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

1.3 状態方程式

状態変数はすべてが独立なわけではない。経験上、それらの間に関係式 $f(P,V,N,T,\cdots) = 0$ が成立することが知られている。これを**状態方程式**という。そのため、状態変数の中でも一つの示強性の量と、いくつかの示量性の量だけで平衡状態が指定できる、と考えているわけである。

熱力学の枠内で状態方程式を導出することはできない。そこで、あとでも学ぶが、熱力学の第 0-3 法則、および状態方程式は公理として認めてさまざまな物理量のマクロな関係を議論することになる。

経験上知られている状態方程式の代表例を 2 つあげておく。

• 1. 理想気体の状態方程式

気体分子同士の相互作用が無視できるほど小さい時に有効な状態方程式である（図 2 参照)。

$$PV = nRT = Nk_BT$$

高校では真ん中の表式をよく用いる n はモル数であり、R を気体定数という。　これからは右側の表式を使うことになる。N は気体分子数で、k_B を**ボルツマン定数**という。N_A をアボガドロ数として　$R = N_Ak_B$ という関係にある。T は経験温度のひとつ、ケルビン温度 $[K]$ である。日常よく使われる摂氏温度 t とケルビン温度は $T = 273 + t$ の関係にあることはよく知られている。

• 2. van der Waals の状態方程式

これは気体分子同士の相互作用が存在する時にも実験を割合よく記述できる方程式として知られている。a, b を定数として, つぎのように書ける（図 2 参照)。

$$\Big(P + a(\frac{N}{V})^2\Big)(V - Nb) = Nk_BT \tag{1.15}$$

$\frac{N}{V}$ は気体の分子密度なので $P + a(\frac{N}{V})^2$ は相互作用により圧力が上がってしまう効果をあらわし $V - Nb$ は気体分子同士がめりこむことがないので有効な体積が減る効果を表している、と直感的には解釈できる。

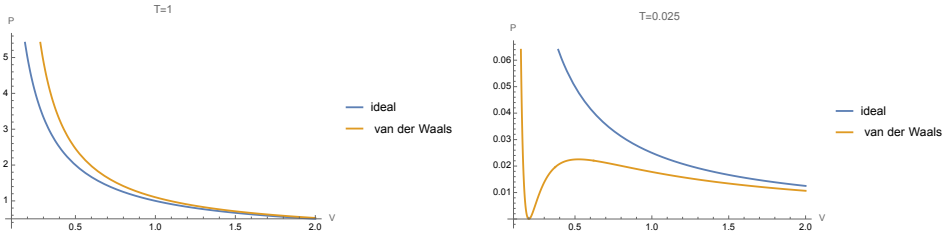


図 2　状態方程式から得られる PV 曲線。青が理想気体でオレンジが van der Waals 気体である。$T = 1$（左）$T = 0.025$　（右）。　正確には $T = 0.025$ のときの van der Waals 気体の PV 曲線は少し補正が必要になる。これについてはのちに説明する。

1.4 熱力学第０法則

いままでは一つの系を熱的に遮断して放置した場合の平衡状態をとりあげたが、平衡に行き着くには別のやりかたもある。

定義 1.7 (2 つの系の熱平衡)**.** ２つの系 A,B をお互いに熱や仕事のやりとりをゆるして（ただし外部とは遮断して）接触させて十分時間がたてば、やはり２つの系は同じ状態になる。　これを A, B が**熱平衡**にたっした、という。このとき A, B は同じ (P^*, T^*) をもつことになる。系 A, B の初めの温度を $T_A < T_B$ とすれば $T_A < T^* < T_B$ である。

上を熱力学の第０法則とよぶこともあるが、ここではより広く用いられているつぎの推移則をそう呼ぶことにする。

熱力学第０法則

２つの系 A,B が熱平衡にあり、さらに系 A,C が熱平衡ならば B と C も熱平衡である。

1.5 可能な操作

上に述べた様に平衡状態を別の平衡状態になんらかの方法で変化させたときの状態量の変化が我々の興味の対象である。この変化はいろいろなやり方がある。力学の場合は、可能なやりかた（手はなすと自然にものが下に落ちる）と不可能なやりかた（手はなすと自然にものが上にあがる）は日常経験により判断できるが熱力学の場合はなかなかむずかしい。そこでこのセクションではこの授業で使用する可能な操作について説明する。

● 1. **熱源**に接触させて系を温める、または冷やす。
ここで「熱源」とは考えている系よりさらに巨大で、いつでも平衡状態にあり変化しないもののことをいう。

● 2. 熱を通さない**断熱壁**というものが存在し、それで系の容器を包んだり、取り去ったりすることができる。
絶対に熱を通さない、というのはひとつの理想化である。実際には初期状態から平衡状態に達する時間内では熱の出入りが無視できるくらい小さい、という意味である。容器を包んだり、取り去ったりすることを無限にゆっくり行うのでこの操作には仕事は必要ない、と考える。

