ないことである。熱が高低いずれの方向にも流れることは、何を以て熱とするかの判断基準がなくなることであるからである。

更に熱機関の熱効率について考察を進めてみよう。この考察は取りあえず熱は認識し得るとして行わなくてはならない、認識できないものを以ての考察は不可能である故。この場合、カルノーサイクルに限らず、あらゆる熱機関はその熱効率を1にし得る。この意味するところは、熱は全て仕事に変え得るのであり ( $\eta = (Q_1 - Q_2) / Q_1$ 、 $Q_2 = 0$ )、かつ絶対零度が存在することである ( $\eta = w / Q_1 = (T_1 - T_2) / T_1$ 、 $T_2 = 0$ )。しかし、”この事実は存在しない”故にカルノー、そしてクラウジウス、ケルビンはこれを認めなかったのである。さて、この時エントロピーは存在し得るか。熱効率： $(Q_1 - Q_2) / Q_1 = (T_1 - T_2) / T_1$ を考慮する限り、それはすでに定義されている。その定義において、熱の全てが仕事に変わること ( $Q_2 = 0$ 、 $T_2 = 0$ )を考慮することは論理的に許されることである。そして、その結果は $Q_1 / T_1 = Q_1 / T_1$ となり、明らかに無意味である。ここには同義反復しかないのである。何も説明されないことは我々は何の判断、区別をもし得ないことであり、ましてエントロピー云々の言葉、概念も存在し得ない。すなわち、熱の非可逆性を否定することはエントロピーが存在しないことであり、逆にそれを大前提とすることはエントロピーの存在を認めていることである。従って我々の熱力学から、熱の流れの非可逆性、つまり熱の存在を意味するクラウジウス不等式が導出されてくることは論理的にも明らかなことなのである。

#### 9. 文献1)の補足<sup>4)</sup>

前報”クラウジウス不等式の可逆的導出”において、余りにも本質的な記述をしたので、ここでは、より具体的に、クラウジウス不等式導出論理により即したサイクルを紹介しておく。

系についてはサイクル故に $\oint dE = \oint dQ_{oi} + \oint dw = 0$ 、またケルビンの原理から

$$\sum Q_{oi} = \oint dQ_{oi} = -\oint dw \leq 0 \quad (1)$$

ここで、カルノーサイクルの関係から

$$\sum Q_{oi} = \sum Q_i \cdot T_o / T_i \leq 0 \quad (2)$$

従って

$$\sum Q_i / T_i = \oint dQ_i / T_i \leq 0 \quad (3)$$

ここで、古典熱力学では不等号は不可逆サイクルが運転された時に成立するとされる。しかし、我々は以上の論理を誤りであると考え。なぜならば、先ず、考えられている複合サイクルの実質的な運転とは、単に各熱源に生じている熱量変化を定熱源とカルノーサイクルを用いて元に戻すだけである故、前段階で運転されたサイクルが可逆サイクル、あるいは不可逆サイクルであるかどうかは以上の論理を見る限り、全く考慮されていない。従って、不等号が不可逆サイクルを含む場合を意味するとは言えない。具体的に言えば、複合サイクルが全てカルノーサイクルから成っていても、各熱源に熱量変化は存在させ得、その熱量変化を元に戻すとすれば、上と全く同じ結論になるのである。

次にケルビンの原理から不等号が持ち込まれているわけであるが、ケルビンの原理はサイクル運転における可逆不可逆性には無関係である。すなわち、ケルビンの原理が成立しなければ、低熱源に捨てられた熱は他に変化を残すことなく高熱源に移動できる：熱の流れという不可逆

性、故に、可逆不可逆運転には関わらず、常にその熱効率は1である。従って、(1)における符号の意味は、サイクルが運転されれば、あるいは仕事をすれば不等号であり、等号は運転されないことを意味する。

従って、(1) (2) (3) の関係式はいくつかの熱源に生じた熱量変化をカルノーサイクルを運転して元に戻したことしか意味していないのである。このことは定熱源の作業物質：系についてはカルノーサイクル故にそのクラウジウス不等式は等号関係しか成立していないことを意味する。一方、複合サイクルは確かに運転されており、ケルビンの原理は成立してはならない。さて、 $Q_{0i}$ 、 $Q_i$ は系が熱源から熱を受け取る場合を正值と定義されている故、熱源に関してみれば、 $(-Q_{0i})$ 、 $(-Q_i)$ となる。従って(3)を熱源に関してみれば

$$\sum (-Q_i) / T_i = \oint (-dQ_i) / T_i > 0 \quad (4)$$

(4)は詰まるところ、系についての可逆性とケルビンの原理から導出されたのであり、そしてケルビンの原理がサイクル運転の可逆不可逆に無関係に成立するものであることは、取りも直さず(4)、従ってクラウジウス不等式は熱の流れの不可逆性しか、考慮していないことを意味する。ここで熱源の熱量変化を元に戻すサイクルをカルノーのそれから、不可逆サイクルに変えて、変化の過程の不可逆性を導入しようと考えことはできない。なぜならば、その場合には各熱源に生じた熱量変化を元に戻すに必要な熱量が、不可逆サイクル故に不明となる故である。すなわち(2)が成立し得ず、論理展開は不可能となる。

さて、(2)の関係は次式のようにも表される。

$$\begin{aligned} \sum (-Q_{0i}) / T_0 &= (\sum w_i) / T_0 \\ &= (\oint d w) / T_0 \\ &= \sum (-Q_i / T_i) \geq 0 \quad (5) \end{aligned}$$

左辺は定熱源のエントロピー変化であり、 $\sum (-Q_{0i}) = \sum w_i = \oint d w$ であるから、それは外界から加えられた仕事定熱源の熱に変換されたことに依るエントロピー増加を意味する。そして右辺： $\sum (-Q_i / T_i)$ は各熱源の熱量変化を元に戻すに要した熱量の逆符号の熱量に關したエントロピー変化であるから、それは初めに生じていた各熱源間の熱の流れに依るエントロピー増加を意味している。このことは定熱源のエントロピー増加は外界からの仕事の熱への変換を意味すると同時に、初めに生じていた各熱源のエントロピー変化の総和に等しいことをも意味している。このことは従来の熱力学論理の解釈と全く異なるもの故に、例えば、以下のような熱源の熱量変化があった場合を例に、具体的に示しておく。

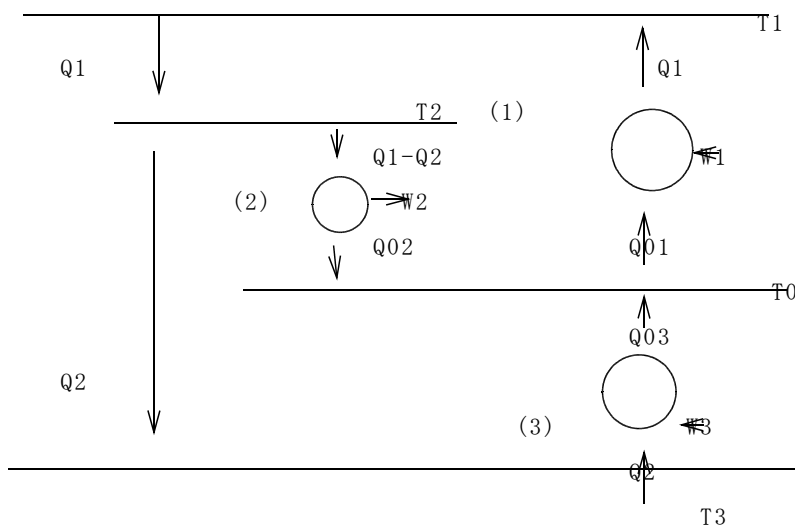
各熱源  $T_1$ 、 $T_2$ 、 $T_3$ におけるエントロピー変化： $S_i$ はそれぞれ

$$T_1 : S_1 = -Q_1 / T_1, \quad T_2 : S_2 = (Q_1 - Q_2) / T_2, \quad T_3 : S_3 = Q_2 / T_3$$

$$\begin{aligned} \text{Total-}S &= -Q_1 / T_1 + (Q_1 - Q_2) / T_2 + Q_2 / T_3 \\ &= Q_1 / T_1 + Q_2 / T_2 + Q_3 / T_3 \quad (6) \end{aligned}$$

( $Q_i$ は本文中の各熱源の熱量変化)

次に、各熱源に生じた熱量変化をサイクル(1) (2) (3)で元に戻すと、各熱源の熱の出入りは



$$T1 : -Q1 + Q1 = -Q1 + (Q01 + W1) = 0 \quad \therefore Q01 = Q1 - W1 \quad (7)$$

$$T2 : (Q1 - Q2) - (Q1 - Q2) = (Q1 - Q2) - (W2 + Q02) = 0 \\ \therefore Q02 = (Q1 - Q2) - W2 \quad (8)$$

$$T3 : Q2 - Q2 = 0$$

$$T0 : -Q01 + Q02 + Q03 = -(Q1 - W1) + ((Q1 - Q2) - W2) + (Q2 + W3) \\ = W1 - W2 + W3 \quad (9)$$

$$\therefore S = (-Q01 + Q02 + Q03) / T0 = (W1 - W2 + W3) / T0 \quad (10)$$

ここでカルノーサイクルの関係から

$$-Q1/T1 = -Q01/T0, \quad (Q1 - Q2)/T2 = Q02/T0, \quad Q2/T3 = Q03/T0$$

が成立する。この関係はまた作業物質についてのクラウジウス不等式は等号関係：エントロピー一定義、のみが成立していることでもある。従って、(10)は(6)に等しい。

$$\text{Total-S} = -Q1/T1 + (Q1 - Q2)/T2 + Q2/T3 \quad (6)$$

$$= -Q01/T0 + Q02/T0 + Q03/T0 \quad (10)$$

$$= (W1 - W2 + W3) / T0$$

$$= Q1/T1 + Q2/T2 + Q3/T3$$

結局、従来の熱力学における不可逆性とは熱の流れのそれであり、従って、いわゆる第二法則は正しくは、”孤立系のエントロピーは増加し、それは仕事が全て熱に変換されることである”となる。すなわち、熱は他に変化を残すことなく、低温物体から高温物体に流れない＝熱の全ては仕事に変わり得ない＝仕事は全て熱に変わる、ことである。またクラウジウス不等式における等号は可逆変化を意味するものではなく、それは単に複合サイクルが仕事をしない＝運転されない＝各熱源の熱量変化を元に戻さない、ことであり、各熱源に生じていたエントロ

ピー変化はそのままであり、この状態においても、熱の流れという不可逆性から、”孤立系のエントロピーは増加している”ことが、以上の論述から明らかである。

以上のことから、従来の熱力学では断熱系、孤立系のエントロピー増加はクラウジウス不等式からの  $T d S > d Q$  を介して、導出されるものであったが、正しくは熱の流れという不可逆性から、孤立系では仕事が全て熱に変わり、それがエントロピー増加を意味し、クラウジウス不等式で表される、ということである。すなわちクラウジウス不等式からエントロピー増大則が導出されるのではなく、不等式そのものがエントロピー増大を表しているのである。

更に従来の熱力学論理においては、クラウジウス不等式を不可逆過程に継ぐ可逆過程に適用して、

$$\oint d Q / T = \int_{A \rightarrow B}^{\text{irrev}} d Q / T + \int_{B \rightarrow A}^{\text{rev}} d Q / T < 0 \quad (11)$$

$$\therefore \int_{A \rightarrow B}^{\text{irrev}} d Q / T < \int_{A \rightarrow B}^{\text{rev}} d Q / T = \int_{A \rightarrow B}^{\text{rev}} d S$$

$$\therefore d Q / T < d S \quad \text{o r} \quad T d S > d Q \quad (12)$$

とされるが、以上の論理展開からは明らかに考えているサイクルは可逆のみ故に、この積分経路の分割は不可能である。すなわち、第二法則の関係式といわれる  $T d S > d Q$  は導出できない。

一方、熱効率からのそれは、フェルミのように定熱源を必要とせず、不可逆サイクル、および逆カルノーサイクルを共通の高、低熱源間で働かせ、その熱の流れ、及び仕事に対してケルビンの原理を適用して得られる結果を無数の熱源間に拡張することによって導出される。すなわち、ここにおけるクラウジウス不等式導出は、ケルビンの原理：熱の流れという不可逆性を論拠としながらも、先に示したフェルミの場合と異なり、サイクルの不可逆性を考慮しているが故に、変化の過程の不可逆性はその論理展開内に含まれることになり、(11)の積分経路の分割は論理的に可能である。従って、 $T d S > d Q$  の導出が可能ということになる。しかし、もし不可逆過程の積分を逆転させれば、熱量：Qは系への流入を以て、今まで同様正值として

$$\oint d Q / T = \int_{A \rightarrow B}^{\text{irrev}} d Q / T + \int_{B \rightarrow A}^{\text{rev}} d Q / T < 0$$

$$\therefore \int_{B \rightarrow A}^{\text{irrev}} d Q / T > \int_{B \rightarrow A}^{\text{rev}} d Q / T$$

$$= \int_{B \rightarrow A}^{\text{rev}} d S$$

$$\therefore d Q / T > d S \quad \text{o r} \quad T d S < d Q$$

それ故、従来の熱力学論理では不可逆過程の逆行は不可能とされている。しかし、系、及び熱源の全系の逆行は確かに不可能であるが、熱源が巨大熱容量であることを思えば、その逆行は不要であり、系のみ逆行、従って不可逆過程のそれは物理学的に可能である。すなわち、この熱効率からのクラウジウス不等式による  $T d S > d Q$  導出論理には数学的不合理が存在する。数学的不合理と言うは、すでに立式された数学的關係： $\oint d Q / T < 0$ 、のその数学的展開：積分経路の逆転が許されないことである。

次に我々の熱力学論理において、不可逆・可逆過程に分割積分すると

$$\oint dQ/T = - \oint (dW + P dV) / T$$

$$= \int_{A \rightarrow B}^{irrev} ( (-P dV) - dW ) / T + \int_{B \rightarrow A}^{rev} ( (-P dV) - dW ) / T$$

$$= \int_{A \rightarrow B}^{irrev} ( dQ - T dS ) / T < 0$$

∴ 可逆過程： $(-P dV) = dW$  故第二項ゼロ

$$dE = dQ + dW = T dS + (-P dV) \text{ より}$$

$$(-P dV) - dW = dQ - T dS < 0$$

$$\therefore T dS > dQ$$

我々の熱力学論理にあつては、すでに  $T dS > dQ$  の関係は導出済み故、このような論理展開は不要である。それ故、我々がここにおいて強調すべきは系について  $\oint dQ/T < 0$  が成立する限り、それは数学論理として変化の経路の可逆不可逆無関係に、積分経路は逆行でき得るべき、という論理の完結性提示なのである。すなわち、フェルミの論理からは系に関する  $T dS > dQ$  は系のサイクルは可逆故に明らかに導出不可、また熱効率からのそれも、すでに示したように数学的不合理が存在していたが、ここにはそうした論理的矛盾はないのである。

あるいはまた

$$\oint dE = \int_{A \rightarrow B} ( dQ + dW )$$

$$+ \int_{B \rightarrow A} ( T dS + X dx ) = 0$$

$$\int_{A \rightarrow B} ( dQ - T dS ) = \int_{A \rightarrow B} ( X dx - dW )$$

$$\therefore T dS > dQ \quad (\because \text{最大最小仕事の原理})$$

ここにおいても、過程の可逆不可逆に依らず、積分経路の逆転は可能である。

詰まるところ、不可逆サイクルの系に関するクラウジウス不等式は、我々の論理によるのみ導出され得、その理由として、我々の主張するところの変化の過程の可逆不可逆性を考慮しない限り、不可逆サイクル過程の系のそれは論じられないのである。然るに、熱効率からの導出論理における数学的不合理は如何に説明できるのであろうか。我々が数学的不合理を主張する論理的根拠は、最大最小仕事の原理よりの  $T dS > dQ$  であり、系、熱源の全系：孤立系は明らかに逆行できないが、系については可能であることにある。これに対して、従来の熱力学が熱効率より  $T dS > dQ$  を導出する論理、すなわち不可逆過程の積分経路の逆転はできないというそれは明らかに全系が逆行不可能であること故、すでに  $T dS > dQ$  (全系：  $dQ = 0, dS > 0$ ) が既知であることを意味する。要するに未だ証明されていない論理：  $T dS > dQ$  を用いて、その論理を導出するというに、従来の熱力学論理の決定的誤りが存在するのである。

以上の論理からすれば、熱効率からの系に関するクラウジウス不等式は論理的に積分経路の逆転は許されているのであり、そしてその結果が数学的不合理を帰結することの意味は、それを解消する論理の不在、欠落ということであり、それこそが我々の主張するところの変化の過程における不可逆性の論理化なのである。すなわち、熱効率からのクラウジウス不等式による  $T dS > dQ$  導出は論理的に不可能であり、それは逆に  $T dS > dQ$  から導出されるものであるということである。従つて、もし系に関するクラウジウス不等式の導出を望むならば、我々

の論理に依らざるを得ないのである。しかし、そのクラウジウス不等式からは新規性のある、いかなる論理的帰結も得られないということは言うまでもない。

#### 10. 終わりに

”熱力学第二法則に反する物理法則は全て誤りである”とは、”時間の矢”で知られるアーサー・エディントンの言葉であるが、従来、この第二法則から導出されるとされてきた自由エネルギー減少則導出論理も本論文で示されたように、正しくは第一法則に依っていることが明らかになった今、それはエディントンの言うところの誤りでこそないが、明らかに第二法則：可逆不可逆概念の不確かな理解に起因することは明らかである。それ故、本論文では前報での考察をも考慮に入れた可逆不可逆概念の整理も行っておいた。

#### 参考文献

- 1) 笠井、詫間電波高専紀要、26号(1998)
- 2) 小野他、”熱学第二法則の展開”、朝倉書店
- 3) 日本化学会編、”化学の原典：3化学熱力学”、化学学会出版センター
- 4) 笠井、”熱力学論理の再構築”未発表

電池現象等における非状態量の熱力学的処理

笠井健吉\*

Thermodynamics of Galvanic Cell and Treatment of Some Unquantities of State

Takeyoshi Kasai

Synopsis

If we follow the logic of our thermodynamics, we must regard an electric potential of Galvanic half cell as one of external energies which are not quantities of state, against classical thermodynamics really regarding it as a quantity of state. In this paper we derive the same result, that is, Nernst's Eq. for an electric potential of Galvanic half cell, as classical thermodynamics from the above mentioned view point and assert that our thermodynamics is more logical or reasonable. We try to apply this logic to some unquantities of state, for example, gravity, light and sound.

1. 序

あらためて言うまでもなく電池現象の熱力学的説明はすでに良く知られている。しかし、従来の熱力学論理を疑問とする我々の熱力学からすれば、必然的にそこには論理的問題が存在することが予想される。我々は、すでにこれまでいくつかの典型的な熱力学的現象を我々の熱力学論理で説明してきたが、本稿で取り上げるこの電池現象の熱力学的説明については、今まで公にしてきた文書中では以下に述べる理由の下に意識的に避けてきた。すなわち、先ず第一に電池現象の可逆性に関する問題である。例えば、従来の論理ではダニエル電池反応は、事実としてその電位差測定時に可逆的取り扱いが近似的に成立するということから、各半電池の平衡電位が熱力学的に説明されるが、その一方でボルタ電池等の可逆的処理が不可能な、それらは熱力学的取扱いは為され得ていない。第二の問題は、この電池反応（以下、断らない限り、考察はダニエルタイプの電池とする）にも直接的に関係するのであるが、状態変数概念に関する問題である。すなわち、電気的エネルギー変化は  $E$  : 電位差、 $d q$  : 電気量とすれば、 $E d q$  と表され、従来の熱力学論理に従う限り、電池反応の内部エネルギー変化は  $d U = T d S - P d V + E d q$  あるいは  $d G_{TP} = d U - T d S + P d V = E d q$  とされるが、ここで我々が問題とすることは、電池反応が終了し、新たな平衡状態に落ち着いた時、言うまでもなく、これら  $E$ 、 $d q$  は熱量 :  $d Q$  と同じく、反応の前後における各平衡状態には存在しない、あるいは関係付けられないという事実である。すなわち、従来の熱力学の論理からすれば、状態変数と



は系の平衡状態を記述するものであり、これらは状態変数ではないのである。具体的に述べれば、今、ダニエル電池を構成する一つの半電池の電位を考慮するとすれば、その電位は、現象論的には（固体物理学における接触電位形成等からの考察は微視的視点であり、熱力学の範疇ではない）単にすでに化学的平衡にある半電池反応系が外部の電氣的な位置エネルギー：電位の任意原点に対して持っているそれとみることができ、そして接続されるべき他の半電池反応系のそれと、もし異なるのであれば、そこには新たな電氣的な非平衡系が形成されることになるが故に、その結果として電流が流れ、それが化学反応を引き起こすことに対応するのである。すなわち、通常の熱力学的状態変数とは系の平衡状態を規定している物理量であることを思えば、この半電池電位はその半電池をいかなる電位の下に持って行こうとも、系の平衡状態は変わることはあり得ず、従って、それは系の状態変数ではあり得ないということになる。

こうした半電池電位に対する視点は、この半電池電位が、いわば熱力学的系の重力場における位置エネルギーに相当し、当然ながら、それは熱力学論理においては系の平衡状態を規定しないが故に、系の外部エネルギーとして通常考慮不要のものである。すなわち通常の熱力学的系は重力的位置エネルギーの差は系の状態変化には関与しないからであり、あるいは重力的位置エネルギーと通常の熱力学的エネルギー間での互いのエネルギー変換は存在し得ない、とされているからである。従って、電氣的エネルギーが、以上のような外部エネルギーでありながら熱力学論理に取り込まれてきた理由は、要するに電氣的エネルギーは化学反応系を構成する化学種：金属内原子、イオンがその電氣的な位置エネルギー変化、あるいは運搬に関与するという事実によるのであり、このことはまた理論的には重力的位置エネルギーであっても、そのようなエネルギー運搬の、何らかの方策があれば可能ということになる。以上のことから、 $dU = T dS - P dV + E dq$  の関係、あるいは  $E dq$  を  $dG_{TP}$  とする（通常、これは体積仕事を除く”正味の仕事”として導入される）は論理的に正しくないことになる。換言すれば、この内部エネルギー変化の式には、電池反応に伴って必然的に生じる各化学種の変化、正に状態変数で表される変化が含まれていないのである。従って、論理的に正しい内部エネルギー変化の関係式は、各化学種のエネルギー変化： $\sum \mu_i dn_i$  を考慮して、 $dU = T dS - P dV + \sum \mu_i dn_i$  と表し、その上で、電氣的エネルギーとの関連を言わなくてはならない、ということになる。

以下、従来の電氣的エネルギーの熱力学的取り扱いの問題点を具体的に示し、現象的にはより簡単な熱電対現象から電氣的エネルギーの熱力学的取り込みを行い、その後これを基に電池現象等の熱力学的取り扱いを示す。更に外部エネルギーとしての電気エネルギーの取り扱いをその他のエネルギー種に関しての一般化を示す。

## 2. 従来の熱力学的取り扱い

従来の熱力学の電池の取り扱いについて、我々は序文中で、 $dU = T dS - P dV + E dq$  あるいは  $dG_{TP} = dU - T dS + P dV = E dq$  とされるとしたが、実はこのことは従来の熱力学論では  $dG_{TP} = E dq$  であることからの我々の推論であり、実際は単に”正味の仕事”の考察から、 $dG_{TP} = E dq$  成立を言い、その後  $dG_{TP} = \sum \mu_i dn_i$  に関してのケミカルポテンシアル、あるいは電気化学ポテンシアルの考察から、良く知られたネルンストの式の導出を行うのである。すなわち、従来の熱力学論理においては、内部エネルギーに関する  $dU = T d$

$S - P dV + E dq$  は考慮されていないことになる。なぜならば、このように  $dG_{TP} = \sum \mu_i d n_i$  の関係成立を言うのであれば、明らかにその内部エネルギー変化は  $dG_{TP} = dU + PdV - TdS$  故に、 $dU = TdS - PdV + \sum \mu_i d n_i$  とされなくてはならず、従って  $dU = TdS - PdV + E dq$  とはできないからである。それ故、従来の熱力学論理がネルンストの式成立の証明を行え得てきたこと理由は、誤った論理の下に熱力学的には正しい関係  $dG_{TP} = E dq = \sum \mu_i d n_i$  を用いたことにある。もし、ここで従来の熱力学論理を良しとする人々が、この点に関して  $dU = TdS - PdV + \sum \mu_i d n_i$ 、及び  $dU = TdS - PdV + E dq$  の同時成立を主張するとすれば、確かに求める関係  $dG_{TP} = E dq = \sum \mu_i d n_i$  は得られる。おそらくはこの論理こそ従来の熱力学の主張であろう、なぜならばこれ以外にいかなる論理もこの関係は導出できないからである。然るに、この主張はあるべき熱力学論理、すなわち系の変化は状態変数で記述されるという論理からすれば、 $E$ 、 $q$ 、 $\mu_i$ 、 $n_i$  の何れも状態変数であることを主張していることになり、従って、これら2項は同じ状態変化を表すことになる。しかし、事実は系＝半電池の電位を変えたところで系の化学組成は明らかに不変であり、系の電位は状態変数ではあり得ないのである。すなわち、内部エネルギー変化に関する二つの関係式の同時成立は熱力学論理上不可能である。更に電気量： $q$  についても、それは変化の過程において移動する物理量故に、明らかに状態量ではあり得ない。このことは熱量の性質に通じるものであり、この点からの熱力学における非状態量的エネルギーのエネルギー変換の特徴については、あらためて後述する。

### 3. 電気的エネルギーの熱力学的取り扱い

電気的エネルギーの以上のような特徴を踏まえて、その熱力学への導入をより簡単な現象、熱電対：熱起電力について述べる。

熱電対現象は現象的には極めて単純化でき、単に高温導体と低温導体を接合することにより、その間に電位差が生じ、それによって電流が流れ、互いに等温になれば、電流停止というものである。さて、この変化を熱力学的にみるとすれば、すなわち変化の前後における平衡状態に着目すれば、それは単に高温物体、低温物体が単に互いに等温になっただけである。従って、ここにおける二つの物体の熱力学的変化は、我々の主張しているところの可逆変化の式で表せる。今、事実即して、それぞれの物体の熱交換、体積変化を無視すれば、各内部エネルギー変化は次式で与えられる。

$$dU_1 = T_1 dS_1, \quad dU_2 = T_2 dS_2 \quad (1)$$

一方、実際の変化：不可逆過程は電荷の移動であるから、それぞれの系の電位を  $E_1$ 、 $E_2$  とし、移動電荷量については  $dq$  として次式、我々の言うところの不可逆式が成立する。但し、接点における熱の流れは事実即して無いものとする。

$$dU_1 = E_1 dq, \quad dU_2 = E_2 dq \quad (2)$$

従って、(1) (2) から、全エントロピー変化は

$$\begin{aligned} d S_T &= d S_1 + d S_2 \\ &= E_1 d q / T_1 + E_2 d q / T_2 \end{aligned}$$

エネルギー保存を考えれば  $E_1 d q + E_2 d q = 0$  故

$$\begin{aligned} d S_T &= E_1 d q (1/T_1 - 1/T_2) > 0 \quad (3) \\ (\because \text{if } T_1 > T_2, \quad E_1 d q < 0) \end{aligned}$$

$$d S_T = d Q_1 (1/T_1 - 1/T_2) \quad (4)$$

言うまでもなく (3) 式は、二つの物体が熱的エネルギー交換をした時の関係式 (4) において、その高温物体の交換する熱量を  $d Q_1$  とすれば、 $d Q_1 = E_1 d q_1$  としたものに同じである。すなわち、熱力学的に見れば、高温物体、低温物体間のエネルギー交換はそれが熱であれ、電気的エネルギーであれ、同じ型の変換式となる。そして、その違いは物体が導体であるかどうかにより、そして導体においても熱の交換は生じ得ながら、実質電気的なエネルギー交換が生じるということは、熱交換よりも、電子の移動による電気的エネルギー交換が容易であるという事実も、それが単に事実でありながらも興味を引く。そして二つの系は電気的、あるいは熱的相互作用の如何に関わらず、同一のエントロピー変化を来すことも明らかである。

#### 4. 電池反応

電池反応の不可逆式、可逆式を我々の主張するところの論理に従って書けば、以下のようになる。但し、各半電池 (1, 2) 反応は同じ反応形式 ( $M \leftrightarrow M^{z+} + Z e^-$ ) とし、定圧とすると

$$d U_1 = d Q_1 - P d V_1 + E_1 d q_1 \quad (\text{不可逆}) \quad (5)$$

$$\begin{aligned} &= T_1 d S_1 - P d V_1 + \sum \mu_{1i} d n_{1i} \\ & \quad (\text{可逆}) \quad (6) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \therefore d S_1 &= d Q_1 / T_1 \\ &+ (E_1 d q_1 - \sum \mu_{1i} d n_{1i}) / T_1 \quad (7) \end{aligned}$$

ここで、第二項は我々の主張してきたところの熱力学論理からすれば、いわゆるエントロピー生成項であり、通常は同種のエネルギー変化の可逆、不可逆過程のそれらの差から表されるものである。然るに、(7) 式はそうではない。そこで、こうした差で表せない場合、すなわち我々の論理では自発変化の場合がこれに相当する故、この立場から考察すれば、明らかに  $E_1 d q_1$  のエネルギー変化は自発変化における可逆変化を表す項ではない故に最大最小仕事の原理が適用できず、従って  $\sum \mu_{1i} d n_{1i}$  に関しては自発変化における関係  $(-\sum \mu_{1i} d n_{1i}) / T_1 > 0$  が成立しても、 $E_1 d q_1 / T_1 > 0$  は言えない。ここで熱力学第二法則そのものの立場に帰れば、可逆過程でのエントロピー変化は熱量のみで決まることから、可逆過程では (7) におけ

る第二項はゼロでなくてはならないことになる。従って、 $E_1 d q_1 = \sum \mu_{1i} d n_{1i}$ でなくてはならない。

さて、この関係は今まで主張してきた我々の熱力学論に新しい視点を与えるものであることに注意しなくてはならない。なぜならば、我々の熱力学における一般的な自発変化、例えば外界と熱、及び体積仕事に関して相互作用をし、その結果系内に状態変化、あるいは化学変化を生じた場合のエントロピー変化は、 $d w_P$ を不可逆過程の体積仕事として

$$d S = d Q / T + (d w_P + P d V) / T \\ + (- \sum \mu_{1i} d n_{1i}) / T$$

であるが、我々の論理では最大最小仕事の原理から、第二、第三項はそれぞれ正值とした。しかし、 $E_1 d q_1$ のような、系の状態変数に関係付けられないような物理量に対しては、第二法則と同等である最大最小仕事の原理は適用できないと考えなくてはならないことを示している。なぜならば、そのような物理量は状態変数では記述できない事実から、その可逆的变化は記述することは出来ず、従って不可逆過程における変化量との比較は不可能であるからである。

それ故、ここでは第二法則： $T d S \geq d Q$ を一般化して、エントロピー生成を言うべき必要が出てきたということになる。すなわち、ここには一つの仮定が導入されたのであり、換言すれば、可逆過程ではそのエントロピー変化は熱量のみで決まるという第二法則は熱以外の、いわば非状態量的エネルギーがその変化に関与していても成立するという、一般化したのである。

更に、この一般化によって、あるいは最大最小仕事の原理を適用できない項の存在を認めることによって、不可逆過程の、系の状態変数では表せないようなエネルギー種（ここにおいては $E_1 d q_1$ ）が、系の状態変数で表せるようなエネルギー種（ $\sum \mu_{1i} d n_{1i}$ ）との、エネルギー変換が可能であることを認めることになったのである。しかし、前述した最大最小仕事の原理からの $(- \sum \mu_{1i} d n_{1i}) / T_1 > 0$ は、後に第5、6節で言及するが、電池反応のように、それに同等な熱化学反応が存在する場合には、同一の状態変化故に明らかに成立しなくてはならない。

ところで以上の第二法則一般化についての最重要な問題は、言うまでもなく、なぜそれが成立するか、である。我々は以下のように解釈する、すなわち可逆変化における熱量を介してエントロピーという状態量の発見があり、その結果我々はある熱力学的系を、望むならば、このエントロピーを一つの状態変数として含む状態変数空間の一点として表すことができる。系がどのようなエネルギー交換をしようとも、その可逆的变化はこの状態変数空間の点の動きで示されるのである。すなわち、系の変化を完全に記述できるエントロピーという状態変数は熱のみで決まる、として必要、かつ十分なのである。

さて以上の考察からすれば、電池反応が化学平衡にあれば、すなわち他の半電池に接続されていない限り、この第二項ゼロであることを満足する $E_1$ が当該半電池の（化学）平衡電位となる。

$$\therefore E_1 d q_1 = \sum \mu_{1i} d n_{1i} \quad (8)$$

この関係は従来の熱力学が  $dG_{TP} = E dq = \sum \mu_i dn_i$  としてきたことを我々の論理で証明しているのである。従って、従来の熱力学で、“変化が自発的であれば”（我々の言うところの自発変化とは、その物理的意味が異なる故に”、、、”表示をした） $dG_{TP} = E dq = \sum \mu_i dn_i < 0$  の関係も明らかである。

さて、ここでM、あるいは $M^{z+}$ の変化量をそれぞれ  $dn_M$ 、 $dn_{Mz+}$  とすれば

$$dn_M + dn_{Mz+} = 0 \quad (9)$$

そして、今考えている半電池を正極とすれば、その反応は電子を取りこむ方向に変化する故に  $dn_{Mz+} < 0$  である。従って (9) より  $dn_M > 0$ 。このことはこの半電池の電気量変化  $dq_1 < 0$  を意味する。従って、その増減関係から

$$dq_1 = ZF dn_{Mz+} \quad F: \text{ファラデー定数} \quad (10)$$

従って、(8) は

$$\begin{aligned} E_1 dq_1 &= E_1 ZF dn_{Mz+} \\ &= \sum \mu_i dn_i \\ &= \mu_M dn_M + \mu_{Mz+} dn_{Mz+} \\ &= (-\mu_M + \mu_{Mz+}) dn_{Mz+} \\ \therefore E_1 ZF &= (-\mu_M + \mu_{Mz+}) \\ \therefore E_1 &= (\mu_{Mz+} - \mu_M) / ZF \quad (11) \end{aligned}$$

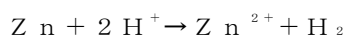
この後はケミカルポテンシャルを濃度、あるいは活量で表せば、いわゆる周知のネルンストの式である。

## 5. 不可逆電池—ボルタ電池

ボルタ電池においては、正負電極はその接する溶液と化学平衡を保てていないが故に、電気的エネルギーの移動と同時に化学変化も同時進行する。このことは先に見た熱電対の電気的エネルギー、熱エネルギーの関係を思えば理解されやすいであろう。通常熱化学反応は周囲から熱の供給を受けて初めて、その反応の活性化エネルギーを得、進行、平衡に至る。然るに、ボルタ電池反応は、特に亜鉛電極と硫酸との反応は、この活性化エネルギーが極めて小さいが為に常温で十分急速な変化を遂げるのである。一方、正極である銅板—硫酸間では反応しないという事実から、化学平衡は成立していると見てよい。この観点からすれば、両極が共に水素よりイオン化傾向の小さな電極から成るボルタ電池においては、上と同様の議論が成立することになる。

さて、水素よりイオン化傾向の大きい金属電極の場合の取り扱いはどうなるか、である。要はここでもまた熱力学論理の基礎に帰れば良いのである。すなわち、銅、亜鉛、硫酸から成るボルタ電池の場合、銅そのものは不変であり、従ってそれは不在に等しく、結果として生じた

変化は



である。一方この反応は硫酸中で亜鉛と直接的反応させた場合と全く同一のものでもある。すなわち、この反応における電氣的エネルギー変化は系の状態変数で表される化学反応のエネルギー変化に等しいことになる。従って、定圧下でみれば

$$\begin{aligned}dU &= dQ - P dV + E d q \\ &\quad \text{(電池反応、不可逆)} \\ &= dQ' - P dV \\ &\quad \text{(通常反応、不可逆)} \\ &= T dS - P dV + \sum \mu_i d n_i \\ &\quad \text{(可逆)}\end{aligned}$$

但し、ここにおける電氣的エネルギー： $E d q$  はボルタ電池の電位差、あるいは起電力、そして各電極間で移動する電氣量とする。従って、以下の関係が成立する

$$\begin{aligned}dQ' &= dU + P dV \\ &= T dS + \sum \mu_i d n_i \\ &= dQ + E d q \\ &= dH_P \quad (12)\end{aligned}$$

電池反応は微小電流の下に反応させれば、ジュール熱は発生しないことから  $dQ = 0$  とおける。従って

$$\begin{aligned}dH_P &= dQ + E d q = T dS + \sum \mu_i d n_i \\ dS &= (dQ + E d q - \sum \mu_i d n_i) / T = (E d q - \sum \mu_i d n_i) / T \quad (13)\end{aligned}$$

通常の熱化学反応では

$$\begin{aligned}dH_P &= dQ' = T dS + \sum \mu_i d n_i \\ dS &= (dQ' - \sum \mu_i d n_i) / T \quad (13')\end{aligned}$$

すなわち、エンタルピー変化は  $dQ = 0$  の近似の下では電氣的エネルギーに等しいと見てよい。また系のエントロピー変化は電池反応においては  $E d q < 0$ 、また通常の熱化学反応 (13') から最大最小仕事の原理を用いて  $(-\sum \mu_i d n_i) > 0$  故に、その正負は言えない。すなわちエントロピー減少もあり得る。また我々の熱力学論理における自発変化の観点からすれば、これら何れの変化も明らかな自発変化であるから、(13) (13') の各エントロピー生成項、そして可逆式から、 $dG_{TP} = \sum \mu_i d n_i < 0$  である。一方、電氣分解の反応においては、微小電流の取り扱いができないことを除けば、以上に述べたと類似の関係が成立し、また  $E d$

