

講義資料

<http://d2mate.mdxes.iir.isct.ac.jp/D2MatE/?page=statistics>

統計力学 (C)

元素戦略MDX研究センター

神谷利夫

物質理工学院材料系

久保田 雄太

第1回第2部 熱力学復習

§ 1 熱力学第一法則: 復習

- 温度と熱
- 状態量と状態方程式
- 内部エネルギー
- 熱力学第一法則

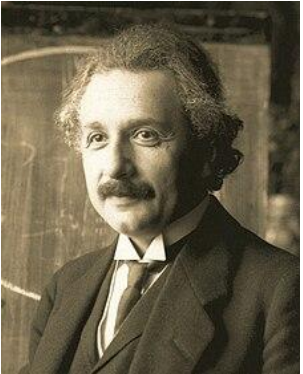
§ 2 熱力学第二法則: 復習

- 可逆過程と不可逆過程
- エントロピー
- 自由エネルギー
- 平衡の条件
- 化学ポテンシャル

熱力学の特徴

- 熱力学三法則を公理として数学的に閉じている
=> 数学的に完全な理論体系

Albert Einstein



“The laws of thermodynamics are the only physical laws of nature that I am convinced will hold forever, even if the theory changes.”

**熱力学の法則は、他の全ての理論が「変わる」場合でも
不変であることが確実である唯一の物理的法則である**

熱力学を理解できたと納得するためのコツ:

熱力学では、内部エネルギーやエントロピーなど、直観的に理解しにくい量がでてくる。
しかし、平衡状態ではこれらが状態変数で一意的にきまる「状態関数」とであると認めると、
実験事実を説明できる、数学的に無矛盾の理論になる。

ので、納得いかない定義が出てきても、とりあえず受け入れてみよう

【重要】熱力学における公理：熱力学三法則

- **熱力学第0法則**: $T_A = T_B$ であり $T_C = T_A$ であれば、 $T_C = T_B$
2つの系 A, B が熱平衡にあり、第三の系 C がこのうちのいずれかと熱平衡にあれば、もう一つの系とも熱平衡にある
- **熱力学第一法則 (エネルギー保存の法則)**
一般の系: $\Delta U = Q + W$
系に生じるエネルギー変化 ΔU は 系外とやり取りする熱 Q か仕事 W だけ
孤立系 : $\Delta U = 0$ (系外との Q, W のやり取りがない)
孤立系において全エネルギー (内部エネルギー) は一定に保たれる
- **熱力学第二法則 (エントロピー増大の法則)**
孤立系において自発変化が起こると、
系のエントロピーは増大する: $\Delta S > 0$
- **熱力学第三法則 (エントロピーには原点がある)**
絶対温度が 0 K に近づくと、系の絶対エントロピーもゼロに近づく。
 - 完全結晶状態 (基底状態が縮退していない) である物質について
 - 熱力学三法則の中ではもっとも妥当性が怪しい。

§ 1.1 温度と熱

温度 T : 物体の熱的状态を指定する物理量

歴史的な定義 (Wikipedia):

寒い・暑いといった寒暖を定量的に表すものとして導入

セ氏 (Celsius) 温度 $C [^{\circ}\text{C}]$: 水の凝固点 0°C ~ 水の沸点 100°C を 100等分

力氏* (Fahrenheit) 温度 $F [^{\circ}\text{F}]$: $C = (5/9) (F - 32)$

起源には諸説。(*豆知識: 中国語名 華倫海得より)

彼が得られた最低温度 (屋外温度) $0^{\circ}\text{F} = -17.8^{\circ}\text{C}$ 、体温 $\sim 100^{\circ}\text{F} = 37.8^{\circ}\text{C}$ を使った?

温度計: 温度目盛を作製するには2点の定義定点が必要

物質の性質を利用して温度目盛りを等分

最初の温度計 : ガリレオ・ガリレイ (異説あり)。空気の熱膨張を利用

目盛付き温度計: オーレ・レーマー。水の沸点を60度、水の融点を7.5度とし、
赤ワインの熱膨張を利用。

水銀温度計 : 熱膨張が安定している水銀を利用。

毒性のため、トルエンやGa-In-Sn合金などに置換え

現在 : 電子温度計、放射温度計

§ 1.1 温度と熱: 物理的な定義

シャルルの法則:

$T = 273.15 + t_c$ (1.2)式 とすると、 $V/T = \text{一定}$ となる

T : 絶対温度 [K]

=> 重要な結論: -273.15°C より低い温度は存在しない

後に確認される:

絶対温度を使うと、エントロピーが $\Delta S = \delta Q / T$ と単純になる

注: エントロピーを表現するには、温度に関する単調増加関数 $f(T)$ を用いて $S = Q / f(T)$ であればよい。

場合によっては $\Delta S = \delta Q / (\exp(T) - 1)$ になっていたかもしれない

現在の定義: Boltzmann定数を定義値 $1.380\,649 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ として温度を定義

