

まとめ 8. 自由エネルギー/熱力学ポテンシャル, 平衡条件

自由エネルギー :

$$F \equiv U - TS \quad (\text{Helmholtz の自由エネルギー})$$

$$G \equiv U + pV - TS \quad (\text{Gibbs の自由エネルギー})$$

熱力学的関係式と自然な変数:

$$dU = TdS - pdV + \mu dN$$

$$dF = dU - TdS - SdT = -SdT - pdV + \mu dN$$

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT = -SdT + Vdp + \mu dN$$

等温過程における Clausius の不等式と自由エネルギー :

一般的な等温過程 : $A(T, V, N) \longrightarrow B(T, V', N')$

始点 A , 終点 B は温度 T の熱平衡状態 . 中間は一般に非平衡状態 .

環境の温度は T 一定.

$$S(B) - S(A) \geq \int_A^B \frac{d'Q}{T} = \frac{Q}{T} = \frac{1}{T}(U(B) - U(A) + W)$$

- 等温定積過程 : $W = 0$

$$F(B) - F(A) = [U(B) - TS(B)] - [U(A) - TS(A)] \leq 0$$

- 等温定圧過程 : $W = p\Delta V = p[V(B) - V(A)]$

$$G(B) - G(A) = [U(B) + pV(B) - TS(B)] - [U(A) + pV(A) - TS(A)] \leq 0$$

自由エネルギー最小の状態が実現される

- 最大仕事の原理

$$W \leq -[F(B) - F(A)]$$

Gibbs-Duhem の関係式 :

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

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 : $\Delta F \leq 0$

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

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

等温定圧系 : $\Delta G \leq 0$

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

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

バネとゴム：

長さ l , 張力 X , 仕事 $d'W$ ：

$$d'W = -X dl$$

実験結果：

$$X = k(T) l \quad (\text{バネ})$$

$$X = a(l) T \quad (\text{ゴム})$$

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

$$U = c_l T + \frac{1}{2} k_0 l^2 + u_0$$

$$F = c_l (T - T \ln T) + \frac{1}{2} (k_0 + k_1 T) l^2 + f_0$$

「力学」における“バネのポテンシャルエネルギー”は，自由エネルギーに対応！

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

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

$$U = c_l T + u_0$$

$$S = c_l \ln T - (a_0 l + a_1 l^2 / 2) + a$$

$$F = c_l (T - T \ln T) + T(a_0 l + a_1 l^2 / 2) + f_0$$

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：

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

参考文献

- [1] 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)