

ヘルムホルツとギブスの自由エネルギー

本日のゴール

ヘルムホルツの自由エネルギー (Helmholtz free energy) 格子欠陥

$$F = U - TS \quad \dots \text{等温or等積で仕事として取り出し可能なエネルギー}$$

ギブスの自由エネルギー (Gibbs free energy) 化学反応、相転移

$$G = H - TS \quad \dots \text{等温or等圧で仕事として取り出し可能なエネルギー}$$

を理解する。

Q: みなさんにとっての自由は?

講義動画

何が自由なの?

第一法則→エネルギー収支

第二法則→エネルギーの方向性

どれだけ系に仕事させられるか?

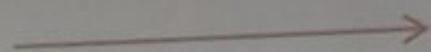
解放できるか? = free

本日の具体的なゴール

最後に再掲するので
ノートに取る必要はありません

- ・ 内部エネルギーの変化

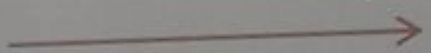
$$dU = TdS - PdV$$



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

- ・ エンタルピーの変化

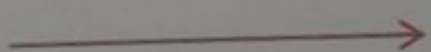
$$dH = TdS + VdP$$



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

- ・ ヘルムホルツの自由エネルギーの変化

$$dF = -PdV - SdT$$



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

- ・ ギブスの自由エネルギーの変化

$$dG = VdP - SdT$$



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

“Maxwellの関係式”

先週のおさらい $TdS = dU + PdV$ (第一, 第二法則の結合) より

$$dU = TdS - PdV$$

①

$$TdS = d'Q$$

熱の微小吸収

$$-PdV = d'W$$

外部からされる微小仕事

$$dU$$

内部エネルギーの微小増加

$$dU = d'Q - d'W$$



$$dU = TdS - PdV$$

便利

経路関数がうまく状態関数に変換されている

いずれも状態関数 → 偏微分できる!

①を S 一定, V で偏微分

$$P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$$

V 一定, S で偏微分

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$$

②

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

講義動画

よって

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

③

"Maxwellの関係式" (の1つ)

次にエンタルピー $H = U + PV$ についても同様に考える

$$\begin{aligned} dH &= dU + PdV + VdP \\ &= d'Q = TdS \end{aligned} \quad \text{④}$$

$$dH = TdS + VdP$$

エンタルピーの変化を独立変数 S, P で表現できた

S 一定で, P で偏微分

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S$$

P 一定で, S で偏微分

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P \quad \text{⑤}$$

上記 2 式より

$$\frac{\partial V}{\partial S} = \frac{\partial}{\partial S} \frac{\partial H}{\partial P} = \frac{\partial}{\partial P} \frac{\partial H}{\partial S} = \frac{\partial T}{\partial P}$$

変数 P, S に注意して

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S \quad \text{⑥}$$

次にギブスの自由エネルギー $G = F + PV$ についても同様に考える

$$dG = dF + PdV + VdP$$

$$= (-PdV - SdT) + PdV + VdP$$

$$dG = VdP - SdT$$

⑩

演習課題とします。

変数 P, T に注意して

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

⑪

まとめ

- ・ 内部エネルギーの変化

$$dU = TdS - PdV$$

$$\left(\begin{array}{l} S\text{一定} \rightarrow P\text{から}U\text{が分かる} \\ V\text{一定} \rightarrow T\text{から}U\text{が分かる} \end{array} \right)$$

- ・ エンタルピーの変化

$$dH = TdS + VdP$$

$$\left(\begin{array}{l} S\text{一定} \rightarrow V\text{から}H\text{が分かる} \\ P\text{一定} \rightarrow T\text{から}H\text{が分かる} \end{array} \right)$$

- ・ ヘルムホルツの自由エネルギーの変化

$$dF = -PdV - SdT$$

$$\left(\begin{array}{l} V\text{一定} \rightarrow S\text{から}F\text{が分かる} \\ T\text{一定} \rightarrow P\text{から}F\text{が分かる} \end{array} \right)$$

- ・ ギブスの自由エネルギーの変化

$$dG = VdP - SdT$$

$$\left(\begin{array}{l} P\text{一定} \rightarrow S\text{から}G\text{が分かる} \\ T\text{一定} \rightarrow V\text{から}G\text{が分かる} \end{array} \right)$$

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

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

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

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

“Maxwellの関係式”

測定不可能な量を
測定可能な量で表現

なぜ F や G を導入するのか？

・ 観測から 様々な熱的性質が分かる

↗
偏微分, 独立変数の切り換え

・ 物理量どうしに関係式がある (Maxwellの関係式)

Maxwellの関係式 → 様々な量の変化を
測定可能な量で算出できる

平衡の条件 (第ゼロ法則)

クラウジウスの不等式より

$$TdS - d'Q \geq 0$$

$$d'Q = dU + PdV$$

$$TdS - dU - PdV \geq 0$$

系の体積, 温度 (V, T) が一定だと

$$dF \leq 0$$

F は常に減少し続ける $\rightarrow F = \text{極小}$ が平衡の条件

同様に T, P 一定だと

$$dG \leq 0$$

G は常に減少し続ける $\rightarrow G = \text{極小}$ が平衡の条件

それ以上
仕事できない

相転移につながる 金属材料学

本日の課題

① ギブスの自由エネルギー $G = F + PV$ から

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad \text{を導出せよ。}$$

② マクスウェルの関係式 $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ を利用し、

ある温度で圧力 P_0 の理想気体 1mol のエントロピーを S_0 とした場合、
同じ温度で圧力 P の時のエントロピー S は

$$S = S_0 - R \log\left(\frac{P}{P_0}\right)$$

であることを示せ。

※ 第9回の定義と比較すると、圧力変化でエントロピーを算出できる。

$$S = C_v \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{V}{V_0} + S_0$$