

## 熱力学の関係

熱力学で導かれる関係を羅列しておきます。ある程度の説明はしますが、統計力学をやる上で最低限必要だと思われるものを並べているだけなので、厳密さ、途中の導出、物理的意味をかなり飛ばしています。

- 基本的な記号

$P$  : 圧力

$V$  : 体積

$S$  : エントロピー

$N$  : 粒子数 (分子の数)

$N_A$  : アボガドロ数 ( $6.0221367 \times 10^{23} [\text{mol}^{-1}]$ )

$T$  : 温度 (単位はケルビン  $K$ )

$R$  : 気体定数 ( $8.314 [\text{J}/\text{mol} \cdot \text{K}]$ )

$C_V$  : 定積比熱

$C_P$  : 定圧比熱

$U$  : 内部エネルギー

$Q$  : 熱量

$k$  : ボルツマン定数 ( $1.380658 \times 10^{-23} [\text{J} \cdot \text{K}^{-1}]$ )

- 理想気体の状態方程式

$n$  モルの場合、理想気体の状態方程式は

$$PV = nRT = \frac{N}{N_A} RT = NkT \quad (N : \text{分子の数})$$

$$R = kN_A$$

と与えられていて、これは経験則です。

- ベルヌーイの関係式

3次元理想気体において、平均エネルギー  $E$  と圧力は

$$PV = \frac{2}{3}E$$

理想気体の状態方程式と合わせれば

$$E = \frac{3}{2}NkT$$

となります。

- 熱平衡状態

孤立している対象 (外部から影響をうけていない系) は長時間放置しておけば、ある状態に落ち着く (それ以上変化しない状態になる) と考えられていて、その落ち着いた状態を熱平衡状態と言います。もしくは熱を外して平衡状態とも言われます。

熱平衡状態を保つように対象 (系) を変化させる過程を準静的過程と言います。熱力学では大体は準静的過程で考えています。また、準静的過程にも種類があり、等温と断熱の2つが主に出てきます。名前の通り、対象の温度を一定にしながら準静的過程を行うか、外部からの熱の影響を断って準静的過程を行うかです。

熱平衡状態において、定まった値を取る熱力学的な量を状態量と言います (内部エネルギーとかエントロピーとか)。

- 熱力学第一法則

ある系 (知りたい物理的、熱力学的な対象) が状態として  $A, B$  の2つがあり、最初の状態 (始状態) を  $A$ 、最後の状態 (終状態) を  $B$  とします。このとき、 $A$  から  $B$  になる過程で系の外部 (外界と言ったりします) から与えられる仕事  $W$ 、熱量 (熱によって受け渡されるエネルギー)  $Q$ 、粒子 (系に出入りする粒子) の変化によるエネルギー  $Z$  による和は、 $A$  から  $B$  になる過程とは無関係、というのが熱力学第一法則です。式にすると、系におけるある熱力学的な量  $U$  において、始状態  $A$  で  $U_A$ 、終状態  $B$  で  $U_B$  だとしたとき、

$$U_B - U_A = W + Q + Z$$

という関係が存在することを意味します。 $A$  から  $B$  になる過程とは無関係なので、始状態と終状態の差が  $W, Q, Z$  の和になります。この  $U$  を内部エネルギーと呼びます。粒子による変化  $Z$  を除くと分かりやすく、単純に言ってしまうと、系に外部から仕事  $W$  をして、熱量  $Q$  を与えれば内部エネルギーはそれだけ上がるということです。注意すべきなのは仕事と熱量を区別していることで、それらの和が過程とは無関係になっています。

また、熱力学第一法則を書くときには、仕事が系の外部にするものなのか、系に対して行われるものなのかで符号が変わり、 $W$  を外部にする仕事だと定義すれば  $U = -W + Q + Z$  と書かれます。こういった系に加えるのか外部にするのかによる符号の定義は本や文脈によって変わるので注意してください。

