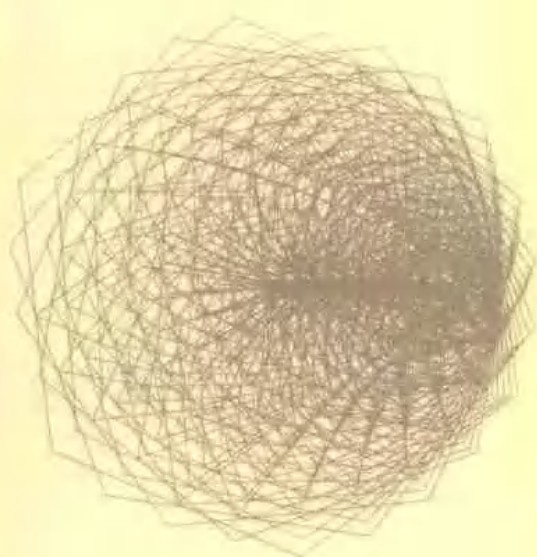


岩波講座 基礎工学 8

熱力学Ⅱ

小野 周 著



岩波書店

7/12
5-1
3-14-1

岩波講座 基礎工学 8

熱 力 学

Ⅱ

小 野 周

3k6-2/10

岩 波 書 店

岩波講座 基礎工学 8 熱力学 II (全19巻/第14回配本)

1969年10月16日 第1刷発行 ©

東京都千代田区神田一ツ橋2-3 株式会社岩波書店/精興社印刷・松岳社製本

目 次

第4章 現象論的熱力学

4. 1 現象論と原子論	139
4. 2 熱力学の第0法則と温度	141
4. 3 状態方程式	143
4. 4 エネルギー保存の法則	144
4. 5 熱力学の第1法則	147
4. 6 仕事と熱	149
4. 7 第2種の永久機関	152
4. 8 可逆過程とエントロピー	155
4. 9 エントロピーの現象論的定義	159
4. 10 不可逆過程とエントロピー	167
4. 11 熱力学の第2法則	170
4. 12 カルノーの定理	174
演習問題	177

第5章 熱平衡の条件と自由エネルギー

5. 1 断熱系の熱平衡の条件	179
5. 2 自由エネルギー	182
5. 3 平衡にない物体が仕事をする能力	184
5. 4 化学ポテンシャル	188
5. 5 相の平衡	190
5. 6 混合気体の自由エネルギーと化学ポテンシャル	196
5. 7 溶液の熱力学	203
5. 8 化学反応と化学平衡	214
5. 9 蒸発と凝縮	223
演習問題	227

物質はすべて原子でできているが、この章では一応原子の運動と離れて、系のエネルギーとその移動をマクロに取り扱う現象論の立場で熱力学を論ずる。この方法は、物体が気体である場合に限らず液体であって固体であっても取り扱うことができ、前章まで主として気体について得た結果を一般化することができる。

4.1 現象論と原子論

物質はすべて原子でできている、原理的にはこれらの原子あるいは分子の運動がきまれば、そのマクロな性質もきまってくるはずである。しかし、物質を構成する原子の数は非常に大きいので、その一つ一つの運動を追跡してマクロな性質を知ることは不可能である。

このような事情にもかかわらず、物質のマクロな性質を分子論的な立場から論ずることができるのは、次の事情によるものである。一つは、エネルギー保存の法則、運動量保存の法則、角運動量保存の法則といった法則が、物質を構成する分子の種類や数に関係なく常に成り立つことである。他の一つは、非常に多数の分子の集団には、統計的規則性が現われることである。第2章で述べた気体に関する諸法則は、上の二つの事実にもとづき、気体を分子の集団とみて導いたものである。しかし、物体のマクロな性質のすべてをこのような分子論的立場から明らかにすることは困難で事実上不可能に近いので、分子論とは関係なく物質の性質を記述する立場をとることも必要になる。普通の流体力学では、個々の分子までは考えない。このように物質が分子の集団でできているということ、また分子の力学にもとづいてその性質がきまるという立場を離れ、われわれが直接経験で得られるマクロな量や現象の間の法則を確立し、これに

