熱力学第二法則の入口

1 導入

この講義で最重要なのは、**第 1 法則が「エネルギーはどう保存されるか」を言うのに対して、第 2 法則は「自然にどちらの向きへ進むか」を言うこと**です。

熱力学では、第 1 法則だけでは不十分です。エネルギーが保存されるだけなら、高温から低温へ熱が流れるのと、低温から高温へ熱が流れるのを区別できません。ここで第 2 法則が、起こりうる変化の向きを決めます。

2 用語と定義

熱機関 (Heat engine) とは、高温熱源から熱を受け取って、その一部を仕事へ変える装置です。

効率 (Efficiency) は

$$e = \frac{W}{Q_{\mathrm{in}}}$$

です。

エントロピー (Entropy) は、可逆変化では

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q_{\mathrm{rev}}}{T}$$

で定義される 状態量 です。

3 方針

まず、熱が自然に流れる向きを日常的な現象から確認します。そのあと、熱機関では受け取った熱を 100% 仕事へは変えられないことを見て、最後にその制約を定量化する 量 としてエントロピーの入口を押さえます。

→ 講義 熱力学第一法則 lecture physics thermodynamics
https://study.bem130.com/lecture/physics/thermodynamics/熱力学第一法則-講義/

4 直感的な説明

熱い物体と冷たい物体を接すると、放っておけば熱は熱いほうから冷たいほうへ流れます。これは経験的には当たり前ですが、力学の保存則だけでは説明しきれません。

熱機関も同じで、受け取った熱を全部仕事にできるならとても都合がよいのですが、実際には一部を低温側へ捨てる必要があります。第 2 法則は、この「都合よくはいかない」という制約を表しています。

5 厳密な説明

5.1 1. クラウジウスの表現

「熱は、他に変化を残さずに低温から高温へ自然には移らない」という形で第 2 法則を述べられます。

5.2 2. ケルビンの表現

「単一の熱源から受け取った熱を、他に変化を残さず全部仕事へ変える機関は作れない」という形でも述べられます。

5.3 3. 熱機関の効率

高温熱源から受け取った熱量を Q_{in}、外部へした仕事を W とすると、

$$e = \frac{W}{Q_{\mathrm{in}}}$$

です。
熱機関は 1 周期のあとで元の状態に戻るので、作業物質については

$$\Delta U = 0$$

です。したがって第 1 法則より

$$0 = Q_{\mathrm{in}} - Q_{\mathrm{out}} - W$$

すなわち

$$W = Q_{\mathrm{in}} - Q_{\mathrm{out}}$$

です。よって

$$e = \frac{W}{Q_{\mathrm{in}}} = 1 - \frac{Q_{\mathrm{out}}}{Q_{\mathrm{in}}}$$

となります。第 2 法則は $Q_{\mathrm{out}} > 0$ を要求するので、$e = 1$ にはできません。
ここで重要なのは、$e < 1$ だからといって「損をしている」とだけ考えないことです。熱を仕事へ変えるには、高温側と低温側の差を利用して循環を回す必要があり、その構造そのものが $Q_{\mathrm{out}} > 0$ を要求します。
つまり第 2 法則は、機械の性能が悪いからではなく、熱機関という仕組みそのものに限界があることを言っています。

5.4 4. エントロピーの入口

可逆変化では

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q_{\mathrm{rev}}}{T}$$

と定義します。ここでこの定義が自然なのは、可逆な熱機関では「高温側で受け取る熱量を温度で割ったもの」と「低温側へ捨てる熱量を温度で割ったもの」がちょうどつり合うからです。

たとえば可逆カルノー機関では

$$\frac{Q_{\mathrm{out}}}{Q_{\mathrm{in}}} = \frac{T_{\mathrm{out}}}{T_{\mathrm{in}}}$$

が成り立つので、

$$\frac{Q_{\mathrm{in}}}{T_{\mathrm{in}}} = \frac{Q_{\mathrm{out}}}{T_{\mathrm{out}}}$$

です。つまり 1 周期を回ったとき

$$\oint \frac{\delta Q_{\mathrm{rev}}}{T} = 0$$

となります。この「可逆な閉路積分が 0 になる」という性質があるので、$\delta Q_{\mathrm{rev}}/T$ を積分したものを 状態量 として定義できるわけです。ここで大事なのは、これは可逆変化に沿って計算する式だということです。$\delta Q/T$ をどんな変化でもそのまま積分してよいわけではありません。

状態量 としてのエントロピーを導入しておくと、孤立系ではエントロピーは減らない、という形で第 2 法則を表せます。

この見方を採ると、第 2 法則は「熱は高温から低温へ流れる」という個別の経験則ではなく、「孤立系ではエントロピーを減らす方向へは自発的に進まない」という一般的な法則として読めます。

6 どこまで成り立つか

ここで使った効率の議論は、周期運転する熱機関を前提にしています。またエントロピーの定義式は、まず可逆変化に沿って導入するものです。したがって、不可逆な過程で直接 $\Delta S = \int \delta Q/T$ と書くのは誤りです。

実際の熱機関では不可逆な過程が入るので、理想的な上限と現実の機械は区別して考える必要があります。

7 別の見方

第 1 法則は「家計簿」のようなものです。入ったエネルギーと出たエネルギーがどうつり合うかを見ます。それに対して第 2 法則は「時間の向き」を決める法則です。この違いを意識すると、2 法則の役割が混ざりにくくなります。

8 見分け方

- 熱の流れる向きや不可逆という言葉が出たら、第 2 法則です。
- 熱機関、冷凍機、効率が出たら、「100% 仕事にはできない」という制約を思い出します。
- エントロピーが出たら、「自然な変化では増えるか、少なくとも減らない」という方向性を見ます。

9 最終形

$$\boxed{e = \frac{W}{Q_{\mathrm{in}}}}$$

$$\boxed{\Delta S = \int \frac{\delta Q_{\mathrm{rev}}}{T}}$$

10 一言でいうと

- 第2法則は、熱とエネルギーの出入りだけでなく、自然にどちらの向きへ進むかまで決める法則です。

11 関連リンク

→ 講義 **熱と気体** lecture physics thermodynamics
https://study.bem130.com/lecture/physics/thermodynamics/熱と気体-講義/