第 5 章

等温操作と Helmholtz 自由エネルギー

等温操作において、エネルギーに対応する量として、
「Helmholtz 自由エネルギー」F を定義しよう。

5.1　等温操作

5.1.1　等温操作と等温準静的操作

この章では等温環境下での操作を考えて、その操作に対応するエネルギーである、「Helmholtz 自由エネルギー」を定義する。

まず「等温操作」を定義しておこう。最初に $\boxed{T,\{V\},\{N\}}$（温度が T で、体積が $\{V\}$、物質量 $\{N\}$）で指定される平衡状態があり、そこから等温環境の中である操作を行い、しばらく待って、$\boxed{T,\{V'\},\{N\}}$（体積が $\{V'\}$ に変わる [†1]）で指定される平衡状態に達したという状況を考えよう。

このように等温環境の中で行って、その操作の「出発点（始状態）」と「到着点（終状態）」が平衡状態になっている操作を「**等温操作**」と呼ぶことにし、

$$\boxed{T;\{V\},\{N\}} \overset{\text{等温}}{\dashrightarrow} \boxed{T;\{V'\},\{N\}} \tag{5.1}$$

のように書くことにする（上のは体積を変化させる例である）。

我々の目標は $\boxed{\text{等温操作におけるエネルギーを定義すること}}$ である [†2]。

$\boxed{\text{等温操作}}$ は平衡状態に始まり終わりは平衡状態であるが、途中の状態は平衡状態でなくてもよい。よって「等温操作」という名前だが操作の途中の

[†1] 物質量 $\{N\}$ の方が変わる操作は、しばらくのところは考えない。

[†2] 実はこれは文字通りには実行できず、目標を「等温準静的操作におけるエネルギーを定義すること」に修正することになる。

温度は一般に T ではない（どころか、温度も圧力も一様ですらない）。ゆえに、途中の状態は P-V グラフには（あるいは T-V グラフにも）描けない[†3]。

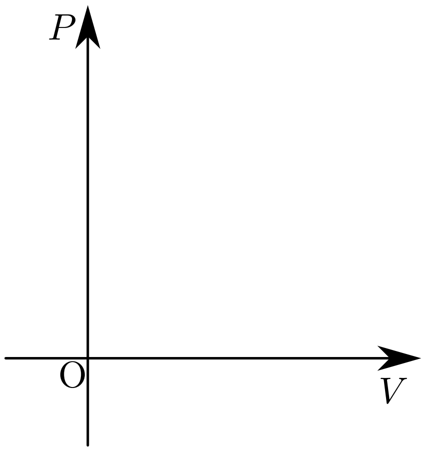
途中の間も平衡状態であるように準静的に変化させる等温操作を特に、$\boxed{\text{等温準静的操作}}$と呼ぶことにする。

等温準静的操作ならば途中の段階もすべて平衡状態だから、それぞれの温度はちゃんと定義でき、かつ常に環境の温度 T に等しい（よって、この操作の過程は P-V グラフに書ける！）。

このような状態変化を

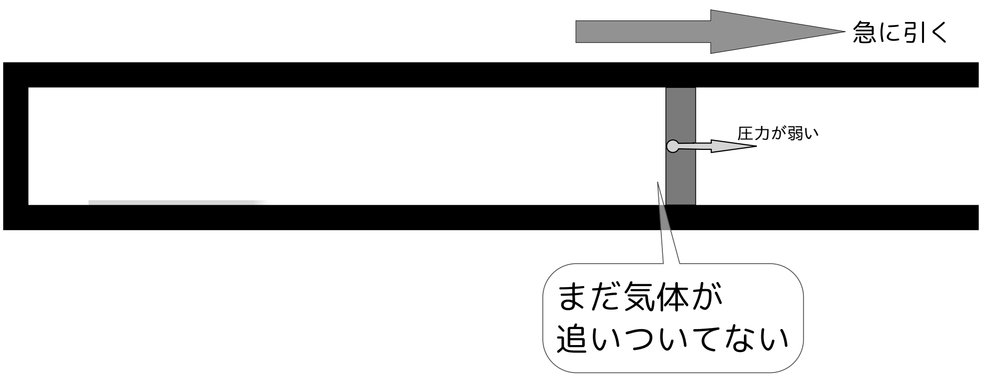
$$\boxed{T;\{V\},\{N\}} \xrightarrow{\text{等温準静}} \boxed{T;\{V'\},\{N\}} \tag{5.2}$$

と書くことにする（等温準静的操作も双方向が可能なので記号を $\xleftrightarrow{\text{等温準静}}$ にすることもある）。右の図は1成分の理想気体の場合の P-V グラフである。このグラフの一点一点をちゃんと通りながら変化していくのが「等温準静的操作」である。準静的操作は理想的なもので実現はできないが、これを手がかりにこの後熱力学的現象を考えていくことにする。



5.1.2　等温操作での仕事：気体の例

準静的でない等温操作の場合に気体のする仕事について考察しておく。「等温操作」という名前ではあるがこのように操作を行なうと、操作の間じゅうずっと等温というわけにはいかない。前にも示した図



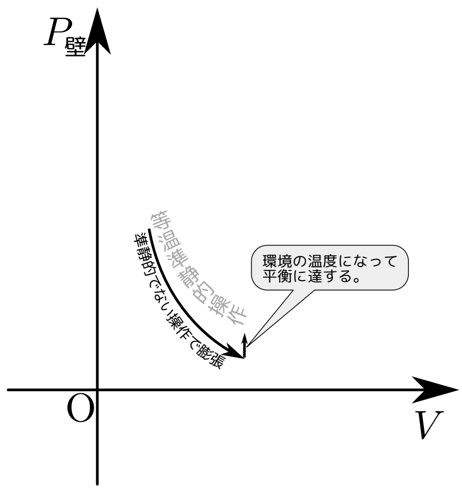
[†3] 平衡状態でない状態は $\boxed{T;\{V\},\{N\}}$ のように表せないから、途中の状態をこんなふうに記述することもできない。

のように、ピストンに近い部分は空気がついていけない。この部分の温度が下がると同時に密度が小さくなり、シリンダーの気体内に温度と密度の勾配ができる。そして、その温度と密度の変化が

(1) 膨張して気圧が下がったので、隣の気体がこちらに移動してくる(いわば、「高気圧から低気圧へ風が吹く」)。
(2) ピストン付近の気体の温度が下がったので、隣の気体(まだ温度が下がってない)および環境から熱が移動してきて、ピストン付近の気体は温度が上がる。

という二つの理由で伝わっていき、さらに温度 T の環境に接しているために、温度が T で一様、かつ密度も一様である平衡状態へと向かう。

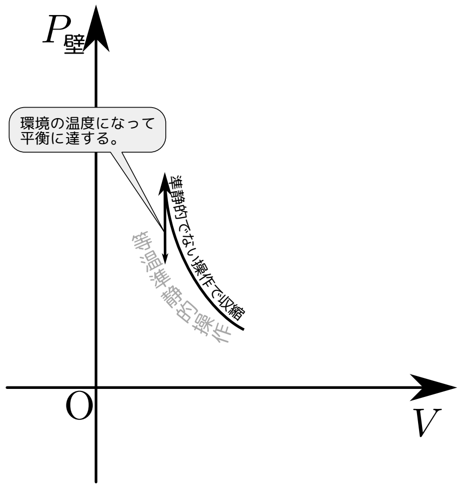
今考えている操作の途中では気体の圧力・温度は一様ではないので、仕事を考えるときには、「ピストンに接している部分の気体の圧力 $P_{壁}$」[†4]を考えなくてはいけない。ピストンに接していない部分の気体の圧力は、もちろん $P_{壁}$ とは違うが、それは「ピストンにする仕事」とは関係ない。実際に気体がする仕事は $P_{壁}$ にのみ依存するのである。



