

# 1 熱力学の復習

物理の学問を学んでいく上で大前提となるのはその問題設定 (仮定) である。新しく学問を学ぶ上でその学問の適用範囲を知っておくことは何よりも大事である。

## 1.1 熱力学の問題設定

- (1) マクロな系に注目 (熱力学が生まれた当時、系のミクロな構造は未発見)
- (2) 始状態と終状態は熱平衡状態 (系が均一であり、マクロなカレントが存在しない状態)
- (3) エントロピーの存在 (と諸々の性質) およびエントロピー最大原理 (孤立系ではエントロピーが最大となるように熱平衡状態が決まる)

コメントになるが、統計力学では、よりミクロなモデルから出発することが出来、熱力学よりも解析できる物理量自体は広い。統計力学における仮定として等重率の原理が出てくるが、これはエントロピー最大の原理の言い換えになっている事を後で学ぶ。

## 1.2 エントロピーに関する仮定と帰結

### 1.2.1 熱力学第1法則

$$\Delta U = \Delta W_{in} + \Delta Q_{in}, \quad (1)$$

$$\Delta Q_{in} = T\Delta S \quad (2)$$

によってエントロピー  $S$  の存在を認め、定義する。ここで  $U$  は内部エネルギー,  $W_{in}$  は (外界から受けた) 仕事量,  $Q_{in}$  は熱 (吸熱量) である。以下では簡単のために  $W = W_{in}, Q = Q_{in}$  として表記する。 $U$  と  $W$  は計測できる量として、両者を測った際に差異が生じるので、その差分を「熱」として定義し、それを温度で割ったものをエントロピー  $S$  と定義する。

### 1.2.2 エントロピーの相加性

「 $X$  が相加変数である」とは、ある独立な2つの系が存在する時に、それぞれの系の変数  $X_1, X_2$  と2つを合わせた系の変数  $X_{12}$  の間に  $X_{12} = X_1 + X_2$  が成立するような変数

である。熱力学では特に内部エネルギー  $U$ , 体積  $V$ , 粒子数  $N$  を考える。熱力学ではエントロピーに関して、

1. エントロピーは相加変数の関数として表せる ( $S = S(U, V, N)$ )
2. エントロピーの相加性 (独立な系 1, 2 に対して  $S_{12} = S_1(U_1, V_1, N_1) + S_2(U_2, V_2, N_2)$ )

均一系を考えると、同一な系を  $n$  個合わせて

$$S(U, V, N) = n S(U/n, V/n, N/n). \quad (3)$$

が成立

### 1.2.3 エントロピーの連続性

エントロピーが  $U, V, N$  について連続な変数であると仮定すると、式 (3) を  $\lambda = 1/n$  を正の実数に拡張でき、任意の実数  $\lambda \geq 0$  に対して

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(U, V, N). \quad (4)$$

### 1.2.4 エントロピー最大原理と凸性

ある一つの系に全てを遮断する仕切りを入れ二つに分割する事を考える。分割する前は分割後の2つの系は必ずしも独立ではないとすると任意の  $0 \leq \lambda \leq 1$  について

$$\begin{aligned} S(\lambda U_1 + (1 - \lambda)U_2, \lambda V_1 + (1 - \lambda)V_2, \lambda N_1 + (1 - \lambda)N_2) \\ \geq \lambda S(U_1, V_1, N_1) + (1 - \lambda) S(U_2, V_2, N_2). \end{aligned} \quad (5)$$

が成立する。仕切りはある種の制約条件として捉えることが出来るが、制約なしでのエントロピーの最大化と制約付きでの最大化を行った際に、制約なしの最大化の方が大きくなる (等号含む) 事から上記の不等式を得ることが出来る。

**凸性:** 関数  $f(\vec{x})$  が以下の性質を満たす時、 $f(\vec{x})$  を凸関数 (下に凸な関数) と呼ぶ

$$f(\lambda \vec{x}_1 + (1 - \lambda)\vec{x}_2) \geq \lambda f(\vec{x}_1) + (1 - \lambda)f(\vec{x}_2), \quad (0 \leq \lambda \leq 1, \forall \vec{x}_1, \vec{x}_2)$$

