熱物理学演義 No.9 (2025 年 12 月 10 日)

小テスト：下に凸な一変数関数 $f(x)$ に対する Legendre 変換を

$$g(y) = f(x(y)) - yx(y)$$

で定義する．ただし，$x = x(y)$ は $y = df/dx$ を x について解いたものを表す．この $g(y)$ を逆 Legendre 変換すると $f(x)$ に戻る．即ち，$-x = dg/dy$ を y について解いたものを $y = x(y)$ とすれば，

$$f(x) = g(y(x)) + xy(x)$$

が成り立つ．この事実を $x > 0$ で定義された関数 $f(x) = x^p/p$ ($p > 1$) に対して確かめよ．即ち，この関数の Legendre 変換 $g(y)$ を求め，これをさらに逆 Legendre 変換してみよ．

——————————————- ここまで小テスト ——————————————-

問題 1：（必ずしも下に凸でない）関数 $f(x)$ に対し，拡張された Legendre 変換を次式で定義する．

$$g(y) = \min_x \{f(x) - xy\}$$

(1) $f(x)$ が微分可能で下に凸なら，この定義は通常の Legendre 変換の定義に一致することを示せ．
(2) Young の不等式 $f(x) - g(y) \geq xy$ を示せ．この式から $g(y)$ の拡張された逆 Legendre 変換 $h(x) = \max_y \{g(y) + xy\}$ が $f(x) \geq h(x)$ を満たすことが分かる（下に凸でないと $f(x) = h(x)$ は成立しない）．
(3) $f(x) = x^2$ の場合について実際に Young の不等式が成り立つことを確かめよ．

問題 2：多変数関数の凸性も一変数関数の場合と同様に定義できる．$f(\boldsymbol{x})$ が下に凸であるとは，任意の二点 $\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2$ 及び $0 \leq \lambda \leq 1$ に対し，

$$\lambda f(\boldsymbol{x}_1) + (1-\lambda) f(\boldsymbol{x}_2) \geq f(\lambda \boldsymbol{x}_1 + (1-\lambda)\boldsymbol{x}_2)$$

が成り立つことである．n 次実対称行列 A を使って定義される n 変数関数（$\boldsymbol{x}$ は n 次の列ベクトル）

$$f(\boldsymbol{x}) = {}^t\boldsymbol{x} A \boldsymbol{x}$$

が下に凸であることと，A の固有値が全てゼロ以上であることが同値であることを示せ．

問題 3: 一成分流体に対するエントロピー S が内部エネルギー U，体積 V，物質量 n の関数として分かると，系の熱力学的な情報が完全に得られる．その意味で $S(U, V, n)$ は完全な熱力学関数であるという．

(1) 二つに仕切られた断熱壁製の箱を考え，二つの部屋に封じ込められた流体の状態が (U_1, V_1, n_1), (U_2, V_2, n_2) であるとする．ここで，仕切り壁を除去する断熱過程を考える．壁を除去する前後のエントロピーの大小関係を表す不等式を書き下せ．
(2) (1) の結果，及び S の示量性を用いて，$S(U, V, n)$ が (U, V, n) の上に凸な関数であること，すなわち，任意の $U_1, U_2, V_1, V_2, n_1, n_2$ と $0 \leq \lambda \leq 1$ に対し，

$$S(\lambda U_1 + (1-\lambda)U_2, \lambda V_1 + (1-\lambda)V_2, \lambda n_1 + (1-\lambda)n_2) \geq \lambda S(U_1, V_1, n_1) + (1-\lambda) S(U_2, V_2, n_2)$$

が成り立つことを示せ．

問題 4: 一成分流体に対するエントロピー S を内部エネルギー U，体積 V，物質量 n の関数として表した $S(U,V,n)$ について考える．その完全微分は，T を温度，p を圧力，μ を化学ポテンシャルとして，

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dn \quad \cdots (\text{あ})$$

である．

(1) $S(U,V,n)$ が示量変数であることと式 (あ) から，

$$S = \frac{U}{T} + \frac{pV}{T} - \frac{\mu n}{T}$$

を示せ．

(2) (1) で導いた S の表式を完全微分した結果と，式 (あ) を見比べることにより，以下の Gibbs-Duhem の関係を導け．

$$SdT - Vdp + nd\mu = 0$$

[アドバンストクラス追加問題]

問題 5: 問題 4 の (あ) は n を変数とすることで熱力学関数が 3 変数関数になることを示す。偏微分をとるときは、2 変数を固定して演算することになる。以下の等式が成り立つことを示せ。

$$\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_{V,n} = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,n}, \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{V,n} = \left(\frac{\partial T}{\partial n}\right)_{S,V}, \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{S,n} = -\left(\frac{\partial p}{\partial n}\right)_{S,V}. \tag{1}$$

これらにより、S や μ といった測定の難しい物理量の情報を、測定の可能な物理量から得ることができる。