

3 熱力学ポテンシャル

3.1 エントロピー最大の原理

[エントロピー最大の原理と巨視的エネルギーの最小化] < 85, 86 >

外部との熱のやり取りのない断熱系では (もちろん孤立系でも), 内部で不可逆過程が起きればエントロピーは増大する .

$$\frac{dS}{dt} > 0. \quad (1)$$

無限に長い時間を経た後では系は平衡状態となり, エントロピーは最大となる

$$\frac{dS}{dt} = 0, \quad S = S_{max}. \quad (2)$$

日常的な現象を見ていると, いろいろな過程は力学的エネルギーが小さくなる方向に進行しているように見える . この力学的エネルギーの最小化はエントロピーの最大化の結果として理解することができる . 系の一部をなし力学的な運動をしている物体に注目する . そのエントロピーが一定だとすると (物体の内部で不可逆過程がなく周囲との熱のやり取りもなければよい $\delta Q_1 = TdS_1 = 0$), この物体が何らかの仕事を行えば ($\delta W_1 < 0$) エネルギーを下げるができる ($dU_1 < 0$) . この仕事の一部が物体の周囲に熱として移され ($\delta Q_2 > 0$) 物体と環境を合わせた全系のエントロピーは増大する ($dS = dS_2 = T\delta Q_2 > 0$) . このような不可逆過程は自発的に進行する . つまり物体を周囲と相互作用するひとつの系とみなせば

エントロピー一定の非孤立系はエネルギー最小に向かう .
ということができる .

3.2 熱力学ポテンシャルとしてのエントロピーとエネルギー

[エントロピーとエネルギー] < 86, 87 >

内部エネルギーが適当な状態変数の関数として表されていれば (この場合は自然な変数はエントロピーと体積と粒子数である), これから他の物理量を導くことができる

$$dU = TdS - PdV + \mu dN + \dots, \quad (3)$$

$$T = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V,N,\dots}, \quad -P = \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S,N,\dots}, \quad \mu = \left. \frac{\partial U}{\partial N} \right|_{S,V,\dots}, \quad \dots \quad (4)$$

エントロピーについても同様のことができる (この場合は自然な変数は内部エネルギーと体積と粒子数である)

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN + \dots, \quad (5)$$

$$\frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{V,N,\dots}, \quad \frac{P}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{U,N,\dots}, \quad -\frac{\mu}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{U,V,\dots}, \quad \dots \quad (6)$$

孤立系では内部で不可逆過程が自発的に進行し (内部での圧力の一様化, 温度の一様化などが進む), エントロピー最大の状態つまり平衡状態へ向かう. 平衡状態では, エントロピー $S(U, V, N)$ をつかって孤立系の性質を有効に記述することができる. この内部エネルギーやエントロピーのような物理量を熱力学ポテンシャル (thermodynamic potential) と呼ぶ.

[単原子理想気体のエントロピーとエネルギー]

2.3(44) でエントロピーをエネルギーと体積の関数として表し, それを使って温度や圧力を求めた. ここではエネルギーを熱力学ポテンシャルとしての自然な変数, エントロピーと体積の関数として表してみよう.

$$S(U, V) = S(U_0, V_0) + Nk_B \ln \left[\left(\frac{U}{U_0} \right)^{3/2} \left(\frac{V}{V_0} \right) \right]$$

より

$$e^{(S-S_0)/Nk_B} = \left(\frac{U}{U_0} \right)^{3/2} \left(\frac{V}{V_0} \right) \quad (7)$$

この式を U について解いて

$$U = U_0 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} e^{2(S-S_0)/3Nk_B}. \quad (8)$$

これから

$$T = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V = \frac{2U}{3Nk_B} \quad (9)$$

$$-P = \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S = -\frac{2U}{3V} \quad (10)$$

が得られる．前者は理想気体の内部エネルギーを温度の関数としてあたえ，後者は状態方程式である．

[示量状態量での記述と示強状態量での記述] < 88 >

孤立系では保存量 (U, S, V, N, \dots) を使って系を記述するのが便利である．しかし，現実には温度，圧力などの示強変数を制御することが多いので，示強変数に対する熱力学ポテンシャルを導入するとよい．つまり，系の状態を指定する独立変数を，エントロピー，体積，粒子数といった量からそれと対になって表れる示強変数，温度，圧力，化学ポテンシャルなどに変えるのである．

