「自由にとりだせる」という意味で自由エネルギーとよばれる。　これらに関してはエントロピーを学習した後で学ぶ。

2.2　仕事

定義 2.1. 系と外界とのエネルギーのやりとりのうち, 力学的な部分を仕事という。

まず純粋に力学の場合をおさらいする。質点に外力 $\mathbf{F}$ が働いており,　$\Delta\mathbf{x}$ だけ質点が微小変位するならば、外界が質点にした仕事 $\Delta' W^{\mathrm{in}}$ は次で定義される。

$$\Delta' W^{\mathrm{in}} = \mathbf{F} \cdot \Delta\mathbf{x}$$

質点が外部にする仕事 $\Delta' W^{\mathrm{out}}$ は、作用反作用の法則から符号をひっくり返したもの

$$\Delta' W^{\mathrm{out}} = -\Delta' W^{\mathrm{in}}$$

で定義される。
$\mathbf{F}$ が**保存力という特殊な場合は**ポテンシャルを用いて $\mathbf{F} = -\frac{\partial U(\mathbf{x})}{\partial \mathbf{x}}$ と書けるので

$$\Delta W^{\mathrm{in}} = -\frac{\partial U(\mathbf{x})}{\partial \mathbf{x}} \cdot \Delta\mathbf{x}$$

より $W^{\mathrm{in}}(\mathbf{x}) = -U(\mathbf{x})$ ときまる（ただし始点で $W = 0$ とした)。保存力以外の場合は $W^{\mathrm{in}}(\mathbf{x})$ は、移動の履歴（経路) に依存する。

外力が 1 つでなく幾つも働いている場合もある。i 番目の力の主体となるものが質点にする仕事は $\mathbf{F}_i) \cdot \Delta\mathbf{x}$ である。　一方質点に注目すればかかる力は合力 $\sum_{i=1}^{n} \mathbf{F}_i$ であるから質点が外部にする仕事 $\Delta' W^{\mathrm{out}}$ は $-(\sum_i \mathbf{F}_i) \cdot \Delta\mathbf{x}$ である。

つぎに熱力学の文脈で仕事を考える。今後も出てくる典型例である、シリンダーに密閉された気体をピストンで圧縮したり膨張させたりする過程を考える。
まずシリンダー内部の気体を考える。高校の物理の分子運動論でならったように気体分子はピストンに衝突し、運動量が変化し、ピストンに力積を与える。　これをミクロには長い時間、マクロには短い時間で平均すると、ピストンをおす圧力となる。　気圧を P、ピストンの面積を A とするとピストンには全部で $F = PA$ の力を（外向きに）及ぼすことになる。一方、外側からは, 外気や、ピストンをおす動力の寄与により, P^e という圧力が加わっているとすると, ピストンには内向きに $F^e = P^e A$ の力がかかる。 一般には $F - F^e \neq 0$ なので, ピストンに有限な重さがあれば, 適当な加速で運動する。

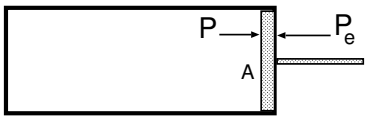


図 3　シリンダーに密閉された気体をピストンで操作する。

ピストンの位置 X を外側を正にして定義する。これをマクロな状態変数だとおもってよい。ピストンの外にいる人は P^e しか知らないので、外界がシリンダーの系にする仕事を次のように定義するだろう

$$\Delta' W^e = \quad -P^e A \Delta X = -P^e \Delta V$$

ここで X より通常用いられる状態変数であるシリンダーの体積 V で書き直した。

一方、シリンダーの中しか知らない人は P しかしらないのでシリンダーが外にする仕事を次のように定義するはずである。

$$\Delta' W = \quad PA\Delta X = P\Delta V \tag{2.3}$$

一般には $P_e \neq P$ であり、$\Delta' W + \Delta' W^e \neq 0$ となる。この場合、ピストンの質量が有限なら、ピストンも加速してしまうのですばやく動くか、もしピストンの質量が無視できるくらい小さいなら、摩擦の力が加わるはずであり、いずれにせよ前の章によれば　不可逆な過程となり、取り扱いが難しい。
平衡状態を保ったまま、すなわち準静的にピストンを動かすには、少なくとも $P = P^e$ が必要である。そこで、次のように定義する。

