Chapter 1: 熱力学的な系

1.1 熱力学の対象

定義 1.1 (系)**.** 一様な物理的性質をもつ自然の一部を切り出してきて、観察の対象としたものを系という。

熱力学の対象となる系はアボガドロ数ほどの分子を含む (たとえ一辺数 cm の小さな箱に入った系でも) ミクロな立場から見ると巨大な系である [*1]。 十分大きくとるのであれば、どこからどこまでを系だ、と考えるかは観測者の勝手である。　また系を任意に分割して考えても良い。分割してできる系を、元の系の**部分系**という。また境界の効果が十分小さい時に一様な物理的性質をもつ部分系を集めて一つの系だと考えても良い。これを**合成系**という。

力学的な立場からすると、系の記述は、系に含まれるすべての分子の位置と速度を時間 t の関数であたえればよい (系にいる分子数を N 個とする)。

$$\begin{aligned}\{\mathbf{x}(t)\} &= (\mathbf{x}^{(1)}(t), \mathbf{x}^{(2)}(t), \cdots, \mathbf{x}^{(N)}(t)),\\ \{\mathbf{v}(t)\} &= (\mathbf{v}^{(1)}(t), \mathbf{v}^{(2)}(t), \cdots, \mathbf{v}^{(N)}(t))\end{aligned} \tag{1.1}$$

時刻 $t = t_{ini}$ で初期条件 $\{\mathbf{x}(t_{ini})\}, \{\mathbf{v}(t_{ini})\}$ を与えることにより、運動方程式が解けるとしよう。すこし違った初期条件 $\{\mathbf{x}'(t_{ini})\}, \{\mathbf{v}'(t_{ini})\}$ は、また別の解をあたえるはずである。２つの解は一般に全く異なる振る舞いを示す。　さらに違う初期条件 $\{\mathbf{x}''(t_{ini})\}, \{\mathbf{v}''(t_{ini})\}$ は, 前の２つとはまた異なる振る舞いを示す。これは困ったことである。というのもわれわれはアボガドロ数個もの分子の位置や運動量を指定してから実験を開始するわけではないからである。　どの解を信じたら良いのだろう?

そこで我々は個別の初期条件からの時間発展はもう考えないことにする。我々は経験的に、温度や気圧などの実験条件を固定して外部と遮断すれば、異なる初期条件から出発しても、同一の定常的な状態に至ることを知っている。このためには系が多くの粒子からなり、それらが適当に相互作用しあっていることが必要である。力学からもわかるように１つや２つの粒子だけが運動している場合は、いつまでたっても初期条件の情報を「忘れない」。

[*1] マクロとミクロの中間領域としてメソと呼ばれる領域もあるがこの授業では考察の対象としない。

定義 1.2 (平衡状態)**.** 多自由度の系が, 外部から遮断されて十分時間が経ったのちに至る状態のことを**平衡状態** *(equilibrium)* という。平衡状態にいたると系は自発的に変化することはなく、変化させるには熱のやりとりなど外部からの働きかけが必要である。平衡状態では系は均一であり[*2]、流れや、渦などは存在しておらず、マクロなスケールでは何の時間変化もしてない。

熱力学ではこの平衡状態での物理量を調べることにする。これらならば初期条件によらない、普遍的な結果が期待できるからである。しかしいつでもひとつの平衡状態での振る舞いをしらべても面白くない。そこで系にある外力をくわえ、ある平衡状態から別の平衡状態へ変化させる時の物理量の変化を (主に) 考えることにしよう。

$t = t_f$ では系は平衡状態に達しているとしよう。しかし $\{\mathbf{x}(t)\}$,$\{\mathbf{v}(t)\}$ は $t > t_f$ でも時間変化する。しかしそれらが時間変化しても我々が測定する観測量は時間しなくなっているだけである。さらに言えば 1 番目の粒子と 2 番目の粒子の座標と速度を入れ替えると元とは違う $\{\mathbf{x}'(t)\}$ と $\{\mathbf{v}'(t)\}$ となるはずだがすべての物理量に変化はないはずで、おなじ平衡状態に対応するはずである。それらを考慮すると、$\{\mathbf{x}(t)\}$,$\{\mathbf{v}(t)\}$ をつかって系の記述をするのは、あまり有効ではないことがわかる。

