

## まとめ 9. 熱力学的関係式, 自由エネルギー/熱力学ポテンシャル

熱力学の基本方程式:

$$dU = d'Q - d'W \quad [\text{第一法則}], \quad \frac{d'Q}{T^{(e)}} \leq dS \quad [\text{第二法則 (等号は可逆過程で成立)}]$$

$$\frac{d'Q}{T} = dS, \quad d'W = pdV \quad (\text{準静的過程で成立する条件})$$

$$\therefore dU = TdS - pdV \quad (\text{第一法則} + \text{第二法則})$$

完全な熱力学関数 / 自然な状態変数:

内部エネルギー  $U$  を  $\{S, V, N\}$  の関数と見なせば, 偏導関数が状態量  $\{T, -p, \mu\}$  に一致する. すなわち

$$U = U(S, V, N)$$
$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V} dN$$

熱力学の基本方程式と比較して,

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

これらの関係式より, 状態方程式が再構成できる.

( 状態量の連続性より, 偏導関数が連続だから,  $U$  の全微分可能性が保証される. )

化学ポテンシャル:

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

$$\frac{d'Q}{T} = dS, \quad d'W = pdV - \mu dN \quad (\text{準静的過程で成立する条件})$$

$+\mu dN$ : 断熱, 定積, 準静的に物質質量  $N$  を増減するとき要する仕事, または, 内部エネルギーの変化

$$\therefore dU = TdS - pdV + \mu dN \quad (\text{第一法則} + \text{第二法則})$$

Maxwell 関係式 (積分可能条件) :

$$\begin{aligned}dS &= \frac{dU + pdV}{T} \\ &= \frac{1}{T} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V &= \frac{1}{T} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \\ \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T &= \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right]\end{aligned}$$

$$\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} \text{ より}$$

$$\frac{\partial}{\partial V} \left\{ \frac{1}{T} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \right\} = \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \right\}$$

$$\therefore \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p$$

$$\therefore \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (\text{Maxwell 関係式})$$

自由エネルギー/熱力学ポテンシャル：

$$F \equiv U - TS \quad (\text{Helmholtz の自由エネルギー/熱力学ポテンシャル})$$

$$G \equiv U + pV - TS \quad (\text{Gibbs の自由エネルギー/熱力学ポテンシャル})$$

熱力学的関係式と自然な状態変数：

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

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

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

等温過程における Clausius の不等式と自由エネルギー/熱力学ポテンシャル：

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

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： $W = p\Delta V = p[V(B) - V(A)]$

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

それぞれ 熱力学ポテンシャル  $F, G$  が 最小となる状態が実現 .

- 最大仕事の原理

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

自由エネルギー  $F$  の変化が可能な 力学的仕事の最大値 .

「力学」のポテンシャルエネルギーは「熱力学」の自由エネルギー  $F$  に対応 .

Gibbs-Duhem の関係式 :

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

Gibbs の自由エネルギー  $G(T, p, N) \equiv U + PV - TS$  は次の関係を満たす:

$$G(T, p, N) = N\mu(T, p, N).$$

[  $\because$   $G, N$  は示量変数,  $T, p$  は示強変数であることを考慮すると, 任意の正の実数  $\lambda$  について, 次が成り立つ:

$$G(T, p, \lambda N) = \lambda G(T, p, N).$$

両辺を  $\lambda$  で微分して,  $\lambda = 1$  とおけば次を得る:

$$N \frac{\partial G(T, p, N)}{\partial N} = G(T, p, N).$$

]

予習のために :

- (フェルミ) p.xx-xx
- (戸田) p.xx-xx
- (三宅) p.xx-xx