$q > 0$  であることから、そのエントロピー変化は、熱の流れによるエントロピー変化項を除けば、常に増大することになる。

さてここで、ある電池反応がエントロピー増大の反応であり、かつその完全な逆反応、すなわち電気分解反応があるとすると、逆反応である電気分解のエントロピー変化は減少しなくてはならないことになる。然るに、我々の熱力学論理においては、どのような不可逆変化においてもエントロピー生成項が存在し、しかも今の場合、以上の考察から熱の流れ以外のエントロピー変化は明らかに正值故、この電気分解反応がエントロピー増大を伴うとする電池反応の逆反応であることからすれば、その不可逆過程では系は外系に対して、その増加分を超えるエントロピー減少が存在しなくてはならず、このことは系が多量の熱を放出することを意味することになる。この変化の類推は気体の膨張、圧縮である。すなわち、膨張によるエントロピー増大はその圧縮により、元に戻る際には発熱を伴って膨張前の低エントロピー状態になるのである。すなわち、我々の論理からすれば、圧縮時のエントロピー変化は次式で表される。

$$dS = dQ/T + (PdV + dw)/T \quad (14)$$

第二項は最大最小仕事の原理から正、従って  $dS < 0$  であるためには、 $dQ < -(PdV + dw) < 0$  でなくてはならない。従って、 $(-PdV) < dw$ 。ここで  $PdV < 0$  ( $\because dV < 0$ ) 故に不可逆過程で系に加えられた仕事は発熱を伴って、体積変化による熱力学的位置エネルギーの増加を生じている。従って、今設定している電気分解の化学変化においても、同様に  $dS = (dQ + E dq - \sum \mu_i dn_i) < 0$  であるためには、同等する熱化学反応 (13') に適用される最大最小仕事の原理によって  $(-\sum \mu_i dn_i) > 0$ 、また  $E dq > 0$  故に、 $dQ < -(E dq - \sum \mu_i dn_i) < 0$  でなくてはならない。 $(-\sum \mu_i dn_i) > 0$ 、あるいは  $\sum \mu_i dn_i < 0$  は反応前の低エントロピー状態に戻ることに、すなわち熱力学的位置エネルギーの増加を意味している。具体的にこれを示せば、例えば簡単に 2 モル水素と 1 モル酸素が電池反応から 2 モル水になるとすれば、更にこの反応がエントロピー増大の変化とすれば、その逆反応である電気分解では

$$\sum \mu_i dn_i = \int_0^2 \mu_{H_2} dn_{H_2} + \int_0^1 \mu_{O_2} dn_{O_2} + \int_2^0 \mu_{H_2O} dn_{H_2O} < 0 \quad (15)$$

一方、反応進行度を考慮すれば

$$\begin{aligned} \sum \mu_i dn_i &= (2\mu_{H_2} + \mu_{O_2} - 2\mu_{H_2O}) d\xi < 0 \\ \therefore 2\mu_{H_2} + \mu_{O_2} &< 2\mu_{H_2O} \quad (16) \end{aligned}$$

すなわち、電気分解においてはケミカルポテンシャルのより小さな化学種の増加があり、それが加えられた電気的エネルギーを、気体の膨張圧縮変化と同様、発熱を伴って熱力学的位置エネルギーとして系に蓄えられることを意味する。

ところで、以上のエントロピー減少過程の考察は、先行する電池反応がエントロピー増大を伴うものであると仮定して為されたものであり、実際の電池反応は既に考察したように、そのエントロピー変化は必ずしもそうではないことを思えば、余り価値のあるものではない。しか

し、ここでは系に不可逆的なエネルギー注入があり、かつそれによって化学変化が生じるとすれば、気体の膨張圧縮過程に見られると同様な発熱を伴う熱力学的位置エネルギーの蓄積が可能であることを示しておくことは無意味ではあるまいと思ひ、記しておいたものである。

## 6. 外的力に依る位置エネルギー

系の外的力、例えば重力場における位置エネルギーは既に言及したように従来の熱力学論理では、それは内部エネルギーに対する外的なエネルギーとして捉えられ、熱力学論理内には含まれないものであった。然るに、電気的エネルギーの以上のような熱力学的取り扱いが可能であるとすれば、それはこの重力的位置エネルギーに対しても同様な取り扱いが為され得ることを論理的には、窺わせることとなる。しかしながら、言うまでもないことだが、従来外部エネルギーとして取り扱われてきた熱力学の歴史そのものから、明らかにこうしたエネルギーの関与した現象そのものが知られていないのである。著者のわずかな知識からすれば、宇宙空間における液体の球体化、合金の組成均一化（真偽のほどは実は知らない）、あるいは強力な地場内における化学変化（これについても先に同じ）等々位である。こうした現象に対する基本的な熱力学的視点は、要するに系の状態変数に関する、以上述べてきたような立場から、明らかにこうしたエネルギーの影響は系の組成に、従って  $\sum \mu_i d n_i$  に関して論じられるべきものである。すなわち、ケミカルポテンシアル如何の問題となるはずである。

## 7. 液滴の球体化

ここでわずかな我々の知識から、宇宙：スペースシャトル内の液滴の球体化について、考察してみると、表面張力は明らかに系の形態を決めるものである事実から状態変数である。従って、それは可逆式に取りこまれる。また外的な力（質量：M、加速度：a とする）に依る位置エネルギーはすでに述べたように、そうではない故、不可逆式に含まれるものとなる。そして、変化そのものは外的な力による位置エネルギー変化から液滴の球体化が生じるのであるから、この変化は我々のコントロール不可の事象であり、我々の主張するところの自発変化となる。今定圧下の変化をを想定すれば、 $dV = dV'$  故に

$$dU = dQ - P dV + M a d r \quad (\text{定圧不可逆}) \quad (17)$$

$$= T dS - P dV' + \gamma dA \quad (\text{定圧可逆}) \quad (18)$$

$$\therefore dS = dQ/T + M a d r / T + (-\gamma dA) / T \quad (19)$$

ここで、 $\gamma$ ：単位表面エネルギー、すなわち表面張力、 $dA$ ：面積変化である。

さて重力加速度と遠心力加速度が均衡したシャトル内では外的な力は作用していない（ $a = 0$ ）ので、系の外的力に依る位置エネルギーはゼロとなる。すなわち地上に対して、地上では  $a = g$ ：重力加速度故に、 $M g d r < 0$  のエネルギー変化が生じる。

さて、我々の従来の自発変化の定義に従って（19）式のエントロピー生成項を考察すれば

$$(-\gamma dA) / T > 0$$



$$\therefore \quad \gamma dA < 0 \quad (20)$$

すなわち、不可逆過程では表面エネルギーは減少し、液滴の球体化を説明する。

一見この結論は正しいように見えるが、しかし、これは事実を説明しない。なぜならば、以上の結論は外的力による位置エネルギー変化の如何に依らず成立するのであるから、仮にシャトルから地上への変化があったとしても、つまり位置エネルギーの増加があったとしても、表面エネルギーは減少することになるのである。

そこで、すでに第4節で考察した第二法則の一般化を考慮すれば、不可逆変化では

$$\begin{aligned} Ma dr - \gamma dA > 0 \\ \text{or} \\ Ma dr > \gamma dA \\ -Ma dr < -\gamma dA \end{aligned} \quad (21)$$

すなわち、外的力による位置エネルギーの減少は表面エネルギーの減少を来し、それはまた第二法則からより大きな減少でもある。この結論は明らかに系の球体化を説明する。また可逆変化においては、すでに考察した電池の場合同様、可逆過程におけるエントロピー変化は熱量のみに依るとすれば

$$Mg dr = \gamma dA \quad (22)$$

このことは変化が可逆的であれば、外的力による位置エネルギーは全て表面エネルギーへ変換されることを意味する。

ここで、表面エネルギーを初めて考察したギブスの立場を以上の我々の考察から言及しておこう。ギブスは表面エネルギーを自由エネルギーと見なし、またその表面変化を表層、内層のケミカルポテンシャルの差違に注目して、表面エネルギー、従って表面張力の熱力学的関係式を導出した。このギブスの視点を我々の熱力学で示せば以下のようなになる。

$$dU = dQ - PdV + Ma dr \quad (\text{定圧不可逆}) \quad (17)$$

$$= TdS - PdV' + \gamma dA + \sum \mu_i dn_i \quad (\text{定圧可逆}) \quad (23)$$

$$\therefore dS = dQ/T + Ma dr/T + (-\gamma dA)/T + (-\sum \mu_i dn_i)/T \quad (24)$$

ここで各ケミカルポテンシャルは系の表層、内層に関わるそれである。

さて、ギブスの考察は可逆過程における、従って平衡状態における表面張力とケミカルポテンシャルの関係故に可逆過程を考慮すれば、エントロピー生成ゼロから

$$Ma dr = \gamma dA + \sum \mu_i dn_i \quad (25)$$

また、彼の考察は外的な力に依る位置エネルギー変化は考慮されていない、すなわち系の定位置における平衡を考慮しているから、 $Ma dr = 0$ 、あるいは  $r = K$  (一定) で

$$- \gamma dA = \sum \mu_i dn_i \quad (26)$$

ここにおいて、系の変化の自発性から  $\sum \mu_i dn_i < 0$  は言えない。これは既に言及したことであるが、この変化においては、電池反応と異なって、同等する熱化学反応過程は存在しないからである。そして、(26) の関係はギブスが T、P 一定の下に成立するとした自由エネルギー = 表面エネルギーと粒子数に関するエネルギーとの関係式に等しい。我々の論理から (26) と自由エネルギーとの関連を見ると、(23) より

$$\begin{aligned} dU - T dS + P dV' &= \gamma dA + \sum \mu_i dn_i \\ &= dG_{TP} \end{aligned} \quad (27)$$

であるから、彼が平衡において ( $dG_{TP} = 0$ ) 表面エネルギーを自由エネルギーと考えたこと、また表面積は適当な考察から、系内粒子数変化に関係付けられることから、表面張力:  $\gamma$  とケミカルポテンシアル:  $\mu_i$  との関連付けができたことは、以上のように我々の論理から証明されるものである。すなわち、彼が表面エネルギーは自由エネルギーとして  $dG_{TP} = -\gamma dA = \sum \mu_i dn_i$  としたことはいわゆる”正味の仕事”概念による、ほとんど直感的な取り扱いに過ぎない。

更にこの球体化が生じることを、表面エネルギーのエントロピー変化寄与への視点からみて、どのような意味を持つかを考察すれば、それは(23)(24)から、内部エネルギー変化に対しては減少寄与、エントロピーに関しては増加寄与を意味していることになる。このことは球体が我々に印象付けるその形の特異性から、系の球体化はエントロピー減少方向への寄与をすと思われるのであるが、実はそうではないことを示すものである。このことを理解するには、液体は気体と異なって分子間引力の強い系であり、表面エネルギーという無視し得ないエネルギーを持つことに注目しなくてはならない。すなわち表面増加にはエネルギーが必要ということであるから、エネルギーが減少することは表面積が減少することであり、それはまた系の仕事能力の減少であるから、エントロピー増加を意味する。すなわち、球体こそエントロピーの大きい状態であるということになる。ここで、系に出入りする熱量を考察するとすれば、系を冷却して熱量を取り去れば、当然ながら系のエントロピーは減少する故、球体化しないことになる。

## 8. 光、音等の非状態量的エネルギー

ここではすでに述べたように、熱量、電氣的エネルギーと同じく状態量ではない光、あるいは音等のエネルギーが系の変化に如何に関与するかを見ていくことにする。基本的な関係式は以下のものになる。すなわち電氣的エネルギーのそれと同様な形である。

$$\begin{aligned} dU &= dQ - P dV + dE' && \text{(不可逆式)} \\ &= T dS - P dV + \sum \mu_i dn_i && \text{(可逆式)} \end{aligned}$$

ここで  $dE'$  は該当するエネルギーを表し、変化は簡単のため、定圧で行うとする。そうすると、電氣的エネルギーの取り扱い同様のエントロピー変化を表す式が得られる。

$$\begin{aligned} dS &= (dQ + dE' - \sum \mu_i dn_i) / T \\ &= (dH_p - \sum \mu_i dn_i) / T \quad (13'') \end{aligned}$$

同等する熱化学反応のエントロピー変化はすでに記したように

$$\begin{aligned} dS &= (dQ' - \sum \mu_i dn_i) / T \quad (13') \\ &= (dH_p - \sum \mu_i dn_i) / T \quad (13'') \end{aligned}$$

両者は言うまでもなく、同一の反応故に状態量であるエントロピー変化、あるいはエンタルピー変化は同一となっていることは明らか。但し、エントロピー変化に関してはその物理的内容は以上の如く異なるのである。

$$dQ - dQ' = (-dE') \quad (28)$$

従って、エネルギーを放出する反応では

$$\begin{aligned} dQ - dQ' &= (-dE') > 0 \\ \therefore \text{吸熱} \quad dQ &> dQ' \\ \text{発熱} \quad (-dQ) &< (-dQ') \quad (29) \end{aligned}$$

すなわち、系が吸熱反応であればエネルギー放出の反応では熱化学的反應に比べて、より多くの熱を吸収し、逆に発熱反応であれば、より少ない熱を放出していることになる。

一方、エネルギーを吸収する反応では

$$\begin{aligned} \text{吸熱} \quad dQ &< dQ' \\ \text{発熱} \quad (-dQ) &> (-dQ') \quad (30) \end{aligned}$$

となる。このことは例えば、電池反応、電気分解は共に概ね発熱反応であることから、エネルギーを放出する電池反応においてはより少ない熱を放出し、後者にあつてはエネルギーを吸収する故に、より多くの熱を放出していることになる。

以上の結論は同一の化学反応を考察しているが故に、初めと終わりの状態は同じであり、この間のエネルギー差に対して、これらの、状態量で表せないエネルギーが状態量で表せるエネルギーと同様の作用を持っていることを意味している、あるいは種々のエネルギー変換の変換条件を示していることになる。例えば、外界のエントロピー変化を考えれば、すでに言及した電気分解のように発熱的、かつエネルギー吸収反応であれば、外界へより多くの熱を放出するが為に、外界の、熱によるエントロピー増加はより大きく、また発熱的、かつエネルギー放出反応であれば、外界の、熱によるエントロピー増加は少ないことになる。しかし、このことは我々がこうした考察を進めるにはある変化の吸熱、あるいは発熱の如何について、予め知っておく必要があることになる。このことに関しては次節以下で更に議論を進める。

ここにおいて、一つ注意が必要である。それは以上の考察が光、音等の関与する変化が、同時に熱化学反応としても存在する変化であることを前提にしていることである。従って、もしそのような同等な熱化学反応が存在しないような場合には、既に述べた外的な力による位置エネルギー変化の取り扱いと同様、あるいは類似の考察が必要となるであろうということである。

更に、以上のような熱化学反応が存在しないことを極端化して、全く変化がないような場合を想定すれば、系に加えられた非状態的能量は、エネルギー保存則に従って、同じく非状態的能量として放出されなくてはならない。このような例としては、有機ELとして知られている有機蛍光体の電気エネルギーによる発光現象が挙げられる。有機蛍光体の変化はサイクルと考えられるから、 $h$ ：プランク定数とし、体積変化無視可能とすれば

$$\oint dU = dQ + E dq - h \nu dn = 0 \quad (\text{不可逆})$$

$$\therefore (-dQ) = E dq - h \nu dn$$

すなわち、エネルギー変換が完全であれば、熱の出入りはない。またサイクルが不可逆サイクルであれば、系のエントロピー変化は可逆式： $dU = T dS$ として

$$\oint dS = \oint dQ/T + \oint (E dq - h \nu dn) / T = 0$$

$$\therefore \oint dQ/T = - \oint (E dq - h \nu dn) / T < 0$$

(∵ エネルギー保存則)

従って、変換不完全分に相当した系内のエントロピー増加分は外界に熱として放出される。

このようなエネルギー変換は通常触媒の熱力学的現象とは異なることに注目すべきである。すなわち触媒においては、それが不可逆サイクル的に元に戻ることは同じであるが、外界に生じる変化は触媒不在時の変化と何ら変わるところはなく、従って外界には状態変化に伴う熱の増減があり、それはいわば状態エネルギーの熱エネルギー変換であり、有機ELのようなエネルギー変換を生じているわけではない。すなわち、有機ELにおいては電氣的エネルギー生成機構、及び光エネルギー吸収機構においては状態変化が考えられるが、しかし、系そのものが行うエネルギー変換は熱エネルギーへのそれではなく、従って外界の熱的エントロピー増加はないという、極めて理想的なエネルギー変換が為され得るものであるということである。ここでは非状態的能量の熱力学的取り扱いがこうしたエネルギー変換の面から見た場合、以上のようないわば理想的なそれを可能とする視点を与えることを指摘するに留める。

## 9. 吸熱、あるいは発熱変化の予測

ここに至って、ある系の変化において、その系が熱を吸収、あるいは発熱如何の判断は可能であるかどうかの、いかにも初歩的問題を考える必要が出て来た。例えば、液体が気体になる変化においては、事実として明らかに系に熱が加えられなくてはならない。然るに、このことが予測できるか、である。この現象を熱力学的に見れば、問題を単純化して定圧で考えれば

$$\begin{aligned}
dE &= dQ - PdV \\
&= TdS - PdV + \sum \mu_i dn_i \\
dS &= dQ/T - \sum \mu_i dn_i/T
\end{aligned}$$

第二項はエントロピー生成項から明らかに正。この正值であることは、気化、あるいは液化に関わらず常に成立しなくてはならない。然るに第一項の正負は不可逆過程の物理量故に、気化、液化の現象に依存して正、あるいは負値となる。従って、理論的に発熱、あるいは吸熱であることを知ろうとするならば、

$$dQ/T = dS + \sum \mu_i dn_i/T$$

吸熱  $dQ > 0$   $dS > -\sum \mu_i dn_i/T > 0$   
発熱  $dQ < 0$   $dS < -\sum \mu_i dn_i/T > 0$

である条件を満たすエントロピー変化を知っておくことが必要である。然るに、このエントロピー変化は論理の展開からして現象から求まるのであり、理論的に求めることは出来ない。このことは熱の出入りに直接的に関与している物理量である内部エネルギー、あるいはエンタルピー変化においても言えることである。しかし、これらの物理量はエントロピー変化と異なり、その測定は容易である。従って、これらの物理量の増減の知識（要は同じく現象の知識）から、我々は変化の吸熱、あるいは発熱を判断しているのである。すなわち、熱の出入りの予測は熱力学理論からは不可能である。従って、我々が外界の熱によるエントロピー増加を防ごうとするならば、例えばエンタルピー変化が負であるような電池反応を探す必要があるということである。実際的には大方の電池反応は発熱的である事実から、外界の、熱によるエントロピー増加は以上の理由から、より少ない。従って、全系のエントロピー増加は防げないとしても、それをいくらか抑えるという立場からすれば、電池は熱力学理論にかなったエネルギー変換装置となっている、とも言えるのである。

## 10. 熱力学的位置エネルギー蓄積からみたケミカルポテンシャルの価値

反応熱の考察と共に、このケミカルポテンシャルについても考察の必要がある。なぜならば、例えば水の生成と分解という互いに逆反応にある反応を考える時、何れの不可逆的反応においても  $\sum \mu_i dn_i < 0$ （理論的な反応方向指定）であり、これに反応進行度（現象の知識）を考慮することに依って、はじめて反応前物質、反応後物質間のケミカルポテンシャルの大小関係が決まることを思えば、ここには反応方向の実的な知識は決して理論からは導出されていないからである。すなわち、ここには反応の発熱、吸熱と同様な、正に現象論としての熱力学論理の避けられない事実への依存があるのである。従って、既に考察した水の電気分解においても、それが熱力学的位置エネルギーの蓄積を意味するという知識は電気分解に先行する反応が発熱的であり、エンタルピー、あるいは定積条件下では内部エネルギーを失う反応であるということ、そして反応がその反応の逆反応方向に進行するという事実が既知であってはじめて、言えることになるのである。ケミカルポテンシャルのこのような性質を理解するには、以上の熱力学という現象論的科学としての特性から十分理解できることであるが、ここでは更に、こ

の概念理解を深めておこう。言うまでもなくこの概念は理想気体の熱力学的取り扱いから出てきたものであり、そのもっとも簡単な表式は次のものである。

$$\mu_i = \mu_{i0} + RT \ln C_i$$

すなわち、ケミカルポテンシアルは温度：T、濃度： $C_i$ の関数であり、従ってその物質的特性、あるいは化学種の差違を表す量は $\mu_{i0}$ であることになる。しかし、この量は $T=0$ ，あるいは $C_i=1$ である時のエネルギーであり、実質的には $T>0$ 故に後者によるそれであり、かつT、 $C_i$ の関数ではない。従って、当該物質が反応によって増加、あるいは減少しようとも、それは不変である。すなわちケミカルポテンシアルの大小関係は定温においては、その当該物質の濃度のみに依存して変化することになる。そしてこの濃度変化は反応進行度という事実即ち概念知識によって決められる。すなわち、こうした事実依存したケミカルポテンシアルの性質が、以上述べた熱力学の現象論的特性なのである。敢えてここに熱力学的普遍性を求めるのであれば、反応方向が反応進行度という事実によって定まるとしても、常に言えることは、変化は依り少なく存在するものを増加させる方向に生じることである。一見、一つの結論に見えるこのことも実は、変化そのものが、正にそういうものであることを思えば、あらためて熱力学という科学が極めて現象論的であることを思い知らされるのである。

## 1.1. 科学としての熱力学第二法則

以上の、反応熱、反応進行度の考察から、熱力学第二法則の科学性、あるいは科学的現象予想性について、あらためて検討しておく必要が出てきたように思える。すなわち、以上のように例えば、ある反応が発熱、あるいは吸熱反応であるかどうかの判断さえ出来ない熱力学第二法則にどれほどの科学的価値があるか、ということである。

さて、熱力学、あるいは第二法則はカルノーのサイクル考察に始まる。彼にあつては、サイクル考察は熱の仕事変換における最大熱効率の条件を求めるものであった。然るに、その科学的価値はサイクル創案にあり、この系が元に戻ることに於いて、系の任意変化が可能である条件を求めたことにある。すなわち系が非断熱過程の一つでも取りこむのであれば、この過程が任意の変化を可能とするもの故に、それは可能であり、この事実によってエントロピーという物理量が発見された。このことは系の状態、あるいは状態変化をこのエントロピーという状態変数をそれまで知られていた状態変数に加えることによって、完全に記述出来ることを意味している。更に変化の可逆不可逆性の考察から、最大最小仕事の原理が変化の記述という視点から見いだされ、孤立系のエントロピー増大、あるいは一般不可逆過程では常にエントロピー生成項が存在することが導出された。そして、このエントロピー生成項の存在を化学反応に適用したところに、以上のような熱力学の特性が明らかになったのである。然るに、我々は既に電池反応に関して”仮にそれが発熱反応であるとすれば、それは外界の熱によるエントロピー増加を抑える”ことを予測した。すなわち、ここには事実に基づく知識の上に熱力学第二法則によって、一つの科学的予測をしているのである。従って、以上述べてきたような、一見余りにも現象論的に見える熱力学第二法則は、一方で正にこうした様々な事実、現象そのものを熱力学論理に關係付け、そして新たな事象を予測することでもあるのである。明らかに、ここには論理展開

のためには最小限の事実に知識を要して初めて、予測可能性を持つという科学の特性がみられる。あるいは必要最小限の事実に知識は予測されるものではないのである。この視点から力学をみれば、力学は正に観念論（数学的孤立系論）、あるいは現象に無縁な論理とも言える。第一法則で不変の世界を設定し、第二のそれで世界を動かす。そして第三で、元の不変世界に戻るのである。ここには事実の関与はない。単に一つの孤立した論理的世界を構築しただけである。力学の事実世界との接触は万有引力の法則を以て為される。然るに、この法則は質点の中心間距離がゼロに近いところでは事実を説明しない故に、力学に依る現象説明は近似的なものであることになる。あるいは一般的力の導入においても、作用する事実としての力の表式は万有引力同様、事実から得られ、そして力学論理に関係付けられることを思えば、ここにおいて熱力学同様の事実の知識が必要なのであり、力学が科学として存在することを保証するのである。

## 12. 終わりに

本稿において、従来電位は内部エネルギーに対する外的なエネルギーであると考えてきた著者にとって、一応納得ゆく論理的処理が出来たと考える。すなわち我々が提唱してきた不可逆過程式の導入、それはまた可逆、不可逆概念の我々の主張によるものであるが、これを考慮すれば、論理的には何の疑問も生じることなく（正しくは我々の熱力学において第二法則そのものであった最大最小仕事の原理を超えて、従来熱力学における第二法則：可逆過程では熱量変化のみでエントロピー変化が決まることを一般化した）、従来内部エネルギーとして考慮されて来なかったエネルギー種も、内部エネルギー変化に関与するエネルギーとして取り扱えることが出来るのである。

更に、本稿では余り考察しなかったが、有機ELにおけるようなエネルギー変換は系の不可逆サイクルを基に非状態的エネルギーの相互変換を可能にしていることは興味深い。この世界の余りに多くのサイクル存在は著者にとっての疑問の一つであるが、存外このようなエネルギー変換が可能であることこそ、そのサイクル存在の意義かもしれない。すなわち、ここには不可逆サイクルをすることに依る恒常的存在が可能であると同時に、系の熱力学的状態変化を伴うサイクル：熱機関とは大きく異なるエネルギー変換効率を有するからである。サイクル存在に関するこうした興味は著者の今後の課題である。

### \*\*\* イオン化傾向

例えば、塩酸に亜鉛が溶解、水素発生するをイオン化傾向で教えるが、これは電子の授受；電流：酸化還元反応である限り、電位差を以て、説明すべきである。この反応は確かにダニエル電池形式を取ってはいないが、しかし、明らかにこの反応は  $2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2$ 、 $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$  から決まってくる二つの半電池電位差が反応原因である。但し、これらの半電池電位はいわゆるダニエルタイプのそれではあり得ない、溶液組成が異なるからである。

フェルミのクラウジウス不等式導出論理についての考察

普遍的第二法則とは何か

笠井健吉\*

Consideration of Fermi's Logic  
in The Derivation of Clausius's Inequality  
What is The Universal Second Law?

Takeyoshi KASAI

Synopsis

In our previous paper in this journal, Vol. 27 sec. 9, we misinterpreted Fermi's logic regarding the derivation of Clausius's inequality. This was caused by our previous interpretation that if we followed Fermi's logic, the inequality could be derived by using only reversible process, although irreversible current of heat is used. Consequently, we thought that the resulting inequality would not contain the irreversibility of a process of change. In this paper, we will show that his logic surely contains not only the irreversibility of heat current, but also the irreversibility in a process of change. But it appears to the present author that the irreversibility in a process of change has not been explained with his logic on a sound physical basis. Furthermore, we will show that the derivation of the relation  $TdS > dQ$ , which is generally understood as an expression of the second law of thermodynamics, would not be possible when Clausius's inequality is explained in terms of his logic. The derivation would also be impossible without the principle of Max. and Min. work, the expression of the irreversibility in a process of change that we have asserted. This conclusion means that the irreversibility of heat current is not the principal one of thermodynamics. In fact, we know the existence of some adiabatic, thermodynamic phenomena. Therefore, the principal, or universal irreversibility should exist in a process of change that contains the irreversibility of heat current as "entropy" or "existence of heat". That is, the concept of entropy is derived logically from "existence of heat" in the first law of thermodynamics, i.e., energy-conservation law, and not from the irreversible current of heat. Finally, we will derive the irreversible current of heat from a high temperature object to a low one by using the irreversibility in a process of change.

1. 序



先ず初めに、本誌第27巻において、我々はフェルミのクラウジウス不等式導出論理の解釈を誤ったこと、そして発表責任を任せていただいておりますが、この失態について本誌編集委員会、その他関係者に対して陳謝する。

さて、本稿では前報の誤りを正すと共に、その結果明らかとなった従来の熱力学論理における熱の流れという不可逆性は、果たしてそれを以て第二法則とすることが正当であるかどうかについて考察する。そして、その結論として、熱の流れという不可逆性から導出される、いわゆる第二法則の表式としてのクラウジウス不等式からは  $T d S > d Q$ 、すなわち第二法則そのものを直接的に表す最重要な、この関係式は決して導出できないこと、そしてこれまで我々が主張してきた変化の過程における可逆不可逆性：最大最小仕事の原理こそ、真の第二法則であるということを、これより熱の流れという従来の熱力学論理における根本的不可逆性原理を導出することによって示すことにする。

## 2. フェルミの導出論理

フェルミに従えば<sup>1)</sup>、クラウジウス不等式の導出はいくつかの熱源間： $T_i$ で不可逆サイクルを含む一般的なサイクルを運転し、然る後各熱源に生じた熱量変化： $Q_i$ を、別に用意した一つの熱源：定熱源： $T_0$ とカルノーサイクルを用いて元に戻し、これら複合サイクルにケルビンの原理を適用して為される。ここで各熱源を元に戻すカルノーサイクルの作業物質：系が、各熱源を元に戻す際に定熱源と授受する熱量を  $Q_{0i}$  とすると、その導出は以下のように示される。

全サイクル、すなわち複合サイクルについて見れば、各熱源は全て元に戻り、定熱源のみに熱量変化があり、従って系に出入りする熱量は  $\oint d Q_{0i}$  であるから、そのエネルギー収支は  $\oint d E = \oint d Q_{0i} + \oint d w = 0$  であり、ケルビンの原理から

$$\oint d Q_{0i} = - \oint d w \leq 0 \quad (1)$$

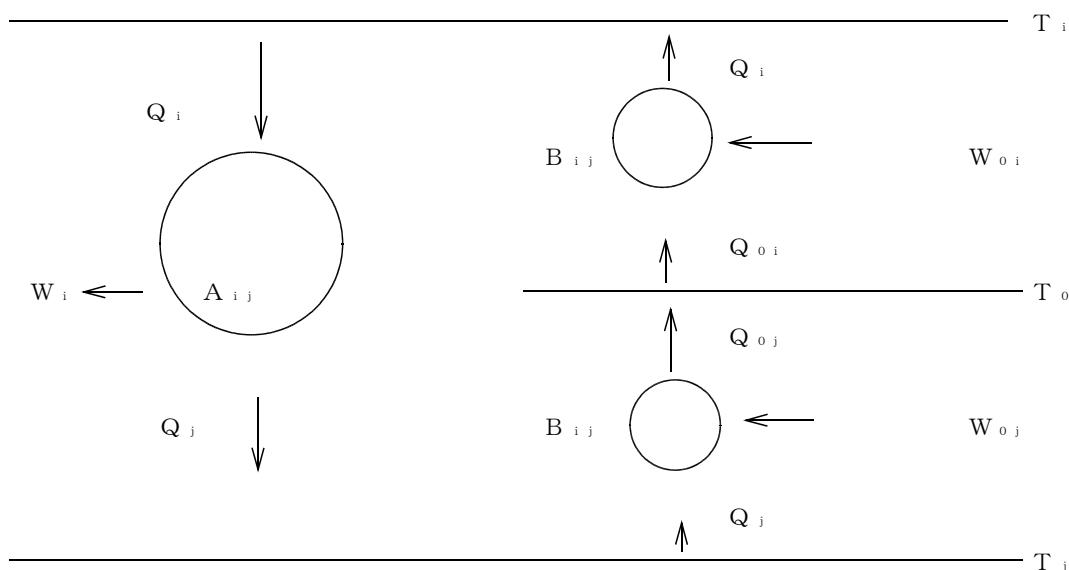
ここで、カルノーサイクルの関係から

$$\Sigma Q_{0i} = \Sigma Q_i \cdot T_0 / T_i \quad (2)$$

従って

$$\Sigma Q_i / T_i = \oint d Q_i / T_i \leq 0 \quad (3)$$

クラウジウス不等式は以上のようにして求められ、不等号は不可逆サイクルが運転された時、等号は可逆サイクルの時に成立するとされる。



### 3. フェルミ論理の詳細

フェルミの考察の詳細を見よう。A<sub>ij</sub>サイクル群（一般サイクル）の運転と同時にB<sub>ij</sub>サイクル群（カルノーサイクル）を運転して、各熱源に生じた熱量変化を元に戻すサイクルは、詰まるところ、上図のように二つの熱源に生じた熱量変化を一つの定熱源と二つのカルノーサイクルで元に戻すことである。ここで全作業物質：系のサイクルのエネルギー収支：E<sub>ij</sub>、i ≠ jをみれば以下のように表される。

$$\begin{aligned}
 E_{ij} &= Q_i - W_i - Q_j + Q_j + W_{oj} - Q_{oj} + Q_{oi} + W_{oi} - Q_i \\
 &= (Q_i - Q_j) + (Q_j - Q_i) \\
 &\quad + (-Q_{oj} + Q_{oi}) + (-W_i) + (W_{oj} + W_{oi}) \quad (a) \\
 &= 0
 \end{aligned}$$

第一項は一般サイクル系の二つの熱源における熱量変化、第二項は定熱源からの各熱源の熱量変化を元に戻すに要する熱量、従って第一、第二項は互いに消去される。第三項は定熱源に出入りした熱量、第四項は一般サイクルのする仕事、第五項はカルノーサイクルのする仕事である。この関係は一般サイクルの可逆不可逆に無関係に成立する。

以上の考察を一般化、すなわち以上の複合サイクルの集合体について見れば、全系のエネルギー収支： $\oint dE$ として

$$\begin{aligned}
 \Sigma \Sigma \oint dE_{ij} &= \oint dE \\
 &= \oint dQ_i + \oint dQ_i \\
 &\quad + \oint dQ_{oi} + \oint dW_i + \oint dW_{oi} \quad (b) \\
 &= 0
 \end{aligned}$$

ここで、(a) (b)の各項は互に対応するものであること、また第一項、第二項が互いに

消去されることを考慮すれば

$$\begin{aligned} \oint dE &= \oint dQ_{oi} + \oint dw_i + \oint dw_{oi} \\ &= \oint dQ_{oi} + \oint dw \\ (\because \oint dw &= \oint dw_i + \oint dw_{oi}) && (c) \\ &= 0 \end{aligned}$$

この関係式がフェルミによって考察されたものである。すなわち、熱量変化は定熱源のみにあり、そして全複合サイクルの仕事には一般サイクルの仕事が含まれていることを考えてケルビンの原理を適用し、(1)が導かれている。

$$\begin{aligned} \oint dQ_{oi} &= - \oint dw \\ &= - (\oint dw_i + \oint dw_{oi}) \leq 0 \end{aligned}$$

定熱源の受け取る熱量は

$$\oint (-dQ_{oi}) \geq 0$$

$$\therefore - \oint dw_i \leq \oint dw_{oi}$$

$$\text{or } \oint dw_i \geq - \oint dw_{oi}$$

and

$$\therefore \oint (-dQ_{oi}) / T_0 = \oint dw / T_0 \geq 0 \quad (c')$$

即ち、一般サイクルのした仕事はカルノーサイクルが外界から受けた仕事より小さい、あるいは一般サイクルが受けた仕事はカルノーサイクルがした仕事より大きい。何れにおいても定熱源で運転された複合サイクルのする仕事は結局外界から仕事を受けることであり、仕事を外界にすることが出来ない。そして定熱源は何れの場合にも熱量は増加し、仕事が熱に変わる。このことは孤立系のエントロピー増加は仕事が熱に変わることを意味する（エントロピー概念はカルノーサイクルより既知とする）。

また、サイクルそのものに注意すれば、サイクルの可逆不可逆に依らず、各サイクルの系は全て元に戻ることから

$$\oint dE = \oint dQ_i + \oint dw_i \quad \text{for 一般サイクル} \quad (d)$$

$$= \oint dQ_{i'} + \oint dQ_{oi} + \oint dw_{oi} \quad \text{for カルノーサイクル} \quad (e)$$

$$= \oint dw_i + \oint dQ_{oi} + \oint dw_{oi}$$

$$(\because (c))$$

$$= 0$$

$$\therefore \oint dQ_{i'} = \oint dw_i = - \oint dQ_i \quad (f)$$

今、各  $dQ_{i'} \neq 0$ 、かつ  $\oint dQ_{i'} = 0$  とすれば (f) より  $\oint dw_i = 0$ 。これは一般サイクルが運転されないことを意味し、各熱源の熱量変化を戻すに要した熱量の総和がゼロであること、

すなわち単に各熱源間に熱が流れ： $\oint dQ_i = 0$ 、それによって生じた各熱源の熱量変化をカルノーサイクルを運転して元に戻したことを意味する（このことの詳細は本誌27巻に示されている。即ち、この件に関する記述には誤りはない）。この時、全系のエネルギー収支は

$$\oint dE = \oint dQ_{oi} + \oint dW_{oi} \quad (g) \quad = 0$$

ケルビンの原理から

$$\oint dQ_{oi} = -\oint dW_{oi} \leq 0$$

定熱源の受け取る熱量は

$$\oint (-dQ_{oi}) \geq 0$$

$$\therefore \oint (-dQ_{oi}) / T_o = \oint dW_{oi} / T_o \geq 0$$

複合サイクル（実質カルノーサイクルのみ）のした仕事は負であり、外界より仕事を受けている。

そして、(c) (or (c')) (g) 何れの場合にも、カルノーサイクルの熱源間に成立する  $dQ_i / T_i = dQ_{oi} / T_o$  を用いれば（ここにおいて重要な注意が必要である。すなわち各熱源の熱量変化を表す  $dQ_i$  は一般サイクルの可逆、不可逆運転に依って、可逆的、あるいは不可逆的な熱量変化を意味する、ということ、そして熱源温度  $T_i$  は各熱源の熱量変化を元にもどす為に運転されるカルノーサイクルは可逆故に、一般サイクルの可逆不可逆運転に依らず、常に各熱源の温度であると共にかつ系の温度である、ということである）、求めるクラウジウス不等式が得られる。そして、その不等号関係は (c) においては一般サイクルが不可逆運転され、(g) においては一般サイクルは運転されておらず、単に各熱源間に熱が流れたことを意味する。また等号関係は (c) では一般サイクルが可逆であること、(g) では熱は流れておらず（各  $dQ_i = 0$ ）、つまり熱源の熱量変化は生じておらず、従ってカルノーサイクルも運転されないことを意味する。この関係は以下のように(2)を変形しても理解される。

$$\begin{aligned} \Sigma (-Q_{oi}) / T_o &= \Sigma (-Q_i / T_i) \\ &= \oint dW / T_o \geq 0 \quad (2') \end{aligned}$$

ここで、 $Q_i$  を系が受け取った熱量とせず、逆に各熱源が元に戻るに際して定熱源から受け取った熱とすれば、 $Q_{oi}$  は定熱源が各熱源に与えた熱量であり、従って  $(-Q_{oi})$  は定熱源が受け入れた熱量となる。また  $(-Q_i)$  は各熱源に既に生じていた熱量変化を意味する。従って、 $\Sigma (-Q_i / T_i)$  は一般サイクルの運転によって生じていた各熱源のエントロピー変化（エントロピー概念は既知とする）を意味する。そして、これは各熱源を元に戻すに要した定熱源の熱量変化によって生じる定熱源のエントロピー変化  $\Sigma (-Q_{oi}) / T_o$  に等しいことであり、それはまた外界から加えられた仕事定熱源のエントロピー変化に変わること、すなわち仕事全体が熱に変わることの意味する。そして、この各熱源における熱量変化という視点からは、もし一般サイクルが運転されれば、その可逆不可逆には関わらず、熱の一部が仕事に転換される故  $\Sigma (-Q_i) \neq 0$  であるが（可逆：等号、不可逆：不等号関係成立）、しかし一般サイクルが運転されず、各熱源間に単なる熱の流れがあった場合には熱量の保存性から  $\Sigma (-Q_i) = 0$  が言え（不等号関係成立）、かつ各  $Q_i = 0$  が成立する場合、すなわち各熱源に熱の流れが無い場合

には、カルノーサイクルは運転されない（等号関係成立）。そして（c）（g）何れにおいても、 $\oint dQ_i$ はカルノーサイクルが各熱源と可逆的に交換する熱量故に、クラウジウス不等式の温度は、従来の熱力学では不可逆の場合は各熱源の温度としているが、明らかに一般サイクルの可逆不可逆運転に依らず、それは系の温度に等しいことがわかる。これはフェルミとは異なる見解である。

