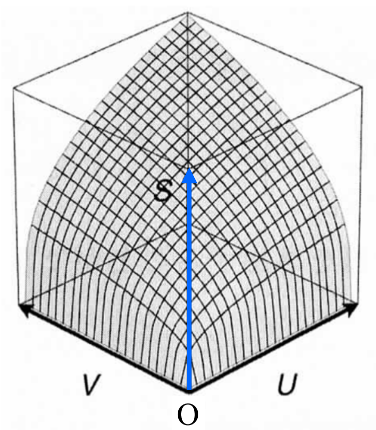
§　エントロピー最大 と 内部エネルギー最小

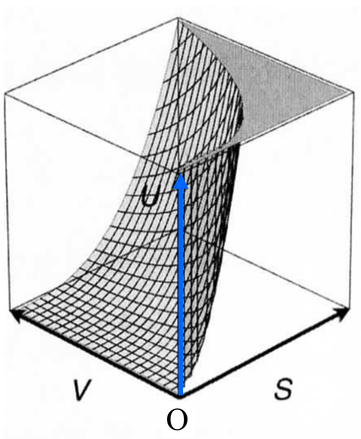
孤立系が平衡状態である条件　⇔　エントロピー $S[U,V,N]$ が最大

そのほかの熱力学関数 U,F,G,H は変数に対してどのような局面を与えるか ？

$N=$ 一定として

$S[U,V,N]$ は上に凸な関数　　　$U[S,V,N]$ は下に凸な関数





例　具体的な関数 S が次のように与えられた場合に，U はどうなるか？

$N=$ 一定，$\gamma>0$ として，$S[U,V,N]\equiv\gamma(UVN)^{\frac{1}{3}}$　→ 逆解き→　$U[S,V,N]=\dfrac{S^3}{\gamma^3VN}$

問　$U[S,V,N]\equiv\dfrac{S^3}{\gamma^3VN}$，($\gamma>0$)の場合，どの変数についても下に凸であることを確認せよ．

解

$$\frac{\partial U}{\partial S}=\frac{3S^2}{\gamma^3VN},\quad \text{更に}\quad \frac{\partial^2U}{\partial S^2}=\frac{6S}{\gamma^3VN}>0$$

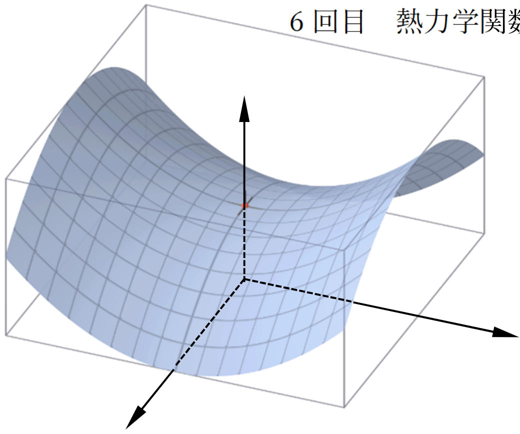
$$\frac{\partial U}{\partial V}=\frac{-S^3}{\gamma^3V^2N},\quad \text{更に}\quad \frac{\partial^2U}{\partial V^2}=\frac{2S^3}{\gamma^3V^3N}>0$$

$$\frac{\partial U}{\partial N}=\frac{-S^3}{\gamma^3VN^2},\quad \text{更に}\quad \frac{\partial^2U}{\partial N^2}=\frac{2S^3}{\gamma^3VN^3}>0$$

U,V,N はすべて正なので，$S[U,V,N]=\gamma(UVN)^{\frac{1}{3}}$ の定義域も正である．

よって，U はその全ての変数 S,V,N に対する二階微分係数が正となっている．

従って，$U[S,V,N]$ は，変数 S,V,N に対して下に凸な関数なっている．　　　//



$S[U,V,N]$ $\to U,V,N$ に対しては上に凸な関数

$U[S,V,N]$ $\to S,V,N$ に対しては下に凸な関数

その他の熱力学関数

$F\,[T,V,N]$ → $V,\ N$ に対しては下に凸，T に対しては上に凸　　ヘルムホルツの自由エネルギー

$G\,[T,P,N]$ $\to N$ に対しては下に凸，$T,\ P$ に対しては上に凸　　ギブスの自由エネルギー

$H\,[S,P,N]$ $\to S,\ N$ に対しては下に凸，P に対しては上に凸　　エンタルピー

問　$F[T,V,N]$ が T に対して上に凸であることを確認せよ．　（二階微分係数の正負を考えればよい）

解

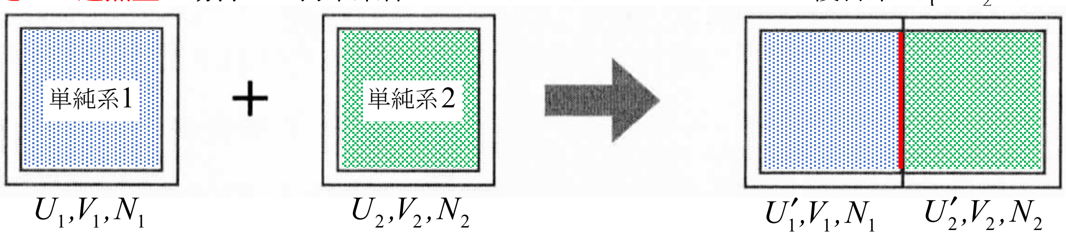
§　種々の熱力学関数 と 平衡条件

孤立系の熱力学関数を $S\,[U,V,N]$ として考える場合の平衡条件　⇔　『エントロピー最大の原理』

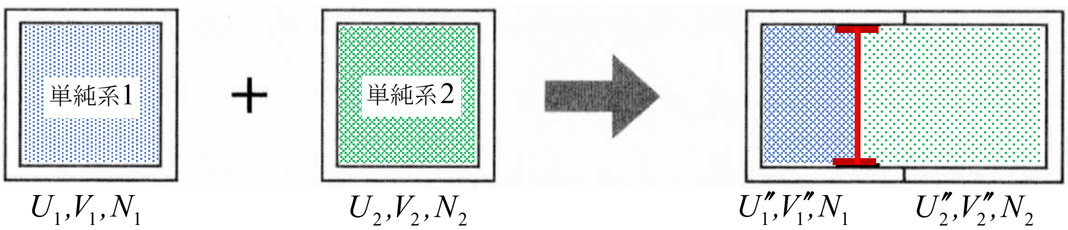
複数の単純系からなる複合系（ただし全体としては孤立系）の場合には，拘束条件に応じて $S_{複合}$ が最大になる状態として，平衡状態を予測可能である．

