

これは『熱力学-現代的な視点から』[著:田崎晴明] によるものである.

## 0.1 熱力学

### 0.1.1 準備

系自体が変数  $V, N$  で特徴付けられるとき, その組を

$$X = (V, N)$$

と書くことで系の状態が簡潔に表せる.

**Def. 0.1.**

ある系の変数  $X = (V, N)$  と別の系の  $X' = (V', N')$  の値  $V, N, V', N'$  に関して合併系の変数  $X + X'$  が

$$X + X' = (V + V', N + N')$$

を満たすときこれらは相加的 (additive) であるという.

**Def. 0.2.**

系を定数倍したとき同様に定数倍される量は示量的 (extensive) であるという.

とりわけ熱力学では体積  $V$  と物質質量  $N$  が測定できる示量変数であることが重要である.

**Cf. 0.3.**

相加的かつ示量的な量は線形性を持つという.

**Def. 0.4.**

系全体を定数倍しても不変な量は示強的 (intensive) であるという.

例えば圧力, 温度などである.

以下, blackbox 化された熱的系内の状態を示量変数により理解することが目下の課題である.

**Law 0.5.**

熱的系をある環境下に置き, 示量変数を固定し十分な時間が経過すると系は平衡状態になる. また同環境での系の平衡状態は示量変数の組の値のみで決まる.

**Def. 0.6. (平衡)**

系の状態が  $f(t)$  で表されるとして, 系が平衡であるとは

$$\dot{f}(t) = 0$$

であることをいう.

**Thm. 0.7. (準静的過程)**

平衡である系の状態を変化させる操作をゆっくりと無限大の時間をかけて行なったとき, 操作中のいかなる時点においても系は平衡状態と見なせる.

**Law 0.8.**

環境は変数:温度<sup>\*1</sup> $T$ を持つ. 環境における同系の平衡状態は  $T$  によってのみ決まる.

**Thm. 0.9.**

系の平衡状態は  $(T; X)$  で決まる.

実際のところ, 超臨界流体など特殊な系ではこれは成り立たない.

**Def. 0.10.**

$(T; X)$  が成す空間<sup>\*2</sup>を状態空間 (平衡状態空間) という.

平衡量により確定する量を状態量あるいは熱力学関数という.

0.1.2 断熱系

**Law 0.11.**

断熱系の  $X$  を固定して十分な時間を置くと系は平衡  $(T; X)$  に達する.

この  $T$  は環境によらず系の初期条件によってのみ決まる.

0.2 等温操作

**Def. 0.12.**

平衡状態  $(T; X_1)$  にある系を操作して新しい平衡状態  $(T; X_2)$  とすることを一般に等温操作<sup>\*3</sup>という。またこの操作を

$$(T; X_1) \xrightarrow{i} (T; X_2)$$

と書くことがある.(i:isothermal)

---

<sup>\*1</sup> 本稿は田崎熱力学に沿って熱を詳細に定義することなく議論を進める.

<sup>\*2</sup> ここでいう空間は数学におけるそのものである.

<sup>\*3</sup> ここで等温操作は必ずしも操作途中で温度一定である必要はないことに注意.