定義 2.2 (準静的仕事)**.**（微小な）準静的過程において外界が系にする準静的仕事 $\Delta' W^{\text{準静}}$ を、系の平衡状態での圧力を用いて、つぎで定める。

$$\Delta' W^{\text{準静}} = -P\Delta V \tag{2.4}$$

このとき、もちろん $\Delta' W^{\text{準静}} + \Delta' W = 0$ である。

これをさらに無限小変換にして考える。

$$d' W^{\text{準静}} = -PdV \tag{2.5}$$

左辺を $dW^{\text{準静}}$ でなく $d' W^{\text{準静}}$ と書いたのは、それが全微分になっていないからである。右辺を全微分したいならたとえば $PdV + VdP$ とすればよい。これは $d(PV)$ なので確か

に全微分であり, PV はもちろん P-V グラフ上の一点で一つに値が決まった関数である。一方、形式的に積分して得られる

$$W^{準静} = -\int_C PdV$$

は始点と終点をきめても履歴 (経路) に依存してしまう。

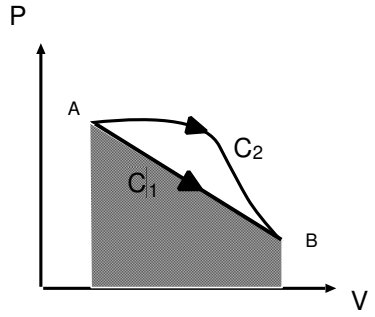


図 4　$\int_C PdV$ は PV グラフで経路と V 軸で囲まれた（符号付き）面積なので経路 C_1 と経路 C_2 で明らかに囲む面積が異なるので $W^{準静}$ も異なる。

2.3　熱力学第１法則

2.3.1　熱力学第１法則とは

断熱材で覆って、外界との熱の出入りがないシリンダーに密閉された系を考える。すなわち外界と系の相互作用は力学的操作に限られる。系の体積を変化させると、エネルギーの保存から、この間に外界が外にする仕事が系のエネルギーの変化に等しいはずである。

$$\Delta U = \Delta' W^e \tag{2.6}$$

系はピストンと力学的な相互作用をしているだけでなく、外部と様々な相互作用をしてエネルギーをやりとり可能である。　たとえば、シリンダー外部のほうが温度が高い場合断熱材をはずすとシリンダー表面から熱伝導で内部にエネルギーが流れ込む。そこで、内部エネルギーの増分は外部からのすべての形態でのエネルギーの流入に等しい、と仮定し、内部エネルギーの増分から力学的な仕事の分を引いたものを、「熱」と定義し、外部からのエネルギーの流入を便宜的に分類する（図 5)。

熱力学第 1 法則

系の内部エネルギーの増分 ΔU と外部が系にする仕事 $\Delta' W^e$ および外部から系に流入する熱 $\Delta' Q^e$ の和は釣り合う。

$$\Delta U = \Delta' W^e + \Delta' Q^e \tag{2.7}$$

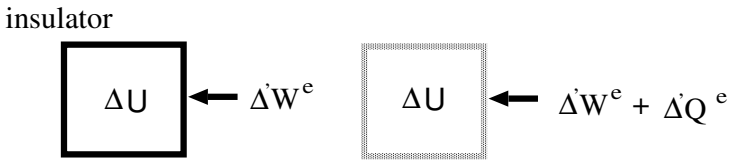


図 5　左は断熱材で覆われた系で (2.6) が成立右は外部と熱のやり取りができる系で (2.7) が成立

左辺の U は状態量であるので、始状態, 終状態が A, B ならば $U_B - U_A$ と**表すことができる**。一方、右辺では、$\Delta' W^e$ は状態量でなく、履歴によるように、$\Delta' Q^e$ も状態量でなく、履歴に依存する。そこで右辺を $W^e_B - W^e_A$ や $Q^e_B - Q^e_A$ のように**表すことはできない**。このようにまったく性質の違った左辺と右辺が等号で結ばれているのは不思議なことである。