n 個の単純系それぞれの系のエントロピーは，示量変数 $[U_1,V_1,N_1],[U_2,V_2,N_2],\cdots,[U_n,V_n,N_n]$ で決まる．
それらから成る複合系の平衡状態は $[U,V,N]$ で指定され，単純系の示量変数のセットで予測値が示される．

(a) 固定した透熱壁の場合　←拘束条件　　　　複合系 $T_1'=T_2'$



(b) 滑らかに可動な透熱壁の場合　←拘束条件　　　　複合系 $P_1'=P_2'$, $T_1'=T_2'$



2 つの単純系を合わせてできる複合系

上図のような拘束条件で，２つの単純系を合わせて複合系とし，平衡に達したときには，温度が等しくなる（$T_1'=T_2'$)，あるいは，圧力が等しくなる（$P_1'=P_2'$)．

問　図(a)のように単純系の間が固定された透熱壁の場合を考える．このとき，$B_{U,1}=B_{U,2}$ が成り立ち，結果的に $T_1=T_2$ が成立することを示せ．ここで，$B_{U,i}$ は単純系 i の逆温度：$1/T_i$，T_i は単純系 i の温度とする．

解

問　図(b)のように単純系の間が滑らかに可動な透熱壁の場合を考える．このとき，$B_{U,1}=B_{U,2}$，$B_{V,1}=B_{V,2}$ が成り立ち，結果的に $T_1=T_2$，$P_1=P_2$ が成立することを示せ．ここで，$B_{U,i}$ は単純系 i の逆温度：$1/T_i$，T_i は単純系 i の温度であり，$B_{V,i}$ は単純系 i の P_i/T_i，P_i は単純系 i の圧力とする．

※　ヒント　$B_U=\dfrac{\partial S[U,V,N]}{\partial U}=\dfrac{1}{T}$,　　$B_V=\dfrac{\partial S[U,V,N]}{\partial V}=\dfrac{P}{T}$

解

熱力学関数		関数曲面の形	平衡状態の条件
$S[U,V,N]$	$\to$	U,V,N に対しては上に凸な関数	『エントロピー最大の原理』
$U[S,V,N]$	$\to$	S,V,N に対しては下に凸な関数	『エネルギー最小の原理』
$F\,[T,V,N]$	$\to$	$V,\ N$ に対しては下に凸，T に対しては上に凸	
$G\,[T,P,N]$	$\to$	N に対しては下に凸，$T,\ P$ に対しては上に凸	
$H\,[S,P,N]$	$\to$	$S,\ N$ に対しては下に凸，P に対しては上に凸	

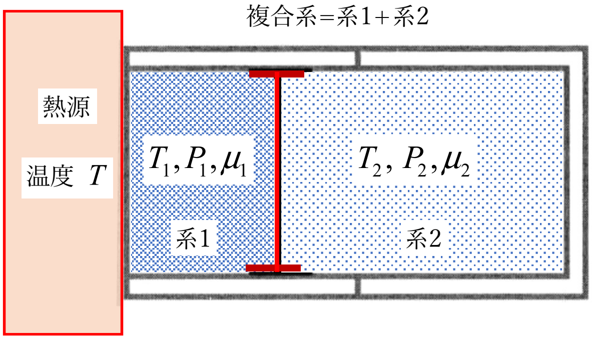
例　ヘルムホルツの自由エネルギー $F\,[T,V,N]$ における平衡条件

図のように複合系は温度 T の熱源に接していて，2 つの単純系は透熱可動壁で仕切られており，さらに，単純系 1，2 の間では流体の物質量の移動が許されているとする．

平衡状態では，　$T_1=T_2=T$，　$P_1=P_2$，　$\mu_1=\mu_2$　が成立している．

∵ エネルギーの移動を許し(T)，体積の変化を許し(V)，粒子の移動を許す(N)から．

複合系＝系1＋系2



拘束条件は示量変数に対して書かれている　（例えば，$U_2=U-U_1$）．

対応する示強変数に等式が成立する．　（$B_{U,1}=B_{U,2}$，　$B_U=\dfrac{\partial S}{\partial U}=\dfrac{1}{T}$ なので，$\dfrac{1}{T_1}=\dfrac{1}{T_2}$，　∴　$T_1=T_2$）

