

6 熱力学的諸量

6.1 復習

内部エネルギー U

$$(6.1) \quad H = U + PV$$

エンタルピー H , 圧力 p , 体積 V

$$(6.2) \quad A = U - ST$$

Helmholtz 自由エネルギー A , エントロピー S , 温度 T

$$(6.3) \quad G = H - ST = U + PV - ST = A + PV$$

Gibbs 自由エネルギー G , エントロピー S , 温度 T

—成分系について

$$(6.4) \quad dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{V,S} dN = -pdV + TdS + \mu dN$$

$$(6.5) \quad dH = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S,N} dp + \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{p,N} dS + \left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{p,S} dN = Vdp + TdS + \mu dN$$

$$(6.6) \quad dA = \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,N} dV + \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V,N} dT + \left(\frac{\partial A}{\partial N}\right)_{V,T} dN = -pdV - SdT + \mu dN$$

$$(6.7) \quad dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,N} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,N} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{p,T} dN = Vdp - SdT + \mu dN$$

化学ポテンシャル μ , 分子数 N

$$(6.8) \quad p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,N}$$

$$(6.9) \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S,N} = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,N}$$

$$(6.10) \quad T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{p,N}$$

$$(6.11) \quad S = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V,N} = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,N}$$

$$(6.12) \quad \mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{V,S} = \left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{p,S} = \left(\frac{\partial A}{\partial N}\right)_{V,T} = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{p,T}$$

6.2 内部エネルギーと圧力

熱力学的な内部エネルギーは, エネルギーそのものの平均である。

$$(6.13) \quad \langle E \rangle = U$$

ここで, $\langle E \rangle$ はエネルギー準位 E_j と各準位の確率 P_j との関数である。

$$(6.14) \quad \langle E \rangle = \sum_j P_j E_j$$

まず、 $\langle E \rangle$ の全微分を考える

$$(6.15) \quad d\langle E \rangle = \sum_j P_j dE_j + \sum_j E_j dP_j$$

ところで、前節で見たように、各準位の確率は分配関数と関係がある。

$$(6.16) \quad P_j = \frac{e^{-\beta E_j}}{Q}$$

$$(6.17) \quad \log P_j = -\beta E_j - \log Q$$

これを用いれば、エネルギー準位は次のように表せる。

$$(6.18) \quad E_j = -\frac{1}{\beta}(\log P_j + \log Q)$$

また、エネルギー準位は V と N で決まるから

$$(6.19) \quad dE_j = \left(\frac{\partial E_j}{\partial V}\right)_N dV + \left(\frac{\partial E_j}{\partial N}\right)_V dN$$

まとめると

$$(6.20) \quad \begin{aligned} d\langle E \rangle &= \sum_j P_j \left(\frac{\partial E_j}{\partial V}\right)_N dV - \frac{1}{\beta} \sum_j (\log P_j + \log Q) dP_j + \sum_j P_j \left(\frac{\partial E_j}{\partial N}\right)_V dN \\ &= \sum_j P_j \left(\frac{\partial E_j}{\partial V}\right)_N dV - \frac{1}{\beta} \sum_j \log P_j dP_j - \frac{\log Q}{\beta} \sum_j dP_j + \sum_j P_j \left(\frac{\partial E_j}{\partial N}\right)_V dN \end{aligned}$$

次の関係に注意する

$$(6.21) \quad \sum_j P_j = 1$$

$$(6.22) \quad \sum_j dP_j = 0$$

$$(6.23) \quad d\left(\sum_j P_j \log P_j\right) = \sum_j \log P_j dP_j + \sum_j dP_j = \sum_j \log P_j dP_j$$

つまり

$$(6.24) \quad d\langle E \rangle = \sum_j P_j \left(\frac{\partial E_j}{\partial V}\right)_N dV - \frac{1}{\beta} d\left(\sum_j P_j \log P_j\right) + \sum_j P_j \left(\frac{\partial E_j}{\partial N}\right)_V dN$$

