

「熱力学」レジュメ

埼玉大学理学部物理学科 飛田和男

2005年度「熱力学」のレジュメである。講義全体の流れをつかむためのものであり、講義ノートに代わるものではない。おおよその流れは「熱力学 - 現代的な視点から」田崎晴明著（培風館）によるが、記述は大幅に簡略化され、順序も変わっている。また、一部異なる説明の仕方をとったところもある。もちろん、誤りや不正確な点があれば文責は飛田にある。配布後生じた修正はホームページにアップロードした pdf ファイルに反映させる。

1 熱力学とは何か

熱力学では巨視的な視点から熱現象を取り扱う。古典力学・古典電磁気学と並ぶ古典物理学の柱である。微視的なモデルや個々の物質の特性に依存しない熱現象を記述する普遍的な枠組みである。

2 熱平衡状態と熱力学的過程

2.1 熱平衡状態と温度

2.1.1 熱平衡状態

2つの巨視的な系 A, B を接触させて十分長い時間が経過すると、巨視的に変化しない状態に至る。このとき、A と B は互いに熱平衡状態にある ($A \sim B$) という。

2.1.2 熱力学の第 0 法則

A と B が熱平衡にあり B と C が熱平衡にあれば A と C も熱平衡にある (推移律)

$$A \sim B, B \sim C \rightarrow A \sim C \quad (2.1.1)$$

実数の満たす性質と同じ \Rightarrow 互いに熱平衡にある系に共通な実数の物理量「温度」が存在する

2.2 熱浴と温度計

- 考えている系に比べて十分大きい系 = 熱浴

系を接触させても「熱浴」の状態は変化しない。

温度 T の熱浴と接して熱平衡にある系 = 温度 T の系

- 考えている系に比べて十分小さい系 = 温度計

温度計を系に接触させても系の状態は変化しない

温度計を接触させれば系の温度を測ることができる

2.3 理想気体温度

十分に希薄な気体について

$$T = \lim_{N/V \rightarrow 0} \frac{pV}{NR} \quad (2.3.1)$$

p : 圧力、 V : 体積、 N : モル数、 $R (= 8.134 \text{ J/mol} \cdot \text{K})$: 気体定数
で温度を定義する (理想気体なら極限を取る必要はない)

2.4 等温環境の熱平衡状態

- 示強変数と示量変数

- 系の大きさに比例する量: 示量変数 例: 体積 V 、物質量 (モル数) N
- 系の大きさを変えても変わらない量: 示強変数 例: 圧力 p 、温度 T 、密度 N/V

- 熱平衡状態の記述

系の状態を巨視的な変数の組で指定 (示強変数の組; 示量変数の組)
たとえば $(T; V, N)$ 、 $(T, p; N)$ など

- 状態量

熱平衡状態を決めると値が定まる物理量: 熱平衡状態を指定する変数の組の関数として
 $X(T; V, N)$ などと書ける

T, V, N, p や後で出てくる内部エネルギー U 、自由エネルギー F 、 G 、エントロピー S など
は状態量

仕事 W や熱 Q などは状態量ではない (熱力学的な状態変化の過程を決めて始めて決まる)。

2.5 断熱環境の熱平衡状態

熱浴と接していない系でも十分長い時間放置すると、巨視的に変化の起きていない状態に至る=部分系の間で熱平衡が成り立っている。

2.6 熱力学的過程

- 熱力学的過程 (操作)

ある熱平衡状態から他の熱平衡状態への移り変わり。一般には途中の変化の仕方を含めて考える (途中は熱平衡状態とは限らない)

$$(T; V, N) \rightarrow (T'; V', N') \quad (2.6.1)$$

一般に熱力学的過程は不可逆 例: 気体の自由膨張、摩擦による温度上昇

- 準静的過程 (quasistatic process) : 常に熱平衡状態を保ちながら無限にゆっくり進む過程

$$(T; V, N) \xrightarrow{q} (T'; V', N) \quad (2.6.2)$$

そのまま逆にたどることができる 準静的過程は可逆¹

従って、順過程と逆過程を合わせて次のように書いてもよい。

$$(T; V, N) \xleftrightarrow{q} (T'; V', N) \quad (2.6.3)$$

3 熱力学の第 1 法則

3.1 断熱過程 (adiabatic process)

- 断熱過程 : 熱浴と接する事なくおきる熱力学的過程
「熱」という得体の知れないものが関与しない点取り扱いやすい。

$$(T; V, N) \xrightarrow{a} (T'; V', N) \quad (3.1.1)$$

- 準静的断熱過程 (quasistatic adiabatic process) : 常に熱平衡状態を保ちながら無限にゆっくり進む断熱過程

$$(T; V, N) \xleftrightarrow{aq} (T'; V', N) \quad (3.1.2)$$

- 可能な断熱過程
体積を変えずに温度を上げる断熱過程

$$(T; V, N) \xrightarrow{a} (T'; V, N), \quad (T' > T) \quad (3.1.3)$$

は常に可能で外部から正の仕事に要する。(仮定=経験事実)

例 : Joule の羽根車の実験、摩擦による温度上昇など

この結果、2つの状態を結ぶ断熱過程

$$(T; V, N) \xrightarrow{a} (T'; V', N) \quad (3.1.4)$$

またはその逆過程

$$(T'; V', N) \xrightarrow{a} (T; V, N) \quad (3.1.5)$$

のどちらかは必ず可能であることが示せる (演習問題参照)

¹ただし、次の注意が必要である

1. 熱浴と接して進行する過程では熱浴の状態は元に戻る保証がない。従って、狭い意味では準静的断熱過程 (次項参照) のみを可逆と呼ぶべきであるという考え方もある。ここでは、より広く考え、そのまま逆にたどれる過程はすべて可逆過程と呼ぶ。
2. 準静的でなくても (すなわち同じ過程をそのまま逆にたどらなくても) 外部に影響を残さずに状態自体を元に戻せば可逆過程である。普通の力学的過程はこれに相当する。

- 断熱仕事

断熱過程 $(T; V, N) \xrightarrow{a} (T'; V', N)$ において外界が系に対してなす仕事 (断熱仕事)

$$W_{ad}((T; V, N) \xrightarrow{a} (T'; V', N)) \quad (3.1.6)$$

は途中の過程によらず前後の状態のみによって定まる。(*)²

3.2 内部エネルギー

- 微視的な立場から考えた内部エネルギー³

内部エネルギー $U(T; V, N)$: 系の微視的な自由度が担う力学的エネルギー

断熱過程では外部からなされた断熱仕事の分だけ内部エネルギーが増加する

$$U(T'; V', N) - U(T; V, N) = W_{ad}((T; V, N) \xrightarrow{a} (T'; V', N)) \quad (3.2.1)$$

- 熱力学の巨視的な立場からの内部エネルギーの定義

ある基準の状態 $(T^*; V^*, N)$ と $(T; V, N)$ の間で断熱過程

$$(T^*; V^*, N) \xrightarrow{a} (T; V, N) \quad (3.2.2)$$

が可能であるとき

$$U(T; V, N) = W_{ad}((T^*; V^*, N) \xrightarrow{a} (T; V, N)) \quad (3.2.3)$$

で内部エネルギー U を定義する。逆に断熱過程

$$(T; V, N) \xrightarrow{a} (T^*; V^*, N) \quad (3.2.4)$$

が可能であるとき

$$U(T; V, N) = -W_{ad}((T; V, N) \xrightarrow{a} (T^*; V^*, N)) \quad (3.2.5)$$

で内部エネルギー U を定義する。この定義から (3.2.1) を導くことができる。

体積を変えずに温度を上げる断熱過程は可能であり正の仕事を要するので

$$U(T'; V, N) - U(T; V, N) = W_{ad}((T; V, N) \xrightarrow{a} (T'; V, N)) > 0 \quad T' > T \quad (3.2.6)$$

従って、内部エネルギーは温度の増加関数である。

³熱力学の観点からは「微視的な定義」を用いるのは捻破り。しかし物理的イメージとしてはわかりやすいので、理解の手助けとして排除することもない(と思う)。

3.3 理想気体の断熱過程

1. 断熱自由膨張

気体を断熱的に自由膨張させても温度がほとんど変わらない: Joule、Gay-Lussac の実験
⇒ 理想気体の内部エネルギーは体積に依存しない (理想化):

$$U(T; V, N) = U(T; V', N) \quad (3.3.1)$$

2. 定積熱容量

熱容量=温度を1度上げるために供給しなくてはならないエネルギー

$$C_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_{V, N} \quad (3.3.2)$$

気体の定積熱容量は温度にほとんど依存しない (実験事実):

⇒ 理想気体の定積熱容量は温度に依存しない (理想化)

$$C_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_{V, N} = cNR, \quad c = \frac{3}{2} : \text{単原子分子} \quad c = \frac{5}{2} : \text{2原子分子} \quad (3.3.3)$$

3. 内部エネルギー

(3.3.3) を積分。

$$U = cNRT + \text{const.} \quad (\text{以下では const.} = 0 \text{ とおく}) \quad (3.3.4)$$

4. 定圧熱容量

定圧環境では圧力を加えているおもりの位置エネルギーを内部エネルギーに加えて考えると

$$C_p = C_V + NR = (c + 1)NR \quad \text{Meyer の関係} \quad (3.3.5)$$

が得られる。

5. 比熱比

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = 1 + \frac{1}{c}, \quad c = \frac{1}{\gamma - 1} \quad (3.3.6)$$

6. Poisson の関係

理想気体の準静的断熱膨張では内部エネルギーの変化は外界からなされた仕事に等しい

$$\begin{aligned} dU &= cNRdT = -pdV - \frac{NRT}{V}dV & (3.3.7) \\ c\frac{dT}{T} &= -\frac{dV}{V} \quad \text{これを積分して} \\ TV^{\frac{1}{c}} &= \text{const.}, \quad pV^{1+\frac{1}{c}} = \text{const.} \end{aligned}$$

$pV^\gamma = \text{const.} \quad TV^{\gamma-1} = \text{const.} : \text{Poisson の関係式} \quad (3.3.8)$

3.4 熱と熱力学第 1 法則

一般に断熱過程でない場合

$$U(T'; V', N) - U(T; V, N) \neq W((T; V, N) \rightarrow (T'; V', N)) \quad (3.4.1)$$

このとき

$$Q((T; V, N) \rightarrow (T'; V', N)) \equiv U(T'; V', N) - U(T; V, N) - W((T; V, N) \rightarrow (T'; V', N)) \quad (3.4.2)$$

をこの過程で系が吸収した「熱」という。一般には (3.4.2) を熱力学の第 1 法則と呼ぶ。⁴

4 等温過程と Helmholtz の自由エネルギー

4.1 等温過程 (isothermal process)

- 等温過程：温度一定の熱浴と接しながら進行する過程

$$(T; V, N) \xrightarrow{i} (T; V', N) \quad (4.1.1)$$

- 準静的等温過程

温度一定の熱浴と常に熱平衡を保ちながら無限にゆっくり進行する過程

$$(T; V, N) \xrightarrow{iq} (T; V', N) \quad (4.1.2)$$

準静的等温過程は可逆である。

4.2 Kelvin の原理 (熱力学第 2 法則)

等温サイクルでは外部から正または 0 の仕事 W_{cyc} を必要とする。

別の言い方をすると

一つの温度一定の熱浴と接して外部に正の仕事をするサイクルは存在しない。

$$W_{cyc}((T; V, N) \xrightarrow{i} (T; V, N)) \geq 0 \quad (4.2.1)$$

(ここでは系が受け取る仕事を W_{cyc} と書いていることに注意)

もし Kelvin の原理が成り立たなければ、一定の温度の環境から無限に仕事を取り出すことができる (第 2 種永久機関)。従って、熱力学第 2 法則は次のようにも表現できる。

第 2 種永久機関は存在しない (Ostwald の原理)

特に準静的等温サイクルでは $W_{cyc} = 0$ である。さもなければ、逆転させたサイクルが Kelvin の原理を破る。

⁴本講義ではこの式は「熱」の定義であり「法則」と呼ぶのは抵抗がある。しかし、このような定義が可能なのは、状態量としての内部エネルギーが定義できるからである。それは元はといえば、断熱仕事途中の過程に依存しない (3.1 節の (*)) ことからきている。従って、本講義の文脈では (*) を「熱力学第 1 法則」と呼ぶのがふさわしい。

4.3 最小仕事

等温過程において外部からする仕事は準静的過程において最小になる。これを等温過程における最小仕事 W_{min} と呼ぶ。

つまりできるだけそっとやってもこれだけの仕事が必要ということ。式で書くと

$$W((T; V, N) \xrightarrow{i} (T'; V', N)) \geq W_{min}((T; V, N) \xrightarrow{iq} (T'; V', N)) \quad (4.3.1)$$

証明) 一般の等温過程による状態変化を準静的過程を用いて元に戻してサイクルとし、このサイクルに Kelvin の原理を適用すれば証明できる。

2つの熱平衡状態を結ぶ任意の準静的等温過程に対し W_{min} は等しい

証明) 任意の二つの準静的過程を考え、1つの準静的等温過程による状態変化をもう一つの準静的過程の逆過程を用いて元に戻して準静的サイクルとし、このサイクルで $W_{cyc} = 0$ を適用すればよい。

4.4 Helmholtz の自由エネルギー

ある基準の状態 $(T; V_0(T, N) \equiv Nv(T), N)$ から $(T; V, N)$ に系の状態を等温的に変化させたとき必要な最小仕事

$$F[T; V, N] = W_{min}((T; V_0(T, N), N) \xrightarrow{iq} (T; V, N)) \quad (4.4.1)$$

で Helmholtz の自由エネルギー F を定義する。今のところ温度の異なる状態への変化は考えないので $v(T)$ の温度依存性は未定。

等温過程 $(T; V', N) \xrightarrow{i} (T; V, N)$ で系から 外界に取り出しうる 仕事の最大値 W_{max} は

$$\begin{aligned} W_{max}((T; V', N) \xrightarrow{i} (T; V, N)) &= -W_{min}((T; V', N) \xrightarrow{i} (T; V, N)) \\ &= W_{min}((T; V, N) \xrightarrow{i} (T; V', N)) = F[T; V', N] - F[T; V, N] \end{aligned} \quad (4.4.2)$$