更に、今回あらためてフェルミの論理を検討し直すことによって、以下の論理も我々の論理と異なることが分かった。すなわち、彼は（3）の導出後、“サイクルが可逆ならば、そのサイクルを逆向きに行うことができ、その際  $dQ_i$  は全部符号を変える”として

$$\oint (-dQ_i / T_i) \leq 0 \quad (3')$$

そして、“サイクルが可逆ならば、この（3'）と（3）が共に満たされねばならないが、これは等号が成り立つ場合のみ可能である”として、可逆サイクルを意味する等式を導く。さて、我々は第5節において、本不等式の不可逆過程における積分経路の逆転について論じるが、ここに論じられているフェルミの積分経路の逆転は肯定できないのである。なぜならば、可逆過程は確かに、“ $dQ_i$ は全部符号を変える”が、しかし、不可逆過程ではそれは不可能であるからである。言うまでもなく、不可逆過程では系に出入りする熱量は制御され得ない故、不可逆サイクルを不可逆的に逆行させる場合には、先行する不可逆サイクルとは異なった熱量が出入りすることになり、従って正しくは、そのサイクルは先行する不可逆サイクルとは変化の過程に関して、全く新しいサイクルであり、それは“逆行サイクル”と言うことさえも出来ないのである。すなわち、先行する不可逆サイクルの熱量に関して“ $dQ_i$ は全部符号を変える”ことはできない。そこで、以上の事実を踏まえながら、敢えて不可逆逆行サイクルと言う言葉を用いれば、そこに出入りする熱量を  $dQ_i' \neq dQ_i$  として

$$\oint dQ_i' / T_i \leq 0 \quad (3'')$$

としなくてはならないのである。そして、（3'）不等号の意味することは、不可逆サイクルと言えどもエネルギー保存則は成立しなくてはならない故、先行した不可逆サイクルにおける熱源に関するクラウジウス不等式（熱源はサイクルしない故、周回積分は系に関するものである）なのであり、正しくは不等号の向きが逆でなくてはならないのである。この不可逆サイクルにおける熱源のエントロピー増加についての詳細な考察は本誌25号に既に終えている<sup>2)</sup>。

#### 4. 熱の流れという不可逆性

我々が先の報告<sup>3)</sup>でフェルミの導出論理に異議申し立てを行った理由は、彼がクラウジウス不等式導出の為にケルビンの原理、即ち熱の流れという不可逆性しか用いていないこと、従ってクラウジウス不等式はサイクル：変化の過程の不可逆性、例えば摩擦等を説明することは決してあり得ない、と考えたことにある。即ち、論理の流れとして、我々は決して熱の流れ以外の不可逆性はクラウジウス不等式には含まれない、と考えざるを得なかったのである。この為に我々は結論を急ぐ余り、誤った論理展開をし、しかもその上でフェルミの論理の否定に至っ

たわけである。

フェルミに対する陳謝の下に、あらためて彼の論理を考察した結果が以上のことである。即ち、(c)に関する考察はフェルミが既に明らかにしていたことであり、(g)に関する考察は我々が主張するところのものである。しかし、(g)は当然ながら(c)の論理的範疇に入るものである。なぜならば(g)からのクラウジウス不等式の等号関係は各熱源には熱の流れが無い為に、カルノーサイクルが運転されないことであるから、既に考察の前提に含まれない故である。すなわち決してフェルミは誤ってはいない。しかし、敢えて我々が(g)の関係を考察した理由は、我々の主張、ケルビンの原理から不可逆性を言う限り、決してクラウジウス不等式は熱の流れ以外の不可逆性を意味することは出来ないこと、を示す為であり、そして

(g)からクラウジウス不等式の等号関係は熱が流れていない、即ちカルノーサイクルが運転されないことをも意味すると指摘することは、この(g)からの不等号関係は正に熱の流れという不可逆性を意味すると同時に、またその不可逆性の物理学的意味を明らかにしたことになるからである。詰まるところ、フェルミの導出論理からのクラウジウス不等式は、後述の熱効率からのそれと同じく、確かにそれは不可逆サイクルを考慮に入れてはいるが、そのサイクルの不可逆性の本質、なぜ不可逆であるか、の物理学的意味は決して示し得ない。すなわち、ここで示され得る確かな不可逆性とは正に熱の流れそのものだけであるということである。

また、熱効率から導出されるクラウジウス不等式は、フェルミのように定熱源を必要とせず、不可逆サイクル、および逆カルノーサイクルを共通の高、低熱源間で働かせ、その熱の流れ、及び仕事に対してケルビンの原理を適用して得られる結果を無数の熱源間に拡張することによって導出される。すなわち、ここにおけるクラウジウス不等式導出も、ケルビンの原理：熱の流れという不可逆性のみを論拠としている故に、フェルミの場合同様、不可逆サイクルはその論理展開内に含まれこそするが、その不可逆性の具体的説明は為され得ない。

## 5. $T d S > d Q$ 導出の不可能性

こうして従来の熱力学はクラウジウス不等式の意味する不可逆性は熱の流れのみ明らか、そして変化の過程における不可逆性の物理学的意味は不明なまま、いわゆる第二法則の関係式： $T d S > d Q$ を周知の導出論理によって得るのである。しかし、この周知の導出論理において、もし不可逆過程の積分経路を逆転させれば、(3'')を考慮した上で

$$\oint d Q / T = \int_{A \rightarrow B}^{irrev} d Q / T + \int_{B \rightarrow A}^{rev} d Q / T < 0$$
$$\therefore \int_{B \rightarrow A}^{irrev} d Q' / T > \int_{B \rightarrow A}^{rev} d Q / T$$
$$= \int_{B \rightarrow A}^{rev} d S$$
$$\therefore d Q' / T > d S \quad \text{or} \quad T d S < d Q'$$

それ故、従来の熱力学論理では不可逆過程の逆行は不可能とされている。しかし、第二法則より系、及び熱源の全系の逆行は確かに不可能であるが、熱源が巨大熱容量であることを思えば、その逆行は不要であり、系のみ逆行、従って不可逆過程のそれは物理学的に可能である。すなわち、クラウジウス不等式からの $T d S > d Q$ 導出論理には数学的不合理が存在する。数学的不合理と言う理由は、すでに立式された数学的關係： $\oint d Q / T < 0$ 、のその数学的展開：

積分経路の逆転が許されないことである。

さて、この  $T d S > d Q$  導出論理における数学的不合理は如何に説明できるのであろうか。我々が数学的不合理を主張する論理的根拠は、最大最小仕事の原理よりの  $T d S > d Q$  であり、系、熱源の全系：孤立系は明らかに逆行できないが、系については可能であることにある。これに対して、従来の熱力学がクラウジウス不等式より  $T d S > d Q$  を導出する論理、すなわち不可逆過程の積分経路の逆転はできないというそれは明らかに全系が逆行不可能であること故、あるいはもっと単純に逆行不可能という論理そのものが、すでに  $T d S > d Q$  (全系：  $d Q = 0, d S > 0$ ) が既知であることを意味する。要するに未だ証明されていない論理： $T d S > d Q$  を用いて、その論理を導出するというに、従来の熱力学論理の決定的誤りが存在するのである。

## 6. クラウジウス不等式の導出

我々の論理<sup>4)</sup>によるクラウジウス不等式導出については、系はサイクル故にそのエントロピー変化はゼロであることを考慮して

$$\oint dS = \oint dQ/T + \oint (dw + PdV)/T = 0$$

$$\therefore \oint dQ/T = - \oint (dw + PdV)/T < 0 \quad (4)$$

すでに論じた熱の流れという不可逆性は確かにクラウジウス不等式を成立させていたが、それはサイクル過程の可逆不可逆性には言及出来ないものであった。しかし、ここにおいてはこのサイクル過程の可逆不可逆性そのものから、クラウジウス不等式が導出されることが示されている。しかも、従来の熱力学では決して説明し得なかったクラウジウス不等式の物理学的意味、すなわち、なぜクラウジウス不等式が系について負の不等号になるかの物理学的意味が明らかであることは注目すべきことである。即ち、サイクルする系内に生じた摩擦的エントロピー生成は、そのサイクル終了において、系の状態量：エントロピーが元の値に戻るために熱として放出されることを示している、ということである。そして、このクラウジウス不等式の導出論理は不可逆サイクルが熱に関与する限り、熱の流れという不可逆性は当然含まれていることを示しており、かつ熱力学論理展開の大前提として当然成立していることを意味し、それはまた熱の存在：認識を意味しているということである。

更に、第二法則関係式： $T d S > d Q$  を導出するとすれば、(4) を不可逆・可逆過程に分割積分して

$$\begin{aligned} \oint dQ/T &= - \oint (dw + PdV)/T \\ &= \int_{A \rightarrow B}^{irrev} ( -PdV - dw ) / T \\ &\quad + \int_{B \rightarrow A}^{rev} ( -PdV - dw ) / T \\ &= \int_{A \rightarrow B}^{irrev} ( dQ - TdS ) / T < 0 \\ \therefore \text{可逆過程} : ( -PdV ) &= dw \text{ 故第二項ゼロ} \\ dE = dQ + dw &= TdS + ( -PdV ) \text{ より} \\ ( -PdV ) - dw &= dQ - TdS < 0 \end{aligned}$$

( $\because (-P dV) \leq dW$  : 最大最小仕事の原理)

$\therefore T dS > dQ$

先に言及した従来の熱力学の  $T dS > dQ$  導出論理と比較されたい。我々の熱力学論理にあつては、すでに  $T dS > dQ$  の関係は最大最小仕事の原理から導出済み故、このような論理展開は不要である。それ故、我々がここにおいて強調すべきことは、数学論理として変化の経路の可逆不可逆無関係に、クラウジウス不等式の積分経路は逆行でき得るべき、という論理の完結性提示なのである。すなわち、フェルミの論理、熱効率からのそれは、すでに示したように数学的不合理が存在していたが、ここにはそうした論理的矛盾はないのである。

更に我々の熱力学論理によれば、即ち可逆不可逆過程の数式化可能性に従えば、以下の展開も可能である。

$$\oint dE = \int_{A \rightarrow B} (dQ + dW) + \int_{B \rightarrow A} (T dS + X dx) = 0$$
$$\int_{A \rightarrow B} (dQ - T dS) = \int_{A \rightarrow B} (X dx - dW)$$

$\therefore T dS > dQ \quad (\because X dx \leq dW : \text{最大最小仕事の原理})$

ここにおいても、過程の可逆不可逆に依らず、積分経路の逆転は可能である。

以上から、フェルミの論理、熱効率から帰結されてくるクラウジウス不等式と言えども、それが同じ表式である限り、論理的には積分経路の逆転が許されているのであり、そしてその結果が数学的不合理を帰結することは、それを解消する論理の不在、欠落を意味していることである。そして、この欠落論理こそが我々の主張するところの変化の過程における不可逆性であるということになる。従つて、従来の熱力学論理に依る、クラウジウス不等式からの  $T dS > dQ$  導出は不可能であり、それは逆に  $T dS > dQ$  (厳密に言えば、これを導出してくる最大最小仕事の原理) から導出されるものであるということである。それ故、もしクラウジウス不等式の導出を望むならば、我々の論理に依らざるを得ない。しかし、以上述べたことから、そのクラウジウス不等式からは新規性のある、いかなる論理的帰結も得られないということは言うまでもない。そしてまた、我々の以上のクラウジウス不等式導出が従来の熱力学に依る導出結果と大きく異なる点は、以上述べたこと以外にも、すでに本文中で注意を促したが、不等式内の温度は不等号関係にあつても系の温度であることである。従来の論理、及びフェルミの論理では不可逆過程：不等号関係ではそれは熱源の温度であるとされていることは言うまでもないだろう。これに関して述べておけば、熱効率からの導出、そしてフェルミの導出過程の再検討で既に指摘しておいたように、その導出論理における熱量の授受はカルノーサイクルを用いている故に、あるいはサイクルの実質的な運転は一般サイクルの運転の可逆、不可逆、あるいはその有無に依らず、単に各熱源の熱量変化をカルノーサイクルを用いて元に戻したに過ぎないことであるから、明らかにそれは熱源の温度であると同時に系の温度でなくてはならないのである。

## 7. 第二法則、より普遍的第二法則とは何か



以上のことから、第二法則とは何か、という問題提起が必要となる。すなわち、従来の熱の流れに関係したクラウジウス、ケルビン、あるいはプランク等の第二法則は、すでに見てきたように確かに孤立系のエントロピー増加、あるいは仕事の熱への変換という変化の一方性、すなわち第二法則の神髄を導き得る。しかし、その一方で、個々の変化の過程におけるエントロピー生成については何一つ論じられないのである。それ故、個々の系の変化を論じるには、その系を含む孤立系に関して論じざるを得なく、それはしかも決して十分な議論を可能とするものではない。従って、従来の熱力学における第二法則は決して充足された、あるいは完全な法則とは言い難い面がある。

そこで従来の第二法則を、例えばニュートン力学に関する諸法則と比較しながら考察すれば、例えば、運動量保存則は力学第三法則から数学的に、また新たに仕事の概念を導入すれば、第二法則からまたもや数学的に全エネルギー保存則が導出される。要するに先行する法則から、これら運動量保存則、全エネルギー保存則が数学的に導出される時、これら導出された法則は決してその科学を定義する法則ではないということである。この観点からすれば、エントロピー存在 ( $\oint dQ/T=0$ )、あるいは定義は、熱の存在を認めた上で成立する熱力学第一法則から数学的 (積分因子存在条件) に導出されるが故に、エントロピー存在は力学における運動量概念、仕事概念、運動エネルギー概念の導出に等しく、熱力学を構成する基本法則ではあり得ないことになる。このことは、第一法則を  $dE = dQ - PdV$  とした時点で熱量変化:  $dQ$  は  $E$ 、 $V$  という状態変数で記述されることから、それは状態量の関数となり、熱の認識であるエネルギー、かつ不可逆的に移動する物理量という二つの認識の中、前者はエントロピーとして取りこまれているが、後者は第一法則に取り込まれていないことである。もっとも、ここで、仕事:  $W$  を状態変数で表せない、すなわち変化が準静的過程でないならば、従って不可逆過程では  $dQ = dE - dW$  となり、 $Q$  は状態量の関数ではなくなる。しかし、この時もまた、変化の前後の状態は分かっていることからエネルギー保存則は成立し、従ってこれを表す上式を書く限り、熱のエネルギーとしての認識は為されているのである。この時、エネルギー保存則からはエントロピー存在が言えないことになるが、しかし、準静的過程からの考察でその存在は明らかであり、敢えて非準静的過程からその存在を言う必要はない。

以上のことから、残る一つの熱の認識: 不可逆性: 熱の流れを熱力学論理内に取り込む為には、第一法則からのエントロピー概念をこの熱の流れに結び付ける考察が必要であり、それが第3節ということになる。従って、孤立系のエントロピー増加は熱の流れに起因しているということであり、熱の不可逆性は確かに熱力学論理に取り込まれている。それ故、法則の観点からすれば、第一法則は準静的: 可逆過程で表したエネルギー保存則、第二法則はクラウジウスの原理ということになり、これらをエントロピー概念から見れば、第一法則でエントロピーは定義され、第二法則で孤立系におけるその増大を言うことになる。これは正に従来の熱力学論理そのものとなる。しかし、カルノー自身が提起した可逆、不可逆性は決して、この熱の流れというそれではない。すなわち彼にとっては、熱の流れは熱機関熱効率考察の大前提であり、その上に立って変化の過程における可逆性を創出したのである。このことの理解は、彼がサイクルを設定した時点で熱の流れの不可逆性を考慮していることに気づけば易しいことである。すなわち、もし熱の流れの不可逆性を前提としないならば、熱は全て仕事に変え得る故、低熱源は必要ではなく、ひいてはサイクルの考察も必要ではないからである。こうして我々の熱力学論理は彼の創出した変化の過程における不可逆性を基に創り上げたものであるということに

なる。そして、その結果は従来の熱力学論理をすべて含むものとなっていることはすでに述べた来たとおりである。そして、現在の熱力学論理の誤りは、熱の流れという不可逆性のみしか明らかにし得ていないにも関わらず、あるいは処理し得ないにも関わらず、摩擦等の変化の過程における不可逆性までも処理し得ているとしていることである。

以上から、従来の熱力学が第二法則としてきた熱の流れという不可逆性は必ずしも、より普遍的第二法則と言えない、ということになる。我々にとって、熱の流れという不可逆性は、カルノー同様熱力学成立の大前提と捉えることも可能ではあるが、それはしかし、一方で熱力学論理の論理的基盤の脆弱さを認めることでもある。そこで我々はこの変化の過程の可逆不可逆性から、熱の流れという不可逆性を導出することを考えることにする。もしこれが可能であれば、我々がそれとなく、論理的不整合性を感じていた現象、例えば断熱変化（ここには熱が関与していないにも関わらず、その熱力学的処理が可能である）であっても、正当な熱力学的現象として説明できる、という確固とした論理的基盤を得ることになるからである。

さて、この問題の解決は容易である。我々は変化の過程の不可逆性から  $T dS > dQ$  を導く。これより、断熱、孤立系ではエントロピーは増大する。従って、今二つの高低熱源からなる系のエントロピー変化を求めれば、高熱源  $T_1$  低熱源  $T_2$  間で熱  $dQ_1$  が移動したとすれば<sup>2)</sup> 全系：孤立系のエントロピー変化は

$$\begin{aligned} dS_T &= dS_1 + dS_2 \\ &= dQ_1 \left( 1/T_1 - 1/T_2 \right) \end{aligned}$$

ここで、第二法則の要請  $dS_T > 0$  であるためには  $dQ_1 < 0$  でなくてはならない。即ち、熱は高熱源から低熱源に移動しなくてはならない：熱の流れの不可逆性が導出できた。この結果、明確には熱の流れという不可逆性しか意味し得ないクラウジウスの原理、ケルビンの原理、あるいはプランクの原理等々、これまで第二法則として、提唱されてきたいかなる表現も、変化の過程の不可逆性から説明されること、従って普遍的第二法則、真のそれは変化の過程におけるそれであることが言えるのである。例えば、ケルビンの原理を導出するとすれば、(4) において等温サイクルを考慮して

$$\begin{aligned} dT=0 \text{ 故に} \\ \oint dQ &= - \oint (dw + PdV) < 0 \\ \therefore \oint dQ &= - \oint dw < 0 \quad \text{or} \quad \oint dw > 0 \\ (\because \oint dE &= \oint dQ + \oint dw = 0, \text{ or } \oint PdV = 0 \text{ (}\therefore \text{可逆)}) \end{aligned}$$

即ち、等温サイクルにおいては外界に仕事をする事は出来ないことが容易に示される。最後にこの可逆不可逆概念に関して、敢えて述べておくべきこととして、現象の記述に関する可逆不可逆概念が存在するという事である。すなわち我々は物事の考察において、そこに言葉が無い限り、何の考察もできない。言葉不在、あるいは状態変数が存在しない限り、不可逆過程は考察できないのである。従って、従来の熱力学第ゼロ法則：熱の定義、あるいは熱の流れは以上の考察から第一、第二法則にに含まれている故、第ゼロ法則をこの状態変数による変化の記述可能性、あるいは不可能性とする事は、この科学の現象論性を思うと実に相応しいこ

とと考えられる。

#### 追記 1

我々は、以上述べてきたように、クラウジウス不等式導出の過程において孤立系のエントロピー増加が示され、またその物理学的意味は仕事が熱に変わることを示した。しかし、この結論のみを得ようと思えば、実に容易な論法があることをここに記しておきたい。それはカルノーサイクルのする仕事が最大であることを証明する周知のものである。即ち、一般サイクルとカルノーサイクルを二つの高低熱源間で運転するものであるが、この論法において、一般には言及されていないが、カルノーサイクルのされる仕事はそのする仕事が最大であることから必然的に最小であることが、全く同様の論理によって証明され得ることは明らかである。この結果、カルノーサイクルが最大、最小仕事をするのは、高熱源、あるいは低熱源で仕事が熱に変わることを示される。従って、一般サイクル、カルノーサイクルから成る全系：孤立系では各熱源のエントロピー増加が即、孤立系のそれに等しい故、エントロピー増大則が証明されるのである。要するに、熱の流れという不可逆性は仕事が熱に変わる、あるいは孤立系のエントロピーは増大することを帰結するものなのである。

#### 追記 2

追記 1 に従えば、我々は従来の熱力学論理の根幹とも言える第二法則言明、すなわち”孤立系のエントロピーは増大する”あるいは”孤立系はエントロピー増大方向に変化する”を部分的には否定しなくてはならないことになる。すなわち、孤立系のエントロピー増大は（もっと具体的に述べれば、一つの熱源においては、即ち等温を保つての変化においては）単に仕事－熱間の”変化の方向”、いわば”変換の方向”を意味しているに過ぎず、従って明らかにこの第二法則言明は、決して”変化の方向”を示し得ていないからである。そして、この”変化の方向”を示し得る、言うならば”真の第二法則”とは言うまでもなく、我々が主張してきたところの最大最小仕事の原理であり、これによって初めて”変化の方向”は、その変化におけるエントロピー変化が、熱の流れの寄与分を除いて、全てエントロピー生成項からなるものでなくてはならない、ということによって決められていることが理解されるのである<sup>4)</sup>。

#### 参考文献

- 1) 加藤正昭訳、フェルミ熱力学、三省堂
- 2) 笠井、詫間電波高専紀要、25号(1997)
- 3) 笠井、詫間電波高専紀要、27号(1999)
- 4) 笠井、詫間電波高専紀要、23号(1995)

カルノーからの熱力学

笠井健吉

A New Theory of Thermodynamics based on Carnot's Thought

Takeyoshi KASAI

Synopsis

The present theory of thermodynamics has been constructed on the irreversibility of heat current. But, the irreversibility that Carnot considered with the idea of caloric is about a process of a change, because he had understood that caloric transferred to a low temperature heat source can't get back spontaneously to a high temperature one.<sup>1)</sup> That is, the irreversibility of heat current had been a natural premise for his thought. In this paper, we show that if we construct a new theory of thermodynamics based on his thought, it can prove the principles of Clausius, Kelvin, and Planck, which are derived from the irreversibility of heat current. Further, we show that this new theory can solve many problems which the present theory could not explain, for example, the physical meanings of entropy increase in adiabatic, or isolated systems, of free energy decrease in spontaneous changes, and of entropy product in irreversible processes, etc.

序

カルノーにとって、現熱力学における論理的基盤である熱の流れという不可逆性は、熱機関考察における大いなる前提であった。すなわち、彼にとって低熱源に移されたカロリックが他に変化を残すことなく高熱源に戻ることは決してあり得ない事実であり、この事実を前提に熱機関を考察したのである<sup>1)</sup>。換言すれば、彼の考察は熱機関、熱源間でのカロリック交換について為されている。現代的にみれば、これら両者間におけるエネルギー交換について考察したのであり、従って彼に起因する可逆、あるいは不可逆性概念とは、互いに相互作用を行う系間のエネルギー交換過程に関するものなのである。然るに、現熱力学論理はクラウジウス、あるいはケルビン、プランクの原理をその論理的基盤として構築されており、その帰結としての断熱、あるいは孤立系のエントロピー増大則、自由エネルギー減少則等におけるエントロピー生成過程の論理的説明は決して十全には為され得ない。すなわち、言うまでもなく、これら3原理は全て、カルノーにとっては大前提であった熱の流れという不可逆性しか意味し得ない。従って、例えば孤立系のエントロピー増大則は、熱の流れに関してしか説明され得ないのである。

ここにおいて、仮に我々がカルノーの視点に立つとすれば、先ず熱はエネルギーの一形態故に、それは彼の考察したエネルギー交換過程に存在する一つのエネルギー種として位置付けられ得る。そして、熱がエネルギーとして認識され、第一法則に取りこまれた時点で、熱は諸々の形態で存在する他のエネルギーと同等化され、従って熱の流れという不可逆性は他のエネルギーと共に、その交換過程において現出するものとして理解され得るはずである。換言すれば、カルノーの論理に従った熱力学論理においては、熱の流れという不可逆性は決して原理ではあり得ず、それは論理的に導出、証明されるものとしてあることになる。以下、我々は、熱がエ

エネルギーとして第一法則に位置付けられていること、またカルノー、クラウジウスのサイクル概念からのエントロピー存在証明、あるいはカラテオドリーに依る積分因子存在条件からのエントロピー存在は明らか故、エントロピー概念は周知のこととして、カルノーのエネルギー交換における不可逆性を論理的基盤とする熱力学構築を試みる。

## 1. 準静的過程の物理学的意味<sup>2)</sup>

この概念はカルノーの可逆概念に基づく。すなわち、可逆過程はカロリックの完全伝達に依っており、それは等温過程で為され得ることに相当して、クラペイロンが後に理想気体を作業物質としてカルノーサイクルを考察する過程において形成されたものである。そして、この概念の物理学的意義は三点存在する。第一は系の変化の過程は状態変数で記述されることであり、例えば理想気体カルノーサイクルの仕事量は計算可能となる。第二は、第一から派生することでありながら、正に熱力学の真髄を為す可逆不可逆概念を規定するものである。すなわち、変化の過程が状態変数で記述可能ということは、その変化の逆行が同時成立することを意味し、これより可逆過程概念が形成される。従って、不可逆過程とは状態変数で記述できない過程を意味することになる。第三は第二で示された可逆、不可逆過程の事実における差である。すなわち、可逆過程に関与する仕事の出入りは不可逆のそれに比較して、常に最大、あるいは最小であるということである。我々はこの事実を最大最小仕事の原理として、熱力学論理内に位置付ける。

## 2. 基本的な論理系<sup>3)</sup>

論理展開を明確にする為に、ここでは2変数系を考える。従って以下の関係式が成立する。ここで用いられている記号は全て通常の熱力学テキスト同様の意味とする。

$$(-PdV) \leq dw \quad , \quad PdV \geq (-dw) \\ \text{(Max. or Min. of work)} \quad (1)$$

$$dE = TdS - PdV \\ \text{for a reversible process} \quad (2)$$

$$= dQ + dw \\ \text{for an irreversible process} \quad (3)$$

(1) (2) (3) から、良く知られた第二法則の表式(4)が得られる。しかし、(4)導出はこれより断熱系、孤立系のエントロピー増大則を導出するのであるが、そのエントロピー増大の物理学的説明は不可能である。然るに我々の熱力学においては、後に示されてくるが、このことを可能にするものである。因みにキッテルらによる(4)導出論理は正にここに述べられたものである。ただ彼らは(4)導出以上の論理展開をしないのである<sup>4) 5)</sup>。

$$TdS > dQ \quad (4)$$

(2) (3) から(5)が得られる。これより、エントロピー変化の物理学的意味は明らかである。もし、変化が可逆的であれば、 $(-PdV) = dw$ 故に、エントロピー変化は可逆過程における熱量変化のみで決まり、従ってこのことは現熱力学論理を保証する(但し、可逆過程には熱は存在しない。それ故に、熱力学はその論理展開に、特にエントロピー定義において、準静的過程を必要とするのである)。更に、第二項は最大最小仕事の原理(1)から明らかに常に正值であり、通常エントロピー生成と呼ばれているものである。そして、その物理学的意味は摩擦を説明するものである。

$$dS=dQ/T+(dw+PdV)/T \quad (5)$$

以上が我々が主張するところの熱力学論理の要約であり、以下この論理を種々の熱力学的問題に適用する。

### 3. クラウジウス、ケルビン そしてプランクの原理の導出

互いに熱的相互作用をしている二つの系を考える。この時、全系は断熱、あるいは孤立系であり、また各系のエントロピー変化は (5)、あるいは (2) (3) からそれぞれ

$$dS_1=dQ_1/T_1, dS_2=dQ_2/T_2 \quad (6)$$

エネルギー保存則  $dQ_1+dQ_2=0$  故に

$$\therefore dS=dS_1+dS_2=dQ_1(T_2-T_1)/T_1T_2 >0$$

$$(\because dQ=0 \text{ in (4)}) \quad (7)$$

ここで、 $T_1>T_2$ ならば、明らかに  $dQ_1<0$  であり、熱は高温物体から低温物体に流れなくてはならない。そして、サイクルにおいては作業物質；系は存在しないに等しい故、クラウジウスの原理が導出された<sup>6)</sup>。

(5) の周回積分を考える。

$$\oint dS = \oint dQ/T + \oint (dw+PdV)/T = 0$$

( $\because$  the system is cycling )

$$\therefore \oint dQ/T = - \oint (dw+PdV)/T < 0 \quad (\because (1)) \quad (8)$$

すなわち、クラウジウス不等式が導出された。現熱力学はこれより (4) を導出するが<sup>7)</sup>、しかし、我々の熱力学論理がこの不等式を必要としないことは既に明らかである。換言すれば、この不等式は論理展開の帰結であり、そこからは何の新規な結論も得られないのである。従って、現熱力学はこの点において、論理的な問題を含んでいることを指摘しておく<sup>3)</sup>。

(2) を  $dT=0$  の下に周回積分する。

$$\oint dE = T \oint dS - \oint PdV = 0 \text{ and } \oint dS = 0$$

$$\therefore \oint PdV = 0 \text{ for a reversible cycle}$$

従って、等温可逆サイクルの為す仕事はゼロである。次に (8) を  $dT=0$  で周回積分すると

$$1/T \oint dQ = -1/T \oint (dw+PdV) < 0$$

$$\therefore \oint dQ = - \oint dw < 0 \quad (9)$$

すなわち、等温不可逆サイクルでは仕事は取り出せず、ケルビンの原理が導出された。

(5) の関係を  $dQ=0$ , and  $dV=0$  の下で考える。

$$dS = dw/T = dE/T > 0 \quad (\because (1) (2) (3)) \quad (10)$$

但し、ここにおける  $dw$  は  $dV=0$  故に体積仕事ではあり得ない。それは (3) で一般化された仕事である。

ここで、系を  $E=E(T, V)$  で表すとすれば

$$dE = (\partial E / \partial T)_V dT + (\partial E / \partial V)_T dV$$

$$= (\partial E / \partial T)_V dT > 0 \quad (\because (10)) \quad (11)$$

$$= C_V dT$$

$$\therefore dT > 0$$

( $\because C_v > 0$  : recognition of heat :  $dQ = mCdT$ , or (7))

すなわち、断熱、定積変化では系は外界に対して、仕事をする事は出来ず、また系の内部エネルギーは温度に関して増加関数となり、プランクの原理が導出できた。

最近、田崎、佐々氏等はこのプランクの原理、ケルビンの原理、そして広義の等温操作の存在可能性を考慮して、従来の熱力学論理の見直しを行っている<sup>8) 9)</sup>。しかし、彼らの依拠するところのこれらの原理、あるいは操作は全て熱の流れという不可逆性から導出されるものであるために、それは従来の熱力学論理同様、決してエントロピー生成理由には言及できないのである。更に言うならば、彼らにあっては、不可逆過程存在は断熱過程のみに限られており（プランクの原理そのもの）、このことは従来の熱力学における不可逆概念の矮小化とも言えるのである。

#### 4. 自発変化の定義と

そこにおける自由エネルギー減少則<sup>10)</sup>

今、実質3変数から成る系が不可逆的変数とでも呼ぶべき $dQ$ 、 $dw$ （体積仕事）の2変数で変化したとする。具体例としては水素、酸素の混合気体に熱を加え反応させることなどが挙げられる。この時、可逆、あるいは不可逆変化に相当して、次の2式が書かれる。

$$dE = TdS - PdV + Xdx$$

$$Xdx: \text{ a generalized work} \quad (12)$$

$$= dQ + dw \quad (13)$$

従って、次の関係が得られる。

$$dS = dQ/T + (dw + PdV)/T + (-Xdx)/T \quad (14)$$

$$Xdx = dE - TdS + PdV = dG_{TP} \quad (15)$$

自由エネルギーの物理的意味は明らか。そして今考えている不可逆変化を一般化する。すなわち事実としての反応、従って不可逆過程に可逆過程に存在する一般の仕事 $Xdx$ に相当した不可逆仕事として $dw'$ が存在するとすれば、変化が定圧下で為された時、 $(-PdV) = dw$ は明らか故

$$dE = dQ - PdV + dw' \quad (13')$$

$$dS = dQ/T + (dw' - Xdx)/T \quad (14')$$

更に、 $dw' = 0$ で以下の関係が得られる。

$$(-Xdx)/T = dS_i > 0 \quad (16)$$

$$dS = dQ/T + (-Xdx)/T = dS_e + dS_i$$

$$(\text{generally, } dS_i = (dw' - Xdx)/T) \quad (17)$$

$$dG_{TP} = -TdS_i = Xdx < dw' = 0 \quad (18)$$

$$Xdx + TdS_i = dG_{TP} + TdS_i = 0 \quad (19)$$

ここで $S_e$ 、 $S_i$ はそれぞれ一般的にはエントロピー流動、エントロピー生成と呼ばれているものである。一見これらは状態変数と誤認されやすいが、(17)から明らかなように、一般的にはそうではなく、変化の経路に依って定まってくる非状態量である。そして(16) (18)の不等号関係は最大最小仕事の原理で保証されている。(18)は自由エネルギー減少則を示す。また(19)は自由エネルギー減少則がエネルギー保存則に従っていることを示す。また(12) (13)が同時成立する変化が自発変化であり、従って自発変化においては、我々はその変化を制御できないことを意味する。換言すれば、その変化においては不可逆過程に存在

しない状態変化、あるいはエネルギー変化を生じるということである。そして自発変化が生じれば、(16)～(19)が成立していることは明らかである。

## 5. 孤立系におけるエントロピー増大

最も良く知られているこの法則は、本理論によれば、恐らくは現熱力学に依る証明より、より物理学的に導出、かつエントロピー増大の物理学的説明も可能である。以下、理解容易を第一に考えて、二つの系から成る孤立系の変化を考えることにする。今、これら二つの系が適当な相互作用をした後、それぞれ適当な平衡状態に落ち着いたとすれば、エネルギー保存則関係  $dQ_1 + dQ_2 = 0$   $dw_1 + dw_2 = 0$  から、全エントロピー変化  $dS$  は

$$\begin{aligned} dS &= dS_1 + dS_2 \\ &= dQ_1(T_2 - T_1)/T_1 T_2 + (dw_1 - X_1 dx_1)/T_1 + (dw_2 - X_2 dx_2)/T_2 \\ &\quad + (-Y_1 dy_1)/T_1 + (-Z_2 dz_2)/T_2 \quad (20) \end{aligned}$$

熱の流れの不可逆性から第一項は明らかに正であるが、現熱力学のエントロピー増大則の物理学的説明はこの項のみに依っていることも明らかである。第二、第三項は既に説明した。そして第四、第五項は前述の自発変化に関係するものであり、言うまでもなく正值である。断熱変化におけるエントロピー増加は第一項が存在しないことを以て、その物理学的意味は明らかである。現熱力学においてはこの断熱変化におけるエントロピー増大理由は全く説明できない。このことはすでに序文にて言及しておいたが、熱の流れの不可逆性のみで立脚して構築された現熱力学では、正に論理的に説明不可となっているのである。

## 6. 不可逆サイクルにおける

エントロピー変化<sup>11)</sup>

現熱力学テキストにおいては、不可逆サイクルにおける熱源のエントロピー変化(増加)の説明は実に大きな問題がある。厳密な議論を行うとすれば、それは明らかに誤りである。ここではこの問題点には紙面の都合上言及せずに、我々の熱力学理論が如何にこの問題を説明できるかを示す。但し、 $\oint$  記号は作業物質に関して用いる。従って熱源に関する物理量に対して用いている場合は作業物質のサイクルに応じた熱源の変化量を意味するとする。ダッシュ記号は熱源に対して用いる。以下の関係は即座に導出できる。

$$\oint dS = \oint dQ/T + \oint (dw + PdV)/T = 0 \quad \text{for a cycling system} \quad (21)$$

$$\oint dS' = \oint dQ'/T' + \oint (dw' + P'dV')/T' \neq 0 \quad \text{for the heat source} \quad (22)$$

(7)、あるいは(20)から明らかなように、二つの系間での熱交換によるエントロピー変化は作業物質、熱源間でも同様に成立することから、以下の関係が成立する。

$$\oint (dQ/T + dQ'/T') = \oint dQ(T' - T)/TT' > 0 \quad (23)$$

$$\therefore \oint dQ/T = - \oint (dw + PdV)/T \quad (\because (21)) \quad (24)$$

$$= - \oint dQ'/T' + \oint dQ(T' - T)/TT' < 0 \quad (25)$$

$$\therefore \oint dQ'/T' > \oint dQ(T' - T)/TT' > 0 \quad (26)$$

$$\begin{aligned} \therefore \oint dS' &= \oint dQ'/T' + \oint (dw' + P'dV')/T' > 0 \quad (27) \\ &= \oint (dQ' + dw')/T' + \oint P'dV'/T' \\ &= \oint dE'/T' + \oint P'dV'/T' \end{aligned}$$



$$(\because dE' = dQ' + dw' \text{ for heat source}) \quad (28)$$

$$\therefore \oint dS' = \oint P'dV'/T' > 0 \quad (\because (27)) \quad (29)$$

$$(\because \oint dE + \oint dE' = 0 = \oint dE'$$

from the law of energy conservation)

従って、(26)そして最大最小仕事の原理から、熱源のエントロピー変化(22)は常に正值であることがわかる。そして、その物理学的意味は(24)から、作業物質で生じた摩擦的エントロピー生成が熱として熱源に流れ込むこと、そして熱源自身にも摩擦的エントロピー生成があることである。また(29)から、作業物質は当然ながら初めの状態に戻るが、熱源はそうではなく、そこに生じたエントロピー変化に応じた、熱力学的位置エネルギーとでも呼ぶべき熱源エネルギーの損失があることが分かる。更に興味深い結論は我々がサイクルによって、仕事を取り出す時、熱源の内部エネルギー変化は $0 = \oint dE'$ よりゼロであるということであり、このことは熱源以外の外系には何の変化も無い、すなわち熱力学的位置エネルギーの損失は生じないことであり、かつエントロピー増加は熱源に限られているということである。最後に(26)から、熱源に関するクラウジウス不等式は注目する系のそれと異なって、正の不等号に従うことがわかる。

## 7. 結論

カルノーの可逆不可逆概念、すなわちエネルギー交換過程に存在する可逆不可逆に従った熱力学を構築することによって、種々の熱力学的問題が実に物理学的に説明され得ることが理解された。詰まるところ、従来の熱力学はカルノーの考察を正しく捉え得ていなかったことになる。またこの科学の、他の科学理論との大きな違いは、この科学が可逆過程、不可逆過程の比較に依って成立していることであり、すなわち論理の展開は常に可逆、不可逆過程の比較の上に為されていることである。このことが今日まで、その完全な理解を妨げてきた大きな理由ではないかと思われる。

最後に、我々は本論文を以て、熱力学基本論理の検討を以下の理由により、終わることにする。すなわち、我々の熱力学論はこれまで論理的な位置付けに関しては、決して明確ではなかった最大最小仕事の原理を理論の中核とすることで、従来の熱力学における多くの論理的疑問が如何に解消され得るかの検討であったが、ここに至って、この原理は従来の熱力学が依拠してきたクラウジウス、その他の原理さえも全て導出できるものであることが明らかになった。従って、従来の熱力学は我々の熱力学論によって、導出され得るものとしてあること、そして従来の熱力学が決して物理学的には説明し得なかったエントロピー生成理由を初めとする、その他多くの論理的疑問を解消し得ることが明らかになった故である。

付言するならば、我々が古より受け継いだ世界理解の思想的流れは、カント等の認識論的哲学、そしてその発展としてニーチェ等の存在論的哲学を形成した。事実をその論理的根拠とする科学はこの思想的流れの中で、確かな進展を見たことは明らかである。しかし、哲学の最終的進展は未だ為されていない、あるいは手がけられてさえいない、というのが我々の見解である。すなわち、哲学的発展の最終段階、それは言うまでもなく認識論的存在の変化論である。現時点での科学は未だ認識論的、存在論的哲学(観念論)に留まっているのであり、それは決して変化論であり得ていない、例え力学が石の落ち行く先を論じ得てもそれはエントロピー生成に言及し得てはいないが故に観念論に過ぎず、また変化論ではあり得ないのである。プリゴジンがこれまでの熱力学を存在論と呼び、彼の非平衡熱力学を発展論と主張する理由は、この意味で理解できなくはない。しかし、彼のそれは、敢えて言うならば、正しく従来の科学を成立させてきたそれに同じであり、力学、電磁気学その他に見られる観念論なのである。彼はエントロピー生成を事実との比較にいては説明しようとはせず、正に、原理的、観念論的に導出しようとしている。ここにおいて、我々はこれらの科学が観念論でありながら、その事実説明能における成功を以て、この観念論的科学的価値を重視し、今後も依然としてそのような形態

の最終科学：変化論を求めるのか、それともすでに我々の熱力学に関して記したように”論理の展開は常に可逆（観念）、不可逆過程（事実）の比較の上に為されている”形態、観念論と事実との比較をその論理に取りこむような変化論を模索すべきか？あるいは現自然科学のように一つの世界観、論理体系を望まないかのような、事実あるいはその事実関係重視の科学へと移行するのか、が問題となっているようにも思えるのである。

#### 参考文献

- 1) ギリスピー著、島尾永康訳“科学思想の歴史”、みすず書房
- 2) 笠井、詫間電波高専紀要21号(1993)
- 3) 笠井、詫間電波高専紀要19号(1991)
- 4) キッテル著、山下次郎他訳“熱物理学”、丸善
- 5) スミス著、小林宏他訳“基礎化学熱力学”、化学同人
- 6) 笠井、詫間電波高専紀要29号(2001)
- 7) フェルミ著、加藤正昭訳“フェルミ熱力学”、三省堂
- 8) 田崎晴明著、“熱力学＝現代的な視点から”、培風館
- 9) 佐々真一、“熱力学入門”、共立出版
- 10) 笠井、詫間電波高専紀要27号(1999)
- 11) 笠井、詫間電波高専紀要25号(1997)

浸透圧現象と熱力学的平衡

笠井健吉

Osmotic Phenomena and Thermodynamical Equilibrium

Takeyoshi KASAI

Synopsis

Are osmotic phenomena in a truly thermodynamical equilibrium? This question depends on the fact that if we take out the semipermeable membrane from the place which separates solvent and solution, the solution flows into the solvent side, that is, the solution must have some gravitational potential. According to thermodynamics, the system in a thermodynamical equilibrium can't produce new any work, or energy. Therefore, these phenomena must be explained apart from the present thermodynamics logic. In this paper, we will discuss this phenomena with a new concept that solvent and solution must have some gravitational potential individually. Then, we show that some free energy flow of solvent through the semipermeable membrane turn to the gravitational potential energy of solution which makes the solution flow into the solvent side.