もとづいて、マクロな現象を取り扱うという立場を**現象論**という、この現象論ということばは**原子論**に対して用いられるものである。

熱力学は熱を含めたエネルギーを取り扱う学問であるが、もともと熱力学の発展の初期には原子の存在はかならずしも明らかでなく、熱力学は現象論の立場で構成されたわけである。19世紀の後半に至っても、当時仮説と見られた物質の原子論にはいっさい眼を向けず、純粋な現象論の範囲でこの熱力学を構成する方が、普遍性がありまた厳密であると考えられていた。この伝統はあまりにも強く、現在の多くの熱力学の教科書が、いまだに純粋な現象論の範囲で閉じた熱力学を構成しようとしている傾向が強い。

このような純粋な現象論的熱力学それ自身としては、閉じたきれいな理論体系をもって、その厳密さとあいまって大きな価値を持つものであるが、その反面直観的でなく非常に抽象的である。したがって、その物理的内容を把握するためにも、熱力学の応用のためにも、あまりにも徹底した現象論の立場というのはかならずしも適当とはいえないように思われる。特に温度とエントロピーについては、その分子論的・統計的な意味を明らかにすることによって、特に有用になる。

エントロピーの定義は、統計的解釈なしには極めて抽象的なものになる。温度についても事情は同様である。**経験的温度**は人間の温寒の感覚を数量化したものとされているが、 -50°C といった低い温度も 100°C といった高い温度も人間の感覚では判断できない。いかえると人間の温寒の感覚で判定できるのは、客観的に数量化されている温度のスケールの一部にすぎない。温度は人間の温寒の感覚を数量化しただけでなく、はるかに一般化したものである。第2章では、理想気体の温度を、分子の1自由度あたりの平均運動エネルギーとして極めて明確に定義した。また、この温度はマックスウェル分布のパラメーターとしても明らかな物理的意味を持っている。

これに対し、現象論的熱力学では、温度のような熱力学的量を分子論の意味まで掘り下げることなしに、記号的に簡潔に処理できるという利点を持っている。実際の応用として、単にマクロな量の間の関係を取り扱う場合などでは、物質の性質には関係なく成り立つ形に整理した現象論的關係式が非常に有用になる。この章では、第2章の理想気体に関する議論をもとにして、このような

目的でマクロな現象論的熱力学の定式化をする。

4.2 熱力学の第0法則と温度

ここでまず最初に、理想気体の熱平衡について考えよう。2.5節で述べたように、理想気体が熱平衡にあるためには、分子の速度分布はマックスウェル分布でなければならない。マックスウェル分布を定めるパラメーター β は、そのときの分子の平均運動エネルギーに関係している。また2.8節で述べたように二つの理想気体を接触させると、これら二つの理想気体は互いにエネルギーを交換し、この二つの気体の β の値が最初異なっていたとしても、しだいに変化してその値は互いに等しくなり、二つの気体は熱平衡に達する。このことは二つの気体の種類が異なっていて、分子の質量が異なっていたとしてもよい。2.9節で述べたように β が等しくなるということは温度が等しくなるということである。また、このように熱平衡にある二つの理想気体の β が等しいときには、この二つの理想気体を接触させても、エネルギーの移動はおこらず、二つの気体は熱平衡にある。このような理想気体の場合について、次のことがいえる。

三つの理想気体 A_1, A_2, A_3 を考える。これらはいずれも熱平衡にあって、固有の β として $\beta_1, \beta_2, \beta_3$ をもっているとしよう。ここで、 A_1 と A_2 を接触させたとき変化がおこらないとしよう。またさらに、 A_1 と A_3 を接触させたときにも変化がおこらないとしよう。このような場合には A_2 と A_3 を接触させても変化がおこらずこの二つは熱平衡にあることが結論される。理由は、 $\beta_1 = \beta_2$ 、 $\beta_1 = \beta_3$ であるから $\beta_2 = \beta_3$ になり、 A_2 と A_3 の接触でエネルギーの移動はおこらず、 A_2 と A_3 は熱平衡にあるためである。

このような熱平衡ということは理想気体の場合に限られているわけではない。一般に気体でなくても物体はすべて、外界から遮断して放置しておくと、しだいに一定の状態に近づき、最後にはマクロな変化はしなくなる。これが熱平衡状態である。次に二つの物体を接触させたとき、その間のエネルギーの交換が可能なときには、この2個の物体の系は一定の熱平衡状態に到達する。2物体の間のエネルギーの交換は、マクロな仕事のこともあるが、上のような一定の熱平衡に達する場合には、これら2物体間で熱の交換が行なわれる。熱の交換ということは、気体の場合と同様、分子のミクロな運動によるエネルギーの交

