

# クラウジウス積分における温度

白井光雲

April 26, 2016

熱浴  $R$  と接して動作する熱機関  $A$  がある。不可逆機関ではクラウジウス積分  $I$  は

$$I = \oint \frac{dQ}{T} < 0 \quad (1)$$

となる。この積分の中で問題は熱  $Q$  と温度  $T$  がどの系を参照するかということである。 $Q$  は系  $A$  に入るほうを正とした。対応して温度  $T$  は系  $A$  の温度と書いた。しかしこれは誤りで、正しくは熱浴  $R$  の温度であった。教えるものとして、こんな基本的な間違いは許されるものではない。大変な誤りを犯し、平身低頭のおわび申し上げたい。

「現代の熱力学」でそう主張した「根拠」そしてそれが誤りであることを説明しておこう。こう理解したのは [Zemansky] を読んだときそう思ったのである。もちろんこれは筆者の読みが誤っていたからで、[Zemansky] になんの責任もないし、筆者の誤りの言い訳をするつもりは全くない。しかしもし原文の少し分かりにくい（と思ったくらい筆者の理解力が低かったということ）説明に困惑した読者がいるなら、参考のため述べておく。

[Zemansky] の内的不可逆熱機関においてクラウジウス積分が負になることを説明した部分で、図が載せてある。それを少しだけ記号を変え再現すると図 1 のようになる。議論を明確にするため原図には書かれていない  $dW_B$  も入れてある。内的不可逆熱機関  $A$  と熱浴  $R$  の間に補助的可逆熱機関  $B$  を挿入する。[Zemansky] にはこの補助機関  $B$  を挿入するのは  $R$  から  $A$  への熱移動を可逆的に行うためと説明されている。系の温度  $T$  と熱浴の温度  $T_0$  は違う。さらに系の初期温度  $T'$  と熱浴の接触部分の温度  $T$  とも違う。これから記号が同じなので式 (1) における  $T$  と系  $A$  の温度が同じと勝手に解釈したのである。([Zemansky] の原文では式 (1) の  $T$  は  $A$  と接触している外部系の温度と後のほうで書かれているので誤解は [Zemansky] に非はない)

本来ここで議論するのは温度が変わるときの熱機関なので、図 1 の熱源が  $T_0$  の一つだけというのが今一つ意図を汲み取れなかった。それが敗因である。通常の意味の熱機関が接触する熱浴はむしろ補助熱機関がその役割を果たしているのである。その外部にさらに熱浴  $R$  を設けたのは、不可逆機関ではクラウジウス積分が負となることをケルビン・プランク法則から導くためのもので、むしろこちらの方が補助的機関と言える。熱機関  $A$  の点線で囲まれた領域  $X$  は、たとえば分厚い壁で覆われた熱機関の表面に相当するものである。あるいは壁が薄いとき、熱機関と熱源との間の温度差がある隙間部分と考えても良い。熱浴  $R$  から熱  $dQ_B$  を受け、 $X$  が温度を変え、通常の意味で  $A$  の高温源、低温源の役割を一人で果たす。

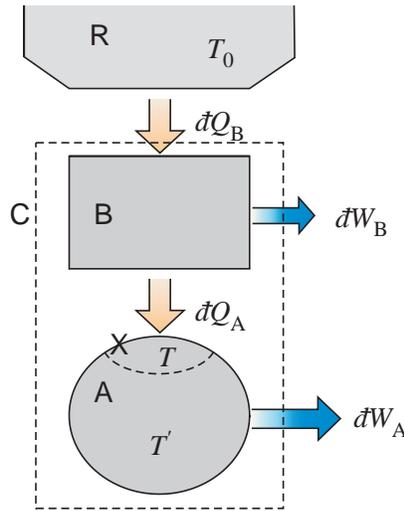


Figure 1: 不可逆熱機関 A が可逆熱機関 B を介して熱浴 R と相互作用する．点線で囲まれた A と B の合成系 C はやはり一つの熱機関と見なすことができる．

問題としている熱機関 A から見ると， $A'$  が高温  $T = T_h$  となっているとき，B から熱  $dQ_A$  をもらい，仕事  $dW_A$  をなし，そして  $dQ'_A = dQ_A - dW_A$  だけの排熱をする．この排熱する相手の低温熱源に相当するものは温度を  $T_l$  に低めたやはり接触部  $A'$  である． $A'$  が  $T_l$  まで温度が下がったのは，B が冷凍機関として働いて外から仕事をし熱源 R に熱を捨てることで実現されたものである．

