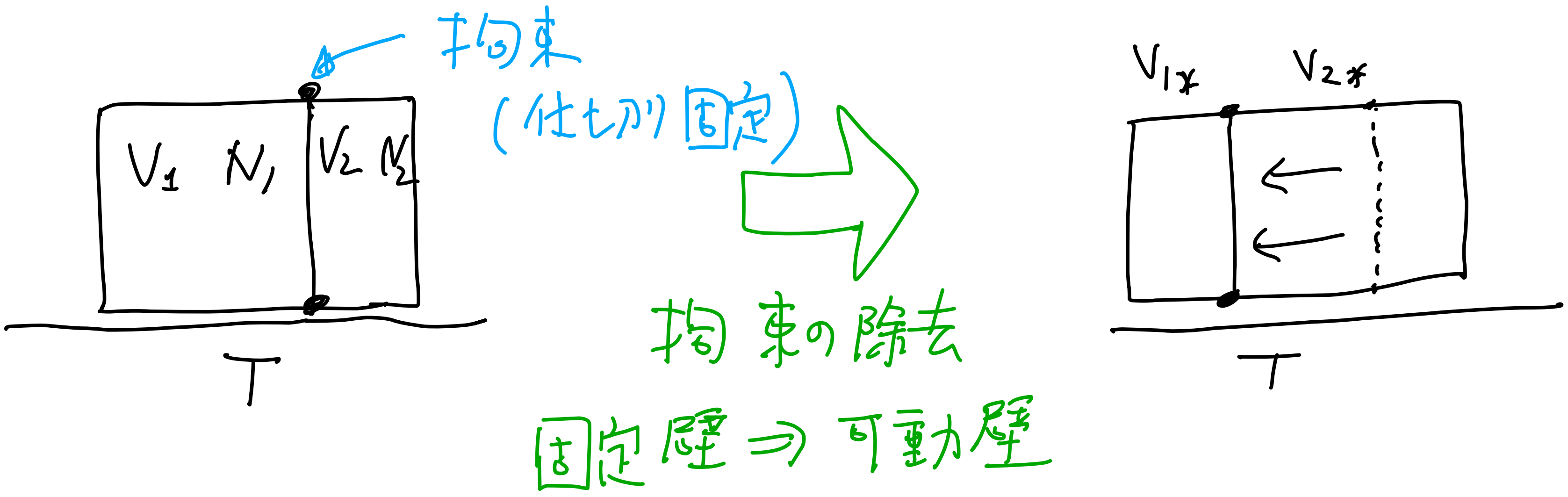
# 熱力学講義XI

20/07/22

# § 変化の向き：例



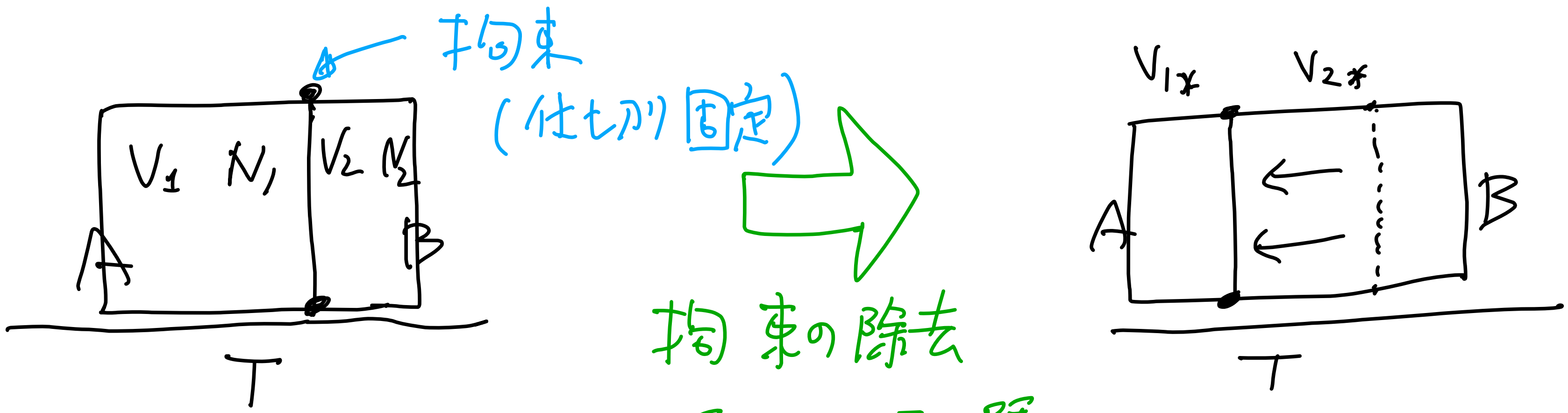

$(T, N_1, N_2)$ 固定

$$(V_1, V_2) \longrightarrow (V_{1*}, V_{2*})$$

[拘束の除去<u>のみ</u>によって生じる] 変化

（〜 "自発的に生じる"）

# § 問題




拘束の除去

固定壁 ⇒ 可動壁

$V_1 + V_2 = V_{tot}$

$V_{1*} + V_{2*} = V_{tot}$

体積配分 ($V_{1*}$, $V_{2*}$) を決める原理