換のことである。

一般の物体の熱平衡も、理想気体と同様、2個の物体が熱平衡にあるとき、この二つの物体を切り離しても、それぞれそのままの状態が熱平衡の状態にある。また3個の物体 B_1, B_2, B_3 があるとき、これら3個の物体の間の熱平衡に関しても、理想気体の場合とまったく同じ関係が成り立つ。すなわち、 B_1 と B_2 が熱平衡にあり B_1 と B_3 が熱平衡にあれば、 B_2 と B_3 は熱平衡にあるという関係が成り立つ。一般に2個の系がいずれも第3の系と熱平衡にあれば、これら2個の系も相互に熱平衡にある。この法則を熱力学の第0法則という。

このような第0法則を用いると、熱平衡にある一般の物体または物体系の温度を定義することができる。それは、物体 B が理想気体 A と熱平衡にあるとき、 B の温度を理想気体 A の温度 (β または T) に等しいと定義すればよい。このように温度の定義をすると、 B_1 と B_2 がいずれも A と平衡にあるときにはその温度が等しく、また B_1 と B_2 も熱平衡にある。したがって、上のようにして温度を定義すれば、2物体が平衡にあれば、かならず2物体の温度は等しいということになる。

このような B と A の熱平衡では、平衡への到達については次のような特性がある。まず第1に任意の物体 B を理想気体 A に接触させると、 A の温度は上昇するか降下するが、やがては一定の値に到達するということである。この場合、 A の温度がいくらでも上昇するとか、また逆に絶対0度まで下がるとかいうことは、経験を待つまでもなく考えられないことである。それは接触によってエネルギーがいくらでも気体に流れ込むとか、気体から流出するとかいうことはありえないことからわかる。しかし、気体の温度が上昇したり降下したりして、上下しながらなかなか一定値に到達しないという可能性も考えられることである。たとえば図4.1のように、二つの容器 L_1, L_2 に水を入れ、その二つをコノクのついた管でつないでおく。ロックを開くと L_2 から L_1 に水が流れ込み、最後には L_1 と L_2 の水面は同じ高さになるが、それまでの間、水は L_1 と L_2 の間を往復し、両方は水面が上下に振動しながら一定の値に達するわけ

† この法則はもともと熱力学の主法則として確立されている。3つの法則、第1法則、第2法則以前に熱力学の基礎となるものである。しかし、これを法則として位置づけるべきことが認識されたのが比較的新しいため、これに第0法則という名を与えたのである。

である。しかし、実際経験に従えば、上に述べた気体の温度はこのような変化をしながら一定の値に達するということはおこらない。かならず、上昇を続けて一定の値に達するか、降下を続けて一定の値に達するかのいずれかで、このことが熱平衡の場合の大きな特徴である。この二つの場合について、水面の高さの変化と、気体の温度の変化を比べると、図4.2の(a), (b)のようになる。したがって、物体Bとの間でエネルギーの交換がなくなる状態は温度だけで定まることになり、この状態が理想気体Aと物体Bの熱平衡状態である。この場合のBの状態は理想気体の温度 T で一意的に定まるわけである。

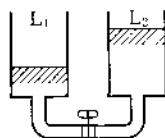


図4.1 水面の水平化

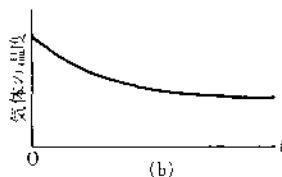
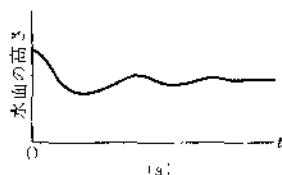


図4.2 水面の高さの変化と
気体の温度の変化

理想気体を用いて熱平衡にある物体の温度を定義することができるが、このように温度を定めるのに用いる標準の物体が温度計である。この温度計として用いられる物体は理想気体に限らない。

4.3 状態方程式

理想気体では熱平衡にあるときには、圧力 p 、体積 V 、温度 T の間に理想気体の法則(3. I)が成り立つ。理想気体以外の気体や液体でも熱平衡にあるときには、圧力 p は体積 V と温度 T の関数として与えられる：

$$p = f_1(V, T) \quad (4. I)$$

f_1 は物質の種類によってきまる関数で、(4. I)を一般に状態方程式という。(3. I16)のカメリン-オネスの状態方程式や(3. I17)のファン・デル・ワールス