式 (6.13) を念頭に置いて、熱力学の関係式 (6.4) と式 (6.24) とを比べる。

$$(6.25) \quad pdV = -\sum_j P_j \left(\frac{\partial E_j}{\partial V}\right)_N dV$$

$$(6.26) \quad TdS = -\frac{1}{\beta} d\left(\sum_j P_j \log P_j\right)$$

$$(6.27) \quad \mu dN = \sum_j P_j \left(\frac{\partial E_j}{\partial N}\right)_V dN$$

つまり

$$(6.28) \quad p = -\sum_j P_j \left(\frac{\partial E_j}{\partial V}\right)_N = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \log Q}{\partial V}\right)_{\beta, N}$$

$$(6.29) \quad \mu = \sum_j P_j \left(\frac{\partial E_j}{\partial N} \right)_V = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \log Q}{\partial N} \right)_{\beta, V}$$

内部エネルギーについても同様の書き方をすると

$$(6.30) \quad U = \sum_j P_j E_j = - \left(\frac{\partial \log Q}{\partial \beta} \right)_{V, N}$$

次の量は何を意味しているか

$$(6.31) \quad \left(\frac{\partial E_j}{\partial V} \right)_N dV = p_j dV$$

これは、 E_j のエネルギー準位にある部分系の体積を dV だけ変化させたときのエネルギー変化で、つまり体積変化に伴う仕事である。すると p_j はエネルギー準位が E_j である時の圧力ということになる。式 (6.28) は各準位の平均圧力を計算していることになる。

6.3 エントロピー

式 (6.27) は次のように書ける。

$$(6.32) \quad dS = \frac{dg}{\beta T}$$

$$(6.33) \quad - \sum_j P_j \log P_j = g$$

式 (6.27) で左辺の dS も右辺の dg も全微分である。この式が成り立つためには、 $1/\beta T$ が g の関数であり、次のような関係が成り立たなければならない。

$$(6.34) \quad \frac{1}{\beta T} dg = \phi(g) dg = df(g)$$

$$(6.35) \quad \frac{df(g)}{dg} = \phi(g) = \frac{1}{\beta T}$$

$$(6.36) \quad f(g) = \int \phi(g) dg$$

つまり、

$$(6.37) \quad dS = df(g)$$

なので

$$(6.38) \quad S = f(g) + C$$

ここで、 C は積分定数である。ただし、熱力学では、 S の絶対値ではなく、ある状態とある状態の S の差 ΔS が重要なので、 C をどのように選ぶかはあまり重要ではない。そこで、 $C = 0$ とする。つまり

$$(6.39) \quad S = f(g)$$

話の流れを確認する。まず、具体的にどのように書き下せるかはまだわからないが、 $1/\beta T$ は g の関数である。つぎに、 $1/\beta T$ を g で積分すると $f(g)$ という関数が得られるが、これが熱力学的なエントロピーに他ならない。従って、次になすべきことは、 $f(g)$ の形を決め、 $1/\beta T$ と g との関係を具体的に明らかにすることである。

$f(g)$ は S に他ならないので、 S が持っているべき性質は $f(g)$ も持っていなければならない。このことを利用して、 $f(g)$ の形を決めるために、次のような考察をする。

A, B 二種類の部分系が必ず組になったカノニカル・アンサンブルを考える。A, B は温度が等しいが, それ以外は独立であるとする。A が状態 j である確率は P_j^A であり, B が状態 i である確率は P_i^B とする。すると, A が状態 j でしかも B が状態 i である確率 P_{ij} は $P_j^A P_i^B$ だから

$$\begin{aligned}
 (6.40) \quad g_{AB} &= - \sum_j \sum_i P_{ij} \log P_{ij} = - \sum_j \sum_i P_j^A P_i^B (\log P_j^A + \log P_i^B) \\
 &= - \sum_j P_j^A \log P_j^A - \sum_i P_i^B \log P_i^B \\
 &= g_A + g_B
 \end{aligned}$$