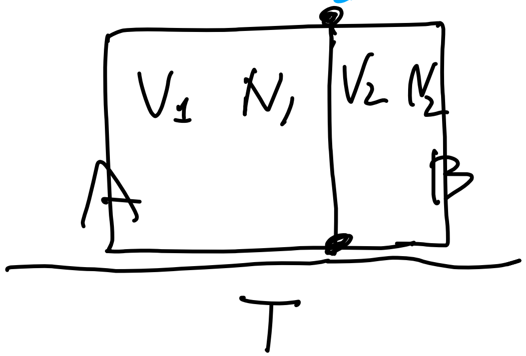
▷ $P(T, V_{1*}; A, N_1) = P(T, V_{2*}; B, N_2)$

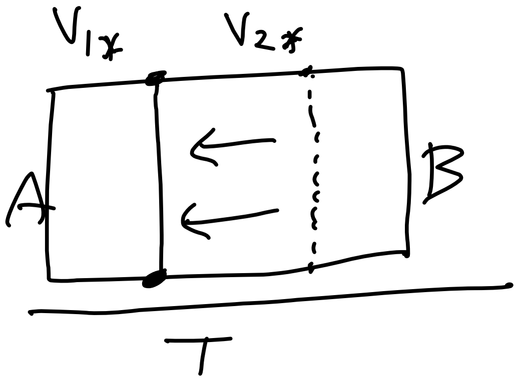
のはずだが・・・。

# § 熱力学

拘束（仕切り固定）

等温環境




$$V_1+V_2=V_{tot}$$

拘束の除去

固定壁 ⇒ 可動壁

$W=0$

$$V_{1*}+V_{2*}=V_{tot}$$

$$W[(V_1,V_2)\to(V_1^*,V_2^*)] \geq F_{tot}(T,V_{1*},V_{2*})-F_{tot}(T,V_1,V_2)$$

