１０． エントロピーの示量性から導かれる関係式

はじめに“示強性量”と“示量性量”の分類について述べておく。示強性量とは、空間内のある１点における強さを表す物理量のことである。示量性量とは、空間内のある１点付近における、単位体積（あるいは単位面積）あたりの分量を表す物理量のことである。熱力学では圧力⇔体積、化学ポテンシャル⇔粒子数、温度⇔エントロピーが、それぞれ示強性量⇔示量性量の一対をなしている。

（示強性量）	p	μ	T
	｜	｜	｜
（示量性量）	v	n	s

さらに第５節の議論を振り返れば、熱力学ポテンシャルが示強性量（あるいは示強性変数）と示量性量（あるいは示量性変数）の積として表されていることが分かる。

$$\text{熱力学ポテンシャル} = \sum \left\{ \text{示強性変数} \times \text{示量性変数} \right\}$$

両者のこうした関係を「示強性量と示量性量は共役な関係にある」と言う。また示強（量）性変数を、それに対応する示量（強）性変数の共役変数である、と言う。

示量性量（示量性変数）はその定義より、ある熱力学系について系を λ 倍にすれば、その変数も λ 倍になるような、そういう性質を有するものであると分かる。ここで示量性変数の１つであるエントロピーを採りあげ、その示量性からどのような関係式が導かれるのか、調べてみよう。

エントロピーの定義式は

$$dS = \frac{1}{T}dE + \frac{p}{T}dV - \sum_j \frac{\mu_j}{T} dN_j \quad , \qquad ①$$

$$S = S\left(E, V, \left\{N_j\right\}\right) \qquad ②$$

である。②より、S は示量性変数からなる関数であると分かる。この式に基づいて系を λ 倍した場合、つまり

$$E \to \lambda E\,, \quad V \to \lambda V\,, \quad N_j \to \lambda N_j\,, \quad S \to \lambda S$$

とした場合を考えると、Sの示量性より

$$S_\lambda\left(\lambda E,\lambda V,\left\{\lambda N_j\right\}\right)=\lambda S\left(E,V,\left\{N_j\right\}\right) \qquad ③$$

が成立しなければならない。この式の両辺をλで全微分する。

$$\frac{d}{d\lambda}（③左辺）=\left(\frac{\partial S_\lambda}{\partial(\lambda E)}\right)_{V,\alpha}\frac{d(\lambda E)}{d\lambda}+\left(\frac{\partial S_\lambda}{\partial(\lambda V)}\right)_{E,\alpha}\frac{d(\lambda V)}{d\lambda}+\sum_j\left(\frac{\partial S_\lambda}{\partial(\lambda N_j)}\right)_{E,V,\beta}\frac{d(\lambda N_j)}{d\lambda}$$

$$=E\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,\alpha}+V\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E,\alpha}+\sum_j N_j\left(\frac{\partial S}{\partial N_j}\right)_{E,V,\beta} \quad ,$$

ただし $\alpha=\left\{N_j\right\}$, $\beta=\left\{N_{\neq j}\right\}$.

①より

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,\alpha}=\frac{1}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E,\alpha}=\frac{p}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial N_j}\right)_{E,V,\beta}=-\frac{\mu_j}{T}$$

だから、これより③式左辺の全微分は

$$\frac{d}{d\lambda}（③左辺）=\frac{E}{T}+\frac{p}{T}V-\sum_j\frac{\mu_j}{T}N_j \qquad ④$$

となる。③式右辺についての計算は簡単で

$$\frac{d}{d\lambda}(\lambda S)=S \qquad ⑤$$

となる。④と⑤は等号で結ぶことができて

$$S=\frac{E}{T}+\frac{p}{T}V-\sum_j\frac{\mu_j}{T}N_j \quad ,$$

これを変形して、オイラーの方程式とよばれる次式を得る。

$$E-TS+pV-\sum_j\mu_j N_j=0 \qquad （10－1）$$

さらに（10－1）両辺の全微分をとって

$$dE-TdS-SdT+pdV+Vdp-\sum_j\mu_j dN_j-\sum_j N_j d\mu_j=0 \quad ,$$

これに熱力学の第２法則 $dE=TdS-pdV+\sum_j\mu_j dN_j$ を代入すれば、Gibbs－Duhem の関係式とよばれる次式を得る。

$$SdT-Vdp+\sum_j N_j d\mu_j=0 \qquad （10－2）$$

　こうしてエントロピーの示量性より、２つの重要な関係式（10－1），（10－2）を導くことができた。以前定義した種々の熱力学ポテンシャルは、これらの関係式によって、異なる形式へと変換することができる。以下にその一覧を示しておく。

・エンタルピーH：

$$H \equiv E + pV = TS + \sum_j \mu_j N_j \qquad (10-3)$$

・自由エネルギーF：

$$F \equiv E - TS = -pV + \sum_j \mu_j N_j \qquad (10-4)$$

・自由エンタルピーG：

$$G \equiv E - TS + pV = \sum_j \mu_j N_j \qquad (10-5)$$

・グランドポテンシャルΩ：

$$\Omega \equiv E - TS - \sum_j \mu_j N_j = -pV \qquad (10-6)$$