

§ § § 示強変数の定義と平衡状態の予測

示強変数を定義し, P, T, μ を導入

エントロピー S の凸性

S における平衡状態の予測

S に代わる熱力学関数 $\Leftrightarrow U \rightarrow$ ルジャンドル変換により F, G, H へ

§ § 示量変数と示強変数

熱力学変数は次の二種類に分類される

示量変数 (内部エネルギー: U , 体積: V , 物質モル量: N , エントロピー: $S[U, V, N]$ など)

示強変数 (温度: T , 圧力: P , 化学ポテンシャル: μ など)

※ 系を2つの均等な部分系に分け, それらの部分系を新たに系としたとき,
値が半分になる変数が示量変数. 値が変わらなければ, 示強変数.

問 流体系を考える. 熱力学変数として, 内部エネルギー U , 体積 V , 物質質量 N , 温度 T , 圧力 P について示量変数と示強変数に分類せよ.

解

問 ゴムひもを熱力学系として考える. 長さ: ℓ , 張力: f はそれぞれ示量変数か示強変数か?

解

§ § 示強変数の定義

変数を U : 内部エネルギー, V : 体積, N : mol 数として $\left(N = \frac{n}{N_A}, \text{ここで } n \text{ は分子数} \right)$

エントロピー: $S[U, V, N]$ の変数で, 偏微分により示強変数 B_U, B_V, B_N を定義する.

$$\frac{\partial S}{\partial U} = B_U, \quad \frac{\partial S}{\partial V} = B_V, \quad \frac{\partial S}{\partial N} = B_N$$

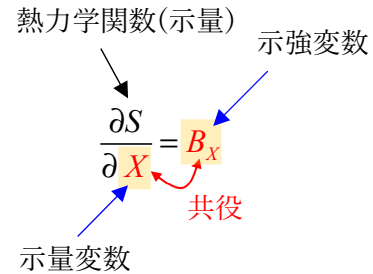
$U \leftrightarrow B_U, V \leftrightarrow B_V, N \leftrightarrow B_N$ は互いに共役な変数

熱力学関数に対応する自然な変数は

$$B_U = \frac{1}{T}, \quad B_V = \frac{P}{T}, \quad B_N = -\frac{\mu}{T}$$

i.e., $\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T}, \quad \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{P}{T}, \quad \frac{\partial S}{\partial N} = -\frac{\mu}{T}$ を認めよう!

T : 温度, P : 圧力, μ : 化学ポテンシャル



例 ヘルムホルツの自由エネルギー: $F[T, V, N]$ においては, (※ 変数は T, V, N)

$$\frac{\partial F}{\partial T} = -S, \quad \frac{\partial F}{\partial V} = -P, \quad \frac{\partial F}{\partial N} = \mu$$

問 理想気体のエントロピーは, $S[U, V, N] = \frac{N}{N_0} S_0 + RN \ln \left(\left(\frac{U}{U_0} \right)^c \left(\frac{V}{V_0} \right) \left(\frac{N}{N_0} \right)^{-(c+1)} \right)$ と書ける.

N の単位は mol, R, N_0, U_0, V_0, c は定数. R は気体定数. エントロピー S と示強変数の定義を用いて, 状態方程式: $P[T, V, N]$ を導け.

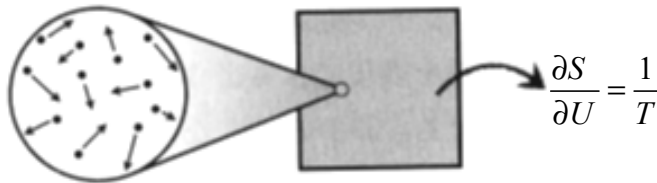
解

熱力学の温度の定義 $\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T}$ で定義される. ここで, 温度の逆数 $\frac{1}{T} = B_U$ を逆温度と呼ぶ

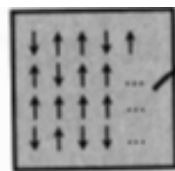
※ 統計力学では, $\beta = \frac{1}{k_B T}$ を逆温度と呼ぶことが多い.

※ 「温度は分子の運動エネルギーの平均値」というのは熱力学の温度の定義ではない!!
平衡状態の分子集団の場合は, 結果としてそのようになっているだけである.

運動している分子の集団



S を定義するのに
分子運動は必ずしも
必須ではない



$spin$ の向きの場合の数 W より

$$\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T} \leftarrow S = k_B \ln W$$

によって温度は定義できる

※ 絶対温度(K)と摂氏(°C): $T = T_{\text{摂氏}} + 273.15$ 絶対温度の下限は 0 K

※ 理想気体の状態方程式より, $T = \frac{PV}{RN}$ 絶対温度は V に比例する. →体積0に外挿できる.