以下で、準静的でない場合の $P_{壁}$(圧力)-V(体積)のグラフを考えてみよう。準静的ならば全体の状態が一様だから気体全体の圧力とピストンに接している部分の圧力は同じになる。右の図の破線は、等温準静的操作で、気体全体が常に等温を保った場合の $P_{壁}$-V の線である[†5]。準静的でない膨張を行なうと、温度が下がってしまう[†6]。よって、$P_{壁}$ は温度が変わらない場合にくらべて小さく(弱く)なる。結果として、系(気体)のできる仕事は準静的な場合に比べて小さくなる。

[†4] 厳密に言えばピストンの表面ですら圧力は一様ではないかもしれないが、そこは平均を取っているものとしよう。
[†5] 準静的な場合は圧力は場所によ依らず均一なので $P_{壁}$ は P に等しい。
[†6] 「等温環境だから下がらないはず」と思ってはいけない(等温環境で「等温」なのは環境であって系ではなく、平衡でない途中の状態では環境と系の温度は一致しない)。

逆に、準静的でない収縮を行ったとする。



今度は準静的な等温操作とは違って温度が上がってしまうから、圧力が大きく（強く）なる。こうしてこの場合でも系のできる仕事は準静的な場合に比べて小さくなる。「圧力が強くなるなら仕事も大きいのでは？」と思ってはいけない。この場合、力の方向と移動方向が逆なので仕事はマイナスである。マイナスで絶対値が大きくなるということは「小さくなる」ということである。

以上のように考えると、等温操作では「準静的なときが最大の仕事になりそうだ」と予想[†7]される。この仕事を「**最大仕事**」と呼ぶことにしよう。現実的に（準静的でなく）ピストンを引くときは、最大仕事よりも小さい仕事になってしまう。準静的に引く時が気体から得られるエネルギーが最大である。

ここで $\left\{\begin{array}{l}\text{ピストンを引く}\\ \text{ピストンを押す}\end{array}\right.$ といういっけん「逆」に見える現象をしているが、細かく見ると「逆」になっていないことに注意しよう。これもまた、後熱力学で何度も登場する「非可逆性」の顕れである[†8]。ピストンをある状態から引いて、押して、元の状態に戻したとしよう。力学でエネルギー保存則が成立しているときは「元の状態に戻ってきたのだから、エネルギーも元に戻っている。だから仕事は0」というふうに考える。しかし、この場合の仕事は明らかに0ではない。つまり、通常と同じように「仕事の分だけ変化する物理量」としてエネルギーを定義することには無理がある。しかし21ページの「エネルギーが定義できるための条件」のところで述べたように、「仕事」になんらかの意味で「代表」を選び出すことができれば、エネルギーが定義できる。いろいろな経路の操作があるが、準静的操作で最大仕事をする場合を代表とすることでエネルギーを定義することができるようになる。

[†7] 現段階では気体を使った例を示したのみであり、単に「予想」である。後でこれをもっと体系的に見ることにする。

[†8] 断熱操作における同様の非可逆性については4.2節を見よ。→ p67 また、初等力学で摩擦がある場合については68ページの補足を参照。

【補足】 ✢✢✢✢✢✢✢✢✢✢✢✢✢✢✢✢✢✢✢✢✢✢✢✢✢✢✢✢✢✢✢✢✢✢✢✢✢✢✢

上で「非可逆性」が顕れていると書いたが、実は今考えている等温操作では「系の状態が元に戻る」という意味での可逆性は満たされている（等温操作なので、最終的に系の温度が環境に一致するおかげである）。だから等温操作ではこの意味の可逆性は問わない。

ただしこのときも、環境または熱浴は元には戻っていない（系＋環境は一つの「断熱された系」である）。「環境（熱浴）は十分大きくて系の状態変化による影響を受けないとみなしてよい」と考えているがゆえにその部分が見えにくくなっている。

✢✢✢✢✢✢✢✢✢✢✢✢✢✢✢✢✢✢✢✢✢✢✢✢✢✢✢✢✢✢✢✢✢✢✢✢ 【補足終わり】

【理想気体の場合】 ....

ここで理想気体の状態方程式 $\boxed{PV = NRT}$ を満たすような気体について等温準静的操作での仕事を具体的に計算しておく。

断面積 S のシリンダーに閉じ込められた圧力 P の気体を考えると、気体がピストン（やはり断面積 S を押す力は PS だから、ピストンが Δx 動いて気体が膨張したときの仕事は $\boxed{PS\Delta x = P\Delta V}$ と書くことができる。P は変数だから、仕事は $\int P\,\mathrm{d}V$ であり、$\boxed{P = \frac{NRT}{V}}$ で、かつ $\boxed{\text{ずっと等温のままで変化が起こるとすれば、}}$ 仕事は

$$
\begin{aligned}
W(T; V_0 \to V_1, N) &= NRT \int_{V_0}^{V_1} \frac{\mathrm{d}V}{V} \\
&= NRT \Big[\log V\Big]_{V_0}^{V_1} = NRT \log\left(\frac{V_1}{V_0}\right)
\end{aligned}
\tag{5.3}
$$

となる。この式は $\boxed{V_1 > V_0}$ のときに $\boxed{W > 0}$ となっていることに注意（膨張すれば正の仕事をする）。

しかしちゃんとエネルギーが定義されるためには、最大仕事は「最大である」ということ以外にもいろんな条件を満たしていなければいけない。その条件が満たされていることは実験的に証明されており、そのことが一つの原理としてまとめられている。次の節では、この原理について説明しよう。

5.2 熱力学第二法則

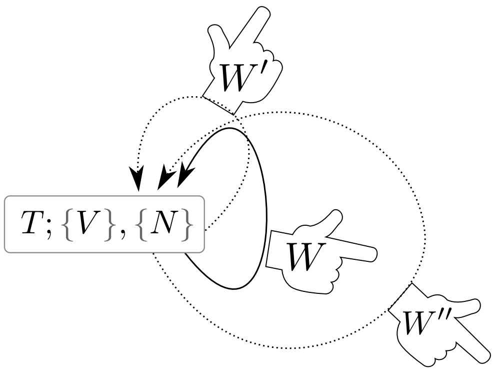
5.2.1 Kelvin の原理

前の節で、等温操作では準静的なときが最大仕事となるのがもっともらしい、ということを説明したが、任意の状況においてそうなるということを示したわけではない。だが、我々の経験はそれが正しいことを示しているので、経験的事実と認めよう。我々の知る経験的事実は、以下で述べる Kelvin の原理という「要請」として表現される。この要請は（少なくとも熱力学の範囲では）何かによって証明されたりはしない[†9]。

要請 7: Kelvin の原理

示量変数が元に戻る等温操作 $\boxed{T;\{V\},\{N\}} \xrightarrow{\text{等温}} \boxed{T;\{V\},\{N\}}$ の間に系のする仕事を W_{cyc} とすると、$\boxed{W_{\text{cyc}} \le 0}$ である（この等温操作は準静的とは限らない）。

右の図のような「元に戻る」操作で系のする仕事 (W, W', W'') は 0 または負である、というのが Kelvin の原理である。



前節ではシリンダーに入れた気体がピストンを押すという例で「元に戻すと系のする仕事は負になる」ということを説明したが、その例に限らず一般的に、どんな物質をどんなふうに操作したとしてもそうなる、というのが Kelvin の原理の主張しているところである。Kelvin の原理がある為、等温環境内で自分の状態を変えることなく仕事を生み出すことは誰にも（何にも）できない（Kelvin の原理の反例は見つかってない）。

【FAQ】これってエネルギー保存則ですよね？

. . . .