の状態方程式もこのような状態方程式の例である。固体の場合には、体積と温度だけでは状態はきまらない。固体の状態はずれの変形にも関係する。また結晶の場合にはその異方性も考慮しなければならない。

(4.1)を V あるいは T について解くと、

$$V = f_2(p, T) \quad (4.2)$$

$$T = f_3(V, p) \quad (4.3)$$

という形に書かれる。実験では、 p を与えて V を測定することが多いので、(4.2)の形のものが便利である。

上に述べたように、熱平衡にある気体や液体では、 p と V を与えると温度 T がきまり、マクロな状態が完全にきまるわけであるから、その状態を p と V を座標とする pV 平面上の点で表わすことができる。

たとえば、図4.3の pV 平面上の点 A, B はこの物質の状態を与える。物質の状態が変化すれば、点が移動するから、状態の変化は pV 平面上の曲線で表わされる。種々の条件のもとで物体を変化させると、 pV 平面上に曲線群ができる。このような pV 平面上の曲線群のことを **pV 線図** とよぶ。

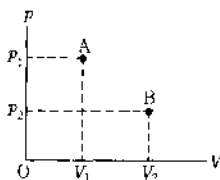


図4.3 pV 平面

4.4 エネルギー保存の法則

エネルギー保存の法則の最も簡単な形は1個の質点の力学的エネルギー保存の法則で、質量 m の質点の速度を $\mathbf{c}$ 、ポテンシャル・エネルギーを ϕ とすれば、力学的エネルギーは $\frac{1}{2}mc^2 + \phi$ で、この質点に作用している力が保存力ならば、

$$\frac{1}{2}mc^2 + \phi = \text{const} \quad (4.4)$$

の関係が成り立つことはよく知られている。この場合、質点に作用する保存力 $\mathbf{F}$ と ϕ の関係は、

$$F_x = -\frac{\partial \phi}{\partial x}, \quad F_y = -\frac{\partial \phi}{\partial y}, \quad F_z = -\frac{\partial \phi}{\partial z} \quad (4.5)$$

である。保存力以外に摩擦力のような非保存力があると、力学的エネルギー

(4.4) はしだいに減少する。これを**エネルギーの散逸**と呼んでいる。非保存力のために力学的エネルギーは減少することであっても増加することはない。

質量 $m_1, m_2, \dots, m_N$ の N 個の質点で構成される質点系を考える。これらの粒子の速度をそれぞれ $\mathbf{c}_1, \mathbf{c}_2, \dots, \mathbf{c}_N$ とし、全体系のポテンシャル・エネルギーを $\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ とすると、力学的エネルギーは

$$\frac{1}{2} \sum m_i \mathbf{c}_i^2 + \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (4.6)$$

である。質点間の力がすべて保存力ならば、(4.6) の力学的エネルギーは一定である。もしも、摩擦のような非保存力が作用していれば、この力学的エネルギーは減少する。

実際の気体の分子には複雑な構造を持ったものもあるが、希ガス分子のような場合には、近似的に質点と考えることができる。また分子間の力は保存力であると考え、この場合には気体の力学的エネルギーは(4.6)の形で与えられる。したがって、気体の簡単なモデルは“保存質点系”である。理想気体では分子間の力は無視されるものとして取り扱ったが、分子の衝突は無視していないので、実際には分子間の力を考えに入れていることになる。このような保存力があって力学的エネルギーが保存されるということについては次に述べるが、このことが第2章の気体分子運動論で考えたことと矛盾しないものであることは容易にわかる。それは、気体の全エネルギー U は分子の運動エネルギーの総和で、これは変化しないという観点に立っているわけである。いいかえると、分子の集りとしての気体では分子の力学的エネルギーは保存されているとしているわけである。

実際には2原子分子では、分子は質点でなく、また単原子分子の場合でさえ、分子は原子核といくつかの電子でできているから、上に述べたような気体を質点の集りとみるのは、簡単化したモデルである。

一方現代の物理学では、すべてのミクロなプロセスでは力学的エネルギーが保存されるという立場をとっている。厳密に言えば、力学的エネルギーだけでなく、電磁場など場のエネルギーをも含めたものを考えてこれは保存されると考える。これがエネルギー保存の法則である。さきに述べた、気体を相互に保存力を作用している質点の集りとみるモデルは、このようなミクロなプロセス