始状態と終状態が同じであれば

$$W + Q + Z = 0$$

となります。系に外部から仕事  $W$  をすると系には  $-Q - Z$  だけ与えられることを意味しています。逆に言えば、系が外部に仕事  $-W$  をすると系は  $Q + Z$  (熱量と粒子の出入りによるエネルギー) を消費します。これを飛躍させれば、外部に  $-W$  の仕事をして消費が起きなければ系は永久に仕事をし続けられると言えることから、仕事による消費がなく元の状態に戻れる場合を第一種永久機関と呼びます。

- 内部エネルギー

見ている系が状態  $A$  から状態  $B$  になったとき、外部からされる仕事  $W$ 、受け取る熱量  $Q$ 、粒子のやりとりによる  $Z$  の和は、状態  $A$  と状態  $B$  によって決定され、その量が内部エネルギー  $U$  となります。もっと具体的な表現をすれば内部エネルギーは、系の持っている全エネルギーから運動エネルギー、位置エネルギー、電磁気的なものがあればそのエネルギーを抜いたものになります (位置エネルギーを含めるときはある)。このように、どのように変化するかとは無関係に 2 つの状態  $A, B$  だけによって決定される量を状態量と言うことも出来て、内部エネルギーの他にはエントロピー、エンタルピー、自由エネルギーとかがあります。

仕事と熱量によって内部エネルギーは熱力学第一法則から

$$U_A - U_B = W + Q + Z$$

であり、 $U_A - U_B$  が微小な変化 ( $A$  と  $B$  に熱力学的な変化がほとんどない) とすれば

$$dU = \delta W + \delta Q + \delta Z \quad (1)$$

となります。記号の注意で、 $dU$  の  $d$  は関数を微小変化させるときに出てくる全微分ですが、 $\delta$  は全微分ではありません。これは、始状態と終状態が同じでも、その間の過程が異なると大きさが異なるからです ( $\delta Q, \delta W, \delta Z$  の和は途中の経過と無関係だから左辺は  $dU$  になる)。  $\delta$  を  $d'$  と書くことが多いですが、誤植が発生する確率が上がりそうなので  $\delta$  を使います。

間の過程によるというのは途中でどの変数が変化しているのか異なっているという意味です。熱力学では様々な過程があり、それによって変数の変化が変わります。そうすると、偏微分が変わるために  $X(\alpha, \beta)$  の全微分

$$dX = Y_1 d\alpha + Y_2 d\beta$$

が一つに決まりません。なので、 $dQ$  とせずに  $\delta Q$  のようにしています。

外部に行う仕事は、例えば体積が  $V_A$  から  $V_B$  になるとして ( $V_A - V_B < 0$ )、その差が微小な  $dV$  なら

$$\delta W = -PdV$$

もしくは、積分によって

$$\delta W = - \int_{V_A}^{V_B} P dV$$

と書けます (体積の変化を十分ゆっくり行った場合。準静的過程)。しかし、このように積分で書くと、 $A$  から  $B$  への過程に依存します (等温過程なら等しくなる)。このとき (準静的過程) の内部エネルギーの微小変化は

$$dU = -pdV + \delta Q + \delta Z \quad (2)$$

となります。

$Z$  は粒子数の変化によるものなので、粒子が微小に  $dN_i$  増えたときの内部エネルギーの微小変化  $\delta Z$  を

$$\delta Z = \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i$$

と書きます。 $N_i$  は系に含まれている粒子数 (分子数) で、 $i$  は含まれている粒子の種類別の添え字です。 $\mu_i$  は化学ポテンシャルと呼ばれる量です。

- 比熱

- 定積比熱

$$C_V = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V$$

- 定圧比熱

$$C_P = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_P$$

微分の括弧につける添え字はその量を一定にして微分を行うという意味です。これは熱力学ではどの変数を一定にして微分を行っているのかが重要になっているので、それをはっきりさせたいからです。また、単に偏微分の形で書いていますが、熱量は過程に依存しています。なので、この意味を強調するなら

$$C_V = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_V, \quad C_P = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_P$$

