

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： $T d S > d Q$ 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）¹⁾、あるいはルイス・ランダウ²⁾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³⁾。即ち、クラウジウス不等式からは $T d S > d Q$ 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⁴⁾。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 $T d S > d Q$ 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いことを示し、熱力学史の不思議を示すことにする。

2. ”雉”の記事

以下、先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)

$$\oint dQ/T_i = \int_A^B dQ/T_i + \int_B^A dQ/T \leq 0$$

$$\int_A^B dQ/T_i \leq - \int_B^A dQ/T$$

* 一般教科

$$= \int_A^B dQ/T = S(B) - S(A) \quad (1)$$

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

$$\begin{aligned} dQ/T_i &= \int_A^B dQ/T \\ &\quad + \int_B^A dQ/T_i \leq 0 \\ \int_A^B dQ/T &= S(B) - S(A) \\ &\leq - \int_B^A dQ/T_i = \int_A^B dQ/T_i \quad (2) \end{aligned}$$

これは定理と不等号の向きが違ふ。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

$$- \int_B^A dQ/T_i = \int_A^B dQ/T_i$$

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。”間違いの論法”において、等号成立は $A \rightarrow B$ 過程が単に可逆過程 ($dS = dQ/T$)

T_i 、あるいは、 $T_i dS = dQ$ 成立) であることを意味しているものであり、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にこそ、意味がある。即ち、その結論は”間違いの論法”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、未だかつて唯一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、”間違いの論法”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、 $T d S > d Q$ 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、それはカルノーサイクルの最小仕事証明になる。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(もともと、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”の関係をいえば、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いくものではない⁵⁾。

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、こ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³⁾。ここでは他既出論文⁶⁾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系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

$$\oint d E = \int_A^B (d Q + d w) + \int_B^A (T d S + X d x) = 0$$

$$\therefore \int_A^B (d Q - T d S) = \int_A^B (X d x - d w)$$

$$\therefore T d S > d Q (\because d w > X d x) \text{ for } A \rightarrow B$$

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

$$\oint d E = \int_A^B (T d S + X d x) + \int_B^A (d Q' + d w') = 0$$

$$\therefore \int_B^A (d Q' - T d S) = \int_B^A (X d x - d w')$$

$$\therefore T d S > d Q (\because d w' > X d x) \text{ for } B \rightarrow A$$

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($\int_A^B d Q \neq -\int_B^A d Q$ 、 $\int_B^A d Q \equiv \int_B^A d Q'$ 、 $\int_A^B d w \neq -\int_B^A d w$ 、 $\int_B^A d w \equiv \int_B^A d w'$)、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³⁾。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。

先ず、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。

$$\sum Q_i / T_i + N = 0 \quad (N \geq 0) \quad \text{for a Cycle} \quad (6)$$

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。

$$\begin{aligned} \sum Q_i / T_i + N &= \Delta S \quad (N \geq 0) \quad \text{for a process} \quad (7) \\ d Q / T + d N &= d S \quad (7') \end{aligned}$$

言うまでもなく、これは $T d S \geq d Q$ 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 $T d S > d Q$ 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⁷⁾。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 $T d S > d Q$ を導出し得たとしても、そこで $d Q = 0$ 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、 $d Q = 0$ 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³⁾)、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)