エネルギーの流入をふたつに便宜的にわけた、という考え方では、熱力学第 1 法則は (2.7) で表すのが自然ではあるが、そとから流れ込む熱にもっと積極的な意味を持たせて熱力学第 1 法則を次の形で書いてあることも多い（図 6)。

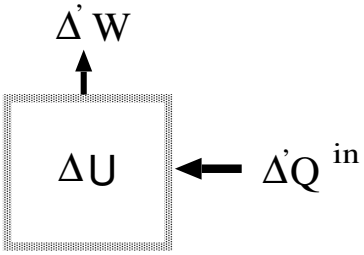


図 6　熱力学第 1 法則のもう一つの解釈。系に外から加えられた熱 $\Delta' Q^{\rm in}$ が、内部エネルギーの増加 ΔU に使われるか、外にする仕事 $\Delta' W{\rm ni}$ 使われるかのいずれかになる。

熱力学第１法則'

系の内部エネルギーの増分 ΔU と系が外にする仕事 $\Delta' W$ は外部から系に流入する熱 $\Delta' Q^{\rm in}$ は釣り合う。

$$\Delta U + \Delta' W = \Delta' Q^{\rm in} \tag{2.8}$$

$\Delta' W$ は、かならずしも平衡状態とは限らない状態での系 P で (2.3) のように書かれている。(2.7) と (2.8) を比べれば $\Delta' Q^{\rm in} = \Delta' Q^e + \Delta' W^e + \Delta' W$ である。系に流入する熱が (2.7) と (2.8) の解釈で異なることは少々気持ちが悪いが、たとえば外部と内部とでの気圧が釣り合っていない結果を摩擦熱という解釈をすれば、その分、シリンダー表面から流入する熱だけとは異なる、と考えられる。

準静的過程だけに話を限ると $\Delta' W^e + \Delta' W = 0$ なので、このような違いがなくなる。さらに準静的過程では $\Delta' W = -\Delta' W^{準静} = P\Delta V$ であり、P は平衡状態での値、すなわち示強性の状態変数である。そこで $\Delta' W^{準静}$ は示量性の量ということになる。ΔU も示量性だから $\Delta' Q^{\rm in}$ も示量性となる。　これらの性質は次に見るように「系」の自然な解釈にも重要である。

2.3.2　熱力学第１法則について補足

上で系に外部からのエネルギーの流れと内部でもエネルギーの変化に関係をつけた。しかし系の定義のところでもふれたが、どこからどこまでを系と考えるか、は観測者が勝手に決めることである。そこで、系ありき、での熱力学第１法則の定義でよいのか？というのが疑問になってくる。

以下準静的過程を考える。このとき ΔU, $\Delta' W = -\Delta' W^{準静}$, $\Delta' Q^{\rm in}$ のいずれも示量性の量であり、相加性の量となる。

そこで系１と系２にたいして、 熱力学第１法則がそれぞれ成立しているとする。

$$\Delta U_1 + \Delta' W_1 = \Delta' Q_1^{\rm in} \qquad \Delta U_2 + \Delta' W_2 = \Delta' Q_2^{\rm in}$$

ふたつの系の合成をすれば, 相加性より 合成系 1+2 の内部エネルギー $U_{1+2} = U_1 + U_2, \Delta' W_{1+2} = \Delta' W_1 + \Delta' W_2$ さらに熱についても $\Delta' Q_{1+2}^{\rm in} = \Delta' Q_1^{\rm in} + \Delta' Q_2^{\rm in}$ なので

$$\Delta U_{1+2} + \Delta' W_{1+2} = \Delta' Q_{1+2}^{\rm in}$$

となり、やはり熱力学第１法則が成立する。このように, 準静的過程では、任意のところで切り分けても合成しても 熱力学第１法則は成立しているので、系の選び方によらない、ということができる。

