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

$$F = U - TS$$ ・・・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

$$G = H - TS$$ ・・・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。

講義動画

Q: みなさんにとっての自由は？

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

$$dU = TdS - PdV \qquad ①$$

$TdS = d'Q$	$-PdV = d'W$
熱の微小吸収	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

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \qquad ②$$

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

よって

$$\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \qquad ③$$

“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

微分

$$dH = dU + PdV + VdP \qquad ④$$

$$= d'Q = TdS$$

$$dH = TdS + VdP$$

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

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

上記２式より

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

講義動画

変数P,Sに注意して

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

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

$$
\begin{aligned}
dG &= dF + PdV + VdP \\
&= (-PdV - SdT) + PdV + VdP
\end{aligned}
$$

$$dG = VdP - SdT \qquad \text{⑩}$$

演習課題とします。

変数P,Tに注意して

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \qquad \text{⑫}$$

まとめ

・内部エネルギーの変化

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

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

・エンタルピーの変化

$$dH = TdS + VdP \longrightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S$$

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

・ヘルムホルツの自由エネルギーの変化

$$dF = -PdV - SdT \longrightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

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

・ギブスの自由エネルギーの変化

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

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

"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 $\rightarrow$ 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 → F= 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 → G= 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

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

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

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

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

~~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。

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