ここで次の関係を使った

$$(6.41) \quad \sum_j P_j^A = 1$$

$$(6.42) \quad \sum_j P_j^B = 1$$

熱力学では

$$(6.43) \quad S_{AB} = S_A + S_B$$

だから次の式が成り立つはずである。

$$(6.44) \quad f(g_{AB}) = f(g_A + g_B) = f(g_A) + f(g_B)$$

これが成り立つためには次の式が成り立たなければならない。

$$(6.45) \quad f(g_A + g_B) = k_B(g_A + g_B)$$

すなわち

$$(6.46) \quad k_B = \phi(g) = \frac{1}{\beta T}$$

$$(6.47) \quad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

だから

$$(6.48) \quad S = f(g) = k_B g = -k_B \sum_j P_j \log P_j$$

さてここで次の結果を思い出す。

$$(6.49) \quad P_j = \frac{e^{-E_j/k_B T}}{Q}$$

$$(6.50) \quad Q = \sum_j e^{-E_j/k_B T}$$

$$(6.51) \quad \log P_j = -\frac{E_j}{k_B T} - \log Q$$

すると S が次のように書けることがわかる。

$$\begin{aligned}
 (6.52) \quad S &= -k_B \sum_j P_j \log P_j = k_B \sum_j P_j \left(\frac{E_j}{k_B T} + \log Q \right) \\
 &= \frac{\langle E \rangle}{T} + k_B \log Q
 \end{aligned}$$

6.4 ヘルムホルツ自由エネルギー

式 (6.2) から, カノニカル分配関数とヘルムホルツ自由エネルギーとの関係がわかる

$$(6.53) \quad A = -k_B T \log Q$$

カノニカル・アンサンブルは (N, V, T) アンサンブルである。 (N, V, T) が一定であるような系は A が最小になる状態が平衡であることに注意する。

今までの道筋とは逆にこの関係から出発して熱力学関係式を用いれば, 全ての熱力学量を得ることが出来る。

$$(6.54) \quad S = - \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{V,N} = k_B T \left(\frac{\partial \log Q}{\partial T} \right)_{V,N} + k_B \log Q$$

$$(6.55) \quad p = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T,N} = k_B T \left(\frac{\partial \log Q}{\partial V} \right)_{T,N}$$

$$(6.56) \quad \mu = \left(\frac{\partial A}{\partial N} \right)_{V,T} = -k_B T \left(\frac{\partial \log Q}{\partial N} \right)_{V,T}$$

$$(6.57) \quad U = -T^2 \left(\frac{\partial(A/T)}{\partial T} \right)_{V,N} = k_B T^2 \left(\frac{\partial \log Q}{\partial T} \right)_{V,N}$$

6.5 熱容量とエネルギーの揺らぎ

エネルギーの平均の式は次のように変形できる

$$(6.58) \quad \langle E \rangle \sum_j e^{-E_j/k_B T} = \sum_j E_j e^{-E_j/k_B T}$$

この式の両辺を V, N 一定で T で微分し Q でわると

$$(6.59) \quad \begin{aligned} \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_{V,N} &= - \frac{\langle E \rangle \sum_j E_j e^{-E_j/k_B T}}{k_B T^2 Q} + \frac{1}{k_B T^2} \frac{\sum_j E_j^2 e^{-E_j/k_B T}}{Q} \\ &= \frac{1}{k_B T^2} (\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2) \end{aligned}$$

つまり

$$(6.60) \quad C_V = \frac{1}{k_B T^2} (\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2)$$

熱容量はエネルギーの揺らぎと関係がある

演習問題

6-1. エントロピーが $S = -k_B \sum_{j=1}^N P_j \log P_j$ で与えられると仮定する。 P_j は j 番目の量子状態の出現する確率である。 次の束縛条件のもとで, S が最大になるような分布 P_j を求めよ。

$$(1) \quad \sum_{j=1}^N P_j = 1.$$

$$(2) \quad \sum_{j=1}^N P_j = 1 \quad \text{かつ} \quad \sum_{j=1}^N E_j P_j = E = \text{const.}$$