まとめ 6. **応用** (1) **平衡条件**, (2) **バネとゴム**, (3) **混合気体**, (4) **気体-液体-固体 相転移**

(1) 平衡条件：

断熱系： $\Delta S \geq 0$

$$S = S_1(U_1, V_1, N_1) + S_2(U_2, V_2, N_2); \quad U = U_1 + U_2, V = V_1 + V_2, N = N_1 + N_2$$

$$\delta S = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\delta U_1 + \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2}\right)\delta V_1 - \left(\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2}\right)\delta N_1 = 0$$

等温定積系： $\Delta F \leq 0$

$$F = F_1(T_1, V_1, N_1) + F_2(T_2, V_2, N_2); \quad T_1 = T_2 = T, V = V_1 + V_2, N = N_1 + N_2$$

$$\delta F = -\left(p_1 - p_2\right)\delta V_1 + \left(\mu_1 - \mu_2\right)\delta N_1 = 0$$

等温定圧系： $\Delta G \leq 0$

$$G = G_1(T_1, p_1, N_1) + G_2(T_2, p_2, N_2); \quad T_1 = T_2 = T, p_1 = p_2 = p, N = N_1 + N_2$$

$$\delta G = \left(\mu_1 - \mu_2\right)\delta N_1 = 0$$

(2) バネとゴム：

長さ l, 張力 X, 仕事 $d'W$:

$$d'W = -X\,dl$$

実験結果：

$$\begin{aligned} X &= k(T)\,l \quad (\text{バネ}) \\ X &= a(l)\,T \quad (\text{ゴム}) \end{aligned}$$

バネの内部エネルギー，自由エネルギー： $(k(T) = k_0 + k_1 T)$

$$\begin{aligned} U &= c_l T + \frac{1}{2}k_0 l^2 + u_0 \\ F &= c_l(T - T\ln T) + \frac{1}{2}(k_0 + k_1 T)l^2 + f_0 \end{aligned}$$

ゴムの内部エネルギー，エントロピー，自由エネルギー：$(a(l) = a_0 + a_1 l)$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T = -T\left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_l + X = 0 \qquad (U\text{ は } l \text{ に依存しない！})$$

$$\begin{aligned} U &= c_l T + u_0 \\ S &= c_l \ln T - (a_0 l + a_1 l^2/2) + a \\ F &= c_l(T - T\ln T) + T(a_0 l + a_1 l^2/2) + f_0 \end{aligned}$$

※ ゴムの張力はエントロピーに起源がある!

$$X = \left(\frac{\partial F}{\partial l}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T - T\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T = 0 + (a_0 + a_1 l)T$$

※ 断熱的に引きのばすときの温度変化：

$$\left(\frac{\partial T}{\partial l}\right)_S = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_l} = \frac{\left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_l}{(c_l/T)} = \frac{Ta(l)}{c_l} > 0$$

(3) 理想混合気体：

1. 混合気体の圧力は，成分気体が同じ温度で全体積を占めた場合の圧力（分圧）の総和（全圧）に等しい:

$$p = p_1 + p_2 = (N_1 + N_2)\frac{RT}{V}$$

2. 混合気体の内部エネルギーは，体積に依らず，温度のみの関数であり，成分気体の同じ温度で (全体積を占めた場合) の内部エネルギーの総和に等しい:

$$U(T) = U_1(T) + U_2(T), \qquad c_V = \frac{N_1}{N}c_{V1} + \frac{N_2}{N}c_{V2}$$

※ 混合気体のエントロピーは，成分気体が同じ温度で全体積を占めた場合のエントロピーの総和に等しい

$$\begin{aligned} S(T,V,N) &= S_1(T,V,N_1) + S_2(T,V,N_2) \\ &= N_1\{c_{V1}\ln T + R\ln(V/N_1) + a_0\} + N_2\{c_{V2}\ln T + R\ln(V/N_2) + a_0\} \\ &= N\{c_V \ln T + R\ln(V/N) - (N_1/N)R\ln(N_1/N) - (N_2 R/N)\ln(N_2/N) + a_0\} \end{aligned}$$

※ 混合のエントロピー：混合 (拡散) 過程は不可逆！

T, p 一定の混合過程：$A(T,(N_1/N)V,N_1;T,(N_2/N)V,N_2) \to B(T,V,N=N_1+N_2)$

$$\Delta S = -N_1 R\ln(N_1/N) - N_2 R\ln(N_2/N) \ > 0$$

(4) **気体-液体-固体 相転移：**

Clapeyron-Clausius の関係式： ２相共存状態の圧力と温度の関係

- ２相平衡条件：

$$\frac{\partial G}{\partial N_1} = 0 \ (N_1 + N_2 = \text{一定}) \quad \Longrightarrow \quad \mu_1(T, p) = \mu_2(T, p)$$

- Gibbs-Duhem の関係式: $d\mu = \frac{1}{N}\{-SdT + Vdp\} = -sdT + vdp$ より

$$\frac{dp}{dT} = \frac{(s_1 - s_2)}{(v_1 - v_2)} = \frac{L}{T\Delta v} \qquad L = T(s_1 - s_2) \ \ [\text{転移熱}]$$

van der Waals の状態方程式と飽和蒸気圧 $\Rightarrow$ Maxwell の規則

- 状態 B：すべて気体；状態 F：すべて液体

$$\mu = g = f + pv \qquad (１モル当たり)$$

$$f(B) + pv(B) = f(F) + pv(F)$$

- Maxwell の規則

$$\int_F^B p dv = p(v(B) - v(F))$$

参考文献

[1] 大学演習　熱学・統計力学, 久保亮五編, 裳華房 (1998)

[2] 熱学演習– 熱力学, 原島 鮮著, 裳華房 (1979)

[3] マクロな体系の論理, 吉岡大二郎, 岩波書店（岩波講座, 物理の世界, 統計力学２）

[4] 物理学とは何だろうか (上, 下), 朝永振一郎, 岩波書店（岩波新書）

[5] 原子, ジャン・ペラン著, 岩波書店（岩波文庫）

[6] 熱力学 –現代的視点から–, 田崎晴明, 培風館