※　この関係は，平衡状態における熱力学関数が 最大か，最小であるという事，
即ち，熱力学関数の 1 階の微分が 0 になることにより導かれる．

具体例　水と水蒸気の共存系

右図の場合の平衡状態では，

$$T_{液}=T_{気}=T,\quad P_{液}=P_{気},\quad \mu_{液}=\mu_{気}$$

2 相境界面では，熱の移動を許し（T），
体積変化を許し（V），
水分子の移動を許す（N）

↑

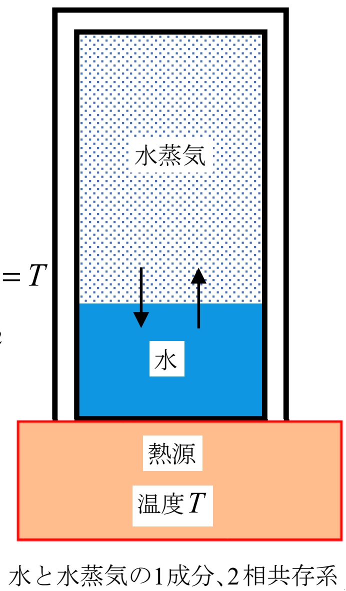
界面において，仮想の壁があると考えられる．

複合系

$P_1=P_2$

$T_1=T_2=T$

$\mu_1=\mu_2$



水と水蒸気の1成分、2相共存系

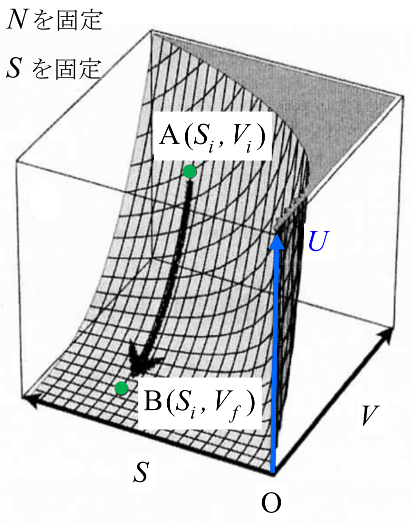
§§　熱力学関数と仕事

§　最大仕事の原理

熱力学関数は力学における位置エネルギーのような意味合いを持っているとみなせる.

S と N を固定した場合の内部エネルギーの変化

先ず $U[S,V,N]$ を考えてみる.　　たとえば，$S[U,V,N]=\gamma(UVN)^{1/3}$ の系とする.



左図の曲面上で，A 点から B 点まで，即ち，始状態$[S_i, V_i, N_i]$から終状態$[S_f, V_f, N_f]$まで状態が変化したとする.

状態変化が準静的であれば，$[S,V,N]$という座標変化に応じて“位置エネルギー” U が変わってゆくように見える.

ここで，S と N を固定する（$S_i=S_f$，$N_i=N_f$）と，始状態と終状態の内部エネルギー差はそのまま準静的過程で可能な仕事量に対応する.

問　S と N を固定すると，始状態と終状態の内部エネルギー差は，そのまま準静的過程で可能な仕事量に対応していることを示せ.

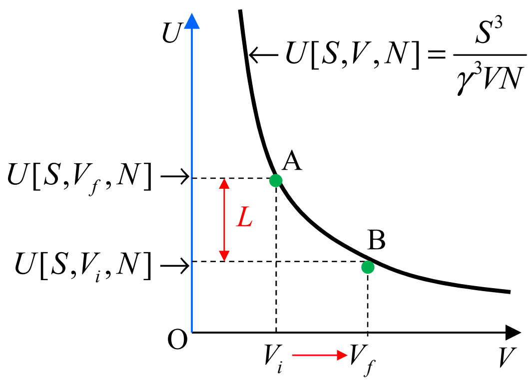
解　$dU=TdS-PdV+\mu dN$ において S と N を固定すると，

$$dU=-PdV$$

$$\therefore\quad P=-\frac{\partial U}{\partial V}\quad \text{なので}$$

系の体積を V_i から V_f まで変化させる仕事 L は，

$$\boxed{L=-\int_{V_i}^{V_f} PdV}=\int_{V_i}^{V_f}\frac{\partial U}{\partial V}dV=U[S,V_f,N]-U[S,V_i,N]\quad //$$



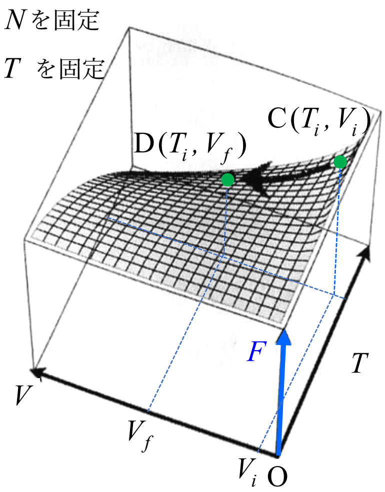
$\boxed{\text{外系が系に行う仕事}=L}$ は点 A と点 B の高さの差になる.

$\boxed{\text{系が外系に行う仕事}=-L}$

※　グラフで，$L=U[S,V_f,N]-U[S,V_i,N]=U_{\mathrm{B}}-U_{\mathrm{A}}<0$　　for $V_f>V_i$　　（$U_{\mathrm{B}}<U_{\mathrm{A}}$）

T と N を固定した場合のヘルムホルツの自由エネルギーの変化

$F[T,V,N]$ を考える．　　前頁と同様に $F[T,V,N]=-\dfrac{2\gamma^{\frac{3}{2}}T}{3}\left(\dfrac{VNT}{3}\right)^{\frac{1}{2}}$ の系とする



左図の曲面上で，C 点から D 点へ，即ち，始状態$[T_i, V_i, N_i]$から終状態$[T_f, V_f, N_f]$まで状態が変化したとする．

状態変化が準静的であれば，$[T,V,N]$という座標変化に応じて“ヘルムホルツの自由エネルギー” F が変わってゆくように見える．
ここでT と Nを固定すると，始状態と終状態のヘルムホルツの自由エネルギー差はそのまま準静的過程で可能な仕事量に対応する．