● 3. 系の容器に仕切りをいれて２つに分ける、または仕切りをとりはずす。
この操作も無限にゆっくり行うので仕事は必要ない、と考える。

● 4. 系の容器についているピストンを操作することにより系の体積を変化させる。
変化の速度はいろいろありうる。これに関してはあとでコメントする。

● 5. 容器の内部をモータでかき混ぜる。

以上の操作は説明なしに、可能であるとする。1 を**熱的操作**といい、それ以外を**力学的操作**と呼ぶ。その他の操作は必要な時に説明を加える。

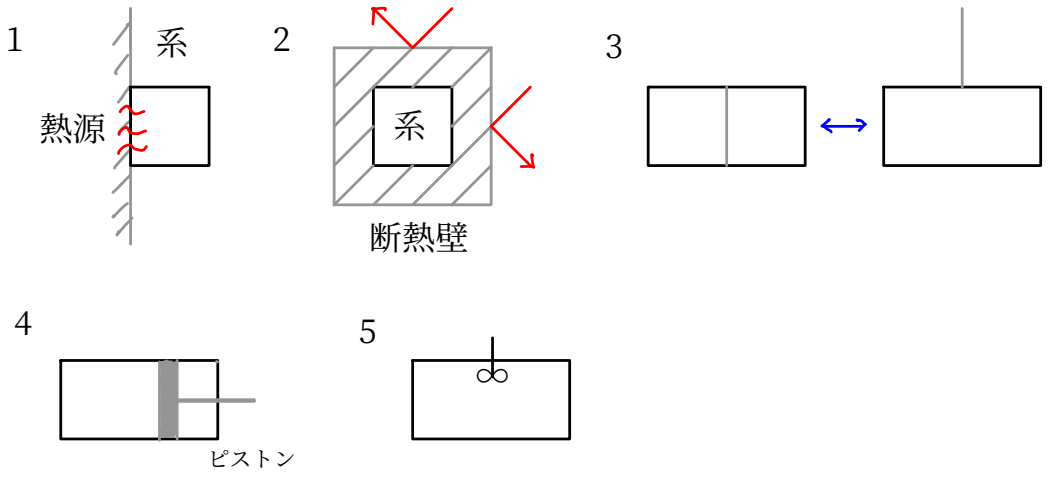


図 3　この授業で仮定する５つの可能な操作

1.6 熱力学的な過程

マクロな系をある平衡状態を別の平衡状態へ変化させることを 熱力学的な過程 (process) という。以下では任意の過程はいくつかの部分に分解すること逆にいくつかの過程を合成することがいつでも可能であることを仮定する。

全ての過程を 2 つにわけるようなふるいが熱力学には 2 種類ある。

1.6.1 準静過程

準静過程とは、高校以来、「ゆっくりと変化させる」という言葉で直感的に表されていた過程である。そのように定義している本もあるが、ここでは少し違った定義を採用する。

理想的には無限に時間をかけてある平衡状態から別の平衡状態へ変化させる、ことだが途中の状態に条件が課される。

定義 1.8 (準静過程)**.** ある平衡状態から別の平衡状態への変化で、その変化の間もつねに平衡状態にあるような過程を準静過程という。

すなわち P-V グラフの上の連続曲線でかける過程は（曲線上のすべての点で平衡状態なので）準静過程である。P-V グラフの上の一点からグラフ面を飛び出して他の点にジャンプするような過程は準静過程ではない。常にグラフ面にあるか、そうでないか、のいずれかなので、すべての過程を 2 つに分類することになる（図 4)。

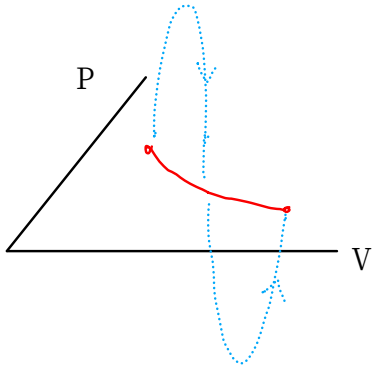


図 4　P-V グラフ上の赤いカーブは準静過程。P-V グラフからはみだしている水色の点線は準静ではない過程。

もちろん「いつでも平衡状態にある」なら何の変化もないので、ひとつの平衡状態から

別の平衡状態へ変化することは本当はできないはずである。なのでこれも、平衡状態からずれている時間は無視しうるくらい小さいという過程の理想化である。

準静過程に関しては、次の章で仕事を定義してから再度コメントを加える。

1.6.2 可逆過程と不可逆過程

定義 1.9 (可逆過程)**.** ある系の状態が平衡状態 A から平衡状態 A' に変化する過程のさい、外界の状態は平衡状態 B から平衡状態 B' に変化する、とする。　これにたいして系の状態が A' から A に変化し，　同時に外界の状態が B' からに変化する過程が存在するとき、$(A, B) \to (A', B')$ および $(A', B') \to (A, B)$ を可逆過程という。