そこで熱力学では $\{\mathbf{x}(t)\}, \{\mathbf{v}(t)\}$ を基本的な変数として取り扱うことはしない。そのかわりにもっとマクロな変数により、一様な空間、時間でのマクロな観測量の平均値を記述することを目標とする。$\{\mathbf{x}\}, \{\mathbf{v}\}$ で全てを書くのがもっとも基本的な表現かというと、その内部をみれば原子核や電子が存在しているのでそうではない。電子もさらに quark から構成されている。しかし、たとえば電子の座標を基本的な座標として採用する量子力学はそのスケールでの物理を非常によく記述している。

同様にマクロなスケールの物理を記述するのに $\{\mathbf{x}\}, \{\mathbf{v}\}$ を持ち出す必要はない[*3]。マクロなスケールの物理量は、ずっと少数の変数による記述で十分である[*4]、ということが熱力学の主張していることである。

どうしてこのようなことが可能なのだろうか？　例をとって考えてみる。シリンダーの中に N 個の粒子が密閉されており、シリンダーは断熱材でおおわれており、外部とは熱のやりとりをしない、とする。このシリンダーについたピストンを通じて気体に力を加えることを考える。ピストンの初期位置を X_i, 最終位置を X_f として、この間を **非常に「ゆっくり」** 動かす。 この「ゆっくり」を理想化してつぎのように考える。時刻 t でのピスト

[*2] つまりどの一部分を切り取ってみても他の部分と見分けがつかない、とうこと。

[*3] 不可能ではない。来学期ならう統計力学はこれを目指している分野である。

[*4] すべての量が状態変数で記述できるわけではない。マクロな物理にミクロなスケールの揺らぎが反映されてくることもある。それは統計力学で学習する。

ンの位置を $X(t)$ とし、ピストンは時刻 $t_i = -T/\epsilon$ で $X = X_i$ にあり、無限に時間をかけてゆっくりと動き $t_f = T/\epsilon$ で $X = X_f$ にいたる、とする。最後に $\epsilon \to 0$ の極限をとる。

この問題を通常の力学の立場でまず考える。$t = -\infty$ から $t = t_i$ までは系の内部エネルギーは分子の情報だけで決まる

$$U_i = \mathcal{H}(\{\mathbf{x}(t_i)\}, \{\mathbf{v}(t_i)\})$$

ここで $\mathcal{H}$ は力学的なハミルトニアンから熱力学に寄与しない部分を引き去ったものである。これに関してはあとでコメントする。このとき分子の運動は通常のハミルトン力学で決まっている。よって $t = -\infty$ から $t = t_i$ まで、エネルギーは一定になっており、ひとつの平衡状態に対応する。

もともとのハミルトニアンから j 番目の粒子に加わる保存力を $-\frac{\partial U(\{\mathbf{x}\})}{\partial \mathbf{x}_j}$ とする。$t_i < t < t_f$ の場合はさらにピストンの位置、粒子の座標、および運動量に依存する力 $\mathbf{F}(X, \{\mathbf{x}(t)\}, \{\mathbf{v}(t)\}, t)$ が加わるはずである。

$$m\ddot{\mathbf{x}}_j(t) = -\frac{\partial U(\{\mathbf{x}\})}{\partial \mathbf{x}_j} + \mathbf{F}(X, \{\mathbf{x}(t)\}, \{\mathbf{v}(t)\}, t) \qquad (j = 1, \cdots, N)$$

ただし $\mathbf{F}$ は $t = \pm\infty$ でゼロになるとする。$\mathbf{F}$ のためエネルギーは保存しなくなり時間変化する。

最終状態でのエネルギーを得るに, 力学ではまず運動方程式を $\{\mathbf{x}(t_i)\}, \{\mathbf{v}(t_i)\}$ の初期条件下で任意の t について解く。　その答えで $t = t_f$ として $\{\mathbf{x}(t_f)\}, \{\mathbf{v}(t_f)\}$ を求めれば最終的な内部エネルギー

$$U_f = \mathcal{H}(\{\mathbf{x}(t_f)\}, \{\mathbf{v}(t_f)\})$$

が決まる 。$t_f < t < \infty$ では、再び分子の運動は通常のハミルトン力学で決まっていて、エネルギーは一定になっており、初期状態とは異なる平衡状態に対応する。$t_i < t < t_f$ では適切なハミルトニアンが存在しないため内部エネルギーを論ずることはできない。