エントロピーの凸性： 単純系のエントロピーは，その変数について上に凸な関数である．

問 $\gamma > 0$ として， $S[U, V, N] = \gamma(UVN)^{\frac{1}{3}}$ がどの変数に対しても上に凸な関数であることを示せ．

解

§ § ネルンスト-プランクの仮説

ネルンスト-プランクの仮説 (熱力学第三法則)

単純系で絶対温度 T がゼロに向かうとき，エントロピー S もゼロに向かう．

(V, N は有限の値のままとして)

- ・多くの系でエントロピーの原点を共有可能
- ・この仮説は熱力学においては必須ではない．(→実際，理想気体では成立しない)

§ § 平衡状態の予測

示量変数 U, V, N と，それらに共役な示強変数 B_U, B_V, B_N で系の状態を指定できる．

(※ B_U, B_V, B_N は U, V, N の微分係数である！)

各系の，これら6つの巨視的物理量が一致すれば「同じ状態」といえる．

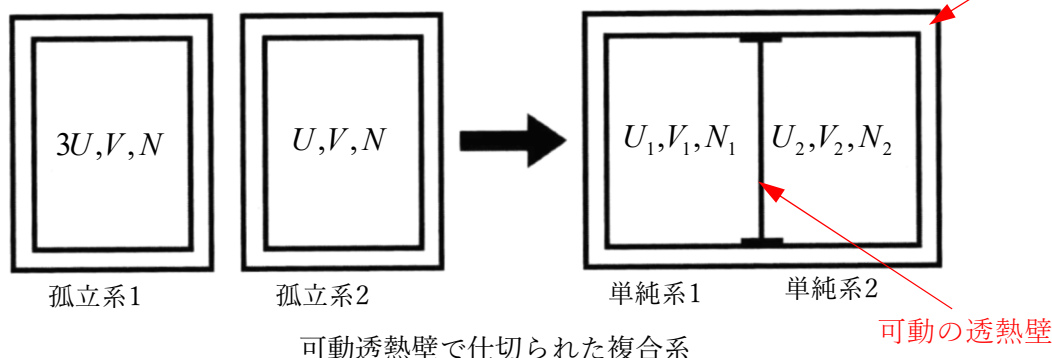
$S[U, V, N]$ を熱力学関数とする場合，系の状態は系の6つの変数のうち，示量変数 U, V, N で指定される．

これに対し，示強変数は，示量変数 U, V, N が指定されると従属的に決まる．

単純系であれば，従属的に決まる変数は系の内部で一様である．

問 図のように、2つの孤立系1, 2を合わせて、**可動の透熱壁**を用いて複合系を作る。この場合の平衡状態を**エントロピー最大の原理から予測せよ**。エントロピーの増加量を求めよ。ただし、流体は理想気体とし、 $c > 0$

として、エントロピーは、 $S[U, V, N] = \frac{N}{N_0} S_0 + RN \ln \left[\left(\frac{U}{U_0} \right)^c \left(\frac{V}{V_0} \right) \left(\frac{N}{N_0} \right)^{-(c+1)} \right]$... (1) とする。



解

孤立系1と2の初期状態はそれぞれ $(3U, V, N)$ と (U, V, N) であり、複合化後はそれぞれ (U_1, V_1, N_1) と (U_2, V_2, N_2) であるとする。

物質は透過しない壁で仕切られているので $N_1 = N_2 = N$ ←拘束条件

不動壁で囲まれていて全体積変化しないので $V_1 + V_2 = 2V$ ←拘束条件

また、 $S_{\text{複合}} = S_1[U_1, V_1, N] + S_2[U_2, V_2, N]$ において、

$$\text{図より } U_{\text{複合}} = U_1 + U_2 = 3U + U = 4U \rightarrow \therefore U_2 = 4U - U_1 \quad \dots(2)$$

$$V_{\text{複合}} = V_1 + V_2 = 2V \rightarrow \therefore V_2 = 2V - V_1 \quad \dots(3)$$

(2), (3)を連立させて変数を2つ減らすと、

$$S_{\text{複合}}(U_1, V_1) = S_1[U_1, V_1, N] + S_2[(4U - U_1), (2V - V_1), N] \quad \dots(4)$$

S の形(1)を参照して(4)を U_1 で偏微分して、 $\equiv 0$ と置くと

$$\frac{\partial S_{\text{複合}}(U_1, V_1)}{\partial U_1} = cRN \frac{1}{U_1} + cRN \frac{-1}{4U - U_1} \equiv 0 \rightarrow \therefore \frac{1}{U_1} = \frac{1}{4U - U_1} \quad \text{よって } U_1 = 4U - U_1 \rightarrow$$

$$\therefore \boxed{U_1 = 2U} \quad \text{よって、(2)より} \quad \boxed{U_2 = 2U} \quad \dots(5) \quad //$$

この U_1 を(4)に代入して、

$$S_{\text{複合}}(2U, V_1) = S_1[2U, V_1, N] + S_2[2U, (2V - V_1), N] \quad V_1 \text{のみの関数となった} \quad \dots(6)$$

S の形(1)を参照して(6)を V_1 で偏微分して、 $\equiv 0$ と置くと

$$\frac{dS_{\text{複合}}(2U, V_1)}{dV_1} = RN \frac{1}{V_1} + RN \frac{-1}{2V - V_1} \equiv 0 \rightarrow \therefore \frac{1}{V_1} = \frac{1}{2V - V_1} \quad \text{よって } V_1 = 2V - V_1 \rightarrow$$

$$\therefore \boxed{V_1 = V} \quad \text{よって、(3)より} \quad \boxed{V_2 = V} \quad \dots(7) \quad //$$

(5), (7)をまとめて、**平衡状態では**、 $(U_1, V_1, N_1) = (U_2, V_2, N_2) = (2U, V, N)$ となる。 //

