2013年度 前期課程　　熱力学　数学的補足2　　6月20日

担当教員: 松井哲男　　　　クラス： 7, 8, 12, 17, 18, 25

---

1. (テイラー展開：Taylor expansion)

   関数 $f(x)$ が $x = a$ の近傍で（無限回）微分可能なとき、その $x = a$ の近傍での振る舞いは $x - a$ のベキ級数で近似できる：

$$f(x) \quad = \quad f(a) + f'(a)(x-a) + \frac{1}{2}f''(a)(x-a)^2 + \cdots + \frac{1}{n!}f^{(n)}(a)(x-a)^n + \cdots . \tag{1}$$

   これを関数 $f(x)$ のテイラー展開（Taylor expansion）と呼ぶ。右辺の級数はテイラー級数（Taylor series）と呼ばれる。特に $a = 0$ の場合は、マクローリン（Maclaurin）展開と呼ばれることがある。

   例題：

   (a) 関数 $f(x)$ が変数 x の有限個の巾関数の和で $f(x) = \sum_{i=0}^{n} a_i x^i$ と与えられる時、(1) が厳密に成り立つことを示せ。

   (b) $f(x) = 1/(1-x)$ の $x = 0$ の周りでのテイラー級数を x について3次まで求めなさい。
   （答）$f(x) = 1 + x + x^2 + x^3 + \cdots$.

   (c) $f(x) = \ln(1+x)$ の $x = 0$ の周りでのテイラー級数を x について3次まで求めなさい。
   （答）$f(x) = x - x^2/2 + x^3/3 + \cdots$.

2. （ルジャンドル変換：Legendre transform）1変数関数 $f(x)$ が与えられた時、2次元平面上で $y = f(x)$ が描く曲線上の任意の点 (x, y) でこの曲線に引いた接線の y 切片の値 ψ と接線の傾き $v = f'(x)$ の関係は、$v = f'(x)$ を x について解き、

$$\psi = f(x) - vx, \tag{2}$$

   の右辺の x に代入することにより一意的に決まる。これによって与えられる関数 $\psi(v)$ はもとの曲線に引いた接線群を表している。逆に、$\psi(v)$ によって曲線群が与えられるとその包絡線（envelope）として元の曲線 $y = f(x)$ が一意的に決まる。(3) によってあたえられる変換 $f(x) \to \psi(v)$ をルジャンドル変換と呼ぶ。関数 $\psi(u)$ から元の関数 $f(x)$ を再構成するには、$x = -\psi'(v)$ とおいて逆ルジャンドル変換（inverse Legendre transform）:

$$f(x) = \psi(v) + vx, \tag{3}$$

   を行えばよい。

   例題：関数 $f(x) = -\frac{1}{2}x^2 + x + 1$ のルジャンドル変換 $\psi(v) = f(x) - vx$ を求めなさい。また、求めた関数 $\psi(v)$ を逆ルジャンドル変換すると元の関数 $f(x)$ が再構成されることを示せ。

   熱力学への応用例：熱力学では2変数関数のルジャンドル変換を扱うが、これは一つ一つの変数に関してルジャンドル変換を行えば良い。例えば、エントロピー S と体積 V の関数としての内部エネルギー $U(S, V)$ のエントロピー S から温度 T へのルジャンドル変換が Helmholtz の自由エネルギー $F = U - TS$ であり、それをまた体積 V から圧力 p の関数にルジャンドル変換を行ったものが Gibbs の自由エネルギー $G = F + pV$ である。また、エンタルピー $H = U + pV$ は $U(S, V)$ の変数 V を圧力 p に変えるルジャンドル変換であるが、Gibbs の自由エネルギー $G(T, p)$ の温度変数 T をエントロピー S に変えるルジャンドル変換 $H = G + TS$ と考えることもできる。どの変換も一意的に行うことができることが重要。すなわち、ルジャンドル変換によって元の関数が持っていた情報量は保たれる。

3. （斉次関数に関するオイラーの定理：Euler's theorem on homogeneous functions）多変数関数 $f(x, y, \dots)$ が次のようなスケール則

$$f(\lambda x, \lambda y, \dots) = \lambda^n f(x, y, \dots)$$

をみたすとき、$f(x, y, \dots)$ は n 次の斉次関数と呼ばれる。この両辺を λ で微分して $\lambda = 1$ とおくと

$$\frac{\partial f}{\partial x} x + \frac{\partial f}{\partial y} y + \cdots = n f(x, y, \dots)$$

という関係が得られる。

<u>熱力学への応用</u>：熱力学では示量変数である内部エネルギー (U)、エントロピー (S)、体積 (V)、粒子数 (N) の間に

$$U(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \lambda U$$

という関係があるため、U は S、V、N の 1 次の斉次関数である。オイラーの定理より

$$U = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} S + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} V + \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V} N \tag{4}$$

ところが、熱力学第 1 法則、第 2 法則

$$dU = TdS - pdV + \mu dN \tag{5}$$

より

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

であるので、(4) は

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

を意味している。 この式の両辺の微分をとり、再び (5) を用いると、Gibbs-Duhem の式

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

が得られる。これは、3 つの示強変数 T、p、μ が独立でないことを意味している。