INDEX

CONTENTS PAGE

2 平衡状態の記述

2-1 熱力学的な系の示量変数

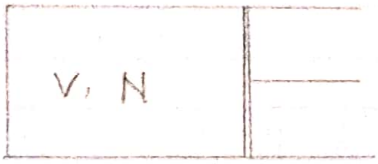

図2.1

図2.1は一成分の流体が密閉された容器。

この系をマクロな視点から特徴づけるのは

容器の体積Vと物質量Nである。

系を用意する際に
制御,測定できる量

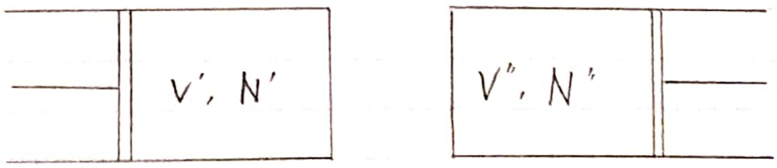

図2.2

2つの系を接触させて壁を取り除くと,

⇒ $V = V' + V''$, $N = N' + N''$

相加的 (additive)

λを正の実数とし,もとの系とそっくりだが,全体を

λ倍した系を考える。

⇒ 体積はλV , 物質量はλN

系全体の大きさをλ倍したとき,同じようにλ倍

される量は示量的(extensive)であるという。

相加的で示量的な変数 V, N を、この熱力学系の示量変数 (extensive variables) という。

これらを一まとめにした (V, N) を示量変数の組という。

(注1) 示量変数の組はベクトル的に扱えて

$$\lambda(V, N) = (\lambda V, \lambda N)$$

となる。

(注2) 図2.2を便宜的に1つの系とみなすこともあり、この場合の示量変数の組は

$$\{(V', N'), (V'', N'')\}$$

とする。

(注3) V, N はどちらも示量変数だが本質的な違いがある。
N は容器を密閉した後では変えられない。
V は図2.1のような可動なピストンなどを用いれば密閉した後でも純粋に力学的操作によって制御できる。

この操作は今後の議論で重要!

(注4) 示量変数の組の構造は何通りも存在するので
示量変数の組全体を X と書く。
$X = (V, N)$ とし，図2.2のような場合は
$X = \{(V', N'), (V'', N'')\}$ とする。
⇒ いずれの場合も（もっと複雑な示量変数の組についても）系の示量変数の組は X で表せる。

今後の議論では $X = (V, N)$ のように考えてよいが，実際には一般の X について同じ議論が成り立つ。

2-2 熱力学の視点

［仮定］熱力学的な系の外にはマクロな「力学的な世界」が存在するとする。

(注) ここでの「力学的な世界」とは各々の仕事に伴う仕事の大きさが分かる枠組みでありさえすればよい。
運動方程式の具体系などは知らなくてよい。

今後はこのような「力学的な世界」を単に「外界」と呼ぶ。

熱力学的な系は「外界」と接しているがその枠組みは力学だけでは記述できない。

しかし接点はある。⇒ 力学的に制御できる示量変数

［仮定］示量変数を制御することで我々は「外界」から熱力学的な系に干渉できる。
より正確に言うと、
外界からの操作によって示量変数に何らかの変化を起こす際に必要な力学的な仕事(の大きさ)を測定できる。

この性質を議論の柱とする。
我々が知りたい熱力学的な系に関する情報は示量変数への力学的な操作を通して得られる情報のみである。

2-3 操作について

外界にとって熱力学的な系は「力学的な対象として操作できる把っ手のついたブラックボックス」である。

⇒ 力学的な操作の間に熱力学的な系が外界に行う仕事は(少なくとも原理的には)純粋な力学的な測定から決定できる。

[仮定] 実行可能な力学的な操作について対応する仕事が必ず定まっているとする。
(言い換えると、何かしらの力学的な操作を施した時、その仕事を必ず測定してくれる装置があるとする。)