問　T と Nを固定すると，始状態と終状態のヘルムホルツの自由エネルギー差は，そのまま準静的過程で可能な仕事量に対応していることを示せ．

解

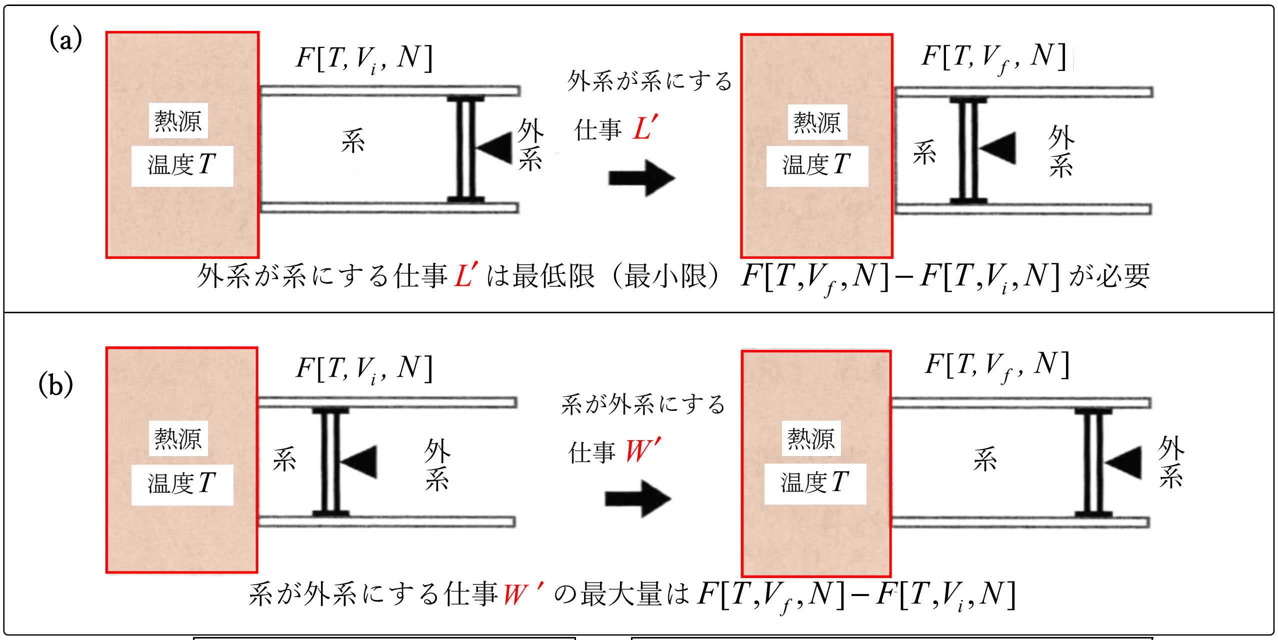
最大仕事の原理　（ T と N を固定した場合 ）　これは，熱力学第二法則の別表現である．

系が $[T,V_i,N]$ から $[T,V_f,N]$ へと系の状態が変化する間に，

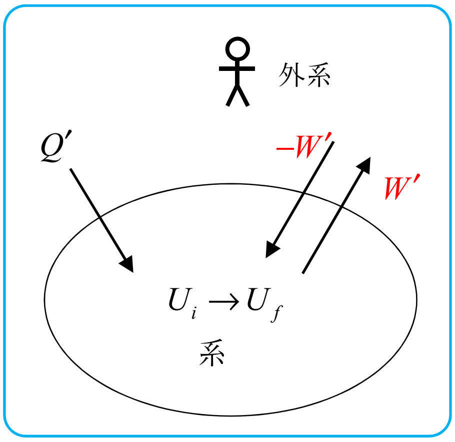
系が外系に行う仕事の最大量（限度量）は，$\Delta F = F[T,V_f,N] - F[T,V_i,N]$ となる．下図(b)

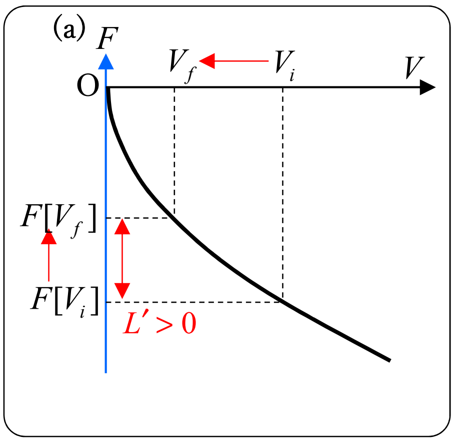
熱力学関数の差は，外系が系を状態変化させるのに必要な仕事の最小量(図(a))や系が状態変化によって外系に実行可能な仕事の最大量(図(b))を与える．準静的過程ではそれらの最小量，最大量が実現される．

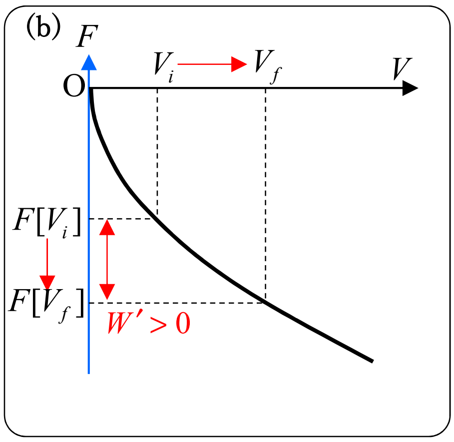
見方を変えると，自由エネルギーは準静的過程を通じて仕事として使える限度量を表す“位置エネルギー”のように見える．



外系による最小仕事量 (a)　と　系が行うことができる最大仕事量 (b)







問　「最大仕事の原理」を流体系を想定して示せ．（図(b)の場合）

解　系が外系に対して行う仕事を W' とする．（仕事の向きを逆に取っていることに注意！）

熱力学第一法則より，　$Q' + (-W') = U_f - U_i$　　(i)

$$\Delta S_{系} \geq \int_{始状態}^{終状態} \frac{d'Q}{T_{熱浴}} \quad \text{において} \ T = \text{一定なので，} \quad T_{熱浴}\Delta S_{系} \geq \int_{始状態}^{終状態} d'Q = Q' \qquad \text{(ii)}$$

