

## 第6章 熱力学的諸関係

v.0.1 © (2016/02/19) Minoru Suzuki

統計物理学で定義される温度や計算結果として出てくる平均エネルギー、エントロピー、圧力などは熱力学における温度、内部エネルギー、エントロピー、圧力と同じである。熱力学におけるエントロピーの意味が直接的な解釈が必ずしも十分ではないのに対して、統計物理学におけるエントロピーは確率の対数として、そしてその微分はエネルギーすなわち熱の流れの方向を表す。このように、熱力学における諸量、特にないぶえなどの熱力学ポテンシャルは統計物理学において直接的な物理的意味をもつ。本章では、主としてヘルムホルツの自由エネルギーを中心に熱力学における諸物理量の統計物理学的な意味について述べる。

### 6.1 熱力学的諸量

#### 6.1.1 熱力学の諸変数

##### 内部エネルギー

熱力学における内部エネルギー  $U$  は実は物質あるいは気体や液体を構成している原子または分子の座標における力学的なポテンシャルエネルギーとの運動エネルギーの和である。つまり、統計物理学における対象となる系の全体のエネルギーの平均値  $\langle E \rangle$  である。この章では  $\langle E \rangle$  の意味で  $E$  を用いる。揺らぎは熱力学の内部エネルギーでは無視される。

##### 粒子数

ミクロカノニカル集合やカノニカル集合では粒子数が固定されているので統計物理学の粒子数  $N$  は熱力学の  $N$  に一致する。しかし、次章で述べるグランドカノニカル集合では、粒子数は平衡状態において平均粒子数  $\langle N \rangle$  の上下に変動する。したがって、その場合は  $\langle N \rangle$  に対応する。本章では  $\langle E \rangle$  の場合と同じく  $\langle N \rangle$  の替わりに  $N$  を用いる。

##### 体積

ミクロカノニカル集合、カノニカル集合、および次章で述べるグランドカノニカル集合では体積  $V$  は一定であるので、統計物理学における体積  $V$  は熱力学の体積  $V$  に対応する。  $T$ - $p$  分布における集合では  $V$  は平衡状態において平均値  $\langle V \rangle$  の回りに変動するので、その場合は熱力学の  $V$  は統計物理学の  $\langle V \rangle$  に対応する。

##### エントロピー

統計物理学のエントロピーはミクロカノニカル集合のエントロピーよりもカノニカル集合のエントロピーが一般的であり、次章で述べるグランドカノニカル集合のエントロピーのほうが、1つの粒子の状態（1粒子状態）に即した計算式になるために、より一般的である。一方、熱力学のエントロピーはクラウジウスのエントロピーは  $dQ/T$  という形で定義されるために直接的な対応が見られない。一方、この後に述べる熱力学関数のヘルムホルツの自由エネルギーを見れば、統計物理学と熱力学の両方においてエントロピーとヘルムホルツの自由エネルギーの関係式が同じであることがわかる。この点から統計物理学のエントロピーと熱力学のエントロピーは同じとみなして良いことがわかる。

### 6.1.2 熱力学ポテンシャル

#### ヘルムホルツの自由エネルギー

ヘルムホルツの自由エネルギーは内部エネルギーからルジャンドル変換により変数をエントロピーから温度に変換することによって得られる。したがって、統計物理学においても熱力学においてもそれぞれの変数の定義をもとに導くことができ、両者は同じものになる。

#### ギブスの自由エネルギー

ギブスの自由エネルギーはヘルムホルツの自由エネルギーからルジャンドル変換によって得られる。したがって、統計物理学と熱力学における両者の関係はヘルムホルツの自由エネルギーの場合と同じく両方が等しい。

#### その他の熱力学ポテンシャル

完全な熱力学ポテンシャルは相互にルジャンドル変換によって導くことができる。したがって、統計物理学では内部エネルギーが平均エネルギーに等しいという前提において熱力学における熱力学ポテンシャル（完全な熱力学関数）と同じであることがわかる。ここでは熱力学ポテンシャルの全微分をリストしておいて適宜引用することにする。

$$\text{内部エネルギー } E(S, N, V) \quad dE = TdS - PdV + \mu dN \quad (6.1)$$

$$\text{エンタルピー } H(S, N, P) \quad H = E + pV \quad dH = TdS + VdP + \mu dN \quad (6.2)$$

$$\text{ヘルムホルツの自由エネルギー } F(T, N, V) \quad F = E - ST \quad dF = -SdT - PdV + \mu dN \quad (6.3)$$

$$\text{ギブスの自由エネルギー } G(T, N, P) \quad G = F + PV \quad dG = -SdT + VdP + \mu dN \quad (6.4)$$

$$\text{グランドポテンシャル } J(T, \mu, V) \quad J = G + \mu N \quad dJ = -SdT + VdP - Nd\mu \quad (6.5)$$

$$\text{エントロピー } S(E, N, V) \quad dS = \frac{1}{T}dE + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN \quad (6.6)$$

