熱力学２　第6回　復習レポート

熱力学関数と平衡状態

1．エントロピー最大の原理と内部エネルギー最小の原理

・孤立系の平衡状態はエントロピーが最大となる条件で決まる。

・示量変数（U, V, N）に対するエントロピー S(U, V, N) は上に凸、示強変数（*T, P*, ）に対する内部エネルギー U(S, V, N) は下に凸であることが確認されている。

２．具体例: エントロピーと内部エネルギー

・エントロピーが以下の形で与えられる場合：

内部エネルギーは逆解きによって：

・この式において、全ての変数に対して二階微分係数が正であるため、U(S, V, N)は下に凸であることが示される。

３．熱力学関数の凸性と平衡条件

・各熱力学関数の凸性と平衡条件：

・ヘルムホルツ自由エネルギー F(T, V, N): T に対して上に凸、V, Nに対して下に凸。

・ギブス自由エネルギー G(T, P, N): T, P に対して上に凸、N に対して下に凸。

・エンタルピー H(S, P, N): P に対して上に凸、S, N に対して下に凸。

4．平衡状態の具体的な例

・2つの単純系（透熱壁または可動壁を介して接触）における平衡条件：

* 透熱壁: （温度が等しい）。
* 可動壁: （温度・圧力が等しい）。

５．最大仕事の原理

・準静的過程では、外部系が系にする最小仕事、または系が外部系にする最大仕事は以下の熱力学関数の差として与えられる：

* 内部エネルギーの場合：
* ヘルムホルツ自由エネルギーの場合（T, N 固定）：

６．ギブス自由エネルギーと変化の向き

・ギブス自由エネルギー G は、等温・等圧条件下で最小値をとる相が安定。

・自発的変化では以下のようになる

7．相の安定性と相図

圧力 P と温度 T を軸とする相図では、ギブス自由エネルギーが最小となる相が安定。

* 通常物質: 圧力増加により融点は上昇。
* 水: 圧力増加により融点は低下する（例外的挙動）。