これは、内部エネルギーの変化とは 一致しない。内部エネルギーのうち、外に自由に仕事として取り出しうる分のエネルギーが「自由エネルギー」。(可能な限りうまくやって取り出し得る上限)

のこりを最大吸熱量 Q_{max} と呼ぶ。

$$\begin{aligned} Q_{max}((T; V', N) \xrightarrow{i} (T; V, N)) &= U(T; V', N) - U(T; V, N) - (F[T; V', N] - F[T; V, N]) \\ &= (U(T; V', N) - F[T; V', N]) - (U(T; V, N) - F[T; V, N]) \end{aligned} \quad (4.4.3)$$

4.5 Helmholtz の自由エネルギーと状態方程式

体積をわずかに等温準静的に変化させる $(T; V, N) \xrightarrow{iq} (T; V + dV, N)$ 。この際、系がされる仕事(最小仕事)は、(4.4.2)より自由エネルギーの変化に等しい。

$$-pdV = F[T; V + dV, N] - F[T; V, N] = \left. \frac{\partial F[T; V, N]}{\partial V} \right|_{T, N} dV \quad (4.5.1)$$

$$p = - \left. \frac{\partial F[T; V, N]}{\partial V} \right|_{T, N} \quad \text{状態方程式} \quad (4.5.2)$$

状態方程式：圧力を温度や体積の関数として表したものの。具体的な形は実験や微視的なモデルを決めた統計力学の計算によって与えられる（熱力学から決めることはできない）
 逆に状態方程式が分かると自由エネルギー（の体積依存性）が決まる。

$$F[T; V, N] = - \int_{V_0(T)}^V p(T; V, N) dV, \quad V_0(T) = v(T)N \quad (4.5.3)$$

力学における力とポテンシャルの関係に対応。

例：理想気体

$$F[T; V, N] = - \int_{V_0(T)}^V \frac{NRT}{V} dV = -NRT \ln \frac{V}{v(T)N} \quad (4.5.4)$$

5 カルノーの定理と熱機関の効率

この節では「熱機関」という言葉のイメージと合うように、熱機関を作動させたときに系が外に対してする仕事を W_{cyc} と書いた。

5.1 Carnot の定理

異なる温度 T 、 T' での最大吸熱量の間を知りたい。各温度の熱浴を使って準静的等温過程とそこでの最大吸熱量を考える

$$(T'; V'_0, N) \xrightarrow{iq} (T'; V'_1, N) \quad (5.1.1)$$

$$(T; V_0, N) \xrightarrow{iq} (T; V_1, N) \quad (5.1.2)$$

ただし、「熱」を関与させずに2つの温度の状態の間を関係づけるため、 $(T; V_0, N)$ と $(T'; V'_0, N)$ は準静的断熱過程で結び、 $(T; V_1, N)$ と $(T'; V'_1, N)$ も準静的断熱過程で結ぶ。

$$(T'; V'_1, N) \xrightarrow{aq} (T; V_1, N) \quad (5.1.3)$$

$$(T'; V'_0, N) \xrightarrow{aq} (T; V_0, N) \quad (5.1.4)$$

このとき

$$\frac{Q_{max}((T; V_0, N) \xrightarrow{iq} (T; V_1, N))}{Q_{max}((T'; V'_0, N) \xrightarrow{iq} (T'; V'_1, N))} = f(T, T') = \frac{\Theta(T)}{\Theta(T')} \quad (5.1.5)$$

$f(T, T')$ は2つの熱浴の温度だけで定まる。 $\Theta(T)$ は一方の熱浴の温度だけで定まる。 $\Theta(T)$ を熱力学的温度という。(カルノーの定理)

以下、スペースの節約のため

$$Q_{max}(T) \equiv Q_{max}((T; V_0, N) \xrightarrow{iq} (T; V_1, N))$$

$$Q_{max}(T') \equiv Q_{max}((T'; V'_0, N) \xrightarrow{iq} (T'; V'_1, N))$$

と書く。

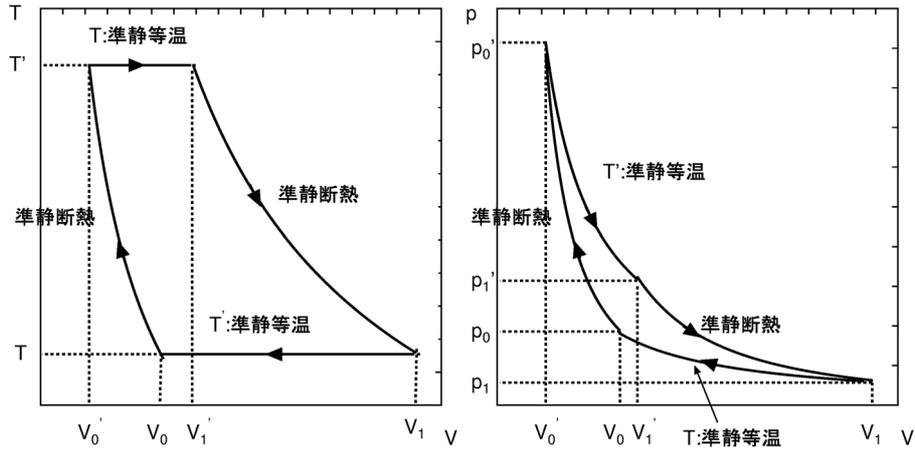


図 1: カルノーサイクル。 $T - V$ 平面 (左) $p - V$ 平面 (右)

カルノーの定理の証明にはカルノーサイクル

$$\begin{aligned}
 (T'; V_0', N) &\xrightarrow{iq} (T'; V_1', N) \quad Q_{max}(T') \text{ を高熱源から吸熱 (準静的等温過程 (5.1.1))} \\
 &\xrightarrow{aq} (T; V_1, N) \quad \text{(準静的断熱過程 (5.1.3))} \\
 &\xrightarrow{iq} (T; V_0, N) \quad Q_{max}(T) \text{ を低熱源に放出 (準静的等温過程 (5.1.2) の逆過程)} \\
 &\xrightarrow{aq} (T'; V_0', N) \quad \text{(準静的断熱過程 (5.1.4) の逆過程)} \quad (5.1.6)
 \end{aligned}$$

を用いる。

カルノーサイクルの重要性

- 理想化された熱機関のモデル
- カルノーの定理を証明するための道具立て

温度 T の低熱源 (熱浴) と T' の高熱源 (熱浴) を用いる、任意の二つのカルノーサイクル A、B を考え、A が低熱源に排出した熱を用いて B を逆に回す ($Q_{max}^A(T) = Q_{max}^B(T)$; それぞれのサイクルに関する量に A, B の添え字をつける)。全体としては 1 つの熱浴 (温度 T') だけを用いた準静的サイクルになっているから外部からされる仕事は 0 (準静的サイクルに対する Kelvin の原理)。

$$W_{cyc}^A - W_{cyc}^B = 0 \quad (5.1.7)$$

サイクルなので内部エネルギーは元に戻っているから、第 1 法則 (3.4.2) を考えると

$$Q_{max}^A(T') - Q_{max}^B(T') = 0 \quad (5.1.8)$$

従って

$$\frac{Q_{max}^A(T)}{Q_{max}^A(T')} = \frac{Q_{max}^B(T)}{Q_{max}^B(T')} \quad (5.1.9)$$

A, B は任意のカルノーサイクルだからこの比は二つの熱浴の温度だけで定まる。

$$\frac{Q_{max}(T')}{Q_{max}(T)} = f(T, T') \quad (5.1.10)$$

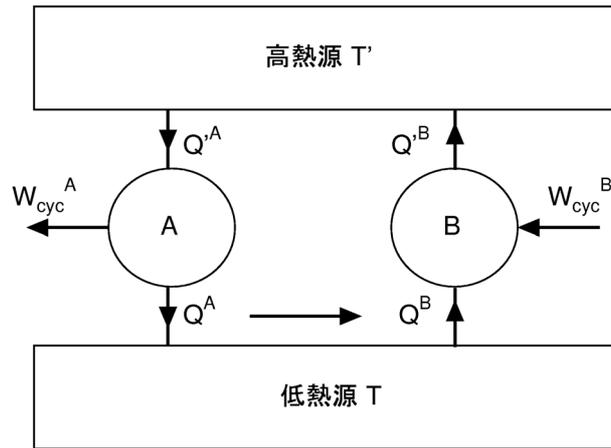


図 2: 2つのサイクルの組み合わせ。カルノーの定理の証明では A はカルノーサイクル、B は逆カルノーサイクル。 $Q'^A = Q_{max}^A(T')$, $Q^A = Q_{max}^A(T)$, $Q'^B = Q_{max}^B(T')$, $Q^B = Q_{max}^B(T)$ 。効率の上限の証明では A は一般の不可逆サイクル、B は逆カルノーサイクル。 $Q'^B = Q_{max}^B(T')$, $Q^B = Q_{max}^B(T)$

3つの熱浴 $T'' > T' > T$ を用い同様に考えると

$$\frac{Q_{max}(T')}{Q_{max}(T)} = f(T, T'), \quad \frac{Q_{max}(T'')}{Q_{max}(T)} = f(T, T''), \quad \frac{Q_{max}(T'')}{Q_{max}(T')} = f(T', T'') \quad (5.1.11)$$

$$\frac{f(T, T'')}{f(T', T'')} = \frac{Q_{max}(T')}{Q_{max}(T'')} \frac{Q_{max}(T'')}{Q_{max}(T)} = \frac{Q_{max}(T')}{Q_{max}(T)} = f(T, T') \quad (5.1.12)$$

右辺は T'' に依存しないので左辺でも T'' は適当な値 T_0 に固定してもよい。 $\Theta(T) \equiv f(T, T_0)$ とおくと

$$f(T, T') = \frac{f(T, T_0)}{f(T', T_0)} = \frac{\Theta(T)}{\Theta(T')} \quad (5.1.13)$$

どんなカルノーサイクルを使っても最大吸熱量の比は変わらないので理想気体を用いて具体的に計算すると

$$f(T, T') = \frac{\Theta(T)}{\Theta(T')} = \frac{T}{T'} \quad (5.1.14)$$

となることが分かる、従って温度の単位を適切に取れば $\Theta(T) = T$ としてよい。すなわち

理想気体温度と熱力学的温度は一致する

5.2 熱機関の効率とその上限

サイクル = 熱機関 : 高熱源 (温度 T') から受け取った熱 (Q') の一部 (Q) を低熱源 (温度 T) に放熱し残りを仕事 W_{cyc} として取り出す装置。

高熱源から受け取った熱のうち、取り出しうる仕事の割合が効率 η 。

$$\eta = \frac{W_{cyc}}{Q'} = 1 - \frac{Q}{Q'} \quad (5.2.1)$$

カルノーサイクルの効率

$$\eta_{Carnot} = 1 - \frac{Q}{Q'} = 1 - \frac{T}{T'} < 1 \quad (5.2.2)$$

準静的に動かしても1にはならない

一般の熱機関の効率はカルノーサイクルの効率より低い

$$\eta_{不可逆} < \eta_{carnot} = 1 - \frac{T}{T'} \quad (5.2.3)$$

温度 T の低熱源 (熱浴) と T' の高熱源 (熱浴) を用いる、1つの不可逆サイクル (熱機関) A とカルノーサイクル B (可逆) を考え、A が低熱源に排出した熱を用いて B を逆に回すことを考える ($Q^A = Q^B = Q_{max}^B(T)$)。全体としては1つの熱浴 (温度 T') を用いた不可逆サイクルになっているから Kelvin の原理により外部から正の仕事をする。

$$-W_{cyc}^A + W_{cyc}^B > 0 \quad i.e. W_{cyc}^B > W_{cyc}^A \quad (5.2.4)$$

第1法則を考えると

$$Q'^A < Q'^B = Q_{max}^B(T') \quad (5.2.5)$$

従って

$$\frac{Q^A}{Q'^A} > \frac{Q_{max}^B(T)}{Q_{max}^B(T')^B} = \frac{T}{T'} \quad (5.2.6)$$

$$\eta_{不可逆} = \eta_A = 1 - \frac{Q^A}{Q'^A} < 1 - \frac{T}{T'} = \eta_{carnot} \quad (5.2.7)$$

熱機関の効率には熱浴の温度だけで定まる普遍的な上限があり、カルノーサイクルの効率はその上限に等しい。

5.3 Clausius の原理

2つの熱源を用いた熱力学の第2法則の表現

外部に影響を残さずに熱を低熱源から高熱源に移動させることはできない

証明) Kelvin の原理から Clausius の原理を導く (背理法) もし Clausius の原理が成り立たなければ、カルノーサイクルが低熱源に排出した熱を外部に影響を残さずに高熱源に戻すことができる。すると、1つの熱源を使って外部に仕事をしていることになるので Kelvin の原理に反する。

逆に Clausius の原理から Kelvin の原理を導くこともできる (演習) のでこの2つは同値。

6 エントロピー

6.1 エントロピーの導入

等温過程: 温度が一定、等積過程: 体積が一定、等圧過程: 圧力が一定
準静的断熱過程で一定な量は何か?

