

PdV は何の仕事を表すか？

白井光雲

August 24, 2022

熱力学というものは本当に分からないものだ。恥ずかしいながら、筆者も今さらながら、 $-PdV$ は本当に仕事を表すのかわからなくなる。疑問はシンプルである。図1に、何の変哲もないシリンダー中のピストンが示されている。その中に気体Aが圧力 P_L で詰められている。ピストンの外は圧力 P_R の外気A'とする。多くの場合は圧力 P_R は大気圧である。すると P_L が大気圧の場合、ピストンには右からも左からも同じ圧力が働き正味働く力は0である。そうすると右に動かそうが左に動かそうが、

$$W = - \int PdV = 0 \quad (1)$$

となりそうである。もちろん熱力学の教科書ではこの式により W を計算し、0でない正しい答えを出す。一体この式で言うところの P はピストンの左右 P_L , P_R のどちらの圧力を指すのだろうか？

また、 W の符号についても疑問がある。普通ピストン内の気体Aを圧縮する方を正とする。つまり $\Delta V < 0$ に対して $W > 0$ となる。したがって膨張 $\Delta V > 0$ は外に対して仕事をなすと解釈される。一方、ピストンを外から引っ張るという状況を考えてみる。 $\Delta V > 0$ であるが、この場合は明らかに外部が引っ張るという仕事をしなければならない。すると $W = PdV$ としなければならない。この一貫性のなさはどう説明すればよいだろうか？

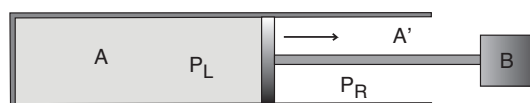


Figure 1: ピストンのする仕事と圧力のつり合い

おそらくこれらの問題に対し、ほとんどの人は直感的に正しい式の使い方をし正しい答えを出すだろう。ただその使い方が正しいことを論理的に説明しようとなると案外難しい。

以下、符号及び方向を明確にするため、Aに入る仕事を $W^{A\leftarrow}$ 、Aから外部にする仕事を $W^{A\rightarrow}$ 、と記すことにする。 $W^{A\rightarrow} = -W^{A\leftarrow}$ である。この取り決めでは $W^{A\leftarrow} = -P\Delta V$ となる。熱 Q に対しても同様である。

1 力の釣り合いは $W = 0$ を意味するか？

図1のシリンダーの左端の壁を取り払い、気体Aを開放する(図2)。 $P_L = P_R$ が成り立つ。正味の力は働かないのでピストンをどちらの方向に動かしても仕事 W は発

生しない。当たり前である。

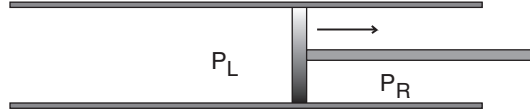


Figure 2: 開放系の場合の仕事

ではこの論理を図 1 の場合に適用したらどうなるだろう。この場合でも静止状態に於ては $P_{L,0} = P_{R,0}$ なので、ピストンに働く正味の力は 0 である。ピストンを左に動かすためには右の圧力を僅かに大きくしなければならない。つまり右の圧力は $P_{R,0} + \delta P$ と増加しておく。この圧力のうち $P_{R,0}$ は $P_{L,0}$ とキャンセルするので差し引き δP だけが仕事に寄与する。つまり体積変化が ΔV のとき仕事は $W^{A\leftarrow} = -\delta P \Delta V$ と結論づけられる。これはもちろん我々が知っている正しい答え $-P \Delta V$ とは違う。もし $W^{A\leftarrow} = -\delta P \Delta V$ であったなら、 $\delta P \rightarrow 0$ の極限で $W^{A\leftarrow} = 0$ という結論になってしまう。何がおかしかったのだろうか？

この場合と図 2 の場合との違いは、気体 A がシリンダーに閉じこめられているかどうかにある。左端が開放系では、A が左に押されてもそれに対する復元力はない。摩擦のないテーブル上の物体を表面上で動かすとき仕事は発生しないことと同じである。シリンダーに閉じこめられている場合は A の動きはシリンダーの左端の壁で固定されている。ピストンについては、それに対して働く P_L と P_R は打ち消し合っているが、シリンダー内の気体 A はピストンだけでなく、左端の壁からも正味 P_L の圧力が働く。圧力というものは四方八方から気体に働くので、気体に働く圧力は正味 P_L である。それゆえ気体 A になされる仕事 $W^{A\leftarrow}$ は $-P \Delta V$ となる。