最後に、エントロピー増加量： ΔS は、

$$\Delta S = S_{\text{複合:平衡状態}} - \{S_{\text{孤立系1}} + S_{\text{孤立系2}}\}$$

$$= 2 \left[\frac{N}{N_0} S_0 + RN \ln \left[\left(\frac{2U}{U_0} \right)^c \left(\frac{V}{V_0} \right) \left(\frac{N}{N_0} \right)^{-(c+1)} \right] \right] - \left\{ \frac{N}{N_0} S_0 + RN \ln \left[\left(\frac{3U}{U_0} \right)^c \left(\frac{V}{V_0} \right) \left(\frac{N}{N_0} \right)^{-(c+1)} \right] + \frac{N}{N_0} S_0 + RN \ln \left[\left(\frac{U}{U_0} \right)^c \left(\frac{V}{V_0} \right) \left(\frac{N}{N_0} \right)^{-(c+1)} \right] \right\}$$

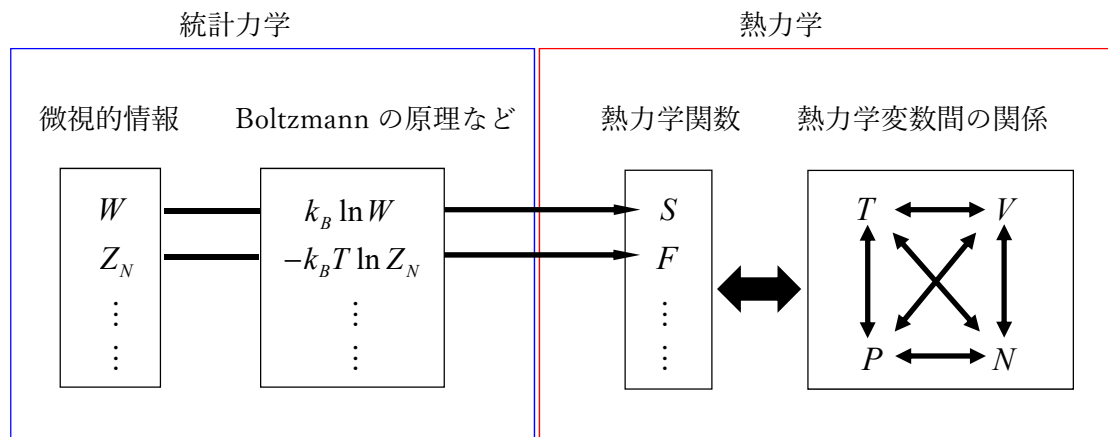
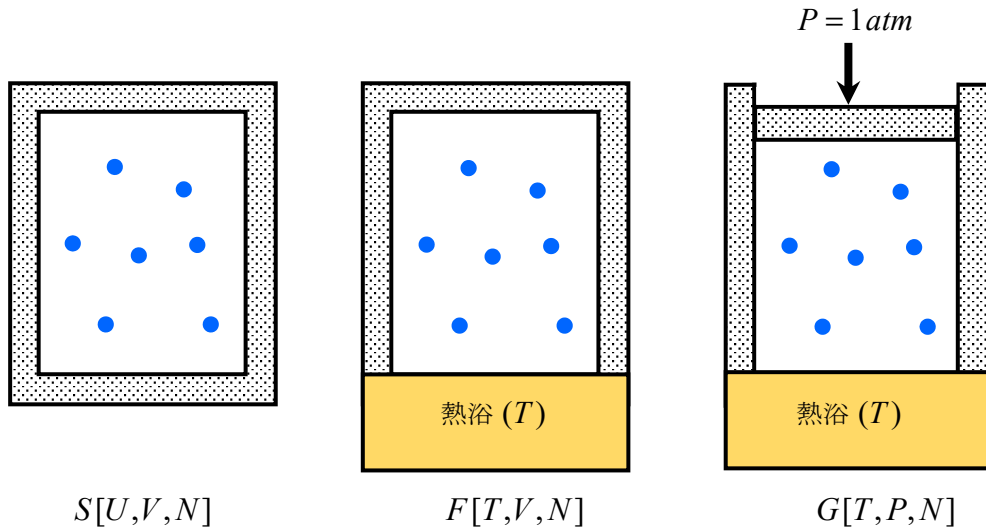
$$= 2cRN \ln 2U - (cRN \ln 3U + cRN \ln U) = cRN (\ln(2U)^2 - \ln 3U^2) = cRN \ln \frac{4U^2}{3U^2} = cRN \ln \frac{4}{3} \quad //$$