カルノーの定理

$$\frac{Q_{max}((T; V_0, N) \xrightarrow{iq} (T; V_1, N))}{Q_{max}((T'; V'_0, N) \xrightarrow{iq} (T'; V'_1, N))} = \frac{T}{T'} \quad (6.1.1)$$

は

$$\frac{Q_{max}((T; V_0, N) \xrightarrow{iq} (T; V_1, N))}{T} = \frac{Q_{max}((T'; V'_0, N) \xrightarrow{iq} (T'; V'_1, N))}{T'} \quad (6.1.2)$$

と書くと「温度が違ってても Q_{max}/T が同じ」と読める。(4.4.3) を代入すると

$$\begin{aligned} & \frac{U(T; V_1, N) - F[T; V_1, N]}{T} - \frac{U(T; V_0, N) - F[T; V_0, N]}{T} \\ &= \frac{U(T'; V'_1, N) - F[T'; V'_1, N]}{T'} - \frac{U(T'; V'_0, N) - F[T'; V'_0, N]}{T'} \end{aligned} \quad (6.1.3)$$

$(U - F)/T$ をひとまとめに見るとわかりやすい

$\frac{U(T; V, N) - F[T; V, N]}{T} = S(T; V, N) : \text{エントロピーの定義} \quad (6.1.4)$

$$S(T; V_1, N) - S(T; V_0, N) = S(T'; V'_1, N) - S(T'; V'_0, N) \quad (6.1.5)$$

すなわち、エントロピーの差は準静的断熱過程で変化しない。そこで、エントロピー自体が準静的断熱過程で変化しないように未定だった $v(T)$ の温度依存性を決める。

$$(T; V, N) \overset{aq}{\rightleftharpoons} (T'; V', N) \text{ なら } S(T; V, N) = S(T'; V', N) \quad (6.1.6)$$

準静的断熱過程で結ばれている状態ではエントロピーは等しい。すなわち、エントロピーは各準静的断熱曲線の特徴づける量である。

例) 理想気体のエントロピー

$$S(T; V, N) = \frac{U(T; V, N) - F[T; V, N]}{T} = NR(c + \ln \frac{V}{v(T)N}) \quad (6.1.7)$$

$$S(T^*; V^*, N) = S^* \quad (6.1.8)$$

基準の状態 $(T^*; V^*, N)$ と準静的断熱過程で結ばれる状態 $(T; V, N)$ では $S(T; V, N) = S^*$ 。Poisson の関係より $T^c V = T^{*c} V^*$ だから

$$S(T; V, N) = NR(c + \ln \frac{V^* T^{*c}}{T^c v(T)N}) = S^* \quad (6.1.9)$$

$$v(T) = \frac{V^* T^{*c}}{T^c N} \exp(-\frac{S^*}{NR} + c) \quad (6.1.10)$$

と $v(T)$ の関数形が定まる。従って、一般に

$$S(T; V, N) = S^* + NR \ln \frac{VT^c}{V^* T^{*c}} \quad (6.1.11)$$

6.2 エントロピーと熱

最大吸熱量とエントロピー変化との関係

$$Q_{max}((T; V_0, N) \xrightarrow{iq} (T; V_1, N)) = T(S(T; V_1, N) - S(T; V_0, N)) \quad (6.2.1)$$

一般の準静的過程 \Rightarrow 微小な準静的等温過程と準静的断熱過程の組み合わせで実現 $(T; V, N) \rightarrow (T'; V', N)$ を考える

- i 番目の等温過程 (温度 T_i) での最大吸熱量: ΔQ_i^{max} エントロピー変化: $\frac{\Delta Q_i}{T_i}$
- i 番目の断熱過程 (温度 $T_i \rightarrow T_{i+1}$) でのエントロピー変化: 0
- 全エントロピー変化

$$S(T'; V', N) - S(T; V, N) = \sum_i \frac{\Delta Q_i^{max}}{T_i} \rightarrow \int_{(T; V, N)}^{(T'; V', N)} \frac{dQ_{max}}{T} \quad (6.2.2)$$

dQ_{max} は Q_{max} という状態量の微小変化 ではない! たんに微小な熱という意味である。そのため d という表記を使う。

$$S(T; V, N) = S^* + \int_{(T^*; V^*, N)}^{(T; V, N)} \frac{dQ}{T} : \text{エントロピーの積分表示} \quad (6.2.3)$$

ただし、 $dQ = dQ_{max}$ となるよう積分は準静的過程にそっておこなう。一般にはこれをエントロピーの定義とする本が多い (Clausius による定義)。

6.3 Clausius の不等式

不可逆過程については各等温過程での吸熱量は Q_i^{max} より小さいので

$$\sum_i \frac{\Delta Q_i}{T_i} \rightarrow \int_{(T; V, N)}^{(T'; V', N)} \frac{dQ}{T} < S(T'; V', N) - S(T; V, N) \quad (6.3.1)$$

特に不可逆サイクルに対しては右辺が 0 になるので

$$\sum_i \frac{\Delta Q_i}{T_i} \rightarrow \int_{(T; V, N)}^{(T'; V', N)} \frac{dQ}{T} < 0 \quad \text{Clausius の不等式} \quad (6.3.2)$$

6.4 内部エネルギーの全微分表現

微小な準静的過程に対して

$$dQ = TdS, \quad dW = -pdV \quad \text{なので}$$

$$dU[S, V, N] = T(S, V, N)dS - p(S, V, N)dV \quad (6.4.1)$$

$$\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S,N} = -p, \quad \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V,N} = T \quad (6.4.2)$$

物質量の依存性から「化学ポテンシャル」 μ を定義

$$\left. \frac{\partial U}{\partial N} \right|_{S,V} = \mu \quad (6.4.3)$$

μ は物質量を変えたときの内部エネルギー変化。物質のやりとりがある場合に重要。

$$dU[S, V, N] = T(S, V, N)dS - p(S, V, N)dV + \mu(S, V, N)dN \quad (6.4.4)$$

$U[S, V, N]$ がわかると $T(S, V, N), p(S, V, N), \mu(S, V, N)$ がすべて分かる

⇒ 関数 $U[S, V, N]$ は系に関する情報をすべて持っている。

内部エネルギー $U[S, V, N]$ は S, V, N を「自然な変数」とする「完全な熱力学的関数」⁵
(6.4.2)より

$$\left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{V,N} = \frac{1}{T} > 0 \quad (6.4.5)$$

エントロピーは内部エネルギーの増加関数。内部エネルギーは温度の増加関数だからエントロピーも温度の増加関数。この事を使うと

エントロピーが等しい状態間は準静的断熱過程で結ぶことができる。

事が示せる(証明略)。

熱容量のエントロピーによる表現

$$C_V = \frac{\partial U[S(T; V, N), V, N]}{\partial T} = \frac{\partial U[S, V, N]}{\partial S} \frac{\partial S(T; V, N)}{\partial T} = T \frac{\partial S(T; V, N)}{\partial T} \quad (6.4.6)$$

熱容量の測定からエントロピーを計算するのによく用いられる

また、(6.4.4)は

$$dS[U, V, N] = \frac{1}{T(U, V, N)}dU + \frac{p(U, V, N)}{T(U, V, N)}dV - \frac{\mu(U, V, N)}{T(U, V, N)}dN \quad (6.4.7)$$

と見ることもできるので、 $S[U, V, N]$ は U, V, N を自然な変数とする完全な熱力学的関数である。

6.5 熱力学の第3法則 (Nernst-Planckの定理)

測定によると一般に

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T; V, N) \rightarrow S_0 \quad (\text{一定値}) \quad (6.5.1)$$

普通 $S_0 = 0$ と置く。⁶

⁵同じ内部エネルギーを表す関数でも $U(T; V, N)$ は完全な熱力学的関数ではない。Helmholtzの自由エネルギー $F[T; V, N]$ は T, V, N を自然な変数として完全な熱力学的関数である(次章参照)。

⁶熱力学の範囲ではこれは単に基準値を決めただけであるが、統計力学的なエントロピーの意味づけをすると、0にならなくてはならないことが分かる。注:理想気体のエントロピーは $T \rightarrow 0$ で負に発散する。これは理想気体は理想化しすぎたために低温では物理的に正しくない性質を現すことを意味している。

6.6 エントロピー原理

- Planck の原理 (熱力学の第 2 法則の別の表現)

体積一定のまま温度を上げる断熱過程は不可逆である。

言い換えると

体積一定のまま温度を下げる断熱過程は実現できない。

証明) もし可逆とすると

$$(T; V, N) \xrightarrow{a} (T'; V, N) \quad (T > T') \quad (6.6.1)$$

が可能であり、この過程で内部エネルギーの減少分だけ外部に仕事をする

$$W((T; V, N) \xrightarrow{a} (T'; V, N)) < 0 \quad (6.6.2)$$

状態 $(T'; V, N)$ にある系を温度 T の熱浴に接触させるともとの状態 $(T; V, N)$ に戻せる。これは 1 つの熱浴を使って外部に仕事をするサイクルになっており Kelvin の原理に反する。逆に Planck の原理から Kelvin の原理を証明することもできる。各自試みよ。

- エントロピー原理 (熱力学の第 2 法則の一つの表現)

実現可能な断熱過程においてはエントロピーは増大する、またエントロピーが増大する断熱過程は実現可能である。

別の言い方: エントロピーの増加する断熱過程は不可逆である。不可逆な断熱過程ではエントロピーは増加する

式で書くと

$$(T; V, N) \xrightarrow{a} (T'; V', N) \quad (6.6.3)$$

が可能であれば

$$S(T; V, N) \leq S(T'; V', N) \quad (\text{等号は準静的過程について成り立つ}) \quad (6.6.4)$$

逆もまた真。

証明) 上の過程の後、準静的断熱過程で体積を元に戻せば

$$(T; V, N) \xrightarrow{a} (T'; V', N) \xrightarrow{aa} (T''; V, N) \quad (6.6.5)$$

が実現できる。Planck の原理より $T'' > T$ でなくてはならない。エントロピーは温度の増加関数だから

$$S(T; V, N) \leq S(T''; V, N) \quad (\text{等号は準静的過程について成り立つ}) \quad (6.6.6)$$

断熱準静的過程でエントロピーは変化しないから

$$S(T''; V, N) = S(T'; V', N) \quad (6.6.7)$$

故に

$$S(T; V, N) \leq S(T'; V', N) \quad (\text{等号は準静的過程について成り立つ}) \quad (6.6.8)$$

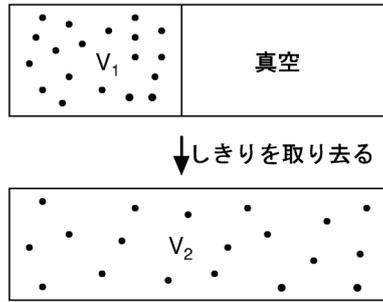


図 3: 気体の自由膨張

逆の証明) $S(T; V, N) \leq S(T'; V', N)$ のとき

$$(T; V, N) \xrightarrow{aa} (T''; V', N) \xrightarrow{a} (T'; V', N) \quad (6.6.9)$$

が実現可能かどうか考える。断熱準静的過程でエントロピーは変化しないから

$$S(T; V, N) = S(T''; V', N) \quad (6.6.10)$$

仮定により

$$S(T; V, N) \leq S(T'; V', N) \quad (\text{等号は準静的過程について成り立つ}) \quad (6.6.11)$$

従って

$$S(T''; V', N) \leq S(T'; V', N) \quad (\text{等号は準静的過程について成り立つ}) \quad (6.6.12)$$

エントロピーは温度の増加関数なので $T'' \leq T'$ 。従って $(T''; V', N) \xrightarrow{a} (T'; V', N)$ は体積を変えずに温度を上げる断熱過程なので実現可能。従って過程 (6.6.9) は実現可能。

エントロピー原理を使うと、断熱過程の実現可能性はエントロピーの大小から定量的に判定できる

例 1 理想気体の自由断熱膨張

理想気体の自由断熱膨張では温度は変化しない

$$(T; V, N) \xrightarrow{\text{自由}^a} (T; V', N) \quad (V' > V) \quad (6.6.13)$$

この過程が不可逆であることは Kelvin の原理から分かる

もし可逆とすれば

$$(T; V', N) \rightarrow (T; V, N) \quad (V' > V) \quad (6.6.14)$$

が可能。この過程では仕事はしない。これを温度 T の熱浴に接して準静的等温膨張で状態 $(T; V', N)$ に戻せば、外部に仕事をさせることができる。これは 1 つの熱浴を使って外部に仕事をするサイクルになっており Kelvin の原理に反する。

エントロピーの変化をしてみる

$$S(T; V, N) = S^* + NR \ln \frac{VT^c}{V^*T^{*c}} \quad (6.6.15)$$

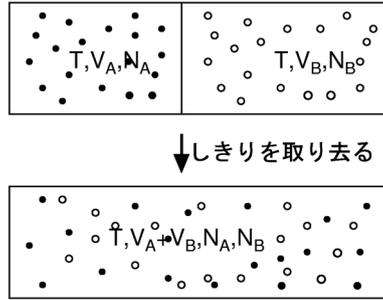


図 4: 2 種の気体の混合

$$S(T; V', N) - S(T; V, N) = NR \ln \frac{V' T^c}{V^* T^{*c}} - NR \ln \frac{V T^c}{V^* T^{*c}} = NR \ln \frac{V'}{V} > 0 \quad (V' > V) \quad (6.6.16)$$

エントロピーが増加するので不可逆だと分かる。Kelvin の原理からだと case by case で論理を工夫してやらなくてはならないが、エントロピーを使えば具体的な量の大小で不可逆性を判定できる。(不可逆性の定量的尺度)

例 2 理想気体の混合

理想気体 A と B の間のしきりをとると、それぞれの気体が箱いっぱい自由断熱膨張する

$$\text{気体 A : } (T; V_A, N) \xrightarrow{\text{自由}^a} (T; V_A + V_B, N_A) \quad (6.6.17)$$

$$\text{気体 B : } (T; V_B, N) \xrightarrow{\text{自由}^a} (T; V_A + V_B, N_B) \quad (6.6.18)$$

エントロピーの変化をしてみる

混合前 :

$$S(T; V_A, N_A) + S(T; V_B, N_B) = S_A^* + N_A R \ln \frac{V_A T^c}{V^* T^{*c}} + S_B^* + N_B R \ln \frac{V_B T^c}{V^* T^{*c}} \quad (6.6.19)$$

混合後 :

$$S(T; V_A + V_B, N_A, N_B) = S_A^* + N_A R \ln \frac{(V_A + V_B) T^c}{V^* T^{*c}} + S_B^* + N_B R \ln \frac{(V_A + V_B) T^c}{V^* T^{*c}} \quad (6.6.20)$$

エントロピー変化

$$\Delta S = N_A R \ln \frac{(V_A + V_B)}{V_A} + N_B R \ln \frac{(V_A + V_B)}{V_B} > 0 \quad (6.6.21)$$

増加している。特に始めから力学的平衡が成り立っている場合 ($p_A = p_B = p$)

$$\begin{aligned} \Delta S &= N_A R \ln \frac{(N_A + N_B)}{N_A} + N_B R \ln \frac{(N_A + N_B)}{N_B} \\ &= -NR(c_A \ln c_A + c_B \ln c_B) \end{aligned} \quad (6.6.22)$$

$$c_A = \frac{N_A}{N_A + N_B}, \quad c_B = \frac{N_B}{N_A + N_B} : \text{モル分率, } N = N_A + N_B, \quad c_A + c_B = 1$$