でエネルギー保存が行なわれるようなモデルの中で最も簡単なものである。

話をわかりやすくするため、このような質点の集りについてもう少し詳しく考えよう。いま N 個の分子の重心の速度を $\mathbf{C}_i$ 、気体の全質量を M とすると、

$$\mathbf{C}_G = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^N m_i \mathbf{c}_i \quad (4.7)$$

$$M = \sum_{i=1}^N m_i \quad (4.8)$$

になる。また重心に対する各分子の相対速度を $\mathbf{C}_1, \mathbf{C}_2, \dots, \mathbf{C}_N$ とすると、

$$\mathbf{c}_i = \mathbf{C}_i + \mathbf{C}_G \quad (4.9)$$

である。この相対速度を用いると、 N 個の分子の運動エネルギーは、

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i c_i^2 = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i C_i^2 + \sum_{i=1}^N m_i \mathbf{C}_i \cdot \mathbf{C}_G + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i C_G^2$$

ここで、もう一度(4.7)、(4.8)を用いると、

$$E = \frac{1}{2} M C_G^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i C_i^2 \quad (4.10)$$

になる。 $\sum_{i=1}^N m_i \mathbf{C}_i = 0$ である。(4.10)の第1項は質量 M のものが $\mathbf{C}_G$ の速さで運動しているときの運動エネルギー、第2項は重心に相対的な運動エネルギーである。第1項の方は、物体のマクロな運動の運動エネルギーであるから、第2項は、このような物体の重心とともに運動している座標系からみた気体分子の運動エネルギーということになる。このことについては3.8節でも述べた。

さらに分子間のポテンシャル・エネルギー Φ が存在し、また重力場においた気体のように、分子に作用する外部の力場がポテンシャル ϕ_i を持つときには、このような分子の集りである気体、液体、あるいは固体の全エネルギーは

$$E = \left(\frac{1}{2} M C_G^2 + \sum_{i=1}^N \phi_i \right) + \left(\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i C_i^2 + \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \right) \quad (4.11)$$

になる。この最初の()の中は、この系のマクロなエネルギーである。

上に述べたように、系が質点の集りと考えられるときには、重心運動のエネルギーと外力場に対するポテンシャル・エネルギーというマクロなエネルギーと、重心に対する運動エネルギー、分子間のポテンシャル・エネルギーという分子運動のエネルギーに分けることができる。このことは質点の集りに限られ

ているわけではない。したがって、一般に任意の分子の集りである系では、全エネルギー E は、マクロな運動による E_{ext} と、分子の内部運動による U の和として与えられる：

$$E = E_{\text{ext}} + U \quad (4.12)$$

われわれは、一般にこのような系のエネルギーのうち E_{ext} を外部エネルギー、 U を内部エネルギーと呼ぶ。理想気体の場合にはこの内部エネルギーは気体分子の運動エネルギーだけであった。

このような内部エネルギーと外部エネルギーの区別は多くの場合には明らかであるが、一般には物体内に存在する輻射エネルギー密度も、この内部エネルギーに含めて取り扱わなければならない。系が全体として1点のまわりを回転している場合には、重心速度が0でも、このようなマクロな回転運動のエネルギーは(4.12)の外部エネルギー E_{ext} に含める。

4.5 熱力学の第1法則

一般に物体の集りを物体系とよぶが、今後これを省略して単に系とよぶ。この節では、系の外部から流れ込んだ熱量、系が外部にした仕事という形の外部とのエネルギーの交換にともなう系の内部エネルギーの増減を考える。

まず仕事による内部エネルギーの変化を考察するため、簡単な例として図4.4に示すように、シリンダーに物質を入れ、これにピストンをつけ、このピストンを力 F で押す場合を考える。ピストンが内側に $-dl$ だけ動いたと

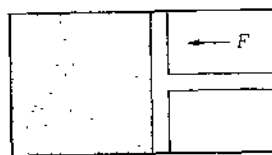


図4.4 シリンダーに入れた物質

すると、外からの力 F はこのシリンダーとピストンと内部の物質でできている系に $-Fdl$ だけの仕事をするわけである。3.1節で取り扱った単原子理想気体では、これがそのまま気体分子の運動エネルギーになり、この運動エネルギーの増加は内部エネルギーの増加 δU に等しい：

$$\delta U = -Fdl$$

このように外からした仕事 δW が、系のエネルギーの増加になるということは何も理想気体に限らない。一般にある系が外にした仕事を δW とすると、外から系

にした仕事は $-\delta W$ で、内部エネルギーの増加は

$$\delta U = -\delta W$$

になる。理想気体でない一般の系の場合には、このような内部エネルギーの増加は分子の運動エネルギーばかりでなく、分子間のポテンシャル・エネルギーその他の形のエネルギーの増加になる。

