

9. 熱力学ポテンシャル

9-1 自由エネルギー

純粋に力学的な系 ある過程の間に外部に行う仕事は系のエネルギー変化(増加を正にとる)のマイナスに等しい.

$$W = -\Delta U$$

熱力学的な系 受け取る熱を考慮する必要.

$$W = -\Delta U + Q$$

等温過程で取り出せる最大仕事 系Sが一様温度 T にある外界と熱的に接触. 等温に保たれている. このとき系が状態 A から B に変化したとき, 不等式

$$S(B) - S(A) \geq \int_A^B \frac{dQ}{T}$$

が成立. いま T が一定なのでこれを払うと

$$Q = \int_A^B dQ \leq T\{S(B) - S(A)\}.$$

これは外界から受け取れる熱量の上限を与える.

よって過程 A B において系のなす仕事は

$$W \leq U(A) - U(B) + T\{S(B) - S(A)\}$$

を満たし, 右辺は仕事の上限を与える. 等号は可逆な場合成立.

ヘルムホルツの自由エネルギー 定義

$$F \equiv U - TS.$$

こうすると過程 A B において取り出せる仕事は

$$W \leq -\{F(B) - F(A)\} = -\Delta F$$

と表現できる.

「閉じた系の等温可逆過程において取り出せる仕事は自由エネルギーの減少に等しい．過程が不可逆な場合，自由エネルギーの減少は取り出せる仕事の上限を与える」

仕事への転換という観点では， F は純粋に力学的な系の場合の全エネルギーに相当．ただし熱力学的な系では，不等式で表される．

力学的に孤立した系の安定性 系が一樣流体だとすれば等積過程しか行えない．熱的には外界と接触，温度 T に保たれているとする．このときどのような過程についても

$$W = 0.$$

したがってある状態 A から B へ変化が起こったすれば

$$0 \leq -\{F(B) - F(A)\}$$

すなわち

$$F(B) \leq F(A).$$

よって「系が温度 T に保たれており，また力学的に孤立している場合，系のヘルムホルツの自由エネルギーは過程の間に増加することはできない．もし最小値をとっていけば，系は安定平衡の状態にある．」

ヘルムホルツの自由エネルギーは定積熱力学ポテンシャルとも呼ばれる．

有用な微分式 V, P で表される系を考える．微小可逆変化による F の変化は

$$dF = dU - TdS - SdT$$

第一法則 $dU = -PdV + TdS$ を代入すると

$$dF = -PdV - SdT$$

したがって等温可逆過程 $dT = 0$ を考えることで

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P.$$

つまりヘルムホルツの自由エネルギーの温度を固定した体積偏微分は圧力に一致する．これは F の形を知っていれば状態方程式が導けることを示す．

F の具体形 1mol の理想気体では

$$F = C_V T - T(C_V \log T + R \log V + c_1) + c_2$$

ここで c_1, c_2 は定数である．

問 上式について $\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$ を計算して，確かに理想気体の状態方程式が得られることを確かめよ．

9-2 ギブスの自由エネルギー

T, P が固定された過程 ヘルムホルツの自由エネルギー T, V を固定した系の安定性を記述 .

ギブス自由エネルギー : T, P を固定した系の安定性 .

定義

$$\begin{aligned} G &\equiv F + PV \\ &= U - TS + PV \end{aligned}$$

定温定圧の条件下で系が状態 A(体積 $V(A)$) から B(体積 $V(B)$) に変化 . その際なす仕事は $PV(B) - PV(A)$. これに対して

$$PV(B) - PV(A) \leq -\{F(B) - F(A)\}$$

ここで

$$G \equiv F + PV = U - TS + PV$$

と置くと , 定温定圧過程で成立する不等式は

$$G(B) \leq G(A).$$

すなわち T, P の固定された系では , G が最小値をとっていればその状態は安定平衡状態である .

G は等圧熱力学ポテンシャルとも呼ばれる .

微分式 微小可逆変化における G の変化は

$$dG = dU - TdS - SdT + PdV + VdP$$

熱力学第一法則を用いて dU を消去すると

$$dG = -SdT + VdP.$$

よって等温変化 $dT = 0$ を考えると

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V.$$

同様に等圧変化 $dP = 0$ を考えると

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S.$$

付: エントロピー増大則の証明についてのコメント

定理 (復習) 系 S の状態 A, B のエントロピーをそれぞれ $S(A), S(B)$ とする. ある過程 (可逆でも不可逆でもよい) により系 S を A から B まで変化させたとき,

$$S(B) - S(A) \geq \int_A^B \frac{dQ}{T}$$

が成立. ここで積分は過程に沿って行う. 等号は過程が可逆な場合に成立.

証明 (復習) 過程 I に沿って系を A から B に変化させ, 次に可逆過程 II に沿って B から A に戻る循環過程を考える. クラウジウスの不等式により

$$\oint_{AIBIIB} \frac{dQ}{T} \leq 0$$

左辺は

$$\begin{aligned} \oint_{AIBIIB} \frac{dQ}{T} &= \left(\int_A^B \frac{dQ}{T} \right)_I + \left(\int_B^A \frac{dQ}{T} \right)_I \\ &= \left(\int_A^B \frac{dQ}{T} \right)_I + S(A) - S(B) \end{aligned}$$

移項して

$$S(B) - S(A) \geq \left(\int_A^B \frac{dQ}{T} \right)_I$$

まちがった論法: エントロピー不変の定理 過程 I が可逆で過程 II が不可逆とすると

$$\left(\int_A^B \frac{dQ}{T} \right)_I = S(B) - S(A)$$

$$\left(\int_B^A \frac{dQ}{T} \right)_{II} = - \left(\int_A^B \frac{dQ}{T} \right)_{II}$$

だから

$$S(B) - S(A) \leq \left(\int_A^B \frac{dQ}{T} \right)_{II}$$

これは定理と不等号の向きが違う. 両立するには $S(A) = S(B)$. つまりエントロピー変化なし.

この論理は一見もっともらしいが, 実は間違いが含まれている.

間違いのありか 間違いは

$$\left(\int_B^A \frac{dQ}{T} \right)_{II} = - \left(\int_A^B \frac{dQ}{T} \right)_{II}$$

「まちがった論法」で過程 II は不可逆と仮定したので, 逆行過程は不可能. 逆行もどきの過程は考えられるが, その際 $dQ_{B \rightarrow A} = -dQ_{A \rightarrow B}$ が満たされる保証はない.