混ぜただけで起きたエントロピーの変化なので、これを「混合エントロピー」と呼ぶ。

例 3 気体の断熱膨張 $(T; V, N_g) \xrightarrow{a} (T'; V', N_g)$ を用いて固体サンプルを冷やす

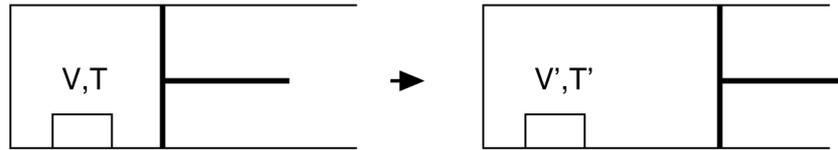


図 5: サンプルの冷却

$$\text{サンプルのエントロピー} : S_s(T; N_s) = S_s^* + C_0 \ln \frac{T}{T^*} \quad \text{熱容量は一定とする} \quad (6.6.23)$$

$$\text{気体のエントロピー} : S_g(T; V, N_g) = S_g^* + N_g R \ln \frac{VT^c}{V^* T^{*c}} \quad (6.6.24)$$

$$\text{全系のエントロピー} : S = S_s^* + C_0 \ln \frac{T}{T^*} + S_g^* + N_g R \ln \frac{VT^c}{V^* T^{*c}} \quad (6.6.25)$$

$$\begin{aligned} \text{エントロピー変化} : \Delta S &= C_0 \ln \frac{T'}{T} + N_g R \ln \frac{V' T'^c}{V T^c} = N_g R \ln \frac{V' T'^{c+c'}}{V T^{c+c'}} \quad (6.6.26) \\ c' &= C_0 / N_g R \end{aligned}$$

$$\Rightarrow V' > \frac{V T^{c+c'}}{T'^{c+c'}} \quad \text{であれば } T' < T \text{ でも実現可能。}$$

サンプルのエントロピーは $\Delta S_s = C_0 \ln \frac{T'}{T} < 0$ で減少しているが、気体のエントロピーがそれを上回って増加しているので実現可能。(量として不可逆性の程度を表しているからこのような評価が可能)

6.7 エントロピーに関する変分原理 - 孤立系の自発的な変化の方向

系に課した拘束条件をはずしたときに系が自発的にどのような方向に変化するかを考える。

$$(U, V, N)_I \xrightarrow{a} (U, V, N)_{II} \quad (6.7.1)$$

1. 拘束条件下の熱平衡状態と真の熱平衡状態

- I : 拘束のもとでの熱平衡状態 $(U_1, N_1, V_1), (U_2, N_2, V_2)$: 複合状態
- II : 拘束をはずした真の熱平衡状態 (安定な状態)

孤立系ではエントロピーが増加する過程しか起きないのでエントロピー最大の条件が熱平衡状態でありそれに向かって変化が起きる。

$$S[U, V, N]_{II} > S[U, V, N]_I \quad (6.7.2)$$

例 1 温度が異なる 2 つの系 1 と 2 の接触。

最終的に実現する状態での左右の内部エネルギーを \tilde{U}_1, \tilde{U}_2 とおく。 $U = \tilde{U}_1 + \tilde{U}_2$

$$\begin{aligned} S[U, (V_1, N_1), (V_2, N_2)] &= S[(\tilde{U}_1, V_1, N_1), (U - \tilde{U}_1, V_2, N_2)] \\ &\geq S[(U_1, V_1, N_1), (U - U_1, V_2, N_2)] \quad (\text{任意の } U_1 \text{ について}) \\ &= S[U_1, V_1, N_1] + S[U - U_1, V_2, N_2] \end{aligned} \quad (6.7.3)$$

$$S[U, (V_1, N_1), (V_2, N_2)] = \max_{U_1} (S[U_1, V_1, N_1] + S[U - U_1, V_2, N_2]) \quad (6.7.4)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial S[U_1, V_1, N_1]}{\partial U_1} \Big|_{V_1, N_1} + \frac{\partial S[U - U_1, V_2, N_2]}{\partial U_1} \Big|_{V_2, N_2} &= 0 \\ \frac{1}{T_1} = \frac{\partial S[U_1, V_1, N_1]}{\partial U_1} \Big|_{V_1, N_1} &= \frac{\partial S[U_2, V_2, N_2]}{\partial U_2} \Big|_{V_2, N_2} = \frac{1}{T_2}, \quad U_2 = U - U_1 \end{aligned} \quad (6.7.5)$$

エントロピー最大 \Leftrightarrow 熱平衡条件

例2 同様に力学的接触もある場合（可動なしきりで仕切られている場合）
体積について同様に扱うと

$$\frac{\partial S(U_1, V_1, N_1)}{\partial V_1} \Big|_{U_1, N_1} = \frac{\partial S(U_2, V_2, N_2)}{\partial V_2} \Big|_{U_2, N_2} \quad i.e. \quad \frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2} \quad (6.7.6)$$

圧力の等しい状態が実現。

2. 孤立系の熱平衡状態の安定性とエントロピーの凸性

内部エネルギー、体積、物質質量 $(\lambda U_1, \lambda V_1, \lambda N_1)$ の系と $((1 - \lambda)U_2, (1 - \lambda)V_2, (1 - \lambda)N_2)$ の系とを合体させて (U, V, N) の系を作ること考える。 $(U = \lambda U_1 + (1 - \lambda)U_2, V = \lambda V_1 + (1 - \lambda)V_2, N = \lambda N_1 + (1 - \lambda)N_2)$

全系のエントロピー：

$$\begin{aligned} &S[\lambda U_1 + (1 - \lambda)U_2, \lambda V_1 + (1 - \lambda)V_2, \lambda N_1 + (1 - \lambda)N_2] \\ &\geq S[\lambda U_1, \lambda V_1, \lambda N_1] + S[(1 - \lambda)U_2, (1 - \lambda)V_2, (1 - \lambda)N_2] \\ &= \lambda S[U_1, V_1, N_1] + (1 - \lambda)S[U_2, V_2, N_2] \end{aligned} \quad (6.7.7)$$

これはエントロピー S が一般に U, V, N の上に凸な関数であることを表している。

$S[U, V, N]$ が U について2回微分可能な場合

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 S[U, V, N]}{\partial U^2} &= \frac{\partial}{\partial U} \frac{1}{T} < 0 \quad \text{すなわち} \quad -\frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial U} < 0 \\ \frac{\partial U}{\partial T} &> 0 \quad \text{内部エネルギーが温度の増加関数} \end{aligned} \quad (6.7.8)$$

内部エネルギーが温度の増加関数 \Leftrightarrow 孤立系の熱平衡状態の安定性

上の例2の $S[U_1, V_1, N_1] + S[U - U_1, V_2, N_2]$ も U_1 について上に凸。

↓

(6.7.5) を満たす極値は必ず最大値であることが保証されている。

内部エネルギー $U = \text{const.}$ でエントロピー S 最大

⇕

エントロピー $S = \text{const.}$ で内部エネルギー U 最小

(証明略) 内部エネルギー最小の条件を使う方が便利

7 Helmholtz の自由エネルギー

7.1 Helmholtz の自由エネルギーの微分

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial F[T; V, N]}{\partial T} \right|_{V, N} &= \left. \frac{\partial U(T; V, N)}{\partial T} \right|_{V, N} - T \left. \frac{\partial S(T; V, N)}{\partial T} \right|_{V, N} - S(T; V, N) \\ &= C_V - C_V - S(T; V, N) = -S(T; V, N) \end{aligned} \quad (7.1.1)$$

$$\begin{aligned} U(T; V, N) &= F[T; V, N] - TS(T; V, N) = F[T; V, N] - T \left. \frac{\partial F[T; V, N]}{\partial T} \right|_{V, N} \\ &= -T^2 \left. \frac{\partial}{\partial T} \frac{F[T; V, N]}{T} \right|_{V, N} \quad (\text{右辺を計算してみると分かる}) \quad (7.1.2) \\ &\text{Gibbs-Helmholtz の関係 (の一つ)} \end{aligned}$$

$$\left. \frac{\partial F[T; V, N]}{\partial V} \right|_{T, N} = -p(T; V, N) \quad (\text{前にやった}) \quad (7.1.3)$$

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial F[T; V, N]}{\partial N} \right|_{T, V} &= \left. \frac{\partial U(T; V, N)}{\partial N} \right|_{T, V} - T \left. \frac{\partial S(T; V, N)}{\partial N} \right|_{T, V} \\ &= \left. \frac{\partial U(T; V, N)}{\partial N} \right|_{S, V} + \left. \frac{\partial S(T; V, N)}{\partial N} \right|_{T, V} \frac{\partial U[S; V, N]}{\partial S} \bigg|_{V, N} - T \left. \frac{\partial S(T; V, N)}{\partial N} \right|_{T, V} \\ &= \left. \frac{\partial U(T; V, N)}{\partial N} \right|_{S, V} + \left. \frac{\partial S(T; V, N)}{\partial N} \right|_{T, V} T - T \left. \frac{\partial S(T; V, N)}{\partial N} \right|_{T, V} \\ &= \left. \frac{\partial U(T; V, N)}{\partial N} \right|_{S, V} = \mu \end{aligned} \quad (7.1.4)$$

$F[T; V, N]$ が分かればすべて分かる。: T, V, N を自然な変数とする完全な熱力学的関数 Euler の関係式

$$\begin{aligned} \lambda F[T; V, N] &= F[T; \lambda V, \lambda N] \\ \lambda \text{で微分 } F[T; V, N] &= \frac{\partial F[T; \lambda V, \lambda N]}{\partial \lambda} = V \frac{\partial F[T; \lambda V, \lambda N]}{\partial \lambda V} + N \frac{\partial F[T; \lambda V, \lambda N]}{\partial \lambda N} \\ F[T; V, N] &= V \frac{\partial F[T; V, N]}{\partial V} + N \frac{\partial F[T; V, N]}{\partial N} \quad (\lambda = 1 \text{ とおく}) \\ &= -Vp(T; V, N) + N\mu(T; V, N) \end{aligned} \quad (7.1.5)$$

$$F[T; V, N] = -Vp(T; V, N) + N\mu(T; V, N) \quad \text{Euler の関係式} \quad (7.1.6)$$

例 理想気体

$$F[T; V, N] = -NRT \ln \frac{V}{v(T)N} = cNRT - NRT \ln \frac{VT^c}{V^*T^{*c}} - TS^*$$

(6.1.10) で定めた $v(T)$ を使った。この表式を簡単にするため以下では $S^* = cNR$ とおく

$$F[T; V, N] = -NRT \ln \frac{VT^c}{V^*T^{*c}}$$

$$S(T; V, N) = - \left. \frac{\partial F[T; V, N]}{\partial T} \right|_{V, N} = NR \ln \frac{VT^c}{V^*T^{*c}} + c \frac{NRT}{T} = cNR + NR \ln \frac{VT^c}{V^*T^{*c}} \quad (7.1.7)$$

$$C_V = T \left. \frac{\partial S(T; V, N)}{\partial T} \right|_{V, N} = \frac{cTNR}{T} = cNR \quad (7.1.8)$$

$$p(T; V, N) = - \left. \frac{\partial F[T; V, N]}{\partial V} \right|_{T, N} = \frac{NRT}{V} \quad (7.1.9)$$

$$\mu(T; V, N) = \left. \frac{\partial F[T; V, N]}{\partial N} \right|_{T, V} = \left. \frac{\partial}{\partial N} \left(-NRT \ln \frac{VT^c}{v^*NT^{*c}} \right) \right|_{T, V} \quad V^* = Nv^* \text{とおいた (示量性)}$$

$$= -RT \ln \frac{VT^c}{v^*NT^{*c}} + \frac{NRT}{N} = RT \left(1 - \ln \frac{VT^c}{v^*NT^{*c}} \right) \quad (7.1.10)$$

7.2 全微分による表現

$F[T; V, N]$ の微小変化を考えると

$$dF[T; V, N] = \left. \frac{\partial F[T; V, N]}{\partial V} \right|_{T, N} dV + \left. \frac{\partial F[T; V, N]}{\partial T} \right|_{V, N} dT + \left. \frac{\partial F[T; V, N]}{\partial N} \right|_{T, V} dN$$

$$= -p(T; V, N)dV + S(T; V, N)dT + \mu(T; V, N)dN \quad (7.2.1)$$

「全微分形式」; これがわかっていると自由エネルギーの微分の公式はすぐ出せる。

[簡略化した導出]

[数学の公式]

$$d(f(x)g(x)) = f(x)dg(x) + g(x)df(x) \quad (7.2.2)$$

$$d(\alpha f(x) + \beta g(x)) = \alpha df(x) + \beta dg(x) \quad (7.2.3)$$

準静的過程における熱の出入り $dQ_{max} = TdS$ と仕事 $dW_{min} = -pdV$ 、物質の出入りに伴うエネルギー変化 μdN

↓

$$dU = TdS - pdV + \mu dN \quad (\text{第1法則}) \quad (7.2.4)$$

$$dF = d(U - TS) = dU - TdS - SdT$$

$$= TdS - pdV + \mu dN - TdS - SdT = -pdV - SdT + \mu dN \quad (7.2.5)$$

7.3 Gibbs-Duhem の関係

$$dF = -pdV - SdT + \mu dN$$

$$= d(-Vp + N\mu) = -Vdp - pdV + Nd\mu + \mu dN$$

$$0 = SdT - Vdp + Nd\mu \quad (7.3.1)$$

応用例

$$T = \text{一定のとき} : V dp = N d\mu \Rightarrow \left. \frac{\partial p}{\partial \mu} \right|_T = \frac{N}{V} \quad (7.3.2)$$

$$p = \text{一定のとき} : S dT = -N d\mu \Rightarrow \left. \frac{\partial \mu}{\partial T} \right|_p = -\frac{S}{N} \quad (7.3.3)$$

7.4 Maxwell の関係

$$p = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T,N}, \quad S = - \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{V,N} \quad (7.4.1)$$

$$\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{T,N} = - \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} = - \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_{V,N} \quad (7.4.2)$$

完全な熱力学的関数を2つの変数で微分しその順序を入れ替えることによって得られる関係を一般に Maxwell の関係という。一見関係なさそうな量の間に関係がつくので、測定しにくい量を他の測定しやすい量を通じて測定するのに便利である。

