No.
Date.

5. 熱力学的諸関数と平衡の条件

§5.1 自由エネルギー

(4.63)より不可逆変化について

$$TdS > d'Q \qquad (5.1)$$

可逆変化について

$$TdS = d'Q \qquad (5.2)$$

が成り立つ。まとめて書けば、

$$TdS \geqq d'Q \qquad (5.3)$$

一方ある物体が外部から仕事$d'W$, 熱量$d'Q$を受け取ったとすると、第一法則より

$$d'Q = dU + pdV \qquad (5.4)$$

(5.3)(5.4)より、

$$dU - TdS \leqq -pdV \qquad (5.5)$$

(1) 断熱変化の場合

$d'Q = 0$なので、(5.4)より

$$dU = -pdV \qquad (5.6)$$

(5.5)より

$$dS \geqq 0 \qquad (5.7)$$ → 前章と同じ

(2) 等温変化の場合

等温変化であることから、(5.5)の左辺は$d(U-TS)$の形に書ける。そこで

$$F = U - TS \qquad (5.8)$$

でFを定義すると、U, Sが状態量であることからFも状態量となり

$$dF \leqq -pdV \qquad (5.9)$$

これは等温変化において、外部からされる仕事はFの増加より大きい
(可逆変化なら外部からされる仕事 = Fの増加)

ここでFを ヘルムホルツの自由エネルギーと呼び、等温可逆的に
外部に及ぼすことのできる最大仕事である、と言える。

(5.8)より $U=F+TS$ と書くと、等温可逆的に物体が放出する
内部エネルギーは2つに分けることもできる。

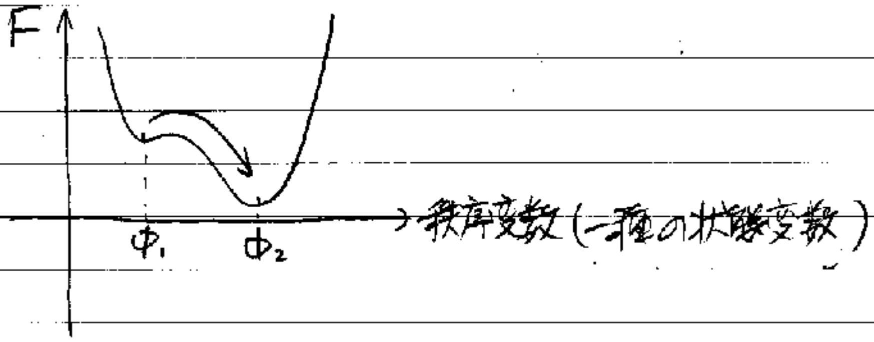
F: 外部の物体に力学的仕事を与える「自由エネルギー」

TS: 熱の移動によって周囲に与える「束縛エネルギー」

等温変化において外部からの仕事がない場合を考えると、$-pdV=0$より

$$dF \leq 0 \qquad (5.11)$$

すなわち 外部から仕事のない等温不可逆変化ではFは必ず減少する。
(可逆変化なら減少量はゼロ)



No.
Date.

(3) 等温等圧変化の場合

温度と圧力が一定に保たれているとすると、仕事は静水圧(大気圧)のみによるものなので、

$$dW = -p\,dV \qquad (5.12)$$

これを(5.9)に代入して変形すると、

$$dF + p\,dV \leqq 0 \qquad (5.13)$$

等温等圧なのでこの左辺は

$$d(F + pV) \leqq 0 \qquad (5.14)$$

と変形できる。ここで

$$G = F + pV \qquad (5.15)$$

で定義される状態量をギブスの自由エネルギーと呼び、

$$dG \leqq 0 \qquad (5.16)$$

が成り立つ。これは等温定圧不可逆変化ではギブスの自由エネルギーは必ず減少する。(可逆変化なら、その減少量をゼロにできる。)

$$G = U - TS + pV \qquad (5.17)$$

と書くと、Gは「物体に蓄えられる内部エネルギー」「熱量として熱源に蓄えられるエネルギー」「圧力に関する位置エネルギー」の和と考えることができる。ゆえにGは、等温定圧的に物体の量を変化させる時のポテンシャルエネルギーと考えられ、化学ポテンシャルとも呼ばれる。

§5.2 いろいろな関係式

物体の熱力学的状態を表す物理量：p, V, T, U, S, F, G

⇓

どれか2つを決めれば物体の状態が定まる。

準静的変化により2つの熱平衡状態間の変化を行なわせる、とする。
(外からの力は一様な圧力pのみ)

(1) 内部エネルギー $U(S, V)$

外から熱$d'Q$を加えたとすると、第1法則より

$$dU = d'Q - pdV \quad (5.18)$$

(4.50)より

$$TdS = d'Q \quad (5.19)$$

よって

$$dU = TdS - pdV \quad (5.20) \quad \leftarrow \text{重要}$$

これは、$U = U(S, V)$ということだから、Uを「V, Sを独立にとった時の熱力学的関数」とよぶ。

Vを一定として$U = U(S)$と考える。すると(5.20)で$dV = 0$として

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \quad (5.21)$$

Sを一定として$U = U(V)$と考えるなら

$$p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \quad (5.22)$$

UがS, Vのどのような関数形かが分かればT, pが与えられる

(2) エントロピー $S(U, V)$

(5.20)を変形して

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV \quad (5.23)$$

とすると$S = S(U, V)$としたことになって、

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V, \quad \frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U \quad (5.24)$$

No.
Date.