これを熱力学の立場で考える。ピストンの位置が X であるときのシリンダーの体積を $V(X)$ で表わし $V_i = V(X_i)$, $V_i = V(X_i)$ とすると、熱力学の第 1 法則は（いま断熱なので) 次を要請する。

$$U_i - U_f = \int_{V_i}^{V_f} PdV = \int_{X_i}^{X_f} P(X)\frac{dV}{dX}dX \tag{1.2}$$

右辺は状態変数 P, V だけで決まっており、これはマクロに測定可能な量である。熱力学では力学の様に分子の情報から U_i, U_f を個別に評価することはしないで、その 2 つの平衡状態における差を右辺のマクロな量で評価する。

これは驚くべきことである。本来 $6N$ 個の自由度で記述されるべきものが、平衡状態での差ならば X という 1 自由度だけで議論できる, ことを意味している。

もちろん P 自体が、気体分子運動論を思い出せば、$\{\mathbf{x}\}, \{\mathbf{v}\}$ から評価できる。だから (1.2) の右辺も $6N$ 個の自由度で記述される、と思っても構わない。

そのずっと少数である、　**マクロな変数**（または**状態変数**) として、高校以来、たとえば圧力 (P), 体積 (V)　を用いてきた。つまり $P - V$ グラフ上の一点を指定することによって一つの**平衡状態**が決定されると考える。

状態変数の他の選び方に関してはあとでコメントする。

定義 1.3 (状態量)**.** 状態変数の適切な組（たとえば $P - V$ グラフ上の一点*)* を指定することによって一つに値の定まる物理量のことを**状態量**という

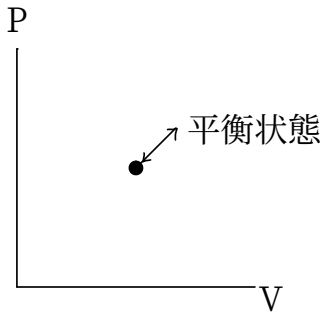


図 1　P-V グラフ

状態量の例としては、内部エネルギーやエントロピーであり、状態量でない例は仕事や熱である。

1.2 状態量について

上で定義した状態量のなかでも性質のよい量として示量性の量と呼ばれるものと示強性の量と呼ばれるものがある。今後も（統計力学も含めて）何度も現れる概念である。

1.2.1 示量性と示強性

定義 1.4 (相加性)**.** 系を部分系（といっても十分大きい系)$\alpha = 1, 2, \cdots$ に分解したとき、それぞれの部分系での値 $X_j^{(a)}$ の和が全系の値 X_j となるとき X_j を**相加性** *(additive)* の量と呼ぶ。

$$X_j = \sum_{a=1,2,\cdots} X_j^{(a)}$$

たとえば境界面の効果が大きい場合などはこの性質を満たさないものもある。

マクロな物理量 $\mathcal{O}$ がこの相加性の量の関数となっているとする：$\mathcal{O}(X_1, X_2, \cdots)$。

定義 1.5 (示量性)**.** λ を任意の正の実数として $X_1, X_2, \cdots$ を λ 倍した時に λ 倍される量を**示量性** *(extensive)* の量という。

$$E(\lambda X_1, \lambda X_2, \cdots) = \lambda E(X_1, X_2, \cdots) \tag{1.3}$$

もちろん X_j 自身を $\mathcal{O}$ ととっても良い。

体積 V, 粒子数 N, エントロピー S、内部エネルギー U などがこの例である。

定義 1.6 (示強性)**.** **示強性** *(intensive)* の量は $X_1, X_2, \cdots$ を λ 倍した時に変化しない量

とする[*5]

$$I(\lambda X_1, \lambda X_2, \cdots) = I(X_1, X_2, \cdots) \tag{1.4}$$

温度 T, 圧力 P などがこの例である。

示強性の量を考え簡単のため二変数の関数 $I(\lambda X_1, \lambda X_2)$ とする。この場合の (1.4) の両辺を λ で偏微分してから $\lambda = 1$ とすると左辺は