上式の応用として、定積熱容量の体積依存性

$$\frac{\partial}{\partial V} \frac{\partial S(T; V, N)}{\partial T} = \left. \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right|_{V,N} \Rightarrow \left. \frac{\partial C_V}{\partial V} \right|_{T,N} = T \left. \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right|_{V,N} \quad (7.4.3)$$

7.5 エネルギー方程式

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T,N} &= \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{T,N} - T \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{T,N} \\ \Rightarrow \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{T,N} &= -p + T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_{V,N} \quad (7.4.1)(7.4.2) \text{ を使った} \end{aligned} \quad (7.5.1)$$

状態方程式が分かると内部エネルギーの体積依存性が分かる

例1：理想気体

$$\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{T,N} = -p + T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_{V,N} = -\frac{NRT}{V} + T \frac{NR}{V} = 0 \quad (7.5.2)$$

理想気体の内部エネルギーは体積に依存しない。⁷

例2：光子気体（空洞輻射、黒体輻射）

⁷このことは講義のはじめには状態方程式と独立に仮定したが、実際は状態方程式とエネルギー方程式から導かれる。

光子は自由に生成消滅できるので、光子数は独立なパラメータではない。\$U\$ の示量性から \$U = u(T)V\$ とおく。演習で気体分子運動論と同じ考えにより \$p = \frac{u}{3}\$ を示した（この関係は古典電磁気学を用いても導ける）。

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T &= u(T) = -p + T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_{V,N} = \frac{1}{3} \left(-u + T \left. \frac{\partial u}{\partial T} \right|_V \right) \\ \frac{4}{3}u(T) &= \frac{1}{3}T \left. \frac{\partial u}{\partial T} \right|_V \Rightarrow 4 \ln T = \ln u + \text{const.} \\ u(T) &\propto T^4 \quad (\text{Stephan-Boltzmann の法則}) \end{aligned} \tag{7.5.3}$$

比例係数を古典電磁気学で計算すると発散 \$\Rightarrow\$ 量子力学の幕開け

7.6 Helmholtz の自由エネルギーに関する変分原理 - 等温系の自発的な変化の方向

等温等積過程

$$(T; V, N)_I \xrightarrow{i} (T; V, N)_{II} \tag{7.6.1}$$

1. 拘束条件下の熱平衡状態と真の熱平衡状態

- \$I\$: 拘束のもとでの熱平衡状態 \$(T; (N_1, V_1), (N_2, V_2))\$
- \$II\$: 拘束をはずした真の熱平衡状態

$$W_{\min}((T; V, N)_I \xrightarrow{i} (T; V, N)_{II}) = F[T; V, N]_{II} - F[T; V, N]_I \tag{7.6.2}$$

実際にこの過程でする仕事は0(体積変化がない)。

$$\text{最小仕事} : W_{\min}((T; V, N)_I \xrightarrow{i} (T; V, N)_{II}) < 0 = \text{実際の仕事} \tag{7.6.3}$$

$$F[T; V, N]_{II} < F[T; V, N]_I \tag{7.6.4}$$

等温等積では自由エネルギーが減る向きに変化が起きる。

例1 固定していた壁を可動にする

実際に実現する左右の体積を \$\tilde{V}_1, \tilde{V}_2\$ とおく。\$V = \tilde{V}_1 + \tilde{V}_2\$

$$\begin{aligned} F[T; V, N_1, N_2] &= F[T; \tilde{V}_1, N_1] + F[T; V - \tilde{V}_1, N_2] \\ &\leq F[T; V_1, N_1] + F[T; V - V_1, N_2] \quad (\text{任意の } V_1 \text{ について}) \end{aligned} \tag{7.6.5}$$

$$F[T; V, N_1, N_2] = \min_{V_1} (F[T; V_1, N_1] + F[T; V - V_1, N_2]) \tag{7.6.6}$$

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial F[T; V_1, N_1]}{\partial V_1} \right|_{T, N_1} + \left. \frac{\partial F[T; V - V_1, N_2]}{\partial V_1} \right|_{T, N_2} &= 0 \\ \left. \frac{\partial F[T; V_1, N_1]}{\partial V_1} \right|_{T, N_1} - \left. \frac{\partial F[T; V - V_1, N_2]}{\partial V_2} \right|_{T, N_2} &= 0, \quad V_2 = V - V_1 \\ p_1 = - \left. \frac{\partial F[T; V_1, N_1]}{\partial V_1} \right|_{T, N_1} &= - \left. \frac{\partial F[T; V - V_1, N_2]}{\partial V_2} \right|_{T, N_2} = p_2, \quad \text{圧力が等しい} \end{aligned}$$

例2 壁に穴を空ける

実際に実現する左右のモル数を \tilde{N}_1 、 \tilde{N}_2 とおく。 $N = \tilde{N}_1 + \tilde{N}_2$

$$F[T; V, N] = F[T; V_1, \tilde{N}_1] + F[T; V_2, \tilde{N}_2] \\ \leq F[T; V_1, N_1] + F[T; V_2, N - N_1] \quad (\text{任意の } N_1 \text{ について}) \quad (7.6.7)$$

$$F[T; V, N] = \min_{V_1} (F[T; V_1, N_1] + F[T; V_2, N - N_1]) \quad (7.6.8)$$

$$\left. \frac{\partial F[T; V_1, N_1]}{\partial N_1} \right|_{T, V_1} + \left. \frac{\partial F[T; V_2, N - N_1]}{\partial N_1} \right|_{T, V_2} = 0 \\ \left. \frac{\partial F[T; V_1, N_1]}{\partial N_1} \right|_{T, V_1} - \left. \frac{\partial F[T; V_2, N - N_1]}{\partial N_1} \right|_{T, V_2} = 0, \quad N_2 = N - N_1 \\ \mu_1 = \left. \frac{\partial F[T; V_1, N_1]}{\partial N_1} \right|_{T, V_1} = \left. \frac{\partial F[T; V_2, N - N_1]}{\partial N_1} \right|_{T, V_2} = \mu_2, \quad (7.6.9)$$

化学ポテンシャルが等しい

どちらの場合も壁を取り除いてもそれ以上状態は変化しない。 = 同じ熱平衡状態

部分系同士の熱平衡の条件

$$p(T; V_1, N_1) = p(T; V_2, N_2), \quad \mu(T; V_1, N_1) = \mu(T; V_2, N_2) \quad (7.6.10)$$

2. 1つの等温・等積系の熱平衡状態の安定性と Helmholtz の自由エネルギーの凸性
Helmholtz の自由エネルギー :

$$F[T; \lambda V_1 + (1 - \lambda)V_2, \lambda N_1 + (1 - \lambda)N_2] \leq \lambda F[T; V_1, N_1] + (1 - \lambda)F[T; V_2, N_2] \quad (7.6.11)$$

(証明は演習問題) Helmholtz の自由エネルギー F は一般に V や N の下に凸な関数。

例1 の $F[T; V_1, N_1] + F[T; V - V_1, N_2]$: V_1 について上に凸。

例2 の $F[T; V_1, N_1] + F[T; V_2, N - N_1]$: N_1 について上に凸。

↓

(7.6.5)(7.6.7) を満たす極値は必ず最小値であることが保証されている。

$F[T; V, N]$ が V や N について2回微分可能な場合

$$\frac{\partial^2 F[T; V, N]}{\partial V^2} = -\frac{\partial p(T; V, N)}{\partial V} > 0 \quad (\text{体積が増えると圧力が減る}) \quad (7.6.12)$$

$$\frac{\partial^2 F[T; V, N]}{\partial N^2} = \frac{\partial \mu(T; V, N)}{\partial N} > 0 \\ (\text{物質が増えると化学ポテンシャルが上がる}) \quad (7.6.13)$$

これが等温・等積環境下にある系の熱力学的安定性の条件である。逆であればどうなるかを想像して見よ。

一般に熱力学的な系は外的に加えられた変化を和らげる方向に変化する。
(Le Chaterier の原理)

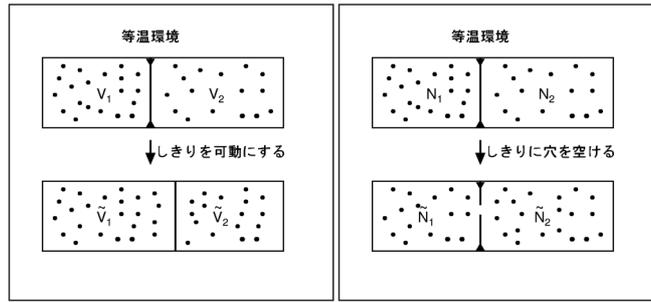


図 6: 拘束をはずしたときの自発変化 (等温等積過程)。壁を可動にした場合 (左) 壁に穴を空けた場合 (右)

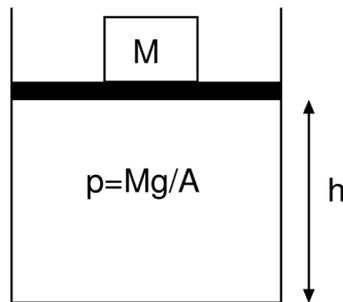


図 7: おもりによって一定の圧力を保たれた系

8 定圧環境の熱力学

8.1 Gibbs の自由エネルギーとエンタルピー

圧力を作るおもりの位置エネルギーを内部エネルギーに含める

$$p = \frac{Mg}{A}, \quad V = Ah$$

$$\hat{U} = U(T; V, N) + Mgh = U(T; V, N) + pV \quad (8.1.1)$$

$$\hat{F} = F[T; V, N] + Mgh = F[T; V, N] + pV \quad (8.1.2)$$

変分原理: \hat{F} を最小化するように V が定まる

$$G[T, p; N] = \min_V (F[T; V, N] + pV) : \text{Legendre 変換} \quad (8.1.3)$$

$G[T, p; N]$: Gibbs の自由エネルギー

極小の条件

$$\left. \frac{\partial F[T; V, N]}{\partial V} \right|_{T, N} = -p \quad (8.1.4)$$

を満たす $V = V(T, p; N)$ を用いて

$$G[T, p; N] = F[T; V(T, p; N), N] + pV(T, p; N) \quad (8.1.5)$$

と書ける。同様に

$$H(T, p; N) = U(T; V(T, p; N), N) + pV(T, p; N) : \text{エンタルピー} \quad (8.1.6)$$

$$\begin{aligned}
\left. \frac{\partial G[T, p; N]}{\partial T} \right|_{p, N} &= \left. \frac{\partial F[T; V(T, p; N), N]}{\partial T} \right|_{p, N} + p \left. \frac{\partial V(T, p; N)}{\partial T} \right|_{p, N} \\
&= \left. \frac{\partial F[T; V, N]}{\partial T} \right|_{p, N; V=V(T, p; N)} + \left. \frac{\partial F[T; V, N]}{\partial V} \right|_{T, N; V=V(T, p; N)} \left. \frac{\partial V(T, p; N)}{\partial T} \right|_{p, N} + p \left. \frac{\partial V(T, p; N)}{\partial T} \right|_{p, N} \\
&= \left. \frac{\partial F[T; V, N]}{\partial T} \right|_{p, N; V=V(T, p; N)} - p \left. \frac{\partial V(T, p; N)}{\partial T} \right|_{p, N} + p \left. \frac{\partial V(T, p; N)}{\partial T} \right|_{p, N} \\
&= \left. \frac{\partial F[T; V, N]}{\partial T} \right|_{p, N; V=V(T, p; N)} = -S(T; V(T, p; N), N) \equiv -S(T, p; N) \tag{8.1.7}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\left. \frac{\partial G[T, p; N]}{\partial p} \right|_{T, N} &= \left. \frac{\partial F[T; V(T, p; N), N]}{\partial p} \right|_{T, N} + p \left. \frac{\partial V(T, p; N)}{\partial p} \right|_{T, N} + V(T, p; N) \\
&= \left. \frac{\partial F[T; V, N]}{\partial V} \right|_{T, N; V=V(T, p; N)} \left. \frac{\partial V(T, p; N)}{\partial p} \right|_{T, N} + p \left. \frac{\partial V(T, p; N)}{\partial p} \right|_{T, N} + V(T, p; N) \\
&= -p \left. \frac{\partial V(T, p; N)}{\partial p} \right|_{T, N} + p \left. \frac{\partial V(T, p; N)}{\partial p} \right|_{T, N} + V(T, p; N) \\
&= V(T, p; N) \tag{8.1.8}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\left. \frac{\partial G[T, p; N]}{\partial N} \right|_{T, p} &= \left. \frac{\partial F[T; V(T, p; N), N]}{\partial N} \right|_{T, p} + p \left. \frac{\partial V(T, p; N)}{\partial N} \right|_{T, p} \\
&= \left. \frac{\partial F[T; V, N]}{\partial N} \right|_{T, p; V=V(T, p; N)} + \left. \frac{\partial F[T; V, N]}{\partial V} \right|_{T, N; V=V(T, p; N)} \left. \frac{\partial V(T, p; N)}{\partial N} \right|_{T, p} + p \left. \frac{\partial V(T, p; N)}{\partial N} \right|_{T, p} \\
&= \left. \frac{\partial F[T; V, N]}{\partial N} \right|_{T, p; V=V(T, p; N)} - p \left. \frac{\partial V(T, p; N)}{\partial N} \right|_{T, p} + p \left. \frac{\partial V(T, p; N)}{\partial N} \right|_{T, p} \\
&= \left. \frac{\partial F[T; V, N]}{\partial N} \right|_{T, p; V=V(T, p; N)} = \mu(T; V(T, p; N), N) \equiv \mu(T, p; N) \tag{8.1.9}
\end{aligned}$$

μ は示強的な量 $\mu(T, p; N) = \mu(T, p; \lambda N)$

↓

μ は T, p だけで決まり N によらない。 $\mu(T, p; N) = \mu(T, p)$

全微分形式で書くと

$$dG[T, p; N] = V(T, p; N)dp - S(T, p; N)dT + \mu(T, p)dN \tag{8.1.10}$$

完全な熱力学的関数になっている。同様にエンタルピーについては

$$dH[p; S, N] = V(p; S, N)dp + T(p; S, N)dS + \mu(p; S, N)dN \tag{8.1.11}$$

と変数をとると完全な熱力学的関数になっていることが分かる。これも普段思い出すときは簡単化された導出で思い出せばよい。

$$\begin{aligned}
H(T, p; N) &= G[T, p; N] + TS(T, p; N) = G[T, p; N] - T \left. \frac{\partial G[T, p; N]}{\partial T} \right|_{p, N} \\
&= -T^2 \left. \frac{\partial}{\partial T} \frac{G[T, p; N]}{T} \right|_{p, N} \quad (8.1.12)
\end{aligned}$$