(3) エンタルピー $H(S, p)$

(3.30) より

$$H = U + pV$$

両辺の微分をとると、

$$dH = dU + pdV + Vdp \quad (5.25)$$

(5.20) を代入すると、

$$dH = TdS + Vdp \quad (5.26)$$

$H = H(S, p)$ よりエンタルピーは S, p を独立変数にとった時の熱力学的関数」である。これから、

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S \quad (5.27)$$

(4) ヘルムホルツの自由エネルギー $F(V, T)$

(5.8) より $F = U - TS$ なので、両辺の微分をとって

$$dF = dU - TdS - SdT \quad (5.28)$$

(5.20) を代入すると、

$$dF = -pdV - SdT \quad (5.29)$$

よって $F = F(V, T)$ であり

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T, \quad S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \quad (5.30)$$

(5) ギブスの自由エネルギー $G(T, p)$

(5.15) より $G = F + pV$ なので両辺を微分して

$$dG = dF + pdV + Vdp \quad (5.31)$$

(5.29) を代入して

$$dG = -SdT + Vdp \quad (5.32)$$

よって $G = G(T, p)$ であり

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \quad (5.33)$$

No.
Date.

(6) T, p, V, S の熱力学的関数による表現

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p \qquad (5.34)$$

$$p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \qquad (5.35)$$

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \qquad (5.36)$$

$$S = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \qquad (5.37)$$

(7) マクスウェルの関係式

(5.20)式

$$dU = TdS - pdV \qquad (5.38)$$

は全微分だから、

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV$$

と書けることを考えれば、

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V, \quad p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \qquad (5.39)$$

が成り立つ。また

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}$$

より、

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \qquad (5.40)$$

が導かれる。同様に (5.26)(5.29)(5.32) より

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \qquad (5.41)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \qquad (5.42)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \qquad (5.43)$$

マクスウェルの関係式

左辺は実測可能なので、例えば $S = \int \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV + S_0$ (5.44)
を用いて S を求めることができる。

No.
Date.

(8) 定積熱容量 C_V と定圧熱容量 C_p

(3.7) $d'Q = dU - pdV$ で $dV=0$ なので

$$C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad (5.45)$$

(5.20) $dU = TdS - pdV$ より、V を一定として T で微分すると

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \quad (5.46)$$

これらより

$$C_V = \left(\frac{\partial' Q}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \quad (5.47)$$

一方 (3.35) より定圧熱容量は

$$C_p = \left(\frac{\partial' Q}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \quad (5.48)$$

(5.26) $dH = TdS + Vdp$ より p を一定として T で微分すれば

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \quad (5.49)$$

これらより

$$C_p = \left(\frac{\partial' Q}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \quad (5.50)$$

エントロピー $S = S(T, V)$ と考えると、

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \quad (5.51)$$

これに (5.47) と (5.42) を代入すると、

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV \quad (5.53)$$

$S = S(T, p)$ と考えると

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp \quad (5.52)$$

これに (5.50) と (5.43) を代入すると、

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp \quad (5.54)$$

No.
Date.

$p=p(V,T)$とすれば

$$dp=\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dT+\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T dV \quad (5.55)$$

なのでこれを(5.54)に代入すれば

$$dS=\left\{\frac{C_p}{T}-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\right\}dT-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T dV \quad (5.56)$$

となる。(5.53)(5.56)よりdSを消去して整理すると

$$\left\{\frac{C_V}{T}-\frac{C_p}{T}+\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\right\}dT+\left\{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V+\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\right\}dV=0 \quad (5.57)$$

それぞれの項の係数が0になる必要があるので:

$$C_p-C_V=T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (5.58)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V=-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \quad (5.59)$$

(5.58)に(5.59)を代入すると、

$$C_p-C_V=-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \quad (5.60)$$

これに

膨張係数 $\alpha=\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ (3.37)

等温圧縮率 $\kappa=-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ (3.25)

を代入すると、

$$C_p-C_V=TV\frac{\alpha^2}{\kappa} \quad (5.61)$$

が得られる。固体,液体などでは直接C_Vを測定するのは難しいので、C_p,α,κの測定より(5.61)により求めるのが普通である。