シリンダーの内部を２つの部分系１、系２だと考えるとシリンダー全体 (系 1+2) を考える時は系１が系２にする仕事は内力なので熱力学第１法則を系 1+2 に適用する場合は考えなくて良い。

系を合成する、というテクニックは今後しばしば使うことになる。

2.3.3 第 1 種永久機関の不可能性

第 1 種永久機関とは、外に仕事をする以外何の変化も残さないサイクルと定義されている。これは明らかに熱力学第 1 法則に反している。熱力学第 1 法則を、公理とする以上、第 1 種永久機関は存在しないことが言える。

2.3.4 準静的過程について補足

上でみたように準静的な過程では力がつりあった中で変化がおこる。もちろん準静的という条件だけでは、熱的操作でのエネルギーのやり取りが可能でそこに温度差がある場合は、１章の仮定により不可逆な操作となる。しかし、さらに外界と系で熱をやり取りしないような状況を考えると、すべては（摩擦すらなく）力学的に記述される過程である。よってこの過程は可逆的に実行可能と考えられる。

仮定 2.1. 「準静断熱過程」は可逆過程である。

等温過程はいつでも熱源と接して変化させる過程であるが、力学的操作をすばやくおこなうと系の温度は一般には変化してしまう。　そこで力学的操作を準静的に行えば力がつりあった中で変化がおこり、温度も熱源の温度と等しいままであるから熱的操作でのやりとりにも温度差は存在しない。そこでこの過程は可逆的に実行可能と考えられる。

仮定 2.2. 「準静等温過程」は可逆過程である。

等温過程を系の温度が一定という定義だけを採用すると環境（外界）と温度差がありうるのでこの場合は準静的に操作しても可逆とは限らない。

2.4 比熱（熱容量)

上のように熱とはなかなかとらえがたい量である。そこで経験的にしられたつぎの事実を用い, すこし「熱」を定量化したい。

(経験事実) 広い温度域で、気体や液体はあたえた熱量と温度変化には関連性がある。

そこで微小な温度変化 ΔT に対して $\Delta' Q^{\rm in}$ と ΔT のつぎの比例関係を仮定し、比例係数 $C(T;V,N)$ を比熱（熱容量) という。

$$\Delta' Q^{\rm in} = C(T;V,N)\Delta T \tag{2.9}$$

積分形として次を考えても良い。

$$Q^{\rm in} = \int C(T;V,N)dT \tag{2.10}$$

C をあたかも定数のように考えてしまうと、熱と温度を同一視してしまいそうだが、**それは誤りである**。熱しても温度が変化しない潜熱のような現象もあるので熱と温度は別々の概念である（混同されていた時期もある)。この授業では化学のように一モルあたりの比熱を考えることはしない。

補題 2.1. 比熱は正である。

㋮ たとえば比熱がある T_0 まで正で、そこから負になるとする（図 7)。

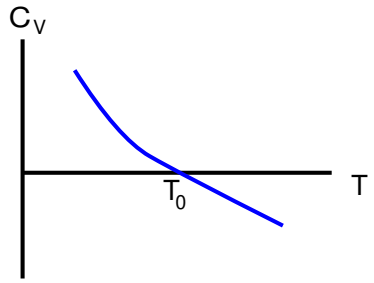


図 7　本当はありえない比熱のグラフ

ここでセクション 1.4 の定義 7 の熱平衡の定義を思い出す。温度がそれぞれ T_A, T_B である 2 つの系 A, B をそれ以外とは断熱して、接触させる（図 8)。ここで $T_A < T_B$ をうまく調節しすれば $T_A < T_0 = T^* < T_B$ とすることができる。