と書きます。

(2) を見てみると内部エネルギーの変数は温度  $T$  と体積  $V$  に取れるのが分かります ( $\delta Z = 0$  とします)。そうすると、変数が  $T$  と  $V$  なので、内部エネルギーの全微分は

$$dU(T, V) = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

と書けます (エントロピーのところでも触れるように内部エネルギーの自然な変数は  $S, V, N$ )。準静的過程において  $dU$  は

$$dU = -PdV + \delta Q$$

ここで、体積は変化しないとすると

$$\delta Q = dU$$

なので、定積比熱は

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

と書けるので、体積一定での内部エネルギーの変化  $dU$  は

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT = C_V dT$$

となります。

ここで理想気体 (内部エネルギーが体積に依存しない。  $(\partial U/\partial V)_T = 0$ ) だとしてみます。そうすると  $\delta Q$  は今求めた  $dU$  を入れることで

$$\delta Q = C_V dT + PdV$$

となります。さらに、この式を

$$\begin{aligned}\delta Q &= C_V dT + PdV \\ &= C_V dT + d(PV) - VdP\end{aligned}$$

と書き換えて、圧力一定 ( $dP = 0$ ) として、定圧比熱

$$C_P = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_P$$

と、理想気体の状態方程式  $PV = RT$  を使うと ( $R$  は定数)

$$\begin{aligned}
\delta Q &= C_V dT + d(PV) \\
&= C_V dT + d(RT) \\
&= C_V dT + R dT \\
\left(\frac{dQ}{dT}\right)_P &= C_V + R \\
C_P &= C_V + R
\end{aligned}$$

となり、マイヤー (Meyer) の関係式になります。

- エントロピー

可逆過程の時

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (3)$$

可逆過程は、単に時間を巻き戻すことで状態が元に戻るような過程を言います。これとは違い、外部から何かしらの仕事をしないと元の状態に戻せないものを不可逆過程と言います。摩擦熱なんかは不可逆過程の身近な例です。これを、熱平衡状態  $A$  から準静的過程を経て別の熱平衡状態  $B$  まで積分したものを状態  $B$  でのエントロピー  $S$  と定義していて

$$S = \int_A^B \frac{\delta Q}{T}$$

となります。不可逆過程では等号ではなくなり

$$dS > \frac{\delta Q}{T} \quad (4)$$

このようにエントロピーは過程が可逆なのか不可逆なのかを教えてくれます。また、可逆、不可逆は関係なしに、熱的に孤立している系 ( $\delta Q = 0$ 。熱の出入りがない系) ではエントロピーの変化は  $dS \geq 0$  になっています。この話から有名なエントロピーの増大則が出てきます。しかし、現代の物理学の知識では現実の世界にエントロピーの増大則を適用できると言い切れないので、いわゆる熱的死の話は理想化された場合 (適用できるモデルの場合) です。

この性質があるので、熱力学第二法則の話からエントロピーが出てきます。熱力学第二法則は経験則なのでいろいろ言い回しがあり、クラウジウス (Clausius) の原理、トムソン (Thomson) の原理、カラテオドリ (Carathéodory) の原理、オストワルド (Ostwald) の原理があります。クラウジウスの原理がおそらく一番分かりやすく、低温の物体から高温の物体に自然に熱が移動することはないと言っています。大雑把にまとめると、これらの原理は自然に起きる現象は可逆過程ではないと言っています。

内部エネルギーでの  $dU = \delta W + \delta Q + \delta Z$  を使うことで、準静的過程でのエントロピーの変化は (2) から

$$\begin{aligned}
dS &= \frac{\delta Q}{T} \\
&= \frac{dU - \delta W - \delta Z}{T} \\
TdS &= dU + pdV - \delta Z \tag{5}
\end{aligned}$$

と書けます。これから、エントロピーの変数は  $U, V, N$  に取るのが自然だと分かります (粒子数  $N$  は  $\delta Z$  に含まれている)。エントロピーの変数を  $U, V, N$  と選んだときを自然な変数と言います (当然、 $T, V, N$  を選ぶことができる)。これはエントロピーを  $U, V, N$  で与えると、そこから熱力学的な性質を決めることができる (関係式によって熱力学的な量が求まる) ためにそう呼ばれています。