違う。エネルギー保存則とは別の、新しい法則である。

[†9] こういう「要請」は全ての学問にある。力学なら運動の三法則は証明されないが、「もっともな要請」として受け入れられている。

たとえば$\boxed{W_{\rm cyc}>0}$な物が見つかったとしても、周りからエネルギーをもらってこの正の仕事をなしたのであれば、エネルギー保存則は満たしている。しかし、Kelvinの原理を満たしてないかそんなものは存在できない。「等温環境からエネルギーを取り出してくるようなことは、たとえエネルギー保存則を満たしていたってできないのだ」という主張がKelvinの原理である。

なお、エネルギー保存則を満たさないような機関は「第一種の永久機関」と呼ぶが、Kelvinの原理（熱力学第二法則）を満たさないような機関は「第二種の永久機関」と呼ぶ。どちらも実在しない。

今考えているのは等温環境の中に置かれた系なので、周囲と熱のやりとりはできる。系が仕事Wをしても、熱Qを吸収して、その吸収した熱Qを仕事にしていると考えれば、エネルギーは保存していることに注意。つまりエネルギーが保存するだけでなく、Kelvinの原理が成り立つという法則も要求しないと、この世界の記述としては不十分なのである。

地球上で、「仕事をし続ける」という現象が起きているときは、なんらかの形でKelvinの原理の前提が成り立っていない。たとえば植物は光合成をしてエネルギーを（ブドウ糖や澱粉を合成するという形で）作り出し続けている。これがなぜ許されるかというと、太陽というエネルギー源であると同時に地球（たとえば25度）よりも高温の熱源（太陽の温度は6000度）で、この温度差によりエネルギーを取り出せるからである。Kelvinの原理は等温環境の話だから、6000度の物体と25度の物体が共存しているところでは仕事をし続けることができる（その温度差が存在している限りは）。エネルギーを取り出せるかどうかにとって「そこに温度差があるか？」は重要なのだ。たとえば水力発電は、太陽が水を温めて蒸発させ、高いところに雨として降らせる（つまり「太陽が水を持ち上げてくれる」）から可能になる。

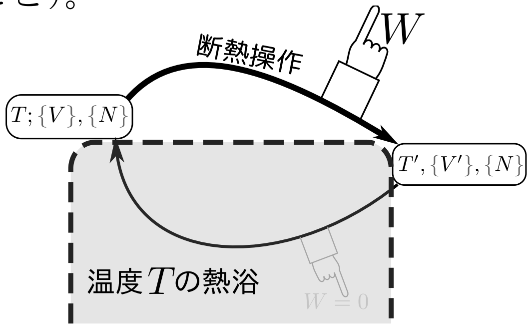
5.2.2　Kelvinの原理からPlanckの原理を導く

熱力学第二法則の表現としては前に「一時的要請」→ p71としてあげたPlanckの原理もある（実は他にもある）。ここではPlanckの原理はKelvinの原理から導かれること（よって「要請」から取り除けること）を述べよう。

「Kelvinの原理⇒Planckの原理」の対偶である「Planckの原理が破れる⇒Kelvinの原理が破れる」を示そう。Planckの原理が破れるということは、

$\boxed{T;\{V\},\{N\}} \xrightarrow{\text{断熱}} \boxed{T';\{V\},\{N\}}$（ただし、$\boxed{T > T'}$）という変化が起こせた、ということである。このとき系は外に正の仕事をする（温度が下がったということは内部エネルギー U が減ったということ）。

このあと断熱状態にあった系を温度 T の環境（熱浴）に接触させると、再び温度が T に戻る（この段階では接触させただけだから、系は仕事を一切しない）。以上の全工程を「等温サイクル」[†10]と考えれば、正の仕事をしているにもかかわらず元の状態に戻ってきた（つまり $\boxed{W_{\mathrm{cyc}} > 0}$）を意味するから、Kelvin の原理を破ってしまう。

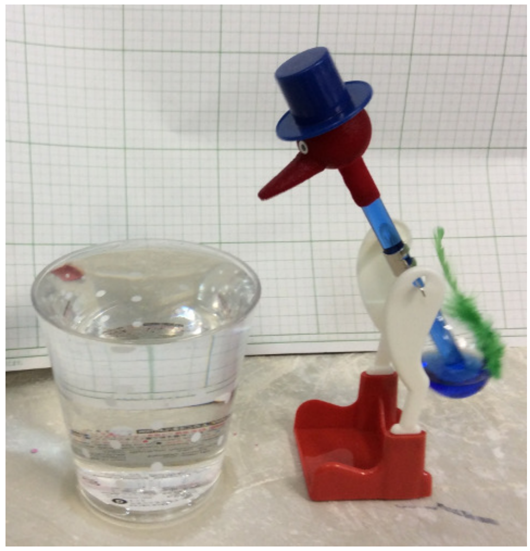


よって Kelvin の原理を要請するならば Planck の原理の方は「結果」となり、要請として置く必要はなく、一時的要請 → p71 は一時的なものに終わった。

Planck の原理と Kelvin の原理は、どちらも「状態を元に戻した」ときに何が起こるかを規定している（ただし、Planck の原理の方は温度は元に戻っていない）。どちらもその間に系が「0 以下の仕事しかできない」ことを示している。熱力学第二法則は「系の状態を変えずに正の仕事は取り出せない」ことを決めている原理となっているのである。

5.2.3 平和鳥は Kelvin の原理を破る？

平和鳥[†11]というおもちゃがある。



(1) まず最初に鳥のくちばしを水につける。

(2) しばらくすると鳥のおしりの部分にある液体が上昇し、頭が重くなって鳥がおじぎをしてコップにくちばしを突っ込む。

(3) 倒れた状態から鳥が立ち上がり、

[†10] 「最初が断熱操作なのに等温サイクルと考えていいの？」と思うかもしれないが、この過程全体は等温の環境の中で行われている。最初の断熱操作の間は系と環境の間に「断熱壁」が設けられていたということである。

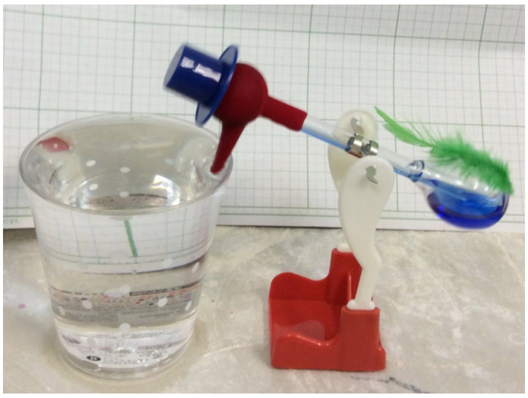
[†11] 「水飲み鳥」という名前もあるようだし、写真の商品名は「DRINKING LUCKY BIRD」であった。

　　　最初の状態に戻る。

　という動きを繰り返す。

　この鳥、周囲からエネルギーを取り出してサイクル運動をしているように見える。ではKelvinの原理はどうなったのか？

　この鳥のおもちゃの作動原理は、



(1)　頭部が湿っていて、水の蒸発により温度が下がる。
(2)　温度が下がると内部の頭部付近に閉じ込められた気体（ジクロロメタン）が液化する。
(3)　内部の液体が頭部に向かって登り、頭部が重くなり、倒れる。
(4)　倒れたことでくちばしが水につかり、頭部が湿る。
(5)　倒れた状態では液体がおしりに戻るようになっているので、最初の状態に戻る。

というサイクルである。ここで大事なのは「温度が下がる」という過程が入っていること。

　このおもちゃの鳥の部分を「系」として考えたとき、「系」の頭部と胴体部に温度差がある（温度差がないと動かない）。この点でKelvinの原理の「等温操作」という条件に当てはまっていない。よってこのおもちゃが動き続けても、Kelvinの原理には反しない。

　ここで、もう一つの考え方として「周囲の環境は同じ温度でもこのおもちゃは動き続けているのだから、やはりこのおもちゃはKelvinの原理に反しているのでは？」という反論があるかもしれない。その場合、「系」として鳥だけではなくコップやコップに入った水の部分も含めて考えていることになる。すると今度は「水がどんどん蒸発していく」という点で「元に戻る操作」になっていない。よってやはり、平和鳥が動いてもKelvinの原理に反しない。

　ここで教訓として覚えておいて欲しいのは、正の仕事ができるかどうかにとって大事なのは「温度差があること」だということ。熱機関というと（ガソリンを燃やすなどで）高温部分を作って動くものを思い浮かべてしまいが