$$\parallel$$

$$0$$

$$F_{tot}(T,V_1,V_2)\equiv F(T,V_1;A,N_1)+F(T,V_2;B,N_2)$$

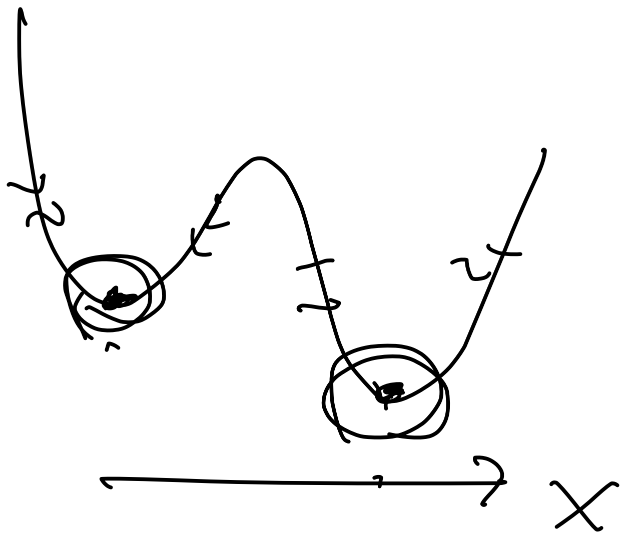
# § 熱力学変分原理

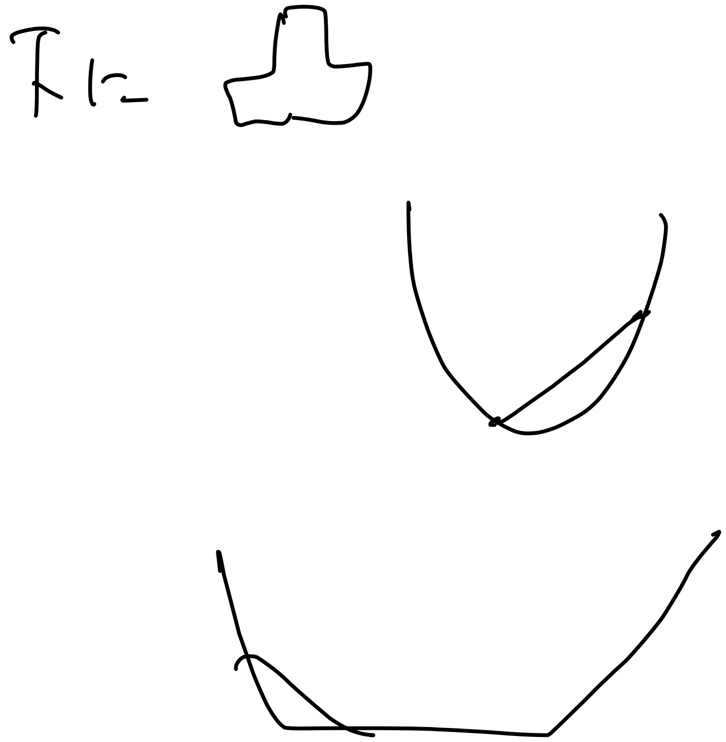
## 自由エネルギー最小原理

$\boxed{\text{等温環境において、拘束されていない示量変数の平衡状態における値は全自由エネルギーを最小にする。}}$

例

$$F(T, V_{1*}; A, N_1) + F(T, V_{2*}; A, N_2) = \min_{\substack{V_1, V_2 \\ V_1+V_2=V_{tot}}} \left[ F(T, V_1; A, N_1) + F(T, V_2; B, N_2) \right]$$


X



~ Intermission ~

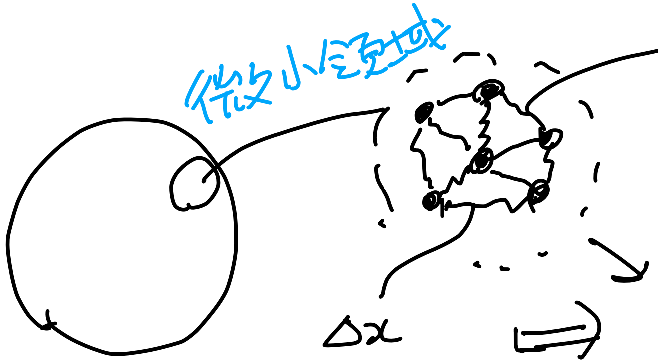
# § 風船問題


ポイント

- 圧力が等しい ($N_1=N_2$, $V_1=V_2$) 状態は平衡状態ではない!
- 自由エネルギー最小原理を使う.
- 風船の自由エネルギー…?