上の式と大小関係が逆の不等式を満たす場合は、上に凸な関数と呼ぶ。また  $f(\vec{x})$  が (少なくとも2回微分可能な程度に) 滑らかな関数である場合、上の条件は以下と等

価である。

$f$  の Hessian Matrix(ヘッセ行列)

$$H[f(\vec{x})] = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 f}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_1 \partial x_2} & \cdots \\ \frac{\partial^2 f}{\partial x_1 \partial x_2} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_2^2} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix}$$

が半正定値 (全ての固有値が非負) である。(上に凸な関数な場合は、「全ての固有値が非正」が必要十分条件)

### 1.2.5 (強) 増加性

$X > X'$  ならば  $f(x) \geq f(X')$  を満たす時、 $f$  は  $X$  に対して増加性を持つという。(等号が外れた場合は「強増加性」と呼ぶ)  $S(U, V, N)$  は  $U, V, N$  について増加性を持ち、特に  $U$  について強増加性を持つと仮定すると、 $S$  の関数形  $S = S(U, V, N)$  がわかっていれば、 $U$  の関数形  $U = U(S, V, N)$  を一意に決定できる。

示量変数  $U, V, N$  に対して示強変数 (相加性を持つ関数を相加変数で微分したもの) を

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N}, \quad p = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N}, \quad \mu = \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S, V} \quad (6)$$

と定義する。これにより  $S(U, V, N)$  の関数形が分かっているならば  $U(S, V, N)$  を決定でき、そこから示強変数  $(T, p, \mu)$  も同定できる。このように、関数形を知っていれば熱力学に必要な変数と量を全て同定することが出来る関数を「完全な熱力学量」と呼ぶ。 $(U(S, V, N))$  についても同様)

### 1.2.6 熱力学第二法則

Thomson の原理いわゆる熱力学第二法則

任意の温度における等温サイクルにおいて

$$W_{\text{cyc}}^{\text{out}} = 0 \quad (\text{total で取り出す仕事の和は 0 以下}) \\ (\Rightarrow \text{第二種永久機関の禁止})$$

いくつか等価な statement が存在する (最大仕事の原理, カラテオドリの定理など)。そのうちの一つ、Clausius の不等式は、

$$\text{等温過程において } \Delta S \geq \frac{\Delta Q}{T} \quad (7)$$

### 1.3 Legendre 変換

Legendre(ルジャンドル) 変換は凸性を保存する変換である。関数が凸性を持つ (凸関数である) 事が保証されているといくつか嬉しい事がある。(例えば  $f(x)$  下に凸である事が保証されていれば、 $\partial f / \partial x = 0$  を解けば、 $f(x)$  の最大値を与える  $x$  が直ちにわかる。他にもものに確率・統計についての章でやる事になるが、凸関数についての期待値には Jensen(イェンセン) の不等式が成立し、これも使い勝手が良い。)

下に凸な滑らかな関数  $f(x)$  に対する以下の変換をルジャンドル変換と呼ぶ

$$g(w) = \max_x [wx - f(x)] \quad (8)$$

また以下のように定義することも出来る。 $(x_w)$  は  $w$  に陽に依存する  $w$  の関数として扱う)

$$g(w) = wx_w - f(x_w), \left( w = \frac{\partial f}{\partial x} \Big|_{x_w} \right) \quad (9)$$

物理では後者の方の定義を使う事が多い。この変換は図のように視覚的に理解する事が出来る。つまりある変数  $x$  について下に凸の関数  $f(x)$  を  $x$  における接線の傾き  $w = \frac{\partial f}{\partial x}$  とその  $y$  切片  $-g(w)$  によって表現しなおすような変換になっている。

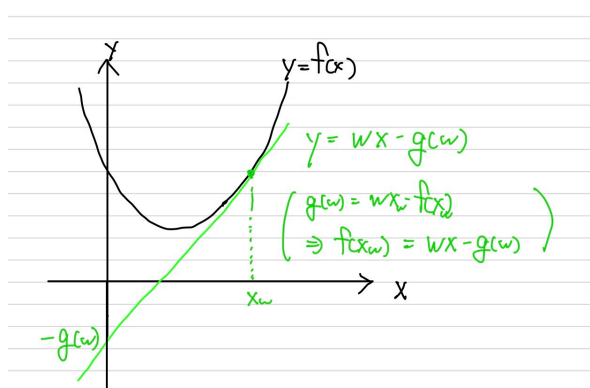


図1 ルジャンドル変換のイメージ

さて変換後の新たな関数  $g(w)$  が  $w$  について凸性が維持されている事を確認しよう。

$$\frac{\partial g}{\partial w} = x_w + w * \frac{\partial x_w}{\partial w} - \frac{\partial f}{\partial x} \Big|_{x_w} * \frac{\partial x_w}{\partial w} = x_w + \left( w - \frac{\partial f}{\partial x} \Big|_{x_w} \right) = x_w \quad (10)$$