式(i),(ii)を合わせて，

$$W' = Q' - (U_f - U_i) \ \leq \ T_{熱浴}\Delta S_{系} - (U_f - U_i) = T_{熱浴}(S_f - S_i) - (U_f - U_i)$$

$$= -\{(U_f - T_{熱浴}S_f) - (U_i - T_{熱浴}S_i)\} = -(F_f - F_i) \equiv -\Delta F$$

$\therefore \ W' \leq -\Delta F$　　//

※　系が外系に成す最大仕事は系のヘルムホルツの自由エネルギーの減少分である．

§　仕事の一般化

熱力学は流体系以外にも適応可能な理論体系である！！

これまでの表現，例えば内部エネルギーは，

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

これを一般化すると，

$$dU = TdS + f_1 dX_1 + f_2 dX_2 + \cdots + f_n dX_n$$

ここで，力に相当する示強変数を f_i，それに共役な示量変数を X_i としている

例　自然長 ℓ_0 のゴム紐の長さ ℓ 考える．

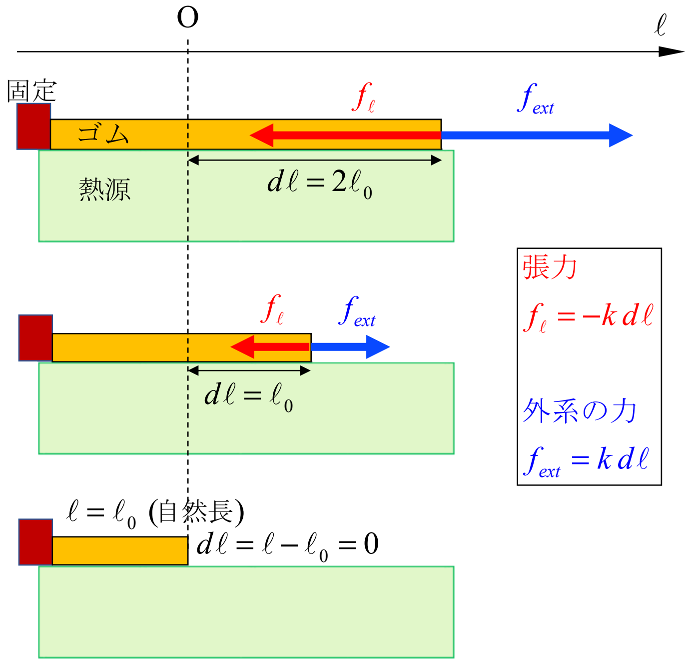
ゴムを外力 f_{ext} で引っ張るとき，ゴムの張力を f_ℓ，ゴムの変位を $d\ell$ とする．（f_ℓ は f_{ext} の逆向きであるが $d\ell$ とともに大きさは変化する）

外力が系にする準静的仕事　L　は，

$$L = \int_{\text{外力}=0\text{の時の始めの長さ}}^{\text{外力により延びた長さ}} \text{外力}\ d\ell = \int_{\ell_i}^{\ell_f} f_{ext} d\ell = -\int_{\ell_i}^{\ell_f} f_\ell d\ell$$

なので，第一法則より，

$$dU = d'Q + d'L = TdS - f_\ell d\ell$$



ゴム紐系の $F[T,\ell,N]$

問　ゴム紐のヘルムホルツの自由エネルギー $F[T,\ell,N]$ と dF を求めよ．　注: $U[S,\ell,N] \to F[T,\ell,N]$

解　U のルジャンドル変換は，$F = U - TS$ であった

$\therefore\quad dF = dU - TdS - SdT$

$\qquad\downarrow\leftarrow\quad dU = TdS - f_\ell d\ell$

$\therefore\quad dF = -SdT - f_\ell d\ell \quad //$

※ $dU[S,\ell,N]$ の逆解きで，$dS[U,\ell,N]$ が求まる．
$dU[S,\ell,N]$ のルジャンドル変換で，$dF[T,\ell,N]$ が求まる．
$dF[T,\ell,N]$ のルジャンドル変換で，$dG[T,P,N]$ が求まる．

更に，熱力学関数形が具体的に分かっていれば，張力を計算できる．

問　ゴム紐のヘルムホルツの自由エネルギーが次式で与えられるとき，状態方程式 $f_\ell[T,\ell,N]$ を求めよ．

$$F[T,\ell,N] = \frac{RT}{2N}(\ell - \ell_0)^2 - RNT\ln\left(\frac{T}{T_0}\right)^c$$

ここで，ℓ_0 ゴム自然長，T_0，c，R は定数，

解　$F[T,\ell,N]$ は 3 変数関数なので，

$$dF[T,\ell,N] = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)dT + \left(\frac{\partial F}{\partial \ell}\right)d\ell + \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)dN$$

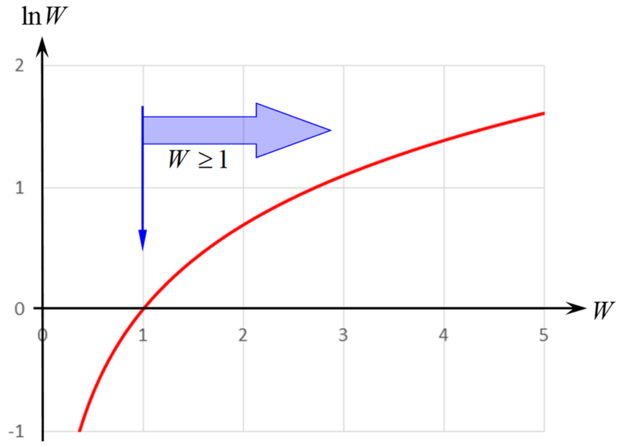
$\therefore\ \left(\dfrac{\partial F}{\partial \ell}\right) = -f_\ell$　　与式を偏微分すると　$f_\ell = -\left(\dfrac{\partial F}{\partial \ell}\right) = \dfrac{RT}{N}(\ell - \ell_0)\quad //$　　　※　エントロピー弾性

§　ギブスの自由エネルギーと変化の向き

$$G = H - TS = U + PV - TS = F + PV$$

$$S = S_0 + \int_0^T \frac{d'Q}{T} = S_0 + \int_0^T \frac{C_P}{T} dT \qquad \leftarrow S_0 = S(T = 0[K]),\quad d'Q = C_P dT$$

ここで，　$S_0 = 0$　(熱力学第三法則)　$\because$　$S_0 = k_\mathrm{B} \ln W\big|_{W=1\ at\ T=0[\mathrm{K}]} = k_\mathrm{B} \ln 1 = 0$