また気体の場合と同様、系と外部とのエネルギーの交換は、ピストンの移動のようなマクロな運動による仕事によってなされるだけでなく、器壁を構成する物体の分子のミクロな運動によっても行なわれる。このようなミクロな運動によるエネルギーの移動が熱であって、物体系のエネルギーの変化はマクロな運動による仕事とミクロな運動による熱の二つの形で行なわれる。

この場合、系のエネルギーの増減といっても、系の構成物体をはっきり定義しておかなければならない。たとえば、ピストンの内部にある物質といってもよいが、これをもっと一般化した形で、
図 4.5 に示されているように、閉曲面の形の壁を考え、この壁の内部に閉じ込められている物質を考える。この壁は実際にはシリンダー壁やピストンに相当するものであるから、移動させる

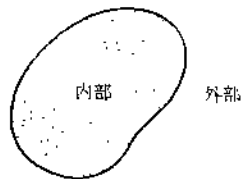


図 4.5 閉曲面の壁

ことはできるが、物質はいっさい通さないものである。熱については、通すことも通さないこともある。このような閉じた曲面の中にある物質については、その内部エネルギーの増加 dU は、当然、外から熱の形で系に流れ込んだエネルギー dQ と、系が外にした仕事 dW の差として与えられる：

$$dU = dQ - dW \quad (4.13)$$

ただし、ここでは重心の運動はないと考えている。このことをことばでいえば、

“閉じた系の内部エネルギーの増加は、外から系に流れ込んだ熱量と、系が外部にした仕事との差に等しい”

ということになる。これを熱力学の第1法則とよんでいる。この法則は、エネルギー保存の法則の書き換えであるが、外部とのエネルギーの交換が、熱とマクロな仕事の2種に分けられている点が重要である。

通常の器壁では、熱はこれを構成している物質の中を通過して熱伝導という形

で出入りするが、熱輻射という形の移動もある。壁は物質を通さないから対流による熱の出入りは考えられない。

4.6 仕事と熱

一般に固体の場合には、その状態は温度と圧力(静水圧)だけでは定まらないが、熱平衡にある気体や液体では、その状態は温度と圧力だけで定まる。温度 T は理想気体との接触で定義され、圧力 p はピストンに作用する力 F と、ピストンの面積 A から定まる:

$$p = \frac{F}{A}$$

このような液体や気体をピストンに入れて圧縮または膨張させると、体積 V にもなって圧力 p が変化する。たとえば、体積を V_A から V_B に膨張させるときの $p = F/A$ と V の関係は図 4.6 のようになる。この p と V の関係は同じ物質であっても、膨張、圧縮の方法によって異なってくる。このように物質をシリンダーに入れてピストンを用いて膨張・圧縮させたときの p と V の関係を図に描いたものを**インジケーター線図**とよぶ。これはシリンダー内の物質が熱平衡にあってもなくてもよい。これに対し、シリンダー内の物質が平衡にあるとき、その物質の圧力と体積の関係を示す図を pV 線図という。第 3 章の図 3.5、図 3.15 はいずれもこのような pV 線図の例である。これに対しインジケーター線図はただピストンに作用する力とシリンダーの体積との関係を与えるものである。図 3.8 の実線もこのようなインジケーター線図の一つである。したがって、インジケーター線図は pV 線図と違って、かならずしもシリンダー内の物質の状態を与えるものではない。

ピストンを移動させて、体積を dV だけ増加させたときの外部にする仕事は、

$$dW = pdV$$

になる。したがって、この場合には熱力学の第 1 法則を与える式 (4.13) は

$$dU = dQ - pdV \quad (4.14)$$

という形に書かれる。この式は熱力学では第 1 法則を表わす式の中では最も普通に用いられるものである。

図 4.7 に示すような系が一様な静水圧 p を受けているとき、この系の体積が

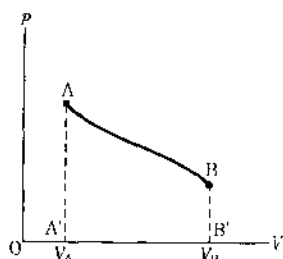
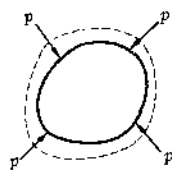