ちだが、このおもちゃの場合は水の蒸発で低温を作ることで動く。

「熱機関は温度差が大事」ということはこの後でもまた出てくる。

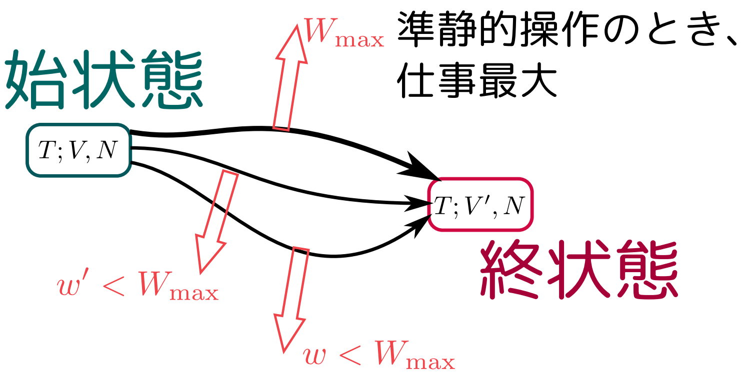
5.3 最大仕事と Helmholtz 自由エネルギー

5.3.1 最大仕事

5.1.2→ p88 項では、気体の例で、準静的に動かさなかった場合「気体がついていけない」などの理由により系のする仕事は準静的に動かした場合よりも小さくなることを述べた。それは一般的に正しいことが（Kelvin の原理を要請することにより）すぐ後で示される。そこで出発点（始状態）と到着点（終状態）を指定したときに、もっとも大きい仕事を「最大仕事」と定義する。大事なことは通常の「仕事」は過程により違うが「最大仕事」は始状態と終状態だけで決まることである。このことは、（すぐ後で示すように）Kelvin の原理から導かれる。

「最大仕事が始状態と終状態だけで決まる」ことがなぜ大事かというと、そうでないと「エネルギーが定義できる条件」→ p21を満たせないからである。

最大仕事を $W_{\max}(T;\{V\}\to\{V'\},\{N\})$ のように $T,\{V\},\{V'\},\{N\}$ の関数として書く。

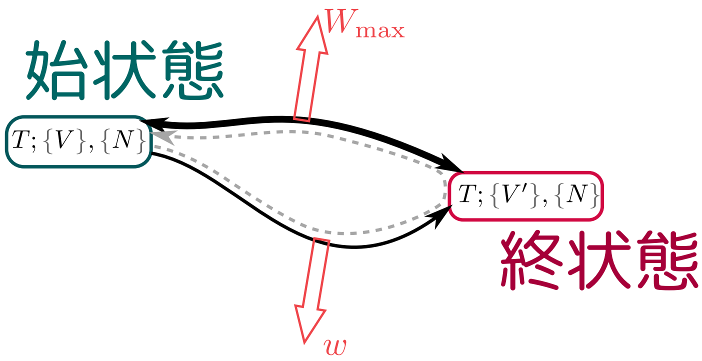


まず、準静的な等温操作で系のする仕事が「最大仕事」であることを、Kelvin の原理から導出しよう。

5.1.2→ p88 節で行ったのは「一つの例を示した」だけであって、一般的に証明したとは言えない。以下のように考察することで、Kelvin の原理一つから等温準静的操作のときが最大仕事であると結論できるのである。

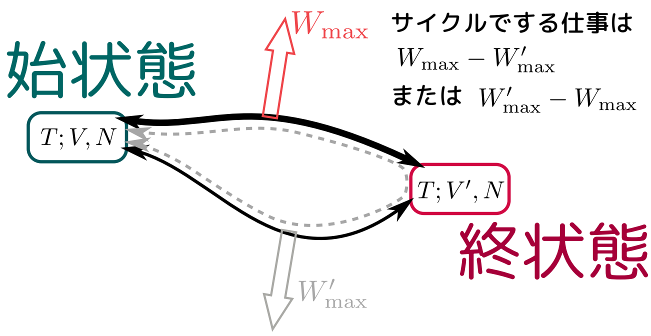
キーポイントは「準静的等温操作は可逆である」ということである。

上の図にいくつかの経路を示したが、このうち準静的操作のみは「双方向」である。よって右の図に破線で示したような「サイクル」を作ることができる。このサイクルに対し Kelvin の原理を適用すると、$\boxed{w - W_{\max} \le 0}$がわかる。つまり、Kelvin の原理が成り立つならば、$\boxed{W_{\max} \ge w}$である。



「最大仕事」が出発点と到着点だけで決まること[†12]も Kelvin の原理から示すことができる。

というのはもし$\boxed{T; \{V\}, \{N\}}$から$\boxed{T; \{V'\}, \{N\}}$に準静的等温操作で持っていくときの仕事に二つの値があったとすると、この二つの操作のどちらかを逆操作にしてサイクルを作れば、どちらかで正の仕事ができてしまって Kelvin の原理に反する。よって二つの仕事は一致しなくてはいけない。



1 成分の系を頭に置いて考えると、「当然そうなるでしょ？」というふうに思えるかもしれない。しかし注意して欲しいのは Kelvin の原理は多成分系でも成立するよう要請されている。たとえば

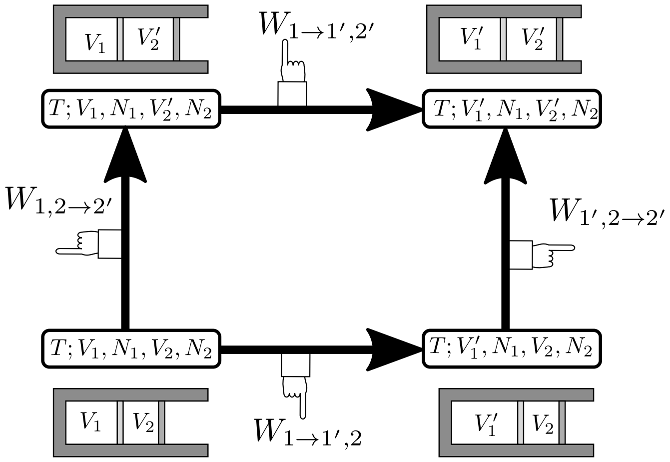
$$\boxed{T; V_1, N_1, V_2, N_2} \xrightarrow{\text{等温準静}} \boxed{T; V_1', N_1, V_2, N_2} \xrightarrow{\text{等温準静}} \boxed{T; V_1', N_1, V_2', N_2}$$

という操作でも

$$\boxed{T; V_1, N_1, V_2, N_2} \xrightarrow{\text{等温準静}} \boxed{T; V_1, N_1, V_2', N_2} \xrightarrow{\text{等温準静}} \boxed{T; V_1', N_1, V_2', N_2}$$

という操作でも（気体 1 を先に膨張させるか、気体 2 を先に膨張させるかの違い）、このときに外部にする仕事量は同じなのである。この二つの操作は途中経過は全く違うが、それでも最大仕事は一致する（もっと複雑な操作経路はいくらでも考えられるが、それでも同じ）。

[†12] そうでなかったらエネルギーは定義できないから、そうでないことを確認しておく必要がある。



図に示した四つの最大仕事に対して、

$$\begin{aligned} &W_{1\to1',2} + W_{1',2\to2'} \\ =&W_{1,2\to2'} + W_{1\to1',2'} \end{aligned} \quad (5.4)$$

が成立する（V_1 と V_2 を連動して変化させたってよい）。もっと多成分でも同様である。これは決して自明なことではない。Kelvin の原理は簡単なようでいて、実際に起こる物理現象に対して強い制約を与えている。