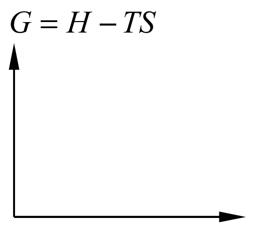
G の変化量は

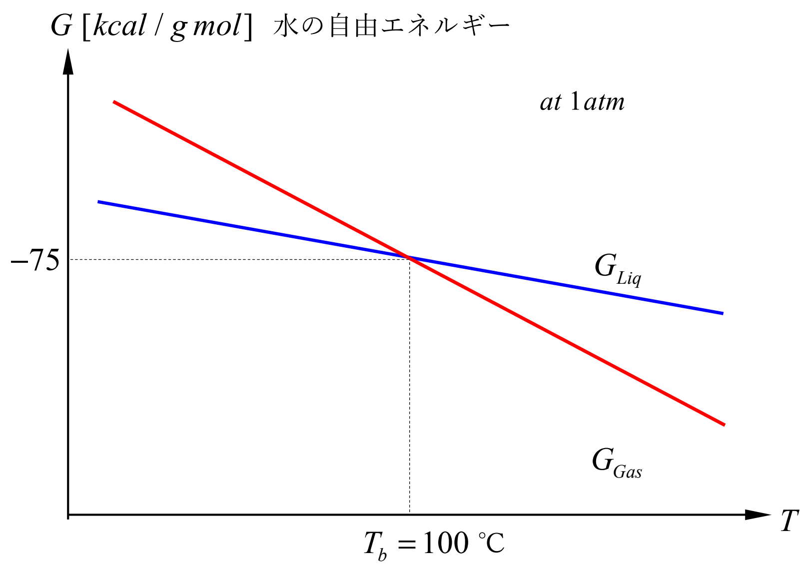
$$dG = dH - d(TS)$$

これを積分で表現すると

§　相の安定性

水の沸騰の例　（液体の水と水蒸気の間の相転移）





変化の向きは

$$\boxed{(dG)_{P,T} \le 0}$$

$$\Updownarrow$$

$$\boxed{G_{始状態1} \ge G_{終状態2}}$$

$T < 100$°C　では

$$(\Delta G)_{P,T} = \int_{始状態}^{終状態} (dG)_{P,T} = \int_{Gas}^{Liq} (dG)_{P,T} = G_{Liq} - G_{Gas} < 0$$

つまり Gas → Liq の変化が自発的に起こる．

しかし $\displaystyle\int_{Liq}^{Gas} (dG)_{P,T} = G_{Gas} - G_{Liq} > 0$ なので，Liq → Gas の変化は自発的に起こらない．