熱力学に習熟している人には  $E$  を使うことに違和感を感じる場合は  $U$  と置き換えて読んでもらいたい。以下ではまず統計物理学におけるヘルムホルツの意味について考えてみよう。

## 6.2 ヘルムホルツの自由エネルギー

カノニカル集合のエントロピー  $S$  は次の式で与えられる。

$$S = k_B \ln p(\langle E \rangle) \quad (6.7)$$

ここで、

$$p(\langle E \rangle) = \frac{1}{Z} e^{-\langle E \rangle / k_B T} \quad (6.8)$$

であるから、これを上の式に代入すると、

$$S = k_B \ln Z + \frac{\langle E \rangle}{T} \quad (6.9)$$

である。これを変形すると次の関係式が得られる。

$$-k_B T \ln Z = \langle E \rangle - ST \quad (6.10)$$

この式の右辺は式 (??) と比較すると、ヘルムホルツの自由エネルギー  $F$  であることがわかる。すなわち、統計物理学でヘルムホルツの自由エネルギーは

$$F = -k_B T \ln Z \quad (6.11)$$

と表される。

熱力学では式 (??) から粒子数  $N$  と体積  $V$  が一定という条件で (カノニカル集合では満たされる)

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} \quad (6.12)$$

とすることができるが、統計物理学でも同じ関係が成り立つか見てみよう。式 (6.11) から

$$\begin{aligned} -\frac{\partial F}{\partial T} &= k_B \ln Z + k_B T \frac{\partial}{\partial T} \ln Z \\ &= k_B \ln Z + \frac{\langle E \rangle}{T} \\ &= -k_B \ln p(\langle E \rangle) = S \end{aligned} \quad (6.13)$$

となる。したがって、熱力学と同じ関係式が成り立つことがわかる。また、圧力についても熱力学では  $P = \partial F / \partial V$  という関係式が成り立つが、この関係式もカノニカル集合で成り立つ (練習問題)。化学ポテンシャルについても同様な関係式が熱力学と統計物理学の双方で成り立つが、これについては次章で詳しく述べる。

### 6.3 ヘルムホルツの自由エネルギーの統計物理学的意味

カノニカル集合を考える。この系のエネルギーが  $E$  から  $E + dE$  の範囲にある確率を  $g(E)dE$  としよう。そうすると、 $dE$  の 2 次以上の項を無視すると、

$$g(E)dE = \int_E^{E+dE} p(E)\Omega(E)dE = p(E)\Omega(E)dE \quad (6.14)$$

となる。カノニカル系のエントロピー  $S$  の定義では  $g(E)$  が  $\langle E \rangle$  で鋭いピーク構造になることから幅  $\Delta E$  の矩形で近似して

$$p(\langle E \rangle)\Omega(\langle E \rangle)\Delta E = 1 \quad (6.15)$$

という関係から  $\Delta E$  を決定した。この  $\Delta E$  を用いて、エネルギーが  $\langle E \rangle$  からずれた場合の一般の  $E$  におけるエントロピー、つまり  $E$  に依存するエントロピー  $S(E)$  を考えてみよう。粒子数が大きい場合には系のエネルギーはほとんど  $\langle E \rangle$  にあるわけであり、他の  $E$  の実現はほとんどないわけであるが、数学的には可能であるからヘルムホルツの自由エネルギーを考えるために具体的な式で次のように定義する。

$$S(E) = k_B \ln(\Omega(E)\Delta E) \quad (6.16)$$

明らかに、この式は  $E = \langle E \rangle$  の場合にはカノニカル集合のエントロピー  $S$  に一致する。実は、カノニカル系のエントロピー  $S$  はエネルギーに依存する  $S(E)$  の平均値であることを示そう。

式 (6.15) の  $\Delta E$  を式 (6.16) に代入すると、

$$S(E) = -k_B \ln p(\langle E \rangle) + k_B \ln \left[ \frac{\Omega(E)}{\Omega(\langle E \rangle)} \right] = S + k_B \ln \left[ \frac{\Omega(E)}{\Omega(\langle E \rangle)} \right] \quad (6.17)$$

となる。この式の平均をとると、右辺の第 1 項は定数であるからそのまま  $S$  になるので、

$$\langle S(E) \rangle = S + \int_0^\infty p(E)k_B \ln \left[ \frac{\Omega(E)}{\Omega(\langle E \rangle)} \right] \Omega(E)dE \quad (6.18)$$

