

エントロピー (entropy)

(i) エントロピーの存在: 任意の系の様々な平衡状態のそれぞれについて, 実数値が一意的に定まるエントロピー(entropy)という量 S が存在する.

(ii) 単純系のエントロピー: 単純系の S はエネルギー U を含むいくつかの**示量変数**の組 U, X_1, \dots, X_t の関数である.

$$S = S(U, X_1, \dots, X_t)$$

これをエントロピー表示の**基本関係式** (fundamental relation) と呼び, U, X_1, \dots, X_t をエントロピーの**自然な変数** (natural variable of entropy) と呼ぶ. 単純系の部分系は, 元の単純系と同じ基本関係式をもつ.

(iii) 解析的性質: 基本関係式は連続的微分可能であり, 特に U についての偏微分係数は, 正で, 下限は 0 で上限はない.

(iv) 均一な平衡状態: 平衡状態にある系の中の任意の球状の部分系に着目したとき, その部分系の状態が空間的に均一であれば, その状態は, その部分系のエントロピーの自然な変数の値と一致する.

(v) エントロピー最大の原理: 単純系 $i (=1, 2, \dots)$ の基本関係式を

$$S^{(i)} = S^{(i)}(U^{(i)}, X_1^{(i)}, \dots, X_t^{(i)})$$

とすると, これらの単純系の複合系は, 与えられた条件の下で, すべての単純系が平衡状態にあって, かつ

$$\hat{S} \equiv \sum_i S^{(i)}(U^{(i)}, X_1^{(i)}, \dots, X_t^{(i)})$$

が最大になるときに, そしてその場合に限り, 平衡状態にある. そのときの複合系のエントロピーは \hat{S} の最大値に等しい.

定義: 力学的仕事と熱

系と外部系との間のエネルギー移動のうち, マクロに見た力とマクロに見た位置座標を用いて, 外部系がした仕事量を

$$W_M = - \int_L^{L+\Delta L} F^{(e)} dL$$

のように素朴に計算した量 W_M を外部系が系に行った (系が受け取った) 力学的仕事 (mechanical work) と呼ぶ.

他方, W_M と真のエネルギー移動量の差

$$Q = [\text{外部系から系に流れ込んだエネルギーの正味の総量}] \\ - [\text{外部系から系になされた力学的仕事の正味の総量}]$$

を「外部系から系に流れ込んだ熱と呼ぶ. そしてある過程で $Q \neq 0$ であったとき, 「熱が流れた」とか「熱が移動した」と言い表す.

エントロピーに関する定理

定理 1 加熱によるエントロピーの強増加:
エントロピーの自然な変数が U, X_1, \dots, X_t であるような単純系に X_1, \dots, X_t を変えないようにして熱を加えてから断熱壁で囲って平衡状態になるまで待つと, 熱を加える前の平衡状態と比べてエントロピーは必ず強増加*する.

強増加: ゼロでない正の変化をすること

定義: **状態量**
各平衡状態において一意的にその値が定まる物理量を状態量と呼ぶ.

定理2 状態量の値や差が過程に依存しないこと：

1つの平衡状態における状態量の値は、その平衡状態にどのような過程で到達しようが、常に同じ値をもつ。またある過程の前後における状態量の差は、その過程がどんなものであったかとは無関係に、最初と最後の平衡状態だけで決まる。

定理3

準静的過程において、系に外部から流れ込む熱は、系の温度と系のエントロピー変化の積に等しい：

$$d'Q = TdS \quad (\text{準静的過程})$$

定理4

準静的過程において、系に外部から流れ込む熱の総量は、系の温度とエントロピーで表せる：

$$Q = \int_{initial}^{final} T dS \quad (\text{準静的過程})$$

定理5 準静的過程において、系のエントロピー変化は、外部から流れ込む熱と温度で表される：

$$\Delta S = \int_{initial}^{final} \frac{d'Q}{T} \quad (\text{準静的過程})$$

定理6 準静的断熱過程においては、系のエントロピーは変化しない。