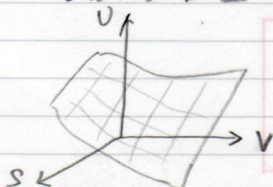


4-3 ルジャンドル変換とマクスウェルの関係式

内部エネルギーの微分

$$dU = TdS - pdV \quad (4.3.1)$$

 $U(S, V)$ 曲面


$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V : \text{曲面の } S \text{ 方向の傾き}$$

(4.3.1.a)

$$P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S : \text{曲面の } V \text{ 方向の傾き}$$

(4.3.1.b)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} = \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V$$

マクスウェルの関係式

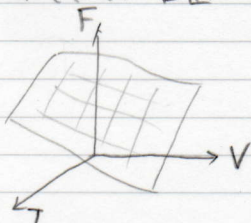
$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V \quad (4.3.1.c)$$

ルジャンドル変換

$$U \rightarrow F = U - TS$$

(等温圧縮熱 $Q = T \Delta S$)

$$dF = -SdT - pdV \quad (4.3.2)$$

 $F(T, V)$ 曲面


$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad (4.3.2.a)$$

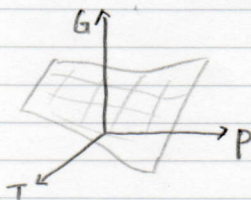
$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad (4.3.2.b)$$

マクスウェルの関係式

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (4.3.2.c)$$

ギブスの自由エネルギー : $G = F + pV$

$$dG = -SdT + Vdp \quad (4.3.3)$$



$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \quad (4.3.3.a)$$

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T \quad (4.3.3.b)$$

マクスウェルの関係式

$$- \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (4.3.3.c)$$

$$\text{エンタルピー: } H = U + pV = G + TS$$

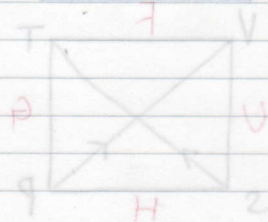
$$dH = TdS + Vdp \quad (4.3.4)$$

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p \quad (4.3.4.a)$$

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S \quad (4.3.4.b)$$

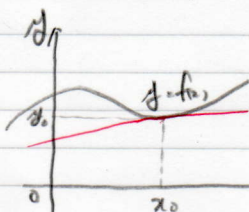
マクスウェルの関係式

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p \quad (4.3.4.c)$$



補足: ルジャンドル変換の幾何学的意味

1変数関数 $f(x)$ を考える。



$$\begin{aligned} (x_0, y_0) \quad y_0 &= f(x_0), \quad y_0 = f'(x_0) : \text{傾き} \\ y &= y_0(x - x_0) + f(x_0) \\ &= y_0 x - y_0 x_0 + f(x_0) \\ y \text{切片: } y_0 &= \frac{f(x_0)}{x_0} - y_0 \end{aligned}$$

$U - TS$

ルジャンドル (Legendre) 変換

$f(x)$ の ルジャンドル変換は

$$\psi(y) = f(x) - yx$$

熱力学での対応 $x \rightarrow S, f(x) \rightarrow U, y \rightarrow T, \psi \rightarrow F$

<例>

$$f(x) = \frac{1}{2}x^2 - x + 1 \quad y = f'(x) = x - 1 \Rightarrow x = y + 1$$

$$\psi(y) = f(x) - yx = \frac{1}{2}x^2 - x + 1 - yx = \frac{1}{2}(y+1)^2 - (y+1) + 1 - y(y+1) = \frac{1}{2}y^2 - y + \frac{1}{2}$$

$$\text{よって } \psi(y) = -\frac{1}{2}y^2 - y + \frac{1}{2}$$

逆変換で元に戻ることを示す。

$$x = \psi'(y) = y + 1$$

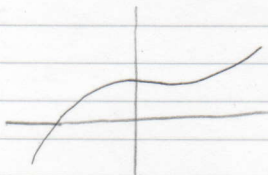
$$f(x) = \psi(y) + yx$$

$$= -\frac{1}{2}y^2 - y + \frac{1}{2} + yx$$

$$= -\frac{1}{2}(x-1)^2 - (x-1) + \frac{1}{2} + (x-1)x$$

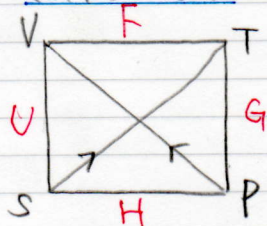
$$= \frac{1}{2}x^2 - x + 1$$

つまり、ルジャンドル変換では、元の曲線の情報は保存される。



$f(x)$ は接線群 $\psi(y)$ の描く包絡線 (envelope)