内部エネルギーの変数を上では  $T, V$  で取りましたが ( $\delta Z = 0$  にしないなら  $N$  が加わる)、エントロピーの  $U, V, N$  が自然な変数ということと、今の結果から内部エネルギーの自然な変数は  $S, V, N$  です ( $U(T, V, N)$  からは熱力学的な量を決めきれない)。そうすると、全微分  $dU(S, V, N)$  は

$$\begin{aligned}
dU &= \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} dV + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)_{S,V,N_j} dN_i \\
&= TdS - PdV + \sum_i \mu_i dN_i \tag{6}
\end{aligned}$$

と書けます。第一項と第三項の偏微分が温度と化学ポテンシャルになるのは (5) との対応から分かります (温度になることは「ミクロカノニカルアンサンブル」のところでも別の方向から理由づけしています)。第一項と第二項の添え字での  $N$  は全ての  $N_i$  を固定することを表し、第三項の添え字で  $N_j$  としているのは例えば  $i = 1, 2$  のとき

$$\sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)_{S,V,N_j} dN_i = \left(\frac{\partial U}{\partial N_1}\right)_{S,V,N_2} dN_1 + \left(\frac{\partial U}{\partial N_2}\right)_{S,V,N_1} dN_2$$

として、微分していない粒子数は固定させるからです。

エントロピーは相加性を持っています。相加性は 2 つのある系のエントロピーが  $S_A, S_B$  で与えられているとき、この 2 つの系をくっつけた系のエントロピーは

$$S_{AB} = S_A + S_B$$

となるということです。

エントロピーは示量性と呼ばれる性質も持っています。これはエントロピーの変数を  $n$  倍したらエントロピーが  $n$  倍されたものと等しいというものです。式にすれば

$$S(nU, nV, nN) = nS(U, V, N)$$

ということです。これは計算して求まった量がエントロピーとして正しいかを判断する材料として使われます (「ミクロカノニカルアンサンブル」参照)。

熱力学の範囲内でエントロピーについて教えてくれるのはこれぐらいで、これ以上の系に対する物理的な意味を教えてください。これは統計力学に行くことで改善されます。

ちなみに、「ミクロカノニカルアンサンブル」で出て来る状態数  $W$  を使うとエントロピーは

$$S = k \log W$$

と与えられて、多分この式でのエントロピーが一番有名だと思います。おそらくこの式からエントロピーは乱雑さを表すという言い回しが出てきています。ミクロカノニカルアンサンブルでの状態数の意味において乱雑と言っているのだと思います (状態数が増える 系の可能な状態が増える 乱雑)。

- 熱力学第三法則

これもエントロピーと関連した法則で、絶対零度 ( $T = 0$ ) ではエントロピーは 0 になるというものです。これは状態数  $W$  を使うと意味が分かりやすく、絶対零度では系の可能な状態は 1 つに固定されるはずなので、 $\log 1 = 0$  から  $S = 0$  になるというものです。しかし、 $S = 0$  にならない例も存在します。

- エンタルピー

定義は

$$H = U + PV$$

と与えられて、自然な変数は  $S, T, N$  です。

- 自由エネルギー

自由エネルギーは内部エネルギーから自由に取り出せるエネルギーのことを指します。状況設定による 2通りの自由エネルギーがよく使われます。

- ヘルムホルツ (Helmholtz) の自由エネルギー

定義は

$$F = U - TS$$

と与えられています。これがどこから出てくるのか見ておきます。

仕事は、熱力学第一法則 (1) での

$$-dW = -dU + \delta Q$$

となっていて、これにエントロピーの関係 (3),(4) の

$$\delta Q \leq TdS$$

をいれることで (可逆、不可逆両方を入れていますが)、不等号の関係から



$$-\delta W \leq -dU + TdS$$

となっていることが分かります。ここで温度一定だとして

$$F = U - TS$$

という量を定義すれば、その変化は  $dF = dU - TdS$  ( $dT = 0$ ) となるので

$$-\delta W \leq -dF$$

と書け、ヘルムホルツの自由エネルギーが導入されます。この関係は、温度一定の場合において外部に行える仕事 (符号がマイナスなので外部への仕事) の最大値は可逆過程におけるヘルムホルツの自由エネルギーであるということを言っています。そして、外部に対して行える最大の仕事なので、言い換えれば自由に利用できるエネルギーと言う事ができます。この意味で自由がつき、それに対して  $F = U - TS$  となっていることから  $TS$  は自由にできないエネルギーになっています (内部エネルギー  $U$  中の利用できないエネルギーが  $TS$ )。