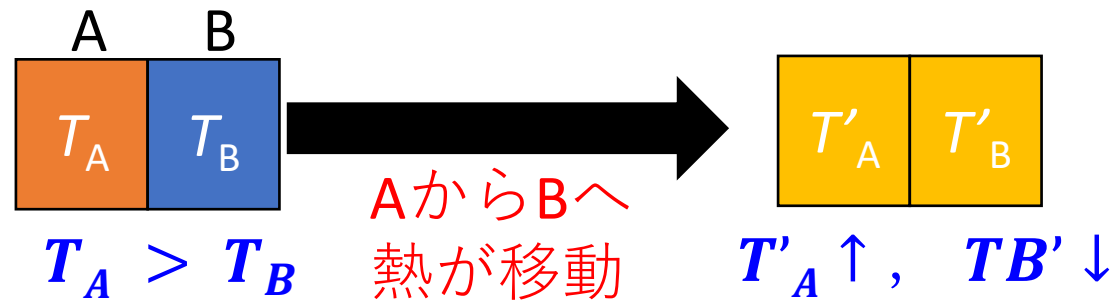
測定法の例: 気体の状態方程式や黒体輻射の式から絶対温度を測定

余談: なぜ物理的な根拠がない歴史的な温度目盛が、
絶対温度と簡単な比例関係で対応し、エントロピーが簡単になったのか

- ・ 物質の温度による変化は絶対温度 T と線形関係にあるものが多い

§ 1.1 温度と熱

経験的に知られていた: 温度が高い物体 A と低い物体 B を接触させると
前者は冷えて、後者は温まる



=> AからBへ 「熱が移動した」 という

- 熱量 Q : 熱を数量的に表したものの

歴史的な単位: カロリー [cal]: 1 gの水の温度を1 K上げるのに必要な熱量

現在は ジュール [J] を使うことが推奨されている

【重要】エネルギー保存則

- 力学的エネルギーの保存 (Newtonの運動方程式)

$$F = m \frac{dv}{dt} \text{ から、} \int F dx = \int m \frac{dv}{dt} dx + C = m \int \frac{dv}{dt} \frac{dx}{dt} dt + C = m \int \frac{dv}{dt} v dt + C = \frac{1}{2} m v^2 + C$$

F が粒子に与えている力の場合: **仕事は運動エネルギーに等しく変換される**

F をポテンシャルが作る力 $F = -\frac{d\phi}{dt}$ の場合

$$E = \frac{1}{2} m v^2 + \phi = K + \Phi \text{ (積分定数 } C \text{ を全エネルギー } E \text{ に置き換え)}$$

**運動エネルギー K とポテンシャルエネルギー Φ の
和は保存される**



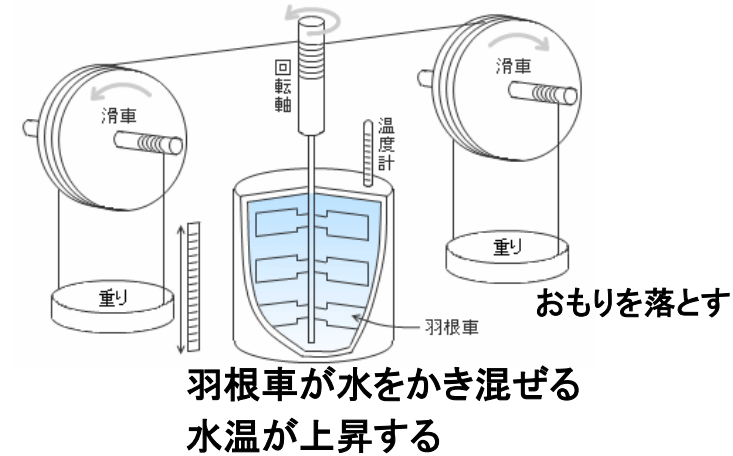
- 熱的エネルギーへの拡張 (蒸気機関の開発、産業革命へ)

カルノー、マイヤー、ジュールなどの実験: 機械的仕事は**比例定数**を用いて熱量に**変換**される

・ 力学的仕事 W [J] で発生する熱量 Q [cal] は比例する:

$$W = J Q \quad (1.3) \quad \text{熱の仕事当量: } J = 4.19 \text{ J/cal} \quad (1.4)$$

単位を合わせると **力学エネルギーと熱量は保存する: $E = K + \Phi = K' + \Phi' + JQ$**
熱量はエネルギーの一形態である



<http://wakariyasui.sakura.ne.jp>

エネルギー保存則のさらなる拡張

- 電気エネルギーへの拡張
ジュールなどの実験: 水に入れた電線に電流を流すと、
電力は比例定数を用いて熱量に変換される
電気エネルギーを加えたエネルギーの総和は保存する
- 電磁気エネルギーへの拡張 (Maxwellの方程式)
電磁気エネルギーを加えたエネルギーの総和は保存する
- 光子エネルギーへの拡張 (Einsteinの光電効果の理論 (光量子仮説))
光子エネルギー $h\nu$ を加えたエネルギーの総和は保存する
- 質量エネルギーへの拡張 (Einsteinの特殊相対性理論)
質量エネルギー mc^2 を加えたエネルギーの総和は保存する
=> 核爆弾、原子力発電
- 現代物理では、系の物理的対称性から保存則が導かれる(ネーターの定理)

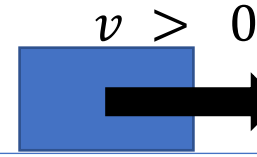
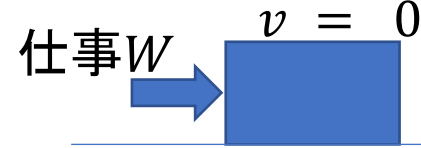
【重要】 § 1.4 熱力学第一法則

熱力学・統計力学では「物質」を「系」として考える

系には熱量 Q を与えたり、系になされる仕事 W をすることができる

エネルギー保存則

力学の場合:



W が $\frac{1}{2}mv^2$ に変換される

熱量 Q : 系Aから系Bへ受け渡すエネルギーのうち、仕事以外のもの

内部エネルギー U : W と Q が系に与えられると、

$W + Q$ のエネルギーが物質中に蓄えられると考える

熱力学では内部エネルギーの「中身」はわからないが、

「全エネルギーが保存される ($\Delta U = W + Q$) ように変わる量」として

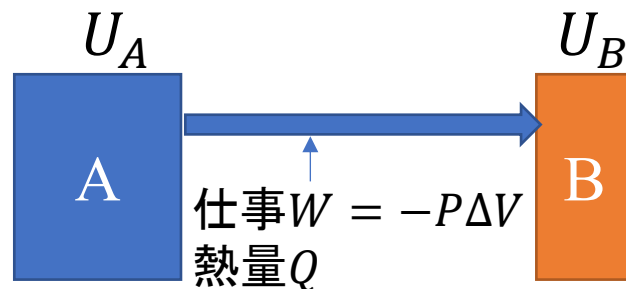
「内部エネルギー U 」を定義する

統計力学により、 U は系を構成している原子、分子、電子などのエネルギー ($U = K + V$) の平均であることがわかる

【重要】 § 1.4 熱力学第一法則

熱力学的第一エネルギー保存則

1-5図 熱力学第一法則



静止している状態 A の物体に
仕事 W と熱 Q を同時に加える $\Rightarrow$ 状態 B へ変化
内部エネルギーは $W + Q$ だけ増加する。

W, Q は
物体 (系) に加わる向きを $+$ にとる

$W > 0$: 物体に仕事を加える $W < 0$: 物体が仕事をする
 $Q > 0$: 物体に熱を加える $Q < 0$: 物体が熱を放出する

$$W = -P\Delta V$$

$$U_B - U_A = W + Q \quad (1.21)$$

【重要】 § 1.2 状態変数

物理的に同じ**平衡状態を一意的に決定**するために必要な変数の組は何か？

状態変数 (経験的に確認されている)
(他に 電場 E , 磁場 B などもあるが、この講義では扱わない)

n_i, T, P, V
物質の量 温度 圧力 体積

経験的に、これら 4 種の状態変数のうち **自由に変えられるのは 3 種 だけ**

物質の個性: **状態方程式** $g(n_i, T, P, V) = 0$ の制約

状態方程式の例: 理想気体 $P(n, T, V) = nRT / V$

n, T, V が決まると、 P は一意的に決まる。

【重要】 § 1.2 状態変数と系

系の例:

定温・定圧系: 系の状態を指定する状態変数は T, P

定温・定積系: 系の状態を指定する状態変数は T, V

このように、対になる状態変数を入れ替えると、系の制約条件を変えられる。

他の独立な状態変数を固定した時、

ある変数の変化に応じて値が変わる変数を「共役な変数」とよぶ。

(正しくは、エネルギーと変数の関係から共役関係が決まる)

P と V は共役な変数

⇒ T の共役な変数は S であり、断熱系の状態を S で表せる。

また、可逆断熱変化では S =一定であり、変数として扱いやすい

断熱・定圧系: 系の状態を指定する状態変数は S, P

断熱・定積系: 系の状態を指定する状態変数は S, V

注意: 状態変数は「制御しやすい変数」ではなく、「平衡状態を決める変数」

【重要】 § 1.2 状態量

状態量

- ・ 系の状態を表す物理量

状態変数を与えられたら平衡状態は一意的に決まる

(履歴 (過去の変化過程) に依存しない)

状態変数の一意的関数 $f(n_i, T, P, V)$ で表される

示量変数と示強変数

示量変数 (示量性量): 同じ状態の物体2つを合体させたときに2倍になる量

V, S, n_i (U, H, F, G) など

示強変数 (示強性量): 同じ状態の物体2つを合体させたときに変わらない量

T, P など

示量変数と示強変数は対の関係があるものがある (共役な物理量)

示量変数	示強変数	エネルギーの次元を持つ量
V	P	PV
S	T	ST
n_i	μ_i	$n_i\mu_i$

§ 1.2 理想気体の状態方程式

状態変数: n_i, T, P, V : 自由に変えられるのは3種だけ
 物質ごとに、 $g(n_i, T, P, V) = 0$ の制約がある: 状態方程式

- ・ ボイルの法則
 $PV = \text{一定}$
- ・ シャルルの法則
 $V / T = \text{一定}$
- ・ ボイル・シャルルの法則
 $PV / T = \text{一定}$

理想気体の状態方程式

$$PV = nRT \quad (1.12)$$

$$\text{気体定数 } R = 8.31 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)} = 1.98 \text{ cal/(mol}\cdot\text{K)} \quad (1.13)$$

【重要】熱力学的平衡の三条件

2つの系が互いに接触し (熱、仕事、粒子の交換ができる)、以下の平衡が成立していること

1. 熱的平衡 (温度が同じ)
2. 力学的平衡 (圧力が同じ)
3. 化学的平衡 (化学ポテンシャルが同じ)