§ § § エントロピー $S[U, V, N]$ に代わるより使いやすい熱力学関数§ § なぜ $S[U, V, N]$ 以外の熱力学関数が欲しいのか？

ルジャンドル変換を用いてエントロピー： S 以外の熱力学関数を導出する。

変数： $[U, V, N]$ 以外の物理量で状態を設定できるようにする。 → 実験との対応

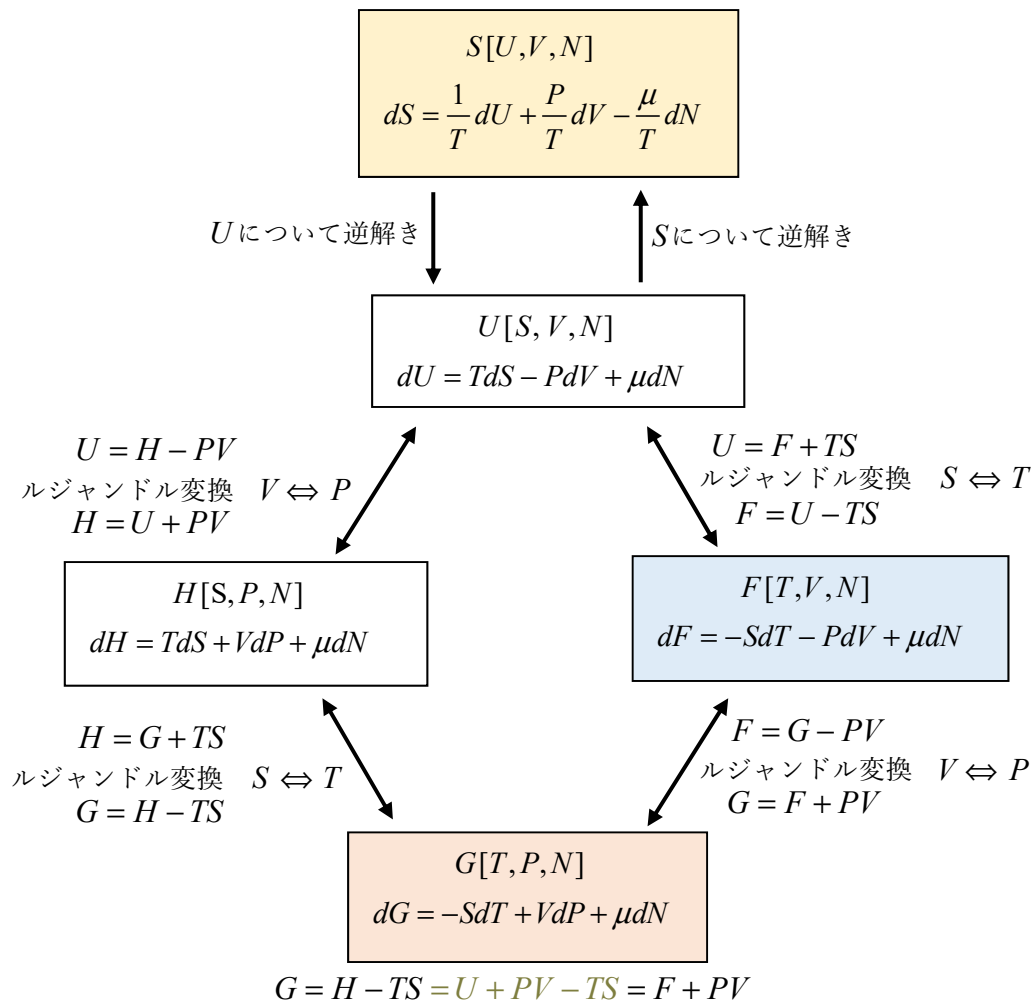
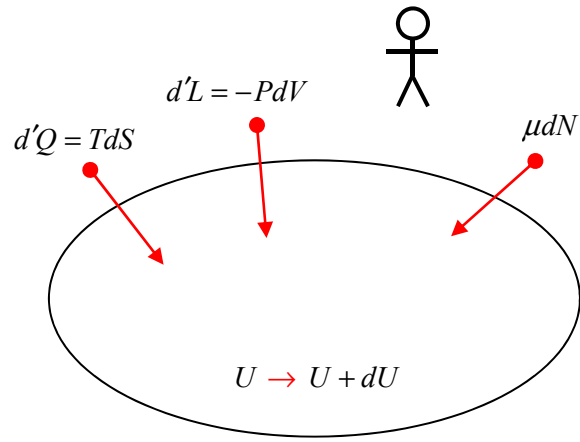
例えば、状況設定として、 U を指定するよりも、 T を指定の方が実験しやすい。



注： $N = n/N_A$ ， n は分子数

$S[U, V, N]$ とそれ以外の4つの熱力学関数

暗記すべき式: $dU = TdS - PdV + \mu dN$



色々な熱力学関数

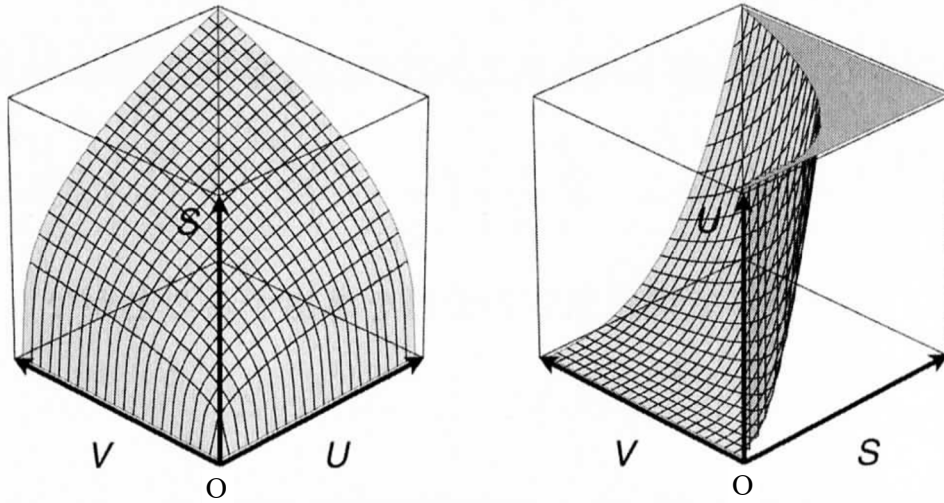
注: $N = n/N_A$, $\frac{1}{N_A}$ は分子数

§ § 熱力学関数としての内部エネルギー： $U[S, V, N]$ を $S[U, V, N]$ から逆解きで求める

問 $S[U, V, N]$ から $U[S, V, N]$ を求める

ある系のエントロピーが、 $S[U, V, N] = \gamma \cdot (UVN)^{\frac{1}{3}}$ とするとき、 U はどのように書けるか？