Gibbs-Helmholtz の関係

Euler の関係式

$$\begin{aligned}
\lambda G[T, p; N] &= G[T, p; \lambda N] \\
\lambda \text{で微分} : G[T, p; N] &= \frac{\partial G[T, p; \lambda N]}{\partial \lambda} = N \frac{\partial G[T, p; \lambda N]}{\partial \lambda N} \\
&\quad \lambda = 1 \text{ とおく} \\
G[T, p; N] &= N \frac{\partial G[T, p; N]}{\partial N} = N\mu(T, p) \quad (8.1.13)
\end{aligned}$$

$$G[T, p; N] = N\mu(T, p) \quad \text{Euler の関係式} \quad (8.1.14)$$

化学ポテンシャルは 1 モルあたりの Gibbs の自由エネルギー

$N \leftrightarrow Q$ (電荷)、 $\mu \leftrightarrow \phi$ (静電ポテンシャル) と対応づけると $G \leftrightarrow V$ (静電エネルギー)

例 理想気体の Gibbs の自由エネルギー

$$F[T; V, N] = -NRT \ln \frac{VT^c}{V^*T^{*c}} \quad (8.1.15)$$

$$\begin{aligned}
0 &= \frac{\partial}{\partial V} (F[T; V, N] + pV) = -\frac{NRT}{V} + p \\
\Rightarrow V(T, p; N) &= \frac{NRT}{p} \quad (\text{状態方程式}) \quad (8.1.16)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
G[T, p; N] &= F[T; V(T, p; N), N] + pV(T, p; N) \\
&= -NRT \ln \frac{NRT}{p} \frac{T^c}{V^*T^{*c}} + p \frac{NRT}{p} \\
&= NRT \left(1 - \ln \frac{p^*T^{c+1}}{pT^{*(c+1)}} \right), \quad p^* = \frac{NRT^*}{V^*} \quad (8.1.17)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
S(T, p; N) &= -\frac{\partial G[T, p; N]}{\partial T} = -NR + NR \ln \frac{p^*T^{c+1}}{pT^{*(c+1)}} + NRT(c+1) \frac{1}{T} \\
&= cNR + NR \ln \frac{p^*T^{c+1}}{pT^{*(c+1)}} \quad (8.1.18)
\end{aligned}$$

$$V(T, p; N) = \frac{\partial G[T, p; N]}{\partial p} = \frac{NRT}{p} \quad (8.1.19)$$

$$\mu(T, p) = \frac{\partial G[T, p; N]}{\partial N} = RT \left(1 - \ln \frac{p^*T^{c+1}}{pT^{*(c+1)}} \right) = \frac{G[T, p; N]}{N} \quad (8.1.20)$$

8.2 定圧熱容量

$$C_p = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_{p, N} = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_{p, N} = -T \left. \frac{\partial^2 G[T, p; N]}{\partial T^2} \right|_{p, N} \quad (8.2.1)$$

$$\begin{aligned}
C_p(T, p; N) &= T \left. \frac{\partial S(T, p; N)}{\partial T} \right|_{p, N} = T \left. \frac{\partial S(T; V(T, p; N), N)}{\partial T} \right|_{p, N} \\
&= T \left. \frac{\partial S(T; V, N)}{\partial T} \right|_{V, N; V=V(T, p; N)} + T \left. \frac{\partial S(T; V, N)}{\partial V} \right|_{T, N; V=V(T, p; N)} \left. \frac{\partial V(T, p; N)}{\partial T} \right|_{p, N} \\
&= C_V + T \left. \frac{\partial S(T; V, N)}{\partial V} \right|_{T, N; V=V(T, p; N)} \left. \frac{\partial V(T, p; N)}{\partial T} \right|_{p, N} \quad (8.2.2)
\end{aligned}$$

$$\left. \frac{\partial S(T; V, N)}{\partial V} \right|_{T, N} = - \frac{\partial^2 F[T; V, N]}{\partial V \partial T} = \left. \frac{\partial p(T; V, N)}{\partial T} \right|_{V, N} \quad (\text{Maxwell の関係}) \quad (8.2.3)$$

$$C_p(T, p; N) = C_V + T \left. \frac{\partial p(T; V, N)}{\partial T} \right|_{V, N; V=V(T, p; N)} \left. \frac{\partial V(T, p; N)}{\partial T} \right|_{p, N} \quad (8.2.4)$$

一般に (x, y, z) の間に 1 つの関係 $f(x, y, z) = 0 \Leftrightarrow x = x(y, z) \Leftrightarrow y = y(z, x) \Leftrightarrow z = z(x, y)$ が
あるとき

$$\left. \frac{\partial x(y, z)}{\partial y} \right|_z \left. \frac{\partial y(z, x)}{\partial z} \right|_x \left. \frac{\partial z(x, y)}{\partial x} \right|_y = -1 \quad (\text{よく使う公式}) \quad (8.2.5)$$

[(8.2.5) の証明]

$z = z(x, y)$ の形に書くと

$$dz = \left. \frac{\partial z(x, y)}{\partial x} \right|_y dx + \left. \frac{\partial z(x, y)}{\partial y} \right|_x dy$$

これから $\left. \frac{\partial x(y, z)}{\partial y} \right|_z$ を求めるには $dz = 0$ とおいて

$$\begin{aligned}
\left. \frac{\partial z(x, y)}{\partial x} \right|_y dx &= - \left. \frac{\partial z(x, y)}{\partial y} \right|_x dy \\
\left. \frac{\partial x(y, z)}{\partial y} \right|_z &= - \left. \frac{\partial z(x, y)}{\partial y} \right|_x / \left. \frac{\partial z(x, y)}{\partial x} \right|_y = -1 / \left. \frac{\partial y(z, x)}{\partial z} \right|_x \left. \frac{\partial z(x, y)}{\partial x} \right|_y
\end{aligned}$$

$$\text{分母を払うと} \left. \frac{\partial x(y, z)}{\partial y} \right|_z \left. \frac{\partial y(z, x)}{\partial z} \right|_x \left. \frac{\partial z(x, y)}{\partial x} \right|_y = -1$$

これを用いて

$$\begin{aligned}
\left. \frac{\partial p(T; V, N)}{\partial T} \right|_{V, N} \left. \frac{\partial T(p; V, N)}{\partial V} \right|_{p, N} \left. \frac{\partial V(p, T; N)}{\partial p} \right|_{T, N} &= -1 \\
\left. \frac{\partial p(T; V, N)}{\partial T} \right|_{V, N} &= - \left. \frac{\partial V(T, p; N)}{\partial T} \right|_{p, N} \left. \frac{\partial p(T; V, N)}{\partial V} \right|_{T, N} \quad (8.2.6)
\end{aligned}$$

(8.2.4) に代入

$$\begin{aligned}
C_p(T, p; N) &= C_V - T \left(\left. \frac{\partial V(T, p; N)}{\partial T} \right|_{p, N} \right)^2 \left. \frac{\partial p(T; V, N)}{\partial V} \right|_{T, N; V=V(T, p; N)} \\
&= C_V + \frac{TV\beta^2}{\kappa} > C_V, \quad (8.2.7)
\end{aligned}$$

$$\beta = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V(T, p; N)}{\partial T} \right|_{p, N} : \text{体積熱膨張率} \quad \kappa = - \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V(T, p; N)}{\partial p} \right|_{T, N} : \text{等温圧縮率}$$

理想気体の場合

$$\left. \frac{\partial V(T, p; N)}{\partial T} \right|_{p, N} = \left. \frac{\partial}{\partial T} \frac{NRT}{p} \right|_{p, N} = \frac{NR}{p} \quad (8.2.8)$$

$$\left. \frac{\partial p(T; V, N)}{\partial V} \right|_{T, N} = \left. \frac{\partial}{\partial V} \frac{NRT}{V} \right|_{T, N} = -\frac{NRT}{V^2} = -\frac{NRTp^2}{N^2R^2T^2} = -\frac{p^2}{NRT} \quad (8.2.9)$$

$$C_p(T, p; N) = C_V - T \left(\frac{NR}{p} \right)^2 \left(-\frac{p^2}{NRT} \right) = C_V + NR \quad \text{Meyer の関係} \quad (8.2.10)$$

8.3 Joule-Thomson 過程

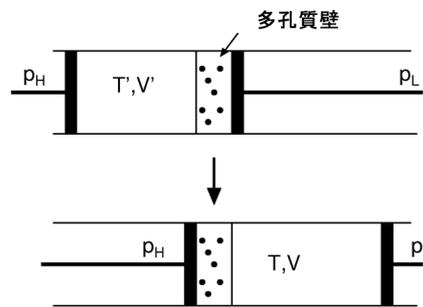


図 8: ジュール・トムソン過程

$$(T'; V', N) \xrightarrow{a} (T; V, N) \quad (8.3.1)$$

$$p(T'; V', N) \equiv p_H > p(T; V, N) \equiv p_L \quad (8.3.2)$$

温度はどう変わるか？

外界からなされる仕事： $p_H V' - p_L V$

内部エネルギーの変化： $U(T; V, N) - U(T'; V', N)$

断熱なので

$$\begin{aligned} p_H V' - p_L V &= U(T; V, N) - U(T'; V', N) \\ U(T; V, N) + p_L V &= U(T'; V', N) + p_H V' \\ H(T, p_L, N) &= H(T', p_H, N) \quad \text{等エントルピー過程} \end{aligned} \quad (8.3.3)$$

$\Delta T = T' - T$ 、 $\Delta p = p_H - p_L$ と書くと

$$\mu_{JT} = \lim_{\Delta p \rightarrow 0} \frac{\Delta T}{\Delta p} \quad \text{Joule - Thomson 係数} \quad (8.3.4)$$

$$H(T + \Delta T, p + \Delta p, N) - H(T, p; N) = 0 \quad (p = p_L)$$

$$G[T + \Delta T, p + \Delta p, N] - G[T, p; N] = -(T + \Delta T)S(T + \Delta T, p + \Delta p, N)$$

$$\frac{\partial G[T, p; N]}{\partial T} \Delta T + \frac{\partial G[T, p; N]}{\partial p} \Delta p = -T \frac{\partial S(T, p; N)}{\partial T} \Delta T + TS(T, p; N) \quad (8.3.5)$$

$$- T \frac{\partial S(T, p; N)}{\partial p} \Delta p - \Delta TS(T, p; N) \quad (8.3.6)$$

$$-S(T, p; N) \Delta T + V(T, p; N) \Delta p = -TC_p(T, p; N) \Delta T + T \frac{\partial V(T, p; N)}{\partial T} \Delta p - \Delta TS(T, p; N) \quad (8.3.7)$$

$$-\frac{\partial S(T, p; N)}{\partial p} = \frac{\partial V(T, p; N)}{\partial T} : \text{Maxwell の関係}$$

$$\left(V(T, p; N) - T \frac{\partial V(T, p; N)}{\partial T} \right) \Delta p = -TC_p(T, p; N) \Delta T \quad (8.3.8)$$

$$\begin{aligned} \mu_{JT} &= \lim_{\Delta p \rightarrow 0} \frac{\Delta T}{\Delta p} \\ &= \frac{1}{C_p} \left(T \frac{\partial V(T, p; N)}{\partial T} - V(T, p; N) \right) \end{aligned} \quad (8.3.9)$$

例 1 理想気体

$$\begin{aligned} \mu_{JT} &= \frac{1}{C_p} \left(T \frac{\partial V(T, p; N)}{\partial T} - V(T, p; N) \right) \\ &= \frac{1}{C_p} \left(T \frac{\partial}{\partial T} \frac{NRT}{p} - \frac{NRT}{p} \right) \\ &= \frac{1}{C_p} \left(T \frac{NR}{p} - \frac{NRT}{p} \right) = 0 \end{aligned} \quad (8.3.10)$$

温度は変化しない (この極端な場合が理想気体の自由膨脹: $p_L = 0$)

例 2 van der Waals 気体

$$p = \frac{NRT}{V - bN} - \left(\frac{N}{V} \right)^2 a \quad (8.3.11)$$

$$b = \frac{4\pi}{3} (2r_0)^3 : \text{分子 1 個あたりの排除体積, } r_0 : \text{分子の半径}$$

$$a = \frac{4\pi}{3} R_0^3 V_0 : \text{分子間引力}$$

おおざっぱに引力の届く範囲を R_0 、引力ポテンシャルの強さを V_0 とする

引力による内部エネルギーへの補正はおおよそ

$$\begin{aligned} \Delta U &\sim -N \frac{\frac{4\pi}{3} R_0^3}{\frac{V}{N}} V_0 = -\frac{4\pi N^2}{3V} R_0^3 V_0 \quad \text{と評価できるので} \\ \Delta p &\sim -\frac{\partial \Delta U}{\partial V} \sim -\frac{N^2}{V^2} \frac{4\pi}{3} R_0^3 V_0 \end{aligned} \quad (8.3.12)$$