似たようなことは古典力学において独立変数を速度 \dot{q} から運動量 $p = \partial\mathcal{L}/\partial\dot{q}$ に変えたときに行った．そのとき，力学系を記述する関数はラグランジアン $\mathcal{L}(q, \dot{q})$ からハミルトニアン $\mathcal{H}(q, p)$ に変わった．両者の関係は

$$\mathcal{H}(q, p) = \frac{\partial\mathcal{L}(q, \dot{q})}{\partial\dot{q}}\dot{q} - \mathcal{L}(q, \dot{q}) \quad (11)$$

である．(11) の変換によって独立変数が \dot{q} から，それと共役な p に化けたのである．

3.3 数学的準備：ルジャンドル変換

[ルジャンドル変換] < 88, 89 >

x の関数としての $f(x)$ を考える． $f(x)$ の微分 $p(x)$ との関係は

$$df = \frac{df}{dx} dx \equiv p(x) dx \quad (12)$$

である．ルジャンドル変換 (Legendre transformation) では，独立変数を x の代わりに $p(x) \equiv f'(x)$ にとる．図形的には，座標 $(x, f(x))$ の代わりに，接線の傾き p と y 切片の値の組をとることに対応する． y 切片は

$$g \equiv f - xp \quad (13)$$

で，これは傾き p の関数である． g の微分をとってみると確かに

$$dg = df - p dx - x dp = -x dp \quad (14)$$

となって p が独立変数になっていることが分かる． g が p の関数であることがはっきりわかるように (13) を詳しく書いておこう

$$g(p) = f(f'^{-1}(p)) - f'^{-1}(p)p. \quad (15)$$

[多変数への拡張] < 91, 92 >

ルジャンドル変換は多変数の場合にもそのまま拡張できる．2変数関数

$$df = \left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_y dx + \left. \frac{\partial f}{\partial y} \right|_x dy \equiv p(x, y) dx + q(x, y) dy \quad (16)$$

では，最初に x についてルジャンドル変換を行う

$$g(p, y) \equiv f - xp. \quad (17)$$

この g は p と y の関数である

$$dg = df - x dp - p dx = -x dp + q dy. \quad (18)$$

さらに y についてもルジャンドル変換を行うことができる

$$h(p, q) \equiv g - yq. \quad (19)$$

こうして定義された h は p と q の関数となる

$$h = dg - y dq - q dy = -x dp - y dq. \quad (20)$$

3.4 ヘルムホルツ自由エネルギー

[ヘルムホルツ自由エネルギー] < 92 >

内部エネルギーを温度と体積が自然な変数になるようルジャンドル変換したものがヘルムホルツ自由エネルギー (Helmholtz free energy) $F(T, V, N)$ である

$$F = U - \frac{\partial U}{\partial S} S = U - TS. \quad (21)$$

微分の関係は

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN + \dots \quad (22)$$

となっているので、独立変数で偏微分をすることによってエントロピー、圧力、化学ポテンシャルが求められる

$$-S = \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{V, N, \dots}, \quad -P = \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T, N, \dots}, \quad \mu = \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{T, V, \dots}, \quad \dots \quad (23)$$

統計力学ではヘルムホルツ自由エネルギー F が系のハミルトニアン \mathcal{H} から直接計算されるので F は統計力学と熱力学を結ぶ重要な熱力学ポテンシャルである。

[ヘルムホルツ自由エネルギーの変化] < 92 - 94 >

孤立系を長いあいだ放置すれば、エントロピーが増大する不可逆過程が自発的に進行し、いずれはエントロピー最大の熱平衡状態に達する。温度と体積が一定の系 (温度 T の熱浴に浸かった、熱をよく通す硬い容器に入った物体) について対応する変化はどのようなものだろうか?