§ 2.2 エントロピーと第二法則: クラウジウスの原理とトムソンの原理

熱力学第一法則では説明できない経験的法則:
熱移動の不可逆性

- ・ クラウジウスの原理

- ・ 熱は低温部から高温部へ自発的には移動しない (2.1)

ex. 熱伝導

- ・ トムソンの原理

- ・ 熱の全部は自発的には力学的な仕事に変わらない (2.2)

ex. 摩擦熱

(「自発的には」 = 「外部に何ら変化を残さないで」)

=> 熱・温度変化を支配する未知の法則がある
熱力学第二法則

【重要】エントロピー

熱は自発的には高温から低温にしか移動しない

=> 数学的に表現する状態関数が必要: 温度に関する単調関数

- カルノーサイクル (可逆過程):

高温熱源 T_1 と低温熱源 T_2 の1カルノーサイクルで、
それぞれの系に Q_1, Q_2 の熱量を与える場合を考える

熱効率の定義 $\eta = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1}$ と

カルノーサイクルの効率 $\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$ より、

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

(クラウジウスの式)

- カルノーサイクルと不可逆過程

$$\Delta S_{\text{全系}} = \Delta S_{\text{熱源}} + \Delta S_{\text{系}} = -\left(\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2}\right) \geq 0 \quad (\text{クラウジウスの不等式})$$

$$\text{エントロピー: } dS_{\text{系}} = \delta Q / T_{\text{系}}$$

【重要】 § 2.5 エントロピー増大則

エントロピー: $dS = \delta Q / T$

- 断熱過程 ($\delta Q = 0$), 孤立系の場合

- $\frac{\delta Q}{T'} \leq dS \Rightarrow dS \geq 0$
- 可逆断熱過程 $dS = 0$
- 不可逆断熱過程 $dS > 0$

- 全宇宙 (= 系 + 系外)

- 外部からの熱の供給はない (孤立系 => 断熱過程)
- 熱伝導・摩擦などの現象 (不可逆過程)

熱力学第二法則: エントロピー増大則
全宇宙のエントロピーは必ず増大する

エントロピー: 時間の矢

物理的時間: 物理方程式は可逆的 ($F = m \frac{d^2 r}{dt^2}$)。

過去にも未来にも行ける・・・はず？

多数の粒子が存在:

統計的に、過去の状態へ戻ることもあり得なくなる

- ・ エントロピー増大の法則

エントロピーにより時間の方向が限定される: 熱力学的時間

時間とは何か？

- **古代の時間** (自然時間):
1年のうちのどの季節にいるかを把握し、農耕(大河の氾濫など含む)に利用
自然現象(太陽=>1年、月=>12か月・30日)により定義される
地域、季節によって時間は異なる。支配者は時間を支配する
- **絶対時間** (ニュートン): 物理的時間の始まり
力学(の運動方程式)を支配する時間概念
万人に共通
- **相対的時間** (アインシュタイン): **相対性理論における物理的時間。現代の標準**
物理的時間は、観測者に対する運動(速度)や重力(座標系)によって異なり、
座標変換により**時間と空間は相互に変換**される
相対的 (互いに運動しているA, Bについて、Aから観測したBの時間も、Bから観測したAの時間もお互いに遅く進む)
相対論には「固有時間」という座標系に依存しない時間があるが、
物理方程式を支配しているのは相対的時間

物理的時間: 物理方程式は可逆的。過去にも未来にも行ける・・・はず？

- **熱力学的時間**: エントロピーにより時間の方向が限定される
- 量子力学: 観測により波動関数の収縮が起こる (波動関数の確率解釈: コペンハーゲン学説)
=> 未来の予測は不可能?
=> 多世界解釈
- 時間も空間も離散的?
プランク長 $t_p = \sqrt{\hbar G/c^3} = 1.62 \times 10^{-35} \text{ m}$ 、プランク時間 $t_p = \sqrt{\hbar G/c^5} = 5.39 \times 10^{-44} \text{ s}$

§ 2.7 系内の情報だけで第二法則を知る: 自由エネルギー

温度 T の系A から、温度 T の熱浴として平衡状態にある系外へ熱量 $-\delta Q$ をわたす場合

熱力学第二法則: 全宇宙のエントロピー変化: $\Delta S_{univ} \geq 0$

問題: 全宇宙のエントロピーを知ることはできない

- 系外は平衡にある熱浴なので: $\Delta S_E = -\delta Q / T$
- 系Aに不可逆があれば、 $\delta Q / T$ のほかにエントロピーが生成されるので、 ΔS と書く

$$\Delta S_{univ} = \Delta S - \frac{\delta Q}{T} \geq 0 \quad \Rightarrow \quad T\Delta S \geq \delta Q$$

熱力学第一法則: $\delta Q = \Delta U + \delta W$

$$T\Delta S \geq \Delta U + \delta W$$

$$-\delta W \leq (\Delta U - T\Delta S)$$

等温過程 T では

$$-\delta W \leq \Delta(U - TS)$$

系Aの変数だけでわかるように変形した第二法則

【重要】自由エネルギー

等温過程 では $-\delta W \leq \Delta(U - TS)$

系Aの $U - TS$ の減少量だけを外系への仕事 $-\delta W$ に変換できる

TS : 束縛エネルギー

$U - TS$: 自由エネルギー

孤立系の等温・等積過程 ($P\Delta V = 0$): 体積膨張以外の仕事 δW を考える

$$-\delta W \leq d(U - TS)$$

状態1から状態2へ積分して

$$-W \leq (U - TS)_2 - (U - TS)_1 = F_2 - F_1$$

$F = U - TS$: ヘルムホルツ (の自由) エネルギー (状態関数)