となるが、右辺第 2 項の被積分関数のうち、 $p(E)\Omega(E)$  は  $g(E)$  であって、第 4 章でも述べたように鋭いピークになるので、これを幅  $\Delta E$  高さ  $p(\langle E \rangle)\Omega(\langle E \rangle)$  の矩形で置き換える。幅  $\Delta E$  は十分狭いので、 $E$  は十分  $\langle E \rangle$  に近いとすることができる。そうすると、式 (6.15) を用いて

$$\langle S(E) \rangle \simeq S + p(\langle E \rangle)\Omega(\langle E \rangle)k_B \ln \left[ \frac{\Omega(\langle E \rangle)}{\Omega(\langle E \rangle)} \right] \Delta E = S + k_B \ln \left[ \frac{\Omega(\langle E \rangle)}{\Omega(\langle E \rangle)} \right] \Omega(E) = S \quad (6.19)$$

となり,  $S(E)$  の平均が  $S$  になることが示された. つまり,  $g(E)$  のピークが非常に鋭いということで  $\langle E \rangle$  の近傍以外を除いて考えているので, このようになることは当然といえる.

式 (6.14) の  $\Omega(E)$  に式 (6.16) の  $\Omega(E)$  を代入すると,

$$g(E)dE = p(E)e^{S(E)/k_B} \frac{dE}{\Delta E} = \frac{1}{Z} e^{-\beta[E-S(E)T]} \frac{dE}{\Delta E} \quad (6.20)$$

となる. したがって, このカノニカル系の実現確率が最も高くなるのは,  $E-S(E)T$  が最小であるときであるということがわかる.  $E-S(E)T$  が最小となるための条件は  $E$  に関する微分を 0 とおいた  $\partial/\partial E(E-S(E)T) = 0$  である. これを解くことにより, 実現確率が最大となるエネルギー  $E_0$  は

$$\frac{\partial S(E)}{\partial E} = \frac{1}{T} \quad (6.21)$$

を満足するエネルギーであることがわかる. つまり, 系のエントロピーが熱平衡条件を満たすときのエネルギーであることがわかる. 系のエネルギーは熱平衡状態において, 平衡値の上下に揺らいでいるわけであるから, この平衡値がエネルギー確率分布関数の最大値を与えるエネルギーである. このエネルギーは平均エネルギーに非常に近いが厳密には異なる. 第4章で述べたように, 平均エネルギーはエネルギー確率分布関数の非対称性のためにピークエネルギーよりもわずかに大きい. しかし, 粒子数  $N$  が巨視的な数まで大きくなれば一致するとみなしても構わない. ここでは粒子数が十分大きいとして,  $E_0 = \langle E \rangle$  とする.

式 (6.20) において, エネルギーに依存したエントロピー  $S(E)$  を用いて次のようにエネルギーに依存したヘルムホルツの自由エネルギー  $F(E)$  を定義しよう.

$$F(E) = E - S(E)T \quad (6.22)$$

そうすると, 式 (6.20) は

$$g(E)dE = \frac{1}{Z} e^{-\beta F(E)} \frac{dE}{\Delta E} \quad (6.23)$$

となる.  $F(E)$  が最小になるのは  $E = E_0 = \langle E \rangle$  の時であるから

$$F(E) \geq \langle E \rangle - S(\langle E \rangle)T = F \quad (6.24)$$

が成り立つ. これから, 系が実現する状態というのは, ヘルムホルツの自由エネルギーが最小の状態であるということがわかる.

$g(E)$  の具体的な表式を見るために,

$$E - \langle E \rangle = x \quad (6.25)$$

とおく.  $F(E)$  を  $E = \langle E \rangle$  で展開すると,

$$F(E) = F + \frac{dF}{dE}x + \frac{1}{2} \frac{d^2F}{dE^2}x^2 + \dots \simeq F - \frac{T}{2} \frac{d^2S}{dE^2}x^2 \quad (6.26)$$

となる. 1次の微分係数は  $E = \langle E \rangle$  で 0 になり, 3次以上の微分係数は第4章でカノニカル分布を導いたときと同じ理由により省略できる. ここで,

$$\frac{d^2S}{dE^2} = \frac{d}{dE} \frac{1}{T} = -\frac{1}{T^2} \frac{dT}{dE} = -\frac{1}{C_V T^2} \quad (6.27)$$

という関係を利用すると,

$$g(E)dE = \frac{1}{Z} e^{-\beta F} \exp\left(-\frac{x^2}{2k_B C_V T^2}\right) \frac{dE}{\Delta E} \quad (6.28)$$

となる. このように,  $F(E)$  は  $\langle E \rangle$  を中心にガウス分布を示すことがわかる. その分散は  $k_B C_V T^2$  であることがわかる.

