熱力学講義 IX

20/07/08

§ 完全な熱力学関数

$dU = TdS - pdV$

状態方程式 $p = p(T, V)$

熱容量 $C = C(T, V)$

⋮ ⋮

物質の個性

$\Longleftrightarrow$ $\boxed{U(S, V, \cdots)}$

$\Updownarrow$

・$S(U, V, \cdots)$

$\Updownarrow$

・$V(U, S)$

$p > 0$; 単純流体

§ 完全な熱力学関数たち

$U(S,V)$: "断熱"で"体積"制御するとき直接的に使える.

$$dU = TdS - pdV$$

$$\Downarrow$$

$F(T,V)$: "等温"で"体積"制御するとき直接的に使える.

$$\boxed{F \equiv U - TS}$$

$$\left[F(T,V) = U(T,V) - TS(T,V) \right]$$

§ (ヘルムホルツの) 自由エネルギー

$$F = U - TS$$

$$dF = dU - d(TS)$$

$$= dU - (dT)S - T(dS)$$

$$= \cancel{TdS} - pdV - SdT - \cancel{TdS}$$

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S \\ \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p \end{cases} \Rightarrow F(T, V) は完全な熱力学関数$$

$$\left(\text{cf.} \quad C = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \right)$$

$$\Longleftrightarrow \quad dF = -SdT - pdV$$

§ F(T, V) の物理的意味

$$F(T, V_1) - F(T, V_0) = -\int_{V_0}^{V_1} P(T, V)\, dV$$

$$= W[(T, V_0) \xrightarrow{\text{準}} (T, V_1)]$$

$$W[(T, V_0) \xrightarrow{i} (T, V_1)] \geq W[(T, V_0) \xrightarrow{\text{準}} (T, V_1)]$$

$$= F(T, V_1) - F(T, V_0)$$

等温環境で仕事として取り出せるエネルギーの最大値　(にする仕事の最小値)

等温準静的操作を行って、自由に出し入れできるエネルギー!

~ Intermission ~

§ 自由エネルギーの有用さ I

エネルギー方程式

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -p + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

の導出。

まず、 $F = U - TS$

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

$dF = -SdT - pdV$

$$\longrightarrow \underset{\underset{-p}{\shortparallel}}{\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T} = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T - T\underset{\underset{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V}{\shortparallel}}{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T}$$

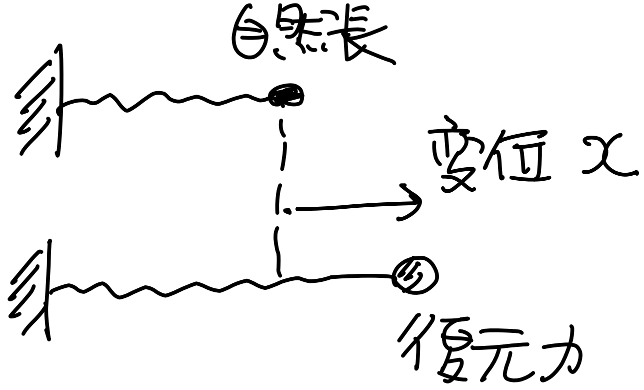
$$\rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} = -\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

Maxwell 関係式

$$\therefore \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -p + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \;/\!/$$

§ 自由エネルギーの有用さ II

例: ばねの熱力学



フックの法則: $f = -k(T)x$

熱容量（変位固定）

$$C \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_x = C_0 \quad (\text{定数})$$

・$k(T)$ を決めよ。

・熱力学現象を議論せよ。

§ ばねの自由エネルギー

$$F(T,x) - F(T,0) = -\int_0^x f(T,x')\,dx'$$

$$= k(T)\int_0^x x'\,dx' = \underline{\frac{k(T)}{2}x^2}$$

高校物理の'位置エネルギー'

$k(T)>0$

$\underline{dF = -S\,dT - f\,dx}$

$\Downarrow$

$$S(T,x) - S(T,0) = -\frac{1}{2}k'(T)x^2$$

$\underline{C = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_x}$

$\Downarrow$

$$C(T,x) - C(T,0) = -\frac{T}{2}k''(T)x^2 \underline{=0}$$

$C(T,x) = C_0$

$$k''(T) = 0$$

$$\Longrightarrow \underline{k(T) = k_0 + k_1 T}$$

k_0, k_1 は定数

§ ばねの内部エネルギー

$$F(T, x) - F(T, 0) = \frac{1}{2}(k_0 + k_1 T) x^2$$

$$S(T, x) - S(T, 0) = -\frac{1}{2} k_1 x^2 \quad \leftarrow \quad F = U - TS$$

$$\Longrightarrow \quad U(T, x) - U(T, 0) = \frac{1}{2} k_0 x^2$$

$$\leftarrow \quad C_0 = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_x$$

$$U(T, x) = C_0 T + \frac{1}{2} k_0 x^2 \quad //$$

§ ばねのエントロピー

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_x = C_0 \implies S(T,x) - S(T_*,x) = C_0 \log\frac{T}{T_*}$$

$$S(T,x) = S(T,0) - \frac{1}{2}k_1 x^2$$

$$= S(T_*,0) + C_0 \log\frac{T}{T_*} - \frac{1}{2}k_1 x^2$$

$$= \text{const} + C_0 \log T - \frac{1}{2}k_1 x^2$$

$$= \int_{T_*}^{T} dT \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_x = \int_{T_*}^{T} dT\,\frac{C_0}{T} = C_0 \log T \Big|_{T_*}^{T}$$