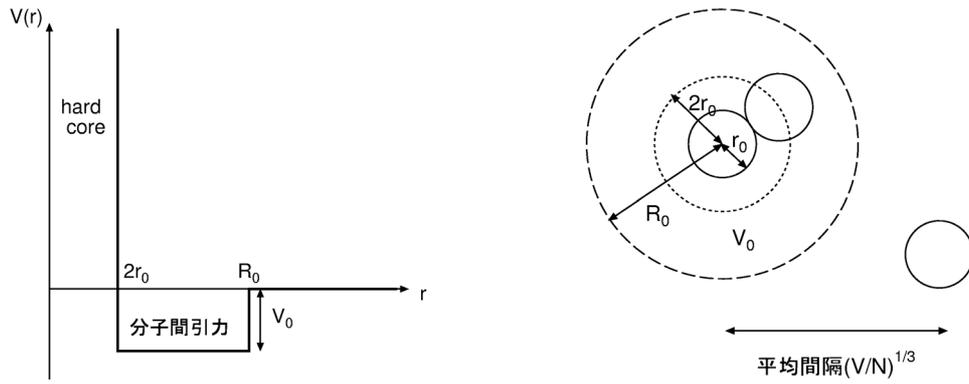


図 9: 左図 : 分子間ポテンシャルのモデル、右図 : 分子が互いにぶつかる領域 (点線) と引力を受ける範囲 (破線)

$$p = \frac{NRT}{V - Nb} - a \left(\frac{N}{V} \right)^2 \quad (8.3.13)$$

両辺を T で微分 $0 = \frac{NR}{V - Nb} + \left(-\frac{NRT}{(V - Nb)^2} + 2a \left(\frac{N^2}{V^3} \right) \right) \frac{\partial V(T, p; N)}{\partial T}$

$$\begin{aligned} T \frac{\partial V(T, p; N)}{\partial T} &= \frac{\frac{NRT}{V - Nb}}{\left(\frac{NRT}{(V - Nb)^2} - 2a \left(\frac{N^2}{V^3} \right) \right)} \\ &= \frac{(V - Nb)RTV^3}{V^3RT - 2aN(V - Nb)^2} \end{aligned} \quad (8.3.14)$$

$$\begin{aligned} T \frac{\partial V(T, p; N)}{\partial T} - V &= \frac{(V - Nb)RTV^3}{V^3RT - 2aN(V - Nb)^2} - V \\ &= \frac{(V - Nb)RTV^3 - V(V^3RT - 2aN(V - Nb)^2)}{V^3RT - 2aN(V - Nb)^2} \\ &= \frac{-NbRTV^3 + 2aN(V - Nb)^2}{V^3RT - 2aN(V - Nb)^2} \\ &\simeq \frac{-NbRTV^3 + 2aN^2V^3}{V^3RT} \simeq N \left(\frac{2a}{RT} - b \right) \end{aligned} \quad (8.3.15)$$

(a, b を小さいとし、 a^1, b^1 まで残した)

$$\mu_{JT} = \frac{1}{C_p} N \left(\frac{2a}{RT} - b \right) \quad (8.3.16)$$

$T < T_i = \frac{2a}{Rb}$ なら $\mu_{JT} > 0 \rightarrow$ 温度が下がる (T_i : 反転温度)

例 : N_2 : $T_i = 621$ K, H_2 : $T_i = 195$ K, 4He : $T_i = 23.6$ K

引力が効いていてエネルギーが下がっているのを無理矢理引き離す

\Rightarrow 運動エネルギーが減少

9 相転移と相の共存

9.1 Helmholtz の自由エネルギーを用いた取り扱い

巨視的に一様な物質の状態 = 1つの相をなす

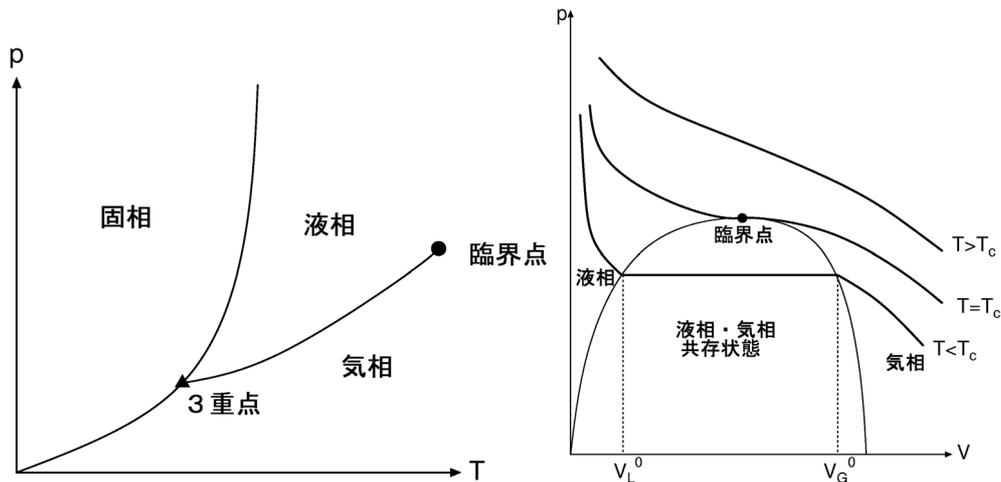


図 10: 気相-液相-固相の相図

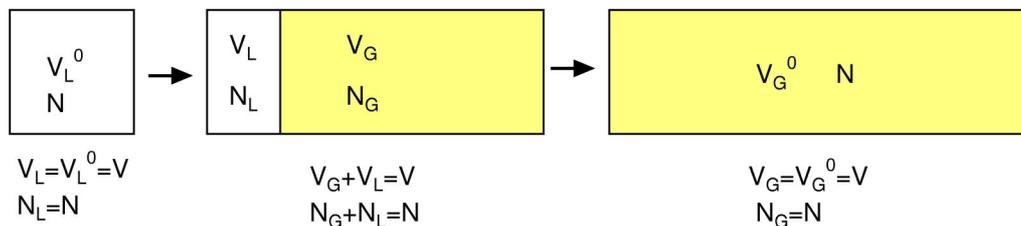


図 11: 気相-液相共存状態

気相-液相の相転移

気相・液相の共存状態の Helmholtz の自由エネルギー

$$F_G[T; V_G, N_G], V_G, N_G : \text{気相の自由エネルギー、体積、モル数} \quad (9.1.1)$$

$$F_L[T; V_L, N_L], V_L, N_L : \text{液相の自由エネルギー、体積、モル数} \quad (9.1.2)$$

$$V_G + V_L = V, \quad N_G + N_L = N$$

$$F[T; V, N] = F_G[T; V_G, N_G] + F_L[T; V_L, N_L] : \text{全系の自由エネルギー} \quad (9.1.3)$$

$$\frac{\partial F[T; V, N]}{\partial V_G} = \frac{\partial F_G[T; V_G, N_G]}{\partial V_G} - \frac{\partial F_L[T; V_L, N_L]}{\partial V_L} = 0$$

$$p(T; V_G, N_G) = p(T; V_L, N_L) \quad (9.1.4)$$

$$\frac{\partial F[T; V, N]}{\partial N_G} = \frac{\partial F_G[T; V_G, N_G]}{\partial N_G} - \frac{\partial F_L[T; V_L, N_L]}{\partial N_L} = 0$$

$$\mu(T; V_G, N_G) = \mu(T; V_L, N_L) \quad (9.1.5)$$

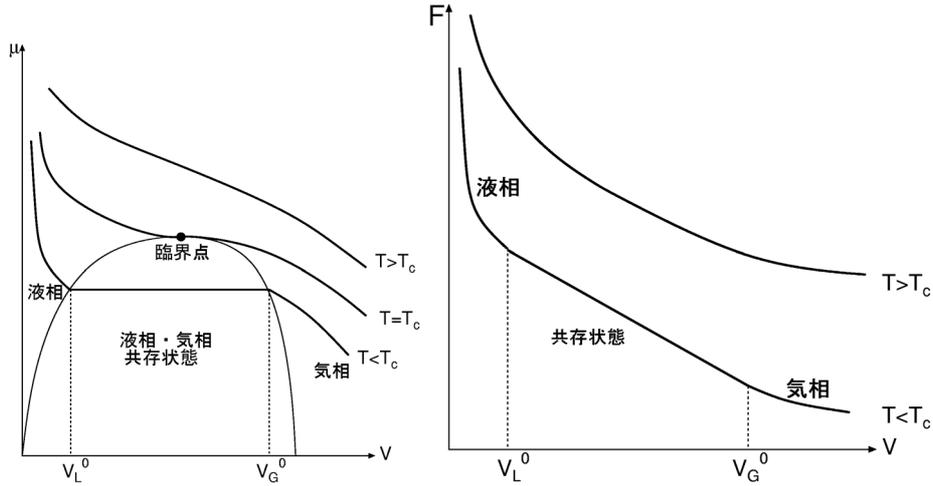


図 12: 共存状態での化学ポテンシャル (左) Helmholtz の自由エネルギー (右)

p_G, p_L, μ_G, μ_L は示強的な量 ($N = 1$ モルにとってもかまわない)

$$p_G(T, v_G) = p_L(T, v_L) \quad v_G = V_G/N_G, v_L = V_L/N_L \quad (\text{モル体積}) \quad (9.1.6)$$

$$\mu_G(T; v_G) = \mu_L(T; v_L) \quad (9.1.7)$$

方程式 2 つ \Rightarrow 未知数 2 つ (v_G, v_L) が T の関数として決まる ($v_G(T), v_L(T)$)

$$V_G + V_L = N_G v_G(T) + N_L v_L(T) = V, \quad N_G + N_L = N \quad (9.1.8)$$

N_G, V_G, N_L, V_L はこの式によって ($T; V, N$) の関数として定まる。

$$p_G(T, v_G(T)) = p_L(T, v_L(T)) \equiv p_{LG}(T) \quad (\text{飽和蒸気圧}) \quad (9.1.9)$$

$$\mu_G(T; v_G(T)) = \mu_L(T; v_L(T)) \equiv \mu_{LG}(T) \quad (9.1.10)$$

共存状態では圧力、化学ポテンシャルも温度だけの関数として決まる。

$$\left. \frac{\partial F[T; V, N]}{\partial V} \right|_{T, N} = -p_{LG}(T) : \text{傾きは一定} \quad (9.1.11)$$

$$\begin{aligned} F[T; V_G^0, N] - F[T; V_L^0, N] &= -p_{LG}(T)(V_G^0 - V_L^0) \quad V_G^0 = N v_G(T), V_L^0 = N v_L(T) \\ F[T; V_G^0, N] + p_{LG}(T)V_G^0 &= F[T; V_L^0, N] + p_{LG}(T)V_L^0 \end{aligned} \quad (9.1.12)$$

$$\left. \frac{\partial F[T; V, N]}{\partial N} \right|_{T, V} = \mu_{LG}(T) : \text{傾きは一定} \quad (9.1.13)$$

全系を液相から気相にするのに必要なエネルギー (圧力一定: エンタルピーの差)

$$\begin{aligned} U(T; V_G^0, N) + p_{LG}(T)V_G^0 - TS(T; V_G^0, N) &= U(T; V_L^0, N) + p_{LG}(T)V_L^0 - TS(T; V_L^0, N) \\ H(T; V_G^0, N) - H(T; V_L^0, N) &= U(T; V_G^0, N) - U(T; V_L^0, N) + p_{LG}(T)V_G^0 - p_{LG}(T)V_L^0 = \\ &= T(S(T; V_G^0, N) - TS(T; V_L^0, N)) \equiv N L_{LG}, \quad L_{LG} : \text{モルあたり潜熱 (気化熱)} \end{aligned} \quad (9.1.14)$$

9.2 Gibbs の自由エネルギーによる取り扱い

気相・液相の共存状態の Gibbs の自由エネルギー

$G_G[T, p, N_G], N_G$: 気相の Gibbs の自由エネルギー、モル数

$G_L[T; p, N_L], N_L$: 液相の Gibbs の自由エネルギー、モル数

$$N_G + N_L = N$$

$$G[T, p; N] = G_G[T, p; N_G] + G_L[T, p; N_L] : \text{全系の Gibbs の自由エネルギー} \quad (9.2.1)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial G[T, p; N]}{\partial N_G} &= \frac{\partial G_G[T, p; N_G]}{\partial N_G} - \frac{\partial G_L[T, p; N_L]}{\partial N_L} = 0 \\ \mu_G(T, p) &= \mu_L(T, p) \end{aligned} \quad (9.2.2)$$

方程式 1 つ \Rightarrow 未知数 1 つ (p) が T の関数として決まる ($p_{LG}(T)$: 飽和蒸気圧)

$$\mu_G(T, p_{LG}(T)) = \mu_L(T, p_{LG}(T)) = \mu_{LG}(T) \quad (9.2.3)$$

$$\left. \frac{\partial \mu_G(T, p)}{\partial p} \right|_{p=p_{LG}(T)} = v_G(T), \quad \left. \frac{\partial \mu_L(T, p)}{\partial p} \right|_{p=p_{LG}(T)} = v_L(T) \quad \text{モル体積} \quad (9.2.4)$$

$$\text{全体積} : N_G v_G(T) + N_L v_L(T) = V \quad (9.2.5)$$

共存状態では圧力、化学ポテンシャル、モル体積も温度だけの関数として決まる。

$$G_L[T, p; N] = G_G[T, p; N] = N \mu_{LG}(T) \quad (9.2.6)$$

相境界で Gibbs の自由エネルギーは連続

$$\text{ただし、} \frac{\partial G_G[T, p; N]}{\partial p} = N v_G(T) = V_G^0 \neq \frac{\partial G_L[T, p; N]}{\partial p} = N v_L(T) = V_L^0 \quad (9.2.7)$$

: 傾きが不連続

$$\begin{aligned} H(T, p_{LG}(T); N) - TS(T, p_{LG}(T); N) &= H(T, p_{LG}(T); N) - TS(T, p_{LG}(T); N) \\ H(T, p_{LG}(T); N) - H(T, p_{LG}(T); N) &= T(S(T, p_{LG}(T); N) - TS(T, p_{LG}(T); N)) \equiv N L_{LG}, \\ L_{LG} &: \text{モルあたり潜熱 (気化熱)} \end{aligned} \quad (9.2.8)$$

- 一次 相転移 : エントロピー (自由エネルギーの 一階 微分) が不連続。
- 二次 相転移 : エントロピー (自由エネルギーの 一階 微分) が連続。(比熱 (自由エネルギーの 二階 微分) が不連続)

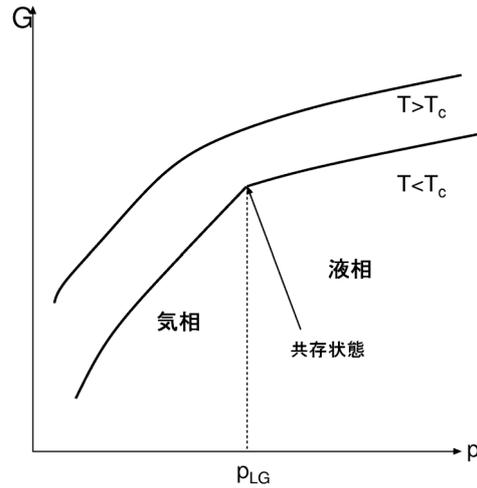


図 13: 共存状態での Gibbs の自由エネルギー

9.3 van der Waals 気体における液相・気相相転移

van der Waals の状態方程式

$$p = \frac{NRT}{V - bN} - \left(\frac{N}{V}\right)^2 a \quad (9.3.1)$$

- T が十分大きいときは理想気体の状態方程式に近い
- T が下がってくると構造が現れる

p の極値

$$\frac{\partial p}{\partial V} = -\frac{NRT}{(V - bN)^2} + 2\left(\frac{N^2}{V^3}\right)a = 0 \quad (9.3.2)$$

p の変曲点

$$\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} = 2\frac{NRT}{(V - bN)^2} - 6\left(\frac{N^2}{V^4}\right)a = 0 \quad (9.3.3)$$