以前は「自由エネルギー」と呼ばれていたが、

IUPAC*は1962年に「自由エネルギー」を使わないことを推奨している

**International Union of Pure and Applied Chemistry*

定圧過程: エンタルピーとギブス(の自由)エネルギー

定圧過程 ($\Delta P = 0$) を考え、体積膨張以外の仕事を δW とする

$$\Delta U = \delta Q - P\Delta V + \delta W$$

$H = U + PV$: エンタルピー を定義すると、

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V = \delta Q + \delta W$$

熱浴 (外系) のエントロピー変化

$$\Delta S_{res} = -\frac{\Delta H - \delta W}{T}$$

全宇宙のエントロピー変化 ΔS_{univ} と系の ΔS

$$\Delta S_{univ} = \Delta S + \Delta S_{res} = \Delta S - \frac{\Delta H - \delta W}{T} \geq 0$$

$$-\delta W \leq \Delta(H - TS) = \Delta G$$

$G = U + PV - TS$: ギブスエネルギー

§ 2.7 平衡の条件

一般的な平衡を考える (可逆過程とは限らない)

$$\delta Q \leq TdS \quad (2.21) \quad \Rightarrow TdS - \delta Q \geq 0$$

熱力学第一法則: $dU = -PdV + \delta Q$ (1.24)

$$\Rightarrow \delta Q = dU + PdV$$

$$\Rightarrow TdS - dU + PdV \geq 0 \quad (2.35)$$

§ 2.7 平衡の条件

$$TdS - dU + PdV \geq 0$$

定温・定積条件の場合

$$TdS - dU \geq 0 \quad \Rightarrow \quad d(TS - U) \geq 0$$

$dF \leq 0$: 実際の状態変化は自由エネルギーが減少する方向に進む

$F = U - TS$ が極小: 平衡

定温・定圧条件の場合

$$TdS - dU + PdV \geq 0 \quad \Rightarrow \quad d(TS - U - PV) \geq 0$$

$dG \leq 0$: 実際の状態変化は自由エネルギーが減少する方向に進む

$G = U - TS + PV$ が極小: 平衡

§ 2.8 化学ポテンシャル

粒子数が変わる場合

系: n 種類の粒子から構成され、各粒子数を $N_1, N_2, \dots, N_n$ とする
($N_1, N_2, \dots, N_n$ は連続変数と考える)

内部エネルギーを N_i の状態関数へ拡張: $U(S, V, N_i)$

全微分から、可逆過程の熱力学第1法則は次のように拡張される

$$dU = -PdV + TdS + \sum_{j=1}^n \mu_j dN_j \quad (2.38)$$

化学ポテンシャル μ_j : V, S を一定に保ち、

成分 j の粒子を1個増やした時の内部エネルギーの増分

$$\mu_j = \left(\frac{\partial U}{\partial N_j} \right)_{V, S, (N_i, i \neq j)} \quad (2.39)$$

§ 2.8 化学ポテンシャル

粒子数が変わる場合

$$dS = \frac{P}{T} dV + \frac{dU}{T} - \frac{1}{T} \sum_{j=1}^n \mu_j dN_j \quad (2.40)$$

同様に、

$$dF = -SdT - PdV + \sum_{j=1}^n \mu_j dN_j \quad (2.41)$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{j=1}^n \mu_j dN_j \quad (2.42)$$

$$\mu_j = -T \left(\frac{\partial S}{\partial N_j} \right)_{U,V,(N_i, i \neq j)} = \left(\frac{\partial F}{\partial N_j} \right)_{T,V,(N_i, i \neq j)} = \left(\frac{\partial G}{\partial N_j} \right)_{T,p,(N_i, i \neq j)} \quad (2.43)$$

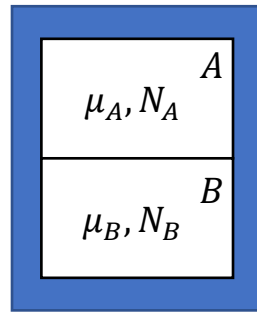
と、異なる熱力学ポテンシャルに対しても定義される

Gibbs-Duhemの法則から、単一成分・均質系では、
熱力学ポテンシャルは化学ポテンシャルと単純に対応させられる

$$G(T, p, N) = N\mu \quad (2.45)$$

§ 2.8 化学ポテンシャルと第二法則

2-12図



系AとBからなる孤立系 (箱)

1種類の粒子、粒子のやり取りがある

全粒子数は一定、温度 T , 圧力 P は同じ

$$dS_A = \frac{p}{T} dV_A + \frac{dU_A}{T} - \frac{1}{T} \mu_A dN_A \quad (2.46)$$

$$dS_B = \frac{p}{T} dV_B + \frac{dU_B}{T} - \frac{1}{T} \mu_B dN_B \quad (2.47)$$