~ Intermission ~

§ ばねを急に伸ばしたときの温度変化

何に比べて"急に" $\Rightarrow$ 周囲の環境（空気）
と熱交換するより速く

$\Leftrightarrow$ 断熱環境

断熱準静的過程とみなす。

$\Rightarrow \quad (T_0, 0) \xrightarrow{\text{ad}} (T(x), x)$

$\Leftrightarrow \quad S(T_0, 0) = S(T(x), x)$

$T(x)$ の決定

—

§ 計算

$$S(T, x) = C_0 \log T - \frac{1}{2} k_1 x^2 + \mathrm{const}$$

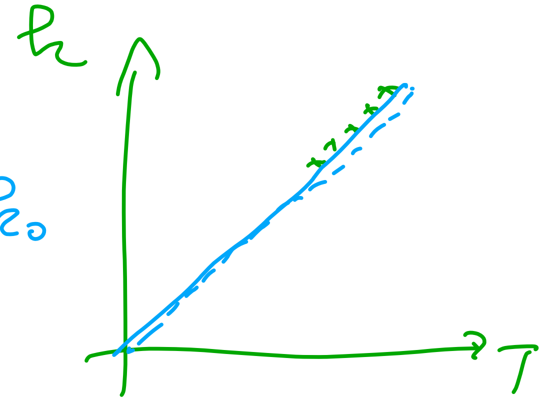
$$S(T_0, 0) = S(T(x), x)$$

$$\Longleftrightarrow \quad C_0 \log T_0 = C_0 \log T(x) - \frac{1}{2} k_1 x^2$$

$$T(x) = T_0 e^{\frac{k_1}{2C_0} x^2}$$

$$k(T) = k_0 + k_1 T > 0$$

§ 実験



ゴム

$k_0 \ll k_1 T$

$k_0 \simeq 0$

$\Delta F = \frac{1}{2} k x^2$

$\Delta U = 0$

$\Delta S = -\frac{k_1}{2} x^2$

$T(x) = T_0 e^{\frac{k_1}{2c} x^2}$

エントロピー弾性

金属

$k_1 T \ll k_0$

$k_1 \simeq 0$

$\Delta F = \frac{1}{2} k x^2$

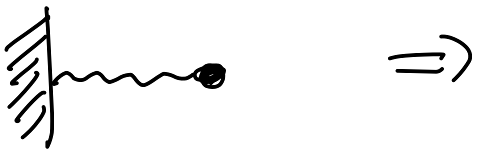
$\Delta U = \frac{1}{2} k x^2$

$\Delta S = 0$

$T(x) = T_0$

エネルギー弾性

§ ゴムの描像？

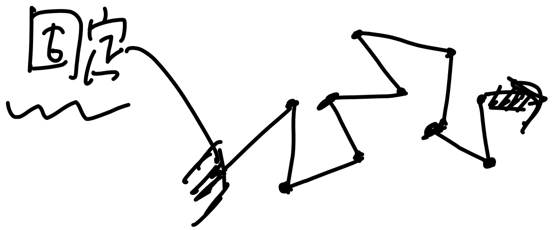


ミクロなバネがつながっているなら，
（原子スケール）
引っ張るとエネルギーが溜まる $\Delta U > 0$

- マクロに引っ張っても $\Delta U = 0$
- 復元力が働く $f > 0$

？？？

§ 力の創発



・自由に回転できる剛体棒

・マクロに伸ばしても、$\Delta U = 0$

・復元力は働く

〜エントロピーが増大する方向に変化しようとする〜

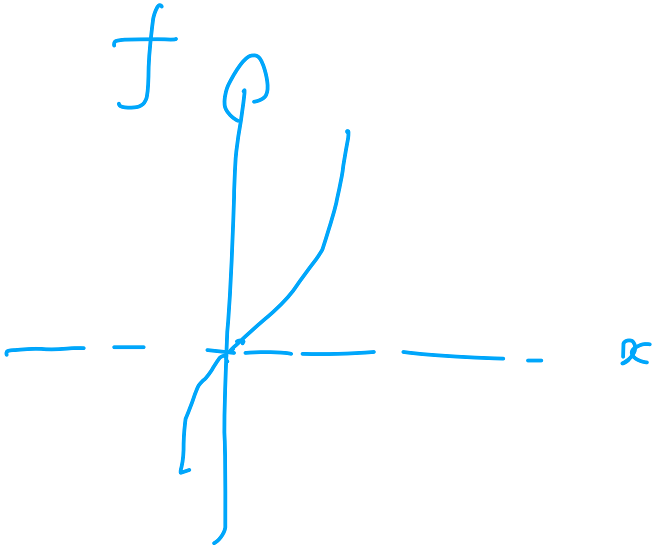
$\Longrightarrow$ 力の起源

cf: 統計力学

§ レポート

- ファンデルワールス気体に対して
  $F(T, V)$ を 求めよ。

- ゴムを引っ張ったのち、
  急に縮め 唇にあてて
  温度変化を確認せよ。



f
x