気体に働く仕事はピストンの位置での力の釣り合いではなく、シリンダーの反対側の拘束壁も含めての空間全体に働く圧力で決まっていたということである。

2 等温過程で仕事はできるか？

次に、等温過程では一定の負荷を持ち上げることはできないというパラドックスを考察しよう。理想気体の場合、等温膨張（温度 T_0 ）では気体 A の内部エネルギーは変化せず（ $\Delta U_A = 0$ ）、吸熱 $Q^{A\leftarrow}$ は全て仕事 $W^{A\rightarrow}$ に変わる。 $W^{A\rightarrow} = Q^{A\leftarrow}$ であることは授業で教わる通りである。気体 A の初めの体積を V_0 とすると、気体の初期圧 $P_{L,0}$ は $P_{L,0} = RT_0/V_0$ であり、それは右の圧力と釣り合っている（ $P_{L,0} = P_{R,0}$ ）。等温過程であるから、終状態の体積を V_1 とすると、終状態の気体 A の圧力は $P_{L,1} = RT_0/V_1$ と減少する。右の圧力 P_R は変わらないままなので、 $P_{L,1}$ は $P_{R,0}$ より小さく釣り合いが取れない。これでは膨張しようとしても膨張できない。何が間違っているのだろうか？

過程を準静的過程として、微小部分に分解してみる。シリンダー内の気体 A を加熱し等温熱膨張させることでピストンを右に動かそう。はじめは $P_{L,0} = P_{R,0}$ でピストンは静止している。そこに微小量の熱 $\delta Q^{A\leftarrow}$ を気体 A に加え、 ΔV だけ膨張させる。等温であるから圧力は $\Delta P = -(RT_0/V_1^2)\Delta V = -P_L(\Delta V/V_1)$ だけ減少する。これは力のバランスが破れたことを意味するので、そうならないためには右側の圧力がその分減少しなければならない。それによって常に $\Delta P_R = \Delta P_L$ を保つように変化できる。したがって、外気 A' の圧力が一定のままであったのでは等温膨張はできない

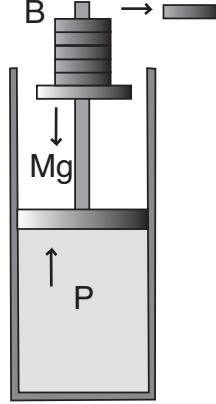


Figure 3: 荷重 B を持ち上げる

のである．等温膨張が可能になるためには， A の膨張に伴い P_L が減少するか，あるいは初めの状態が $P_{L,0} > P_{R,0}$ である必要がある．

A の膨張に伴い P_L が減少する具体的な例として図 3 のようなものが考えられる．外部荷重 B がピストンに載せられている．外部荷重 B は，重量 m が非常に小さい重りの素片を N 個集めたものである． $M = Nm$ ．荷重 B は気体 A に対して圧力 $P_M = Mg/S$ (S : ピストンの断面) を及ぼす．気体 A の初期圧 $P_{A,0}$ は P_M と釣り合っている．加熱して少し膨張すると， δP の圧力減少があるが，その減少分 δP に相当するだけの数 $\delta N = S\delta P/mg$ の重りを横に外す．この過程を V_1 になるまで繰り返す．

$$W^{A\leftarrow} = - \int_{V_0}^{V_1} P dV = -RT_0 \int_{V_0}^{V_1} \frac{dV}{V} = -RT_0 \ln \left(\frac{V_1}{V_0} \right) \quad (2)$$

あるいは $W^{A\rightarrow} = RT_0 \ln(V_1/V_0) > 0$ と正しい答えを導く．

等温過程では，一定の負荷を**有限**（微小ではない）距離だけ移動させることは本当にできないのである．一定荷重を持ち上げようとしたら等圧過程を使わなければならないし，実際のところそれが最も一般的な過程である． $PV = RT$ より， V の増加とともに T が増加しなければならない．そのためには，一層の熱の流入が必要となる．その熱 Q は

$$Q^{A\leftarrow} = C_p \Delta T = C_p P \frac{\Delta V}{R} = \left(\frac{\nu}{2} + 1 \right) P \Delta V \quad (3)$$