孤立系なので $dU_A + dU_B = dV_A + dV_B = 0$

全体のエントロピー変化は $dS = dS_A + dS_B = -\frac{1}{T} (\mu_A dN_A + \mu_B dN_B)$

粒子数一定だから $dN_A + dN_B = 0$

$$dS = -\frac{1}{T} (\mu_A - \mu_B) dN_A \geq 0 \quad (2.48)$$

$\mu_A > \mu_B$ の場合は $dN_A < 0$ と、粒子は系Aから系Bに移動する。

粒子は化学ポテンシャルが大きい状態から小さい状態へ移動し、
同じ粒子種の化学ポテンシャルが同じになったときに 化学的平衡 に達する

熱力学第三法則

純物質の完全結晶のエントロピーは、絶対零度においてゼロに漸近する

- ネルンストの定理:
「絶対零度に近づくと、任意の可逆変化に伴うエントロピー変化はゼロに近づく」
をエントロピーの絶対値の制限として加えた公理
- 系の変化過程では $\Delta S > 0$ の変化が必要なので、ネルンストの定理から、
温度を下げる過程を繰り返しても絶対零度には到達できないことが導かれる

ただし、第三法則については、妥当性に関する議論がでることがある

- 基底状態が縮退しない系が考えられる。
例: CO結晶。C-OとO-Cの2通りの配置でエネルギーの差が非常に小さい
微視的状态の数 $W = 2^N$
 $\Rightarrow$ 絶対零度でも $S = Nk_B \ln 2$ の残余エントロピーが残る

熱力学量の関係式

§ 2.7 熱力学関数の関係式

$$U(T, V): dU = dq - pdV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

$$\text{体積一定: } \frac{dU}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V, \text{ 定積比熱 } C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

$$H(T, p): dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp$$

$$\text{圧力一定: } \frac{dH}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p, \text{ 定圧比熱 } C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$$

熱力学エネルギー関数

$$U(S, V): dU = TdS - pdV, \quad H(S, p): dH = TdS + Vdp$$

$$F(T, V): dF = -SdT - pdV, \quad G(T, p): dG = -SdT + Vdp$$

マクスウェルの関係式(Maxwell relationship)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V$$

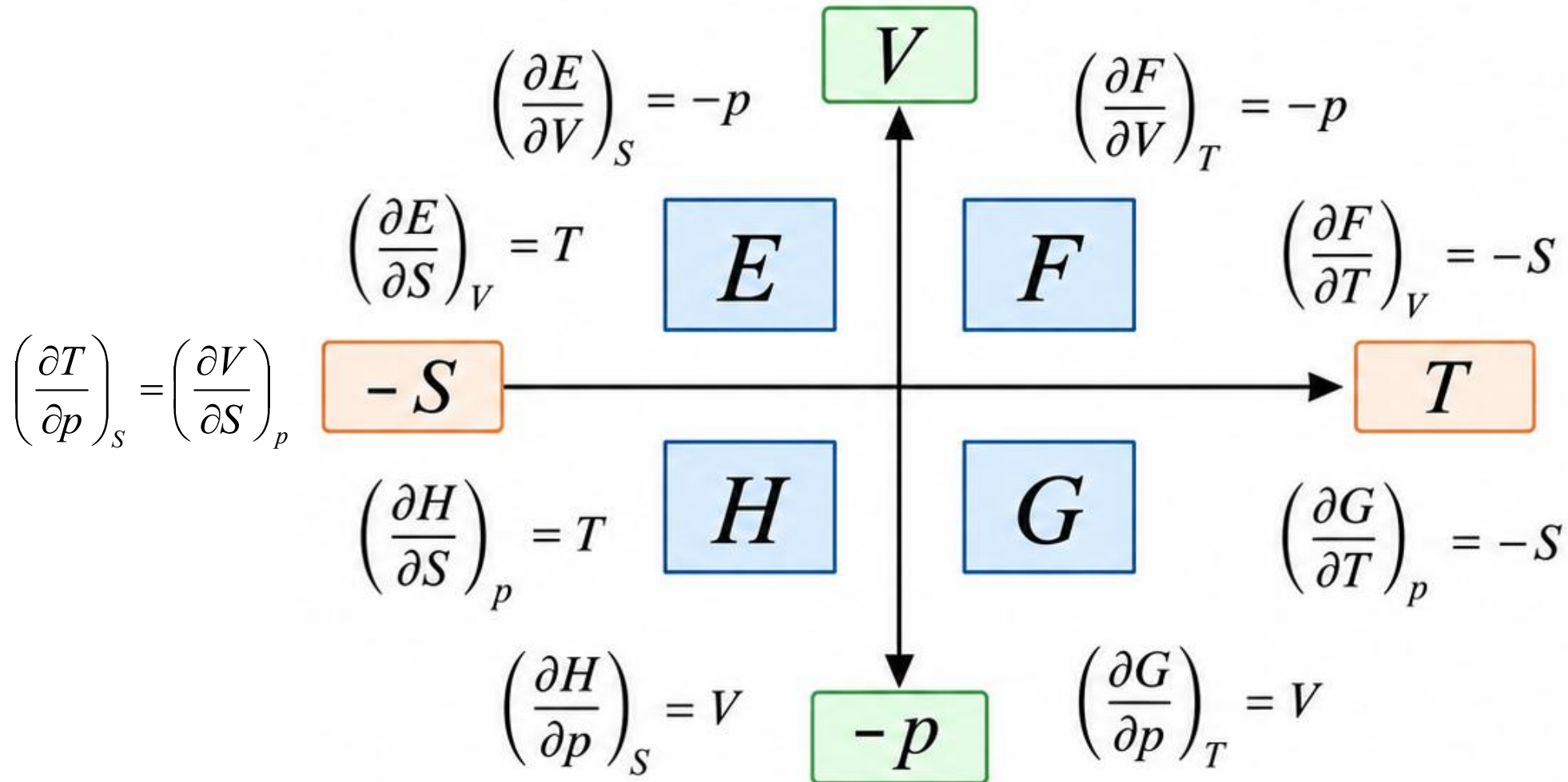
$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S, \quad \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -p, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