1. 序

浸透圧現象は19世紀中、後期にかけての、物理化学という科学の勃興時、鬼才ファント・ホッフに依って熱力学的に説明された。しかし、これを以て浸透圧現象が完全に理解されたとは決して言えないと言わざるを得ない。例えば、半透膜で仕切られたU字管に溶媒、溶液（互いに濃度の異なる溶液でも良いが、現象の本質を知るにはこの設定で十分）を入れ、その後両液が液柱高差を生じて平衡に至った時、次のような疑問が生ずる。すなわち、確かにこの液柱高差は彼の理論から算出できるのであるが、しかし、なぜ液柱高差を生ずるのか、換言すれば膜を介しての圧平衡は成立していない、の説明はできないであろう。第一感的にはパスカルの原理に反するのではないか、ということである。言うまでもなく溶液は溶媒の浸透によって限りなく溶媒に近づき、平衡に至っているのであるから、その密度は互いに等しいと見て良い。従って、両液が同大気圧下に置かれている限り、その液柱高差は生じないはずであるという疑問である。しかし、この疑問はパスカルの原理が均一な流体に対して成立することを思えば即、解消される。すなわち、両液は半透膜の存在によって均一な流体ではない故、本原理を満足すべき必要はない。しかし、疑問はこれで消えるわけではない。敢えて言えば、ここには最も熱力学的なそれが存在するのである。すなわち、平衡に至った後、半透膜を除くとすれば、溶液側から溶媒側へと液は移動し、その後液柱高差は無くなることは明らか。そしてこのことは溶

液側に仕事能力、つまり重力場における位置エネルギーが存在していたことを示す。あるいは溶媒の浸透に連れて、溶液側の液面が上昇すること自体、重力に逆らった現象であり、溶液の位置エネルギー増加を意味していることなのである。一方、熱力学的平衡が成立した後の系からは決して自発的エネルギー（平衡に至った系のみでエネルギーが取り出せることの意）は取り出せないことは熱力学論理そのものであることを思えば、ここには抜き差しならない熱力学的問題があることになる。

我々は先に半電池電位関係式：ネルンストの式を、従来の熱力学論理に依らないで、すなわち電位は熱力学的状態量ではないとして、半電池内化学平衡を熱力学的に記述することに依って得ている<sup>1)</sup>。そして、その時点では必ずしも明確に認識していなかったが、そこでの考察は正にこの浸透圧現象同様の考察が為されていることに気づく。すなわち、何れの現象においても、熱力学的平衡は達成されていると同時に、熱力学的エネルギーが他の形態のエネルギーに転換されているということであり、それは半電池においては電位であり、またこの浸透圧では重力場の位置エネルギーある。

## 2. 従来の取り扱い

多くの熱力学テキストでは次のように説明される。今、溶液、溶媒にそれぞれ  $P'$ 、 $P$  の外圧がかかって浸透圧平衡にある系を考えるとすれば、溶液、溶媒の各溶媒のケミカルポテンシャルが等しくなることが平衡条件であるとして、以下のように浸透圧関係式を導出する。溶液（2）、溶媒（1）の各溶媒のケミカルポテンシャルは、 $\chi$  を溶液中溶媒のモル分率として、次の関係にあることは明らかであるとして（これについては後に言及する）。

$$\begin{aligned} \mu_2(T, P') &= \mu_1(T, P) & (1) \\ &= \mu_1(T, P') + RT \ln \chi(T, P') \end{aligned}$$

$$\therefore \mu_1(T, P') - \mu_1(T, P) = -RT \ln \chi(T, P') \quad (2)$$

あるいは、圧力の異なる2種の溶液を考慮して

$$\mu_2(T, P') = \mu_1(T, P') + RT \ln \chi(T, P')$$

$$\mu_2(T, P) = \mu_1(T, P) + RT \ln \chi(T, P)$$

ここで、溶液は十分希釈されたものとするれば

$$\ln \chi(T, P') \doteq \ln \chi(T, P) = \ln \chi \quad (3)$$

従って（3）を考慮して

$$\begin{aligned} \mu_2(T, P') - \mu_2(T, P) & \\ &= \mu_1(T, P') - \mu_1(T, P) \\ &= -RT \ln \chi \quad (4) \end{aligned}$$

この、（3）から（4）導出は通常のテキストには見られず、我々の論理であり、今後の考察において重要である。

さて、（2）は溶媒のみの、溶媒のケミカルポテンシャルの圧力変化についての関係であるから

$$dG = -S dT + V dP + \mu_{TP} dn$$

$$(\partial G / \partial n)_{TP} = \mu_{TP}$$

T一定での圧力変化は

$$\begin{aligned} (\partial (\mu_{TP}) / \partial P)_T &= (\partial (\partial G / \partial n)_{TP} / \partial P)_T \\ &= (\partial (\partial G / \partial P)_T / \partial n)_{TP} \quad (5) \end{aligned}$$

$(\partial G / \partial P)_T$ は一定量の溶媒の、温度不変下での自由エネルギーの圧力変化である。即ち、この時の自由エネルギー変化の式は変数はTP 2変数であるから、 $dG = -S dT + V dP$ で与えられる故

$$(\partial G / \partial P)_T = V$$

従って、(5)は

$$(\partial (\mu_{TP}) / \partial P)_T = (\partial V / \partial n)_{TP} = V'_n \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \therefore \mu_1(TP') - \mu_1(TP) &= V'_n (P' - P) \quad (7) \end{aligned}$$

$V'_n$ は溶媒が等温等圧下で溶媒単位粒子数当たりの体積変化であり、(7)導出に関しては定数と見なせるとしている。

そして溶液のケミカルポテンシャルの圧力変化： $\mu_2(TP') - \mu_2(TP)$  ((4))についても、 $n, n'$ をそれぞれ溶媒、溶質モル数として、(6)導出と同様に以下のように示せる。

$$dG = -S dT + V dP + \mu_{n'TP} dn$$

$$(\partial G / \partial n)_{n'TP} = \mu_{n'TP}$$

今T、 $n'$ 一定故、

$$\begin{aligned} (\partial (\mu_{n'TP}) / \partial P)_{n'T} &= (\partial (\partial G / \partial n)_{n'TP} / \partial P)_{n'T} \\ &= (\partial (\partial G / \partial P)_{n'T} / \partial n)_{n'TP} \end{aligned}$$

ここで $(\partial G / \partial P)_{n'T}$ はある一定量の溶媒の、溶質量、温度不変下での自由エネルギーの圧力変化である。即ち、この時の自由エネルギー変化の式は溶質不変故、変数はやはり先と同様TP 2変数であるから、 $dG = -S dT + V dP$ で与えられる。それ故、次式が成立する。

$$(\partial G / \partial P)_{n'T} = V$$

$$\therefore (\partial (\mu_{n'TP}) / \partial P)_{n'T} = (\partial V / \partial n)_{n'TP} = V''_n \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \therefore \mu_2(TP') - \mu_2(TP) &= V''_n (P' - P) \quad (7') \end{aligned}$$

$V'_n$ は、いわゆる部分モル体積であり、(6) (8)は詰まるところ、(4)から溶媒粒子のケミカルポテンシャルの圧力変化は溶媒のみ、溶液何れの場合にも同じであることを示している。このことは互いに濃度の異なる溶液-溶液間の浸透圧平衡を論じる場合に必要である。但し、以上の論理展開は系の状態方程式は理想気体のそれを用いていることを注意しておく。これについては後に言及する。

以上の展開から(4)と(7)あるいは(7')より、溶質のモル分率を $\chi' \ll 1$  (希薄溶液)として

$$\begin{aligned} -RT \ln \chi &= -RT \ln (1 - \chi') \\ &\doteq RT \chi' \\ &\doteq RT (n' / n) \\ &= V'_n (P' - P) \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \therefore (P' - P) &= RT (n' / n V'_n) \\ &\doteq RT (n' / V) > 0 \end{aligned} \quad (10)$$

ここで、 $V$ は溶液中の溶媒体積であり、明らかにこれは希薄溶液の体積と見なせる故、(10)はいわゆるファンツ・ホッフの式である。

以上のことから、従来の熱力学では浸透圧は単に溶媒、あるいは溶液のケミカルポテンシャルの圧力依存性から、導かれていることがわかる。より具体的に言えば、半透膜を介して溶媒単位粒子数当たりの移動に関する自由エネルギー変化： $V'_n (P' - P)$ を物理学的に考慮することなく、単に溶液にかかる圧力が $P$ から $P'$ になれば、溶液のケミカルポテンシャルは溶媒と等しくなり、溶媒からの溶媒浸透が止まるということである。この時、浸透圧( $P' - P$ )は(10)の状態変数、 $TVn'$ から定まってくる圧力に等しいこともわかる。しかし、ここで間違えてはならないが、溶液にかかっている圧力はあくまで $P'$ であり、この圧力、あるいは溶液の状態を指定する状態変数は $TVn'$ なのである。それ故、多くの熱力学テキストでは(10)式が理想気体の状態方程式に同じであるとして、溶液の溶質状態は理想気体に等しいなどとする、極めて安易な解釈をしているようであるが、それは誤っていることになる。更に注意しておくことがある。それは以上の取り扱いが溶液を静水圧(各系に作用している圧力は系の全ての壁面で同一)下で考察しており、系の事実としての状態記述はしていないことである。

### 3. 従来の取り扱いに対する疑問

先ず第一は(1)の成立である。すなわち、従来の熱力学論理に依る限り、ケミカルポテンシャルが等しいことによって成立する平衡は等温等圧下である故、この浸透圧現象のように異なる圧力下での平衡においては導出できない。我々の論理を用いれば、溶媒、溶液は先と同様の状態に置かれており、また粒子数変化は溶媒のみであることを考慮して

$$\begin{aligned} \text{溶媒: } dE_1 &= -P dV_1 + dW_{n_1} \\ &= T dS_1 - P dV_1 + \mu_1 dn_1 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\text{溶液} : dE_1 &= -P' dV_2 + dw_{n2} \\
&= T dS_2 - P' dV_2 + \mu_2 dn_2 \\
\therefore dS_T &= (\mu_2 - \mu_1) dn_1 / T \\
\therefore \mu_2(T, P') &= \mu_1(T, P)
\end{aligned}$$

即ち、導出可能である。

第二に、従来の論理展開では、溶液に対する加圧を解いた場合に生じる液柱高差の形成は説明できないことである。フアント・ホッフが行ったことは溶液側を加圧して、溶媒、溶液のケミカルポテンシャルを等しくする為には(10)の関係が成立する必要があるということを示しただけである。それ故、両液を等外圧下に置いた時、液柱高差が生じることは直感的には理解できるが、しかし、溶媒が完全に浸透した平衡状態では、溶液の組成は変化しており：溶媒モル分率： $x \neq 1$ 、フアント・ホッフの関係式：(10)は成立しないのである。それ故、仮に適用したところで、 $P' = P$ となって事実を説明しないことは明らかである。

第三に、従来の論理展開は、第二の疑問にも関係するが、暗黙の内に静水圧、従って理想気体を考慮して行われていることである。重力場における液体に熱力学論理を適用するには、この静水圧が関係する故、系の圧力を考慮に入れる場合、それなりの注意が必要である。そこで以上の浸透圧現象取り扱いを全て理想気体に関したのものとして考察し直してみることにする。溶媒は純ガス、溶液は理想混合ガスとし、適当な半透膜の存在も可とする。この結果、両者の解釈の違いは論理そのものが暗黙の内に理想気体を考えている故に、液高差が生じても、その際の膜の両側の圧力は同じであるということだけである。言うまでもなく、ここには第二の疑問は無いということである。すなわち、気体は重力場での位置エネルギーを持たない、と考えて良い為、静水圧の取り扱いができるということである。

結局、第二の疑問を解消するには静水圧の取り扱いを正しいそれへと変えることになる。

#### 4. 我々の取り扱い—重力場ポテンシャルの導入

一つの管に溶媒、他のそれには溶液を入れた管を半透膜で連結したものを、先ずそれぞれの管：系を別個に切り離して、その等温等圧下での変化を考える。電位概念に相当して、単位粒子数当たりの位置エネルギーを $G_1$ 、 $G_2$ (重力場ポテンシャル)とすれば、位置エネルギーは系の粒子数の関数と考えられることから(当然ながら、これらは管底面積、温度、圧力等々に関係するが、考えている状況下では一定と見ることが可能であろう)粒子数変化による、その微分変化量は次の関係式を成立させるであろう。そして、この現象の場合、各液にかかる圧力は各系の部分部分で異なり、従って系の状態から定まってくる、いわゆる状態量ではない。電池現象の場合、系にかかる圧力はその現象には無関係として扱え得たが、ここでは位置エネルギーを考察する故に通常の手扱いは出来ないのである。そこで、非静水圧で記述される体積仕事は不可逆過程では明確にそれを記述することはできないが、膜の両側で同じ圧力下にある溶媒、溶液(互いの密度が異なることを考慮している)は互いに膜近傍で、別個に局所平衡にあると近似すれば可逆過程が記述でき、以下の関係式が得られる。

$$dE_1 = -P dV_1 + G_1 dn_1$$

$$= T d S_1 - P d V_1 + \mu_1 d n_1$$

管 1 において、半透膜の存在が電池における半電池平衡と同様の平衡状態を成立させていると考えられるから（要するに溶媒、溶液何れも膜を挟んで、互いに別個の、あるいは無関係な平衡にあると考えるのである。つまり各液は、もし膜がなければその与えられた条件の中で粒子数変化に無関係な平衡にある。しかし、膜があれば、そこより粒子の移動が可能であるから、その粒子移動による熱力学的エネルギー：自由エネルギーの移動： $G_1 d n_1$ 、 $\mu_1 d n_1$ があり得ると考えて、その変化の記述をするのである）、 $d S_1 = (G_1 d n_1 - \mu_1 d n_1) / T$ より、平衡ではエントロピー生成はゼロである故

$$\therefore G_1 d n_1 = \mu_1 d n_1$$

$$\begin{aligned} \therefore G_1 &= \mu_1 (T P) \\ &= R T \ln \chi (T P) + \mu_0 (T P) \\ &= \mu_0 (T P) \end{aligned}$$

( $\because$  理想気体近似を考えている。 $\ln \chi = 1$   
 $\mu_0$  : 溶媒のみのケミカルポテンシアル)

管 2 : 溶液においては

$$\begin{aligned} G_2 &= \mu_2 (T P) \\ &= R T \ln \chi (T P) + \mu_0 (T P) \quad (11) \end{aligned}$$

(11) より、溶液側の単位粒子数当たりの位置エネルギー (=ケミカルポテンシアル) は溶媒のみのそれに比べて小さい ( $\because \chi < 1$ ) ことが分かる。従って、この理由によって、管 1 の溶媒は管 2 に移動可能である。このことは管 2 に、(11) から溶媒単位粒子数当たり ( $-R T \ln \chi$ ) に相当した位置エネルギーを加えてやれば (ケミカルポテンシアル = 重力場ポテンシアルの増加)、溶媒の浸透は生じないということである。事実、既に見てきたように溶液側を加圧して溶媒の浸透を止めることは重力場ポテンシアルを加圧により大きくすることである。あるいは等圧下での液柱高差の存在は、溶液側に位置エネルギー増加が見られるわけであり、このことが膜を介しての圧非平衡の存在を許すものである。

以上のことから、管 1, 2 が平衡になるには ( $-R T \ln \chi$ ) だけの重力場ポテンシアルを管 2 に加えることが必要である。そこで管 2 を加圧することがそのポテンシアルを大きくすることであるから、平衡時溶液にかかる圧力を今  $P'$  とすれば、

$$\begin{aligned} G_1 (T P) &= \mu_1 (T P) = \mu_0 (T P) \\ &= G_2 (T P) - R T \ln \chi (T P) \\ &= \mu_2 (T P) - R T \ln \chi (T P) \\ &= \mu_2 (T P') \quad (\because (4)) \\ &= G_2 (T P') \end{aligned}$$

$$\therefore G_1 (T P) = \mu_1 (T P)$$



$$\begin{aligned}
&= \mu_2 (T P') = G_2 (T P') \\
\text{or } \mu_2 (T P') - \mu_2 (T P) & \\
&= -R T \ln \chi (T P) \quad (12)
\end{aligned}$$

あるいは全系のエントロピー生成を考慮して

$$\begin{aligned}
d S_1 (T P) + d S_2 (T P') & \\
&= (G_1 d n_1 - \mu_1 d n_1) / T \\
&\quad + (G_2 d n_2 - \mu_2 d n_2) / T \\
&= (G_1 - G_2) d n_1 / T \\
&\quad - (\mu_1 - \mu_2) d n_1 / T \\
G_1 (T P) = G_2 (T P') & \\
\text{and } \mu_1 (T P) = \mu_2 (T P') &
\end{aligned}$$

各系の平衡の存在を考えているので、この結果は(12)に同じであり、また(12)は(4)から導かれている。従って、加えるべき重力場ポテンシアル： $(-R T \ln \chi)$ は既に従来の熱力学論理で導かれていたところの(10)の関係を満たすものである。そして溶媒浸透がもはや起こり得ない、完全な浸透圧平衡の条件は(11)で(13)成立、従って

$$\begin{aligned}
-R T \ln \chi (T P) &= 0 \quad (13) \\
\ln \chi (T P) \doteq \ln \chi (T P') &= 0 \quad (\because (3)) \\
\therefore \chi &= 1 \quad (14) \\
\therefore G_1 (T P) = \mu_0 (T P) = G_2 (T P') & \\
&= \mu_0 (T P') \quad (\because (12)) \quad (15)
\end{aligned}$$

即ち、(14)から溶液は溶媒と見なせる状態で完全な浸透圧平衡に到達することが分かる。また、(15)から、この時、 $\mu_0 (T P) = \mu_0 (T P')$ 、即ち、圧力の異なる溶媒のケミカルポテンシアルが等しくなることが完全浸透圧平衡の条件であることがわかる。

ここにおいて、浸透圧平衡成立に必要な、溶液側に加えられるべき単位粒子数当たりの位置エネルギー(=ケミカルポテンシアル)、すなわち液柱高差の存在が説明された。すなわち、溶媒、溶液間での単位粒子数当たりの自由エネルギー変化が位置エネルギーへと転換しているのである(もっと直裁的な自由エネルギー変化を示すとすれば、(7)(7')の関係成立の物理的描像は要するに、単位粒子数当たりの溶媒が等温下、圧力差のある膜を通過する際の自由エネルギー変化故、 $d G = -S d T + V d P + \mu d n$ より、 $\int d G_0 = \int V_0 d P$ (添字は単位粒子数当たりの量を意味) $= V_0 (P' - P)$ 。但し、この考察は圧力差： $(P' - P)$ 間で、事実としての溶媒粒子移動があることを意味しているのではなく、考えられている自由エネルギー変化がこのような $(P' - P)$ 間粒子移動に依るものに等しいことを言っているだけなのである)。そして、この自由エネルギー変化が重力場における位置エネルギーへと転換しているという論理は、後に指摘される浸透圧関係式： $(P' - P) = \pi = \rho g h$ を用いれば、単位粒子数当たり、次のように示せる。 $(-R T \ln \chi) = \pi V'_n = V'_n \rho g h = m_0 g h$ 。このこ

とは溶媒粒子の浸透が溶液液面を重力に逆らって上昇させることを説明する。そして浸透圧： $\pi$ は膜にかかる両液の圧力差であることから、完全浸透圧平衡成立においては、明らかにこれは液柱圧： $\rho g h$ （ $\rho$ ：溶液、あるいは実質溶媒の密度、 $g$ ：重力加速度、 $h$ ：液柱高）に等しいこと、位置エネルギー増加は $V \rho g h = m g h$ であることが理解される。

## 5. 結語

以上から、我々の疑問、即ち、浸透圧平衡における溶液側の液柱高差の存在は重力場における位置エネルギーを有している故に、それは真の熱力学的平衡ではないのではないかという疑問が解消され、かつこの現象は真の熱力学的平衡を生じていると同時に、非状態量である重力場の位置エネルギーの存在も可能である、ということが明らかになった。但し、ここで言う真の熱力学的平衡成立の意味は、エントロピー生成という不可逆過程は終息しているという意味においてである。すなわち、エントロピー生成過程は自由エネルギー変化（溶媒側：減少）が重力場における位置エネルギーに転換（溶液側）した時点で終了しており、熱力学的には平衡に入ったという意味である。しかし、自由エネルギー変化は位置エネルギーへ転換したのであり、この熱力学的平衡系からは仕事を取り出せてもよいのである。即ち、変化はいわゆる自由エネルギー減少則に従ったものではなく、エントロピー生成終息則とでも言うべき法則に従っている、ということである。この結論が電池現象に同じであることは、もはや言うまでもない。そして、この結論は一般的には、熱力学的エネルギーは非状態量的エネルギーへの転換が可能であることを意味し、また電池現象、あるいは電池という装置などと同じく、この浸透圧平衡、あるいは半透膜という装置からも、前者については既に行われているが、この前者に同じく、我々が熱力学的事象から有意なエネルギーを取り出せることの証明でもあることになる。言うまでもなく、このような熱力学理論はいまだかつて存在したことはない。しかし、電池現象等を論じている時点では決して明確ではなかった、この考えは、いまや極めて一般的な浸透圧現象考察において、より確実なものになったようにも思える。

## 参考文献

- 1) 笠井、詫間電波高専紀要28号(2000)

熱力学的変化の存在可否予測

笠井健吉\*

Can the thermodynamical process exist in the fact?

Takeyoshi KASAI

Synopsis

The present theory of thermodynamics can not decide if the existence of a given thermodynamical process is permitted, or not in the fact. We will show that our new theory of thermodynamics can do it.

1. 序

一つの熱力学的系がある与えられた条件の下で変化可能であるかどうかを、現在の熱力学理論は予測し得ない。この為に、例えば、この問題は本論中でも取り上げるが、定温断熱準静的不可逆過程の存在可否について、実に錯綜した熱力学論理展開が見られるのである。このような状況が生じる理由は正に現熱力学が論理的には不完全であることにある。以下、我々がこれまで紹介してきた熱力学論理を、こうした熱力学過程の存在予測に適用してみる。考察対象は、現熱力学においてこの存在予測性問題が特に顕著化する断熱条件下での変化とする。

2. 考察 1

(1) 今、系が 2 変数で、例えば定圧断熱不可逆変化とすると

$$dE = -P dV = T dS - P dV$$

$T dS = 0$  : 断熱不可逆変化、 $dS > 0$  に既に抵触。

例えば

$$\begin{aligned} dS &= (\partial S / \partial T)_P dT + (\partial S / \partial P)_T dP \\ &= (\partial S / \partial T)_P dT \\ &= 0 \end{aligned}$$

即ち、 $dT = 0$  故、定圧定温となり、2 変数系は変化不可能である。

あるいは

$$\begin{aligned} dS &= (\partial S / \partial V)_P dV + (\partial S / \partial P)_V dP \\ &= (\partial S / \partial V)_P dV \end{aligned}$$

$$= 0$$

即ち、 $dV = 0$  故、上と同様である。

あるいは

$$\begin{aligned} dS &= (\partial S / \partial T)_V dT + (\partial S / \partial V)_T dV \\ &= (\partial S / \partial T)_V dT \\ &\quad + (\partial S / \partial V)_T ((\partial V / \partial T)_P dT \\ &\quad + (\partial V / \partial P)_T dP) \\ &= ((\partial S / \partial T)_P \\ &\quad + (\partial S / \partial V)_T (\partial V / \partial T)_P) dT \\ &\quad + (\partial S / \partial V)_T (\partial V / \partial P)_T dP \\ &= ((\partial S / \partial T)_P \\ &\quad + (\partial S / \partial V)_T (\partial V / \partial T)_P) dT \\ &= 0 \end{aligned}$$

即ち、 $dT = 0$  故、上と同様である。

以上から、定圧断熱不可逆変化は存在し得ない。ここで、ジュール・トムソン実験を思うことは誤りである。なぜならば、この実験は3変数系である故。あるいは高圧室、低圧室を仕切る壁は粒子が通過可能故に透熱壁であり、各室の定圧変化は断熱とも言えない。

(2) 定温断熱不可逆変化については

$$\begin{aligned} dE &= dw \\ &= T dS - P dV \\ &= (\partial E / \partial T)_V dT + (\partial E / \partial V)_T dV \\ &= (\partial E / \partial V)_T dV \\ dS &= (dw + P dV) / T > 0 \end{aligned}$$

従って、定温条件は他の状態変数に何の制限も付けない故、定温断熱不可逆変化は存在し得る。

(3) 定積断熱不可逆変化については、

$$\begin{aligned} dE = 0 &= T dS - P dV = T dS \\ dS &= (\partial S / \partial T)_P dT + (\partial S / \partial V)_V dV \\ &= (\partial S / \partial T)_P dT \\ &= 0 \end{aligned}$$

従って、 $dV = dT = 0$ 、これは $dS > 0$ にも抵触し、また2変数系故、変化は存在し得ない。但し、ここにおける仕事は体積仕事のみを考慮している。例えば、ジュールの羽根車実験の様な定積断熱不可逆変化では攪拌という状態変数では表せない、一般的な仕事が

存在し、定積断熱不可逆変化は存在可能である。

### 3. 考察 2

#### 2変数系”理想気体”の定温断熱準静的不可逆過程の存在可能性

この過程の存在可否を熱力学的な問題として取り上げ、その結果、存在可能とする主張がある<sup>1)</sup>。果たして、そのようなことがあり得るか、以下、その存在不可を証明する。

##### (1) 定温断熱不可逆過程の存在可能性

$$dE = dw = T dS - P dV = C_v dT = 0$$

$$dE = dw = C_v dT = 0 \quad (\text{理想気体のみ})$$

すなわち、 $dw = 0$  故に  $P dV = 0$  となる。従って、 $dT = dV = 0$  で変化不可能と考えてしまいそうであるが、しかし、理想気体の断熱真空膨張（定温断熱不可逆変化）は存在する。この時、仕事は存在しないが、 $dV \neq 0$  である故

$$dE = 0 = T dS - P dV = C_v dT$$

従って、 $dT = 0$ 、 $dw = 0$  and  $dV \neq 0$ 。このことが成立する理由を考える。理想気体においては、 $dT = 0$  条件故、 $dE = 0$ 。従って、例えば、 $E = E(T, P)$  として

$$\begin{aligned} dE &= \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_T dP \\ &= \left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_T dP \\ &= 0 \end{aligned}$$

しかし、 $\left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_T = 0$  : 理想気体故、 $dP$  については条件付けができない。あるいは  $dE = C_v dT$  ( $C_v$ : 定数) より、 $P$  は  $E$  に依らない量である。従って、 $dT = dE = 0$  からは状態変数  $P$ 、あるいは  $V$  への制限は存在しない。一方、状態方程式の存在から、 $P = P(T, V)$  である。従って、 $dT = 0$  故、 $P = P(V)$  であることになり、 $dT = dE = 0$ 、 $dP \neq 0$ 。言うまでもなく、この関係は理想気体にしか成立しない。すなわち、理想気体の真空膨張：定温断熱不可逆変化は可能であるが、しかし、もし、理想気体が外系へ向かって  $dw \neq 0$  である断熱不可逆膨張、あるいは圧縮されるとすれば、 $dE = C_v dT = T dS - P dV = dQ + dw = dw \neq 0$ 。従って、 $dT \neq 0$  故、この定温断熱不可逆変化は存在不可である。このことは既に述べた、内部エネルギーが2変数関数である通常物質とは異なる挙動であることになる。

##### (2) 定温断熱準静的過程の存在可能性

$$dE = T dS - P dV = -P dV = C_v dT = 0$$

$$dT = dV = 0 \text{ 故、存在不可。} \quad dV \text{ 変化に言及可}$$

##### (3) 断熱準静的過程の存在可能性

$$dE = T dS - P dV = -P dV = C_v dT \neq 0$$

$$dT \neq 0, dV \neq 0 \quad \text{存在可能}$$

あるいは

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_T dP \\ (= \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV \text{でも可}) \neq 0$$

$dT$ 、 $dP$ に断熱準静的過程からの制約無し。存在可能。

#### (4) 定温断熱準静的不可逆過程の存在可能性

これについては、論理的に存在不可能である。即ち、準静的過程：可逆過程と不可逆過程とは互いに相反する過程であり、両立することなどあり得ない。熱力学的考察の対象でさえないのである。しかし、この過程が存在するとする主張者は次のような例を挙げている。

断熱容器の半分ほどに薄い板を隙間無く積み上げ、残りの空間には理想気体を入れる。そして、この薄い板を順次水平に引き抜いていく。この時、“圧力は板に垂直であり、板の引き抜きには仕事は要らない” (“、、”は著者印。保存力解釈の誤り)し、また膨張は薄い板の移動で為されている故に準静的である。従って、断熱下、仕事はしない故、その内部エネルギーは不変：温度不変。エントロピーは明らかに増加： $\Delta S = \log 2 > 0$ 。さて、この過程はどのような過程であるか？との質問に対して、これは(、、、著者省略、、)故、準静的ではあるが、不可逆な定温断熱過程である。

正解：この過程は、板の引き抜きには仕事が必要であり(気体の真空膨張はモノを動かすことはない：仕事を必要としない。然るに、今の場合、板が動かされている故、エネルギー保存則に依る仕事必要)、従って、内部エネルギーは変化：温度は変化する。また気体の状態変化は薄い板の引き抜きによる故、常に状態変数で記述でき、従って準静的である。すなわち、この過程は周知の断熱準静的過程である。我々の熱力学で、これを示せば

$$dE = dw \quad (\text{不可逆：板の引き抜き})$$

$$= T dS - P dV \quad (\text{可逆})$$

$$dS = (dw + P dV) / T$$

板の引き抜き過程は、以上述べたように準静的と見なせる故、 $dV > 0$ 、 $dw = -P dV = dE = C_v dT < 0$ 。温度は下がり、 $dS = 0$ である。

#### 参考文献

1) <http://www.ip.media.kyoto-u.ac.jp/htomita/thermo/thermo.pdf>, p.p. 36

浸透圧の力学的教授方法記事から  
自由エネルギー転換に関して

笠井健吉

Can we teach Osmotic Pressure with Mechanics only?  
and Reference to the Conversion of Free Energy

Takeyoshi KASAI

Synopsis

In the journal of "Chemistry and Education"<sup>1)</sup>, we can see a mathematically simple and clear derivation-method of van't Hoff's Equation about the osmotic pressure. That is, from the relation of  $h=h'$  obtained mechanically,  $(P_o-P)/dv=\Pi/dl$  results in, then  $\Pi=CRT$  is derived. But standing on the thermodynamical logic, we can not recognize the logic of derivation true. That is, the derivation-method depends on the mechanical logic only. Then in this paper, we will show that van't Hoff's Equation can not be derived without the thermodynamical logic, and that from the thermodynamical relation of  $(P_o-P)/dv=\Pi/dl$ ,  $\Pi=CRT$  and the mechanical relation of  $h=h'$  are derived against the journal's article. Furthermore, we will show that in this phenomenon, thermodynamical free energy is converted to gravitational one.