5.4　Helmholtz 自由エネルギー

5.4.1　等温準静的操作に対するエネルギー

力学では

- まず仕事を定義。
- 仕事によって変化する状態量として「エネルギー」を定義

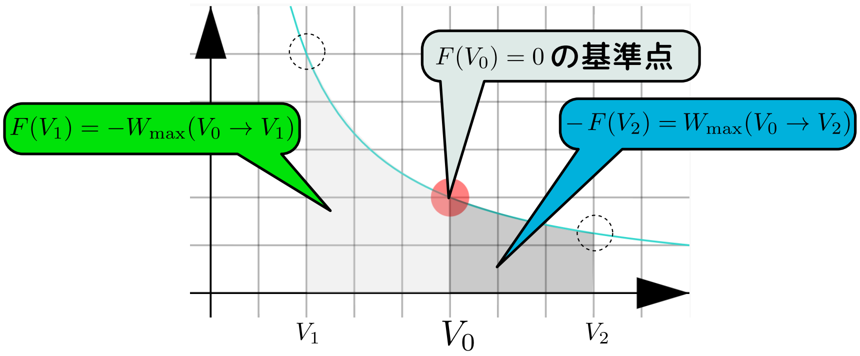
という流れで「エネルギー」を定義したが、そのためには仕事が「経路によらず、出発点と到着点だけで決まる」という条件（力が保存力であること）が必要であった。等温操作という熱力学的現象では、「準静的に（仕事が最大になるように）動かす」という条件がつけば、仕事は経路によらなくなり、エネルギーが定義できる。

最大仕事を使って定義されるエネルギーが「**Helmholtz 自由エネルギー**」F である。力学的エネルギーを決めるとき「基準点」を考えて「その基準点に持っていくまでにできる仕事」でエネルギーを決めた。同様に、「等温操作をしつつある基準点まで変化させるときの最大仕事」で「Helmholtz 自由エネルギー」F を定義する。

基準点を $\boxed{T; \{V_0(T)\}, \{N\}}$ としよう。すると F の定義は

$$F[T; \{V\}, \{N\}] = W_{\max}(T; \{V\} \to \{V_0(T, N)\}, \{N\}) \tag{5.5}$$

である（基準点では $\boxed{F[T; \{V_0(T, N)\}, \{N\}] = 0}$）。今の段階では基準点 $\{V_0(T, N)\}$ は温度と物質量によって変わっていい（まだ基準点は決めてない）。

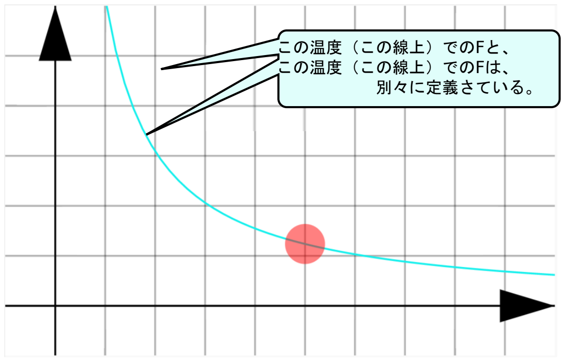


よって F は、基準点からエネルギーを求めたい場所までの P-V グラフの面積（右側ではマイナスにして計算する）で表されることになる（上の図参照）。

さらに、$\boxed{W_{\max}(V\to V+\Delta V)=P\Delta V}$ と書けるから、

$$\left(\frac{\partial F[T;V,N]}{\partial V}\right)_{T,N}=-P(T;V,N) \tag{5.6}$$

($p(T;V,N)$ は圧力）がわかる。



なぜ「基準点は温度によって変わっていい」かというと、ここでは「等温操作」しか考えてなく、まだ「温度が変わると F がどう変わるか」は何にもわからない。温度を 1 つ決めた時の「最大仕事」を使って F が定義（計算）できただけなのである。

【理想気体の場合】 ....

理想気体に対して計算しておこう。$\boxed{\left(\frac{\partial F[T;V,N]}{\partial V}\right)_T=-P=-\frac{NRT}{V}}$ を積分して、

$$F[T;V,N]=-NRT\log V+(V\text{ に依らない部分}) \tag{5.7}$$

となる。偏微分方程式を解いた結果であるから $\boxed{V\text{ に依らない部分}}$ はこれだけでは決まらない。V に依らないということは T と N の関数なのだが、N 依存性はこの F が示量性を持つべきことから決まる。示量性があるので、

$$F[T;\lambda V,\lambda N]=\lambda F[T;V,N] \tag{5.8}$$

でなくてはいけない[†13]。つまり「V と N をともに λ 倍したときに、F も元の λ 倍にならなくてはいけない。(5.7) で V に依らない部分がないと、

$$F[T;\lambda V,\lambda N]=-\lambda NRT\log(\lambda V)=\underbrace{-\lambda NRT\log V}_{\lambda F}-\lambda NRT\log\lambda \tag{5.9}$$

となってしまい、示量性がないことになる。これを防ぐには、V が現れるときには N が逆べきで現れるようになっていれば[†14] よい。つまり、

$$F[T;V,N]=-NRT\log\left(\frac{V}{N}\right)+N\times f(T) \tag{5.10}$$

としておけばよい。T の関数である $(V,N$ に依らない$)$ 部分である $f(T)$ は今は決まらない。後で決めよう。
→ p130

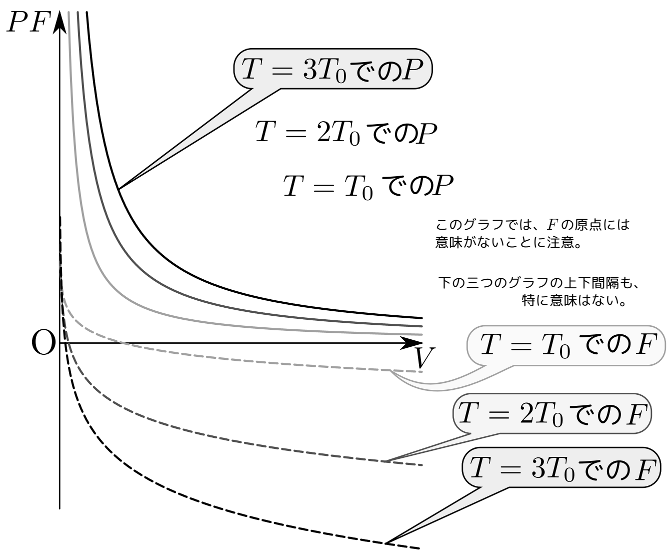
練習問題

【問い 5-1】 上では、$F[T;V,N]$ が示量変数となるように N 依存性を決めた。$F[T;V,N]$ が示量変数であるなら成立しなければならないEuler の関係式を使って N 依存性を決める過程を示せ。
→ p52

ヒント → p199 へ 解答 → p203 へ

F は、示量的であることと相加的であるというエネルギーが持つべき条件を満たしている。相加的であるとは、独立な二つの、示量変数が V_1,N_1 の系 1 と示量変数が V_2,N_2 の系 2 がそれぞれ $F_1[T;V_1,N_1],F_2[T;V_2,N_2]$ の Helmholtz 自由エネルギーを持っていたら、合成系の Helmholtz 自由エネルギーは $F_1[T;V_1,N_2]+F_2[T;V_2,N_2]$ になる、ということである。

右のグラフの横軸を V、縦軸を P と F にして三つの温度の場合の線を描いたものである。グラフにもあるように、F の三つの線に関しては原点には意味がない（F の原点はまだ選び方を決めていない）し、三つの線の相互の関係も意味がない（まだ F の温度依存性



[†14] $\dfrac{V}{N}$ の形になっていれば、$V\to\lambda V, N\to\lambda N$ で $\dfrac{V}{N}\to\dfrac{\lambda V}{\lambda N}$ となって変化しない。

は決めていないから）ので、このグラフはあくまで参考というつもりで見ること。F の T 依存性（$\frac{\partial F}{\partial T}$ がどうなるべきか）は後から決める。
→ p129

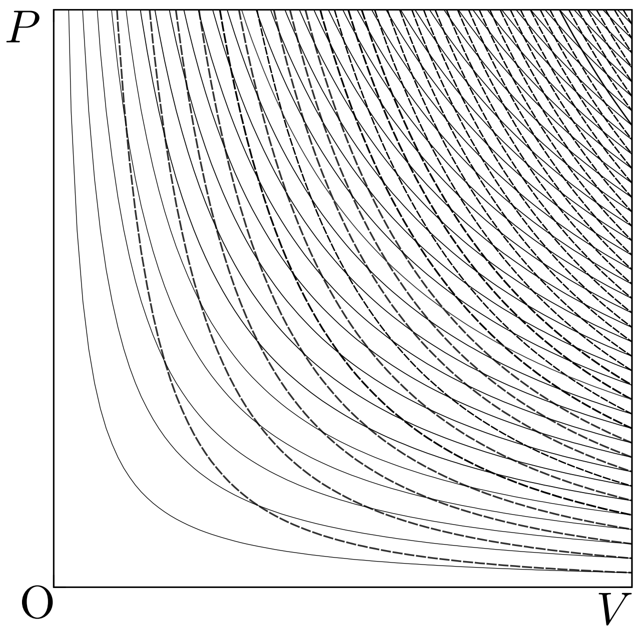
ここでは、$\boxed{F \text{ の傾き} \times(-1) \text{ が } P \text{ になっている } \boxed{P=-\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_N}}$ ということを感じてくれれば十分である。

