熱力学 現代的な視点から

第3章 等温操作とHelmholtzの自由エネルギー 3-7

多田 瑛貴
公立はこだて未来大学 システム情報科学部
複雑系知能学科 複雑系コース 3年

写真: 大阪国際空港

前回学んだこと

Kelvinの原理

- ある平衡状態が、等温操作を経てもとの平衡状態に戻るとき（「等温サイクル」）外界に対して正の仕事をすることはありえない
  反例があるとしたら「第二種の永久機関」が存在することになる
- 等温準静サイクルの外界に対して行う仕事は0

前回学んだこと

Helmholtzの自由エネルギー

適当な値 $X_0(T)$ を基準点として

$$F[T;X] = W_{max}(T;X \to X_0(T))$$

- 等温操作では、ある平衡状態から別の平衡状態に移る際に外界に行う仕事は操作の具体的な方法に依存してしまう
- そこで「最大仕事」から「Helmholtzの自由エネルギー」を定義
  平衡状態が移る際に外界に行う仕事の最大値は
  二つの状態のHelmholtzの自由エネルギーの差に等しくなる
  力学のポテンシャルエネルギーのように扱える

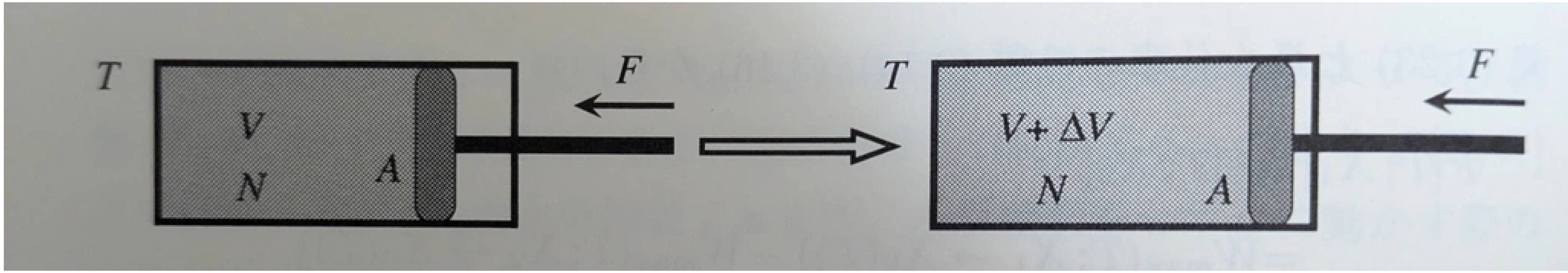
圧力と状態方程式

圧力とHelmholtzの自由エネルギー

平衡状態 $(T; V, N)$ に、以下の等温操作を施し、体積を変化させる

$$(T; V, N) \xrightarrow{\text{iq}} (T; V + \Delta V, N)$$

ΔVはVより十分小さいとする
このとき、断面積Aのピストンから大きさFの力が加わるとする



このとき、最大仕事は

$$W_{max}(T;(V,N) \to (V+\Delta V, N))$$

これを外界のマクロな力学の言葉で表すと
ピストンの移動距離を$\Delta\ell$として

$$W_{max}(T;(V,N) \to (V+\Delta V, N)) = F\Delta\ell + O((\Delta\ell)^2)$$

と書ける

圧力の導入

圧力…一般に、力の大きさを面の面積で割った量

圧力$p = F/A$と書くと、$A\Delta\ell = \Delta V$から

$$\begin{aligned} W_{max}(T;(V,N) \to (V+\Delta V, N)) &= F\Delta\ell + O((\Delta\ell)^2) \\ &= p\Delta V + O((\Delta V)^2) \end{aligned}$$

この式を逆に見ると
力学的な量として導入されている圧力pは
熱力学的な状態$(T;V,N)$によって定まる状態量であるとみなせる

すると、状態量としての圧力は

$$
\begin{aligned}
p(T;V,N) &= \lim_{\Delta V \searrow 0} \frac{W_{max}(T;(V,N) \to (V+\Delta V, N))}{\Delta V} \\
&= \lim_{\Delta V \searrow 0} \frac{F[T;V,N] - F[T;V+\Delta V, N]}{\Delta V} \\
&= -\frac{\partial}{\partial V} F[T;V,N]
\end{aligned}
$$

となり、Helmholtzの自由エネルギーと結ばれる

圧力と自由エネルギーの関係 $p(T;V,N) = -\frac{\partial}{\partial V}F[T;V,N]$

(V,N)をそのまま$(\lambda V, \lambda N)$に置き換えると
Helmholtzの自由エネルギーの示量性から

$$p(T;\lambda V,\lambda N) = -\frac{\partial F[T;\lambda V,\lambda N]}{\partial(\lambda V)} = -\frac{\lambda\partial F[T;V,N]}{\lambda\partial V} = p(T;V,N)$$

より、圧力は示強的な熱力学関数であるといえる

圧力と自由エネルギーの関係 $p(T;V,N) = -\frac{\partial}{\partial V}F[T;V,N]$

さらに、任意のTとNについて
基準点X_0での体積$v(T)N$から任意のVまで積分すれば

$$F[T;V,N] = \int_{v(T)N}^{V} dV' p(T;V',N)$$

これにより、測定可能な力である圧力を使って
Helmholtzの自由エネルギーを定めることができる

$X_0(T) = (v(T)N, N)$としていることについては、教科書p47を参照

状態方程式

平衡状態での流体の圧力$p(T;V,N)$をT,V,Nの関数として表現した式を
状態方程式と呼ぶ

適当な温度範囲で、体積が十分大きい場合の状態方程式について
一連の実験によって次の式が見出された

$$p(T;V,N) \simeq \frac{NRT}{V}$$

Rは気体定数$(R \simeq 8.3145[N \cdot m \cdot (K \cdot \mathrm{mol})^{-1}])$

高校物理でも出てくる状態方程式と同じ

*上の式が成り立つように選ばれた温度は**理想気体温度**とも呼ばれる*

理想気体

圧力が正確に$p(T;V,N) \simeq \frac{NRT}{V}$で与えられるような仮想的な気体

現実には存在しない *相転移も考慮されていない*

理想気体のHelmholtzの自由エネルギー

$$F[T;V,N] = \int_{v(T)N}^{V} dV' \frac{NRT}{V'} = -NRT \log \frac{V}{v(T)N}$$

Helmholtzの自由エネルギーは
「我々が『自由に使えるエネルギー』」であると表現されていた
実際に上の式がVについての減少関数であり、体積が増えるほど減少する
(↔️体積が小さければ、膨張の際に仕事をする能力を持っている)
ことを考えれば、自然な解釈と思える

補足 (筆者によると)

熱力学の理論体系からは、具体的な系の状態方程式は決定できない

- 状態方程式は個々の熱力学に応じて決まるもので、何らかの一般論で決まるわけではない
- 具体的な系の状態方程式を知る最良の方法は、実験によって様々な温度と密度で系の圧力を測定することである

まとめ

- 体積を微小に変化させる等温操作に注目して、圧力を導入
- 圧力と自由エネルギーの関係 $p(T;V,N) = -\frac{\partial}{\partial V}F[T;V,N]$ が成り立ち、以下のことがわかる
  - 圧力は示強的な熱力学関数
  - 圧力を使ってHelmholtzの自由エネルギーを定めることができる
- 状態方程式を用いて実際にHelmholtzの自由エネルギーを計算