図にすれば、



$S[U, V, N]$ と $U[S, V, N]$ の関係 (N は定数とした)

※ 逆解きの意味は、 $[U, V, N]$ の軸で見ていた S 曲面を、 $[S, V, N]$ を軸とした U 曲面で見直すことである。

問 理想気体のエントロピーが、 $S[U, V, N] = \frac{N}{N_0} S_0 + RN \ln \left(\left(\frac{U}{U_0} \right)^c \left(\frac{V}{V_0} \right) \left(\frac{N}{N_0} \right)^{-(c+1)} \right)$ のとき、

U はどのように書けるか？逆解きせよ。ただし、 S_0, U_0, V_0, N_0 は定数とする。

解
$$\frac{1}{R} \left(\frac{S}{N} - \frac{S_0}{N_0} \right) = \ln \left(\left(\frac{U}{U_0} \right)^c \left(\frac{V}{V_0} \right) \left(\frac{N}{N_0} \right)^{-(c+1)} \right) \Leftrightarrow e^{\frac{1}{R} \left(\frac{S}{N} - \frac{S_0}{N_0} \right)} = \left(\frac{U}{U_0} \right)^c \left(\frac{V}{V_0} \right) \left(\frac{N}{N_0} \right)^{-(c+1)}$$

$$\Leftrightarrow U_0^c e^{\frac{1}{R} \left(\frac{S}{N} - \frac{S_0}{N_0} \right)} = U^c \left(\frac{V}{V_0} \right) \left(\frac{N}{N_0} \right)^{-(c+1)} \Leftrightarrow U_0^c \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-1} \left(\frac{N}{N_0} \right)^{(c+1)} e^{\frac{1}{R} \left(\frac{S}{N} - \frac{S_0}{N_0} \right)} = U^c$$

$$\Leftrightarrow U = U_0^{\frac{c}{c}} \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{1}{c}} \left(\frac{N}{N_0} \right)^{\frac{c+1}{c}} e^{\frac{1}{cR} \left(\frac{S}{N} - \frac{S_0}{N_0} \right)}$$

$$\therefore U = U_0 \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{1}{c}} \left(\frac{N}{N_0} \right)^{1+\frac{1}{c}} e^{\frac{1}{cR} \left(\frac{S}{N} - \frac{S_0}{N_0} \right)} \quad //$$

§ $S[U, V, N]$ から, 理想気体の状態方程式を求める remind !! 2回目ノート参照

ミクロとマクロをつなぐ方法

Step 1 場合の数 W を数え上げるStep 2 Boltzmann の原理: $S = k_B \ln W$ を用いてエントロピー S に接続するStep 3 エントロピー S を偏微分してのぞむ巨視的な量 (熱力学量) を求める

(格子気体モデル) で考えてみる.

Step 1 n 個の気体分子を M 個の升目に配置する場合の数 W を求める.1 番目の分子は M 個の升目に配置できる.2 番目の分子は 1 番目の分子に重ならないように $(M-1)$ 個の升目に配置できる.

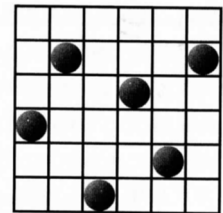
$$\therefore M(M-1) = \frac{M!}{(M-2)!} \quad \text{通り}$$

⋮

 n 番目の分子を空いている升目 $(M-(n-1))$ 個の升目に配置できる.

$$\therefore M(M-1)(M-2)\cdots(M-(n-1)) = \frac{M!}{(M-n)!} \quad \text{通り}$$

$$\text{加えて, 分子の区別をしないので, } n! \text{ で除して, } W = \frac{M!}{n!(M-n)!} \quad //$$

統計力学 微視的力学系Step 2 エントロピー S を求める.

$$S = k_B \ln W \quad \text{ここで, } k_B = 1.3806488 \times 10^{-23} [m^2 kg s^{-2} K^{-1}] \quad //$$

統計力学 Boltzmann の原理Step 3 適当な変数で偏微分を行い, 求めたい巨視的物理量を求める.

$$\frac{P}{T} = \frac{\partial S}{\partial V} \rightarrow \text{状態方程式} \quad //$$

熱力学

問 格子モデルの $S[U, V, N]$ から状態方程式を求めてみよ.

※ この問題では配置のエントロピーしか考慮していない！！
それにもかかわらず，理想気体の状態方程式が導出できる！！

解

まず， S を V で表現しよう.