系 A, B は他と断熱されているので $Q_A^{\rm in} + Q_B^{\rm in} = 0$ のはずである。一方比熱の定義より $Q_A^{\rm in} = \int_{T_A}^{T_0} CdT > 0$, $Q_B^{\rm in} = \int_{T_B}^{T_0} CdT = \int_{T_0}^{T_B} (-C)dT > 0$ であり、両方とも正になるので、和がゼロになりえない。よって C が負になる領域はない。□

比熱には拘束条件をつけることも多い。たとえば系の体積を固定する定積比熱 C_V や圧力 C_P を固定する定圧比熱などである。

$$C_V = \left.\frac{\Delta' Q^{\rm in}}{\Delta T}\right|_{\rm V\ 一定} \qquad C_P = \left.\frac{\Delta' Q^{\rm in}}{\Delta T}\right|_{\rm P\ 一定}$$

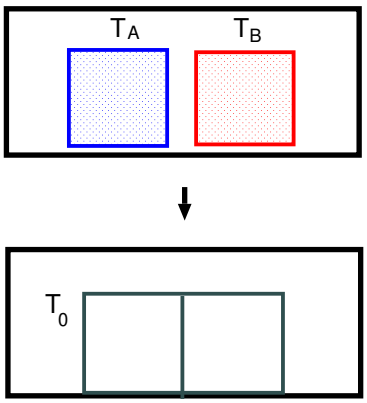


図 8　2 つの系 A, B をそれ以外とは断熱して、接触させ十分長い時間放置する。図の都合上、断熱材と A, B の間に余白をいれたが、本当は隙間はない。

統計力学でこれらの量が物質のミクロな性格がマクロにあらわれた量であることを学ぶ[*1]。

2.5　(内部) エネルギーの性質について

いままでの準備を用いて内部エネルギーの性質についてもう少し調べておく。

• 1. 内部エネルギーは温度の増加関数である。 すなわち $T_1 > T_0$ ならば

$$U(T_1; V, N) > U(T_0; V, N) \tag{2.11}$$

(ただし U が T, V, N の関数の場合)

• 2. 二つの系 1,2 が同じ T, P であるとして、それぞれの内部エネルギーを U_1, U_2 とする。二つの系が仕切りでわけられているとしてこの仕切りをそっとはずし、系 1+2 という合成系を考える。この内部エネルギーを U_{1+2} とする。このとき, エネルギーは加算的である：

$$U_{1+2} = U_1 + U_2 \tag{2.12}$$

以上 2 つは,　すべての系について成り立つ法則で、**以下の 2 つは理想気体の系でのみなりたつ**特殊な性質である。

[*1] たとえば、平衡状態では圧力は一定であるが、ミクロにみれば分子の衝突のたびにふらふら揺らいでいる。圧力の長時間平均値を $\langle P \rangle$ であらわす。通常は $P = \langle P \rangle$ とするが、ある時刻をみれば $P - \langle P \rangle$ がゼロとは限らない。内部エネルギーも同じように揺らいでおり、　この揺らぎをはかる量として $\langle (U - \langle U \rangle)^2 \rangle$ を用いる。　C_V はこれに比例している。

• 3. 理想気体の内部エネルギーは V に依存しない。
• 4. 理想気体の内部エネルギーは、　非常に特別に、**定積比熱（熱容量)** C_V を用いて次となる。ただしエネルギーの原点を $T=0$ で $U=0$ となるようにとった。

$$U = C_V T \tag{2.13}$$

(粒子１個あたりの 定積比熱を c_V とすれば $U = Nc_V T$ である。一般の気体の内部エネルギーは**このように表示できない**。詳しくは熱力学関数の章で議論する。