1. 序

”化学と教育”誌記事は浸透圧現象はラウール則、すなわち溶媒、溶液上の溶媒蒸気圧差に起因しているとして、”二つの液面の差(h)の間にある液の重さが浸透圧、蒸気の重さが溶液の蒸気圧降下に当たる”を以て、 $h=h'$  成立を主張する。しかし、我々の力学的考察は以下のようなになる。

浸透圧現象は溶液側へ適当な力学的加圧：分銅負荷をすることで防げる。この事実、そして溶液においてはその溶媒蒸気圧がラウール則に従って、溶媒のそれより小さくなることから、溶媒浸透を止めるにおいて、溶液上に溶媒蒸気柱を考えることは全く自然な発想である。すなわち、溶媒浸透の原因と考えられる溶液、溶媒液面にかかっている圧力差をなくす為に溶液側にかけるべき圧力は、 $dv$ 、 $dl$ をそれぞれ溶媒蒸気、溶液の密度、 $g$ 、 $h$ 、 $h'$ を重力加速度、液柱高として、溶媒蒸気柱圧を以て行う場合、 $(P_o-P)=dvgh$ であり、また、溶液液柱圧で行うとすれば、 $\Pi=dlgh'$ である。しかし、ここで、以上の論理からすれば、 $(P_o-P)=\Pi$ 、 $dlgh=dvgh'$ で

あるべきであるが、事実として  $(P_o - P) \neq \Pi$  故、この関係は成立していない。なぜか？

力学的に考えれば、溶媒浸透を防ぐ圧力として、これら蒸気柱圧と溶液柱圧は同じ大きさであるべきである。このことが、以上の  $(P_o - P) = \Pi$  の成立を言う根拠である。然るに、この力学的関係からは浸透圧関係式は導出され得ないばかりか、事実として  $(P_o - P) = \Pi$  の関係も成立していない。従って、”化学と教育”誌掲載記事、 $h = h'$  を認めるとすれば、この力学的関係を越えた、何らかの関係がここには存在するということになる。そして、通常は言うまでもなく、この現象は熱力学的に説明されるものであり、溶液、溶媒間の自由エネルギー差：両系溶媒のケミカルポテンシャル差を以て行うことは明らかであるが、しかし、ここではこうした取り扱いは当該記事の主題が完全な熱力学論として展開されているものではないことからして、この現象が自由エネルギー差：ケミカルポテンシャル差に依るという、この熱力学的関係指摘以上については言及しない。そして、この熱力学論理からすれば、完全な浸透圧平衡になった時の溶媒、溶液それぞれにかかる溶媒蒸気圧は、溶液は十分希薄になっている故に同じであり（あるいは溶媒、溶液が共に同じ外圧下、例えば大気圧下での浸透圧平衡はもはや溶媒上、溶液上の溶媒蒸気圧差さえ関係しないことを思えば、浸透圧現象を力学的視点から説明できるとすることはこの現象の本質的な理解には到達し得ないことを意味しているとも言えるのである）、従って、これらの半透膜を介しての圧非平衡の理解は、単にこれら二つの系間に存在していた自由エネルギー差が、熱力学的平衡成立のために位置エネルギーへ変換した：エネルギー保存則、と理解するのが、最も論理的、かつ物理学的なものである<sup>2)</sup>。そして、こうして生じた液柱高差は、もし、それが溶液中溶媒が元の溶媒への移動によって減少するならば、それは定温定圧で溶媒の自由エネルギー増加を意味する故に、決して自発的には元には戻らない、と説明できるものである。このことを我々の熱力学から説明するとすれば、この自由エネルギー増加は正しくはエントロピー減少を意味するものである。すなわち、我々の熱力学における浸透圧平衡はケミカルポテンシャルと重力場ポテンシャルから成るエントロピー生成項がゼロになることにおいて、達成されるからである。

## 2. 熱力学的考察

さて、事実そのものの熱力学的関係を考えると、溶液に力学的加圧をするということは、熱力学的には溶液の単位体積当たりの内部エネルギーを大きくすることである。これを以下に示す。

$$dE = T dS - P dV$$

$$P = T \left( \frac{dS}{dV} \right) + \left( - \left( \frac{dE}{dV} \right) \right)$$

即ち、各項は圧力を意味する故、 $P$  と  $\left( - \left( \frac{dE}{dV} \right) \right)$  の関係付けが可能であり、そこで  $P > 0$  を考慮することで理解される。

あるいは、それが溶媒の浸透を止めるということから、それは溶媒中溶媒、及び溶液中溶媒の各ケミカルポテンシャルを等しくした、あるいは溶液中溶媒のケミカルポテンシャルを大きくした（溶媒からの溶液への溶媒浸透は熱力学的には溶液中の溶媒ケミカルポテンシャルが小



さいために生じる)ことを意味する。

溶液上に溶媒蒸気柱を考慮する場合はどうか？これを溶液に力学的加圧する手段と考えることは上に述べたこと同様に言える。しかし、前述の力学的加圧：分銅加圧は溶液と熱力学的平衡にあったが、ここにおける平衡においては溶液と熱力学的平衡にあるべき溶媒蒸気圧はPであり、(Po-P)ではない。すなわち、溶媒蒸気と溶液は熱力学的平衡にはない。従って、ここに考えられている溶媒蒸気柱は以上の力学的加圧とは異なって、系の熱力学的平衡には無関係なまま、つまり、いわば仮想であり、しかも (Po-P) と  $\Pi = d l g h$  の事実としての差違を考慮すれば、単に力学的とは言えない因子によって、ケミカルポテンシアルを大きくするものと考えられる。

一方、溶液上の溶液柱に関しては、その組成が溶液そのものに同じであることからして、溶液：溶液柱間に平衡を考慮する必要はない。従って、溶液柱存在意味は、溶液上に考えられる溶液は正にその下にある溶液と同じ故に、それは単に溶液質量の増加を意味するのみであり、従って分銅を乗せるに等しい故、分銅：力学的加圧による溶液のケミカルポテンシアル変化への寄与と同等と考えられる。このことが事実としての  $\Pi = d l g h$  成立理由である（但し、溶液は十分希薄とし、その密度は溶媒のそれに等しいと見なせるとする）。

さて、この溶媒蒸気、溶液両柱の溶液への力学的加圧という視点からのケミカルポテンシアルへの寄与は、明らかに  $(Po-P) \neq \Pi = d l g h$  故に、同じとは言えない。そこで、これらの関係式から浸透圧関係式が導出される事実、またこの事実故の、これら両柱が溶媒の浸透を止めることができるという仮定において、両柱の溶液へのケミカルポテンシアル寄与（溶液中溶媒のケミカルポテンシアルを大きくする）は各柱それぞれ同量と考える。ここで、一見両柱のケミカルポテンシアルは等しいと見なすことも可能のように思えるが、しかし、論理としては、これらの両柱が溶液上に置かれることに依って溶媒、溶液間のケミカルポテンシアルが等しくなる故に、あるいはこれらの両柱が溶液と”混合”して、溶液のケミカルポテンシアルを大きくするわけではない故、各柱のケミカルポテンシアル量は無関係であり、従って溶液のケミカルポテンシアル変化への寄与：変化能力が等しいとしか考えざるを得ない。そして、再度、圧力が熱力学的には単位体積当たりの内部エネルギー変化であることを思えば、各柱の加圧によるケミカルポテンシアル寄与は、それぞれの圧力、溶媒蒸気：(Po-P)、溶液： $\Pi$ を、粒子数で割ったもの、あるいは今の場合、溶媒分子は同じ故、質量で割ったものは、それぞれのケミカルポテンシアル： $\mu$  に準じた物理量になることを以て当てる。すなわち、溶媒蒸気柱、溶液柱の溶液中溶媒へのケミカルポテンシアル寄与： $\mu' = \lambda (Po-P)/dv = \lambda \Pi/dl$ とできる。一般に圧力：P、密度：dとすれば

$$\begin{aligned} P/d &= (\text{kg} \cdot \text{m}/\text{sec}^2/\text{m}^2) / (\text{kg}./\text{m}^3) \\ &= (\text{kg} \cdot \text{m}/\text{sec}^2 \cdot \text{m}/\text{m}^3) / (\text{kg}./\text{m}^3) \\ &= (\text{J}/\text{m}^3) / (\text{kg}./\text{m}^3) \\ &= (\text{J}/\text{kg}) \end{aligned}$$

$$(\text{J}/\text{kg}) \rightarrow (\text{J}/nM) \quad n : \text{物質質量}, M : \text{分子量}$$

$$= (1/M) (J/n)$$

$$= (1/M) \mu \quad \mu : \text{ケミカルポテンシアル}$$

$$\therefore \mu' = \lambda (P/d) \quad \lambda : \text{適当な相関係数}$$

以上の関係を分銅に対しても考慮するとすれば、その場合は既に考察したように、溶液柱の機能は正に分銅を乗せているに等しいことを思えば十分である。あるいは、逆の視点に立てば、分銅の浸透圧抑制はそれが溶液柱と同じ機能を持っているからであるとも言える。こうして、各柱の溶液に対するケミカルポテンシャル寄与： $\mu' = \lambda (P_0 - P) / dv = \lambda \Pi / dl$ から、液柱圧を考慮すれば $h = h'$ が言えることになる。ここにおいて、 $h = h'$ 成立の物理学的意味説明が必要となろう。すなわち、このことが成立するとすれば、同じ高さにある溶媒蒸気柱、溶液柱が溶液に対して異なる圧力を加えていることになり、先に考察した分銅加圧による溶液のケミカルポテンシャル変化は異なることが考えられ、従って浸透圧平衡が達せられないことが心配されるが、そうではないということである。すなわち、状態変数であるケミカルポテンシャルは圧力のみに関係するのではなく、溶液を加圧する系の状態如何によって、換言すれば正に熱力学的に決まると考えなくてはならない、ということであり、従って、 $h = h'$ 成立、すなわち溶液にかかる圧力は異なっても良いと考えられる。

### 3. 熱力学的エネルギーの有意エネルギーへの転換

これまでの考察から、すでに我々が提示している浸透圧現象の熱力学的説明は<sup>2)</sup>、この現象が溶媒、溶液間に存在する自由エネルギー差が重力場の位置エネルギーへ転換するものであるとして展開していることを、以上の説明は肯定するものである。すなわち、通常の熱力学においては重力場の位置エネルギーは重力場が外的なエネルギーを与えるもの故、外部エネルギーとして位置付けられている故、考察の対象ではないが、この浸透圧現象はまさに、 $\mu' = \lambda (P_0 - P) / dv = \lambda \Pi / dl = \lambda gh = \lambda gh'$ の関係：重力加速度 $g$ の関与、が成立していることにおいて、そのことが適用できないものであることを示すものである。そして、この重力加速度の関与ということは、単に関係式に $g$ が関係しているということ以上に、 $gh$ そのものの物理学的意味が重要なのである。すなわち、 $gh$ 、 $gh'$ は明らかに溶媒蒸気、溶液それぞれの単位質量当たりの位置エネルギー：重力場ポテンシャルを意味しているということであり、これらの量が平衡においては等しくなっているということが重要なのである。換言すれば、浸透圧現象：溶媒の浸透は溶媒、溶液中溶媒のケミカルポテンシャルの差に起因して生ずるのであるが、このケミカルポテンシャル差にこれら溶媒蒸気、溶液の重力場ポテンシャルが等しくなれば浸透が止まるということの意味しているのである。特に溶液に関しては、溶媒浸透による液柱高を変化させての平衡到達故に、明らかに浸透圧現象は熱力学的自由エネルギーが重力場位置エネルギーへ転換することを表していることになるのである。

このような、自発変化でありながら、決して単なる熱力学的自由エネルギー減少を示さない、すなわち他の仕事が可能という意味において、有意なエネルギー転換の例は、我々のこれまでの考察では、電池においても見られ<sup>3)</sup>、そこでは熱力学的自由エネルギーが電氣的位置エネルギーへ転換されており、この視点は明らかに従来の熱力学には見られなかったものである。そして、こうした事象の共通するところは、すべて何らかのエネルギー転換装置を備えているということである。例えば、浸透圧現象においては半透膜、電池現象は半電池という装置である。そして、更に興味深い共通点が存在する。すなわち、こうして得られた有意なエネルギーは元の熱力学的エネルギーへ戻すこと、あるいは更に他のエネルギーへと転換可能であることである。例えば、浸透圧によって生じた液柱高：重力場位置エネルギーは発電に繋がる。それは更

に化学変化、熱力学的エネルギーへにも繋がるのである。このような現象に関する、より一般的考察は稿を改めることが必要と思われる。

#### 4. 理科教育における熱力学

本論から多少のズレを覚えはするが、しかし、本稿は”化学と教育”誌記事に関したものの故に、これを機会に、理科教育における熱力学的知識の重要性について指摘しておきたい。自然科学全般に関して、その論理的基盤として力学（質点運動からの世界観形成）、電磁気学（波動から）、熱力学（エネルギー流動から）があることは周知のことであるが（換言すれば、これら3科学があつて、初めて世界理解可能ということである）、しかし、事実として為されている理科教育にあつては、その現象の理論的説明はもっぱら前2者に頼っていることは否めない事実である。例えば、後段に例証されている砂糖水の蒸発、あるいは砂糖が水に溶けること等々、これら多くの極めて身近な現象は、例えば、我が国では理系大学で熱力学を初めて教わるまで、その本質的理解はできないのである。理科教育がこうした現状にある理由は、一つには正に熱力学理論そのものの理解が難しい、あるいは我々の主張では熱力学理論そのものに論理的欠陥がある、ひいては教授者自身の理解に問題があること、そして、熱力学のより厳密な論理展開には偏微分等、高校数学を超える数学知識が必要であることも大きな理由の一つであろう。第一のそれは大学教官の、あるいは専門科学者の奮起を期待するしかないが、後者のそれにおいては、例えば、厳密な電磁気学を教授しなくても、むしろ、電磁気学そのものが電磁気学的現象を統一的に把握理解するにおいて徐々に形成されてきたという歴史的事実に従って、それなりのより現象論的論理性を以て教授できているのである。この熱力学教授に関しても、この点を重視すべきと考えられる。しかし、この視点に忠実であろうとすれば、我々は従来の熱力学同様、特に熱力学の根幹概念であるエントロピー導入において、カルノーサイクルから出発せざるを得ないと考えてしまう恐れがある。確かに歴史的には、熱力学はカルノーの熱機関熱効率考察において、その形成の契機は得られたが、しかし、熱力学はそのような狭い世界のみを理解するだけの科学ではないのである。そして、例え高校理科教授者と言えども、正しい熱力学理解こそあれば（これについては理系出身者である限り、その教授器量を疑われてはならない）、カルノーサイクルに頼ることのない、それなりの熱力学的知識の教授方法工夫は十分可能なのである。例えば、内部エネルギー概念の抽象性とエントロピー概念のそれは対象系が状態変数で表されるという熱力学の大前提に立てば、決して大きな差のある概念ではないのであり、エントロピー概念導入もそう難しいことではない。こうした理解があれば、それこそシリンダー内気体の熱的、圧力的挙動を教授、考察させるだけでも、熱力学理論は十分展開可能である。もし、このような理科教育が実施されるようになれば、ここに記したような現状、力学のみで世界を完全に説明できるかのような、いわば自然科学における一つの偏見とも言える力学的世界観、教育観は消去されていくと思われるのである。

#### 5. ラウール則と浸透圧現象の関連

以下、我々の論理、というより、従来の熱力学論でほぼ十分であるが、それによってラウール則と浸透圧現象との関連を説明しておく。先ず、ここでのゴム膜とは半透膜ではないこと、

要は溶媒を通さないことであるから、ガラスの仕切でも良いことを断っておく。

ゴム膜で仕切られた溶媒と溶液はラウール則によって、その溶媒蒸気圧が異なるために、熱力学的に言えば、両液上にある溶媒蒸気の溶媒ケミカルポテンシャルが異なるために（熱力学理論から、溶媒と溶液では溶液中の溶媒のケミカルポテンシャルが小さい、あるいは溶媒中溶媒のそれが大きい。また、溶媒上にある溶媒蒸気のケミカルポテンシャルは溶媒と平衡にあることによって、溶媒のそれに等しい。一方、同じく溶液上にある溶媒蒸気のそれは溶液中溶媒と平衡にあることに依って、溶媒上の溶媒蒸気のものより小さい）、溶媒上溶媒蒸気はケミカルポテンシャル差によって、溶液上溶媒蒸気へ向かって移動する。従って、溶液上溶媒上蒸気のケミカルポテンシャルは増大し、溶液上溶媒蒸気と溶液は平衡が崩れ、溶液はその溶媒濃度をあげる：溶媒蒸気の凝縮：溶質濃度を下げる：溶液中溶媒のケミカルポテンシャルが大きくなる。この結果、最終平衡では溶液濃度は極めて希薄となり、またその上の溶媒蒸気圧も溶媒上蒸気圧と理論上同じになる。しかし、この変化がどれほどの時間を要して起きるかは、熱力学の論じるところではない。要は、反応速度論に依れば、溶媒からの溶媒気化における活性化エネルギーの大小に依るとしか言えない、ということである。

以上の論理は膜が半透膜であろうとも言えることである。この場合には蒸気相、あるいは半透膜を通っての溶媒移動が同時に生ずると考えればいいということになる。従って、半透膜を用いることは、この溶媒蒸気の溶液上への凝縮が遅いことに対して、極めて迅速に行えるものであるということになる。何れの方法においても、全ての系が同じ溶媒ケミカルポテンシャルに到達し、平衡に至ると同じ熱力学的理由に依っているのである。

## 6. 熱力学と観念論

ところで、この時、溶媒分子は微視的に見れば、溶媒、蒸気相、溶液をグルグルと巡っていることも考えられ得るから、これは第二種永久機関の存在を認めることであり、このような考察は許されない、というような意見を耳にしたことがある。しかし、これは当を得ていない。すなわち、微視的観点は観念論であり、現象論たる熱力学理論：第二法則は適用できないのである。そして、こうした意見存在自体もまた、既に言及した現理科教育における一つの弊害として、熱力学的事象を力学的、統計力学的に考察してしまうという状況が生じていることを物語っているとも言えるのである。付言すれば、微視的観点から形成されてくる統計力学はその論理内に第二法則を持っているものではない。それは明らかに力学論理、確率・数学論理を持つのみであり、それらより第二法則を微視的観点から導出、説明しようとする理論科学（科学という言葉を用いた理由は当理論の正否を事実即して試みるが為である）である。いわば事象を観念論的に説明しようとする、それなのである。

更に述べるならば、熱力学第一法則は事物・事象：事実の存在認識原理であり、そこでは事実の存在、及び変化は観念論的に捉えられるものである。すなわち、認識条件：エネルギー保存則成立：一状態に一エネルギー値、を満足するエネルギーの観点からのみ捉える故、変化は可逆でしかあり得ない。従って、変化の過程に依らない状態量であるエントロピー（これを導出してくるカルノーサイクル、カラテオドリーの原理も冷静に思えば数学論理に過ぎない。従って、後者はいわゆる原理でさえ、ない）を我々が知った時点においても尚、我々は未だ第二法則を知ったことにはならないのである。そして、第二法則が正にこうした観念論から完全に

遊離して存在するものであることは、我々が事実としての変化を認識する際には、そこに事実故の厳として存在する最大最小仕事の原理があって初めて、観念（状態変数で表された仕事）が事実に結びつけられていることから了解されるのである：第一法則が存在認識原理とすれば、第二法則は変化の認識原理である。そして、この最大最小仕事の原理の本質は正に我々の観念と事実の比較である。この比較こそが不可逆性の数理化であることはもはや言うまでもない。

## 7. 終わりに

詰まるところ、我々が浸透圧関係式導出論理を科学的に理解しようとする限り、各柱の溶液中溶媒へのケミカルポテンシアル寄与というような、現時点では今までの熱力学には見られない概念を用いざるを得ない故に、我々の説明もまた論理的には安易に容認しがたいと言わざるを得ない。換言すれば、単に力学的視点からでは浸透圧現象は説明できないということである。しかし、本記事はすでに述べたように、我々にとっては熱力学的エネルギー：自由エネルギーが重力場の位置エネルギーに関与していることを示すことにおいて、興味の残るものである。従って、以上の、熱力学的平衡を考慮していないが為に、決して完全とは言えない我々の説明以外の、より熱力学的説明が可能であるような理解の仕方が存在しないものかどうか、今しばらくは考察してみたい思いがある。

## 参考文献

- 1) 化学と教育 7号 51巻 (2003)
- 2) 笠井、詫間電波高専紀要 30号 (2002)
- 3) 笠井、詫間電波高専紀要 28号 (2000)

常温核融合論出現理由について

笠井健吉\*

Why did the idea of Cold Fusion appear?

Takeyoshi KASAI

Synopsis

Now we can not hear the word, that is, Cold Fusion, which made a great sensation in the world about fifteen years ago. But we don't know the clear reason of its disappearance. While, we know that everything must have the origin of its being. In this paper, supposing that its origin is in the thermodynamically wrong understanding about the phenomena which derive the idea of Cold Fusion, then we will try again to explain the phenomena thermodynamically. But the thermodynamics used there is new our theory. As a result, it will be showed that the phenomena related to Cold Fusion can be explained as very natural and thermodynamical ones.

1. 序

常温核融合論発想の発端を要約すれば、それは単に水の電解時における入力エンタルピーを超える熱的输出：出力エンタルピーが観測されたということである<sup>1) 2)</sup>。しかし、熱力学的にはその電解時に、彼らの言うパラジウム電極を用いたとしても、そして水、あるいは重水でも良いが、その電解である限り、そこにおけるエネルギー変化は、エネルギーが状態量である以上、反応装置に依存することなど、先ずあり得ないと考えるべきである。すなわち、注目された中性子観測有無以前に、そこには現象把握に関する熱力学の初歩的疑問が存在する。更に、事実として生じる変化：不可逆変化においては入力エンタルピーと出力エンタルピーが異なっても、熱力学的には何の問題もない。即ち、一般的には可逆変化でない限り、各種エネルギーの完全伝達はあり得ない。従って、常温核融合論者達の熱力学論理、特にここではエンタルピー概念であるが、それは従来の熱力学におけるそれであり、我々の熱力学におけるそれとは明らかに異なり、この視点からの本論発想の考察が必要であると考えられる。そこで、この違いを先ず示しておけば、次の通りである。

$$dE = dQ - PdV \text{ より}$$

$$dH_P = dE + PdV = dQ'_P$$

(従来の熱力学)

$$dE = dQ - P dV + dA \text{ より}$$

$$dH_P = dE + P dV = dQ_P + dA = dQ'_P$$

(我々の熱力学、 $dA$  : 電氣的エネルギー)

## 2. 現象の熱力学的記述

我々の扱いは、密封容器・定温・定圧条件を考慮して、以下の関係式が成立する。但し、ジュール熱は断熱条件下と異なって、定温・定圧条件下では外系と交換される熱と区別し得ない故に考察不要である。すなわち、熱力学的には系が外系と交換する熱交換量に含まれるとしか言えない。また水素酸素燃料電池考察する理由は、それが考察対象である水電解の逆反応故に、考察が容易になる故である。従って、考察対象系である電池・電解槽系は共に定圧下、恒温槽に依って定温に保たれ、また電池、電解槽間においては熱交換は実質的にないものと見なせ、仮にこの熱交換があるとしても、本質的な考察に大きな変化はない。

電池 : 1

$$dE_1 = dQ_{13} - P dV_1 + dA_1$$

(電池内不可逆変化)

$$= dQ_1 - P dV_1$$

(通常の不可逆燃焼変化)

$$= T dS_1 - P dV_1 + \sum \mu_1 d n_1$$

(電池内、及び燃焼可逆反応)

$$dS_1 = dQ_{13}/T$$

$$+ (dA_1 - \sum \mu_1 d n_1) / T$$

: 不可逆。この時、 $dA_1 > dG_1$

$$dA_1 = \sum \mu_1 d n_1 = dG_1$$

: 可逆 : 電池平衡。電氣的仕事を取り出していない。但し、半電池は平衡系であるが、それらから成る電池は本来平衡系ではないことに注意。従って、ここにおける電池平衡とは電池における、この半電池電位差 : 起電力が電流の取り出し : 反応 (過電圧現象は電極種、電流密度等に関係し、理論的には対処できないから、ここでは考慮しない) によって無くなることを意味している。

$$dH_1 = dE_1 + P dV_1$$

$$= dQ_{13} + dA_1$$

(< 0 : 事実、また  $dA_1 < 0$  : 事実)

$$dQ_{13} < -dA_1 > 0$$

$$dG_1 = dE_1 + P dV_1 - T dS_1$$

$$= dH_1 - T dS_1$$

$$= \sum \mu_1 d n_1$$

( $< 0$  : 事実、自発変化 : 通常不可逆燃焼反応考慮)

$$d Q_1 = d Q_{13} + d A_1 = d H_1$$

電解槽 : 2

$$d E_2 = d Q_{23} - P d V_2 + d A_2$$

(電解槽不可逆変化)

$$= d Q_2 - P d V_2$$

(通常の不可逆変化 : 但し、この不可逆分解反応は通常水素酸素生成はない : 水素酸素へ戻る反応ではないが、ここでは元に戻るといふ、燃焼反応の逆を設定していることに注意)

$$= T d S_2 - P d V_2 + \sum \mu_2 d n_2$$

(電解で水素酸素に戻る時の可逆式)

$$d S_2 = d Q_{23} / T$$

$$+ (d A_2 - \sum \mu_2 d n_2) / T$$

: 不可逆時、この時  $d A_2 > d G_2$ 。

$d A_2 = \sum \mu_2 d n_2$  の時、電解平衡、電解は止まる。電解開始は標準自由エネルギー差から決まる電解平衡電位差以上の電解電圧に依る。

$$d H_2 = d Q_{23} + d A_2$$

$$d G_2 = \sum \mu_2 d n_2$$

ここにおいて、考察対象の電池・電解反応が完全に同量の反応量であるとすれば、熱力学的には当然、その状態変化から、例えば  $d H_1 + d H_2 = 0$  が成立し、この時、エネルギー保存則 :  $d A_1 + d A_2 = 0$  より

$$\begin{aligned} d H_1 + d H_2 &= (d Q_{13} + d A_1) \\ &\quad + (d Q_{23} + d A_2) \\ &= d Q_{13} + d Q_{23} \\ &= 0 \end{aligned}$$

同時に、 $d S_1 + d S_2 = 0$  ,  $d G_1 + d G_2 = 0$  等々も成立していなくてはならない。すなわち。このことは電池・電解槽間反応は可逆であることを意味する。

以上のことから、電池・電解反応が不可逆変化である場合を考察するには、エントロピー生成項  $\neq 0$ 、を考慮して、 $d A_1 > d G_1$ 、 $d A_2 > d G_2$  の条件のもとで、それは考察されなくてはならない。あるいは不可逆過程でも成立しているエネルギー保存則 :  $d A_1 + d A_2 = 0$  を考慮して

$$d A_1 + d A_2 = (d H_1 - d Q_{13})$$



$$+ (dH_2 - dQ_{23}) = 0$$

ここで  $dH_1 + dH_2 = 0$  は成立しないことから

$$\begin{aligned} dH_1 + dH_2 &= dQ_{13} + dQ_{23} \neq 0 \\ \therefore dQ_{13} &\neq -dQ_{23} \end{aligned} \quad (1)$$

この関係を満足する考察が不可逆過程のそれを意味することになる。

恒温槽：3

$$\begin{aligned} dE_3 &= dQ_{31} + dQ_{32} + dQ_5 - P dV_3 \\ &= T dS_3 - P dV_3 \quad (\text{恒温槽も定圧とする}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} dS_3 &= (dQ_{31} + dQ_{32} + dQ_5) / T \\ &= dH_3 / T \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} dH_3 &= dQ_{31} + dQ_{32} + dQ_5 \\ &= - (dQ_{13} + dQ_{23}) + dQ_5 \end{aligned}$$

$dQ_5$  : 恒温槽と外界との熱交換量

電池、電解槽、恒温槽の全エントロピー変化は

$$\begin{aligned} dS_T &= dQ_{13} / T \\ &\quad + (dA_1 - \sum \mu_1 dn_1) / T \quad (> 0) \\ &\quad + dQ_{23} / T \\ &\quad + (dA_2 - \sum \mu_2 dn_2) / T \quad (> 0) \\ &\quad + (dQ_{31} + dQ_{32} + dQ_5) / T \end{aligned}$$

エネルギー保存則： $dQ_{13} + dQ_{31} = 0$ 、 $dQ_{23} + dQ_{32} = 0$ 、 $dA_1 + dA_2 = 0$  等を考慮すれば

$$\begin{aligned} dS_T &= (-\sum \mu_1 dn_1 - \sum \mu_2 dn_2) / T \quad (> 0) \\ &\quad + dQ_5 / T \\ &= (-dG_1 - dG_2) / T \quad (> 0) + dQ_5 / T \\ &= (-dG_T) / T + dH_T / T \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} dH_T &= dH_1 + dH_2 + dH_3 = dQ_5 \\ (-dG_1) &> dG_2 \quad \text{or} \quad dG_T < 0 \end{aligned}$$

即ち、不可逆過程においては、電池で失われる自由エネルギー量は電解槽で得られる、それに比べて大きい：全自由エネルギーの減少（TP一定自発変化）。エントロピー増減は不明である。一定電圧で電解平衡になる条件： $dG_1 + dG_2 = 0$  は、電池、電解槽で  $dA$

$dA_1 = \sum \mu_1 dn_1$ ,  $dA_2 = \sum \mu_2 dn_2$ である。ここで、常に  $dA_1 + dA_2 = 0$  成立を考慮すれば、 $dA_1 = \sum \mu_1 dn_1$  が成立した時、平衡成立である。すなわち、電池の組成変化に依る。あるいは、電池から常時、一定  $dA_1$  供給可能とすれば、 $dA_2 = \sum \mu_2 dn_2$  成立時に平衡成立ということになる。この場合は電解液の組成変化による。

以上の不可逆過程考察で、定圧定温条件下での変化故、変化し得るエネルギーは自由エネルギーのみであるとして、電池における自由エネルギー変化がそのまま、電解槽に伝えられると考えることはできないことに注意しなくてはならない。不可逆的に伝えられるエネルギーは自由エネルギーではなく、 $dQ$ ,  $P dV$ ,  $dA$  などである。これらが伝えられて、初めて状態量  $dG$  の変化が生じるのである。換言すれば、変化の可能性は当該系の独立変数の数とその変化を制御する状態変数の数との関係によって決まり、例えば、 $TP$  一定の条件においては、2変数系は変化不可能、3変数系では可能である。この時、系に入りするエネルギーの形態は変化が不可逆変化である限り、それらは状態量ではない故に、どのようなエネルギーの出入り：エネルギー変化も可能である。このエネルギーの出入りに応じた状態量変化： $dG$  が系に生じるのである。

### 3. 考察

常温核融合論者が行った入出力エンタルピー考察は、実のところ、その詳細な理解はエンタルピー概念を異にする限り、我々にはできないが、おそらくは入力エンタルピーとしての  $dA_1$  と出力エンタルピー：enthalpy generationとしての  $dH_1 (= -dH_2)$  を比較したと仮定して、今後の考察を進める。この仮定は彼らが入力エンタルピーを”total energy input”と呼び換えていること、またDewar type calorimeter を熱量測定に用いていることから、入力エンタルピーは断熱定圧下電氣的エネルギー： $dA_1$  が定圧ということから、それと考えられることに依るものである。

さて、電池1における考察から、 $dS_1 = dQ_{13}/T + (dA_1 - \sum \mu_1 dn_1)/T$  故に、可逆時（電池平衡）には、 $dA_1 = \sum \mu_1 dn_1 = dG_1$ 。この時、 $dG_1 = dA_1 = dH_1 - T dS_1$  成立は言うまでもないが、この関係は電池平衡でない場合には  $dA_1 \neq dG_1 = dH_1 - T dS_1$  となる。従って、 $dH_1 - dA_1 (\neq dG_1) \neq T dS_1$  でなくてはならない。以下、確認する。

$$\begin{aligned} dH_1 - dA_1 &= dQ_{13} \\ &= T dS_1 - (dA_1 - \sum \mu_1 dn_1) \\ &= T dS_1 + \sum \mu_1 dn_1 - dA_1 \\ &= T dS_1 + dG_1 - dA_1 \\ (\because T dS_1 &= dQ_{13} \\ &+ (dA_1 - \sum \mu_1 dn_1)) \end{aligned}$$

ここで、エントロピー生成項： $dA_1 > dG_1 = dH_1 - T dS_1$ 。従って、 $dA_1 - dH_1 > -T dS_1 < 0$ （事実： $dS_1 > 0$ ）故、 $dA_1$ 、 $dH_1$ の大小関係は不定である。しかし、

$dH_1$ は状態量変化は既知である為、電解に供される電気的エネルギー： $dA_1 (= -dA_2)$ の値によって、 $dH_1$ 、 $dA_1$ の大小関係が決まり、従って、逆に考えれば、 $dH_1 > dA_1$ である $dA_1$ で電解すれば、 $(-dH_1) < (-dA_1)$ 。即ち、電池では失った電気的エネルギーより小さいエンタルピー損失：発熱があることになる：エネルギー消失という誤解の恐れ。あるいは、 $dH_1 < dA_1$ の場合、 $(-dH_1) > (-dA_1)$ 、失った電気的エネルギーより、より多くのエンタルピー損失：発熱があることになる。ここには電池反応においても、正にエネルギー消失、あるいは生成という誤解を生じる恐れがあることになる。

ところで、 $(-dH_1) < (-dA_1) (= dA_2)$ である電解は存在し得るか？要するに、 $(-dH_1) - (-dA_1) = -dQ_{13} < 0$ である場合である。すなわち、電池に入ってくる熱量の総和が正值の場合は、そういうことが起きるということであるが、しかし、”過剰熱”＝発熱の存在事実から、事実として無いのである。つまり、 $dH_1$ より小さい電気的エネルギーを加えても、事実として電解は生じないということになる。

この理由は何か？先ず、電解が生じるか否かの条件は本来理論分解電圧：標準自由エネルギー差で決まるのであるが、これについてはすでに電気的エネルギー $dA_1$ を加えている事実から、満足されていると考えてよい。そこで、改めて $dA_1 = dH_1$ での電解は何を意味するか、を考える。そして、これは電池反応が断熱反応をしていることであり、前提に反する。従って、電池においては吸熱、あるいは発熱反応のいずれかを行わなくてはならない。ここにおいて、電池反応における状態変化は水素酸素燃焼のそれに等しいことを考慮し、発熱とすれば、 $dH_1 - dA_1 = dQ_{13} < 0$ 、あるいは $(-dH_1) - (-dA_1) = -dQ_{13} > 0$ 、すなわち、失われた電気的エネルギーより、エンタルピー変化：発熱量が多いことになる。

しかし、この考察は論理的には正しくない。なぜならば、電池反応を水素酸素燃焼と同じ状態変化と見ることは決して誤りではないが、電池におけるエンタルピー変化は $dA$ を含んだものであるため、そこにおける熱量の出入りは必ずしも負とは言えないからである。すなわち、確かにこの状態変化ではエンタルピー変化は負であるが、しかし電池においては熱の吸収以上に多くの電気的エネルギーの消失があれば、これもまたエンタルピー変化を負とできるからである。

#### 4. 結論

以上の論理的欠陥を埋める論理が存在する。即ち、電池というものが理想的：可逆的に自由エネルギーを電気的エネルギーに変える装置： $dG_1 = dA_1$ であることを思えば、すなわち、 $dG_1 = dH_1 - TdS_1 = \sum \mu_1 dn_1 = dA_1$  (3変数系) から、エンタルピー変化：定温定圧熱量変化は自由エネルギー構成エネルギーとして、自由エネルギー変化の中に解消（自由エネルギーへの転換）されている。換言すれば、 $dH$ 変化の中、完全に自由エネルギーへ変換できないエネルギーは不可逆過程では熱として放出される。あるいは単なる水素酸素燃焼におけるエンタルピー変化は熱として放出されるが、これを電気的エネルギー：自由エネルギー ( $dG_1 = dA_1$ ) へ転換する装置：電池においては、転換し得ない、それは熱として放出されなくてはならないのである。かくして、 $dQ_{13} < 0$ 、 $dA_1 >$

$dH_1$ が言えることになる。このことは、事実生じる電池反応が  $dA > dG$  or  $(-dA) < (-dG)$  であることをも説明している。即ち、 $dA$ と $dG$ 差は自由エネルギーへ転換し得ないエンタルピー分だけ、自由エネルギー変化は少ない（流入）、or 多い（放出）と言えることになるのである。不可逆、可逆：平衡時の関係を確認しておく。不可逆時： $dH_1 - dA_1 (= dG_1')$ ：不可逆時自由エネルギー変化量と考えても良い） $= dQ_{13} < 0$ ：発熱、自由エネルギーへ転換し得ないエンタルピー。可逆時： $dA_1 = dG_1 (> dG_1')$ 、 $dQ_{13} = T dS_1$ 。 $dH_1 - dA_1 (= dG_1) = T dS_1$ 。

さて、常温核融合論者のエネルギー比較を確認しておけば

$$\begin{aligned} (-dH_1) - (-dA_1) \\ &= -dH_1 + dA_1 \\ &= -dQ_{13} > 0 \end{aligned} \quad (2)$$

彼らはここで、 $(-dQ_{13}) = 0$  成立が熱力学の予想であるとしているところに誤りがあるわけである。すなわち、仮にこの関係が成り立つとすれば、すでに述べたように、電池反応は断熱反応をしていることになるのであり、これはこの考察の前提、すなわち非断熱反応を考察していたことに矛盾するのである。従って、以上の考察からの結論： $(-dQ_{13}) > 0 > dA_1$ という関係は、すでに説明したように、 $dH_1 < dA_1$ 、 $(-dH_1) > (-dA_1) = dA_2$ ：電池では失った電氣的エネルギーを超えるエンタルピー消失：発熱があり、また、その消失量は電解で入力した電氣的エネルギーを超えるのである。

この時、電解におけるエンタルピー変化については、既に(1)で指摘済みであるが、不可逆過程故に以下(3)の関係は成立しない。すなわち電解においては入力電気エネルギーを超えるエンタルピー増加、従って吸熱的变化が起きるとは安易には言えない。

$$\begin{aligned} (-dH_1) - (-dA_1) \\ &= dH_2 - dA_2 \\ &= -dQ_{13} \\ &= dQ_{23} > 0 \end{aligned} \quad (3)$$

ここにおいて、既述の如く、ジュール熱は定温下では系に出入りする熱量とは確かに区別し得ないのであるが、しかし、それは  $(dA_1 - \sum \mu_1 dn_1) / T$  (電池)、あるいは  $(dA_2 - \sum \mu_2 dn_2) / T$  (電解) の物理的意味を持って、系に出入りする熱量、例えば電池では  $(dQ_{13})$  に含まれていることを考慮しなくてはならない。そして、このジュール熱は言うまでもなく、エントロピー生成項を形成しており、従って、それは熱的には発熱として系の変化に現れるものであり、電池、電解何れにおいても正值である。すなわち、電池においては通常熱同様に発熱であるが、電解においては変化が電池の逆変化と考えられる故に吸熱的であるべきことに反して、それは発熱として作用するのである。このことは吸熱が予想される電解において、仮にそこに発熱現象が生じても、何の不思議もないことを意味し、過剰熱の存在可能性を説明するものである。即ち、 $dQ_{23} = dH_2 - dA_2$

$d_2 < 0$ 、あるいは  $(-dH_2) > (-dA_2) = dA_1 > dH_1$ 、 $dH_1 + dH_2 < 0$ 、従って、電池からの電氣的エネルギー注入量、あるいはエンタルピー変化よりも、より大きなエンタルピー変化が電解において生じ得るのである。実際、ほとんどの電解反応で発熱が見られることは以上の理由に依ると考えられる。更に述べるならば、エントロピー生成項：  
 $(dA_2 - \sum \mu_2 dn_2) / T$  (電解) は事実として、より大きな電解電流ほど大きくなることを思えば (可逆過程に近い変化では  $dA_2 \doteq \sum \mu_2 dn_2$ ) 電解電流値を変えていく過程で急激な発熱があっても何ら不思議はないとも言えるのである。

以上の見解はあくまでも、既に述べた仮定の上に立っているものであることを断っておく。

そして、このことを踏まえた上で敢えて述べるとすれば、この過剰熱という誤解の理由は言うまでもなく、エネルギー概念の誤りにある： $dA$ と $dH$ を比較している、ということになる。真にエネルギーの増減を言うのであれば、状態量としてのエネルギー、かつ系全体としてのエネルギー保存則に従う、内部エネルギーの増減において為されなくてはならない。例えば、孤立系不可逆変化における自由エネルギーの減少を以て、系全体のエネルギーの増減を言うことはナンセンスなのである。結局、彼らは、本来エネルギーの増減考察不可の、状態量ではない電氣的エネルギーと、状態量ではあるがしかし、系全体のエネルギー増減考察不可のエンタルピーに依る比較を行ってしまったと考えられる。更に注意すべきことがある。すなわち、 $(dQ_{13})$  という熱量はこの中にジュール熱 (電池構成物に依存する) を含んでいること、そして、 $dA$ と共に状態量 $dH$ を決めるものであるが、それが $dA$ と別個に扱われている限りは状態量ではなく、その値は不定である。詰まるところ、”過剰熱”： $(-dH_1) - (-dA_1) = -dQ_{12}$ 、あるいは $(dH_2 - dA_2) = dQ_{23}$ なるものは測定ごとに異なっても、何の不思議もない。従って、”常温核融合”という現象は再現性のないものとして存在し、決して科学の対象にはなり得ないものということになる。

もし、以上の我々の考察が正しいとすれば、電池反応を密封定圧断熱的に行えば、 $dA_1 = dH_1$ で入力エネルギーと出力エネルギーは等しくなるはずであることをここに予想しておこう。

## 5. 終わりに

詰まるところ、常温核融合論者達は現象の熱力学的解釈が誤っていたということになる。しかし、こうした事態が生じた理由は、正に従来の熱力学論理が決して正しくはないことをも示しているのであり、換言すれば、我々の熱力学が行ってきたように、現象の可逆不可逆表式が無い限り、以上のような考察はできないのである。

## 参考文献

- 1) M.Fleischman, et al. J.Electroanalytical Chemistry, 261(1989)
- 2) M.Fleischman, et al. J.Electroanalytical Chemistry, 287(1990), Abstract

## カルノーサイクル仕事の最大（最小）性証明について

笠井健吉\*

### Can the Max.(Min.) Work of Carnot's Cycle be proved by Physics?

Takeyoshi KASAI

#### Synopsis

Usually this proof is done with Kelvin's principle. But the Max.(Min.) work of Carnot's cycle is proved only with the logical reversibility of it. In this place, the reversibility has not been mathematicalized. Now we know that the present thermodynamics theory can be constructed logically with Clausius's principle equaled to Kelvin's and the concept of quasi-static process. Accordingly the latter can be regarded as a logical base for the Max.(Min.) work. In this paper, we will show that the basic concept, that is, the quasi-static process is related to the mathematicalization of reversibility, accordingly to Max.(Min.) work, and the relation must be resulted in as a principle of thermodynamics, never derived by physics.

