仕事が状態量ではないのは何故か

2017 年 5 月 10 日　 椿 耕太郎

1　仕事の関数

系が受け取る仕事を正とすれば、仕事 W [J] は一定の圧力 $P_{\text{一定}}$ [Pa] の下で体積 V [m³] により次式で表すことができる。

$$W = -P_{\text{一定}}\Delta V \tag{1}$$

このように仕事は二つの状態量である圧力と体積から表すことができる。しかし、仕事は一つの組み合わせの圧力と体積に対して一つの値をもつ状態量ではない。

式 (1) から何故仕事が状態量にならないのかを考える。仕事と同じ式 (1) で変化量を表すことの出来る、P と V の関数である状態量の仕事エネルギー $L(P,V)$ [J] が存在すると仮定する [1]。

$$\Delta L = -P_{\text{一定}}\Delta V \tag{2}$$

この $L(P,V)$ の微小変化は次式で表される。

$$\begin{aligned} \mathrm{d}L &= -P\mathrm{d}V \\ \mathrm{d}L &= 0\mathrm{d}P - P\mathrm{d}V \end{aligned} \tag{3}$$

この式 (3) は下記の全微分の形に対応している。

$$\mathrm{d}L = \frac{\partial L}{\partial P}\mathrm{d}P + \frac{\partial L}{\partial V}\mathrm{d}V \tag{4}$$

式 (3) と式 (4) の対応から次の二式が求まる。

$$\frac{\partial L}{\partial P} = 0 \tag{5}$$

$$\frac{\partial L}{\partial V} = -P \tag{6}$$

上二式左辺の一階変微分は、さらに一階偏微分可能で連続であることは明らかである [2] ので元の仮定した関数 $L(P,V)$ は二階編微分可能で連続な C^2 級の関数である。C^2 級の関数は二階編微分において必ず次式の交換法則が成り立つ [3]。

$$\underbrace{\frac{\partial}{\partial V}\frac{\partial L}{\partial P} = \frac{\partial}{\partial P}\frac{\partial L}{\partial V}}_{L(P,\,V)\text{ が存在するための条件}} \tag{7}$$

[1] 関数 $L(P,V)$ が存在すれば、ある特定の状態 (P,V) に対して一つだけの仕事 L の値が決まり、仕事は状態量といえる。
[2] 0 は P、V どちらで偏微分しても 0 であり偏微分可能である。P は P で偏微分すれば 1、V で偏微分すれば 0 である。
[3] 詳細は微分積分の教科書 [1][2][3] を参照するとよい。

この交換法則が成り立たない場合には、仮定した関数 $L(P,V)$ は存在しないといえる。式 (5) と式 (6) をそれぞれ V と P で偏微分し、式 (7) が成り立つかを確認する。式 (5) を V で偏微分する。

$$\frac{\partial}{\partial V}\frac{\partial L}{\partial P} = 0 \tag{8}$$

次に式 (6) を P で偏微分する。

$$\frac{\partial}{\partial P}\frac{\partial L}{\partial V} = -1 \tag{9}$$

式 (8) と式 (9) より式 (7) が明らかに成り立たないことから、関数 $L(P,V)$ は存在しないことが分かる。よって状態量となる仕事の関数 $L(P,V)$ は存在せず、仕事は状態量ではない。

仕事を表す式 (3) の様に積分して関数が得られない（状態量にならない）微分方程式を不完全微分方程式（Inexact differential equation）と呼ぶ。この不完全微分方程式を積分する際には、P と V の積分範囲を指定するだけでは積分値を求められず、積分経路を指定した経路積分をしなくてはならない。これに対して、二階偏微分の交換法則がなりたてば、積分後の関数が存在する。そのような（状態量となる）微分方程式を完全微分方程式（Exact differential equation）と呼ぶ。

経路積分の必要な不完全微分方程式を完全微分方程式と区別するため d ではなく δ を使って表す。微小量の仕事は次のように表される。

$$\delta W = -P\mathrm{d}V \tag{10}$$

仕事や熱の特徴として、内部エネルギーなどが変化量 ΔU の微小量として $\mathrm{d}U$ が使われていることに対して、仕事や熱の δW や δQ は不完全微分方程式であることに加え、微小な変化量ではなく、状態変化の間に作用している仕事や熱の微小な大きさを表していることを注意して欲しい。

2　具体的な例

仕事が状態量とならないことを具体的な例で示す。ある閉じた系の体積が 3.0×10^{-3} m³（3.0 リットル)、圧力が 1.0×10^{5} Pa（おおよそ大気圧）である状態 1 から、体積 1.0×10^{-3} m³（1.0 リットル)、圧力 3.0×10^{5} Pa の状態 2 まで変化させた際の異なる経路での系がされる仕事を計算していく。図 1 に経路ごとの圧力 P、体積 V、仕事 W の関係をグラフに示す。

