

### 3 . 熱力学の第 1 法則

#### 熱力学的状態と熱力学第 0 法則

今後議論を進めていく上で、巨視的な系の状態を平衡状態と非平衡状態に分けて考えることにする。

平衡状態とは、巨視的尺度でみて系の状態に時間変化がなく、またエネルギーの移動も無いような場合をいう。系の状態は時間変化しないが、エネルギーの定常流が存在するような場合は、非平衡状態の特殊な場合として考える。系の状態を表すあらゆる要素が乱雑に変化するような場合を、非平衡状態として分類する。

これらのうち平衡状態は取り扱いが比較的容易であり、少数の熱力学変数（圧力、温度、容積、...）で記述することができる。例えば経験則として、以下のようなものが知られている。

「単一成分かつ粒子数一定の系の平衡状態は、2つの熱力学変数で記述される。例えば温度を  $T$  , 圧力を  $p$  , 気体容積を  $V$  とおいて  $T = T(p, V)$  として表すことができる。」

このあとしばらく平衡状態の熱力学について解説していくが、その“平衡状態”に関する公理として、次の第 0 法則を挙げておく。この第 0 法則が、熱力学における“温度”の定義となる。

#### [ 熱力学第 0 法則 ]

温度という状態量がある。温度が等しいことは2つの体系または1つの体系の2つの部分がたがいに熱力学的な平衡状態にあるための条件である。

#### 熱力学第 1 法則

内部エネルギー  $E_1$  をもち、かつ平衡状態にある体系を考える。この状態を「状態 1」としよう。この体系に以下の量を加えたことにより、内部エネルギーが  $E_2$  に変化したとする。この状態を「状態 2」としよう。

系に流入した熱量： $\Delta Q$

系に加えられた仕事： $\Delta W$

系に加えられた粒子：

$$\sum_j \mu_j \Delta N_j \left( \begin{array}{l} j : \text{粒子の種類} \\ \mu_j : \text{粒子の種類ごとに固有な、化学ポテンシャル} \\ \Delta N_j : \text{粒子}j\text{の数} \end{array} \right)$$

内部エネルギーの増分  $\Delta E$  は次のようになる。

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_2 - E_1 \\ &= \Delta Q + \Delta W + \sum_j \mu_j \Delta N_j \end{aligned}$$

上式の微小変位は

$$dE = \bar{d}Q + \bar{d}W + \sum_j \mu_j dN_j \quad (3-1)$$

ここで微小変位を表す記号として  $d$  と  $\bar{d}$  の2つを用いた。 $d$  で表した微小変位（例えば  $dE$ ）は、積分  $\int_1^2 dE$  が途中の経路によらず一定である。それに対して  $\bar{d}$  で表した微小変位（例えば  $\bar{d}W$ ）は、積分  $\int_1^2 \bar{d}W$  が途中の経路により異なる。これについては後で説明する。

圧力を  $p$ ，容積を  $V$  とすると  $\bar{d}W$  は

$$\bar{d}W = -pdV \quad (3-2)$$

で表される。 $W$  の微小変位は  $\bar{d}W$  だが、 $V$  の微小変位は  $dV$  である。この点に注意しておこう。上式より (3-1) は

$$dE = \bar{d}Q - pdV + \sum_j \mu_j dN_j \quad (3-3)$$

となる。

(3-1)，(3-3) は熱力学におけるエネルギー保存則の数学的表現となる。これを公理として採用し、熱力学の第1法則とする。

#### [ 熱力学第1法則 ]

熱力学的な系はすべてそれに固有の状態量，エネルギーを持つ。エネルギーは体系が熱量  $\bar{d}Q$  を吸収すればそれだけ増え、系が外へ向かって仕事  $\bar{d}W$  を行えばそれだけ減じる。

ここで状態量という言葉定義しておく。状態量とは、一定の平衡状態に対して、常に一定の値をとる熱力学変数のことである。これは「状態量の変化量は変化の経路に依存しない」ということを意味する。

例として、 $x, y$  を変数とする状態量  $A(x, y)$  を考えてみよう。

$$\Delta A_1 = \int_{C1} dA, \Delta A_2 = \int_{C2} dA$$

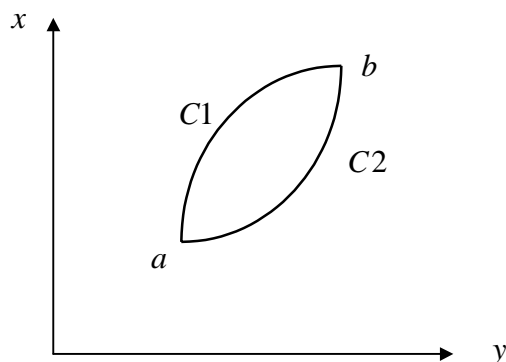


図 3 - 1 . 状態量と積分経路の関係

$A$  は状態量だから、この場合  $\Delta A_1 = \Delta A_2$  が成立する。また積分値が経路に依存しないことから、状態量の微小変位は全微分形式でかき表すことができる。

$$dA = \frac{\partial A}{\partial x} dx + \frac{\partial A}{\partial y} dy$$

熱力学で登場する諸量のうち、 $E$  (全エネルギー) ,  $p$  (圧力) ,  $V$  (容積) ,  $T$  (温度)などは状態量であり、それらの微小変位は  $dE, dp, dV, dT$  として表される。

一方、仕事  $W$  が状態量でないこと理由は、以下のように説明できる。

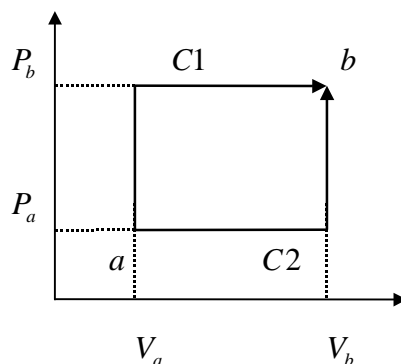


図 3 - 2 . 非状態量と積分経路の関係

経路  $C1$  に沿って  $\bar{d}W$  を積分すると

$$\int_{C1} \bar{d}W = - \int_{C1} p dV = -P_b (V_b - V_a)$$

一方で経路  $C2$  に沿う積分は

$$\int_{C2} \bar{d}W = - \int_{C2} p dV = -P_a (V_b - V_a)$$

だから、結局

$$\int_{C1} \bar{d}W \neq \int_{C2} \bar{d}W$$

となって「 $W$  は状態量ではない」ということになる。

これから熱力学の体系を数学的に構築していくわけだが、基礎となる数式が全微分形式でかき表されていると、何かと都合がよい。(3-3)にて簡単のため、粒子数一定 ( $dN_j = 0$ ) の場合を考えてみよう。

$$dE = \bar{d}Q - p dV$$

左辺のエネルギーが状態量であるのに対して、右辺の熱量は状態量ではない。すなわち上式は全微分形式ではない。そこで何らかの積分因子を導入して  $\bar{d}Q$  を置き換え、上式を全微分形式でかき表すよう、工夫する必要がある。