ヘルムホルツの自由エネルギーの自然な変数は  $T, V, N$  になっています。これは (5) を使うことで

$$\begin{aligned} dF &= dU - TdS - SdT \\ &= dU - dU - pdV + \delta Z - SdT \\ &= -SdT - pdV + \delta Z \end{aligned}$$

となるからです。また、 $F(T, V, N)$  とするには定義から

$$F(T, V, N) = U(T, V, N) - TS(T, V, N)$$

という変数の取り方になります。これを  $T$  で微分すると

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

(5) において  $U$  を  $U(T, V, N)$  と取れば  $dU$  は  $dT$  に変更でき、 $S$  の変数は  $S(T, V, N)$  となるので、 $V, N$  を固定したとき

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

となっていることが分かるので、これを使うと

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

よって、ヘルムホルツの自由エネルギーからエントロピー  $S(T, V, N)$  が求まります (自然な変数になっていないことに注意)。

- ギブス (Gibbs) の自由エネルギー  
定義は

$$G = F + PV = U - TS + PV$$

と与えています。

ヘルムホルツの自由エネルギーと同様に考えます。今度は温度と圧力が一定だとします。熱力学第一法則において、圧力による仕事を分離して

$$dU = -PdV + \delta W + \delta Q$$

として、(3),(4) を入れれば

$$-\delta W \leq -dU - PdV + TdS$$

そして、圧力、温度を一定にしたとき ( $dP = 0, dT = 0$ )、ギブスの自由エネルギーの変化は  $dG = dU - TdS + PdV$  なので

$$-dW \leq -dG$$

というわけで、温度と圧力一定の場合での外部に行える仕事の最大値は可逆過程でのギブスの自由エネルギーだということになります。ギブスの自由エネルギーの自然な変数は  $T, P, N$  です。

また、自由エネルギーが最低値を持つ時が、熱力学での平衡状態になっています。

- 化学ポテンシャル

一粒子あたりのギブスの自由エネルギーのことを化学ポテンシャルと呼び

$$\frac{\partial G}{\partial N} = \mu$$

このように定義されます。また、成分という概念を加えて、 $i$  成分として  $\mu_i$  と書くことにすれば

$$\left(\frac{\partial G}{\partial N_i}\right)_{N_j} = \mu_i \quad (i \neq j)$$

添え字の  $N_j$  は  $j$  成分の粒子数です。

化学ポテンシャルを内部エネルギーの全微分に加えることができ、含まれている  $i$  という粒子の粒子数が  $dN_i$  変化するのだとすれば

$$dU = \delta Q + \delta W + \sum_i \mu_i dN_i$$

となり、 $\delta Z$  となります。

ヘルムホルツの自由エネルギー  $F = U - TS$  と下の熱力学的関係式で導いている  $dF$  を使うことで

$$\begin{aligned} dU &= dF + TdS + SdT \\ &= TdS - PdV + \sum_i \mu_i dN_i \end{aligned}$$

であることから

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

という関係が導かれます。

また、

$$G = U - TS + PV$$

から

$$\begin{aligned} dG &= dU - dTS - TdS + dPV + PdV \\ &= -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dN_i \end{aligned}$$

そして、ギブスの自由エネルギーは

$$G = \sum_i \mu_i N_i, \quad dG = \sum_i d\mu_i N_i + \sum_i \mu_i dN_i$$

のように表すこともできます。比較すれば

$$-SdT + VdP - \sum_i N_i d\mu_i = 0 \quad (7)$$

となって、これをギブス・デュエム (Gibbs-Duhem) の関係と言います。

- マクスウエルの関係

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

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$$

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

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

- ルジャンドル変換

熱力学で出てくる自然な変数を持つ関数は内部エネルギー  $U(S, V, N)$  もしくはエントロピー  $S(U, V, N)$  に対するルジャンドル変換によって繋がっています。ルジャンドル変換は解析力学の「正準変換」の最初に触れてるように、関数  $f(x, y)$  の変数を変えて、 $g(X, y)$  という関数を作り出す変換で

$$g(X, y) = f(x, y) - xX, \quad \frac{\partial f}{\partial y} = \frac{\partial g}{\partial y}, \quad \frac{\partial f}{\partial x} = X, \quad \frac{\partial g}{\partial X} = -x$$