経路 1　体積 1.0×10^{-3} m³ まで圧力 1.0×10^{5} Pa で等圧変化（仕事は $-P\Delta V = -1.0 \times 10^{5}\ \mathrm{Pa} \times (1.0 \times 10^{-3}\ \mathrm{m^3} - 3.0 \times 10^{-3}\ \mathrm{m^3}) = 2.0 \times 10^{2}\ \mathrm{J}$)、その後、圧力 3.0×10^{5} Pa まで等積変化（仕事は体積変化がないので 0 J）で合計の仕事は 2.0×10^{2} J である。

経路 2　圧力 3.0×10^{5} Pa まで等積変化（仕事は体積変化がないので 0 J)、その後、体積 1.0×10^{-3} m³ まで等圧変化（仕事は $-P\Delta V = -3.0 \times 10^{5}\ \mathrm{Pa} \times (1.0 \times 10^{-3}\ \mathrm{m^3} - 3.0 \times 10^{-3}\ \mathrm{m^3}) = 6.0 \times 10^{2}\ \mathrm{J}$）で合計の仕事は 6.0×10^{2} J である。

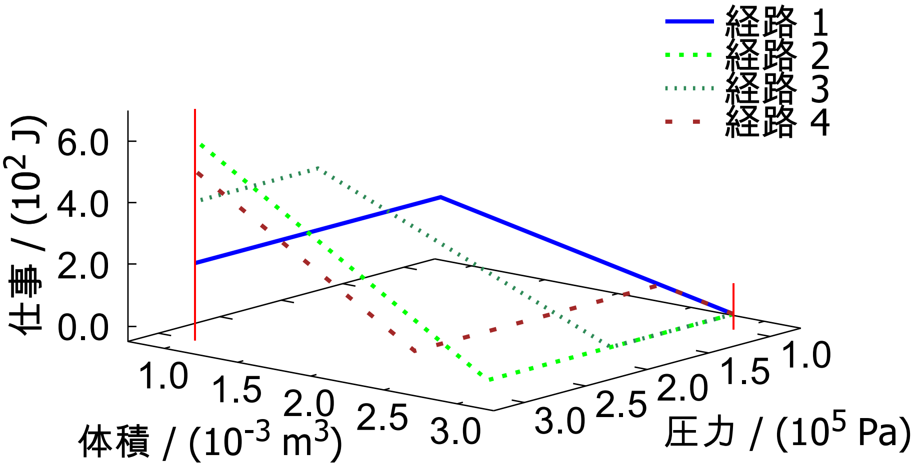

図 1　経路による仕事の変化

経路 3　圧力 2.0×10^5 Pa まで等積変化（仕事は体積変化がないので 0 J）、その後、体積 1.0 m^3 まで等圧変化（仕事は $-P\Delta V = -2.0 \times 10^5 \text{ Pa} \times (1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3 - 3.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3) = 4.0 \times 10^2$ J）、さらに、圧力 3.0×10^5 Pa まで等積変化（仕事は体積変化がないので 0 J）で合計の仕事は 4.0×10^2 J である。

経路 4　体積 2.5×10^{-3} m^3 まで圧力 1.0×10^5 Pa で等圧変化（仕事は $-P\Delta V = -1.0 \times 10^5 \text{ Pa} \times (2.5 \times 10^{-3} \text{ m}^3 - 1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3) = 0.5 \times 10^2$ J）、その後、圧力 3.0×10^5 Pa まで等積変化（仕事は体積変化がないので 0 J）、さらに、体積 1.0×10^{-3} m^3 まで圧力 3.0×10^5 Pa で等圧変化（仕事は $-P\Delta V = -3.0 \times 10^5 \text{ Pa} \times (1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3 - 2.5 \times 10^{-3} \text{ m}^3) = 4.5 \times 10^2$ J）で合計の仕事は 5.0×10^2 J である。

このように状態 1（圧力 1.0×10^5 Pa、体積 3.0×10^{-3} m^3）から状態 2（圧力 3.0×10^5 Pa、体積 1.0×10^{-3} m^3）への変化において経路が異なれば仕事が異なる。状態量は状態によってのみ決まる量であるので、仕事が状態量であればどの経路でも終わりの状態で同じ値となり、同じ一つの面上に含まれる線で変化しなくてはならない。

3　経路積分

前節のような単純な過程の組み合わせで経路が成り立っていない場合には経路全体を積分し仕事を求める。積分するには経路を指定した経路積分が必要であり、計算の際には媒介変数が用いられる。媒介変数として時間 t [s] を取り具体的な計算をしてみる。体積 V は次式のように初め 3.0×10^{-3} m^3（3.0 リットル）で 1 s 毎に 0.1×10^{-3} m^3 圧縮される。

$$V = 3 \times 10^{-3} \text{ m}^3 - (0.1 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s})t \tag{11}$$