2.1 の (34) から温度 T の体系の一般の変化について

$$\delta Q \leq TdS \quad (24)$$

と書ける。等号が成り立つのは可逆変化のときである。2.1 の (1) から体系に流れ込んだ熱量 δQ はどんなことが起きようと $\delta Q = dU - \delta W$ である。仕事 W が容器の体積変化という形でなされるなら $\delta W = -PdV$ なので

$$dU + PdV \leq TdS \quad (25)$$

である。したがって温度と体積が一定の系 ($T = \text{const.}$, $dV = 0$) については

$$d(U - TS) \leq 0 \quad (26)$$

が成り立つ (等号は可逆過程のときのみ成立)。つまり次のことが主張できる。

温度と体積が一定の系では、自由エネルギーが減少する変化が自発的かつ不可逆的に起き、いずれヘルムホルツ自由エネルギー最小の状態

$$dF = 0, \quad F = F_{\min} \quad (27)$$

が実現される。

[単原子理想気体のヘルムホルツ自由エネルギー] < 95, 96 >
内部エネルギーの式 (8)

$$U(S, V) = U_0 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} e^{2(S-S_0)/3Nk_B}.$$

から

$$T(S, V) = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V = \frac{2U_0}{3Nk_B} \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} e^{2(S-S_0)/3Nk_B} = T_0 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} e^{2(S-S_0)/3Nk_B}$$

これを S について解いて

$$S(T, V) = S_0 + Nk_B \ln \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \left(\frac{V}{V_0} \right) \right]$$

ヘルムホルツ自由エネルギーは

$$F(T, V) = U - TS = \frac{3}{2} Nk_B T - T \left(S_0 + Nk_B \ln \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \left(\frac{V}{V_0} \right) \right] \right) \quad (28)$$

よって

$$S(T, V) = - \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V = S_0 + Nk_B \ln \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \left(\frac{V}{V_0} \right) \right] \quad (29)$$

$$P(T, V) = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T = \frac{Nk_B T}{V} \quad (30)$$

3.5 エンタルピー

[エンタルピー] < 96, 97 >

エンタルピー (enthalpy) $H(S, P, N)$ は内部エネルギーをエントロピーと圧力が自然な変数になるようルジャンドル変換したものである

$$H = U - \frac{\partial U}{\partial V}V = U + PV. \quad (31)$$

微分の関係式は次のようになる

$$dH = TdS + VdP + \mu dN + \dots, \quad (32)$$

$$T = \left. \frac{\partial H}{\partial S} \right|_{P, N, \dots}, \quad V = \left. \frac{\partial H}{\partial P} \right|_{S, N, \dots}, \quad \mu = \left. \frac{\partial H}{\partial N} \right|_{S, P, \dots}, \quad \dots \quad (33)$$

[エンタルピーの変化] < 97, 98 >

圧力一定の系では，体積変化以外の仕事を δW_{other}^{rev} とすると

$$\begin{aligned} dH|_P &= d(U + PV)|_P = dU|_P + PdV|_P \\ &= (\delta Q|_P + \delta W_{other}^{rev} - PdV|_P) + PdV|_P = \delta Q|_P + \delta W_{other}^{rev} \end{aligned} \quad (34)$$

となるので，体積変化以外の仕事をを行わない場合，エンタルピーの変化は流入してきた熱量 $\delta Q|_P$ である．体積一定の場合は， $dU|_V = \delta Q|_V$ だが，エンタルピーには体積変化による仕事が勘定に入れられている．

圧力が P で熱の出入りがない系 (等圧断熱系 : isobaric, adiabatic) について考えよう．不可逆過程が起きるとすれば

$$dH|_P = \delta W_{other}^{rev} \leq \delta W_{other}^{irr}. \quad (35)$$

もし体積変化以外の仕事は何も行われなければ $\delta W_{other}^{irr} = 0$ だから

$$dH|_P \leq 0 \quad (36)$$

である．つまり等圧断熱系ではエンタルピーが減少する変化が自発的かつ不可逆的に起き，いずれエンタルピー最小の状態

$$dH = 0, \quad H = H_{min} \quad (37)$$

が実現される．

[定積比熱と定圧比熱] < 100 >

定積熱容量と定圧熱容量はそれぞれ内部エネルギーとエンタルピーを使って表現できる．

$$C_V = \left. \frac{\delta Q}{dT} \right|_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V, \quad (38)$$

$$C_P = \left. \frac{\delta Q}{dT} \right|_P = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_P. \quad (39)$$

