

# 熱力学の基本原則

清水明著「熱力学の基礎」第2版 第I巻 (2021年, 東大出版会)

## 要請 I : 平衡状態

- (i) [平衡状態への移行] 系を孤立させて (静的な外場だけはあってもよい) 十分長いが有限の時間放置すれば, マクロに見て時間変化しない特別な状態へと移行する. このときの系の状態を平衡状態と呼ぶ.
- (ii) [部分系の平衡状態] もしもある部分系の状態が, その部分系をそのまま孤立させた (ただし静的な外場は同じだけかける) ときの平衡状態とマクロに見て同じ状態にあれば, その部分系の状態も平衡状態と呼ぶ. 平衡状態にある系の部分系はどれも平衡状態にある.

## 要請 II : エントロピー

- (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, 値が一意的に定まるエントロピーという量  $S$  が存在する.

さらに, 系に対して行う操作の範囲を決めたとき, それらの操作を含む適当な一群の操作たちと, それらによって移り変わる状態たちについて, 以下が成り立つ.

- (ii) [単純系のエントロピー] 単純系の  $S$  は, エネルギー  $U$  と, いくつかの相加変数  $\mathbf{X} \equiv X_1, \dots, X_t$  の関数である:

$$S = S(U, \mathbf{X}) \quad (\text{単純系}).$$

これを (エントロピー表示の) 基本関係式と呼び,  $U, \mathbf{X} (= U, X_1, \dots, X_t)$  をエントロピーの自然な変数と呼ぶ. 変数の数  $t+1$  は, 変数の値と無関係である. 単純系の部分系は, 元の単純系と同じ基本関係式を持つ.

- (iii) [基本関係式の解析的性質] 基本関係式は, 連続的の微分可能であり, 特に  $U$  についての偏微分係数は, 正で ( $U$  が物理的に許される範囲のすべての値をとりうるならば) 下限は 0 で上限はない.
- (iv) [均一な平衡状態] 平衡状態にある単純系は, それぞれがマクロに見て空間的に均一な部分系たちに分割できる (部分系間の境界はマクロに見て無視できる). それぞれの均一な部分系の状態は, エントロピーの自然な変数  $U, \mathbf{X}$  が適切に選んであれば, その部分系の  $U, \mathbf{X}$  の値で一意的に定まる. また, その部分系には, それと同じ  $U, \mathbf{X}$  の値を持つ不均一な平衡状態は存在しない.
- (v) [エントロピー最大の原理] 単純系  $i$  ( $= 1, 2, \dots$ ) のエントロピーの自然な変数を  $U^{(i)}, \mathbf{X}^{(i)} (= U^{(i)}, X_1^{(i)}, \dots, X_{t_i}^{(i)})$ , 基本関係式を  $S^{(i)} = S^{(i)}(U^{(i)}, \mathbf{X}^{(i)})$  とするとき, 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

$$\hat{S} \equiv \sum_i S^{(i)}(U^{(i)}, \mathbf{X}^{(i)})$$

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.

※ 初版との違い: 初版の要請 II-(iv) の意味が曖昧だ, という指摘を受けたので, 明確化しました.