$$w = \frac{\partial f}{\partial x} \Big|_{x_w} \Rightarrow 1 = \frac{\partial}{\partial w} \left( \frac{\partial f}{\partial x} \Big|_{x_w} \right) = \frac{\partial x_w}{\partial w} * \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \Big|_{x_w} = \frac{\partial^2 g}{\partial w^2} * \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \Big|_{x_w} \quad (11)$$

$f(x)$  は下に凸より  $\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} > 0 (\forall x)$ 。よって式 (11) より  $\frac{\partial^2 g}{\partial w^2} > 0 (\forall w)$ 。よって変換後の  $g(w)$  も下に凸の関数である。

## 1.4 内部エネルギー $U$ の下凸性

以下簡略化のために、 $V, N$  をまとめて  $X$  と書く。(つまり本当は  $X$  はベクトル変数)。 $S$  は  $U$  について強増加 ( $\frac{\partial S}{\partial U}$ ) であり、 $S(U, X)$  は上に凸な関数であるので、

$$H[S] = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} & \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial X} & \frac{\partial^2 S}{\partial X \partial U} & \frac{\partial^2 S}{\partial X^2} \end{pmatrix} \leq 0, \quad \frac{\partial S}{\partial U} > 0 \quad (12)$$

行列  $\hat{M}$  の半正定値性 ( $\hat{M} \geq 0$ ) は以下と等価である。 $\forall \vec{v}$  に対して

$$\vec{v}^T \hat{M} \vec{v} \geq 0 \quad (13)$$

例えば  $\vec{v} = [1, 0]$  とすれば、 $H[S] \leq 0$  より  $\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \leq 0$ ,  $\vec{v} = [0, 1]$  とすれば、 $\frac{\partial^2 S}{\partial X^2} \leq 0$  である事が分かる。さて式 (12) の条件を使って、内部エネルギー  $U(S, X)$  が下に凸な関数である事を示してみよう。すなわち

$$H[U] \geq 0 \Leftrightarrow \vec{v}^T H[U] \vec{v} \geq 0 \text{ を満たす線型独立なベクトルを 2 つ存在する}$$

を示せば良い。

証明： $U = U(S, X) = U(S(U, X), X)$  に対して、両辺をそれぞれ偏微分すると以下の関係式が得られる。(左辺は変数  $U$  であり、右辺は関数  $U$  である事に注意。)

$$\frac{\partial}{\partial U} \Rightarrow 1 = \frac{\partial U}{\partial S} \frac{\partial S}{\partial U} \left( \Rightarrow \frac{\partial U}{\partial S} > 0 \right) \quad (14)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial U^2} \Rightarrow 0 = \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)^2 + \frac{\partial U}{\partial S} \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \quad (15)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial U \partial X} \Rightarrow 0 = \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \frac{\partial S}{\partial U} \frac{\partial S}{\partial X} + \frac{\partial U}{\partial S} \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial X} + \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial X} \frac{\partial S}{\partial U} \quad (16)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial X^2} \Rightarrow 0 = \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \left( \frac{\partial S}{\partial X} \right)^2 + 2 \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial X} \frac{\partial S}{\partial X} + \frac{\partial^2 U}{\partial X^2} \quad (17)$$

ここで  $\vec{v}_1 = [\frac{\partial S}{\partial U}, 0]$ ,  $\vec{v}_2 = [\frac{\partial S}{\partial X}, 1]$  とすれば

$$\vec{v}_1^T H[U] \vec{v}_1 = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)^2 \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} = -\frac{\partial U}{\partial S} \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \geq 0 \quad \left( \frac{\partial U}{\partial S} > 0, \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \leq 0 \text{ より} \right) \quad (18)$$

$$\vec{v}_2^T H[U] \vec{v}_2 = -\frac{\partial U}{\partial S} \frac{\partial^2 S}{\partial X^2} \geq 0 \quad \left( \text{途中式変形は省略した} \right) \quad (19)$$