可逆過程の定義も本によって多少異なるので注意が必要である。可逆でない過程は不可逆過程と定義させるので、すべての全ての過程は必ず可逆または不可逆過程のいずれかに分類される。

不可逆過程の例 1
定義 1.2 での外界と遮断された系での非平衡状態から平衡状態への変化を考える。これが可逆であるとすると、外部からなんの働きかけをしなくても自発的に平衡状態から非平衡状態へ変化する、という逆過程が可能になってしまう。これは平衡状態の定義に矛盾する。よってそのような変化はない。

不可逆過程の例 2. 理想気体の自由膨張
シリンダーを仕切りで半分に分け、そのうちの左半分に図のように理想気体を密閉して右半分は真空にしておく。　気体は外界と等温にしておく。　そこで外界と断熱して、ゆっくりと仕切りを取り外すと気体は自由に膨張し、やがてシリンダー全体に一様な密度で分布し平衡状態にいたる。　この過程でシリンダーの外側には何の変化もない。　シリンダーの系を元に戻すには、たとえばシリンダーの右端に初めからピストンを用意して、ゆっくりと外界と等温にたもって押し返せばよい。これを行うのは有限の仕事が必要なのでシリンダーの外の世界はそれを行うために初めと違う状態にかわってしまう。よってこれは可逆過程ではない。(Chapter 3 でもうすこし formal な証明を再度与える。)

しかし気体の分子が一個しかなかったらどうだろう？　仕切りを外してしばらく時間が経ってから、また仕切

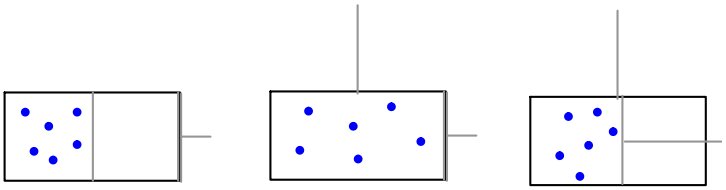


図 5　一番左の状態から出発して右に行ったら、また左に戻るサイクル

りをして分子が仕切りの左にいたら、もとの状態にもどっているし、右にいたら無限時間かけて反転してあげれば外部から仕事をしないでももとの状態にもどる。よって分子が一個しかなかったらこれは可逆過程である。すなわち可逆、不可逆はマクロな数の粒子があつまってはじめて需要になる概念である。

以下では次を仮定する。

仮定 1.1. 以下の過程は非可逆である。
(a) 温度差のある物体を接触させる。
(b) すばやくピストンを動かす。
(c) まさつや散逸のある状況下で物をうごかす。

可逆、不可逆の概念は熱力学で最も重要であり、今後いろいろな例でくりかえし登場することになる。

1.6.3 準静過程と可逆過程

準静過程とそうでない過程、および可逆過程と不可逆過程はすべての過程を 2 つに分類する。それでは準静過程と可逆過程の関係はどうなっているのだろう？教科書によっては準静過程=可逆過程としてしまっているものもある。それはそれぞれの定義の仕方に依存する。ここでの定義では 2 つは別の概念である。とはいえ、たとえばシリンダーに入った気体をピストンで準静的に膨張させる過程を準静的に行えば可逆過程だが、ピストンを急速に動かせばこれは不可逆になってしまうので、 2 つを分離し切るのはなかなか難しい。結論から言えば

$$\text{可逆過程} \subset \text{準静過程}$$

である。　準静的におこなっても不可逆になってしまう過程は存在する。可逆な過程は必ず 準静的である。

1.6.4 代表的な熱力学的過程

以下では講義に現れる代表的な過程について紹介しておく。

• A. 断熱過程: 断熱材で系をおおって行う過程のことを断熱過程という。平衡状態を $(T; X)$ で指定する。(X は示量性の状態変数)

仮定 1.2. 断熱過程で外から系に正の仕事をして別の平衡状態 $(T'; X')$ になったとすると、かならず $T' > T$ となる過程がある。*($X = X'$ も可)*

• B. 等温過程: $(T; X) \to (T; X')\,(X \neq X')$。 これは本によって定義が異なる。系だけに注目して、系の中の温度を T に保ったまま変化させる過程、と言う意味で使う本もあるし、温度 T の熱源に接触させ系の温度を保ったまま変化させる過程という意味で使う本もある。この授業では後者の定義を用いる。

• C. 等圧過程: $(P; X) \to (P; X')\,(X \neq X')$。

• D. 等積過程: $(Y; V) \to (Y'; V)\,(Y \neq Y')$。 Y は示強性の量である。

定義 1.10. サイクルある平衡状態から、さまざまな状態をへて、また同じ状態に帰ってくる過程のことを**サイクル**という。

熱力学は熱機関を効率よく設計、運用する必要から生まれた学問であり、 サイクルの研究はその中でも重要な位置を占める。サイクルをなす熱力学的な系を**熱機関**という。