はじめに

■ 熱力学：熱的な現象を巨視的な立場から現象論として取り扱う古典物理学の一部門．熱力学第一法則，第二法則，第三法則の3つの基礎原理上に論理的に構成される．

- ◆ 熱力学第一法則： 熱を含めたエネルギー保存原理
- ◆ 熱力学第二法則： 熱的過程の向きを与える法則．
  エントロピー増大原理
- ◆ 熱力学第三法則： 絶対零度には到達不可能である．
  ネルンスト－プランクの定理

これらは経験則

■ 統計力学：物質の熱力学的諸量を原子的構造から導き出すこと．
熱力学を原子，分子の運動から基礎づけること．

第1章　熱力学的な系

1. 系の状態および過程

■　熱力学の対象：多数の分子，原子から成る巨視的な体系．力学的な自由度が極めて大きい系．

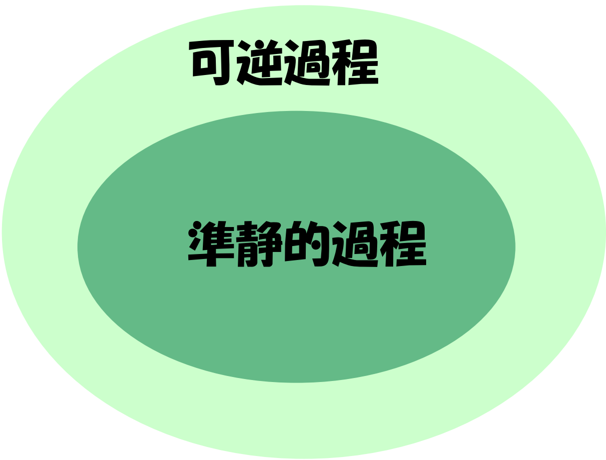
■　熱平衡状態：　一つの孤立系は，最初にどんな複雑な状態にあっても，やがてある終局的な状態に落ち着き，それ以上変化しない．このような終局的な状態を熱平衡状態という．

熱力学：　力学とは異なり，物体の性質・状態を局所的，時間的に精密に追って行くものではない．熱平衡状態にある物体が，温度（体積，圧力，．．．）などの条件を変化させたとき，新たな熱平衡状態に達する．この条件が変化する前後の状態の間の関係を議論するものである．巨視的変数，温度，圧力などは平均値として意味をもつ．

■　可逆過程：　過程の途中系がつぎつぎに通っていく状態が平衡
（準静的過程）　状態から無限小しか異なっていない過程
（フェルミの教科書）

■　可逆過程：　ある状態Aにある系がある変化を受けて状態Bへ移り、外界がこのとき，CからDへ変化したとする．状態Bを状態Aに戻す過程が存在し，かつこのとき外界もDからCへもどるとき，AからBへの過程は可逆過程とよぶ．

振り子の運動は可逆過程であるが，準静的過程ではない．



不可逆過程（後述）

等温過程，等圧過程，等積過程，断熱過程

■状態方程式

系に含まれた一定量の物質に対しては，温度 t，体積 V，圧力 p は独立な量ではなく，ある関係で結ばれている．これを一般形

$$f(p,V,t)=0 \qquad (1)$$

で表わし，状態方程式をよぶ．

■温度，圧力，体積は**状態量**と呼ばれる．

■**状態量**：系の履歴によらず，その瞬間的な状態によってのみ決まる量

$$t=t(p,V)$$

$$dt(p,V)=\frac{\partial t}{\partial p}dp+\frac{\partial t}{\partial V}dV$$

全微分

一般に$z(x, y)$がある領域で微分可能なとき，その全微分は，

$$dz(x,y) = \frac{\partial z}{\partial x}dx + \frac{\partial z}{\partial y}dy$$

■ ある領域において，$\frac{\partial z}{\partial x}, \frac{\partial z}{\partial y}$ が存在してかつ連続ならば，z はその領域において微分可能である.