3.6 ギブス自由エネルギー (自由エンタルピー)

[ギブス自由エネルギー] < 102 >

ギブス自由エネルギー (Gibbs free energy) $G(T, P, N)$ は内部エネルギーを温度と圧力が自然な変数になるようルジャンドル変換したものである。自由エンタルピー (free enthalpy) と呼ばれることもある。

$$\begin{aligned} G &= U - \frac{\partial U}{\partial S} S - \frac{\partial U}{\partial V} V \\ &= U - TS + PV = F + PV = H - TS. \end{aligned} \quad (40)$$

微分の関係式は

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN + \dots, \quad (41)$$

$$-S = \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{P, N, \dots}, \quad V = \left. \frac{\partial G}{\partial P} \right|_{T, N, \dots}, \quad \mu = \left. \frac{\partial G}{\partial N} \right|_{T, P, \dots}, \quad \dots \quad (42)$$

一種類の粒子からなる系で、体積変化以外の仕事がなければオイラーの方程式 (2 の (83)) から

$$G = \mu N \quad (43)$$

となる。つまり化学ポテンシャルは 1 粒子あたりのギブス自由エネルギーである。

[ギブス自由エネルギーの変化] < 103 >

温度、圧力一定の系を考える (isothermal, isobaric)。温度、体積一定の系のヘルムホルツ自由エネルギーについて議論したのと同様に、温度 T の体系の一般の変化について

$$\delta Q \leq TdS \quad (44)$$

と書ける。 $\delta Q = dU - \delta W$ であり、仕事 W が容器の体積変化という形でなされるなら $\delta W = -PdV$ なので

$$dU + PdV \leq TdS \quad (45)$$

である。温度と圧力が一定の系 ($T, P = \text{const.}$) については

$$d(U + PV - TS) \leq 0 \quad (46)$$

が成り立つ (等号は可逆過程のときのみ成立)。つまり次のことが主張できる。

等温等圧系ではギブス自由エネルギーが減少する変化が自発的かつ不可逆的に起き、
いずれギブス自由エネルギー最小の状態

$$dG = 0, \quad G = G_{min} \quad (47)$$

が実現される。

3.7 マクスウェルの関係式

[マクスウェルの関係式] < 110, 112 >

熱力学ポテンシャルをその自然な変数の全微分として表現し，二階微分での二変数の微分の順序を入れ替えると物理量の微分についての自明でない関係が導かれる．簡単のため N 一定の系についての式をまとめて書いておく． N を変数に加え μdN の項も入れると μ をふくむ同様な関係が得られる．

内部エネルギー $U(S, V)$

$$dU = TdS - PdV \quad (48)$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_S = - \left. \frac{\partial P}{\partial S} \right|_V \quad (49)$$

エンタルピー $H(S, P)$

$$dH = TdS + VdP \quad (50)$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial P} \right|_S = \left. \frac{\partial V}{\partial S} \right|_P \quad (51)$$

ヘルムホルツ自由エネルギー $F(T, V)$

$$dF = -SdT - PdV \quad (52)$$

$$\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T = \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_V \quad (53)$$

ギブス自由エネルギー $G(T, P)$

$$dG = -SdT + VdP \quad (54)$$

$$- \left. \frac{\partial S}{\partial P} \right|_T = \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P \quad (55)$$

[グランド・ポテンシャル](grand potential)