#### 1. 序

カルノーサイクル仕事の最大（最小）性の証明はケルビンの原理、従ってクラウジウスの原理：熱の流れの不可逆性から為されることは周知の通りである。即ち、カルノーサイクル仕事以上の仕事可能なサイクルとカルノーサイクルから成る複合サイクルを構成すれば、そのサイクル結果として、一つの熱源から仕事を取り出すことが可能となり、これはケルビンの原理に反し、引いてはケルビンの原理成立理由であるクラウジウスの原理：熱の流れという不可逆性に反する。従来の熱力学はこのカルノーサイクルの仕事の最大（最小）性に基づいて、その論理体系を構築してきたことも、また周知の通りである。

然るに、このカルノーサイクル仕事の最大（最小）性証明は、決してカルノーが行ったものではないことが認識されていないという現状がある。即ち、カルノーの主張と従来の熱力学のそれとは異なっているのである。しかし、これらの証明法が互いに異なっても、それぞれが論理的に正しいものであり、かつ同一の論理的帰結を与えるものであれば、何の問題もないのであるが、実はそうではない。更に、既に我々は我々の熱力学論理構築に関しては、もはや今後論じる必要はないとしてきたが、しかし、我々が現象の真の不可逆性は、決して熱の流れのそれではなく、最大最小仕事の原理にあると主張しておくだけでは、未だ我々の熱力学論主張の脆弱性に繋がると判断した。それ故、本論文では、このカルノーサイクル仕事のカルノ

ーに依る最大（最小）性主張、そしてまた従来の熱力学に依る証明は正に数理化されていない、単なる過程の可逆不可逆性論理、敢えて言えば、その言明のみに依っている為に決して論理的には満足し得ないものであることを指摘し、かつその解消には我々が主張する、この原理が必要であることを示すことにした。

## 2. カルノーの主張

カルノーは元素概念、カロリックに依って、かのサイクルを考案し、そのサイクル仕事の最大（等温膨張過程）最小（等温圧縮過程）性を”理想的なカロリック等温移動”に依るとして主張している<sup>1)</sup>。この理想的移動とは、彼がこのサイクルは逆行可能としていることからすれば、カロリック移動把握があつてこそ可能故、カロリック移動把握を意味し、このことは後のエネルギー移動把握概念：準静的過程概念に繋がるものである。また、この主張の補足的考察として、確かに後のケルビン原理による証明法に準じた考察もある。即ち、カルノーサイクルの仕事を超えるサイクルがあるとすれば、言うまでもなく、このサイクルはカルノーの論理から、即ち、理想サイクルは既に設定済み故、それは可逆サイクルではなく、その過剰の動力で低熱源からカロリックを高熱源に移すことが可能であり、高熱源からのカロリック消費無しに仕事を取り出される。この考察にはまた、カロリックは動力無しには高熱源に移動できないこと、即ち、熱は他に変化を残すことなく低熱源から高熱源には移動できない：クラウジウスの原理も含まれていることが、論理として明らかである。

さて、カルノーの主張は正しいか、であるが、事実には依拠して成立する科学としては決して容認できないとしか言い様がない。言うまでもなく、等温物体間での熱移動は存在しない、あるいはカロリック概念そのものが物理学的認知可能なものではない故、カルノーサイクルは事実として構築できない、その為す仕事は最大であることは認識できない、カルノーの主張に過ぎないのである。我々の事実認知能はカルノーの等温物体間カロリック熱移動という主張を、確かに経験から観念的、極限的世界理解は可能であると認めはするが、そのことが即、その観念的世界の存在を肯定するものではないのである。恐らくはこうした事情からカルノーの主張は認められず、その後のクラペイロンの理想気体によるカルノーサイクル提案が歴史的に価値を持つものとなったと考えられる。即ち、クラペイロンによって初めて、等温物体間の熱移動は準静的過程として、物理学的に、即ち状態変数で記述されるものとして捉えられた。しかし、そこでの仕事は最大あるいは最小であることは、依然として、物理学的に証明されていることではない。

## 3. ケルビンの原理に依る証明

カルノーサイクルの仕事の最大（最小）性の証明は熱、あるいは仕事はエネルギーの一形態であること、またそれ故にエネルギー保存則に従うという理解があつて、初めて物理学的に為され得ることである（但し、依然としてカルノーサイクル仕事は最大であることは証明されていない、言わば、それは前提である）。その証明法は既に序に述べた通りであり、その証明論拠は正にカルノーサイクルの可逆性であり、その具体的可逆性とは、サイクルに出入りするエネルギーである仕事、熱量が全て把握可能、そして、サイクルの”する仕事” (=w(forward)) :

最大仕事)は”される仕事”(=w(backward):最小仕事)に等しいこと、即ち、先行サイクルに対する完全な逆行可能性であることである。歴史はここで、サイクルを構成する個々過程の仕事最大性考察に移ることなく、従って、可逆過程:準静的過程の状態変数表示=準静的変化の数理化(物理学化)という概念に至ることなく、サイクル全体の仕事に注目したまま、サイクル熱効率の考察に動き、クラウジウス不等式に至るのである。

#### 4. ケルビンの原理に依る証明法からの帰結

以上のケルビン原理から、次のような論理展開が可能である。我々がここで言わんとすることは、従来の熱力学において、第二法則とは”変化の方向を示す法則”であると主張されていることが、実は論理的に見れば、極めて曖昧な論理に依って言われていることを示したいことである。即ち、ケルビンの原理に反しない複合サイクル存在は等温条件では仕事が熱に変わることを示している。また、この時、複合サイクル:断熱、あるいは孤立系ではエントロピーが増大することも示される。そこで、これを従来の熱力学は変化の方向を示すものとして捉えているが、実は決してそうではない。証明されたことは、単に等温条件下での仕事の熱への変換可能性:熱の仕事への変換不可能性を言っているだけなのである。これに関して、互いに熱のみを交換する二つの系:断熱、孤立系内のエントロピー増加は熱の流れから説明できる。但し、これは断熱、孤立系を構成する各系が2変数系、互いに体積不変であるという条件が付く。従って、この場合もやはり論理的一般性が無い。更に言えば、後者の場合、熱源の温度変化は無い故、熱量移動は認識できない、いわゆる思考実験に過ぎない。もし仮に、従来の熱力学論理で、正しく第二法則式: $T d S > d Q$ が導出できるのであれば、断熱、あるいは孤立系ではエントロピー増大方向に変化は生じることが示され、それは確かに変化の方向を示すものであると言うことは可能である。しかし、通常の熱力学テキストでは、この導出はいわゆるクラウジウス不等式から、いかにも当然の論理的帰結として示されているが、実はそれは誤りであり、導出不可能なのである<sup>2)</sup>。言わば、この導出法はフェルミのそれに無批判的依拠しているだけである<sup>3)</sup>。そして、最近、理由は決して明らかではないが、少なくとも、その公表は従来の熱力学論理に不満を覚えていることと思われるが、このフェルミに依らない、エントロピー増大則導出を行う熱力学が注目されている状況がある<sup>4) 5)</sup>。しかし、この熱力学の場合には”熱をあからさまに定義しない”故、熱量: $d Q$ は考察の対象でない。即ち、 $T d S > d Q$ 導出は、尚のこと出来ない、と言うより、むしろこの熱力学には不要なのである。この理由はこの熱力学独特の論理構成に依っている。

#### 5. ”熱をあからさまに定義しない”熱力学論理

この熱力学の論理構成を要約すれば、ケルビンの原理、等温準静的過程仕事は最大、かつ状態量であること、プランクの原理、広義の等温操作存在可能性をその論理基盤にしている。そして、前節で言及したエントロピー増大則導出はプランクの原理に依っている。しかし、これらの原理等は全て熱の流れという不可逆性のみには依っていることは明らか。換言すれば、これらの論理的基盤は等温準静的仕事概念を除けば、すべてクラウジウスの原理から導出可能であ



る。従って、カルノーが考察したカロリック移動把握という可逆・不可逆性には無関係であり、従来の熱力学論理と同じ結論に至ることは明らかなのである。しかし、従来の熱力学に比較すれば、それはエントロピー増大の物理学的説明、例えば、熱： $dQ$ を”あからさまに定義しない”為に既に述べた2変数系での熱の流れによるエントロピー変化の物理学的説明： $dS = dQ_1/T_1 + dQ_2/T_2 > 0$ などは一切出来ないという大きな欠陥がある。もし、この熱力学がこれを示すとすれば、定積での内部エネルギー変化を用いての説明となる。しかし、この熱力学は熱を”あからさまに定義していない”為に、それを決して熱とは言えず、あくまで定積での内部エネルギー変化（この物理量が事実、定積下で存在する熱であることが言えない！事実を説明できない論理系は不毛の観念論である）に依るのである。しかし、その一方で、孤立系では内部エネルギー不変でエントロピーは増大する。ここには論理的不整合性が見られる。詰まるところ、エントロピー増大の物理学的意味は、従来の熱力学では、例えわずかとは言え、この熱の流れに依るエントロピー増大、他には既に示した仕事の熱への変換に依る、それが示され得るが、この熱力学では一切その物理学的意味には言及できないのである。

蛇足的に記しておけば、どのような熱力学テキストであれ、現実の過程は、本質的には全て不可逆であると述べるものであるが、この熱力学においては、”不可逆過程は断熱過程にしか定義しない”とされるのである。ここでの”定義”が必ずしも”存在”を意味するとは確かに言えない故、決して他過程の不可逆性存在を否定こそしてはいないが、しかし、この定義に依る限り、不可逆過程は断熱系においてしか考察できないことは明らかであり、断熱系内各過程の必ずしも断熱的とは言えない、不可逆性は論じ得ないことになる。即ち、断熱過程以外の不可逆性は実質的に論じ得ない、科学的事実として存在しないことになるのである。明らかに、このことは熱力学論の後退である。

## 6. 前節熱力学における最大仕事

カルノーサイクルの最大仕事概念は、既に述べたように、サイクルの熱効率考察に走ったことを思えば、本熱力学はある意味で、その最大仕事をより物理学的、直接的に熱力学に取り込もうとしたものであるとも言える。そして、その証明は、同じく既に述べたケルビン原理に依るのであるが、この場合には一つの熱源に依って為される為に考察対象は等温過程仕事になる。しかし、このことは別にして、先の証明法とは明らかな違いを生じることになるのである。

先ずはその論理展開をみる。注目されるべき最大仕事は”定義”が述べられた後に、”結果 3. 3（最大仕事の原理）”として導入される。ここでは、それは等温準静的過程仕事に等しいとされ、その後、”最大仕事の原理 3. 3の導出”が論じられる。

ここで、先行する”定義”には、等温過程の中には最大仕事と言え仕事が一通り存在し、それは初めと終わりの系の状態のみで決まっている、とある。しかし、なぜそのようなことが言えるのか。特に、その最大仕事の状態のみで決まる状態量であるとするのは熱力学的に見れば、一般に仕事は状態量ではないが故に、実に重要な主張なのであり、従って何の理由も述べることなく、”降って湧いたかのような”定義をすること自体、論理的には無謀とも言える主張である。また、後続のケルビンの原理による仕事の最大性証明も、以下言及するが、決して完全とは言えない。更に、敢えて言えば、”原理の導出”という科学概念は存在しない。原

理は導出できない故にこそ、原理なのである。

さて、本熱力学論における等温準静的過程の最大仕事証明は、等温準静的過程の仕事を先ず”固定した”上で(”する仕事”を $w$ とする)、一般等温過程と、この過程の逆過程から成る等温サイクルの為す仕事にケルビンの原理を適用することによって証明される。即ち、 $w' - w < 0$  (テキストと同記号)  $< 0$ , 従って $w' < w$ 。即ち、その最大仕事証明論拠は等温準静的過程の逆行可能性： $w(\text{forward}) = -w(\text{backward})$ 成立のみに依っている。

一見、既にみた証明法と同じと思われるが、実はそうではない。先の場合には二つの熱源が関与していた為に、カルノー可逆サイクルは出入りする仕事、熱量によって、不完全ながらも規定されていた。しかし、この場合においては一つの熱源のみで原理を適用している為に過程に依拠して決まる仕事、熱出入りを同時に考察することができない。それ故、証明論拠である $w(\text{forward}) = -w(\text{backward})$ 成立は熱量に関与出来ず、従って、この関係成立は必ずしも、その過程が準静的であることを論理的に保証し得なくなっているのである(このことは以下に述べる、考察過程の逆転において明らかになる)。そして、以上の論理の別論理として、最大仕事は初終状態のみで決まるとしている故に、それは既に状態量であることを意味し、従って過程の可逆不可逆に依らず、即ち、等温準静的過程の仕事でなくとも、既に”固定”されており、また $w(\text{forward}) = -w(\text{backward})$ 成立当然なのである。それ故、この論理からすれば、もはや最大仕事証明には等温準静的過程の論理は不要であり、また”結果 3.3”の最大仕事 = 等温準静的過程仕事：最大仕事の原理は言明不要である。詰まるところ、著者はこの言明によって、単に”最大仕事 = 等温準静的過程仕事”関係を言明しておきたかっただけということになる。なぜか？それは最大仕事の証明には $w(\text{forward}) = -w(\text{backward})$ 成立のみが必要であることを思えば、明らかに後者を、後の本熱力学論展開の為にヘルムホルツ自由エネルギー等温変化量に繋ぎただけなのである。それはなぜか？と更に問えば、このヘルムホルツ自由エネルギーを契機にエントロピー定義を目的としているからに他ならない。正に”敵は本能寺にある”のである。

更に批判すれば、このケルビンの原理による証明法は等温準静的過程を先行させ、その後一般等温過程を持ってくる、決して否定されることのない、サイクルを設定すれば、もはやこの最大仕事証明法は成立しないのである。即ち、 $w - w' < 0$  から、 $w < w'$  の式変形不可：一般等温過程の”される仕事”は”する仕事”に等しくない(言うまでもなく、先の結果に矛盾していることも明らか)。これは本熱力学論者が、 $w' - w < 0$  から、 $(-w) < (-w')$  を評価しない理由に同じである。一見、最小仕事の証明になりそうであるが、それは不可なのである。それ故、この一般等温過程の逆行仕事が考察不可であることを考慮すれば、いまの場合、 $(-w') < (-w)$  を導出したところで、 $(-w')$  の物理的意味に言及不可なのである。従って、既に指摘したように、一つの熱源しか考慮していないが為に $w$ 、 $w'$  の論理的意味付けが不可能、即ち、論理的完全性を以て、 $w =$  等温準静的過程仕事と定義され得ていないのである。

そして一方、複合サイクル：一般サイクル・カルノーサイクルを用いての最大仕事証明は、例えば、低熱源の熱量変化を元に戻すことを考慮、かつケルビンの原理に反しないこと：具体的には高熱源の熱が仕事に代わるだけの变化禁止を考慮して為される：仕事は熱に変わること

のみ許される（熱源に関して、この逆の考察も明らかに成立）<sup>6)</sup>。この証明法においては一般、カルノーサイクルの設定順序転換はその“結論”（以下の“異なる結論”に考慮されたい）に影響しない。要は、二つの熱源で運転される一般、カルノーサイクルを用いることによって、以上の証明論拠： $w(\text{forward})=-w(\text{backward})$ 成立に加え、更に二つの熱源の何れかを常に元に戻せること、即ち、過程に関与する熱量への言及が保証されているのである。しかし、この証明法においても、サイクル設定順序を変えることによって、例えば、一般サイクルを先行させれば、カルノーサイクルの“される仕事”から“する仕事（最大仕事）”を証明、またその逆設定は、カルノーサイクルの“する仕事”から、“される仕事（最小仕事）”証明になるという、言わば論理的欠陥がある。従って、この証明法もまた論理的には同一の原理を用いながら、“異なる結論”に至ることにおいて、不満が残るものとなっている。こうした事態に至る理由は、正に可逆不可逆性論理が完全に数理化されていないことに依るのである。そして、この完全数理化とは、論理的には極めて明らかに、最大仕事・最小仕事を同時導出、証明できるものでなくてはならないことが分かる。

詰まるところ、本熱力学はこの等温準静的過程の仕事を状態量：ヘルムホルツ自由エネルギー変化に結びつけることが目的であったのであり、結局、それまでのサイクル概念から離れた熱力学論構築を試みながら、以上のような問題点を残した上に、既述熱力学論後退を迷わせしめただけである。

## 7. 最大最小仕事の原理

我々が主張する、この原理は等温等々の条件などは一切無く、従って極めて普遍的なものであり、かつ、それは事実からの極限的認知であり、決して証明の出来るものでもない、正に原理である。我々は単に経験から、この極限的認知に反する事実は決して存在しないことを理解しているのである。そして、この原理の正当性は我々のこれまでの熱力学論理展開から、何らこの原理に反する事象は未だ一切無い事実から保証される。更に、この原理に依って初めて、これまでの熱力学論理が決して説明できなかった断熱系、孤立系のエントロピー増大、あるいはもっと一般的に、エントロピー生成の物理学的説明さえも可能であることを思えば、この原理の本来の物理学的位置付けが為されたとも言えるのである。

また、この原理とカルノー自身のサイクル仕事最大性主張との関係を述べるとすれば、彼の、理想的なカロリック等温移動、あるいはカロリック移動完全把握からの、その最大性主張は、現代的には正に系、熱源間エネルギー移動の完全把握、即ち系の変化は準静的過程として理解され得、従って、いわゆる状態変数で記述：数理化されることを意味する（これは我々の主張である）。そして、このことこそ、この原理が数理として、準静的過程の仕事の最大（最小）性保証をし、かつ可逆過程：逆行可能性を保証するものである故、従来カルノーサイクル仕事の最大（最小）性、あるいは等温準静的過程の仕事の最大性証明をも保証しているのである。そして、この原理は等温条件等を一切必要としない故、我々の主張はこれを包含する、より一般性のあるものでもある、ということである。

更に、彼のその補足的考察の中には、既に述べたように、クラウジウス、あるいはケルビンの原理：熱の流れの不可逆性に繋がるものが確かに存在するが、それは、彼にとっては、“経験的には決して認められないもの”であったのであり、換言すれば、熱の流れの不可逆性は彼

のサイクル考察の前提なのである。従って、このことはそのサイクル仕事の最大性：可逆不可逆性考察には無縁であり、明らかに彼のカロリック移動把握の考察こそ、変化の過程の可逆不可逆性論、即ち真の熱力学論構築を可能とするものであることが理解される。

そして、以上の、彼の考察を超えたところで、敢えて述べておくべきことがある。即ち、それは、熱はエネルギーであることが、彼以後のジュールによって証明されたからには、熱もまた仕事同様、エネルギー伝達の条件：最大最小仕事の原理：可逆不可逆性に従わなくてはならないということが論理として明らかであるべき、ということである。従って、我々の熱力学では既に証明済みであるが、クラウジウス、ケルビン、プランク等々の熱の流れという不可逆性に起因する原理は全て最大最小仕事の原理から導出可能なのであり、我々の熱力学における論理展開においては、もはやこれらの原理は不要なのである。即ち、これらの原理は既に、いわゆる原理でさえ、ない<sup>7)</sup>。

### 参考文献

- 1) ギリスピー；島尾訳”科学思想の歴史”みすず 書房
- 2) 笠井、詫間電波高専紀要29号(2001)
- 3) フェルミ；加藤訳”フェルミ熱力学”三省堂
- 4) 田崎”熱力学＝現代的視点から”培風館
- 5) 佐々”熱力学入門”共立出版
- 6) 笠井、詫間電波高専紀要本誌
- 7) 笠井、詫間電波高専紀要30号(2002)

## Fermi, Clausius-Tomonaga熱力学における TdS>dQ導出論不成立

笠井健吉\*

### To the Followers of Fermi's Thermodynamics and Clausius-Tomonaga's

Takeyoshi KASAI

#### Synopsis

In Fermi's thermodynamics, the derivation of  $TdS > dQ$  with Clausius's Inequality can be done for the irreversible process: B-state from A-state, but not be done for the back process: A from B, though the both processes are irreversible each other. The followers of Fermi's never doubt this logical defect in it. Now it is clear that they have not understood the style of logical world. Then we will show the derivation of  $TdS > dQ$  for the each irreversible process with our thermodynamics. And we show too that the derivation of  $TdS > dQ$  by Clausius-Tomonaga's is wrong logically in physics, it has been done merely with their feeling.

#### 1. 序

クラウジウス不等式からの第二法則関係式： $TdS > dQ$ 導出は専らフェルミの論法に依っていることは周知の通りである。例えば、クラウジウス自身（朝永解説：後節参照）<sup>1)</sup>、あるいはルイス・ランダウ<sup>2)</sup>等のそれは言わば情緒論的とも言え、フェルミに比較すれば論理の数理展開性が弱い為に採用されることは希である。この意味ではフェルミ論法の価値はあるようにも思われるが、しかし、その論理の誤っていることは、既に我々は指摘している<sup>3)</sup>。即ち、クラウジウス不等式からは $TdS > dQ$ は導出できない。しかしながら、熱力学論理の現状は、このフェルミ論法がその真偽性を決して疑われることなく、まかり通っている。

然るに、このフェルミ論法に、当然ながら批判的ではなく、それを擁護する立場からの具体的注釈を加えている熱力学テキストに出会った<sup>4)</sup>。要するにフェルミ熱力学信奉者の注釈である。過去、我々が日本化学会、物理学会などへ投稿した際、全く答えない、あるいは極めて反論意欲を殺ぐ答え、“不可逆過程の逆行は考えない”に出会って来たことを思えば、ここは、“雉も鳴かずば打たれまいに”の諺よろしく、徹底的にその誤り指摘をする、と同時に、我々の熱力学に依る、その誤り解消論理を示す。

クラウジウス・朝永に依る $TdS > dQ$ 導出については、実に驚くべきことであるが、単な

る情緒論に依って為されていたこと、決して物理学的、論理的には為されていなかったことを示し、熱力学史の不思議を示すことにする。

## 2. ”雉”の記事

以下、まずはテキストの引用である。但し、完全な引用ではなく、より理解されやすいよう、多少の書き加え、注釈、また記号変換があることを断っておく。

**定理** 以下の関係式：(1) 成立

**定理の証明** 過程1：A→Bが不可逆、過程2：B→Aが可逆で、クラウジウス不等式周回積分を考える。(但し、従来の熱力学では不可逆過程の温度は系のそれとは異なる、としている為に $T_i$ としている：我々の熱力学論とは異なる：著者註)

$$\oint dQ/T_i = \int_{A \rightarrow B} dQ/T_i + \int_{B \rightarrow A} dQ/T \leq 0$$
$$\int_{A \rightarrow B} dQ/T_i \leq - \int_{B \rightarrow A} dQ/T$$
$$= \int_{A \rightarrow B} dQ/T = S(B) - S(A) \quad (1)$$

**間違った論法：エントロピー不変の定理** 過程1が可逆で、過程2が不可逆であるとする

$$\oint dQ/T_i = \int_{A \rightarrow B} dQ/T + \int_{B \rightarrow A} dQ/T_i \leq 0$$
$$\int_{A \rightarrow B} dQ/T = S(B) - S(A)$$
$$\leq - \int_{B \rightarrow A} dQ/T_i = \int_{A \rightarrow B} dQ/T_i \quad (2)$$

これは定理と不等号の向きが違う。両立するには $S(A) = S(B)$ 。つまり、エントロピー変化無し。この論理は一見もっともらしいが、実は間違いが含まれている。

**間違いのありか** 間違いは

$$- \int_{B \rightarrow A} dQ/T_i = \int_{A \rightarrow B} dQ/T_i$$

**間違った論法**で過程2は不可逆と仮定したので、逆行過程は不可能。逆行もどきの過程は考えられるが、その際 $dQ(B \rightarrow A) = -dQ(A \rightarrow B)$ が満たされる保証は無い。

## 3. 誤り指摘

さて、誤りは指摘できたであろうか？。テキストと同様の表示でも良いが、多少なりともわかりやすくするために、積分関係式を微分式で表し、そして変化の方向を考慮して、(1)(2)を書き換えれば、以下の(1')(2')になる。

まずは第一の指摘であるが、これは誤りとまでは言えないにしても、”間違いの論法”、そ

してこのテキスト著者も、ここでは単に  $A \rightarrow B$  不可逆過程のみを考察しているに過ぎない。即ち

$$dS(A \rightarrow B) \geq dQ/T_i(A \rightarrow B) \quad (1')$$

$$dS(A \rightarrow B) \leq dQ/T_i(A \rightarrow B) \quad (2')$$

この誤り指摘の意味するところは、過程 1 が不可逆であるならば、その逆過程  $B \rightarrow A$  も不可逆であり、従って、何れの変化においても、 $T dS > dQ$  成立を証明して初めて物理学的意味があることが分かっていないということである。

第二の誤り指摘。“間違った論法”において、等号成立は  $A \rightarrow B$  過程が単に可逆過程 ( $dS = dQ/T_i$ 、あるいは、 $T_i dS = dQ$  成立) であることを意味しているのであり、エントロピー不変の定理： $S(A) = S(B)$  など意味していない。それ故、不可逆過程に成立する関係式： $T dS > dQ$  を求めるのであれば、ここでは不等号関係こそ考察の意味があり、そして、それが互いに矛盾する結論に至ることこそ、意味がある。即ち、その結論は“間違った論法”は、テキスト著者指摘の“ $dQ(B \rightarrow A) = -dQ(A \rightarrow B)$  が満たされる保証は無い”を論拠として、確かに誤りであることを示している。しかし、このことがこのテキスト著者が正しいということの意味しないことも明らか。即ち、この著者は、既に指摘した第一の誤り指摘に気づいていない。更に敢えて述べれば、未だかつて唯の一度も耳にしたことのない“エントロピー不変の定理”の用語から察するに、“間違った論法”を用いたのは著者自身の修辞である。それ故、そこで (1) (2) 同時成立は、数学的には決して成立しない関係： $S(A) = S(B)$  を意味するとしたことは著者の理解であり、著者の誤りということになる。

第三に、最も致命的とも言える、論理的誤り指摘をしなくてはならない。それは、“間違いのありか”における著者の指摘、即ち、“ $dQ(B \rightarrow A) = -dQ(A \rightarrow B)$  が満たされる保証は無い”は確かに正しい、が、しかし、このことの意味することは  $A \rightarrow B$  の不可逆過程において第二法則関係式： $T dS > dQ$  を示し得ても、これを逆行する  $B \rightarrow A$  の不可逆過程では示し得ないこと、即ち、 $T_i dS(A \rightarrow B) \geq dQ(A \rightarrow B)$  成立と同時に  $T_i dS(B \rightarrow A) \geq dQ(B \rightarrow A)$  を示せないことである。このことは、このテキスト著者には何の疑問も感じられないことかも知れないが、しかし、論理系というものはこのような論理形態を許容しない。即ち、 $A \rightarrow B$  が不可逆であることは、論理的にも、また明らかに事実としてその逆行も存在することから、その不可逆性を論理系は要求し、かつその証明を求めるのである。従って、正にこの証明が、このテキスト著者に依る論理では為され得ないことが、この論理、即ちフェルミ熱力学論理の最大の欠陥であり、かつその論理の誤りであることを示しているのである。

補足。第三の致命的誤りに対して、フェルミ熱力学信奉者の次のような反論が考えられる。即ち、 $B \rightarrow A$  に関する関係式を求める為には、 $A \rightarrow B$  過程の考察同様、新たに  $B \rightarrow A$  : 不可逆、 $A \rightarrow B$  : 可逆サイクル過程を設定すれば良いというものである。これは互いの不可逆過程の存在 (初め、終わりの状態それぞれが同じ。過程は異なる) は事実として許されている故、確かに一理ある。しかし、これは論理的に見れば、 $T dS > dQ$  導出には常に不可逆過程の先行が必要であるということであり、換言すれば、数理的には不可逆過程の積分経路逆転が許されないことである。しかし、ここで、事実として、先行、及び逆行過程の  $A$ 、 $B$  状態がそれぞれ同じであること、不可逆過程の逆過程は存在するという事

実、そしてクラウジウス不等式成立はサイクル中の可逆、不可逆過程の存在順序には無関係であることを思えば、明らかに、この  $T d S > d Q$  導出論理には論理的整合性の破綻があることになる。

更に、このような反論以前に、”間違った論法で過程 2 は不可逆と仮定したので、逆行過程は不可能” というような言明そのものにも問題がある。即ち、この”仮定”の正当性を先ずは検討しておくべきである。事実として、不可逆過程は、既に述べたように、初め、終わりの状態成立のみをその逆行とするならば、明らかにそれは実現可能である。それ故にこそ、著者の”逆行もどき”があるのであり、ここには可逆・不可逆定義の曖昧性が見られる。あるいは不可逆過程の逆行積分可能性に関する考察がない。要するに、事実として存在する逆行過程をどのように理解するか論理的考察が欠けている。

このことに関して述べておくべきことがある。それは、一般サイクル・カルノーサイクルから成る複合サイクルの考察からカルノーサイクル仕事の最大性証明法であるが、この証明法においても、先行するサイクルにカルノーサイクルを設定すれば、一般サイクルについては、その”される仕事”考察から、”する仕事”には言及できないことから、それは最小仕事の証明になる。即ち、一般サイクルの逆行は事実として可能であっても、その後の論理展開は異なる結果になるのである（もっとも、ここで再度カルノーサイクル仕事の”する仕事”＝”される仕事”の関係を用いれば、この結果は同一である。しかし、これは論理の重複であり、論理展開としては拙い）。換言すれば、この証明法は可逆不可逆過程の設定順序に依らないで成立するケルビン原理（クラウジウス原理に依拠）を思えば、論理的には決して満足のいくものではない<sup>5)</sup>。

第四に、以上のことから、ここには熱力学基礎論理が理解されていない上での熱力学教授が為されているという、極めて深刻な”誤り”もあることになる。しかし、論理的整合性を満足する熱力学は、果たして存在するか？

#### 4. 我々の熱力学論理

我々の熱力学はその論理展開、具体的には  $T d S > d Q$  導出において、クラウジウス不等式を必要としない。即ち、クラウジウス不等式は我々の熱力学においては無用の、単なる論理的帰結に過ぎず、そこからの新たな論理展開は不要であり、かつ存在しない。しかし、我々の熱力学論主張の為、それを敢えて行うことは既に我々は示している<sup>3)</sup>。ここでは他既出論文<sup>6)</sup>の補足という形で、以下の証明を示す。

我々は極めて自然に係のサイクル変化を内部エネルギー変化で考える。先ず、 $A \rightarrow B$  : 不可逆、そして  $B \rightarrow A$  : 可逆過程から成るサイクルに対して

$$\oint d E = \int_{A \rightarrow B} (d Q + d w) + \int_{B \rightarrow A} (T d S + X d x) = 0$$

$$\therefore \int_{A \rightarrow B} (d Q - T d S) = \int_{A \rightarrow B} (X d x - d w)$$

(3)

$$\therefore T d S > d Q \quad (\because d w > X d x) \quad \text{for } A \rightarrow B$$



さて、ここで不可逆サイクルの逆転は、先行するサイクルの単なる逆ではなく、全く新たなサイクルであること、そして、そこにおいても明らかに最大最小仕事の原理： $d w > X d x$ は成立していることを考慮して、例えば上の場合の逆行関係式に関しては $A \rightarrow B$ 不可逆過程の $d w$ 、 $d Q$ に対して、 $B \rightarrow A$ 不可逆過程の新たな値、 $d w'$ 、 $d Q'$ を当てれば

$$\oint d E = \int_{A \rightarrow B} (T d S + X d x) + \int_{B \rightarrow A} (d Q' + d w') = 0$$

$$\therefore \int_{B \rightarrow A} (d Q' - T d S) = \int_{B \rightarrow A} (X d x - d w')$$

(4)

$$\therefore T d S > d Q \quad (\because d w' > X d x) \quad \text{for } B \rightarrow A$$

明らかに、数理的には(3)の積分経路逆転が(4)に等しいことがわかる。このことが既出論文の補足をしている。そして、論理的には本来不可能である( $\int_{A \rightarrow B} d Q \neq -\int_{B \rightarrow A} d Q$ 、 $\int_{B \rightarrow A} d Q \equiv \int_{B \rightarrow A} d Q'$ 、 $\int_{A \rightarrow B} d w \neq -\int_{B \rightarrow A} d w$ 、 $\int_{B \rightarrow A} d w \equiv \int_{B \rightarrow A} d w'$ )、不可逆過程積分経路逆転を、このように数理展開上可能とする論理は、正に最大最小仕事の原理であることが理解され、そして、それは、具体的には可逆・不可逆過程の互いに対応する各種エネルギー流の差分関係が積分経路逆転に対して不変であることを示している。換言すれば、このことはフェルミ熱力学、引いては従来の熱力学論理に最大最小仕事の原理という論理が欠落していることを示している。そして、我々の、実質不要である、クラウジウス不等式からの $T d S > d Q$ 導出は、以上のような変化の過程の具体的考察さえも不要としていることは明らか<sup>3)</sup>。言うまでもなく、そこには最大最小仕事の原理が包含されているからである。

## 5. 朝永解説に依るクラウジウスの論法

クラウジウス賞賛の立場にある朝永のクラウジウス解説は、当然ながら、朝永の理解を意味する。さて、 $T d S \geq d Q$ 導出法は以下の通りである。

まず、クラウジウス不等式(5)成立は熱効率の考察から絶対成立である。

$$\sum Q_i / T_i \leq 0 \quad \text{for a Cycle} \quad (5)$$

ここで、等号関係、即ち可逆過程の考察から、あるいは数理的には $\sum Q_i / T_i = \oint d Q / T = \oint d S = 0$ から、状態量エントロピーの存在、従ってエントロピー概念成立。翻って、(5)の不等号関係の物理的意味を考察する。即ち

”、、、温度差による熱の無駄な流れや、摩擦による熱の発生、、、非可逆過程において $Q/T$ の代数和が負になるのはこの発生の結果であって、、、ですから、循環過程が一巡りしたとき、内部エントロピーはやはり最初の状態に戻るのです”

こうして、次式の成立を言うことになる。

$$\sum Q_i / T_i + N = 0 \quad (N \geq 0) \text{ for a Cycle} \quad (6)$$

朝永はこれを賞賛し尽くしているが、果たしてそうか？何のことはない、単に(5)の不等号関係を等式に直しただけであり、 $N > 0$ には何の物理学的意味も表されていない。”熱の無駄な流れ”や”摩擦による熱の発生”等々はどこにも”見えない”のである。即ち、前引用文は単なる情緒論的説明に終わっている。

更に、クラウジウス・朝永は(6)の関係は一般過程、つまりサイクル過程以外にも成立するとして、次式(7)の成立を言う。この段階での注意は、既に可逆サイクルから系の状態量としてのエントロピー概念を導出している故に、サイクルはもはや考える必要が無くなっており、ある一つの系の任意の変化が考察できることである。

$$\sum Q_i / T_i + N = \Delta S \quad (N \geq 0) \text{ for a process} \quad (7)$$

$$dQ / T + dN = dS \quad (7')$$

言うまでもなく、これは $T dS \geq dQ$ であり、この後、(7)より断熱、孤立系のエントロピー増大則を導出する。

## 6. クラウジウス・朝永情緒論

フェルミ論では $T dS > dQ$ 導出は(5)からの展開であった。クラウジウス・朝永はそうではない、がしかし、彼らには言及しておくべき物理学的、論理的観点が欠けていることは確かなのである。

先ず、(5)(6)何れにおいても、サイクルに出入りする熱量全てがゼロの場合、即ち、断熱、孤立不可逆サイクルにおいて、これらの関係式：周回積分の不等号関係は成立しない( $\because 0 > 0$ 、あるいは $N = 0$  for  $N > 0$ )。これらの関係式は非断熱過程をそのサイクル内に、少なくとも一つ以上含む場合においてのみ成立するのであり、その物理学的意味は非断熱過程をそのサイクルに含まない限り、系は決して元に戻ることは出来ない：周回積分不成立ということである<sup>7)</sup>。従って、(5)(6)成立に関しては、この断りが必要であり、それ故、フェルミが仮に $T dS > dQ$ を導出し得たとしても、そこで $dQ = 0$ で以て、安易にエントロピー増大則を言うわけにはいかず、 $dQ = 0$ とすることが必ずしも前提には反しないことを述べる必要があるのである。このことは、(5)(6)を認める限り、クラウジウス・朝永にとっても、同様の注意が必要であるということである。

次に(6)の関係式から(7)成立を保証する論拠は、当然ながら情緒論からの推論に過ぎない。即ち、不可逆サイクルにおいて、不等号成立という事実から、その存在を保証された $N$ が、それを構成する各不可逆過程にも、同様に存在するという確たる物理学的、論理的理由は全く無い。あるいは、確かに可逆過程での $\sum Q_i / T_i = \Delta S$ 成立は言い得ている故、不等号関係成立は言えるが、しかし、この時、それが正負何れであるか、従って(7)における $N$ の正負は言えないのである。このことは、(6)、(7)から(8)を導くが、しかし、その個々の過程における $N$ が全て正值であるという、物理学的、論理的根拠が無いということである。即ち、今、各過程での $N$ を $N_i$ とすれば、

$$\sum N_i = \oint dN = N (\geq 0) \quad \text{for a Cycle} \quad (8)$$

(8)において $N_i < 0$ である $N$ の存在は(8)を満たす限り、論理的には決して否定できないのであり、また等号成立は必ずしも可逆過程を意味しないことにもなる。なぜか？この理由は明らかに(6)において、 $N > 0$ であることの物理学的理由：熱の無駄な流れ、あるいは摩擦に依る熱の発生等々が数理化されていないことにあり、正に情緒論的理解から $N$ を導入したからに他ならない。明らかに、ここには論理の飛躍が存在し、従ってエントロピー増大則を導出する(7)式は論理的には認めがたいものとなる。換言すれば、クラウジウスは論理的には決してエントロピー増大則を導出し得てはいなかった、それは結果としては正しかった(論理的展開には最大最小仕事の原理が必要。この時初めて、 $N > 0$ の物理学的意味が示される)のであるが、しかし、それは単なる情緒論に依っていた、ということになる。そして、このことが正に、熱力学は完成された自然科学と言われながらも、その成立から1世紀を遙かに超えながら、未だ我々がエントロピー増大のより正しい物理学的意味を知り得ていない(熱の流れに依る増大理由は論理的には不満を残しながらも、説明可能である)理由なのである。そして、更に、依然として我々が現熱力学論を否定し、かつクラウジウス不等式からの $T dS > dQ$ 導出不可主張の理由でもあるのである。

以下、補足であるが、朝永解説はフェルミ論と異なって、クラウジウス不等式における $T$ への言及が無い。このことは以下のように理解される。即ち、朝永におけるクラウジウス不等式は熱効率から導出されているために、明らかに $T$ は可逆過程温度、即ち、系の温度であり、かつ熱源の温度でもある。従って、フェルミ論では可逆不可逆の違いは $T$ にあるとされるが(実は論理展開の誤りにある<sup>3)</sup>)、朝永のそれでは可逆、不可逆の違いは $dQ$ にあることも明らかである。これは我々の熱力学論に同じであるが、しかし、我々の熱力学論理からすれば、このことは至極当然である。

## 参考文献

- 1) 朝永、”物理学とは何だろうか” 岩波書店(新書)
- 2) ルイス、ランドル；三宅、田所訳”熱力学” 岩波書店
- 3) 笠井、詫間電波高専紀要29号(2001)
- 4) <http://www.ep.sci.hokudai.ac.jp/~therm/arch2004/No10.pdf>
- 5) 笠井、詫間電波高専紀要本誌
- 6) 笠井、詫間電波高専紀要21号(1993)
- 7) 笠井、詫間電波高専紀要22号(1994)