熱機関 A からは熱接触は常に X と介してのみ行うので，熱浴 R の存在は知らない．だから A に対するクラウジウス積分  $I_A$  には  $T_0$  は入ってきようがない． $I_A$  に入ってくる温度は A と B の接触部における温度  $T$  である．一方 A の方は初期温度  $T'$  と  $T$  が同じである理由はない．一般に不可逆熱機関であるから吸熱行程では  $T' < T$  である．一方 B が冷凍機間の役割を果たす行程では  $T' > T$  である．A の境界でのクラウジウス積分  $I_A$  は

$$I_A = \oint \frac{dQ_A}{T} \quad (2)$$

となる．

一方，熱機関 B を中心に見たとき，B は常に一定高温  $T_0$  の熱浴と， $T$  が変化する低温熱源との間で動作する．B がなす仕事  $W_B$  が何であれ，B は可逆機関であるから，それに関するクラウジウス積分  $I_B$  は

$$I_B = \oint \frac{dQ_B}{T} = 0 \quad (3)$$

である．

図1の点線で囲まれた合成系  $C = A + B$  は一つの熱機関と見なすことができる。それと接触している熱源は  $R$  一つだけであるので、ケルビン・プランク法則より、1サイクルを経て  $R$  から熱をもらい、かつ他には何も影響することなく正味の仕事をすることは不可能である。

$$W_C < 0 \quad (4)$$

$R$  から見ると、 $R$  に流入する正味の熱は正である。

$$Q_R > 0 \quad (5)$$

$T_0$  は常に正であるから、

$$\frac{1}{T_0} \oint dQ_R = \oint \frac{dQ_R}{T_0} \equiv I_R > 0 \quad (6)$$

である。これは  $B$  から見ると、高温側とは常に一定温度  $T_0$  で、低温側の温度  $T$  は1サイクルで変化する。 $B$  は可逆機関であるから、

$$I_B = \oint \frac{dQ_B}{T_0} + \oint \frac{dQ_B}{T} \quad (7)$$

は0である。

$$I_B = -I_R + \oint \frac{dQ_B}{T} = 0 \quad (8)$$

$Q_A = -Q_B$  であるので、

$$\oint \frac{dQ_A}{T} = -I_R < 0 \quad (9)$$

となり、式(1)が得られる。

以上により、クラウジウス積分(1)における温度が、系  $A$  と接触しているまさにその部分の外界側の温度とすることが正しい解釈となることを述べた。しかし境界が系  $A$  に含まれるのか、 $R$  に含まれるのかと訊かれると答えにくい。二つの場合に分けて考察する。

**内的可逆機関** 気体  $A$  が詰められているシリンダーによる熱機関を考える。中の気体は燃焼することはなく、膨張、収縮することだけで動作するものとする。つまりこの動作気体の内部には不可逆性が発生するメカニズムはない。したがってこの気体に関するクラウジウス積分  $I_A$  は

$$I_A = \oint \frac{dQ_A}{T'} = 0 \quad (10)$$

を与えるだけである。ここに図1と対照させるため気体内部の温度を  $T'$  とした。

しかし、このシリンダーの壁が有限厚さがあり外界との温度差が生じていると、そこに不可逆性が生じる。それが上で証明した壁表面でのクラウジウス積分(9)に相当するものである。この式に現れる温度  $T$  は壁表面で測定されるが、壁表面が熱機関  $A$  に含まれるか、熱浴  $R$  に含まれるかの無意味な議論をする必要はない。所有権は何であれ、その  $T$  が「熱浴の温度とみなすことができる」ということが重要である。気体内部ではクラウジウス積分は

式 (10) のように 0 であるが  $T$  を接触部で測定することでクラウジウス積分は式 (9) のように負となる。

ではシリンダーの表面と熱浴の間に隙間があり、真の熱浴の温度  $T_R$  とシリンダーの表面の温度  $T$  が一致していないときはどうなるか？そのときは、シリンダーの表面と熱浴の間にも不可逆性が生じ、熱浴に関するクラウジウス積分はますます負になり、より強くクラウジウス積分の負性が示される。

$$I_R \equiv \oint \frac{-dQ_R}{T_R} < \oint \frac{dQ_A}{T} < 0 \quad (11)$$

ここでクラウジウス積分の定義に従うよう、クラウジウス積分の中の熱はシリンダーと熱浴の間の間隙について評価すべきであるので、 $-Q_R$  となることに注意。

**内的不可逆機関** 動作気体の内部で不可逆性が生じる場合はどうなるか？内燃機関などがそうであるが、ここでは簡単のため内部気体はやはり燃焼のない理想気体で考え、かつ壁の厚みもなく境界では不可逆性は生じないとする。しかし気体の膨張は等温可逆膨張ではなく、自由膨張で行われるとする。圧縮行程は等温可逆圧縮である。この場合は最悪の「熱機関」で、仕事は一切せず、むしろ仕事資源を消費するだけである。この場合は、気体内部ではクラウジウス積分は 0 とならない。膨張過程では熱も仕事もなく、圧縮過程で外から仕事を受け、それによる増加エネルギーを一方向的に熱として排出するので、

$$I_A = \oint \frac{dQ_A}{T} < 0 \quad (12)$$

である。この式を見ると、 $T$  は気体内部の温度でも構わないが、しかし同時に外部熱浴の温度でも同じである。有限厚みの壁を用いれば、外部熱浴の温度とは異なるが、しかし上の内的可逆機関の議論を用いれば、外部熱浴の温度を使うことでますますクラウジウス積分の負性が強まる。