と与えられています。

内部エネルギーを自然な変数  $S, V, N$  を使って  $U(S, V, N)$  とします。ヘルムホルツの自由エネルギーの自然な変数は  $T, V, N_i$  なので、 $U$  に対して  $S$  を  $T$  に変えるルジャンドル変換をすればヘルムホルツの自由エネルギーになることが予想できます。 $U(S, V, N)$  の  $S$  を  $T$  に変えるルジャンドル変換は

$$F(T, V, N) = U(S, V, N) - TS$$

と与えられます。実際にこの  $F$  の変化

$$dF = dU - TdS - SdT$$

に対して (6) を使うことで

$$\begin{aligned} dF &= TdS - PdV + \sum_i \mu_i dN_i - TdS - SdT \\ &= -PdV - SdT + \sum_i \mu_i dN_i \end{aligned}$$

となり、 $F$  は変数が  $T, V, N_i$  の関数になっています。また、ルジャンドル変換での変数の条件から

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

となっていることも分かります。

他にも例えば、エンタルピー  $H(S, P, N_i)$  では、 $U(S, V, N_i)$  の  $V$  を  $P$  にするルジャンドル変換なので (第二項の符号はプラスでもマイナスでもいい)

$$H(S, P, N_i) = U(S, V, N_i) + PV$$

同様にしていくことで、 $H$  の全微分は

$$dH = TdS + VdP + \sum_i \mu_i dN_i$$

となり、 $S, P, N_i$  の関数として出てきます。

また、ヘルムホルツの自由エネルギーから、 $N_i$  と  $\mu_i$  によるルジャンドル変換として

$$J(T, V, \mu_i) = F(T, V, N) - \sum_i \mu_i N_i$$

という量を作れば

$$dJ = -SdT - PdV - \sum_i N_i d\mu_i$$

この  $J$  にギブス・デュエムの関係 (7) を使うことで

$$J(T, V, \mu_i) = F - G = -PV$$

という関係を持っていることがわかります。

$J$  に関係する量としてクラマース (Kramers) 関数  $q$  というのがあって、これは

$$q\left(\frac{1}{T}, V, \frac{\mu_i}{T}\right) = -\frac{J}{T} = S - \frac{U}{T} + \sum_i \frac{\mu_i}{T} N_i$$

と与えられています。最右辺の第一項と第二項は Massieu 関数  $\psi$  と呼ばれる、エントロピーのルジャンドル変換

$$\psi\left(\frac{1}{T}, V, N\right) = S(U, V, N) - \frac{U}{T}$$

で与えられる量で、これの全微分は

$$d\psi = -Ud\frac{1}{T} + \frac{P}{T}dV - \sum_i \frac{\mu_i}{T}dN_i$$

となっています。なので、クラマース関数は Massieu 関数を  $\mu_i/T$  と  $N_i$  でルジャンドル変換した量です。実際にクラマース関数の変数が  $1/T, V, \mu_i/T$  になっているのは、これに (5) での

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV - \sum_i \frac{\mu_i}{T}dN_i$$

を使うことで

$$\begin{aligned} dq &= dS - \frac{1}{T}dU - Ud\left(\frac{1}{T}\right) + \sum_i \frac{\mu_i}{T}dN_i + \sum_i \mu_i N_i d\left(\frac{1}{T}\right) \\ &= \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV - \sum_i \frac{\mu_i}{T}dN_i - \frac{1}{T}dU - Ud\left(\frac{1}{T}\right) + \sum_i \frac{\mu_i}{T}dN_i + \sum_i N_i d\left(\frac{\mu_i}{T}\right) \\ &= -Ud\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{P}{T}dV + \sum_i N_i d\left(\frac{\mu_i}{T}\right) \end{aligned}$$

となることから分かります。 $J$  はグランドカノニカルアンサンブルにおいて重要な役割を持ち、 $q$  を利用することで関係を導くことができます。