粒子数 N の代わりに，ルジャンドル変換によって共役な変数である化学ポテンシャルを独立変数とすることができる．よく使われるのはヘルムホルツ自由エネルギーからルジャンドル変換によって導かれるグランドポテンシャル

$$\Phi = F - \mu N = -PV \quad (56)$$

である． $\Phi(T, V, \mu)$ も F と同様に統計力学で直接計算するのに便利な量である．この微分は

$$d\Phi = -SdT - PdV - Nd\mu \quad (57)$$

となる． $\Phi(T, V, \mu)$ の 2 階微分から次の関係が導かれる．

$$\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{T, \mu} = \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_{V, \mu}, \quad \left. \frac{\partial P}{\partial \mu} \right|_{T, V} = \left. \frac{\partial N}{\partial V} \right|_{T, \mu}, \quad \left. \frac{\partial N}{\partial T} \right|_{V, \mu} = \left. \frac{\partial S}{\partial \mu} \right|_{T, V} \quad (58)$$

// 科学者たち // (東京電力：「現代科学の電子年表」より)

ギブズ, ジョサイア・ウィラード (Gibbs, Josiah Willard: 1839 - 1903) アメリカの物理学者。ギブズはアメリカ・コネチカット州のニュー・ヘブンでエール大学の言語学教授を父として生まれた。1858年にエール大学を卒業後も工学部に残り 1863年には Ph.D の学位を取得した。1年間をパリ、ベルリン、ハイデルベルグなどの大学で物理学と数学を学んだ。アメリカに戻ってからは、ニュー・ヘブンの生家で暮らし、二度と海外に出ることもなく独身で過ごした。1871年にはエール大学の数理物理の教授となったが、最初の9年間は無給で、親から受け継いだ資産で暮らした。その後、ジョンズ・ホプキンス大学に移ってからは、エール大学から給料が支払われるようになり、終生そこに留まった。1873年、彼が34才の時、熱力学に強い関心を持ち、1876年と1878年の2年にわたって最初の熱力学に関する論文と備忘録を立て続けに発表した。その内容は「化学ポテンシャル」の概念の導入によって、多成分、多相系の平衡に初めて理論的解析のメスを入れることになる画期的な論文であったが、アメリカの地方の科学雑誌に掲載されたため、オストワルドがドイツ語訳で紹介するまで、10年程の間、ほとんど問題にされなかった。ギブズは、表面科学の領域の研究にも強い関心をよせ、吸着現象や表面構造に関わる熱力学に画期的な業績を残した。1880年代には、マクスウェルの電磁気理論や光学に強い関心をよせ、1901年にはベクトル解析や電磁気学に関する統計力学にとって画期的な論文となる大著を発表したが、その真価がはっきり認識されたのは量子力学の確立後のことであった。彼の生来、隠遁的で喋り下手な性格の為に、ギブズは生きている間は社会からうとんじられていた。ギブズの熱力学を真に理解したのは、マクスウェルただ一人だったともいわれる。エール大学で理論物理の教授の推薦を学長から依頼されたマクスウェルは、ギブズを推薦したが、学長は受け入れなかった。

[ヤコビ変換] < 118, 119 >

多変数関数の変数変換を行うときは、多重積分の変数変換のときに微小体積(面積)要素の比を与える量として登場したヤコビの行列式 (Jacobian) が有用である．2変数の場合の定義式を書いておく (3変数以上でも同様) ．

$$J(x, y) = \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial u}{\partial x} & \frac{\partial v}{\partial x} \\ \frac{\partial u}{\partial y} & \frac{\partial v}{\partial y} \end{vmatrix} \quad (59)$$

ヤコビの行列式の性質をいくつか列挙しておく．これらは定義式からほとんど明らかであろう．

1. 偏微分との関係は

$$\frac{\partial(u, y)}{\partial(x, y)} = \left. \frac{\partial u}{\partial x} \right|_y \quad (60)$$

2. 入れ換えで符合が変わる

$$\frac{\partial(v, u)}{\partial(x, y)} = -\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)}. \quad (61)$$

3. 分数のように扱える

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(u, v)}{\partial(s, t)} \frac{\partial(s, t)}{\partial(x, y)}. \quad (62)$$

4. 逆変換のヤコビアンは逆数になる

$$\frac{\partial(x, y)}{\partial(u, v)} = \left(\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} \right)^{-1}. \quad (63)$$

5. 微分は積の微分と同様

$$\frac{d}{ds} \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial \left(\frac{du}{ds}, v \right)}{\partial(x, y)} + \frac{\partial \left(u, \frac{dv}{ds} \right)}{\partial(x, y)}. \quad (64)$$