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} I(\lambda X_1, \lambda X_2)\bigg|_{\lambda=1} = X_1 \frac{\partial}{\partial X_1} I(X_1, X_2) + X_2 \frac{\partial}{\partial X_2} I(X_1, X_2) \tag{1.5}$$

で右辺はゼロである。 変数変換 $X_i = \mathrm{e}^{x_i}$ として x_i の関数としての I を J と書けば

$$\frac{\partial}{\partial x_1} J(x_1, x_2) + \frac{\partial}{\partial x_2} J(x_1, x_2) = 0 \tag{1.6}$$

で、これは J が $x_1 - x_2$ の関数、または I が X_1/X_2 の関数であることを示す（もちろん X_1/X_2 の関数としてもよい)。

$$I = \mathcal{I}(\frac{X_2}{X_1}) \tag{1.7}$$

I が $X_1, \cdots, X_N$ に依存するなら

$$I = \mathcal{I}(\frac{X_2}{X_1}, \frac{X_3}{X_1}, \cdots, \frac{X_N}{X_1}) \tag{1.8}$$

がすぐわかる。

マクロな物理量は一般には相加的な量　X_i だけでなく示強性の量 I_i の関数でもある。

$$\mathcal{O} = \mathcal{O}(X_1, X_2, \cdots ; I_1, I_2, \cdots) \tag{1.9}$$

上の定義では 示量性の量, 示強性の量はそれぞれ

$$E(\lambda X_1, \lambda X_2, \cdots ; I_1, I_2, \cdots) = \lambda E(X_1, X_2, \cdots ; I_1, I_2 \cdots) \tag{1.10}$$

$$I(\lambda X_1, \lambda X_2, \cdots ; I_1, I_2, \cdots) = I(X_1, X_2, \cdots ; I_1, I_2 \cdots) \tag{1.11}$$

を満たす。 示量性の量に X_i たちは単独に登場できるが, 示強性の量では (1.8) を拡張すればすぐにそれらは必ず比の形で現れることがわかる。たとえば

$$I = I(\frac{X_2}{X_1}, \frac{X_3}{X_1}, \cdots ; I_1, I_2, \cdots) \tag{1.12}$$

[*5] 「熱力学の基礎」　(清水著　東大出版会) にはこの定義ではまずいことも書いてあるが、そこの議論だともう少し抽象的な定義になってしまうのでここではこの定義で満足することにする

例:
示量性

$$U = U(T, V, N) \qquad S = S(U, V, N) \tag{1.13}$$

示強性

$$P = P(T, \frac{N}{V}) \qquad \mu = \mu(T, P, \frac{N}{V}) \tag{1.14}$$

μ は今学期の終わりの方で議論する化学ポテンシャルである。

1.2.2 平衡状態と状態変数についてコメント

1.1 の終わりで「$P - V$ グラフ上の一点を指定することによって一つの平衡状態が決定される」と書いたが、もちろん他の選び方をしてもよい。一般的には、2 つでなくて、一つの示強性の量といくつかの示量性の量によって平衡状態は指定される。　例えば

- (T;V,N)
- (T;S,N)
- (P;U,N)
- (P;V,N)

などである。　ここで (示強性 ; 示量性) と示強性と示量性の量の間をカンマで区切った[*6]。「どの変数を独立変数に選ぶか」は、「どの量を実験で操作できるか」、に依存する。

実験で P, V を自由に操作できるなら状態変数を $(V; P)$ とするのが自然である。　このとき、ある状態量 X を考える。つまり $X = X(V, P)$ と考えている、ということである。この場合は V の全微分 dV は次になる。

$$dX = AdV + BdP, \qquad A = \left(\frac{\partial X}{\partial V}\right)_P, B = \left(\frac{\partial X}{\partial P}\right)_V$$

もちろん積分可能条件 $\frac{\partial A}{\partial P} = \frac{\partial B}{\partial V}$ は満たされている。
おなじ状態量 X に対して状態変数を $(V; T)$ とすれば、今度は

$$dX = A'dV + B'dT,$$

である。(A, B) と (A', B') の関係は全微分の復習のところですでに議論したので、わからないひとはそちらを参照せよ。

[*6] 田崎本にならった