熱力学関数の関係図の覚え方

昔の教科書に多く使われていた内部エネルギーの記号 E とヘルムホルツエネルギーの記号 F を使うと、簡単な規則で覚えることができる。

- ・ 中央のエネルギー関数は、第2象限から時計回りにアルファベット順 (E, F, G, H) に並べる。
- ・ 共役な状態変数 S - T と p - V で横軸、縦軸を描き、始点にはマイナスをつける ($-S, -p$)。



熱力学関数の関係図の覚え方: 時計回り

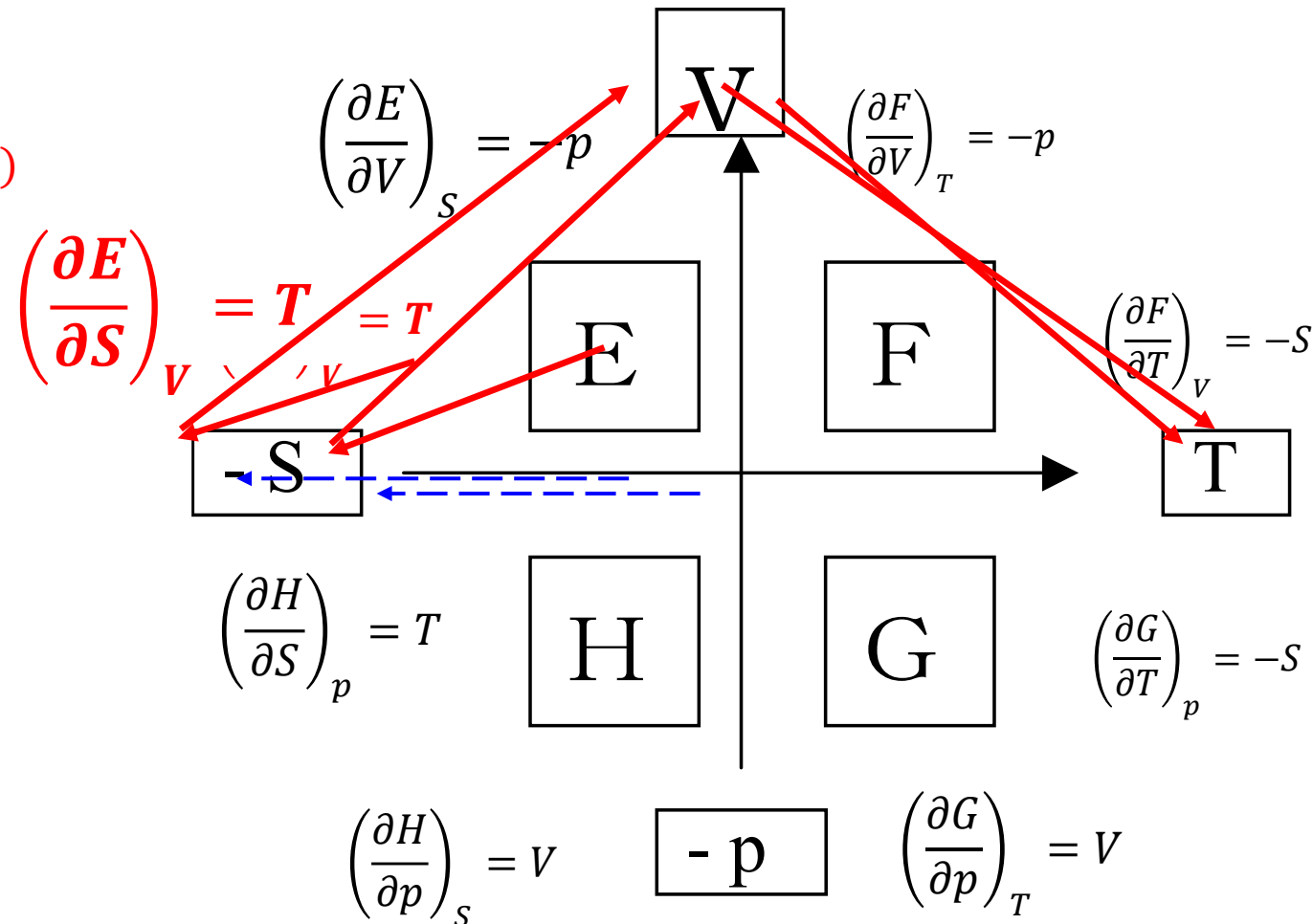
E から始まり、左の変数から E 側の V を通り、右の変数に移る、
つまり、 $E \Rightarrow -S \Rightarrow V \Rightarrow T$ の順序で
(dE/dS)_V = T と覚える (偏微分に関する部分の符号を無視することに注意)

始点: 微分の分子

2点目: 微分の分母

2点目: 固定変数 (不記号は無視)

終点: 右辺の値 (負記号を残す)



