Chapter 2: 熱力学第１法則

熱力学第１法則は、エネルギーの保存則の一般化とよく言われる、系と外界とのエネルギーのやりとりを規定する関係である。そのエネルギーのやりとりの形式として仕事と熱に便宜上分類されている。ここでは、内部エネルギーと仕事について考察した上で、熱力学第１法則について論ずることにする。

2.1 (内部) エネルギー

もっとも重要な状態量のひとつはエネルギーである。熱力学ではとくに内部エネルギーを取り扱う。内部エネルギーとはなんだろう？　力学で習った力学的エネルギーと何が違うのだろうか？

高校の教科書では 内部エネルギーとは, たとえば次のように定義されている：

「分子のもつ熱運動エネルギーと分子間の力による位置エネルギーの和」

... わかったようでわからない。それでは 分子の系の全力学的エネルギーのことだろうか？

$$\mathcal{H} = \sum_{j=1}^{N} \frac{m}{2}\mathbf{v}_j^2 + \sum_{j=1}^{N} V_1(\mathbf{x}_j) + \sum_{j,k=1}^{N} V_2(\mathbf{x}_j, \mathbf{x}_k) \tag{2.1}$$

ただし V_1 はポテンシャルエネルギーで V_2 は２体の相互作用ポテンシャルである。

答えはちょっとちがう。これは次のことを考えれば納得できるだろう。

1. 気体の密閉された系を実験室で実験するのとそれに対して一定速度 $(v, 0, 0)$ で動く車にのせて実験するのを比べてみる。両方の系で同じ (P, V) にしておけば, 内部エネルギーが状態量ならば同じ値になるはずである。しかし車に乗った系では速度が $(v, 0, 0)$ だけ「かさあげ」されてしまうので (2.2) の定義では明らかに車に乗った系のほうが $\mathcal{H}$ の値は大きくなってしまう（図 1) 。

2. １階にある実験室と ２階にある実験室で同じ実験をする。両方の系で同じ (P, V) にしておけば, 内部エネルギーが状態量ならば同じ値になるはずである。しかし ２階にある実験室のほうが高い重力のポテンシャルエネルギーを持っているので $\mathcal{H}$ の値は大きくなってしまう（図 4)。

そこで (2.2) を重心の部分とそれ以外に分けて重心の部分の運動エネルギーと重心の部分

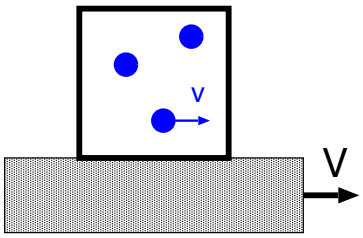


図 1　地面の観測者から見れば青い気体分子の速度の x 成分は $V+v$

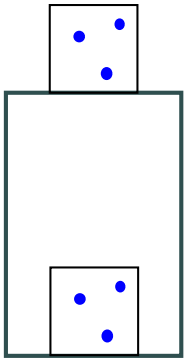


図 2　屋上の分子の方が重力ポテンシャルは大きい。

のポテンシャルエネルギーは落とすべきであろうということがわかる。

$$\mathcal{H} = U + \mathcal{H}_{\text{重心}} \tag{2.2}$$

この U の部分をとりあえず内部エネルギーと考えたら良さそうである。しかし、沈殿する現象などを取り扱う際は「重心の部分のポテンシャルエネルギー」は時間変化してしまうのでその場合はやはり重心の部分のポテンシャルエネルギーの原点をビーカーの底にとる、など適宜変更が必要になる。

後に熱力学関数の章で状態変数による正確な U の表式は導くので、それまでは上のような定義でがまんしてほしい。内部エネルギーの性質については熱力学の第 1 法則がおわったあとで再度議論する。

最後になぜ「内部」エネルギーなのか？についてコメントしておく。内部の反語は外部だろう。なぜ「外部」エネルギーはないのだろう？「内部」エネルギーというのは物体に内在するから、内部とよぶ「感じ」である。熱力学の第 1 法則だけだと、このエネルギーを、全部「外部」に取り出して使えるように見えるのだが、さらに熱力学の第 2 法則まで学ぶと実は「外部」に取り出せるのはその一部である、ということがわかる。この取り出して使えるエネルギーを、「外部」エネルギーと呼べば良さそうなものであるが、なぜか