ここまでで、$W_{\max}$ を使って定義された Helmholtz 自由エネルギー F と、$W_{\text{断熱}}$ を使って定義された内部エネルギー U の二つが出てきた。この二つは状況が違うが、どちらも「どれだけの仕事ができるか」という量になっている。状況の違いは一言で言えば「熱の関与」だから、この二つの差を考えていくことで「熱」の意味がわかってくる。

5.5　等温操作における吸熱

ここまでで、二種類のエネルギーが定義できたので、これらに基づいて「等温操作における吸熱」を定義することができる。二つのエネルギー（U と F）は $\left\{\begin{array}{l}\text{内部エネルギー } U \text{ は「断熱操作（準静的とは限らない）」で} \\ \text{Helmholtz 自由エネルギー } F \text{ は「等温準静的操作」で}\end{array}\right.$

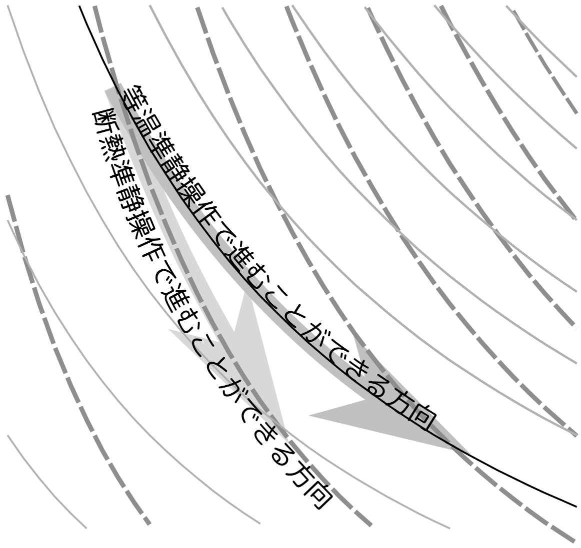
それぞれ定義される。断熱か等温かという違いと、準静的に限らないか限るかという違いがある。



右のグラフは理想気体の場合の、等温準静的操作による変化の過程と、断熱準静的操作による変化の過程を表すグラフを重ねて描いたものである。等温準静的操作を表す線の方は隣り合う線の温度差が等しくなるように（均等な温度差となるように）引いている。一方断熱操作を表す線については（まだこれを表すためのパラメータがどんな量であるかを決めていないので）、適当に引いている[†15]。

[†15] 具体的には、グラフの右端で等温操作の線と断熱操作の線がちょうど出会うように引いてある。

操作によって気体の状態を変化させるとグラフの上ではどちらかへ進むことになる。しかし、等温準静的操作では、実線の上しか進めない。断熱準静的操作では、破線上しか進めない。準静的とは限らない断熱操作では、上の方にある破線に移る方向にのみ、進むことができる。



任意の等温準静的操作 $\boxed{T;V,N} \xrightarrow{\text{等温準静}} \boxed{T;V',N}$ に対し、我々は「それと同じ結果を為す断熱操作（一般に準静的ではない）$\boxed{T;V,N} \xrightarrow{\text{断熱}} \boxed{T;V',N}$」か、「それと逆の結果を為す断熱操作（一般に準静的ではない）$\boxed{T;V',N} \xrightarrow{\text{断熱}} \boxed{T;V,N}$」のどちらかを持ってくることができる。

【FAQ】$\boxed{V < V'}$ の場合、断熱膨張したら温度が下がるんだから、$\boxed{T;V',N}$ に到着しないのでは？

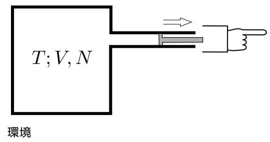
……………………………………

断熱準静的操作ならそうであるが、ここで考えている断熱操作は準静的とは限らない断熱操作である。準静的ではない断熱操作では $\boxed{\text{要請5}}$ → p72 により「体積を変えずに温度を上げる」操作が可能なのだから、もし温度が下がったらその操作を使って温度を調整すれば $\boxed{T;V',N}$ に到着する。

とりあえず「断熱操作（準静的ではない）$\boxed{T;V,N} \xrightarrow{\text{断熱}} \boxed{T;V',N}$」が可能だったとして[†16]以下の二つの操作における仕事を比較しよう。

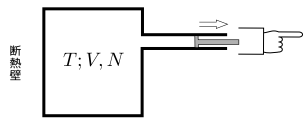
[†16] これが可能でなかった場合は $\boxed{T;V',N} \xrightarrow{\text{断熱}} \boxed{T;V,N}$ が可能になるからすべての順番をひっくり返してから考えれば以下と同様の議論が成り立つ。

$$\boxed{T;V,N} \xrightarrow{\text{等温準静}} \boxed{T;V',N}$$



$$\text{系のする仕事}:W_{\max} = -\Delta F = F\left[T;V,N\right] - F\left[T;V',N\right] \tag{5.11}$$

$$\boxed{T;V,N} \overset{\text{断熱}}{\dashrightarrow} \boxed{T;V',N}$$

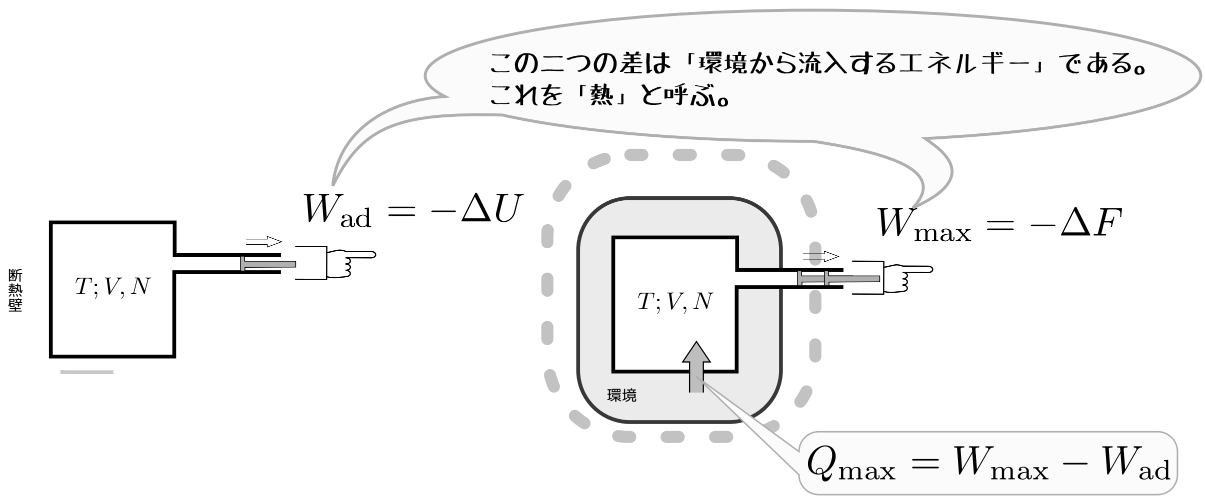


$$\text{系のする仕事}:W_{\mathrm{ad}} = -\Delta U = U\left(T;V,N\right) - U\left(T;V',N\right) \tag{5.12}$$

(5.11) の $-\Delta F$ は 環境からエネルギーの供給を受けながらした仕事
(5.12) の $-\Delta U$ は 環境からエネルギーの供給を受けることなくした仕事