## 熱力学論理の再構築

### 序

古典熱力学には、一見すれば熱の流れという不可逆性、及び変化の過程における不可逆性という2種の可逆不可逆概念が存在する。前者からはクラウジウス不等式が導かれ、あるいは孤立系のエントロピー増加、いわゆる熱力学第二法則が導出される。後者はカルノーサイクルの可逆性の本質であるところのカロリック移動把握に起因するものでありながら、歴史はこれを準静的過程として取り込みこそしたが、その不可逆性に気付かなかった。この為熱力学は未だに変化の過程における不可逆性を論理的明快さを以ては論じ得ていない。

本論文では、先ず古典熱力学の論理的基盤であるところのクラウジウス不等式が単に熱の流れという不可逆性しか明らかにし得ないことを示し、そしてその導出過程から帰結される孤立系のエントロピー増大は仕事は熱に変わることを意味することを示す。次に準静的過程の考察から、変化の過程における可逆、不可逆性を最大最小仕事の原理として数理化し、それによって、その理解が決して容易とは言えなかった古典熱力学論理を理解容易：物理学的なそれへと再構築する。この結果、従来熱力学では明らかにし得なかったエントロピー生成の物理学的意味、不可逆サイクルにおける熱源のエントロピー増加、自発変化の定義と自由エネルギー減少則、孤立系のエントロピー増加のより詳細な物理学的意味、時間とエントロピー生成の関係等々を説明する。そして、この論理再構築において、熱の流れという不可逆性：クラウジウス不等式は変化の過程における不可逆性：最大最小仕事の原理からも導出されること、すなわち変化の過程における不可逆性には熱の流れという不可逆性は既に含まれていることが示される故に、この世界の普遍的不可逆性とは変化の過程に存在する不可逆性そのものであるということを示す。更に、従来熱力学の論理的帰結としての自由エネルギー減少則が、決して第二法則をその論理的根拠にはしていないことを明らかにする。

### 1. クラウジウス不等式の意味

#### 1-1) フェルミの論理

フェルミに従えば<sup>1)</sup>、クラウジウス不等式の導出はいくつかの熱源間： $T_i$ で不可逆サイクルを含む一般的なサイクルを運転し、然る後各熱源に生じた熱量変化： $Q_i$ を、別に用意した一つの熱源：定熱源： $T_0$ とカルノーサイクルを用いて元に戻し、これら複合サイクルにケルビンの原理を適用して為される。ここで各熱源を元に戻すカルノーサイクルの作業物質：系が、各熱源を元に戻す際に定熱源と授受する熱量を $Q_{0i}$ とすると、その導出は以下のように示される。全サイクル、すなわち複合サイクルについて見れば、各熱源は全て元に戻り、定熱源のみに熱量変化があり、従って系に出入りする熱量は $\oint dQ_{0i}$ であるから、そのエネルギー収支は $\oint dE = \oint dQ_{0i} + \oint dw = 0$ であり、ケルビンの原理から

$$\oint dQ_{0i} = -\oint dw \leq 0 \quad (1)$$

ここで、カルノーサイクルの関係から

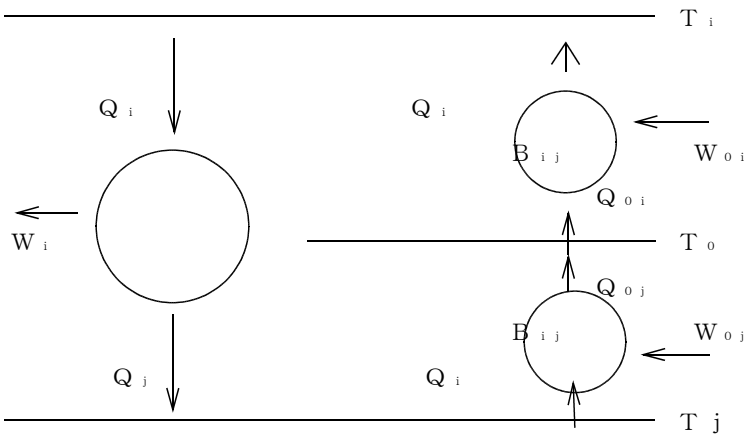
$$\Sigma Q_{0i} = \Sigma Q_i \cdot T_0 / T_i \quad (2)$$

従って

$$\Sigma Q_i / T_i = \oint dQ_i / T_i \leq 0 \quad (3)$$

クラウジウス不等式は以上のようにして求められ、不等号は不可逆サイクルが運転された時、等号は可逆サイクルの時に成立するとされる。

フェルミの考察の詳細を見よう。



A<sub>ij</sub>サイクル群（一般サイクル）の運転と同時にB<sub>ij</sub>サイクル群（カルノーサイクル）を運転して、各熱源に生じた熱量変化を元に戻すサイクルは、詰まるところ、上図のように二つの熱源に生じた熱量変化を一つの定熱源と二つのカルノーサイクルで元に戻すことである。ここで全作業物質：系のサイクルのエネルギー収支：E<sub>ij</sub>、i ≠ jをみれば以下のように表される。

$$\begin{aligned} E_{ij} &= Q_i - W_i - Q_j + Q_j + W_{0j} - Q_{0j} + Q_{0i} + W_{0i} - Q_i \\ &= (Q_i - Q_j) + (Q_j - Q_i) \\ &\quad + (-Q_{0j} + Q_{0i}) + (-W_i) + (W_{0j} + W_{0i}) \quad (a) \\ &= 0 \end{aligned}$$

第一項は一般サイクル系の二つの熱源における熱量変化、第二項は定熱源からの各熱源の熱量変化を元に戻すに要する熱量、従って第一、第二項は互いに消去される。第三項は定熱源に出入りした熱量、第四項は一般サイクルのする仕事、第五項はカルノーサイクルのする仕事である。この関係は一般サイクルの可逆不可逆に無関係に成立する。

これを一般化、すなわち以上のような複合サイクルの集合体について見れば、全系のエネ

ルギー収支： $\oint dE$ として

$$\Sigma \oint dE_{ij} = \oint dE$$

$$\begin{aligned}
&= \oint dQ_i + \oint dQ_{i'} + \oint dQ_{o_i} + \oint dw_i + \oint dw_{o_i} \quad (b) \\
&= 0
\end{aligned}$$

ここで、第一項、第二項が互いに消去されることを考慮すれば

$$\begin{aligned}
\oint dE &= \oint dQ_{o_i} + \oint dw_i + \oint dw_{o_i} \\
&= \oint dQ_{o_i} + \oint dw \quad (\because \oint dw = \oint dw_i + \oint dw_{o_i}) \quad (c) \\
&= 0
\end{aligned}$$

この関係式がフェルミによって考察されたものである。すなわち、熱量変化は定熱源のみにあり、そして全複合サイクルの仕事には一般サイクルの仕事が含まれていることを考えてケルビンの原理を適用し、(1)が導かれている。

$$\begin{aligned}
\oint dQ_{o_i} &= -\oint dw = -(\oint dw_i + \oint dw_{o_i}) \leq 0 \\
\therefore -\oint dw_i &\leq \oint dw_{o_i} \quad \text{or} \quad \oint dw_i \geq -\oint dw_{o_i} \\
\text{定熱源の受け取る熱量は} \quad \oint (-dQ_{o_i}) &\geq 0 \\
\therefore \oint (-dQ_{o_i}) / T_o &\geq 0
\end{aligned}$$

即ち、一般サイクルのした仕事はカルノーサイクルが外界から受けた仕事より小さい、あるいは一般サイクルが受けた仕事はカルノーサイクルがした仕事より大きい。何れにおいても定熱源で運転された複合サイクルのする仕事は結局外界から仕事を受けることであり、仕事を外界にすることが出来ない。そして定熱源は何れの場合にも熱量は増加し、仕事が熱に変わること、このことは孤立系のエントロピー増加（エントロピー概念はカルノーサイクルより既知とする）は仕事が熱に変わることの意味する。

また、サイクルそのものに注意すれば、サイクルの可逆不可逆に依らず、各サイクルの系は全て元に戻ることから

$$\begin{aligned}
\oint dE &= \oint dQ_i + \oint dw_i \quad \text{for 一般サイクル} \quad (d) \\
&= \oint dQ_{i'} + \oint dQ_{o_i} + \oint dw_{o_i} \quad \text{for カルノーサル} \quad (e) \\
&= \oint dw_i + \oint dQ_{o_i} + \oint dw_{o_i} \quad (\because (c)) \\
&= 0 \\
\therefore \oint dQ_{i'} &= \oint dw_i = -\oint dQ_i \quad (f)
\end{aligned}$$

今、各  $dQ_{i'} \neq 0$ 、かつ  $\oint dQ_{i'} = 0$  とすれば (f) より  $\oint dw_i = 0$ 。これは一般サイクルが運転されないことを意味し、各熱源の熱量変化を戻すに要した熱量の総和がゼロであること、すなわち単に各熱源間に熱が流れ： $\oint dQ_i = 0$ 、それによって生じた各熱源の熱量変化をカルノーサイクルを運転して元に戻したことを意味する。この関係の具体的図示は後に示す。この時、全系のエネルギー収支は

$$\oint dE = \oint dQ_{o_i} + \oint dw_{o_i} \quad (g)$$

$$= 0$$

ケルビンの原理から  $\oint dQ_{oi} = -\oint dW_{oi} \leq 0$

複合サイクル（実質カルノーサイクルのみ）のした仕事は負であり、  
外界より仕事を受けている。

定熱源の受け取る熱量は  $\oint (-dQ_{oi}) \geq 0$

$$\therefore \oint (-dQ_{oi}) / T_o \geq 0$$

そして、(c) (or (c')) (g) 何れの場合にも、カルノーサイクルの熱源間に成立する  $dQ_i/T_i = dQ_{oi}/T_o$  を用いれば（ここにおいて重要な注意が必要である。すなわち各熱源の熱量変化を表す  $dQ_i$  は一般サイクルの可逆、不可逆運転に依って、可逆的、あるいは不可逆的な熱量変化を意味する、ということ、そして熱源温度  $T_i$  は各熱源の熱量変化を元にもどす為に運転されるカルノーサイクルは可逆故に、一般サイクルの可逆不可逆運転に依らず、常に各熱源の温度であると共にかつ系の温度である、ということである）、求めるクラウジウス不等式が得られる。そして、その不等号関係は (c) においては一般サイクルが不可逆運転され、(g) においては一般サイクルは運転されておらず、単に各熱源間に熱が流れたことを意味する。また等号関係は (c) では一般サイクルが可逆であること、(g) では熱は流れておらず（各  $dQ_i = 0$ ）、つまり熱源の熱量変化は生じておらず、従ってカルノーサイクルも運転されないことを意味する。この関係は以下のように(2)を変形しても理解される。

$$\begin{aligned} \Sigma (-Q_{oi}) / T_o &= \Sigma (-Q_i / T_i) \\ &= \oint W / T_o \geq 0 \end{aligned} \quad (2')$$

ここで、 $Q_i$  を系が受け取った熱量とせず、逆に各熱源が元に戻るに際して定熱源から受け取った熱とすれば、 $Q_{oi}$  は定熱源が各熱源に与えた熱量であり、従って  $(-Q_{oi})$  は定熱源が受け入れた熱量となる。また  $(-Q_i)$  は各熱源に既に生じていた熱量変化を意味する。従って、 $\Sigma (-Q_i / T_i)$  は一般サイクルの運転によって生じていた各熱源のエントロピー変化（エントロピー概念は既知とする）を意味する。そして、これは各熱源を元に戻すに要した定熱源の熱量変化によって生じる定熱源のエントロピー変化  $\Sigma (-Q_{oi}) / T_o$  に等しいことであり、それはまた外界から加えられた仕事が定熱源のエントロピー変化に変わること、すなわち仕事が全て熱に変わることの意味する。そして、この各熱源における熱量変化という視点からは、もし一般サイクルが運転されれば、その可逆不可逆には関わらず、熱の一部が仕事に転換される故  $\Sigma (-Q_i) \neq 0$  であるが（不等号関係成立）、しかし一般サイクルが運転されず、各熱源間に単なる熱の流れがあった場合には熱量の保存性から  $\Sigma (-Q_i) = 0$  が言え（不等号関係成立）、ここで各  $Q_i = 0$  が成立する場合、すなわち各熱源に熱の流れが無い場合には、カルノーサイクルは運転されない（等号関係成立）。

そして (c) (g) 何れにおいても、 $\oint dQ_{oi}$  はカルノーサイクルが各熱源と可逆的に交換する熱量故に、クラウジウス不等式の温度は、従来の熱力学では不可逆の場合は各熱源の温度としているが、明らかに一般サイクルの可逆不可逆運転に依らず、それは系の温度に等しいことがわかる。これはフェルミとは異なる見解である。

我々がフェルミの導出論理に異議申し立てを行った理由は、彼がクラウジウス不等式導出の

為にケルビンの原理、即ち熱の流れという不可逆性しか用いていないこと、従ってクラウジウス不等式はサイクル：変化の過程の不可逆性、例えば摩擦等を説明することは決してあり得ない、と考えたことにある。即ち、論理の流れとして、我々は決して熱の流れ以外の不可逆性はクラウジウス不等式には含まれない、と考えざるを得なかったのである。この為に我々は結論を急ぐ余り、誤った論理展開をし、しかもその上でフェルミの論理の否定に至ったわけである。

フェルミ解釈の反省の下に、あらためて彼の論理を考察した結果が以上のことである。即ち、(c)に関する考察はフェルミが既に明らかにしていたことであり、(g)に関する考察は我々が主張するところのものである。しかし、(g)は当然ながら(c)の論理的範疇に入るものである。なぜならば(g)からのクラウジウス不等式の等号関係は各熱源には熱の流れが無い為に、カルノーサイクルが運転されないことであるから、既に考察の前提に含まれない故である。すなわち決してフェルミは誤ってはいない。しかし、敢えて我々が(g)の関係を考察した理由は、我々の主張、ケルビンの原理から不可逆性を言う限り、決してクラウジウス不等式は熱の流れ以外の不可逆性を意味することは出来ないこと、を示す為であり、そして(g)からクラウジウス不等式の等号関係は熱が流れていない、即ちカルノーサイクルが運転されないことをも意味すると指摘することは、この(g)からの不等号関係は正に熱の流れという不可逆性を意味すると同時に、またその不可逆性の物理学的意味を明らかにしたことになるからである。

詰まるところ、フェルミの導出論理からのクラウジウス不等式は、後述の熱効率からのそれと同じく、確かにそれは不可逆サイクルを考慮に入れてはいるが、そのサイクルの不可逆性の本質、なぜ不可逆であるか、の物理学的意味は決して示し得ない。すなわち、そこで示され得る確かな不可逆性とは正に熱の流れそのものだけであるということである。

クラウジウス不等式における明らかな不可逆性は熱の流れのみであることを強調するために、例えば、以下のような熱源の熱量変化があった場合を具体的に示しておく。

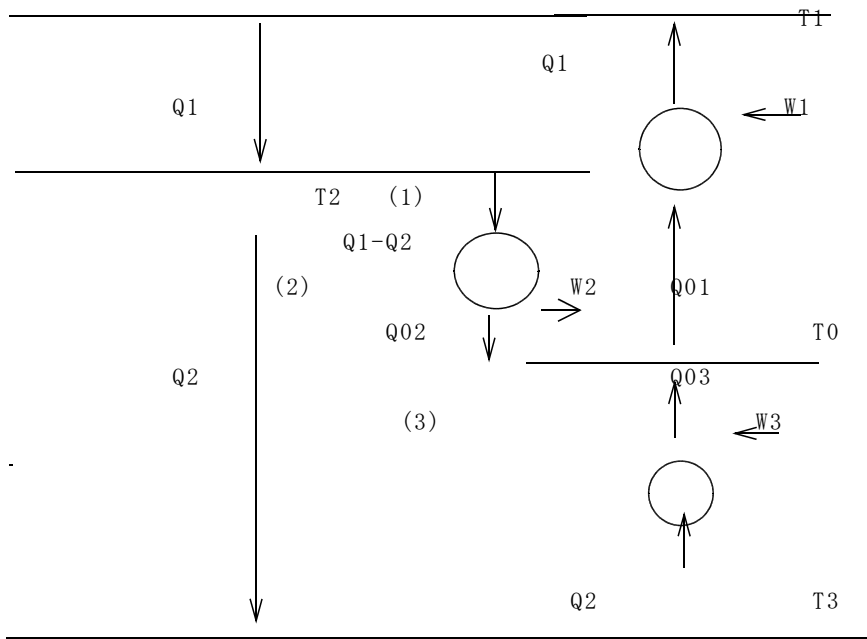
各熱源  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$  におけるエントロピー変化:  $S_i$  はそれぞれ

$$\begin{aligned} T_1: \quad S_1 &= -Q_1/T_1, & T_2: \quad S_2 &= (Q_1 - Q_2)/T_2, & T_3: \quad S_3 &= Q_2/T_3 \\ \text{Total-}S &= -Q_1/T_1 + (Q_1 - Q_2)/T_2 + Q_2/T_3 \\ &= Q_1/T_1 + Q_2/T_2 + Q_3/T_3 \end{aligned} \quad (4)$$

ここで  $Q_i$  は本文中の各熱源の熱量変化であり、その総和は  $\oint dQ_i = -Q_1 + (Q_1 - Q_2) + Q_2 = 0$  であり、熱量保存が成立している。

次に、各熱源に生じた熱量変化をサイクル (1) (2) (3) で元に戻すと、各熱源の熱の出入りは





$$T1 : -Q1+Q1=-Q1+(Q01+W1)=0 \quad \therefore Q01=Q1-W1 \quad (5)$$

$$T2 : (Q1-Q2)-(Q1-Q2)=(Q1-Q2)-(W2+Q02)=0 \\ \therefore Q02=(Q1-Q2)-W2 \quad (6)$$

$$T3 : Q2-Q2=0$$

$$T0 : -Q01+Q02+Q03=- (Q1-W1) + ((Q1-Q2)-W2) + (Q2+W3) \\ =W1-W2+W3 \quad (7)$$

$$\therefore S=(-Q01+Q02+Q03)/T0 \\ =(W1-W2+W3)/T0 \quad (8)$$

ここでカルノーサイクルの関係から

$$-Q1/T1=-Q01/T0, \quad (Q1-Q2)/T2=Q02/T0, \quad Q2/T3=Q03/T0$$

が成立する。従って、(8)は(4)に等しい。すなわち、熱の流れによって生じていた熱源のエントロピー変化はそれを元に戻すことによって生じた定熱源のエントロピー変化に等しい。

$$\text{Total-S}=-Q1/T1+(Q1-Q2)/T2+Q2/T3 \quad (4)$$

$$=-Q01/T0+Q02/T0+Q03/T0 \quad (8)$$

$$\therefore (W1-W2+W3)/T0 = Q1/T1+Q2/T2+Q3/T3$$

また系のエネルギー収支は以下の通りであり、熱量保存も成立している。

$$\begin{aligned}
\oint dE &= Q_{01} - Q_1 + W_1 + (Q_1 - Q_2) - W_2 - Q_{02} + Q_2 - Q_{03} + W_3 \\
&= (-Q_1 + (Q_1 - Q_2) + Q_2) + (Q_{01} - Q_{02} - Q_{03}) + (W_1 - W_2 + W_3) \\
&= \oint dQ_i + \oint dQ_{oi} + \oint dw \\
&= 0
\end{aligned}$$

## 1 - 2) 熱効率からの導出

熱効率から導出されるクラウジウス不等式は、フェルミのように定熱源を必要とせず、不可逆サイクル、および逆カルノーサイクルを共通の高、低熱源間で働かせ、その熱の流れ、及び仕事に対してケルビンの原理を適用して得られる結果を無数の熱源間に拡張することによって導出される。すなわち、ここにおけるクラウジウス不等式導出も、ケルビンの原理：熱の流れという不可逆性のみを論拠としている故に、フェルミの場合同様、不可逆サイクルはその論理展開内に含まれこそするが、その不可逆性の具体的説明は為され得ない。

こうして従来の熱力学はクラウジウス不等式の意味する不可逆性は熱の流れのみ明らか、そして変化の過程における不可逆性は不明なまま、いわゆる第二法則の関係式： $TdS > dQ$ を周知の導出論理によって得るのである。しかし、この周知の導出論理において、もし不可逆過程の積分経路を逆転させれば

$$\begin{aligned}
\oint dQ/T &= \int_{A \rightarrow B}^{irrev} dQ/T \\
&\quad + \int_{B \rightarrow A}^{rev} dQ/T < 0 \\
\therefore \int_{B \rightarrow A}^{irrev} dQ/T &> \int_{B \rightarrow A}^{rev} dQ/T = \int_{B \rightarrow A} dS \\
\therefore dQ/T &> dS \quad \text{or} \quad TdS < dQ
\end{aligned}$$

それ故、従来の熱力学論理では不可逆過程の逆行は不可能とされている。しかし、第二法則より系、及び熱源の全系の逆行は確かに不可能であるが、熱源が巨大熱容量であることを思えば、その逆行は不要であり、系のみ逆行、従って不可逆過程のそれは物理学的に可能である。すなわち、クラウジウス不等式からの  $TdS > dQ$  導出論理には数学的不合理が存在する。数学的不合理と言う理由は、すでに立式された数学的關係： $\oint dQ/T < 0$ 、のその数学的展開：積分経路の逆転が許されないことである。このことに関しては、3 - 5) 節で再度言及する。

## 2. 変化の過程における不可逆性

第1節で明らかになったことは、従来の熱力学における不可逆概念の論理的基盤とも言えるクラウジウス不等式は単に熱の流れという不可逆性しか明らかにし得ていないことである。然るに、カルノーが指摘した可逆・不可逆性は正にカロリック移動把握という変化の過程におけるそれであったのであり、彼にあっては熱の流れという不可逆性はむしろ付加的なもの：事実そのものに過ぎなかった。すなわち、もし熱の流れという不可逆性が存在しないのであれば、熱は全て仕事に変え得、サイクル存在さえ不要となり、事実そのものに反するのである。従って、彼にあっては熱の流れという不可逆性は、熱から仕事を取り出すという目的においては単

なる事実：前提に過ぎなかったのである。要するに、我々は可逆不可逆を言う前に、サイクルを考察すること、あるいはそれが存在すること、それ自体がすでに熱の流れの不可逆性を認めていることに気付くべきなのである。

我々の2種の不可逆性存在を主張する立場からすれば、以上述べたことは、これら2種の不可逆性存在に対して、可逆性は1種しか存在しないということもできるであろう、すなわち変化の過程における可逆性は、熱の流れという不可逆性に対する可逆性が存在しないことに対して、それは存在可能ということである。

さて、カルノーの業績はカロリックの移動把握、現代的には各種のエネルギー変化把握を可能にしたことであり、具体的には熱の流れを、いわゆる準静的に捉えたことである。準静的に捉えるとは、その変化を一連の平衡状態で記述できること、すなわち状態変数で記述できることであり、このことは正に変化の過程が把握され、それは従って逆行可能である：可逆であることになる。その一方で、この準静的過程の変化を可能にする論理的根拠が必要である。これが最大最小仕事の原理である。言うまでもなく、系が準静的に、あるいは可逆的に：平衡を保って、仕事をするとすれば、系のする仕事は外系のより小さい圧力によって決まる故、外系の圧力が系のそれに等しいと見なせる時、そのする仕事は最大となる。系のされる仕事はこの逆に過ぎない。要するに準静的：可逆過程における仕事は最大、あるいは最小であることになる。

以上のことから変化の過程の可逆、不可逆性を論じるには変化の過程の記述如何、最大最小仕事の原理を考慮に入れなくてはならないことになる。

### 3. 熱力学論理の新展開

以下、論文主旨を明確にするために、系は2変数系から考察し、でき得る限り簡略表現する。尚、用いる記号は通常熱力学テキストの意味に同じである。またエントロピー定義はカルノーサイクル、あるいはカラセオドリーの原理から、すでに為されているものとする。先ず準静的過程の考察から

$$(-PdV) \leq dw, \quad PdV \geq -dw \quad (\text{最大最小仕事の原理}) \quad (9)$$

$$dE = TdS - PdV \quad (\text{可逆式}) \quad (10)$$

$$dE = dQ + dw \quad (\text{不可逆式}) \quad (11)$$

#### 3-1) 第二法則式導出

(9)(10)(11)から、いわゆる第二法則の関係式：次式を得る。

$$TdS > dQ \quad (\text{第二法則}) \quad (12)$$

#### 3-2) エントロピー生成

また(10)(11)から

$$dS=dQ/T+(dw+PdV)/T \quad (13)$$

第二項正值(∴(9))が摩擦的エントロピー生成を説明する。可逆変化においては $dw=-PdV$ であり、エントロピー生成はゼロである。従ってエントロピー変化は熱のみで決まり、 $dS=dQ/T$ となる。

### 3-3) 自発変化の定義、自由エネルギーの物理学的意味

#### 自由エネルギーに関する保存則

系を3変数以上の系とすると、その可逆変化は(10')で与えられる。その不可逆変化は(11')となる。例えば、水を適当な容器に入れ、蓋をして大気圧下に置き、周囲から熱を加えた時の水蒸気発生を考えるとよい。この変化は我々は熱を定圧下で加えただけであるが、変化はそれ以外のエネルギー変化：状態変化を生じており、いわば我々にコントロールできない変化を生じている。従って自発変化とは我々にコントロールできないエネルギー変化を生じるもの、と定義できる。

$$dE=TdS-PdV+XdX \quad (\text{可逆式, } XdX \text{ は適当な仕事}) \quad (10')$$

$$dE=dQ-PdV \quad (\text{定圧不可逆式}) \quad (11')$$

(13')は我々の論理からすれば、 $dQ$ を除いて他は状態変数で記述されている故に $dQ$ はわかり、従って全てのエネルギー変化は分かっている故、正しくは可逆変化の式であるが、ここでは論理の明確な伝達を考慮して、これ以上言及しない。

(10')(11')から、自発変化におけるエントロピー生成、そして自由エネルギー変化は

$$dS=dQ/T+(-XdX)/T=dSe+dSi \quad (14)$$

$$XdX=dE-TdS+PdV=dG_{TP} =(-TdSi) < 0 \quad (15)$$

$$XdX+TdSi=dG_{TP}+TdSi=0 \quad (15')$$

以上の関係は自由エネルギーの物理学的意味、自由エネルギー減少則、そして自由エネルギーに関するエネルギー保存則を説明する。これらの関係は3変数系ヘルムホルツの自由エネルギーに関しても、容易に導出できる。そして変化が平衡に至れば、 $dG_{TP}=XdX=0$ 。この時、 $dQ=dV=0$ であり、 $dS=dQ/T=0$ である。

### 3-4) 孤立系のエントロピー増加

孤立系(簡単に二つの系から成るとする)のエントロピー増加については、今二つの系が互いに相互作用をした後、互いに自発的变化を生じて平衡に至ったとすれば、(13)(14)から

$$\begin{aligned} dS &= dS1+dS2 \\ &= dQ1(T2-T1)/T1T2+(dw1-X1dx1)/T1+(dw2-X2dx2)/T2 \\ &\quad +(-Y1dy1)/T1+(-Z2dz2)/T2 \end{aligned}$$

$$(\text{但し、} dQ_1+dQ_2=0, dw_1+dw_2=0 : \text{エネルギー保存則}) \quad (16)$$

となり、第一項は熱の流れ方向を考慮すれば明らかに正、また第二項以下は(9)よりエントロピー生成項であり、正值である。もはや、あらためて説明するまでもなく孤立系のエントロピー増加の物理学的意味は明らかである。そして、従来の熱力学論理が示し得ていたエントロピー増大の物理学的意味は単に(16)第一項、熱の流れに依るそれのみであったことは言うまでもないであろう。

### 3-5) クラウジウス不等式の導出

クラウジウス不等式導出については、例えば(13)から、系はサイクル故にそのエントロピー変化はゼロであることを考慮すれば

$$\oint dS = \oint dQ/T + \oint (dw+PdV)/T = 0$$

$$\therefore \oint dQ/T = - \oint (dw+PdV)/T < 0 \quad (17)$$

第一節で論じた熱の流れという不可逆性は確かにクラウジウス不等式を成立させていたが、それはサイクルの可逆不可逆性には言及出来ないものであった。しかし、ここにおいてはこのサイクル過程の可逆不可逆性そのものから、クラウジウス不等式が導出されることが示されている。そして、このことは不可逆サイクルが熱に関与する変化をする限り、熱の流れという不可逆性は当然あることを示している。すなわち、熱力学論理展開の大前提として当然成立していることを意味し、それは熱の存在：認識を意味する。この熱の認識という意味は、クラウジウス不等式を断熱不可逆サイクルに適用すれば、すなわち(17)において $dQ=0$ を代入すれば、 $0 < 0$ となり、それは物理学的意味を持たない。従って、クラウジウス不等式は不可逆的熱の流れ：熱の存在が認められる時に成立するということである。これに関して、断熱可逆過程においてはその等号関係は明らかに成立する。すなわち、そこには可逆故に、熱の存在は無関係であることを意味する。そしてまた、我々の以上のクラウジウス不等式導出が従来の熱力学に依る導出結果と大きく異なる点は、以上述べたこと以外に、既に本文中で注意を促したが、不等式内の温度は不等号関係にあっても系の温度であることである。従来の論理、及びフェルミの論理では、不可逆過程：不等号関係ではそれは熱源の温度であるとされていることは言うまでもないだろう。これに関して、熱効率からのクラウジウス不等式、そして我々が第1節で論じたそれにおいても、変化の過程はカルノーサイクルを用いている故に、明らかにそれは熱源の温度であると同時に系の温度でもある。

更に、今回あらためてフェルミの論理を検討し直すことによって、以下の論理も我々の論理と異なることが分かった。すなわち、彼は(3)の導出後、”サイクルが可逆ならば、そのサイクルを逆向きに行うことができ、その際 $dQ_i$ は全部符号を変える”として

$$\oint (-dQ_i/T_i) \leq 0 \quad (3')$$

そして、”サイクルが可逆ならば、この(3')と(3)が共に満たされねばならないが、こ

れは等号が成り立つ場合のみ可能である”として、可逆サイクルを意味する等式を導く。さて、我々は第5節において、本不等式の不可逆過程における積分経路の逆転について論じるが、ここに論じられているフェルミの積分経路の逆転は肯定できないのである。なぜならば、可逆過程は確かに、” $dQ_i$ は全部符号を変える”が、しかし、不可逆過程ではそれは不可能であるからである。言うまでもなく、不可逆過程では系に出入りする熱量は制御され得ない故、不可逆サイクルを不可逆的に逆行させる場合には、先行する不可逆サイクルとは異なった熱量が出入りすることになり、従って正しくは、そのサイクルは先行する不可逆サイクルとは変化の過程に関して、全く新しいサイクルであり、それは”逆行サイクル”と言うことさえも出来ないのである。すなわち、先行する不可逆サイクルの熱量に関して” $dQ_i$ は全部符号を変える”ことはできない。そこで、以上の事実を踏まえながら、敢えて不可逆逆行サイクルと言う言葉を用いれば、そこに出入りする熱量を $dQ_i' \neq dQ_i$ として

$$\oint dQ_i' / T_i \leq 0$$

としなくてはならないのである。そして、(3') 不等号の意味することは、不可逆サイクルと言えどもエネルギー保存則は成立しなくてはならない故、先行した不可逆サイクルにおける熱源に関するクラウジウス不等式（熱源はサイクルしない故、周回積分は系に関するものである）なのであり、正しくは不等号の向きが逆でなくてはならないのである。そして、この不可逆サイクルにおける熱源のエントロピー増加についての詳細な考察は後節3-6で為される。

次に(13)を不可逆・可逆過程に分割積分すると

$$\begin{aligned} \oint dQ / T &= - \oint (dW + P dV) / T \\ &= \int_{A \rightarrow B}^{\text{Irrev}} ( (-P dV) - dW ) / T \\ &\quad + \int_{B \rightarrow A}^{\text{Rev}} ( (-P dV) - dW ) / T \\ &= \int_{A \rightarrow B}^{\text{Irrev}} ( dQ - T dS ) / T < 0 \end{aligned}$$

∴ 可逆過程： $(-P dV) = dW$  故第二項ゼロ

$$dE = dQ + dW = T dS + (-P dV) \text{ より}$$

$$(-P dV) - dW = dQ - T dS < 0 \quad (\because \text{最大最小仕事の原理})$$

$$\therefore T dS > dQ$$

すでに第1節で言及した、従来の熱力学の $T dS > dQ$ 導出論理と比較されたい。我々の熱力学論理にあっては、すでに $T dS > dQ$ の関係は導出済み故、このような論理展開は不要である。それ故、我々がここにおいて強調すべきことは、数学論理として変化の経路の可逆不可逆無関係に、クラウジウス不等式の積分経路は逆行でき得るべき、という論理の完結性提示なのである。すなわち、フェルミの論理、熱効率からのそれは、すでに示したように数学的不合理が存在していたが、ここにはそうした論理的矛盾はないのである。あるいはまた、(10)(11)から第二法則を導出するとすれば

$$\oint dE = \int_{A \rightarrow B} (dQ + dW) + \int_{B \rightarrow A} (T dS + X dx) = 0$$

$$\int_A^B (dQ - T dS) = \int_A^B (X dx - dw)$$

$$\therefore T dS > dQ \quad (\because \text{最大最小仕事の原理})$$

ここにおいても、過程の可逆不可逆に依らず、積分経路の逆転は可能である。

然るに、熱効率からの導出論理における数学的不合理は如何に説明できるのであろうか。我々が数学的不合理を主張する論理的根拠は、最大最小仕事の原理よりの  $T dS > dQ$  であり、系、熱源の全系：孤立系は明らかに逆行できないが、系については可能であることにある。これに対して、従来の熱力学がクラウジウス不等式より  $T dS > dQ$  を導出する論理、すなわち不可逆過程の積分経路の逆転はできないというそれは明らかに全系が逆行不可能であること故、あるいはもっと単純に逆行不可能という論理そのものが、すでに  $T dS > dQ$  (全系：  $dQ = 0, dS > 0$ ) が既知であることを意味する。要するに未だ証明されていない論理：  $T dS > dQ$  を用いて、その論理を導出するというに、従来の熱力学論理の決定的誤りが存在するのである。

以上から、フェルミの論理、熱効率からのクラウジウス不等式は論理的に積分経路の逆転は許されているのであり、そしてその結果が数学的不合理を帰結することの意味は、それを解消する論理の不在、欠落ということであり、それこそが我々の主張するところの変化の過程における不可逆性であり、従ってクラウジウス不等式による  $T dS > dQ$  導出は論理的に不可能であり、それは逆に  $T dS > dQ$  から導出されるものであるということである。それ故、もしクラウジウス不等式の導出を望むならば、我々の論理に依らざるを得ない。しかし、以上述べたことから、そのクラウジウス不等式からは新規性のある、いかなる論理的帰結も得られないということは言うまでもない。

### 3-6) 不可逆サイクルのエントロピー変化

不可逆サイクルの熱源のエントロピー変化を求める。このことは不可逆サイクルの逆行サイクルにおける熱源のエントロピー変化を求めることにも同じである。なぜならば不可逆サイクル故に、その逆行は全く新しい不可逆サイクルの取り扱いになる故である。

さて、系は言うまでもなく、そのエントロピー変化はゼロであるから、(17)の関係が成立している。熱源については、不可逆サイクル故に一般に系と熱源の温度は互いに異なる故、次式で与えられる。但し、周回積分は系についてのサイクルを意味し、従って熱源に関しては  $\oint dS'$  はゼロではない。エントロピーが状態量であることを考慮すれば、これはあくまで便宜的表現である。

$$\oint dS' = \oint dQ' / T' + \oint (dw' + P' dV') / T' \quad (18)$$

ここで(16)式第一項を考慮されたい。この項は二つの系が互いに熱交換をした際の、熱によるエントロピー増加を表している。系と熱源の熱交換もこれに従うことは明らか、従って次の関係が成立している。

$$\oint (dQ/T + dQ'/T') = \oint dQ(T' - T) / TT' > 0$$

$$\therefore \oint dQ/T = - \oint dQ'/T' + \oint dQ(T'-T)/TT' < 0 \quad (\because (17)) \quad (19)$$

$$\therefore \oint dQ'/T' > \oint dQ(T'-T)/TT' > 0 \quad (19')$$

従って、熱源のエントロピー変化を表す(21)は正值である。そして、そのエントロピー増加は、(17)から  $\oint dQ/T = - \oint (dw+PdV)/T < 0$  故に、系において生じた摩擦的エントロピー生成が系から熱源への熱の流れとして移動することに依るエントロピー生成、また(18)から熱源自身に生じた摩擦的エントロピー生成から成るといふ物理学的意味を持つことが分かる。そして、3-5)で指摘した熱の流れという不可逆性：クラウジウス不等式成立、を熱源についてみれば、(19')がそれである。

### 3-7) 時間とエントロピー生成

種々の事象の中には周期的変化を行うものがあり、その何周期かをもって、種々の変化の過程の時間的区別が可能となる。ここで、この周期的変化が不可逆的であれば、各一周期は異なることは当然である。従って、単位時間、例えば1周期を同じにするためには、この周期的変化は可逆変化でなくてはならない。そして、それは可逆故に外系に依らない、すなわち非実在的；観念的；普遍的な量である。更に、可逆故に時間には方向がないということであり、その多少、すなわち量のみが定義されていることである。

以上のことから、時間の逆行性という問題は存在しない。そこに変化があり、それを記述するための普遍的物理量が定義されているだけである。ここで、この普遍的物理量という意味は単に変化に依らないということであり、変化の記述に有用な、あるいは便利な量であるということである。そして、時間が周期的変化によって可逆的に決められているという事は、時間の逆行不可能性という問題はこの可逆的時間を変化の記述に用いるときに生じていること故に、この時間逆行不可能性の問題は詰まるところ、変化の逆行不可能性を問うことである。我々の熱力学論理からすれば、すでに示してきたように、どのような不可逆変化においても、エントロピー生成は避けられないことは明らかである。すなわち、このエントロピー生成こそ、時間に対応する物理量としてあるのである。そして、従来の熱力学論理においては、孤立系におけるエントロピー増大のみが時間に関係付けられて論じられてきたが、我々のそれにおいては、孤立系に拘泥していないことは明らかであり、例えば互いに熱力学的相互作用をしている二つの系に対しては、それらは互いに異なるエントロピー生成を生じているわけであるから、二つの系は互いに異なる時間を経過していることになるのである。ここでは我々の熱力学論理に依れば、こうした時間論も論じられることを紹介するのみにしておく。

### 4. 自由エネルギー減少則導出論理批判

従来の熱力学論理の誤り指摘はもはや事欠かない。フェルミの導出論理の検討から、クラウジウス不等式の物理学的意味が分かった今、例えば従来の熱力学における、第二法則関係式： $TdS > dQ$ 導出論理も誤りであることも、すでに示したように明らかである。従って従来の熱力学が  $TdS > dQ$  から、 $dQ=0$ として、断熱系、孤立系のエントロピー増大を帰結（クラウジウス不等式からの直接的導出は、すでに見てきたように可能である）してくることもまた論理的には誤りであ