図 4.6 インジケーター線図

図 4.7 一様な
静水圧を受けて
いる系

dV だけ変化したときの仕事も $p dV$ で、この場合にも (4.14) が用いられる。気体の場合、(3.93) を計算するときに、すでにこのことを用いている。

図 4.6 のインジケーター線図で体積を V_A から V_B まで膨張させると、そのときの仕事は、 $p dV$ を V_A から V_B まで加えたものになる。これは積分

$$W_{AB} = \int_{V_A}^{V_B} p dV \quad (4.15)$$

で表わされる。この式はシリンダー内の物質が熱平衡になくても成り立つ。この場合には、 p はピストンに作用する外力 F できめられるものである。熱平衡にないときには、シリンダー内の圧力はかならずしも一様でないことは、理想気体の場合について 3.2 節、3.3 節で述べたとおりである。

圧力と体積の関係が、図 4.6 の曲線で与えられるときには、(4.15) は、この曲線の下に面積 $ABBA'$ に等しくなる。 V_A が V_B よりも大きいときには、(4.15) の積分は負になるから、このような場合には、面積に負号をつけたものが仕事になる。今までは、シリンダー内の物質はかならずしも熱平衡にないとしてきたが、シリンダー内の物質が熱平衡にあるときには、その内部では圧力は一定になる。またその内部の圧力 p はピストンに作用する力から出した F/A に等しくなる。このようにシリンダー内の物質が熱平衡にあるときには圧力 p は物質自身の圧力である。一定量の物質が一般にこのような熱平衡状態にあるときには、圧力 p と体積 V を与えればそのマクロな状態に完全に定まる。またこのような場合には、物質はかならずしもシリンダーに入っている必要はない。物質の状態の変化は pV 線図上の曲線で与えられ、図 4.8 の A から C を通って B に変化したときの仕事は曲線 ACB の下の面積 $ACBB'A'$ で与えられる。ま

たAからBまでこのように平衡を保って変化させる方法の一つではない。曲線AC'Bに沿った変化もその一つである。この場合の仕事は面積AC'BB'A'で、ACBに沿って変化させた場合よりも仕事は大きくなる。

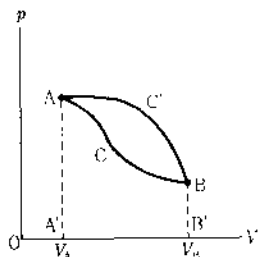


図 4.8 pV 線図で示した物体の圧力と体積の変化

このように、一つの状態Aから他の一つの状態Bに変化させるときの仕事は一定でなく、変化の道筋によって値が異なることがわかる。いいかえると、変化に際してなされる仕事 W_{AB} は、最初の状態Aと最後の状態Bだけでは定まらず、変化の道筋によることになる。このように道筋を示した変化過程のことを過程という。

一方、熱平衡にある物質のマクロな状態は p と V で定まり、マクロな状態が定まれば、その分子の運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの和である内部エネルギーも定まる。したがって、一定量の物質は pV 線図上の各点で一定の内部エネルギーを持つことになる。A, B で表わされる状態の内部エネルギーをそれぞれ U_A, U_B とする。A から B まで変化した場合、変化が C を通って行なわれても C' を通って行なわれても、内部エネルギーの増加は U_A と U_B の差 $U_B - U_A$ で、その値は途中の道筋に関係なく一定の値を持ち、状態 A, B を与えれば定まる。変化の道筋に関係しない。理想気体では U は温度だけの関数であるから、この値は A と B の温度の差だけで定まるが、一般の物質では温度の差だけでは定まらない。

A から B に変化したときに吸収した熱量を Q_{AB} 、また外にした仕事を W_{AB} とすると、熱力学の第1法則(4.13)により

$$U_B - U_A = Q_{AB} - W_{AB} \quad (4.16)$$

になる。前にも述べたとおり、 W_{AB} は変化の道筋によって値が変化し、また一方、 $U_B - U_A$ は状態 A, B を与えれば変化の道筋によらず定まるから、 Q_{AB} も