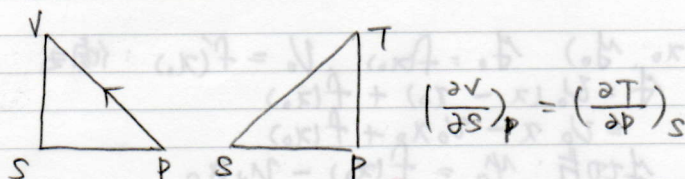
②

熱力学正方形

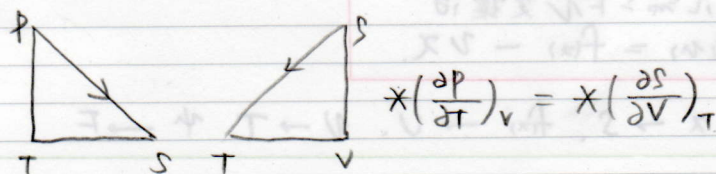
正方形の対角線上に対をなす熱力学変数
(T, S), (P, V) を用いて。左図のように矢印
をつける。

マクスウェルの関係式のひとつは
同じ底辺を有する2つの直角三角形である。
それぞれに偏微分を対応させる

<例>



180°回転

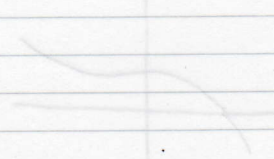


<例>

$$\begin{aligned}
 1 + U &= xV \quad 1 - x = \omega T = V \quad 1 + x - x\omega = \omega T \\
 xV &= (1 + V)V - 1 + (1 + V) - (1 + V)\frac{1}{2} = xV - 1 + x - x\omega = xV - \omega T = \omega T \\
 \frac{1}{2} + V &= \omega T \quad \frac{1}{2} - \omega = \omega T \quad V \\
 \omega T &= \omega T \quad \omega T = \omega T \\
 1 + V &= \omega T = x \\
 xV + \omega T &= \omega T \\
 xV + \frac{1}{2} + V &= \omega T = \\
 x(1 - x) + \frac{1}{2} + (1 - x) - (1 - x)\frac{1}{2} &= \\
 1 + x - x\omega &=
 \end{aligned}$$

マクスウェルの関係式は、同じ底辺を有する2つの直角三角形である。

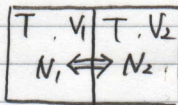
(マクスウェルの関係式) 熱力学変数 > 熱力学変数



5. 化学ポテンシャルと相平衡

これまで物質の出入りのない閉じた系 (closed system) を考えてきた。外界とは熱、仕事のやりとりがあった。
 この物質のやりとりのある開いた系 (open system) に拡張する。

5-1 開いた系の平衡条件と化学ポテンシャル



N : 粒子数 ($N = N_1 + N_2$ は一定)
 T, V_1, V_2 も一定。

平衡条件

$F = F_1(T, V_1, N_1) + F_2(T, V_2, N_2)$ を最低にする N_1 を求める。

$$0 = \frac{\partial F}{\partial N_1} = \left(\frac{\partial F_1}{\partial N_1} \right)_{T, V_1} + \left(\frac{\partial F_2}{\partial N_1} \right)_{T, V_2} \cdot \left(\frac{\partial N_2}{\partial N_1} \right)_N$$

$$N_2 = N - N_1 \text{ であるので } \left(\frac{\partial N_2}{\partial N_1} \right)_N = -1$$

従って

平衡条件

$$\left(\frac{\partial F_1}{\partial N_1} \right)_{T, V_1} = \left(\frac{\partial F_2}{\partial N_2} \right)_{T, V_2}$$

ここで F を (T, V, N) の関数として考える

化学ポテンシャル

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, V} \quad (5.1.1)$$

を定義する。

また、この時の平衡条件は、2つの式を合わせて

平衡条件

$$\mu_1 = \mu_2 \quad (5.1.2)$$

$$\mu_1 = \left(\frac{\partial F_1}{\partial N_1} \right)_{T, V_1}, \quad \mu_2 = \left(\frac{\partial F_2}{\partial N_2} \right)_{T, V_2}$$

また $dF = -SdT - pdV + \mu dN$ (5.1.3) である。

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N}, \quad P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N}$$

熱力学関係式、開いた系への拡張

エンタルピー変換: $U = F + TS$

$$dU = TdS - pdV + \mu dN \quad (15.1.4)$$

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S, V}$$

ギブズ変換: $G = F + pV$

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN$$

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T, p}$$

もう1つのギブズ変換

「グランド」ポテンシャル

$$\Omega(T, V, \mu) = F - \mu N \quad (15.1.6)$$

$$d\Omega = -SdT - pdV - Nd\mu$$

← 統計力学でよく使われる

$G(T, p, N)$ は示量変数 ($G = U - TS + pV$) であるが、その自然な独立変数 (T, p, N) の中で示量変数は N だけなので、 G は N に比例しなければならない。

$$G(T, p, N) = g(T, p) N \quad (15.1.8) \quad \text{と書ける。}$$

$$\text{よって} \quad \mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T, p} = g(T, p) = \frac{G(T, p, N)}{N}$$

従って、化学ポテンシャルは/粒子あたりの Gibbs の自由エネルギーに等しい。

$$G(T, p, N) = g(T, p) N = \mu N$$

$$F = G - pV = \mu N - pV$$

$$U = F + TS = TS - pV + \mu N$$