直感的にはエネルギーの最も低い状態が実現すると考えられやすいが、実際はヘルムホルツの自由エネルギーが最も低い状態が実現する。このことは低温ではあまり違いがないが、高温では著しく異なり、エネルギーの低い状態よりもエントロピーの大きい状態のほうがヘルムホルツの自由エネルギーが小さくなって実現するということである。たとえば、理想気体の場合、高温になるほど粒子の速度は大きくなる。このことは位相空間において粒子が運動によって経由する微視的状态の数が増えてエントロピーが大きくなっているため、そういう状態のほうが実現確率が大きいのである。第4章で述べたような2準位系の場合には、高温になればなるほど上の準位と下の準位にある確率が同じ値に近づくが、決して上の準位の値が上回ることがない。これも、両方同じ場合がエントロピーが最も大きいからであって、温度が高くなるほどその状態に近づくからである。一般に、系のエネルギーが大きいほど微視的状态の数が増えるのでエントロピーが増え、高いエネルギーの状態が出現する確率が増える。低温ではエントロピーはヘルムホルツの自由エネルギーのエネルギーには寄与しないので、エネルギーの低い状態が出現する。極端な場合、 $T = 0$ ではエネルギーの最も低い状態が出現する。離散的な準位の場合には最小のエネルギー状態に全ての粒子が入り、古典的な場合には運動エネルギーは0の状態が出現する<sup>\*1</sup>。このように、ヘルムホルツの自由エネルギーが最小の状態が実現する。これがヘルムホルツの自由エネルギーの統計物理学的な意味である。

### 6.3.1 熱力学的揺らぎ

ヘルムホルツの自由エネルギーは平均エネルギー  $\langle E \rangle$  を中心にガウス分布を示し、ガウス分布の分散が  $\sigma^2 = k_B C_V T^2$  である。標準偏差はしたがって  $\sigma = \sqrt{k_B C_V} T$  であり、分布の幅は温度  $T$  に比例する。すなわち、揺らぎは温度に比例して大きくなることを示す。

理想気体の場合、 $\langle E \rangle = \frac{3}{2} k_B N T$  であるから、定積比熱  $C_V$  は

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{3}{2} k_B N \quad (6.29)$$

である。ガウス分布を示すエネルギー確率分布のピークの鋭さはピークの幅と  $\langle E \rangle$  の比をとり、

$$\frac{\sigma}{\langle E \rangle} = \frac{\sqrt{k_B C_V} T}{\frac{3}{2} k_B N T} = \frac{\sqrt{3 k_B^2 N / 2} T}{\frac{3}{2} k_B N T} = \sqrt{\frac{2}{3N}} \quad (6.30)$$

となり、粒子数  $N$  が大きくなるほどするどくることがわかる。なお、この比は温度に依存しない。

### 6.3.2 理想気体のヘルムホルツの自由エネルギー

理想気体の分配関数は式 (5.8) から

$$Z = \frac{V^N}{h^{3N} N!} (2\pi m k_B T)^{3N/2} \quad (6.31)$$

したがって、ヘルムホルツの自由エネルギーは

$$\begin{aligned} F &= -k_B T \ln Z \\ &= -k_B T N \left\{ \ln V + \frac{3}{2} \ln(2\pi k_B T) - 3 \ln h - \ln N + 1 \right\} \\ &= -\frac{3}{2} k_B T N \ln \frac{2\pi m k_B T}{h^2} - k_B T N \left( \ln \frac{V}{N} + 1 \right) \end{aligned} \quad (6.32)$$

<sup>\*1</sup>量子論では不確定性原理のために運動量が0で位置が完全に定まる状態は出現しない。したがって、粒子は量子揺らぎという常に揺らいでいる状態にある。

となる。明らかにヘルムホルツの自由エネルギー  $F$  は  $V$  と  $N$  の1次の斉次関数になっており、 $F$  の相加性が満たされていることがわかる。

理想気体のエントロピーは式 (??) より  $F$  を用いて次のように得られる。

$$\begin{aligned} S &= -\frac{\partial F}{\partial T} \\ &= \frac{3}{2}k_B N \ln \frac{2\pi m k_B T}{h^2} + \frac{3k_B N}{2} - k_B N \left( \ln \frac{V}{N} + 1 \right) \\ &= k_B N \left[ \ln \left\{ \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{V}{N} \right\} + \frac{5}{2} \right] \end{aligned} \quad (6.33)$$

このエントロピーはカノニカル系の平均エネルギーを用いた式 (4.51) の式を用いた場合、および状態密度を用いたエントロピーの式 (5.49) と等しい (問題 6.2)。

## 第6章の問題

問題 6.1 カノニカル集合では

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V}$$

が成り立つことを示せ。

問題 6.2 ヘルムホルツの自由エネルギーを用いて得られた理想気体のエントロピー式 (6.33) はカノニカル系のエントロピーの式および状態密度を用いて計算した式と等しいことを示せ。