ることを意味し、更にこの  $TdS > dQ$  から導出される自由エネルギー減少則の導出論理もあらためて検討されなくてはならないことになる。

#### 4-1) ヘルムホルツの導出論理<sup>3)</sup>

$$G = U - F = JTS \quad (20)$$

$$dG = JTdS + JSdT \quad (21)$$

$$= JdQ + JSdT \quad (22)$$

$$dF = \delta F + (\partial F / \partial T)dT \quad (23)$$

$$= -dW - JSdT \quad (24)$$

ここで、 $G, U, F, J, \delta F$  はそれぞれ、束縛、内部、自由エネルギー、熱の仕事当量、温度変化に依らない自由エネルギー変化である。(22)(24)を見れば、もし変化に温度変化があれば、それは自由エネルギーが  $JSdT$  だけ減少し、また束縛エネルギーはその分だけ増加することになる。すなわち非等温変化においては、仕事に相当する自由エネルギーが熱に相当した束縛エネルギーに変換されることになる。これが彼の言うところの不可逆概念であり、また等温変化であれば、 $JSdT$  の項はゼロ故に、熱は熱として、また仕事は仕事として、移動することになるから、正に彼の可逆不可逆概念に沿った結論が得られたことになる。

しかし、以上の事柄はあくまで彼の可逆不可逆概念に関することであり、従っていわゆる自由エネルギー減少則は未だ導かれていないことに注意しなくてはならない。そこで彼は次のように考察する。すなわち、 $\delta F = -dW$  は温度に無関係な自由エネルギーであり、温度の増減に依っては変化できない。従って系が外界から仕事を加えられない限り、決して増加することはできない。それ故、系が外界から何ら仕事を加えられていないにも関わらず、変化をするのであれば(自発変化)エネルギー保存則から、それは系の  $\delta F$  の減少に依ってしか生じ得ないことになる。そして、もし自発変化が等温で生じたとすれば、それは  $dF = \delta F$  から、自由エネルギーの減少に依らなくてはならない。すなわち、彼の言うところの自由エネルギー減少則が導出されたのである。

さて、こうして得られた自由エネルギー減少則はどのような可逆不可逆概念に依るのか。明らかに、ここには可逆不可逆概念は不要である。必要とされる論理はエネルギー保存則以外の何者でもない。”自発的に変化が生じたとすれば、、、”はエネルギー保存則から、明らかにエネルギーの消失があり、それはまた等温変化であれば、その変化の逆行は自由エネルギーが加えられない限り、不可能である。しかし、これを以て、この変化が不可逆変化とは言えないことに注意する必要がある。すなわち、自由エネルギーを加えることによって逆行は可能故に、この自発変化は決して不可逆変化ではないのである。なぜならば、ヘルムホルツ自身の言葉に依れば”可逆変化では移行する熱やエネルギー：仕事は変化してはならない”のであるから、この変化、及びその逆行は正にこの可逆条件に従っている故である。

更に彼の論理展開前段に示された仕事の熱への変換という不可逆性の証明にしても、その論理展開は、例えば(24)(25)から  $TdS = dQ$  であるから、不可逆的である熱の流れは、我々の熱力学論理からすれば、それはすでに状態変数で表されており、正に可逆化されているのである。従って彼が非等温変化における  $JSdT$  量の自由エネルギーの束縛エネルギー：熱への変換を以て、

不可逆性を示したところで、この温度上昇に伴う自由エネルギーの熱への変換という不可逆性は温度降下に依って、その逆行が可能であるのである。

以上のことから、ヘルムホルツが自由エネルギー減少則を導出してきた論理の根幹は先ず、内部エネルギーを温度変化に関与しないエネルギー：自由エネルギーとそうでないエネルギー：束縛エネルギーとに数学的に分割し、非等温変化においてはこの自由エネルギーが束縛エネルギーに転換し得ることを示したことである。これを彼は不可逆過程として捉えていることは、可逆、不可逆概念の歴史的な理解には重要なことであるが、しかしそれは決して熱力学的不可逆性ではない。明らかにそれは彼の可逆的な論理展開：状態変数による展開上、逆行できるからである。そして、彼が示してきたところの等温自発過程における自由エネルギー減少則もまた、仕事-熱変換に関する熱力学的不可逆性に依るのではなく（それは仕事は仕事として減少、つまり熱への変換：不可逆性はない）、それは熱力学第一法則：エネルギー保存則に従った逆行不可能という不可逆性に依るといふ論理展開に過ぎないのである。

#### 4-2) ギブスの導出論理<sup>3)</sup>

ギブスのそれは、孤立系のエントロピー増大則 ( $dS_u > 0$ ) は”孤立系において、エントロピー一定の不可逆変化では、エネルギーは最小値を取る”ことに同等であるとして、 $dU_s < 0$  を導き、その上でヘルムホルツと同じ関数： $F = U - TS$  を導入し、等温変化においては  $dF_T < 0$  が成立することを示す。そして、この自由エネルギー減少則は”系が熱的变化をしないとすれば、そのエントロピー変化はゼロ”として、 $dU_T < 0$  and  $dF_T < 0$ 、従って  $U = F$ 。すなわち  $F$  は力学的ポテンシャルと同等と見ることができ、通常の静力学で用いられる平衡基準を熱力学的系にまで拡張したもの、と彼は考えた。要するに自由エネルギー  $F$ 、あるいは後に導かれる  $G$  が適当な変化の条件下（熱的变化がない）では力学におけるポテンシャル関数に同等であることに注目し、自発変化においてそれが減少することは力学論理に同じであるということであり、従って彼の自由エネルギー減少則もヘルムホルツと同じく、エネルギー保存則を論理的根拠としたものである。

彼の論理展開を我々の論理に従ってみれば、先ず孤立系においては  $dU = dQ + dw = 0$  ( $\because dQ = dw = 0$ 、不可逆)、変化があったわけであるから、その可逆性は  $dU = TdS + Xdx = 0$ 、従って  $TdS = -Xdx = -dF_T$ 。  $dS > 0$  故に  $dF_T < 0$  である。また、一般系の場合は、 $TdS > dQ$ 、 $dU = dQ + dw$  (不可逆) より、 $dF_T = dU - TdS < dw$  から、自発変化： $dw = 0$  において  $dF_T < 0$  である。また、ギブスが第二法則に同等と見た”孤立系におけるエントロピー一定の変化では、、、”を我々の論理で見れば、 $dU = TdS + Xdx = 0$  において、 $dS = 0$  ということであるから、 $dx = 0$ 。言うまでもなく系は変化不可である。仮に系を3変数 ( $+Ydy$ ) とすれば、 $Xdx + Ydy = 0$ 。これは単に各エネルギー変化の相殺、 $F$  のエネルギー保存則を意味するだけであり、 $dF_T = Xdx + Ydy = 0$  である。従って、 $dF_T$  は不変であり、変化の方向を表すことはできず、従ってポテンシャルに成り得ていない。この理由を以下に考察する。彼にあっては不可逆性導入：第二法則は、 $dS_u > 0$  あるいは  $dU_s < 0$  で為されている。しかし、後者： $dU_s < 0$  は従来の熱力学論理に依っても、孤立系においてはエントロピー一定を保った不可逆変化など実現しようが無い故、成立しないのである。なぜならば、第二法則式： $TdS \geq dQ$  において、孤立系： $dQ = 0$ 、かつエ

ントロピー変化ゼロ： $dS = 0$ が成立することは、熱のみでエントロピー変化が決まっていることを意味し、明らかにそれは断熱可逆過程であり、そこに展開される論理は可逆でしかあり得ない。我々の熱力学論理から、以上のエントロピー不変の不可逆過程の可否、あるいは有無についてみれば、

$$dS = dQ/T + (dw - X dx) / T + (-Y dy / T)$$

エントロピー不変とすれば、 $dS = 0$ より

$$dQ = (X dx - dw) + Y dy \leq 0 \quad (\because \text{最大最小仕事の原理})$$

$$\therefore (dw - X dx) > Y dy \quad (\because \text{不可逆過程})$$

$dQ$ 式の右辺各項は最大最小仕事の原理からゼロ以下である。従って、エントロピー一定の不可逆変化は一見存在可能であるように思える。しかし、系に変化が生じたとする限り、 $dQ$ 右辺式は各項共に、最大最小仕事の原理から負値であり、 $dQ = 0$ を許さない。すなわち断熱系、及び孤立系においてはエントロピー不変の不可逆変化は不可能である。一方、非断熱であれば、 $dS = 0$ の不可逆変化は可能であることがわかる。ここで重要なことは、エントロピー不変の不可逆変化は系からの熱流出によってのみ存在可能であること、そしてその物理学的意味は新しく生じた熱力学的位置エネルギー： $Y dy$ が、熱力学的位置エネルギー交換におけるその損失量より小さいことである。このことは新しい熱力学的状態はそれまでに存在する熱力学的位置エネルギーが不完全伝達： $(X dx - dw) \neq 0$ 、を生じた時、従って不可逆的であるときに形成されることを意味する。しかし、このエネルギー不完全伝達は上式で $dw = 0$ ：可逆としても（ $\because dE = dQ$ ：エネルギー変化既知）、非断熱であれば $dS = 0$ の変化は存在可能であることから、新しい状態形成は可能である。しかし、その意味するところは、 $dQ = X dx + Y dy$ より、 $dQ$ は状態変数で表され、変化は可逆的となり、 $dQ = T dS = 0$ であるから、単に $dS = 0$ である孤立系の変化を可逆的に考察したに過ぎず、その物理学的意味は重要ではない。詰まるところ、系から熱放出が起きればエントロピー不変の不可逆変化が可能であることになる。更にエントロピー減少の不可逆過程の存在条件も、以上のエントロピー不変の不可逆変化存在条件に全く同じである故、系が非断熱下に置かれていることが、 $dS \leq 0$ の不可逆変化存在の条件であることがわかる。

以上のことからすれば、従来の熱力学における”孤立系を構成する部分系においてはエントロピー不変、あるいは減少の不可逆変化は存在し得る”という主張は証明されていることではなく、それは孤立系におけるエントロピー増大の解釈から得られたものに過ぎない、ということである。それ故、ギブスがこうした”孤立系でエントロピー不変の、、、”設定を行うこと自体が、従来の熱力学論理の論理的不十分さを示す一つの好例とも言えるのである。そして、上に述べた3変数の場合の考察、 $dF_T = X dx + Y dy = 0$ の関係は、すでに我々の論理から示したように、 $dS = 0$ である孤立系の変化を可逆的に考察した結果に過ぎず、何ら不可逆過程に関する知見は得られない。すなわち、 $dF_T$ はポテンシャルに成り得ていないのである。こ

のことは取りも直さず、ギブスもまたヘルムホルツ同様、自由エネルギー減少則を決して第二法則から導出し得ていないことを意味するのである。

## 5. 第二法則、より普遍的第二法則とは何か

以上のことから、第二法則とは何か、という問題提起が必要となる。すなわち、従来の熱の流れに関係したクラウジウス、ケルビン、あるいはプランク等の第二法則は、すでに見てきたように確かに孤立系のエントロピー増加、あるいは仕事の熱への変換という変化の一方性、すなわち第二法則の神髄を導き得る。しかし、その一方で、個々の変化の過程におけるエントロピー生成については何一つ論じられないのである。それ故、個々の系の変化を論じるには、その系を含む孤立系に関して論じざるを得なく、それはしかも決して十分な議論を可能とするものではない。従って、従来の熱力学における第二法則は決して充足された、あるいは完全な法則とは言い難い面がある。

そこで従来の第二法則を、例えばニュートン力学に関する諸法則と比較しながら考察すれば、例えば、運動量保存則は力学第三法則から数学的に、また新たに仕事の概念を導入すれば、第二法則からまたもや数学的に全エネルギー保存則が導出される。要するに先行する法則から、これら運動量保存則、全エネルギー保存則が数学的に導出される時、これら導出された法則は決してその科学を定義する法則ではないということである。

この観点からすれば、エントロピー存在 ( $\oint dQ/T=0$ )、あるいは定義は、熱の存在を認めた上で成立する熱力学第一法則から数学的 (積分因子存在条件) に導出されるが故に、エントロピー存在は力学における運動量概念、仕事概念、運動エネルギー概念の導出に等しく、熱力学を構成する基本法則ではあり得ないことになる。このことは、第一法則を  $dE = dQ - PdV$  とした時点で熱量変化:  $dQ$  は  $E, V$  という状態変数で記述されることから、それは状態量の関数となり、熱の認識であるエネルギー、かつ不可逆的に移動する物理量という二つの認識の中、前者はエントロピーとして取りこまれているが、後者は第一法則に取り込まれていないことである。もっとも、ここで、仕事:  $W$  を状態変数で表せない、すなわち変化が準静的過程でないならば、従って不可逆過程では  $dQ = dE - dW$  となり、 $Q$  は状態量の関数ではなくなる。しかし、この時もまた、変化の前後の状態は分かっていることからエネルギー保存則は成立し、従ってこれを表す上式を書く限り、熱のエネルギーとしての認識は為されているのである。この時、エネルギー保存則からはエントロピー存在が言えないことになるが、しかし、準静的過程からの考察でその存在は明らかであり、敢えて非準静的過程からその存在を言う必要はない。

以上のことから、残る一つの熱の認識: 不可逆性: 熱の流れを熱力学論理内に取り込む為には、第一法則からのエントロピー概念をこの熱の流れに結び付ける考察が必要であり、それが第1-1節ということになる。従って、孤立系のエントロピー増加は熱の流れに起因しているということであり、熱の不可逆性は確かに熱力学論理に取り込まれている。それ故、法則の観点からすれば、第一法則は準静的: 可逆過程で表したエネルギー保存則、第二法則はクラウジウスの原理ということになり、これらをエントロピー概念から見れば、第一法則でエントロピーは定義され、第二法則で孤立系におけるその増大を言うことになる。これは正に従来の熱力学論理そのものとなる。

しかし、カルノー自身が提起した可逆、不可逆性は決して、この熱の流れというそれではな

い。すなわち彼にとっては、熱の流れは熱機関熱効率考察の大前提であり、その上に立って変化の過程における可逆性を創出したのである。このことの理解は、彼がサイクルを設定した時点で熱の流れの不可逆性を考慮していることに気づけば易しいことである。すなわち、もし熱の流れの不可逆性を前提としないならば、熱は全て仕事に変え得る故、低熱源は必要ではなく、ひいてはサイクルの考察も必要ではないからである。こうして我々の熱力学論理は彼の創出した変化の過程における不可逆性を基に創り上げたものであるということになる。そして、その結果は従来の熱力学論理をすべて含むものとなっていることはすでに述べた来たとおりでである。そして、現在の熱力学論理の誤りは、熱の流れという不可逆性のみしか明らかにし得ていないにも関わらず、あるいは処理し得ないにも関わらず、摩擦等の変化の過程における不可逆性までも処理し得ているとしていることである。

以上から、従来の熱力学が第二法則としてきた熱の流れという不可逆性は必ずしも、より普遍的第二法則と言えない、ということになる。我々にとって、熱の流れという不可逆性は、カルノー同様熱力学成立の大前提と捉えることも可能ではあるが、それはしかし、一方で熱力学論理の論理的基盤の脆弱さを認めることでもある。そこで我々はこの変化の過程の可逆不可逆性から、熱の流れという不可逆性を導出することを考えることにする。もしこれが可能であれば、我々がそれとなく、論理的不整合性を感じていた現象、例えば断熱変化（ここには熱が関与していないにも関わらず、その熱力学的処理が可能である）であっても、正当な熱力学的現象として説明できる、という確固とした論理的基盤を得ることになるからである。

さて、この問題の解決は容易である。我々は変化の過程の不可逆性から  $T d S > d Q$  を導く。これより、断熱、孤立系ではエントロピーは増大する。従って、今二つの高低熱源からなる系のエントロピー変化を求めれば、高熱源  $T_1$  低熱源  $T_2$  間で熱  $d Q_1$  が移動したとすれば<sup>2)</sup>、全系のエントロピー変化は

$$\begin{aligned} d S_T &= d S_1 + d S_2 \\ &= d Q_1 \left( 1 / T_1 - 1 / T_2 \right) \end{aligned}$$

ここで、第二法則の要請  $d S_T > 0$  であるためには  $d Q_1 < 0$  でなくてはならない。即ち、熱は高熱源から低熱源に移動しなくてはならない：熱の流れの不可逆性が導出できた。この結果、明確には熱の流れという不可逆性しか意味し得ないクラウジウスの原理、ケルビンの原理、あるいはプランクの原理等々、これまで第二法則として、提唱されてきたいかなる表現も、変化の過程の不可逆性から説明されること、従って普遍的第二法則、真のそれは変化の過程におけるそれであることが言えるのである。例えば、ケルビンの原理を導出するとすれば、(17) において等温サイクルを考慮して

$$\begin{aligned} dT=0 \text{ 故に} \\ \oint dQ &= - \oint (dw + PdV) < 0 \\ \therefore \oint dQ &= - \oint dw < 0 \quad \text{or} \quad \oint dw > 0 \\ (\because \oint dE &= \oint dQ + \oint dw = 0, \quad \text{or} \quad \oint PdV = 0 \quad (\because \text{可逆})) \end{aligned}$$

即ち、等温サイクルにおいては外界に仕事をする事は出来ないことが容易に示される。

またプランクの原理については、 $dE = dQ + dw = T dS - P dV$ 、 $dS = dQ/T + (dw + P dV)/T$ ：最大最小仕事から、第二項正でなくてはならないが、 $dQ = 0 = dV$  故に、 $dS = dw/T > 0$  となる。従って  $dw = dE > 0$  でなくてはならない。この時、 $E = E(T, V)$  として、 $dE = (\partial E/\partial T)_V dT > 0$  から、 $dT > 0$  の時、 $(\partial E/\partial T)_V > 0$ 、あるいは  $dT < 0$  の時、 $(\partial E/\partial T)_V < 0$ 、すなわち体積一定の変化では  $T$  上昇と共に  $E$  増加であり、内部エネルギーの増加は温度上昇を来さなくてはならない。即ち、プランクの原理が導出された。ここにおける熱力学的視点は、要するに加えられた力学的仕事が体積一定という条件に依って、熱力学的位置エネルギーとでも言うべき  $X dx$  への変換が出来ず、全て内部エネルギー、従って有用な仕事に変換出来ないそれ、に転換されたということであり、あるいはその内部エネルギー増加は全てエントロピー増加に依るものであるということである。

最後にこの可逆不可逆概念に関して、敢えて述べておくべきこととして、現象の記述に関する可逆不可逆概念が存在するということである。すなわち我々は物事の考察において、そこに言葉が無い限り、何の考察もできない。言葉不在、あるいは状態変数が存在しない限り、不可逆過程は考察できないのである。従って、従来の熱力学第ゼロ法則：熱の定義、あるいは熱の流れは以上の考察から第一、第二法則にに含まれている故、第ゼロ法則をこの状態変数による変化の記述可能性、あるいは不可能性とすることは、この科学の現象論性を思うと実に相応しいことと考えられる。

## 6. 終わりに

熱力学は科学の前身たる自然哲学の流れを色濃く有する、極めて現象論的な科学である。例えば、第一法則は哲学的に解釈すれば、それは一つの状態には一つのエネルギー値しか存在しないことを意味し、それは古代ギリシアのイデア論に通じており、いわばいわゆる認識論哲学である。また第二法則はプリゴジンとは異なって、それは存在論そのものであり、彼の用いる言葉”発展”は存在のあり方を言うに過ぎない。熱力学はエネルギー概念の対概念としてのエントロピー概念を導入し、これら二つの極めて抽象化された哲学的概念で以て、圧力、体積、粒子数等々の状態変数で記述される存在の認識、在り方を計る科学であり、その現象論的色合いは正にこの状態変数で系を記述する点にある。すなわち、可逆過程はこれらの状態変数で完全に記述されるが、不可逆過程は記述不可能ということもまた、現象論としての熱力学の特性なのである。この記述不可能という現象記述は、いわゆる科学の粹として力学、電磁気学と大きく異なる為、その理解が歴史的には躊躇われたのである。しかし、言うまでもなく現象論的自然認識があって初めて科学は成立するのであり、また現象論的科学故にこそ存在の本質を突く現象把握があり、それは以後に続く、いわば観念論的科学である力学等々（特に統計力学、量子力学などの論理は明らかに現象論的ではなく、存在し得ないものまで存在の対象として先ず置く、ことからして極めて観念論的である。力学の観念論性は例えば万有引力の定義にある。すなわち、それは物体間距離ゼロにおいて、無限大引力を存在させてしまう。この意味においてはクーロン則を事実世界との間に入れる電磁気学も同様である）が必ずしも説明できるとは言えないことを想えば、熱力学の重要性は決して否定されることではない。こうした観点からすると、多くの学生達にとって、そしてカルノー以来の長期に渡る、”不可解な”熱力学論理の現状はその教育現場云々の前に、この科学自身の論理的検討、強化が必要であることは論を

待たないであろう。本論文は著者が学生時代からその理解に悩まされ、立場変わってその教育側に付いた時、熱力学テキストの矛盾論理の余りの多さに驚き、熱力学論理そのものを、以上の主旨から書いたものをまとめたものである<sup>4)</sup>。

#### 追記 1

我々は、以上述べてきたように、クラウジウス不等式導出の過程において孤立系のエントロピー増加が示され、またその物理学的意味は仕事が熱に変わることを示した。しかし、この結論のみを得ようと思えば、実に容易な論法があることをここに記しておきたい。それはカルノーサイクルのする仕事が最大であることを証明する周知のものである。即ち、一般サイクルとカルノーサイクルを二つの高低熱源間で運転するものであるが、この論法において、一般には言及されていないが、カルノーサイクルのされる仕事はそのする仕事が最大であることから必然的に最小であることが、全く同様の論理によって証明され得ることは明らかである。この結果、カルノーサイクルが最大、最小仕事をするのは、高熱源、あるいは低熱源で仕事が熱に変わることを示される。従って、一般サイクル、カルノーサイクルから成る全系：孤立系では各熱源のエントロピー増加が即、孤立系のそれに等しい故、エントロピー増大則が証明されるのである。要するに、熱の流れという不可逆性は仕事が熱に変わる、あるいは孤立系のエントロピーは増大することを帰結するものなのである。

#### 追記 2

追記 1 に従えば、我々は従来の熱力学論理の根幹とも言える第二法則言明、すなわち”孤立系のエントロピーは増大する”あるいは”孤立系はエントロピー増大方向に変化する”を部分的には否定しなくてはならないことになる。すなわち、孤立系のエントロピー増大は（もっと具体的に述べれば、一つの熱源においては、即ち等温を保つての変化においては）単に仕事-熱間の”変化の方向”、いわば”変換の方向”を意味しているに過ぎず、従って明らかにこの第二法則言明は、決して”変化の方向”を示し得ていないからである。そして、この”変化の方向”を示し得る、言うならば”真の第二法則”とは言うまでもなく、我々が主張してきたところの最大最小仕事の原理であり、これによって初めて”変化の方向”は、その変化におけるエントロピー変化が、熱の流れの寄与分を除いて、全てエントロピー生成項からなるものでなくてはならない、ということによって決められていることが理解されるのである。

#### 参考文献

- 1) フェルミ、加藤訳”フェルミ熱力学”三省堂
- 2) 原島 鮮著”熱力学・統計力学”培風館
- 3) 日本化学会編”化学の原典：3 化学熱力学”  
学会出版センター
- 4) 笠井、詫間電波高専紀要、19号、5（1991）  
20号、5（1992）：20号、11（1992）

21号、7（1993）：21号、15（1993）  
22号、9（1994）：23号、7（1995）  
24号、5（1996）：25号、7（1997）  
26号、5（1998）：27号、1（1999）  
28号、1（2000）：29号、（2001）



## **A New Theory of Thermodynamics based on Carnot' s Thought**

Takeyoshi KASAI

*Department of General Education, Takuma National College of  
Technology*

*Takuma-cho, Mitoyo-gun, Kagawa 769-1103*

### **Abstract**

The present theory of thermodynamics has been constructed on the irreversibility of heat flow. But, the irreversibility that Carnot considered with the idea of caloric is in a process of change, because he had understood that caloric transferred to a low temperature heat source can' t get back spontaneously to a high temperature one. That is, the irreversibility of heat flow had been a natural premise for his thought. In this paper, we show that if we construct a new theory of thermodynamics based on his thought, it can derive, or prove the principles of Clausius, Kelvin, and Planck, which are all derived from the irreversibility of heat flow. Further, we show that this new theory can solve many problems which the present theory could not explain, for example, the physical meanings of entropy increase in adiabatic or isolated systems, of free energy decrease in spontaneous changes, and of entropy product in irreversible processes, etc.

KEYWORDS: irreversibility of heat flow, irreversibility in a process of change, Max., or Min. of work  
, derivation of thermodynamics principles, physical meaning of entropy-product

---

E-mail: [kasai@dg.takuma-ct.ac.jp](mailto:kasai@dg.takuma-ct.ac.jp)

## 1. Construction of new theory

We think the irreversibility considered by Carnot is the missing of caloric in a cycle of heat engine or in a process of change, that is, the physical meaning of reversibility is, in modern saying, a perfect transferring of energy.

<sup>1)</sup> This perfect transferring of energy is expressed with some variables of state in a quasi-static process created by Clapeyron. Consequently, a quasi-static process is reversible, that is, its reversibility is assured by describing it with some variables of state. In this result we can obtain the suitable expressions for a reversible or irreversible process of a change. Further, we know that a thermodynamic work in a reversible process is always larger in the case of working out, or smaller in the case of being worked in, than the corresponding one in an irreversible process. This fact is called the principle of Max., or Min. of work by us. If we want to understand this principle, we can do with the logic on a sound physical basis.

Making the logical expansion of this paper clear, we consider a system constructed with two or three variables of state. The symbols used there have the same meaning to them in ordinary texts of thermodynamics. We provide that the definition of entropy has been done already with Carnot's cycle, or the principle of Caratheodory. Because, it needs not the irreversibility of heat flow, that is, it is done by the recognition of heat as energy that satisfies the law of conservation of energy. In another viewpoint, the heat flow has been treated as same as the other energies under the law of conservation of energy. Accordingly, the true or universal irreversibility must be in a process of change and be in the consideration of it.

Considering a quasi-static process of systems constructed with two variables of state, next relations are derived.

$$(-PdV) \leq dw \quad , \quad PdV \geq (-dw) \quad (\text{Max. or Min. of work}) \quad (1)$$

$$dE = TdS - PdV \quad \text{for a reversible process} \quad (2)$$

$$= dQ + dw \quad \text{for an irreversible process} \quad (3)$$

From (1) (2) (3) those are the same logic as Kittel<sup>2)</sup> and others,<sup>3)</sup> the ex

pression of the second law of thermodynamics, i.e. (4) is obtained. This relation derives the law of entropy increase in adiabatic or isolated systems. But it doesn't explain the physical meaning that our theory can do.

$$TdS > dQ \quad (4)$$

Further, from (2) (3), (5) is derived. This relation explains a physical meaning of entropy change, and shows that entropy change is determined by the heat flow, i.e.,  $dQ$  in the reversible process of change where  $(-PdV) = dw$ , that is, the second term is zero. But,  $dQ$  doesn't exist in a reversible process. Accordingly, the theory of thermodynamics needs absolutely the concept of a quasi-static process. Then (5) is reasonable to the definition of entropy done already with Carnot's cycle, or the principle of Carathéodory. Especially, the second term of (5) is called the entropy-product that is always positive because of the principle of Max., or Min. work, and means that it is produced by a friction. In another saying, this term explains physically what a friction in mutual actions is.

$$dS = dQ/T + (dw + PdV)/T \quad (5)$$

The account above mentioned is the summary of our new logic of thermodynamics. We will apply it to some problems in thermodynamics as follows.

## **2. Derivations of the Principles of Clausius, Kelvin, Planck, and of Clausius' s Inequality**

Considering two systems that exchange heat only  $dQ_1$ ,  $dQ_2$ , we can regard these two systems wholly as an adiabatic or isolated one. We obtain next equations from (5), or (2) and (3).

$$dS_1 = dQ_1/T_1, \quad dS_2 = dQ_2/T_2 \quad (6)$$

Providing  $dQ_1 + dQ_2 = 0$  from the law of conservation of energy

$$\therefore dS = dS_1 + dS_2 = dQ_1 (T_2 - T_1) / T_1 T_2 > 0 \quad (\because dQ = 0 \text{ in (4)})$$

(7)

Then, if  $T_1 > T_2$ , clearly  $dQ_1 < 0$ , that is, the heat must flow from high temperature object to low one. We can think that a cycling system in heat engine doesn't exist, because of cycle. Therefore, heat flow exists only. Clausius' s principle has been derived.

Considering cyclic integration of (5)

$$\oint dS = \oint dQ/T + \oint (dw + PdV)/T = 0 \quad (\because \text{the system is cycling})$$

$$\therefore \oint dQ/T = - \oint (dw + PdV)/T < 0 \quad (\because (1))$$

(8)

Clausius' s inequality has been derived. But, our new theory doesn't need it for the more expansion of thermodynamic logic, differing from the present thermodynamics that derives (4) from it. In other saying, Clausius' s inequality is a conclusion that can't create any more logical expansion.

Considering cyclic integration of (2) with  $dT = 0$

$$\oint dE = T \oint dS - \oint PdV = 0 \text{ and } \oint dS = 0 \therefore \oint PdV = 0 \text{ for a reversible cycle}$$

From (8) with  $dT = 0$

$$1/T \oint dQ = -1/T \oint (dw + PdV) < 0$$

$$\therefore \oint dQ = - \oint dw < 0 \quad (9)$$

Kelvin' s principle has been derived, that is, the cycle can't produce a positive work for the external in  $dT = 0$  condition.

Considering (5) with  $dQ = 0$ , and  $dV = 0$

$$dS = dw/T = dE/T > 0 \quad (\because (1) (2)(3)) \quad (10)$$

But, the  $dw$  in (10) is not same to one that is volume-work in (5), because

e  $dV=0$ . Therefore, it is generalized work in (3) which can not be expressed with state-variables.

If we set  $E=E(T, V)$

$$\begin{aligned} dE &= (\partial E / \partial T)_V dT + (\partial E / \partial V)_T dV \\ &= (\partial E / \partial T)_V dT > 0 \quad (\because (10)) \\ &= C_V dT \end{aligned} \quad (11)$$

$\therefore dT > 0$

( $\because C_V > 0$  : recognition of heat,  $dQ = mC_V dT$ , or (7))

Planck's principle has been derived, that is,  $E$  is an increasing function of  $T$  at  $dV=0$  and  $dQ=0$ . Recently Tasaki<sup>4)</sup> and Sasa<sup>5)</sup> individually have reconstructed the theory of thermodynamics based on the principles, i.e. this Planck's principle and Kelvin's it. Their theory depends on E. H. Lieb and J. Yngvason<sup>6)</sup>. But we must conclude that their trials are imperfect, because these both principles they relied are derived from the irreversibility of heat flow, that is, Clausius's it, as we have showed above. Accordingly, their theory can't explain why the entropy production exists in the irreversible processes, as the same as the present thermodynamics. In other words, they have made the present theory of thermodynamics a rigidly limited one that permits the existence of adiabatic irreversible processes only, although many irreversible processes exist in fact.

### 3. Definition of Spontaneous Changes and Derivation of the Law of Free Energy Decrease

We consider a system that has been changed irreversibly by two irreversible variables, that is, heat, i.e.,  $dQ$  and volume-work, i.e.,  $dw$ , to be constructed by three variables of state. The reversible process of this change is expressed clearly by next (12). And the irreversible process is done by (13).

$$dE = TdS - PdV + Xdx \quad Xdx: \text{ a generalized work} \quad (12)$$

$$= dQ + dw \quad (13)$$

$$\therefore dS = dQ/T + (dw + PdV)/T + (-Xdx)/T \quad (14)$$

$$\therefore Xdx = dE - TdS + PdV = dG_{TP} \quad (15)$$

We can understand that Gibbs energy, i.e.,  $dG_{TP}$  has a physical meaning of a generalized work. Further, if we generalize (12)(13) with  $dw'$  under the condition of constant pressure, there  $dw'$  is an irreversible work corresponding to the reversible work, i.e.,  $Xdx$ .  $(-PdV)=dw$  is set clearly. Accordingly

$$dE=dQ-PdV+dw' \quad (13')$$

$$dS=dQ/T+(dw' -Xdx)/T \quad (14')$$

If we set  $dw'=0$  in (14'), then (14')=(14) at  $(-PdV)=dw$ . Accordingly next relations are derived.

$$(-Xdx)/T = dSi > 0 \quad (16)$$

$$dS=dQ/T+(-Xdx)/T=dSe+dSi \quad (\text{generally, } dSi= (dw' -Xdx)/T) \quad (17)$$

$$dG_{TP} = -TdSi=Xdx < dw'=0 \quad (18)$$

$$Xdx+TdSi=dG_{TP}+TdSi=0 \quad (19)$$

In this place,  $dSe$  is known as an entropy-flow, and  $dSi$  is an entropy-product already mentioned. We must understand carefully that these physical quantities, i.e.,  $Se$ ,  $Si$  are not variables of state, and that  $dSe$ ,  $dSi$  are determined generally by a process of a change. Inequalities, i.e., (16) (18) are assured by the principle of Max., or Min. of work in the second term in (14) or (14'). The (18) explains the law of free energy decrease. And, (19) explains that the law of free energy decrease satisfies the law of conservation of energy. The definition of spontaneous changes is done with the existence of (12) and (13) in the same time, that is, we can't control the energy change in the spontaneous change. In another saying, new energy change we can't expect comes out in the irreversible processes. Further, in this time (16) (17) (18) (19) are assured.

#### 4. Derivation of the Law of Entropy Increase in Isolated Systems

The most famous law in thermodynamics, that is, the increase of entropy in an adiabatic or isolated system is explained more clearly and physically th

an present thermodynamics does. For easy explanation, we consider an isolated system made up with two systems. After mutual actions between them, if these two systems become an individual equilibrium state, the total entropy change, i.e.,  $dS$  is written as follows. Providing  $dQ_1+dQ_2=0$ ,  $dw_1+dw_2=0$  from the law of energy conservation,

$$\begin{aligned} dS &= dS_1+dS_2 \\ &= dQ_1 (T_2-T_1)/T_1T_2 \\ &\quad + (dw_1-X_1dx_1)/T_1+ (dw_2-X_2dx_2)/T_2+ (-Y_1dy_1)/T_1+ (-Z_2dz_2)/T_2 \end{aligned} \quad (20)$$

Considering the irreversibility of heat flow the first term is positive clearly. The present thermodynamics has been able to explain only this term. The second and third were already explained. The fourth and fifth are related with a spontaneous process, then positive. In the case of an adiabatic change, the first term in (14), or (14') is zero, therefore, the increase of entropy is clearly, further, its physical meaning is clear too. We know that the present thermodynamics derives the entropy increase from the relation, i.e., (4), but can't explain the physical meaning of it. Therefore, it must be deeply impressed that the present theory of thermodynamics hasn't the theoretical or physical logic for the derivation of (4).

## 5. Physical Explanation of Entropy Change in Irreversible Cycles

The change of entropy of an irreversible heat engine is written as follows.

There, using  $\oint$  for the heat source means the change of it for cycling of a operating system, because the heat source doesn't cycle, and the dash is used for the heat source.

$$\oint dS = \oint dQ/T + \oint (dw + PdV)/T = 0 \quad \text{for a cycling system} \quad (21)$$

$$\oint dS' = \oint dQ'/T' + \oint (dw' + P'dV')/T' \neq 0 \quad \text{for the heat source} \quad (22)$$

See the first term in (7), or (20), it expresses the entropy change in the exchange of heat between two systems. Accordingly, these two systems, in this case, a cycling system and heat source must obey this relation. Then

$$\oint (dQ/T + dQ'/T') = \oint dQ(T'-T)/TT' > 0 \quad (23)$$

$$\therefore \oint dQ/T = - \oint (dw + PdV)/T \quad (\because (21)) \quad (24)$$

$$= - \oint dQ'/T' + \oint dQ(T'-T)/TT' < 0 \quad (25)$$

$$\therefore \oint dQ'/T' > \oint dQ(T'-T)/TT' > 0 \quad (26)$$

$$\therefore \oint dS' = \oint dQ'/T' + \oint (dw' + P'dV')/T' > 0 \quad (27)$$

$$= \oint (dQ' + dw')/T' + \oint P'dV'/T'$$

$$= \oint dE'/T' + \oint P'dV'/T' \quad (\because dE' = dQ' + dw' \text{ for heat source}) \quad (28)$$

$$\therefore \oint dS' = \oint P'dV'/T' > 0 \quad (\because (27)) \quad (29)$$

$$(\because \oint dE + \oint dE' = 0 = \oint dE' \text{ from the law of energy conservation})$$

This result means physically that the entropy-change of heat source in (2) is always positive, and is made up with the frictional entropy product in a cycling system flowing to heat source as heat because of (24), and with the frictional entropy product of heat-source itself. (29) explains that a cycling system gets back to the same first state, but the heat source can't do, and loses the thermodynamic energy corresponding to the entropy increase. The feature of cycles is taking work out in the condition of  $dE' = 0$ . This means that the heat source doesn't act any other external systems, therefore, their thermodynamic energy doesn't been wasted, because the increase of entropy results in the heat source only. Further, from (26), the relation, i.e.,  $\oint dQ'/T' < 0$  is obtained; therefore, Clausius's inequality for the heat source is derived, and assured positive, differing from the cycling system.

## 6. Relation between Time and Entropy Product

Time has been argued with the entropy increase of an isolated system till now. This means that time can be argued only about the whole system. But in our theory shown above entropy product must be positive always individually in any irreversible process, then time can be related to it, and can be argued about an individual system.

## Conclusions

It is clear that if we construct the new theory above mentioned we have not



any problems about the logical expansion of thermodynamics. This means that the history of thermodynamics has missed Carnot's thought, and been not able to handle the idea of quasi-static process scientifically. Further, it is different from other scientific theories that the one of thermodynamics is constructed on the comparison between reversible processes and irreversible ones, or idea and fact. That is, a process of change is described always by two styles, i.e., reversible one and irreversible one. This standing point of thermodynamics on the natural science has made us difficult to construct a perfect theory of thermodynamics.

## References

1. C. C. Gillispie: *The Edge of Objectivity* (Princeton University Press, 1960)
2. C. Kittel and H. Kroemer: *Thermal Physics*(W. H. Freeman and Company, 1980)
3. E. B. Smith: *Basic Chemical Thermodynamics*(Oxford University Press, 1990)
4. H. Tasaki: *Neturikigaku(Thermodynamics)*(Baihukan Tokyo 2000)[in Japanese]
5. S. Sasa: *Neturikigaku Nyumon(Introduction to Thermodynamics)* (Kyouritu-syuppan Tokyo 2000)[in Japanese]
6. E. H. Lieb and J. Yngvason: *The Physics and Mathematics of the Second Law of Thermodynamics*, *Physics Report* **310**(1999) 1-96