熱力学関数の関係図の覚え方: 反時計回り

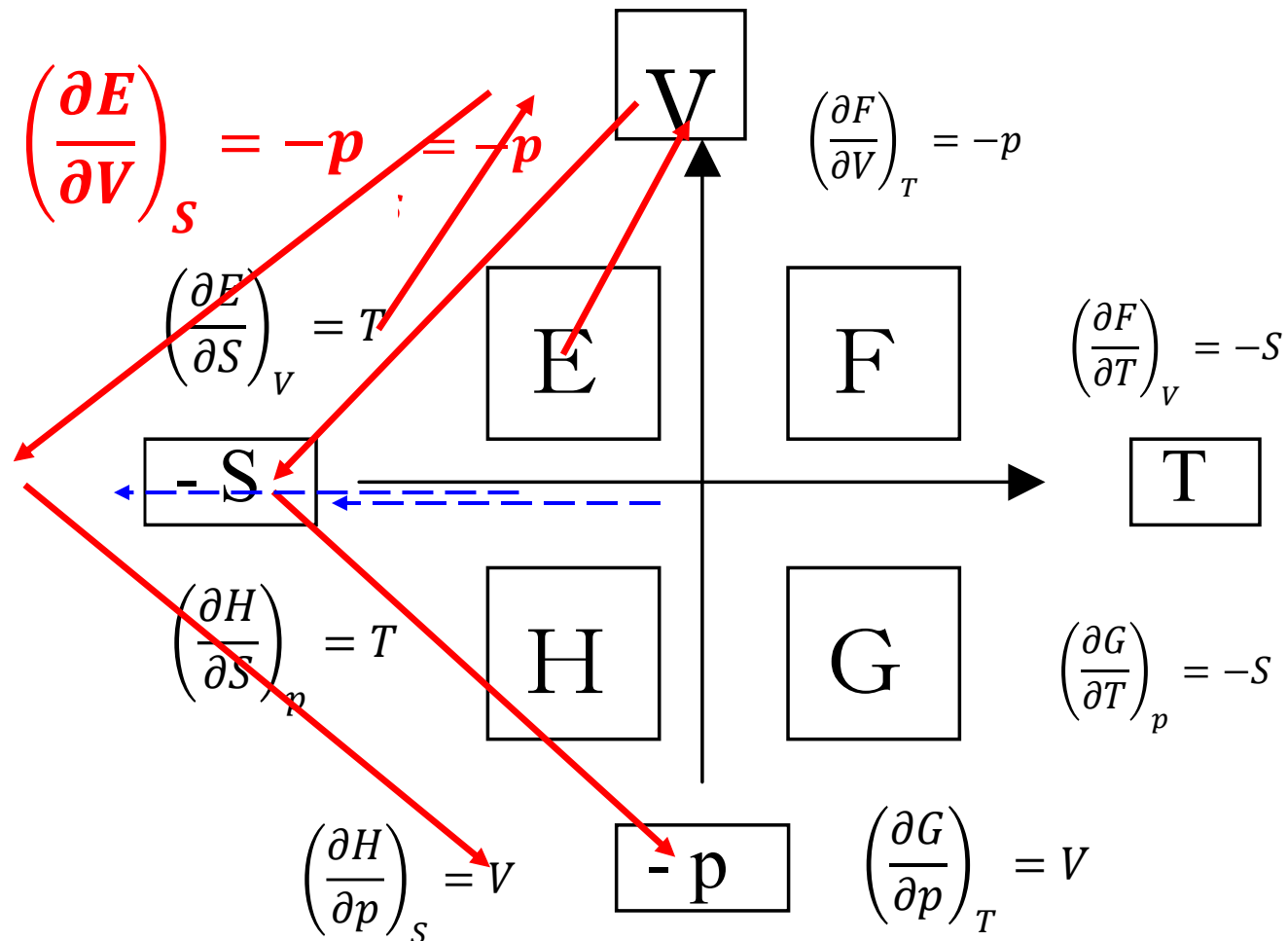
E から始まり、上の変数から E 側の -S を通り、下の変数に移る、
つまり、 $E \Rightarrow V \Rightarrow -S \Rightarrow -p$ の順序で
($dE/dV)_S = -p$ と覚える (偏微分に関係する部分の符号を無視することに注意)

始点: 微分の分子

2点目: 微分の分母

2点目: 固定変数 (不記号は無視)

終点: 右辺の値 (負記号を残す)



【重要】まとめ：状態変数、状態量

状態変数: マクロな系の状態を指定する変数。

$$n_i, T, P, V$$

これら 4 種の状態変数のうち自由に換えられるのは 3 種 だけ
物質ごとに、 $g(n_i, T, P, V) = 0$ の制約がある: 状態方程式

状態量: 系の状態を表す物理量。 U, S, H, F, G など

- 平衡状態では、状態変数の一意的関数 $f(n_i, T, P, V)$
(履歴に依存しない)

$\Leftrightarrow W, Q$ などは履歴に依存するので状態量ではない

【重要】まとめ：自由エネルギー

自由エネルギー：

- 平衡状態を決める ($\Delta G = 0$)
- 状態変化の方向を決める ($\Delta G < 0$)
- $-\Delta G$ は系外へ行える最大仕事を与える
- 状態変数の束縛条件により、異なる自由エネルギーが対応する
 - V, S 一定 (定積・断熱) : 内部エネルギー U
 - P, S 一定 (定圧・断熱) : エンタルピー $H = U + PV$
 - V, T 一定 (定積・定温) : Helmholtzエネルギー $F = U - TS$
 - P, T 一定 (定圧・定温) : Gibbsエネルギー $G = U + PV - TS$
 - など
- どの自由エネルギーを使っても、問題は解ける (Legendre変換)。対象の問題を解きやすい自由エネルギーを選べばいい。