1. について. V は固定してあるので (2.3) より $\Delta' W^{\rm out} = 0$ である。よって比熱が正であることから

$$\Delta U = \int d'Q = \int_{T_0}^{T_1} C(T;V,N)dT > 0$$

が確かめられる。

2. について。これはエネルギーの相加性である。うっかりすると 1. と矛盾している、つまり温度が変わってないから U はかわらないじゃないかと思ってしまうが、これは U の N 依存性をちゃんと書かないから間違えてしまったわけである。2 はもう少し正確にかけば

$$U_{1+2}(T;V_1+V_2,N_1+N_2) = U_1(T;V_1,N_1) + U_2(T;V_2,N_2)$$

であり、あきらかに１とは全然違うことを言っているのである。

3. について。 これはもともと経験的事実である。「理想気体」の定義は、内部エネルギーが V に依存せず、理想気体の状態方程式にしたがうこと、と思えば良い。

4. について。U は通常は, たとえば $U = U(T,V)$ であるので

$$dU = \Big(\frac{\partial U}{\partial T}\Big)_V dT + \Big(\frac{\partial U}{\partial V}\Big)_T dV$$

である。　理想気体では $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ で $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V$ なので、$U = C_V T +$ 定数となる。

3, 4. について。 高校の時、モル比熱の間には $C_P = C_V + R$ という関係がある、と習う。いまの言葉で言うと $C_P = C_V + Nk_B$ となるが、これはどうしてだろう？
定義からすると

$$C_P = \Big(\frac{\partial' Q}{\partial T}\Big)_P = \Big(\frac{\partial U}{\partial T}\Big)_P + P\Big(\frac{\partial V}{\partial T}\Big)_P = \Big(\frac{\partial U}{\partial T}\Big)_P + Nk_B$$

である。ここで理想気体の状態方程式をつかった。　よって

$$C_P - C_V = \Big(\frac{\partial U}{\partial T}\Big)_P - \Big(\frac{\partial U}{\partial T}\Big)_V + Nk_B \neq Nk_B \tag{2.14}$$

なので**合わない**。そこで定義に戻って考える。まず $U = U(T,V)$ とすると

$$dU = \Big(\frac{\partial U}{\partial T}\Big)_V dT + \Big(\frac{\partial U}{\partial V}\Big)_T dV \tag{2.15}$$

つぎに U を T, P の関数と見直す。これは Chapter 0 でやったように, V を T, P の関数だとして

$$dV = \Big(\frac{\partial V}{\partial T}\Big)_P dT + \Big(\frac{\partial V}{\partial P}\Big)_T dP$$

を (2.15) の V に代入してやれば良い。すると、全微分 dU はつぎのようになる。

$$dU = \Big\{\Big(\frac{\partial U}{\partial T}\Big)_V + \Big(\frac{\partial U}{\partial V}\Big)_T \Big(\frac{\partial V}{\partial T}\Big)_P\Big\} dT + \Big(\frac{\partial U}{\partial V}\Big)_T \Big(\frac{\partial V}{\partial P}\Big)_T dP$$

よってこの両辺で P を固定して T で偏微分すれば次をえる。

$$\Big(\frac{\partial U}{\partial T}\Big)_P = \Big(\frac{\partial U}{\partial T}\Big)_V + \Big(\frac{\partial U}{\partial V}\Big)_T \Big(\frac{\partial V}{\partial T}\Big)_P$$

すなわち理想気体という特殊な場合は、$\Big(\frac{\partial U}{\partial V}\Big)_T = 0$ なので $\Big(\frac{\partial U}{\partial T}\Big)_P = \Big(\frac{\partial U}{\partial T}\Big)_V$ が成立して、(2.14) より $C_P = C_V + Nk_B$ となるのである。一般的な気体ではこんな簡単な関係は成立しないこともわかるだろう。

あとで使うので準静断熱過程での体積変化を考える。断熱なので $\Delta' Q^{\rm in} = 0$ である。よって熱力学の第一法則より

$$0 = PdV + dU = \Big(P + (\frac{\partial U}{\partial V})_T\Big) dV + \Big(\frac{\partial U}{\partial T}\Big)_V dT = \Big(P + (\frac{\partial U}{\partial V})_T\Big) dV + C_V dT$$

一般的に状態方程式を用いれば, ある関数を用いて $f(V,T) = (P + \big(\frac{\partial U}{\partial V}\big)_T)/C_V$ とかけるので、微分方程式 $f(T,V)\frac{dV}{dT} = -1$ が解ければよい。

