

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いるとしても、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に

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¹⁾。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

* 一般教科

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、あるいは仕事が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）。そして、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、更にサイクルの“する仕事”（ $=w(\text{forward})$ ：最大仕事）は“される仕事”（ $=w(\text{backward})$ ：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の一般性が無い。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： $T dS > dQ$ 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²⁾。言わば、この導出法はフエルミのそれに無批判的依拠しているだけである³⁾。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、このフエルミに依らない、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^{4) 5)}。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： dQ は考察の対象でない。即ち、 $T dS > dQ$ 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、例えわずかとはいえ、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る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、その最大仕事が状態のみで決まる状態量であるとすること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成立のみに依っている： $w(\text{forward})=w(\text{backward})$ 。

一見、既にみた証明法に同じと思われるが、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）。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かっただけなのである。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：仕事が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）⁶⁾。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出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、従来の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ものであり、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⁷⁾。

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)