全マス数を M とし，1マスの体積を v とすると $V = vM$ …(i)

M 個のマスの n 個の分子を配置する場合を考える. ただし，1マスに1個の分子.

$$S = k_B \ln W = k_B \ln \frac{M!}{n!(M-n)!} = k_B (\ln M! - \ln(M-n)! - \ln n!) \quad \boxed{\text{Step 1}} \text{ done!}$$

↓ ← $\ln x! \approx x \ln x - x$ for $x \gg 1$: スターリングの公式

$$\begin{aligned} S &\approx k_B (M \ln M - (M-n) \ln(M-n) - n \ln n - M + (M-n) + n) \\ &= k_B (M \ln M - M \ln(M-n) + n \ln(M-n) - n \ln n) = k_B \left(M \ln \frac{M}{M-n} + n \ln(M-n) - n \ln n \right) \\ &= k_B \left(M \ln \frac{1}{1-\frac{n}{M}} + n \ln \left(M \left(1 - \frac{n}{M} \right) \right) - n \ln n \right) \approx k_B (n \ln M - n \ln n), \quad \because \frac{n}{M} \rightarrow 0 \text{ 気体は低密度} \end{aligned}$$

i.e. $S = k_B (n \ln M - n \ln n)$

↓ ← $V = vM$ ←(i) M を V の変数に書き換える

$$S = k_B \left(n \ln \frac{V}{v} - n \ln n \right) = k_B (n \ln V - n \ln v - n \ln n) \quad \cdots \text{(ii)} \quad \boxed{\text{Step 2}} \text{ done!}$$

$$\therefore \boxed{\frac{P}{T} = \frac{\partial S}{\partial V}} = \frac{\partial}{\partial V} (k_B n \ln V) = \frac{n k_B}{V} \quad \boxed{\text{Step 3}} \text{ done!}$$

i.e. $PV = n k_B T$

↓ ← $\frac{n}{N_A} \equiv N$: 気体分子のモル数

$$PV = N N_A k_B T$$

↓ ← $N_A k_B \equiv R$: ガス定数

$$PV = NRT : \text{理想気体の状態方程式} \quad //$$

§ もう一つの **Step 3**

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U}$$

ここで気体を考えると、 U は気体分子の位置エネルギーと運動エネルギーの総和である

問 上記の偏微分を実行せよ。

解 前問の式(ii)より

$$S = k_B (n \ln V - n \ln v - n \ln n) \approx k_B (n \ln V - \ln v^n - (\ln n! - n))$$

↑ スターリングの公式

この式は U に依存していない。

言い換えれば、粒子は相互作用をしないので、配置による位置エネルギーは考慮していない。
更に、粒子の運動についても考えていないので、運動エネルギーは考慮されていない。

従って、定数を U で微分することになるので、

$$\frac{\partial S}{\partial U} = 0 \quad \therefore T \text{ は不定である. } \leftarrow \text{ 格子気体モデル} \quad //$$

問 理想気体のエントロピー $S[U, V, N]$ が次式のように与えられるとする。 R はガス定数として

$$S[U, V, N] = \frac{N}{N_0} S_0 + RN \ln \left[\left(\frac{U}{U_0} \right)^c \left(\frac{V}{V_0} \right) \left(\frac{N}{N_0} \right)^{-(c+1)} \right] \quad S_0, U_0, V_0, N_0, c \text{ は定数とする.}$$

$$\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{P}{T}, \quad \frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T} \quad \text{よって, } PV = NRT, \quad U = cNRT \text{ となることを確認せよ.}$$

解

$$S[U, V, N] = \frac{N}{N_0} S_0 + cRN \ln U - cRN \ln U_0 + RN \ln V - RN \ln V_0 + RN \ln \left(\frac{N}{N_0} \right)^{-(c+1)}$$

偏微分をやってみよう。

$$\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{\partial}{\partial V} (RN \ln V) = \frac{RN}{V} \equiv \frac{P}{T} \quad \therefore PV = NRT \quad //$$

もう一つの偏微分は、

$$\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{\partial}{\partial U} (cRN \ln U) = \frac{cRN}{U} \equiv \frac{1}{T} \quad \therefore U = cNRT \quad cR \text{ は比熱} \quad //$$

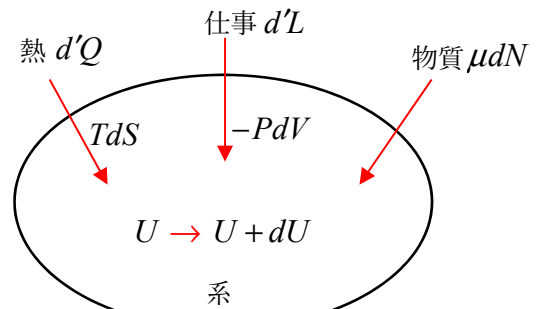
問 dS から dU への変換 S の変数が $S[U, V, N]$ ということは,

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right) dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right) dV + \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right) dN \quad \text{i.e.} \quad dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN$$

 U の自然な変数は, $U[S, V, N]$ であるが, この時に dU はどのように書けるか?解 dU について逆解きすると,

$$-\frac{1}{T} dU = -dS + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN$$

$$\therefore dU = TdS - PdV + \mu dN \quad //$$

注: $N = n/N_A$, n は分子数問 理想気体の $U[S, V, N]$ から情報 (状態方程式など) を引き出す

理想気体の内部エネルギー: $U = U_0 \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{1}{c}} \left(\frac{N}{N_0} \right)^{1+\frac{1}{c}} e^{\frac{1}{cR} \left(\frac{S}{N} - \frac{S_0}{N_0} \right)}$... (i) から,

状態方程式: $PV = NRT$ および内部エネルギーの温度依存性: $U = cNRT$ を求めよ.