である[†17]。

この二つの仕事の差は、環境から仕事以外の形で供給されたエネルギーを示している。このエネルギー差は「仕事とは別の形で、系にエネルギーが流入したのだ」と解釈することにして、その「仕事ではない形態で流入するエネルギー」のことを「系がもらった熱」と表現することにしよう。



$\boxed{T;V,N} \xrightarrow{\text{等温準静}} \boxed{T;V',N}$ で系が吸収する熱 $Q_{\max}\left(T;V \to V',N\right)$（これを、

[†17] 環境と系を一つの複合系とみなすと、この複合系は断熱されているから、環境と系の内部エネルギーの和は保存しなくてはいけないことに注意せよ。

「最大仕事をするときに吸収する熱」ということで「**最大吸熱**」と呼ぼう）は

$$\begin{aligned}&\overbrace{F[T;V,N]-F[T;V',N]}^{\text{熱をもらってした仕事}}-\overbrace{\big(U(T;V,N)-U(T;V',N)\big)}^{\text{熱をもらわずした仕事}}\\ =&\underbrace{F[T;V,N]-U(T;V,N)}_{T;V,N\text{ での値}}-\underbrace{\big(F[T;V',N]-U(T;V',N)\big)}_{T;V',N\text{ での値}}\end{aligned}\tag{5.13}$$

と表される[†18]。(5.13) の一行目では「(熱をもらってした仕事) − (熱をもらわずした仕事)」という書き方がされている。

この式は等温準静的操作において成り立つ式であることに注意。これを書き直すと、

$$\underbrace{U(T;V',N)-U(T;V,N)}_{\Delta U}=\underbrace{Q_{\max}(T;V\to V',N)}_{\text{もらった熱}}-\underbrace{\big(F[T;V,N]-F[T;V',N]\big)}_{\text{した仕事}}\tag{5.14}$$

となる[†19]。こうして見ると「もらった熱」の分エネルギーが増え、「した仕事」の分エネルギーが減る、という意味を持つ式であることがわかる。

同じ式を微分形を使って表現すると、U の変化や V の変化を微小量 $\mathrm{d}U$, $\mathrm{d}V$ で表して、

$$\underbrace{\mathrm{d}U}_{U\text{ の変化}}=\underbrace{đQ}_{\text{もらった熱}}-\underbrace{P\,\mathrm{d}V}_{\text{した仕事}}\tag{5.15}$$

となる。もらった熱（微小量）を（ $\mathrm{d}Q$ ではなく）$đQ$ という記号で表しているのは、$\boxed{đQ=\mathrm{d}U+P\,\mathrm{d}V}$ は何かの微分という形にはなっていないからである（付録のA.1.3 項を参照）。→ p189

【理想気体の場合】……………………………………………

理想気体が $\boxed{T;V_0,N}\xrightarrow{\text{等温準静}}\boxed{T;V_1,N}$ と変化するとき、内部エネルギーは $\boxed{U(T;N)=cNRT}$ だから変化しない。このときした仕事は Helmholtz 自由エネルギー $\boxed{F[T;V,N]=-NRT\log\left(\frac{V}{N}\right)+Nf(T)}$ の差になり、

$$-NRT\log\left(\frac{V_0}{N}\right)+Nf(T)-\left(-NRT\log\left(\frac{V_1}{N}\right)+Nf(T)\right)=-NRT\log\left(\frac{V_1}{V_0}\right)\tag{5.16}$$

†18 $Q_{\max}$ に「max」と付けたのは、最大仕事のときが「最大吸熱」になるからである。

†19 高校物理でも出てきた $\boxed{\Delta U=Q-W}$ という式はこれである。

である。(5.14) で左辺の ΔU が 0（これは理想気体だからである）だから、この場合の「もらった熱」は「した仕事」に等しく、

$$Q_{\max} = NRT \log\left(\frac{V_1}{V_0}\right) \tag{5.17}$$

である（最大仕事＝最大吸熱）。結果は同じだが、微分形から Q を求めておこう。今考えているのは等温準静的操作なのだから (5.15) で $\boxed{\mathrm{d}T\ = 0(\,\mathrm{d}U\ = 0)}$ にして、

$$đQ\ = NRT\frac{\mathrm{d}V}{V} \tag{5.18}$$

を V_0 から V_1 まで積分すれば(5.17) が出る[†20]。
→ p105

以上で示した「もらった熱の分内部エネルギーが増え、した仕事の分内部エネルギーが減る」というのが熱力学第一法則の表現の一つである。ただし、この段階ではまだ等温準静的操作において成り立つ式としてしか導入していない。熱力学第一法則は勿論、どのような操作においても成立する。たとえば等温だが準静的でない操作をした場合、系のした仕事は最大仕事 $F[T;V,N]-F[T;V',N]$ より小さくなる。その場合は実は熱の方も少なくなる（最大吸熱ではなくなる）のである。

なお、(5.13)の二行目を見ると「$(T;V$ での値$)-(T;V'$での値$)$」になって
→ p104
いるから、$(F[T;V,N]-U(T;V,N))$ を一つの状態量と考えて、その状態量の移動を「熱」と呼べばいいのでは？―と思ってしまう人もいるかもしれない。しかし、我々がここで考えた変化は「等温準静的操作」および「始状態と終状態が等温準静的操作と等しくなるような断熱操作」だけであり、一般の変化でこれがどう変化するかを確認していない。

しかも、まだ決めなくてはいけないことがある。というのも、実はまだ我々は「温度 T が違う場合の Helmholtz 自由エネルギー $F[T;V,N]$」について何も言っていない（決めていない）のである[†21]。よって現時点では温度が変化

[†20] (5.18) を見て、「$đQ$ は全微分で書けているじゃないか」と思ってはいけない。そう思う人は「$NRT\log V$ を全微分すれば $NRT\dfrac{\mathrm{d}V}{V}$ になる」と勘違いしているのではないかと思うが、ここでの独立変数は $T;V$ だから、$\boxed{\mathrm{d}\left(NRT\log V\right) = NR\log V\,\mathrm{d}T\ + NRT\dfrac{\mathrm{d}V}{V}}$ であり、$\boxed{\mathrm{d}T\ = 0}$ という条件がないと $đQ$ に一致しない（そういう条件を置いたらそれは全微分ではない）。

[†21] 決めてないのは落ち度でもなんでもない。そもそも「等温環境下でのエネルギー」として定義して

する操作における $F-U$ の変化については、何も言えない。別の言い方をすれば我々はまだ $\left(\dfrac{\partial F[T;V,N]}{\partial T}\right)_{V,N}$ を知らない。この後で F の T 依存性を決定したのち、改めて状態量を探そう。
→ p129

5.6　等温線と断熱線

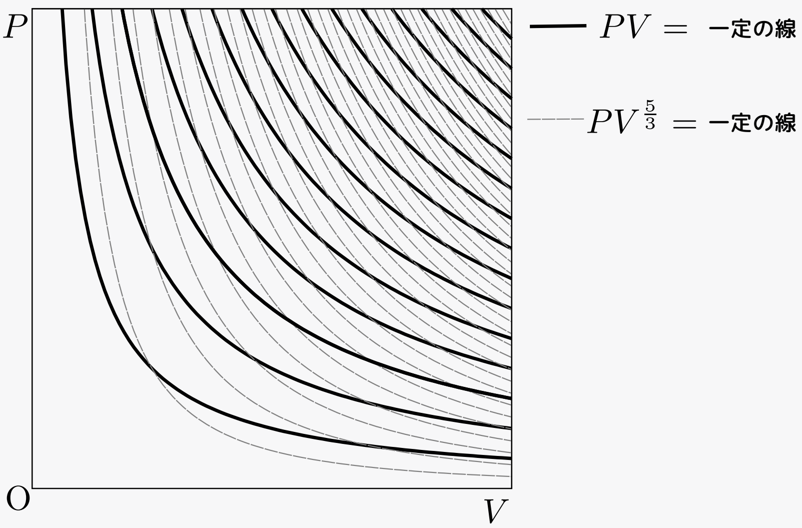
ここまでで、$\begin{cases}\text{断熱操作を使って内部エネルギー } U \text{ を、}\\ \text{等温操作を使って Helmholtz 自由エネルギー } F \text{ を、}\end{cases}$
"ある程度" 定義することができた（ただし、F の定義はまだ完結していない）。

【理想気体の場合】 ....