[ジュール・トムソン過程] < 113 – 116, 119 >

容器内の隔壁を取り去った場合の気体の断熱膨張を考える．外部に対し仕事をしないので $U_2 = U_1$ であり，理想気体では内部エネルギーが体積によらず温度のみの関数だから温度は変化しない．ただしこれは理想気体だけの例外的な結果である．たとえばファン・デル・ワールス気体では

$$U(T, V) = U(T_0, V_0) + C_V(T - T_0) - aN^2 \left(\frac{1}{V} - \frac{1}{V_0} \right) \quad (65)$$

と書けるので $U_1 = U_2$ ならば

$$T_2 - T_1 = \frac{aN^2}{C_v} \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) \quad (66)$$

が導かれる．体積が増加すると引力ポテンシャルに対し仕事をするので温度は下がる．この断熱変化では途中の状態での圧力は定義できないことに注意しよう．

多孔質の栓を用いて二つのシリンダーをつなぎ一方他方へ気体をゆっくり押し出すと定まった圧力を保ちながら断熱的に体積を変化させることができる． $(P_1, V_1) \rightarrow (P_2, V_2)$ とすると，内部エネルギーの変化は両方のピストンが行った仕事の差だから

$$U_2 - U_1 = P_1 V_1 - P_2 V_2 \quad (67)$$

であり，この過程でエンタルピーは変化しない ($H_1 = H_2$)．このときの温度変化を求めよう．エンタルピー一定の条件より

$$dH = TdS + VdP = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \Big|_P dT + \frac{\partial S}{\partial P} \Big|_T dP \right) + VdP = 0 \quad (68)$$

これから圧力が変わったときの温度の変化率として

$$\left. \frac{\partial T}{\partial P} \right|_H = -\frac{T \left. \frac{\partial S}{\partial P} \right|_T + V}{T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_P} = -\frac{-T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P + V}{C_P} = \frac{V}{C_P} (T\alpha - 1) \quad (69)$$

が得られる (α は熱膨張率) . 熱容量は常に正なので (次節参照) 温度が上昇するか下降するかは $(T\alpha - 1)$ の符号で決まる .

ファン・デル・ワールス気体の場合どうなるかを見てみよう . 状態方程式 ($v = V/N$, $k_B T \rightarrow T$ と書く)

$$\left(P + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = T \quad (70)$$

理想気体からのはずれの最低次の補正までで

$$v \approx \frac{T}{P} - \frac{a}{Pv} + b \approx \frac{T}{P} - \frac{a}{T} + b \quad (71)$$

となる . これから

$$T \frac{\partial v}{\partial T} - v = \frac{2a}{T} - b \quad (72)$$

だから , 圧力が低下すれば , 低温では温度が下がるが高温では温度が上がるのがわかる . この入れ代わりの温度を逆転温度と呼ぶ .

参考 : ファンデルワールス気体の逆転温度と圧力の正確な関係式は , (70) を微分して

$$\frac{\partial v}{\partial T} = \left(P - \frac{a}{v^2} + \frac{2ab}{v^3} \right)^{-1} \quad (73)$$

逆転温度を決める条件 ($T(\partial v / \partial T) = v$) から

$$\left(P - \frac{a}{v^2} \right) (v + b) = T = v \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)^{-1} = v \left(P - \frac{a}{v^2} + \frac{2ab}{v^3} \right) \quad (74)$$

$$\Rightarrow P = -\frac{3k_B T}{2b} + \frac{2\sqrt{2}}{b} \sqrt{\frac{ak_B T}{b}} - \frac{a}{b^2} \quad (75)$$