解 $dU = TdS - PdV + \mu dN \Leftrightarrow dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right) dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right) dV + \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right) dN$ 係数を比較して,

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right), \quad P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right), \quad \mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right) \quad \text{これらの関係式に, 与式(i)の } U \text{ を代入すると,}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right) = \frac{\partial}{\partial S} \left(U_0 \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{1}{c}} \left(\frac{N}{N_0} \right)^{1+\frac{1}{c}} e^{\frac{1}{cR} \left(\frac{S}{N} - \frac{S_0}{N_0} \right)} \right) = \left(U_0 \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{1}{c}} \left(\frac{N}{N_0} \right)^{1+\frac{1}{c}} e^{\frac{1}{cR} \left(\frac{S}{N} - \frac{S_0}{N_0} \right)} \right) \frac{1}{cNR} = \frac{U}{cNR} \equiv T$$

$$\therefore \boxed{U = cNRT} \quad \dots \text{(ii)} \quad //$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right) = \frac{\partial}{\partial V} \left(U_0 \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{1}{c}} \left(\frac{N}{N_0} \right)^{1+\frac{1}{c}} e^{\frac{1}{cR} \left(\frac{S}{N} - \frac{S_0}{N_0} \right)} \right) = U_0 \left(-\frac{1}{cV_0} \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{1}{c}-1} \right) \left(\frac{N}{N_0} \right)^{1+\frac{1}{c}} e^{\frac{1}{cR} \left(\frac{S}{N} - \frac{S_0}{N_0} \right)} \quad \text{一部(i)で戻して}$$

$$= \left(-\frac{1}{cV_0} \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-1} \right) U \equiv -P \quad \Leftrightarrow \quad \frac{U}{cV} = P \quad \text{これに式(ii) } U = cNRT \text{ を代入して,}$$

$$\therefore \boxed{NRT = PV} \quad \dots \text{(iii)} \quad //$$

おまけ

$$\left(\frac{\partial U}{\partial N} \right) = \frac{\partial}{\partial N} \left(U_0 \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{1}{c}} \left(\frac{N}{N_0} \right)^{1+\frac{1}{c}} e^{\frac{1}{cR} \left(\frac{S}{N} - \frac{S_0}{N_0} \right)} \right) = \left(\frac{1}{N} + \frac{S}{cRN^2} \right) U = \left(cR + \frac{S}{N} \right) T \equiv \mu$$

$$\Leftrightarrow N\mu = cNRT + TS \quad \Leftrightarrow U = N\mu - TS \quad ?$$

§ § ヘルムホルツの自由エネルギー $F[T, V, N]$ ルジャンドル変換

状況設定として、 U を指定するよりも、 T を指定する方が実験しやすい。

しかし、 $S[U, V, N]$ にも $U[S, V, N]$ にも T が含まれていないので、逆解きはできない。

一方、 $U[S, V, N]$ は、 $\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right) = \frac{1}{T}$ あるいは $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right) = T$ で T と結びついている。

この事実を利用して、ルジャンドル変換で、 $S \rightarrow T$ の変数変換が実行できる。

$U[S, V, N]$ の変数 S を T に変換したものを $F[T, V, N]$ ：ヘルムホルツの自由エネルギーと呼ぶ。

ルジャンドル変換

変換する変数の積（今の場合は ST ）をつくり、変換する前の関数に足すか、引くか、すればよい。

即ち、 $F = U + ST$ か、 $F = U - ST$ のどちらかが妥当な変換となっている。

そして、うまくゆくほうを採用すればよい。

問 微分式の変換： $dU[S, V, N]$ から $dF[T, V, N]$ への変換を求めよ。

解

※ $U[S, V, N]$ から $F[T, V, N]$ へのルジャンドル変換は、変数をあらわに書くと

$$F[T, V, N] = U[S(T, V, N), V, N] - S(T, V, N) \cdot T \quad \text{である.}$$

ここで、 $S(T, V, N)$ は変数が $[U, V, N]$ ではないので、もはや熱力学関数ではない。

$S(T, V, N)$ を求めるには、前問のように $\frac{\partial U}{\partial S} = T$ によって、 $S(T, V, N)$ を計算すればよい。

次に、その具体例を示す。

問 ルジャンドル変換 具体的 $U[S, V, N]$ の関数から $F[T, V, N]$ への変換

系の内部エネルギーが, $U[S, V, N] = \frac{S^3}{\gamma^3 V N}$ と書けたとき, $F[T, V, N]$ はどのように書けるか?

解

以下に, 前問で仮定した $U[S, V, N]$ と, 求めた $F[T, V, N]$ の妥当性を確認してみる.

問 $F[T, V, N]$ と $U[S, V, N]$ それぞれから状態方程式 $P(T, V)$ を求めよ.

解

問 理想気体の内部エネルギー $U[S, V, N]$ が次式で与えられるときの $F[T, V, N]$ を求めよ.

$$U[S, V, N] = U_0 \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{1}{c}} \left(\frac{N}{N_0} \right)^{1+\frac{1}{c}} e^{\frac{1}{cR} \left(\frac{S}{N} - \frac{S_0}{N_0} \right)} \quad \text{ここで, } S_0, U_0, V_0, N_0 \text{ は定数である.} \quad (\text{i})$$

解

問 前問の理想気体の $F[T, V, N]$ から状態方程式: $P(T, V) = \frac{NRT}{V}$ を求めよ.

課題

そして, 定積熱容量: $C_v = -T \frac{\partial^2 F}{\partial T^2}$ を計算せよ.