$\vec{v}_1$  は  $\frac{\partial S}{\partial U} > 0$  より  $\vec{v}_1, \vec{v}_2$  は線型独立 ( $\vec{v}_1 = 0 = 0\vec{v}_2$  になる事がない) なので、内部エネルギー  $U(S, X)$  は下に凸な関数である事が示された。

## 1.5 エネルギー最小の原理

孤立した系においては ( $(V, N)$  を固定したとき)  $U$  が最小になるように (各部分系の) 状態が決まる

$$U(\{S_1, S_2\}, \{V_1, V_2\}, \{N_1, N_2\}) = U_1(S_1, V_1, N_1) + U_2(S_2, V_2, N_2) \quad (20)$$

平衡状態においては系は均一であり、よって部分系の示強変数は一致するはずである。

$$\text{示強変数 } T_i = \frac{\partial U_i}{\partial S_i}, \quad p_i = -\frac{\partial U_i}{\partial V_i}, \quad \mu_i = \frac{\partial U_i}{\partial N_i} \quad (21)$$

$$T = \frac{\partial U_1}{\partial S_1} = \frac{\partial U_2}{\partial S_2}, \quad p = -\frac{\partial U_1}{\partial V_1} = -\frac{\partial U_2}{\partial V_2}, \quad \mu = \frac{\partial U_1}{\partial N_1} = \frac{\partial U_2}{\partial N_2} \quad (22)$$

今全系のエントロピー  $S$  や体積  $V$ , 粒子数  $N$  は一定であり、仮想的な系の分割に依存しないとすれば

$$S_2 = S - S_1, \quad V_2 = V - V_1, \quad N_2 = N - N_1 \quad (23)$$

であるから、 $\frac{\partial U_2(S_2)}{\partial S_2} = \frac{\partial U_2(S-S_1)}{\partial (S-S_1)} = -\frac{\partial U_2(S-S_1)}{\partial S_1}$

$$\frac{\partial U}{\partial S_1} = \frac{\partial U_1}{\partial S_1} + \frac{\partial U_2}{\partial S_1} = \frac{\partial U_1}{\partial S_1} - \frac{\partial U_2}{\partial S_2} = 0 \quad (24)$$

同様にして  $\frac{\partial U}{\partial V_1} = 0$ ,  $\frac{\partial U}{\partial N_1} = 0$  が成立。  $U$  は下に凸より  $U$  は最小値を取る。

## 1.6 (Helmholtz の) 自由エネルギー最小の原理

$$U_{\text{tot}} = U_1 + U_2 + U_B$$

$$= U_1(S_1, V_1, N_1) + U_2(S_2, V_2, N_2) + U_B(S - S_1 - S_2, V - V_1 - V_2, N - N_1 - N_2) \quad (25)$$

$S_{\text{tot}} = S_1 + S_2 + S_B$  であり  $V, N$  についても同様、ただし、 $S_B \gg S_1, S_2$ ,  $V_B \gg V_1, V_2$

$$U_B(S - S_1 - S_2, V - V_1 - V_2, N - N_1 - N_2) \simeq U_B(S) + (S_1 + S_2) \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right) \quad (26)$$

$$\begin{aligned} U_{\text{tot}} &= U_1 + U_2 - (S_1 + S_2)T + U_B(S) \\ &= \underbrace{(U_1 - S_1 T)}_{=F_1} + \underbrace{(U_2 - S_2 T)}_{=F_2} + U_B(S) \end{aligned}$$

$F$  : 自由エネルギー

$$U_{\text{tot}} - U_B = F_1 + F_2 \quad (27)$$

$U_B$  は固定して考えると  $U_{\text{tot}}$  「(孤立系) のエネルギー最小の原理」は、「(熱浴に浸っている) 注目系の自由エネルギー最小の原理」に書き換えられる。ちなみにこの Helmholtz の自由エネルギーは  $U$  を変数  $S$  についてルジャンドル変換したものである。(つまり  $S$  依存性は消えており、 $T$  について上に凸な関数になっている)