$T = 100$°C　では

$$(\Delta G)_{P,T} = G_{Liq} - G_{Gas} = 0$$

つまり Gas と Liq は共存し，平衡する．

$T > 100$°C　では

$$(\Delta G)_{P,T} = G_{Gas} - G_{Liq} < 0$$

つまり Liq → Gas の変化は自発的に起こる．

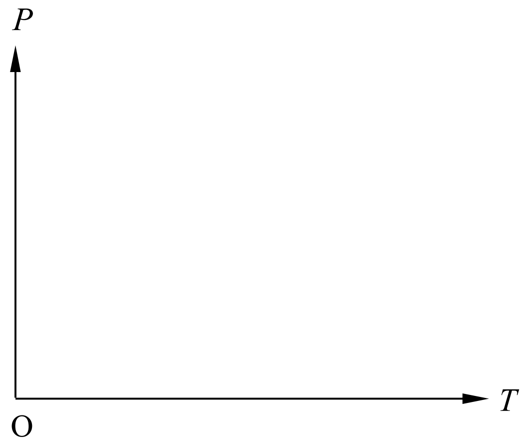
即ち，等温，定圧条件下では　G　が低い方の相が安定となる．

§　純物質の相図

G で考慮すべき変数は P と T（$dN=0$）

$T-P$ 座標の中に固体，液体，気体の境界線が引かれる

考慮すべきは各相の $G(P,T)$



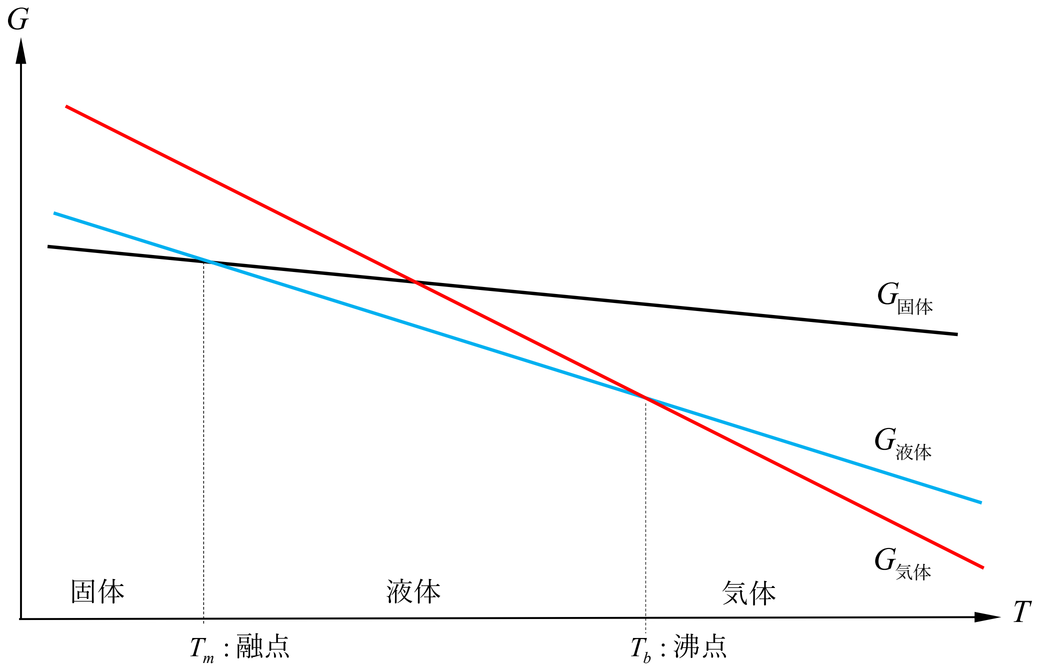
相の安定性を考えるうえで重要な式とその解釈

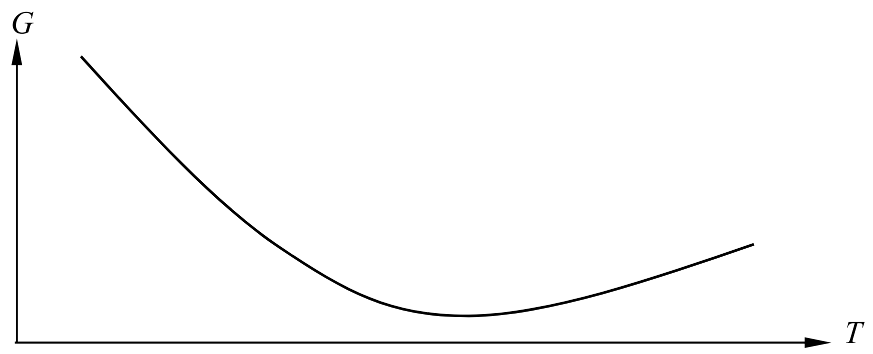
$(dG)_{P,T} \leq 0$　　不可逆過程　　→ G がより低い相へ自発的に変化する　　(3)

$\left(\dfrac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S < 0$　　（$\because$　$S>0$）　　→ G は温度増加とともに減少する　　(4)

$\left(\dfrac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V > 0$　　（$\because$　$V>0$）　　→ G は圧力増加とともに増加する　　(5)

$T=$一定，$P=$一定の条件下では G が最小の相が安定である．





(3)→　$(dG)_{P,T} \leq 0$　　の意味

常に G が最も低い相が安定である

(4)→ $\left(\dfrac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S < 0$　の意味

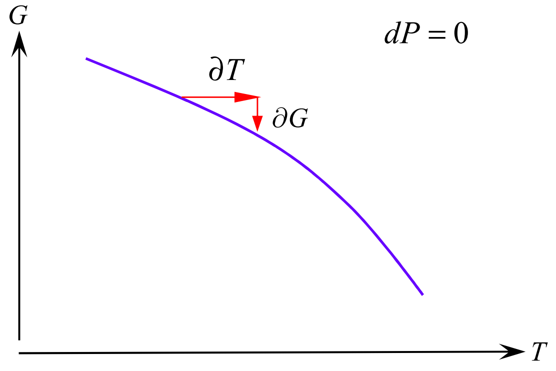
この微分方程式の解釈

温度を上げる：$\partial T > 0$

→ エントロピーは常に正：$S > 0$

→ $\therefore\ \partial G < 0$

即ち，定圧下では G は温度とともに必ず低下する



(5)→ $\left(\dfrac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V > 0$ の意味