# § 風船の自由エネルギー

・風船：球面（半径 $r$）




自然長 0 のばね
が あみ目状につながっている

$\Longrightarrow$ 位置エネルギー $\propto (\Delta x)^2$

$\propto \Delta A$ ← 微小面積

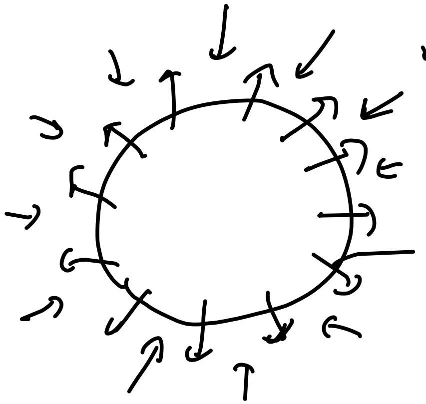
$F_b(r)$：風船の自由エネルギー

$$F_b(r) = \sigma \cdot 4\pi r^2$$

$\sigma(\cancel{T})$ 省く

半径に依存しない

## § 風船の収縮力



$p_\infty$ (大気圧)

$p_{gas}(r)$ (風船内気体圧力)

$f(r)$: 収縮力 (内向き正)

$$f(r) + p_\infty(4\pi r^2) = p_{gas}(r)\cdot(4\pi r^2)$$

$$\int_0^r f(r')\,dr' = \sigma\cdot(4\pi r^2) \Rightarrow f(r) = \sigma\cdot 8\pi r$$

$W = \Delta F$ より

$$p_{gas}(r) - p_\infty = \frac{f(r)}{4\pi r^2} = \frac{2\sigma}{r}$$

(ラプラスの式)

$\sigma$ : 表面張力

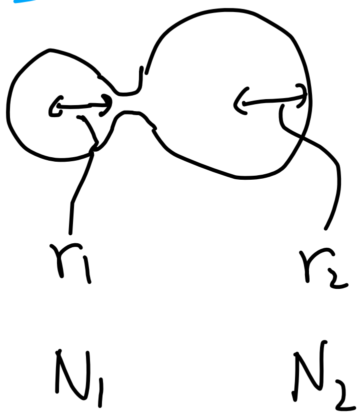
~Intermission~

# § 全自由エネルギー

・風船外の空気 (無視 $P_\infty = 0$)

・風船内の気体：理想気体

$F = U - TS$




$$F_{tot} = 4\pi\sigma\left(r_1^2 + r_2^2\right) - T\left[N_1 R \log\frac{V_1}{N_1} + N_2 R \log\frac{V_2}{N_2}\right] + const$$

$(r_1, r_2)$ に依存しない

$$= -\frac{8\pi\sigma}{3}\left(r_1^2 \log r_1 + r_2^2 \log r_2\right) + const$$

$$\begin{cases} \dfrac{N_1 RT}{V_1} = \dfrac{2\sigma}{r_1} \\[2ex] \dfrac{N_2 RT}{V_2} = \dfrac{2\sigma}{r_2} \end{cases} \Rightarrow N_1RT + N_2RT = 2\sigma\,\frac{4\pi}{3}\left(r_1^2 + r_2^2\right) = const$$