両方が満たされる状態を (T_c, V_c, N) とすると

$$\frac{NRT_c}{(V_c - bN)^2} = 2\left(\frac{N^2}{V_c^3}\right)a, \quad \frac{NRT_c}{(V_c - bN)^3} = 3\left(\frac{N^2}{V_c^4}\right)a \quad (9.3.4)$$

$$\frac{1}{V_c - bN} = \frac{3}{2V_c} \Rightarrow V_c = 3Nb \quad (9.3.5)$$

$$T_c = 2\left(\frac{N^2(V_c - bN)^2}{V_c^3 NR}\right)a = \frac{8a}{27bR} \quad (9.3.6)$$

$$p_c = \frac{4a}{27b^2} - \frac{a}{9b^2} = \frac{a}{27b^2} \quad (9.3.7)$$

$\tilde{p} = p/p_c$, $\tilde{T} = T/T_c$, $\tilde{V} = V/V_c$ とおくと

$$\tilde{p} = \frac{8\tilde{T}}{3\tilde{V} - 1} - \frac{3}{\tilde{V}^2} \quad (9.3.8)$$

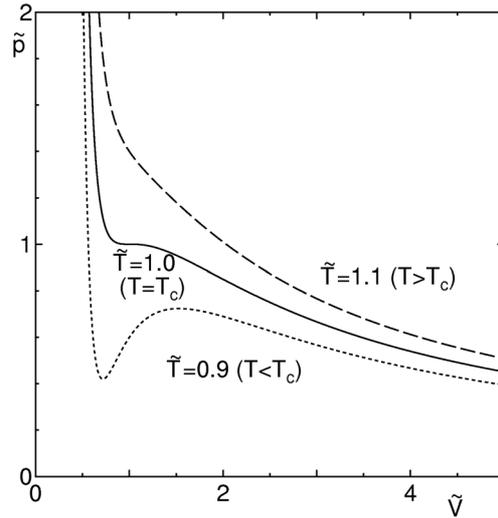


図 14: van der Waals 気体の $p - V$ 曲線

1. $T > T_c$ 圧力 p は体積 V の単調減少関数
2. $T = T_c$ 臨界点をとる
3. $T < T_c$

「圧力」 p が体積 V と共に増加する領域がある \Rightarrow 安定性の条件を満たしていない
物理的に意味のある圧力 p と区別するため

$$\hat{p} = \frac{NRT}{V - bN} - \left(\frac{N}{V}\right)^2 a \quad (9.3.9)$$

と書くことにする。
「自由エネルギー」

$$\hat{F}[T; V, N] = - \int_{V_0(T)}^V \hat{p}(T; V', N) dV' \quad (9.3.10)$$

- (a) $[Nb, V_L^0], [V_G^0, \infty]$ では物理的な自由エネルギーと一致

$$F[T; V, N] = \hat{F}[T; V, N] \quad (9.3.11)$$

- (b) $[V_L^0, V_G^0]$ 下に凸でない領域：非物理的な自由エネルギー

物理的には気相と液相を共存させた方が自由エネルギーが低い

$$\begin{aligned} p_{LG}(T)(V_G^0 - V_L^0) &= -(F[T; V_G^0, N] - F[T; V_L^0, N]) \\ &= -(\hat{F}[T; V_G^0, N] - \hat{F}[T; V_L^0, N]) \\ &= \int_{V_L^0}^{V_G^0} \hat{p}(T; V', N) dV' \end{aligned} \quad (9.3.12)$$

$$\int_{V_L^0}^{V_G^0} (\hat{p}(T; V', N) - p_{LG}(T)) dV' = 0 \quad (9.3.13)$$

を満たすように $p_{LG}(T)$ 、 V_L^0 、 V_G^0 、(共存状態でのモル体積 $v_L(T) = V_L^0/N$ 、 $v_G(T) = V_G^0/N$) が決まる。(Maxwell 構築)

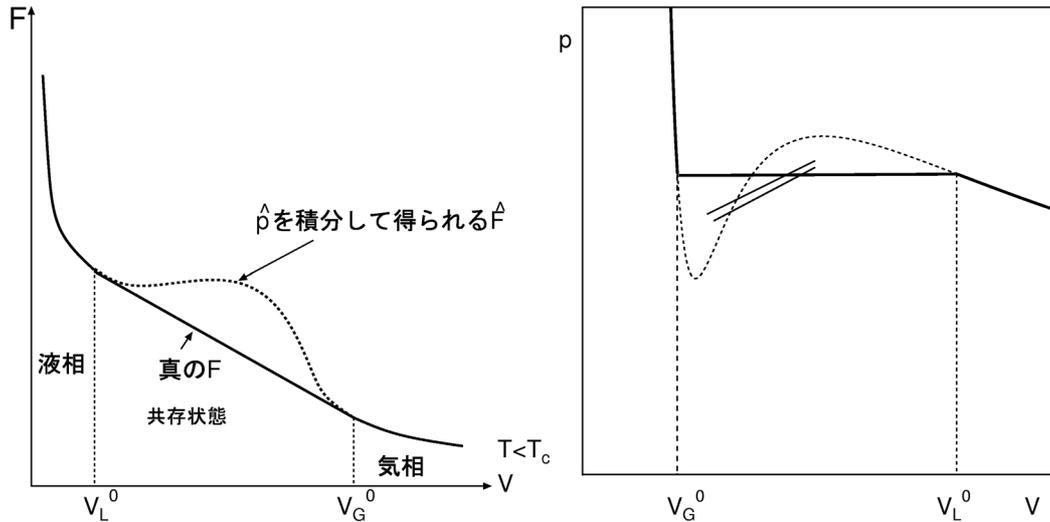


図 15: van der Waals 気体の Helmholtz の自由エネルギー（左）と Maxwell 構築（右）

注意：

- (a) $V_L^0 < V < V_G^0$ であっても $\left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_{T,N} < 0$ であれば、準安定状態として一時的に一樣なまま存在することができる。十分時間がたてば真の平衡状態（相分離した状態）に移る。
- (b) $\left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_{T,N} > 0$ であれば、少しの揺らぎに対して不安定なので一樣な状態はすぐに相分離してしまう。
- (c) この境目 $\left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_{T,N} = 0$ となる点をスピノーダル点とよぶ。
ただし、これらの現象は平衡熱力学の範疇では扱えないのでこれ以上深入りしない。

9.4 Clapeyron-Clausius の式

$T - p$ 平面の共存線上で

$$G_L[T, p_{LG}(T); N] = G_G[T, p_{LG}(T); N] \quad (9.4.1)$$

両辺を T で微分すると

$$\begin{aligned} & \left. \frac{\partial G_L[T, p; N]}{\partial T} \right|_{p, N; p=p_{LG}(T)} + \left. \frac{\partial G_L[T, p; N]}{\partial p} \right|_{T, N; p=p_{LG}(T)} \frac{dp_{LG}(T)}{dT} \\ &= \left. \frac{\partial G_G[T, p; N]}{\partial T} \right|_{p, N; p=p_{LG}(T)} + \left. \frac{\partial G_G[T, p; N]}{\partial p} \right|_{T, N; p=p_{LG}(T)} \frac{dp_{LG}(T)}{dT} \\ & -S_L(T, p_{LG}(T); N) + Nv_L(T) \frac{dp_{LG}(T)}{dT} = -S_G(T, p_{LG}(T); N) + Nv_G(T) \frac{dp_{LG}(T)}{dT} \end{aligned}$$

$$N \frac{dp_{LG}(T)}{dT} (v_G(T) - v_L(T)) = S_G(T, p_{LG}(T); N) - S_L(T, p_{LG}(T); N) \quad (9.4.2)$$

$$= \frac{Q_{max}((T, p_{LG}(T); N)_L \xrightarrow{iq} (T, p_{LG}(T); N)_G)}{T} \quad (9.4.3)$$

$$\equiv \frac{NL_{LG}}{T}, \quad L_{LG} : \text{モルあたりの潜熱} \quad (9.4.4)$$

$$NL_{LG} = H_G(T, p_{LG}(T); N) - H_L(T, p_{LG}(T); N) \quad (9.4.5)$$

: 定圧変化における「重りを含めた」内部エネルギーの変化
= 蒸発のエントルピー

$$\frac{dp_{LG}(T)}{dT} = \frac{L_{LG}}{T(v_G(T) - v_L(T))} \quad (9.4.6)$$

気相-液相境界は $p - V$ 面で右上がりになる。

固相 (S)-液相 (L) 境界でも (一般にすべての相境界で) 同様な関係が成り立つ。

$$\frac{dp_{SL}(T)}{dT} = \frac{L_{SL}}{T(v_L(T) - v_S(T))} \quad (9.4.7)$$

水では $v_L(T) < v_S(T)$ (非常に特殊) \Rightarrow 水の固相-液相境界は $p - V$ 面で右下がりになる。

10 様々な系の熱力学

10.1 磁性体

- 系を特徴づける示量変数：磁化 M
- 内部エネルギー： $U[S, M]$
- 磁化 P を与えたときの Helmholtz の自由エネルギー： $F[T, M]$
- 電場 H 中での Helmholtz の自由エネルギー： $\hat{F}[T, M] = F[T, M] - MH$
 $\hat{F}[T, M] = F[T, M] - MH$ を最小にするように M が定まる。

$$\frac{\partial \hat{F}[T, M]}{\partial M} = \frac{\partial F[T, M]}{\partial M} - H = 0 \quad (10.1.1)$$

$$H = \frac{\partial F[T, M]}{\partial M} \quad (10.1.2)$$

$$dF[T; M] = H dM - S dT \quad (10.1.3)$$

$$F^*[T, H] = \min_M (F[T, M] - MH) \quad (\text{Gibbs の自由エネルギーに相当}) \quad (10.1.4)$$

$$M = -\frac{\partial F^*[T, H]}{\partial H} \quad (10.1.5)$$

例 常磁性体

温度 T 、磁場 H 中の磁性体を特徴づけるエネルギー

- 磁場に比例するエネルギー (μH)

- 温度に比例するエネルギー ($k_B T$ or RT)

これ以外に特徴的なエネルギーがないとする

$$F^*[T, H] = Tf(H/T) \quad \text{とおける} \quad (f(x) \text{ は偶関数}) \quad (10.1.6)$$

$$M = -\frac{\partial F^*[T, H]}{\partial H} = -T \frac{\partial f(H/T)}{\partial H} = -f'(H/T) \quad f'(0) = 0 \quad (10.1.7)$$

$$\begin{aligned} \chi &= \lim_{H \rightarrow 0} \frac{\partial M(T, H)}{\partial H} = \lim_{H \rightarrow 0} -\frac{\partial f'(H/T)}{\partial H} \\ &= \lim_{H \rightarrow 0} -\frac{1}{T} f''(H/T) = -\frac{1}{T} f''(0) = \frac{C}{T} \quad \text{Curie の法則} \end{aligned} \quad (10.1.8)$$

$$\begin{aligned} S &= -\frac{\partial F^*[T, H]}{\partial T} = -\frac{\partial}{\partial T} Tf(H/T) \\ &= T \frac{H}{T^2} f'(H/T) - f(H/T) = g(H/T) \quad g(x) = \frac{1}{x} f'(x) - f(x) \end{aligned} \quad (10.1.9)$$

[断熱消磁]

1. 温度 T で磁場 H をかける
2. 準静断熱的に磁場を H' まで下げる
3. エントロピーは変わらない $\Leftrightarrow H/T$ は変わらない
4. 温度は $T' = T \frac{H'}{H}$ に下がる

10.2 誘電体

- 系を特徴づける示量変数：電気分極 P
- 内部エネルギー： $U[S, P]$
- 電気分極 P を与えたときの Helmholtz の自由エネルギー： $F[T, P]$
- 電場 E 中での Helmholtz の自由エネルギー： $\hat{F}[T, P] = F[T, P] - PE$
 $\hat{F}[T, P] = F[T, P] - PE$ を最小にするように P が定まる。

$$\frac{\partial \hat{F}[T, P]}{\partial P} = \frac{\partial F[T, P]}{\partial P} - E = 0 \quad (10.2.1)$$

$$E = \frac{\partial F[T, P]}{\partial P} \quad (10.2.2)$$

$$dF[T; P] = E dP - S dT \quad (10.2.3)$$

$$F^*[T, E] = \min_P (F[T, P] - PE) \quad (\text{Gibbs の自由エネルギーに相当}) \quad (10.2.4)$$

10.3 表面張力

- 系を特徴づける示量変数：面積 A
- 内部エネルギー： $U[S, A]$
- 面積 A を与えたときの Helmholtz の自由エネルギー： $F[T, A]$
- 表面張力 σ を受けているとき、「おもり」と合わせた Helmholtz の自由エネルギー：
 $\hat{F}[T, A] = F[T, A] - A\sigma$ を最小にするように A が定まる。

$$\frac{\partial \hat{F}[T, A]}{\partial A} = \frac{\partial F[T, A]}{\partial A} - \sigma = 0 \quad (10.3.1)$$

$$\sigma = \frac{\partial F[T, A]}{\partial A} \quad (10.3.2)$$

$$dF[T; A] = \sigma dA - SdT \quad (10.3.3)$$

$$G[T, \sigma] = \min_A (F[T, A] - A\sigma) \quad (\text{Gibbs の自由エネルギー}) \quad (10.3.4)$$

$$F[T, \lambda A] = \lambda F[T, A], \quad F \text{ と } A \text{ が示量性} \quad (10.3.5)$$

$$F[T, A] = AF[T, 1], \quad \lambda = 1/A \text{ ととる} \quad (10.3.6)$$

$$\sigma = \frac{\partial F[T, A]}{\partial A} = F[T, 1] \quad (10.3.7)$$

表面張力 = 単位面積あたりの表面自由エネルギー