といってもこれを解くのは一般にはむずかしいのだが、**理想気体の場合は、非常に簡単になる**：　C_V が定数になり、上で見たように $\big(\frac{\partial U}{\partial V}\big)_T = 0$ であるから $f = \frac{P}{C_V} = \frac{Nk_BT}{VC_V}$ となる。よって微分方程式は,　一階変数分離型になる。

$$\frac{Nk_BT}{VC_V}\frac{dV}{dT} = -1$$

この式は標準的な方法により解け、この解は次になる。

$$V^{\frac{Nk_B}{C_V}} T = \text{定数} \tag{2.16}$$

状態方程式を再び使って T を P と V で書き直すと

$$PV^{\gamma} = \text{定数} \qquad \gamma = \frac{C_V + Nk_B}{C_V} = \frac{C_P}{C_V} \tag{2.17}$$

である。 上の導出からもわかるようにこれは理想気体の場合のみ成立する特殊な関係である。

2.6 熱機関の効率

以前定義した様にある平衡状態から、さまざまな状態をへて、また同じ状態に帰ってくる過程のことを**サイクル**という。あるサイクルがどのくらい効率がいいものであるか、という問題は、応用上も重要な問題である。(原理的にも重要であることが次の章でわかる。）といっても、現実的なサイクルでの効率は評価が難しいので、ここでは準静的過程のみからなるサイクルのみ考える。

１サイクルで外界から系にあたえられる熱を $Q_C^{\rm in}$, 系が外部にする仕事を W_C で表す。W_C は微小な仕事 $\Delta' W$ を経路に関して足し合わせたものであり、正の部分もあれば負の部分もある。一方 $Q_C^{\rm in}$ は外から系へ入ってくる熱だけを足したものであり出て行く分は考えない。

定義 2.3. 熱サイクルの効率 η を、外界から系にあたえられる熱と系が外部にする仕事の比で定義する。

$$\eta = \frac{W_C}{Q_C^{in}} \tag{2.18}$$

定義より $\eta \leq 1$ である。$\eta \leq 1$ が 1 に近ければ近いほど 1 サイクルとしての性能が高い、ということになる。

例 オットーサイクル

オットーサイクルはいずれも準静的な

1. 断熱圧縮 (A→B) , 2. 等積加圧 (B→C), 3. 断熱膨張 (C→D), 4. 等積減圧 (D→A)

の４つからなる（図 9)。

熱機関（系) の中には理想気体が密閉されているとする。系に熱が流入するのは 2. 等積加圧の部分である。

1,3 で系が外にする準静的仕事は, 断熱条件 $dU + PdV = 0$, および (2.13) を用いて

$$W_{A\to B} = C_V(T_A - T_B) \qquad W_{C\to D} = C_V(T_C - T_D)$$

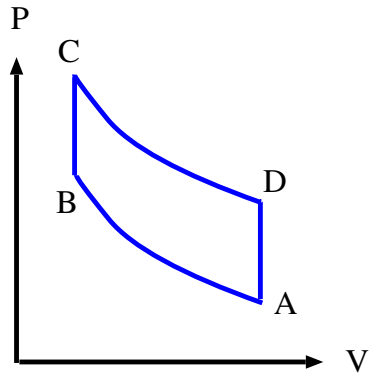


図 9　オットーサイクル: 断熱圧縮 (A→B) , 等積加圧 (B→C), 断熱膨張 (C→D), 等積減圧 (D→A) よりなる

であり、等積加圧の部分で系に流入する熱は $Q^{\rm in} = C_V(T_C - T_B)$ である。そこで

$$\eta = \frac{C_V(T_A - T_B + T_C - T_D)}{C_V(T_C - T_B)} = 1 - \frac{T_D - T_A}{T_C - T_B}$$

(2.16) を用いるとこれは体積比でかけることがわかる。

$$\eta = 1 - \big(\frac{V_B}{V_A}\big)^{\gamma - 1}$$