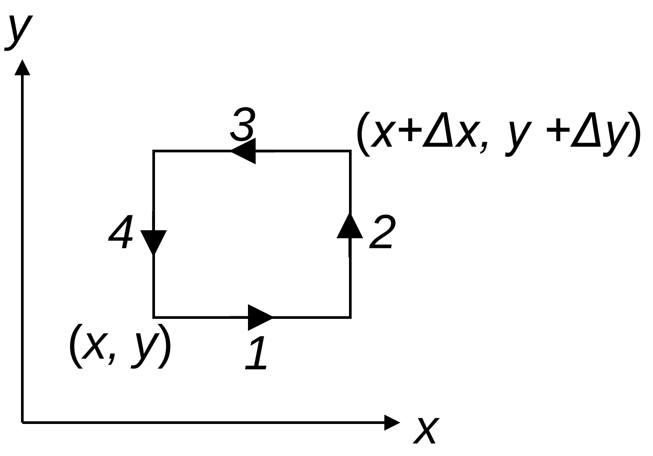
■ ある領域において，$\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y}, \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x}$ が連続ならばその領域で

$$\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x}$$

$$\oint dz = 0$$

$$\oint dz = \oint\left(\frac{\partial z}{\partial x}dx + \frac{\partial z}{\partial y}dy\right) = \oint\left(f_x dx + f_y dy\right)$$

$$= \oint \mathbf{f}d\mathbf{l} \quad \mathbf{f} = (f_x, f_y),\ d\mathbf{l} = (dx, dy)$$



$$\int_1 \mathbf{f}d\mathbf{l} \quad \Rightarrow \quad f_x(x,y)\Delta x = f_x \Delta x$$

$$\int_2 \mathbf{f}d\mathbf{l} \quad \Rightarrow \quad f_y(x+\Delta x, y)\Delta y = f_y \Delta y + \frac{\partial f_y}{\partial x}\Delta x \Delta y$$

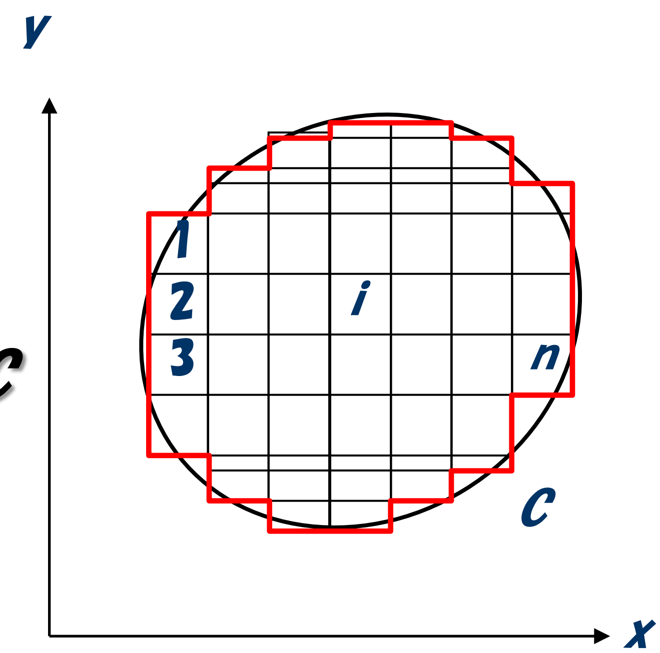
$$\int_3 \mathbf{f}d\mathbf{l} \quad \Rightarrow \quad -f_x(x, y+\Delta y)\Delta x = -f_x \Delta x - \frac{\partial f_x}{\partial y}\Delta y \Delta x$$

$$\int_4 \mathbf{f}d\mathbf{l} \quad \Rightarrow \quad -f_y(x,y)\Delta y = -f_y \Delta y$$

$$\oint \mathbf{f}d\mathbf{l} = \left(\frac{\partial f_y}{\partial x} - \frac{\partial f_x}{\partial y}\right)\Delta x \Delta y \quad \Rightarrow \quad \therefore \quad \oint \mathbf{f}d\mathbf{l} = \oint dz = 0$$

$$\frac{\partial f_y}{\partial x} - \frac{\partial f_x}{\partial y} = \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x} - \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} = 0$$

$$\oint \mathbf{f}d\mathbf{l} = \sum_{i=1}^{n}\oint \mathbf{f}_i d\mathbf{l}_i = \sum_{i=1}^{n}\left(\frac{\partial f_y^{\,i}}{\partial x_i} - \frac{\partial f_x^{\,i}}{\partial y_i}\right)\Delta x_i \Delta y_i$$
$$= 0$$



個々のループを無限小($n\to\infty$)→ ループC

$$\therefore \quad \oint_C \mathbf{f}d\mathbf{l} = \oint_C dz = 0$$

Stokesの定理 $\oint \mathbf{f}d\mathbf{l} = \int rot\,\mathbf{f}\,d\mathbf{S}$