圧力 P は 1.0×10^5 Pa（約一気圧）から次式のように増えていくとする。

$$P = \frac{1 \times 10^5 \text{ Pa} \times (3 \times 10^{-3} \text{ m}^3)^{1.4}}{\{-(0.1 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s})t + 3 \times 10^{-3} \text{ m}^3\}^{1.4}} \tag{12}$$

$$\simeq 29.37 \text{ m}^{5.2} \text{ Pa}\{-(0.1 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s})t + 3 \times 10^{-3} \text{ m}^3\}^{-1.4} \tag{13}$$

式 (11) に示すように V は t のみの一変数関数として表されている。V の t での微分を求める。

$$\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t} = -0.1\ \mathrm{m^3/s}$$
$$\mathrm{d}V = -0.1\ \mathrm{m^3/s\,d}t \tag{14}$$

仕事の微小量を求める式 (10) に式 (13) と式 (14) を代入して 0 s から t_f まで経路積分をする。経路中にされた仕事を求めたいので、0 s での仕事は 0 J である。

$$\begin{aligned}
\int_{t=0}^{t=t_\mathrm{f}} \delta W &= \int_{t=0}^{t=t_\mathrm{f}} -P\mathrm{d}V \\
&= \int_0^{t_\mathrm{f}} -[29.37\mathrm{m^{5.2}\ Pa}\,\{-(0.1\times10^{-3}\ \mathrm{m^3/s})t + 3\times10^{-3}\ \mathrm{m^3}\}^{-1.4}](-0.1\ \mathrm{m^3/s\,d}t) \\
&= \int_0^{t_\mathrm{f}} [2.937\ \mathrm{m^{8.2}\ Pa/s}\,\{-(0.1\times10^{-3}\ \mathrm{m^3/s})t + 3\times10^{-3}\ \mathrm{m^3}\}^{-1.4}]\ \mathrm{m^3/s\,d}t \\
&= \left[\frac{2.937\ \mathrm{m^{8.2}\ Pa/s}}{(-0.1)(-0.4)}\{-(0.1\times10^{-3}\ \mathrm{m^3/s})t + 3\times10^{-3}\ \mathrm{m^3}\}^{-0.4}\right]_0^{t_\mathrm{f}} \\
&= 73.425\ \mathrm{m^{8.2}\ Pa/s}[\{-(0.1\times10^{-3}\ \mathrm{m^3/s})t_\mathrm{f} + 3\times10^{-3}\ \mathrm{m^3}\}^{-0.4} - \{3\times10^{-3}\ \mathrm{m^3}\}^{-0.4}] \\
&\simeq 73.425\ \mathrm{m^{8.2}\ Pa/s}[\{-(0.1\times10^{-3}\ \mathrm{m^3/s})t_\mathrm{f} + 3\times10^{-3}\ \mathrm{m^3}\}^{-0.4} - 10.21]
\end{aligned}$$

この変化を前節と同じように図 2 に表す。状態の変化に対して仕事が線で表される。

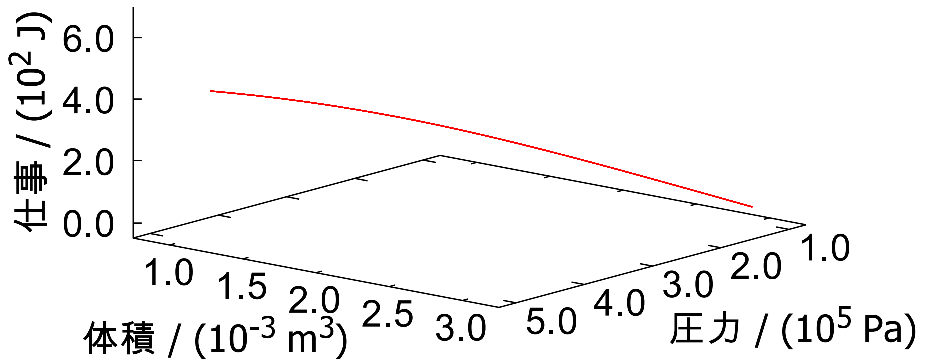

図 2 媒介変数表示による仕事

4 熱も状態量ではない

熱は熱力学の第一法則に示されるように状態量である内部エネルギーの差から状態量でない仕事を引いた値であるから、仕事と同様に状態量ではない [4]。仕事が状態量であるとサイクルで元の状態に戻ると差が 0 とならなくてはならない。周囲にした仕事と、周囲からされた仕事が等しいと言うことなので正味の仕事は 0 J となり、正味の仕事を取り出す熱機関のサイクルをつくることは出来ないことになる。現実には仕事は状態量ではないので、熱機関となるサイクルが存在している。

[4] もし熱が状態量であれば、状態量である内部エネルギーから状態量であるとする熱の差で求められる仕事も状態量でなくてはならない。仕事は状態量ではないので、熱も状態量ではあり得ない。

参考文献

[1] 小形正男. キーポイント多変数の微分積分. 岩波書店, 1996.

[2] 黒田成俊. 微分積分. 共立出版, 2002.

[3] 新井仁之. 微分積分の世界. 日本評論社, 2006.