となる． ν は気体分子の力学的自由度である．

3 仕事は外にする？内にする？

ピストン内の気体 A を圧縮するするとき，外部から気体 A へ仕事 $W^{A\leftarrow} (= -P\Delta V > 0)$ をなす．反対に膨張するとき外部に仕事をするが，この仕事は負， $W^{A\leftarrow} = -P\Delta V < 0$ である．あるいは $W^{A\rightarrow}$ は正となる．しかし，ピストンを外から引っ張るという状況はどうだろうか？気体の状態変化を見れば $\Delta V > 0$ で，仕事の定義 $W^{A\leftarrow} = -P\Delta V$ に従う限り，外部へ仕事をしていることになる．しかし引っ張るとき，どう見ても我々が仕事をするのであって気体がするわけではない．この矛盾はどう考えればよいだろうか？

図4を見よう。(a) (b)とも等温膨張過程である。気体Aの変化は同じであるが、外部の力の伝達の仕方を変えれば、荷重を上げる、あるいは下げるどちらの変化も可能である。外部への影響は全く反対である。(a)は荷重を上げる場合で、2節の等

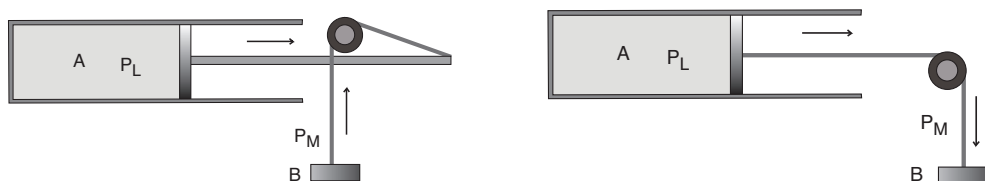


Figure 4: 気体は外に対して仕事をするのか？仕事をされるのか？左 (a) , 右 (b) , 違った外部への仕事の伝え方.

温膨張による外部へ仕事をなす場合である。その解析は2節で行った通りである。(b)は荷重を掛けながらピストンを引く過程で、これが今考える問題である。外部荷重Bはこの過程でエネルギー E_B を下げる。等温膨張ではAの内部エネルギー U_A は変わらない。Aの周囲環境 (A' と同一視して良い) から E_B に相当する熱が奪われる。つまり、

$$\Delta E_B < 0, \quad \Delta U_A = 0, \quad Q^{A' \leftarrow} < 0 \quad (4)$$

全部のエネルギーは減少するので、エネルギー保存に反することになる。この問題を解析する。

前節で行った解析と同じで、(b)の過程を準静的可逆過程で行う。初期状態として荷重なし ($P_M = 0$) で平衡 $P_{L,0} = P_{R,0}$ の状態から出発する。そして徐々に荷重 P_M を増やしてゆく。等温膨張であるから、 P_L はそれに伴い徐々に低くなる。 P_R は変わらないので、その差圧 $\Delta P = P_R - P_L > 0$ は徐々に増加する。この圧力はピストンを左に戻そうとする。この ΔP が増加する P_M と釣り合うことになる。

$$W^{B \leftarrow} = -P_M \cdot S dH = - \int (P_R - P_L) dV > 0 \quad (5)$$

dH は荷重Bの高さ H である。右辺第一項は気体A'の外部になす仕事 $W^{A' \rightarrow}$ である。 dV の意味がAとA'で逆符号になっていることに注意。第二項は、気体Aの仕事 $W^{A \leftarrow}$ で、これはAに入る熱 $Q^{A \leftarrow}$ と相殺される。従って $W^{A' \rightarrow} > 0$ がBのエネルギーの減少 ΔE_B を相殺する。これより全エネルギーは保存される。この場合は、右からの圧力 P_R があることが本質である。つまり右側の気体A'も仕事をする。

読者の中にはこの節では気体A'の仕事を勘定に入れ、2節では入れないことにご都合主義だと避難する人もいるかも知れない。本来は、どちらの場合でも気体A'の仕事も含めて全エネルギーを計算すべきである。ただ2節ではA'は大気で、荷重Bの圧力 P_W に比べて小さいので無視しただけである。

以上、熱力学の基本中の基本式の説明がこんなに回りくどいやり方をしなければならぬことにもやもやするものを感じる。もし読者で、もっとスマートに示すことができる人がおれば是非教えていただきたい。