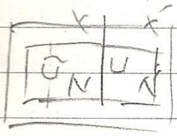
§. 変分原理

$((\hat{U},X),(\hat{U}',X')) \xrightarrow{a} ((U,X)(U',X'))$

断→透→断. 温度が等しい



任意 $\Delta V=0$

エネルギー保存

$U+U'=\hat{U}+\hat{U}'$

エントロピーの原理.

$S(U,X)+S(U',X') \geq S(\hat{U},X)+S(\hat{U}',X')$

が※をみたすにんいの$\hat{U},\hat{U}'$について成立.

よって

$$\boxed{S(U,X)+S(U',X') = \max_{\hat{U},\hat{U}'}\{S(\hat{U},X)+S(\hat{U}',X')\}}$$

$T(U,X) = T(U',X')$ $(\hat{U}+\hat{U}'=U+U')$

だよ!! エントロピーの変分原理

あるいは

$S(U,X)+S(U',X') = \max_{u}\{S(U+u,X), S(U'-u,X')\}$

U,U',X,X' 固定

$\therefore \frac{\partial}{\partial u}\{\quad\}\Big|_{u=0} = 0$

$$\boxed{\frac{\partial S(U,X)}{\partial U} = \frac{\partial S(U',X')}{\partial U'}}$$ 温度バランスの条件

補 エントロピーを決める際の自由度

物質1種類のみ

$\mathcal{X}_0=(U_0,V_0,N_0)$, $\mathcal{X}_1=(U_1,V_0,N_0)$ と選ぶ

$U_0<U_1$, $S_0=S(\mathcal{X}_0)$ と $S_1=S(\mathcal{X}_1)$ を

$S_0<S_1$ となるように決める.

2つの定数が選べる.

・これだけで, $S(U,V,N)$ が完全に決まる.

別の物質 これについてのSをきめる.

物質1, 物質2 S_0, S_1 を選ぶ自由度

$((U,V,N,0),(U',V',0,N'))$

$\xleftrightarrow{a} ((\tilde{U},\tilde{V},N,0),(\tilde{U}',\tilde{V}',0,N'))$

このとき全体のSが不変 → S_1がきまる.

Consistency S_0だけで自由にえらべる.

変分原理

$S(U,X)+S(U',X') \geq S(\hat{U},X)+S(\hat{U}',X')$

for any $\hat{U},\hat{U}'$ s.t. $\hat{U}+\hat{U}'=U+U'$

$$\boxed{\frac{\partial S(U,X)}{\partial U} = \frac{\partial S(U',X')}{\partial U'}}$$

⇒温度バランスの条件

$\frac{\partial S}{\partial U}$ はUについて非増加.

絶対温度 $T(U,X) = \left\{\frac{\partial S(U,X)}{\partial U}\right\}^{-1}$

$S(U,X)$の凸性

$0 \leq \lambda \leq 1$.

$S(U,X) = \lambda S(U,X)+(1-\lambda)S(U,X)$

$= S(\lambda U,\lambda X)+S((1-\lambda)U,(1-\lambda)X)$

$\geq S(\hat{U},\lambda X)+S(\hat{U}',(1-\lambda)X)$

for any $\hat{U},\hat{U}'$

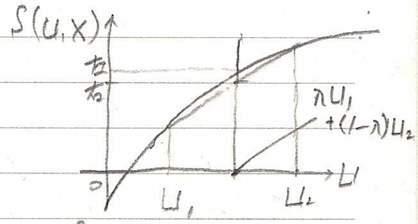
s.t. $\hat{U}+\hat{U}'=\lambda U+(1-\lambda)U=U$

ここで $\hat{U}=\lambda U_1$, $\hat{U}'=(1-\lambda)U_2$ と書く.

すると, $\lambda U_1+(1-\lambda)U_2=U$.

$$\boxed{\begin{aligned}&S(\lambda U_1+(1-\lambda)U_2,X) \geq \lambda S(U_1,X) + (1-\lambda)S(U_2,X)\\ &\text{が任意の } 0\leq\lambda\leq 1 \text{ と } U_1,U_2 \text{ について成立}\end{aligned}}$$

$S(U,X)$がUについて上に凸である.



$S(U,X)$が上に凸 → { $S(U,X)$はUについて連続.
$\frac{\partial S(U,X)}{\partial U}$ が存在すれば, Uについて非増加.