力学的な操作以外のものとして「壁」に関する操作を考える。

図2.3

図2.3のように示量変数の組 (V, N) の系に薄い壁をそっと挿入し、V' と V'' に分けるとする。

新しい示量変数の組は $\{(V', N'), (V'', N'')\}$ である。

理想的に壁の挿入には仕事はいっさい必要ないとする。

同様に、壁を取り除く操作にも仕事は必要ないとする。

これ以外にも系を断熱壁で囲む操作とそれらを取り除く操作も登場するが、これらの操作にも仕事は必要ないとする。

Scanned by CamScanner

2-4 等温環境での平衡状態

$\boxed{\text{要請2.1}}$ (等温環境での平衡状態)

ある環境に熱力学的な系を置き、示量変数の組を固定したまま、十分に長い時間が経過すると、系は平衡状態に達する。
平衡状態では系の性質は時間がたっても変化しない。
また、同じ環境に置いた系の平衡状態は示量変数の組の値だけで完全に決定される。

逆に言えば $\boxed{\text{要請2.1}}$ を満たすように示量変数の組を決める。

⇒ こうすることで有限個の示量変数を考えれば系の平衡状態の性質が一意に決まる。

ある環境の中にある系の熱力学的な平衡状態にのみ興味があるならばその環境の具体的な「素性」は知る必要がなく、「温度」のみを知ればよいことを我々は経験的に知っている。

(環境が外気か海水かなど)

⇒ 言い換えると「素性」が異なっていても「温度」が等しければその中に置かれた熱力学的な系の平衡状態は等しい。

$\boxed{\text{要請2.2}}$（環境と温度）

各々の環境を特徴づける**温度**(temperature) T という実数の量がある。環境に置いた熱力学的な系の平衡状態を左右するのは、環境の温度だけである。

つまり、等しい温度の環境の中にある熱力学的な系の平衡状態は、示量変数の組が等しければつねに、等しい。

(注) 平衡状態を特徴づけるために、実数 T がどの程度の自由度を持つべきかという話はここではせずに通常の単位 K を用いる。

温度 T は系の大きさを定数倍しても変化しない。

系全体を定数倍しても値の変わらない量は示強的(intensive)であるという。

示強的な変数を**示強変数**(intensive variable)という。

$\boxed{\text{要請2.1}}$と$\boxed{\text{要請2.2}}$を認めると次のような$\boxed{\text{結果2.3}}$が得られる。

結果2.3 (平衡状態の記述)

熱力学的な系の平衡状態は，環境の温度Tと示量変数の組の値Xで完全に区別できる。よって温度と示量変数を合わせた$(T;X)$という組で平衡状態が指定できる。

$(T;X)$が作る空間を状態空間 (state space)という。

状態空間の関数，つまり，平衡状態を1つ決めれば値が確定するような物理量を一般に，

状態量，あるいは熱力学関数という。

(注) 同じ体積Vでも容器の形状は様々な場合がある。要請2.1によって容器の形状や重力の効果を考えなくてよいのである。

2-5 断熱された系の平衡状態

熱が逃げるのを完全に防ぐような壁の存在を要請し、そのような壁を断熱壁 (adiabatic wall) という。

(注)「熱」はまだ定義されていない。
これから熱力学の理論を構築する中で、
「熱」をあからさまに定義することなく、
断熱壁に囲まれた系のふるまいだけを
通じて、「断熱」という概念を明確に
定義できる。

経験によると断熱壁で囲まれた系も、十分に長い時間が経つと平衡状態に達する。

要請2.4 (断熱系の平衡状態)
熱力学的な系を断熱壁で囲み、示量変数の組を一定値 X に固定したまま十分に長い時間が経過すると系はある平衡状態 $(T;X)$ に達する。
このときの平衡状態の温度 T は、系の始めの状況で定まり、環境の影響を受けない。