理想気体の場合で、二つの操作（等温準静的操作と断熱準静的操作）を比較しておこう。

P-V のグラフを考えると、理想気体の場合、等温線は $PV=$ 一定、断熱線は $PV^{\gamma}=$ 一定 である（γ は単原子分子なら $\dfrac{5}{3}$）。

次の図は、$PV=i$ のグラフと $PV^{\gamma}=i$ のグラフ（i は自然数、$\gamma=\dfrac{5}{3}$ とした）を重ねて描いたものである。



これを見ると、この 2 種類の線が「歪んだ碁盤の目」を形成していることがわかる。

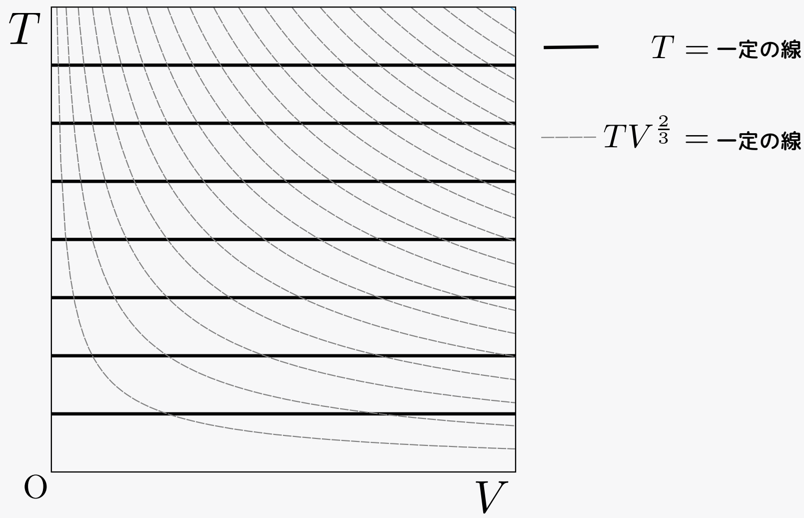
$\boxed{PV=\text{一定の線}}$ は実は $\boxed{T=\text{一定}}$ である。

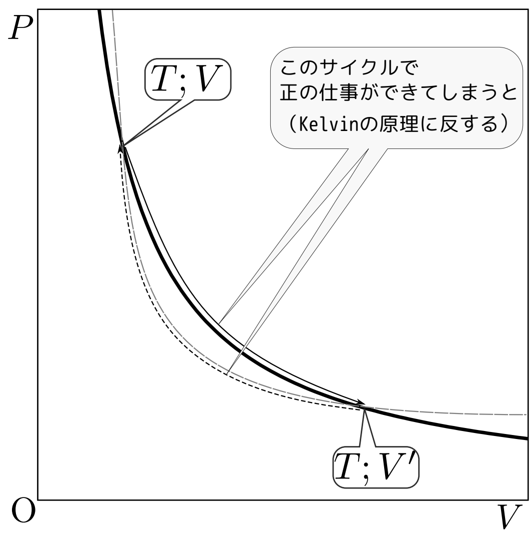
いるのだから温度が変わった場合にどうなるかは定義できてなくて当たり前なのだ。

x-y 平面のグラフにおいて $\begin{cases} \boxed{x=\text{一定}} \text{ の線が } \boxed{\text{鉛直線、つまり } y \text{ 軸と平行な線}} \\ \boxed{y=\text{一定}} \text{ の線が } \boxed{\text{水平線、つまり } x \text{ 軸と平行な線}} \end{cases}$

であることを思い出すと、このグラフを $\begin{cases} \boxed{PV^{\frac{5}{3}}=\text{一定の線}} \text{ が鉛直線} \\ \boxed{PV=\text{一定の線}} \text{ が水平線} \end{cases}$ になるような「座標」はないかな？？—と思えてくる。

$\boxed{PV=\text{一定の線}}$ が水平線になる方はすぐわかる。$\boxed{PV=NRT}$ で N と R はここでは定数だから、この線は $\boxed{T=\text{一定の線}}$ であり、縦軸を T にすればよい。そのグラフは下のようになる。





上で考えたのは理想気体の場合であるが、そうでない場合も上で考えたような「1 成分の系の P-V グラフまたは T-V グラフ」に等温線と断熱準静的線を引くと、上に示したような「歪んだ碁盤の目」のようになる。特に、ある 1 本の等温線とある 1 本の断熱準静的線が 2 回交わることはない。そんなことがあるとすると、$\boxed{T;V} \xrightarrow{\text{断熱準静}} \boxed{T;V'}$ と $\boxed{T;V} \xrightarrow{\text{等温準静}} \boxed{T;V'}$ の両方が可能になるが、この操作はどちらも可逆だから、

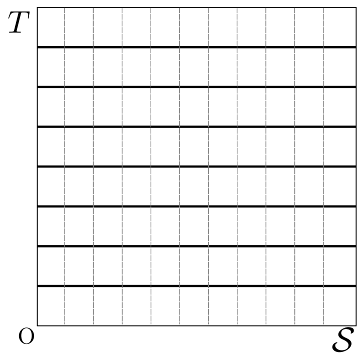
$$\boxed{T;V} \xrightarrow{\text{断熱準静}} \boxed{T;V'} \xrightarrow{\text{等温準静}} \boxed{T;V} \tag{5.19}$$

という可逆なサイクルを作ることができてしまう。このサイクルは等温環境

の中で動かせる[†22]から、Kelvinの原理によりこの操作の間に系がする仕事は0である（可逆なサイクルなので正でも負でもKelvinの原理に反する）が、P-Vグラフで2回交わっていたらこのサイクルで仕事が0ということはありえない[†23]。

上のT-Vグラフを見ていると、「断熱準静的線」が鉛直線になるような座標が欲しくなる。4.5.3項→ p81で途中まで考えた$\mathcal{S}$である。

そのような「座標」となる変数を見つけるための手がかりが次に考える「Carnotの定理」である。



5.7 章末演習問題

★【演習問題5-1】

$$\left(P+\frac{aN^2}{V^2}\right)(V-bN)=NRT \tag{5.20}$$

を「ファンデルワールスの状態方程式」と言う。この状態方程式を満たす気体のHelmholtz自由エネルギーを求めよ。ただし、ここまでの段階ではT依存性はわからないので、そこは未知のままでよい。

ヒント → p213へ　解答 → p217へ

★【演習問題5-2】

温度Tの等温環境下で、透熱壁でできたとなりあう区画に入れられた同種の理想気体が$\boxed{T;V_1,N_1}$の状態と$\boxed{T;V_2,N_2}$にある。区画の隔壁に穴を開けると気体は混ざって$\boxed{T;V_1+V_2,N_1+N_2}$の状態になった。始状態から終状態までの間にどれだけの仕事ができるか（たとえばその穴で発生する「風」で風車を回せば仕事をさせられる）。

仕事ができないのはどんなときか。その物理的意味を述べよ。

ヒント → p213へ　解答 → p218へ

★【演習問題5-3】

物質は圧力が高くなると体積が小さくなる。その割合を$-\dfrac{1}{V}\dfrac{\partial V}{\partial P}$のように表現したものを圧縮率と呼ぶ。理想気体の等温操作での圧縮率と断熱操作での圧縮率を求めよ。

ヒント → p213へ　解答 → p218へ

[†22] まず断熱壁を立てて環境と切り離した状態$\boxed{T;V}\xrightarrow{\text{断熱準静}}\boxed{T;V'}$を行い、次に壁を取り払って環境と接触させて$\boxed{T;V'}\xrightarrow{\text{等温準静}}\boxed{T;V}$を行えばよい。

[†23] もっと複雑な系で、等温準静的操作と断熱準静的操作の場合の二つの仕事がちょうどうまく相殺していればそんなことは起こってもよい。