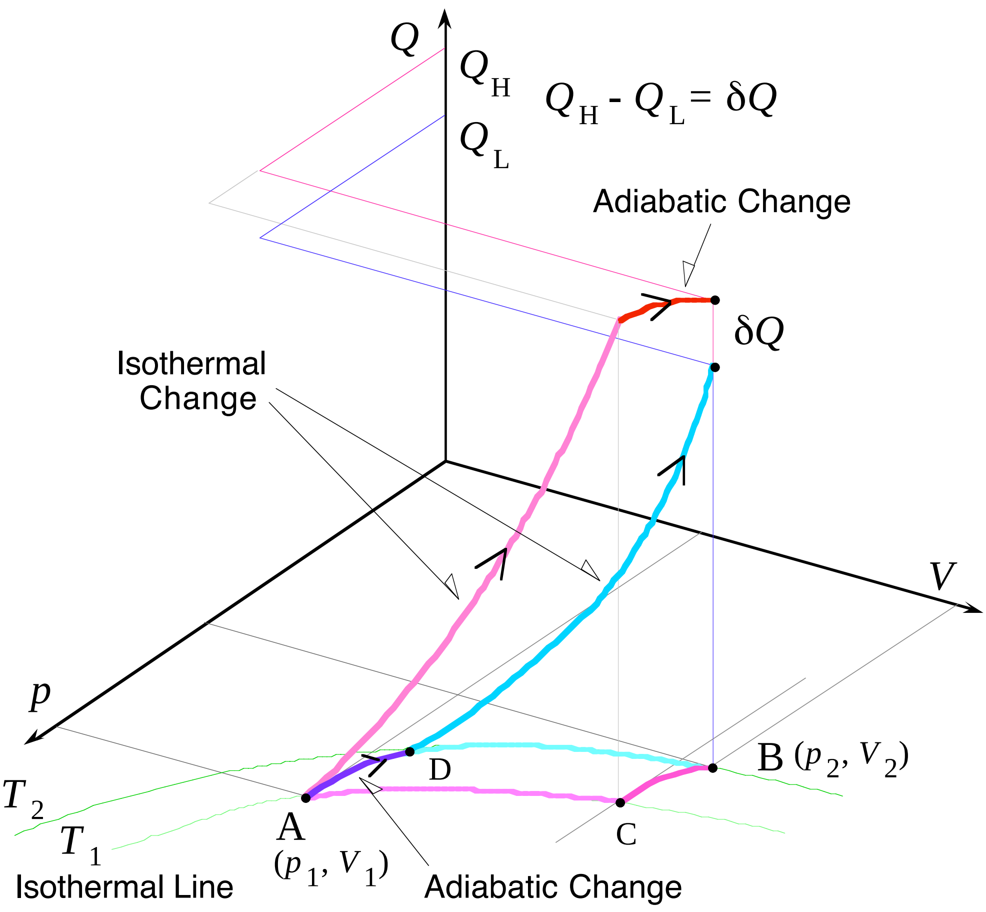
熱や仕事は一般には状態量ではない

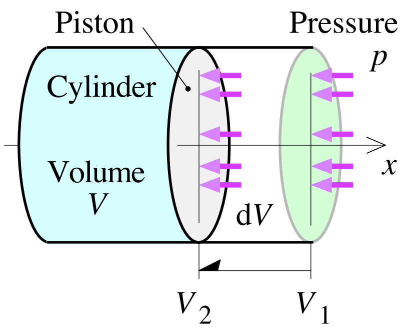
熱は一般には経路に依存する

状態 A (p_1, V_1, T_1) から状態 B (p_2, V_2, T_2) へと移行する変化過程を考える．いま，$T_1 > T_2$ とする．A から B に向かう経路として A→C→B と A→D→B の二種類を設定する．この経緯を下図に示す．前者はまず A→C で等温熱吸収膨張，次いで C→B で断熱膨張・温度降下という過程，後者は先に A→D で断熱膨張・温度降下，その後 D→B で等温熱吸収膨張という過程である．熱吸収量 Q は高温 T_1 での熱吸収量 Q_H と低温 T_2 での熱吸収量 Q_L とは同じでない．つまり状態 (p, V, T) について，熱量 Q は一価関数ではない．

理想気体の場合，等温変化で移動する熱量は次式で表される．経験する等温変化時温度 T の関数になっていることがわかる．$Q = n\mathcal{R}T\ln\dfrac{V_B}{V_A} = n\mathcal{R}T\ln\dfrac{p_A}{p_B}$



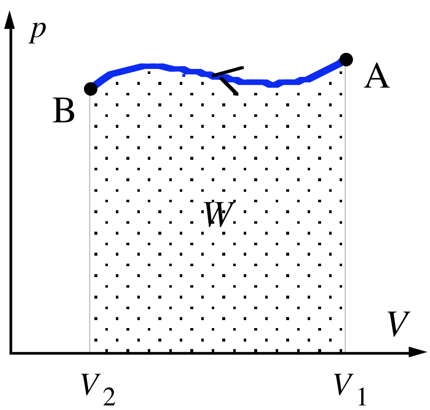
仕事は一般には経路に依存する



ピストン-シリンダ構造を左図のように考える．初期状態を A (p_1, V_1, T_1)，そこからピストンを押し込んだ状態を B (p_2, V_2, T_2) とする．このとき外界の圧力がシリンダ内の流体になした仕事 W は，

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p\mathrm{d}V = \int_{V_2}^{V_1} p\mathrm{d}V$$

である．上式の第三項は第二項の積分範囲を逆転させて，容積の小さい方から大きい方に向かって積分するように換えたものであり，それに伴い負記号，マイナスが無くなる．



この仕事量 W を p-V 面上に図示すると左図のようであり，上式の積分値はハッチング部分にあたる．状態 A (p_1, V_1, T_1) と状態 B (p_2, V_2, T_2) の二点が確定しているからということで上式を積分しようとしても，その経路は無数にあって，A-B 間の p-V 関係が与えられなければ積分できず，仕事量は決まらない．つまり仕事は系の状態量ではない．