3.8 熱力学的安定性

[熱力学的安定性] < 119 >

温度 T_{bath} , 圧力 P_{bath} の熱浴中の系にある変化 δU , δS , δV が起きたとしよう . このとき系に流れ込んだ熱量は

$$\delta Q = \delta U + P_{bath}\delta V \quad (76)$$

である . もし可逆変化しかおきていなければ $\delta Q_{rev} = T_{bath}\delta S$ だが , 一般には $\delta Q \leq \delta Q_{rev} = T_{bath}\delta S$ である . (76) より

$$\delta U + P_{bath}\delta V \leq T_{bath}\delta S \quad (77)$$

この不等号を満たす過程が起き , 不等号の向きが逆になる過程

$$\delta U - T_{bath}\delta S + P_{bath}\delta V \geq 0 \quad (78)$$

は起きない . δU を

$$\delta U = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V \delta S + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S \delta V + \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} (\delta S)^2 + 2 \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \delta S \delta V + \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} (\delta V)^2 + \dots \quad (79)$$

と書き , $\partial U / \partial S = T$, $\partial U / \partial V = -P$ を (78) に代入する .

$$(T - T_{bath}) \delta S - (P - P_{bath}) \delta V + \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} (\delta S)^2 + 2 \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \delta S \delta V + \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} (\delta V)^2 \geq 0 \quad (80)$$

熱平衡の条件は , すでに知っているように体系と熱浴の温度と圧力が等しいことである .

この熱平衡の状態が安定であるためには , これからの外れたときに (80) の不等式が成り立つことが必要である . こうして熱力学的安定性の条件は , 平衡からの任意のはずれ δS , δV に対し

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} (\delta S)^2 + 2 \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \delta S \delta V + \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} (\delta V)^2 > 0 \quad (81)$$

常にこれが成り立つためには

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} > 0 \quad \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} > 0 \quad \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right)^2 > 0 \quad (82)$$

第 1 の条件は

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} = \left. \frac{\partial T}{\partial S} \right|_V = \frac{T}{C_V} > 0 \quad (83)$$

であり , 定積熱容量が正であることを意味する . 第 2 の条件は

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} = - \left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_S = \frac{1}{V \kappa_S} > 0 \quad (84)$$

で , 断熱圧縮率が正であることを意味する . 第 3 の条件は

$$\frac{\partial \left(\frac{\partial U}{\partial S}, \frac{\partial U}{\partial V} \right)}{\partial (S, V)} = - \frac{\partial (T, P)}{\partial (S, V)} = - \frac{\partial (T, V)}{\partial (S, V)} \frac{\partial (T, P)}{\partial (T, V)} = - \left. \frac{T}{C_V} \frac{\partial P}{\partial V} \right|_T > 0 \quad (85)$$

と書けるから , 等温圧縮率も正でなければならない .

平衡状態が安定であるための熱力学の不等式

$$\left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V > 0, \quad \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_S < 0, \quad \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_T < 0. \quad (86)$$

[ル・シャトリエ・ブラウンの原理] < 120 >

証明は省略するが次のような一般的な主張ができる。

ル・シャトリエ・ブラウンの原理 (Le Chaterier-Braun's principle)

系が安定な平衡状態にあるならば、系を平衡から引き離す外部作用はこの結果を弱めようとするような過程を引き起こす。つまり系の変化は抑制される。

// 科学者たち // (東京電力：「現代科学の電子年表」より)

ル・シャトリエ、アンリ・ルイ (Le Chatelier, Henri Loius 1850 - 1936) パリに生まれ、エコール・ポリテクニク、鉱山学校を卒業、1877年、同校の教授、1908年、ソルボンヌ大学の教授となる。セメントの製造をはじめ、気体の燃焼・爆発、合金の状態変化などの研究、様々な温度測定器の開発など、窯業、冶金・金属工学の領域で多くの業績を挙げた。1884年、高温における化学反応の研究から「ル・シャトリエの原理」として知られる平衡移動の法則を提唱した。

おもな熱力学ポテンシャルの微分形式のまとめ

内部エネルギー U

$$dU = TdS - PdV \quad (+\mu dN) \quad (87)$$

エンタルピー $H = U + PV$

$$dH = TdS + VdP \quad (+\mu dN) \quad (88)$$

ヘルムホルツ自由エネルギー $F = U - TS$

$$dF = -SdT - PdV \quad (+\mu dN) \quad (89)$$

ギブス自由エネルギー $G = U - TS + PV = \mu N$

$$dG = -SdT + VdP \quad (+\mu dN) \quad (90)$$