解

§ § ルジャンドル変換のまとめ

$$dU = TdS - PdV + \mu dN \quad \Leftrightarrow \quad dU = \frac{\partial U}{\partial S} dS + \frac{\partial U}{\partial V} dV + \frac{\partial U}{\partial N} dN$$

$$\therefore \quad T = \frac{\partial U}{\partial S}, \quad -P = \frac{\partial U}{\partial V}, \quad \mu = \frac{\partial U}{\partial N}$$

つまり, $S \leftrightarrow T$, $V \leftrightarrow P$, $N \leftrightarrow \mu$ 共役な, 示量変数 \leftrightarrow 示強変数 の組み合わせで変換が可能!!

例えば, $U[\textcolor{red}{S}, V, N] \rightarrow F[\textcolor{red}{T}, V, N]$ の変換は, $\frac{\partial U[\textcolor{red}{S}, V, N]}{\partial \textcolor{red}{S}} = \textcolor{red}{T}$ の関係があって可能となる!

一般化 ラグランジュ関数からハミルトン関数へのルジャンドル変換

$L[q_1, \textcolor{red}{q}_2]$ から $H[q_1, \textcolor{red}{p}_2]$ へのルジャンドル変換

$$H[q_1, \textcolor{red}{p}_2] = L[q_1, \textcolor{red}{q}_2(q_1, \textcolor{red}{p}_2)] - \textcolor{red}{p}_2 \cdot \textcolor{red}{q}_2(q_1, \textcolor{red}{p}_2) \quad \text{ただし,} \quad \textcolor{red}{p}_2 = + \frac{\partial L[q_1, \textcolor{red}{q}_2]}{\partial \textcolor{red}{q}_2}$$

または,

$$H[q_1, p_2] = L[q_1, q_2(q_1, p_2)] + p_2 \cdot q_2(q_1, p_2) \quad \text{ただし,} \quad p_2 = - \frac{\partial L[q_1, q_2]}{\partial q_2}$$

例 解析力学で Lagrangian: $L[q_1, q_2] \equiv L[q_1, \dot{q}_1] \rightarrow$ Hamiltonian: $H[q_1, p_2]$

$$q_2 \equiv \dot{q}_1 = \frac{dq_1}{dt}, \quad p_2 \equiv \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_1} \quad \text{とすると} \quad L[q_1, q_2] \equiv L[q_1, \dot{q}_1] \quad \text{と置いて,}$$

$$H[q_1, p_2] = L[q_1, q_2(q_1, p_2)] - p_2 \cdot q_2(q_1, p_2)$$

§ § ギブスの自由エネルギー $G[T, P, N]$ と エンタルピー $H[S, P, N]$ $V \rightarrow P$ のルジャンドル変換

$$F[T, V, N] \rightarrow G[T, P, N]$$

$$U[S, V, N] \rightarrow H[S, P, N]$$

問 $F[T, V, N]$ から $G[T, P, N]$ のルジャンドル変換を示せ. また, dG を示せ.

課題

解

問 $U[S, V, N]$ から $H[S, P, N]$ のルジャンドル変換を示せ. また, dH を示せ.

課題

解

§ § 記憶すべきポイントと流れ

- $dU = TdS - PdV + \mu dN$ 熱力学的恒等式
- $df(x, y, z) = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy + \frac{\partial f}{\partial z} dz$ 全微分
- $F = U - TS$ ヘルムホルツの自由エネルギー
- 逆解き方法 と ルジャンドル変換

A. 内部エネルギー U

$$dU = TdS - PdV + \mu dN \quad : \text{①式}$$

→ $U[S, V, N] \rightarrow$ 変数が分かった! (U は多変数関数!)

→ 全微分の式が使える → $dU = \frac{\partial U}{\partial S} dS + \frac{\partial U}{\partial V} dV + \frac{\partial U}{\partial N} dN$: ②式 → ①式と比較して

$$\rightarrow \frac{\partial U}{\partial S} = T, \quad \frac{\partial U}{\partial V} = -P, \quad \frac{\partial U}{\partial N} = \mu$$

→ U の関数が陽に分かっているならば, $\frac{\partial U}{\partial V} = -P$ より, 状態方程式が得られる

B. U からエントロピー S へ

問 エントロピーの微分式 dS を $dU = TdS - PdV + \mu dN$ から導け.

解 $dU = TdS - PdV + \mu dN$ より, dS について逆解きすると, $dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN$ //

C. U からヘルムホルツの自由エネルギー F へ

$$U[S, V, N] \rightarrow F[T, V, N] \quad S \rightarrow T$$

$dU = TdS - PdV + \mu dN$ の中に F は入っていないので逆解きで求められない. → ルジャンドル変換を行う.

$$\rightarrow F = U - TS \rightarrow F[T, V, N] = U[S(T, V, N), V, N] - T \cdot S(T, V, N)$$

$$dF = dU - SdT - TdS$$

$$\downarrow \leftarrow dU = TdS - PdV + \mu dN,$$

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN$$

よって, $F[T, V, N]$

$$\rightarrow dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right) dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right) dV + \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right) dN$$

係数を比較して

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right), \quad P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right), \quad \mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right) \quad \text{の関係を得る}$$

D. U からそれ以外の熱力学関数 H, G へ

$H[S, P, N]$, $G[T, P, N]$, dH , dG も同様に, $U[S, V, N]$ を出発点として計算できる.