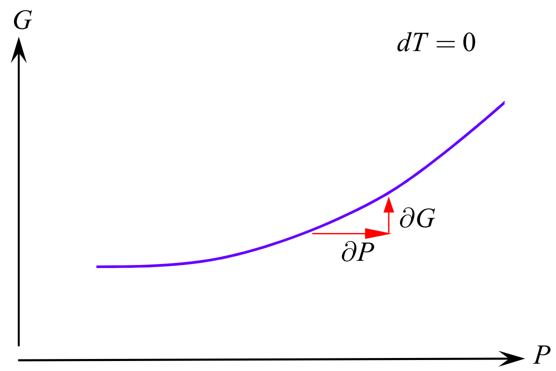
この微分方程式の解釈

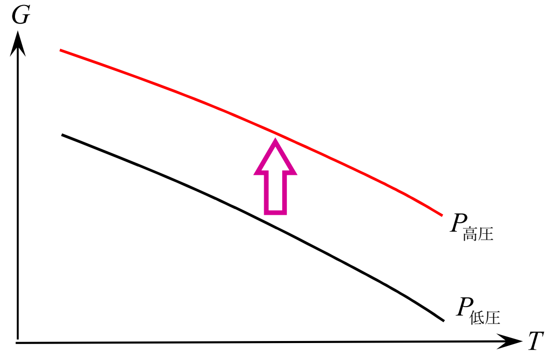
圧力を上げる：$\partial P > 0$

→ 体積は常に正：$V > 0$

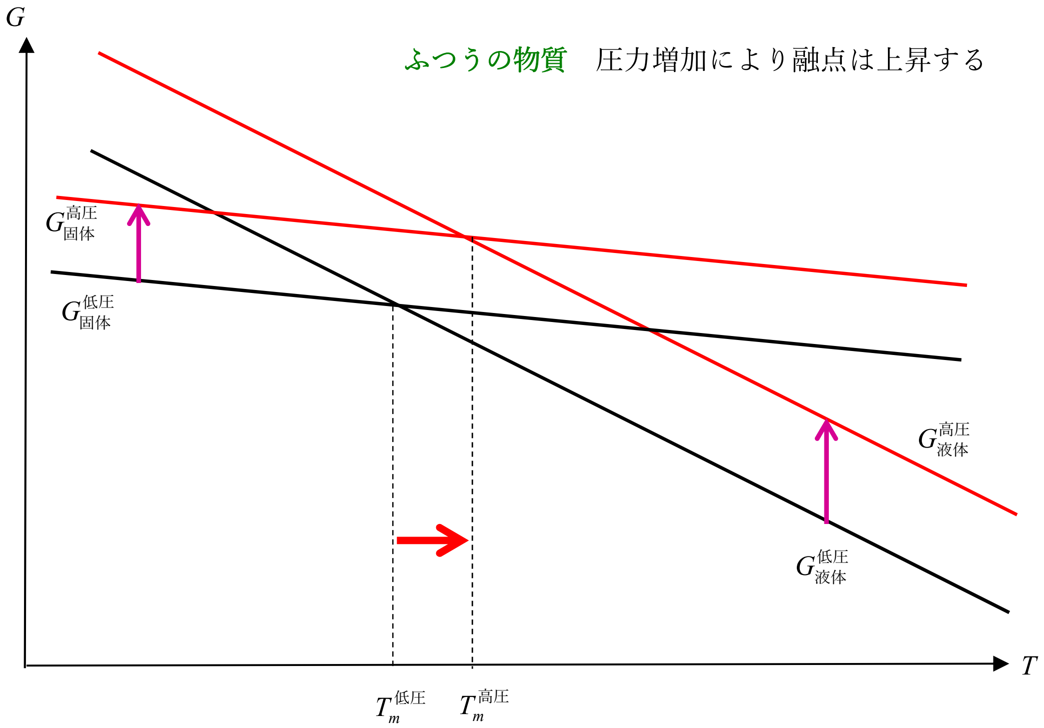
→ $\therefore\ \partial G > 0$

即ち，等温下では G は圧力とともに必ず増加する

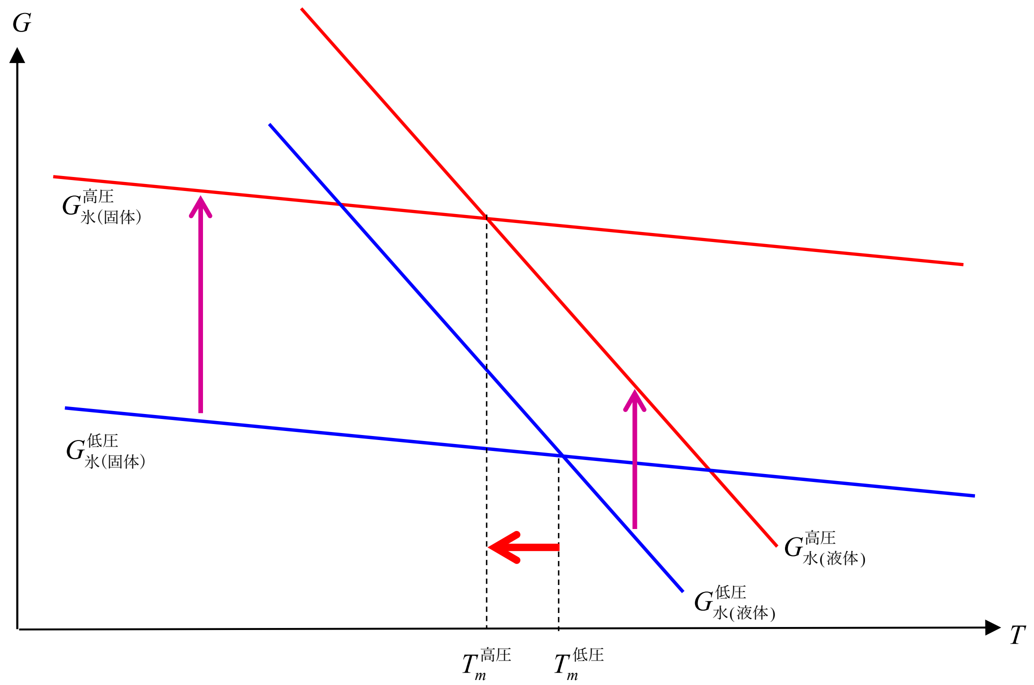




ふつうの物質　圧力増加により融点は上昇する

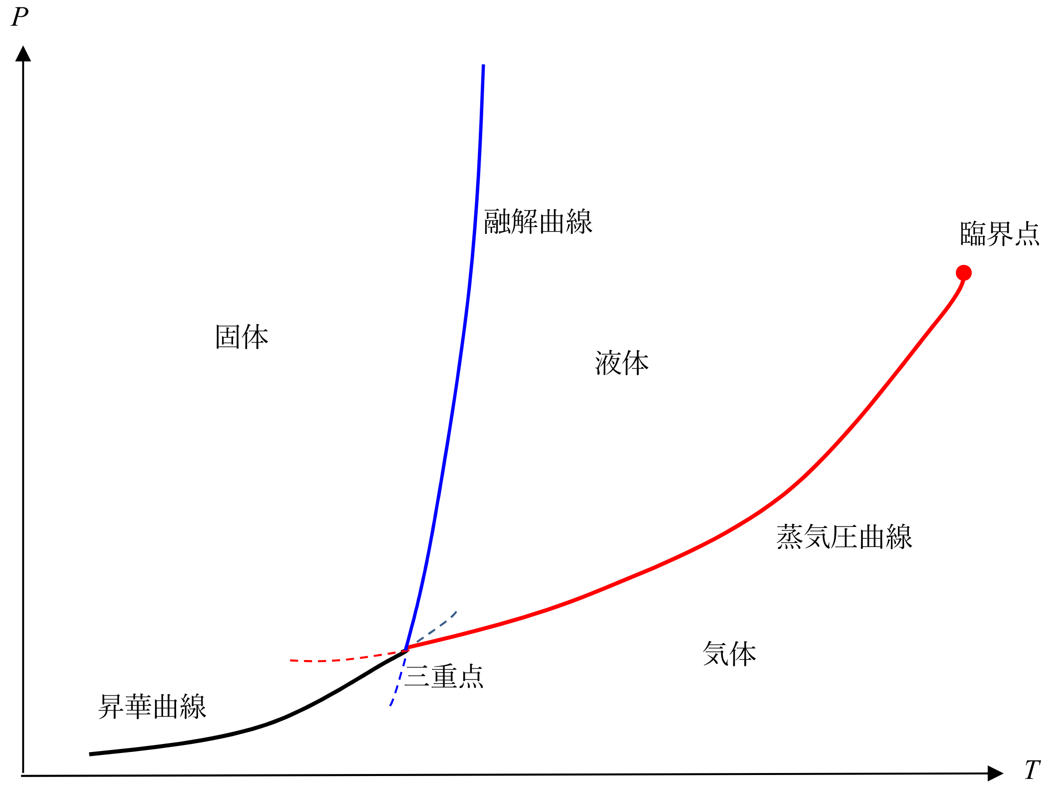


水は　圧力増加により融点が低下する



相境界

通常物質の相図



水の状態図　　水の三重点：$273.16\,K$，$6.11657\times10^{2}\ Pa$