$$V_1 = \frac{4}{3}\pi r_1^3$$

$$\boxed{N_1 RT = \frac{8\sigma}{3}\pi r_1^2}$$

$$\boxed{N_1 + N_2 = const} \Longleftrightarrow r_1^2 + r_2^2 = const$$

# § 変分原理

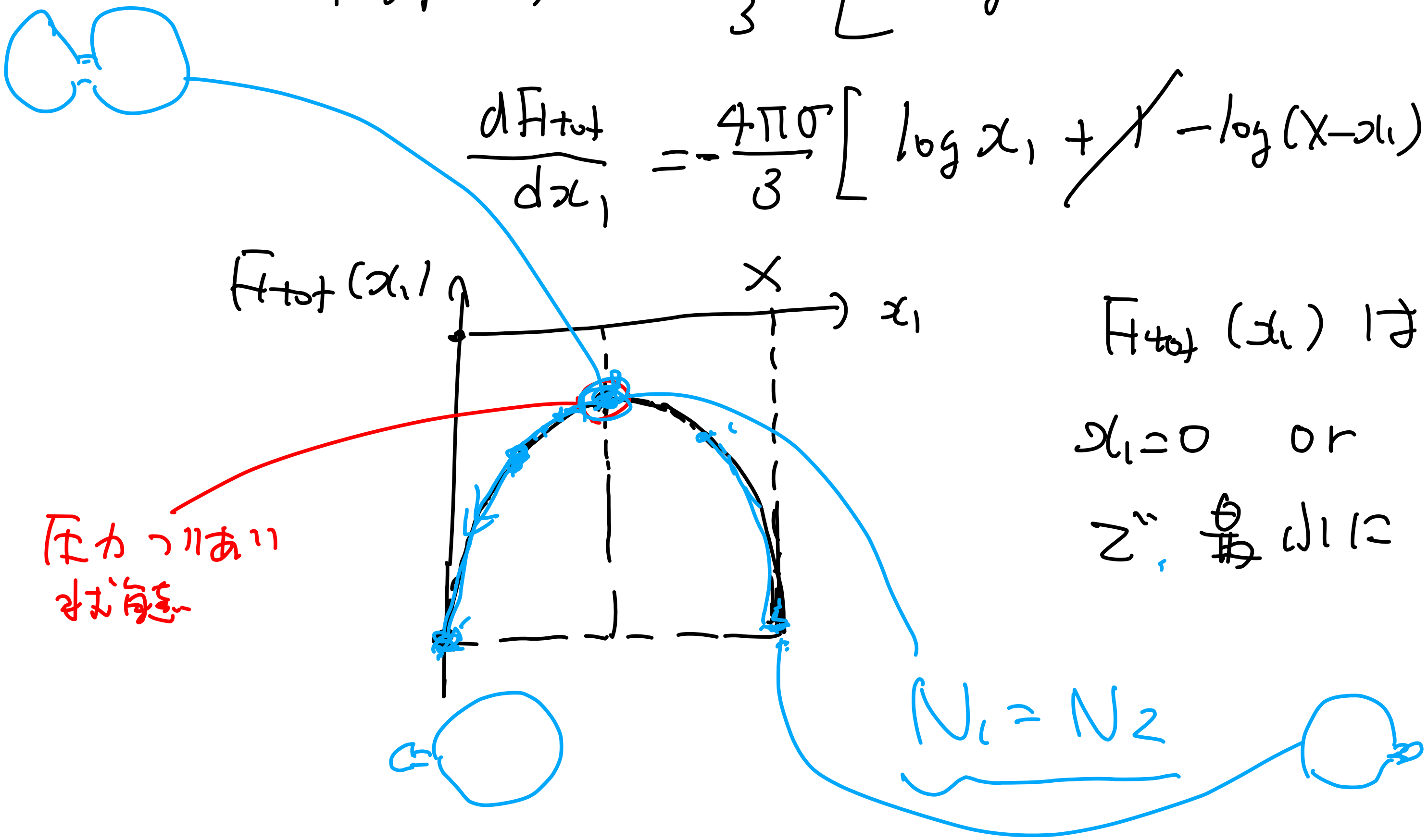
$x_1 + x_2 = X$ （固定）

$x_1 \equiv r_1^2 \ , \ x_2 \equiv r_2^2 ,$

$$F_{tot}(x_1, x_2) = -\frac{4\pi\sigma}{3}\left[x_1 \log x_1 + x_2 \log x_2\right] + \mathrm{const}$$

$$F_{tot}(x_1) = -\frac{4\pi\sigma}{3}\left[x_1 \log x_1 + (X - x_1)\log(X - x_1)\right] + \mathrm{const}$$

$$\frac{dF_{tot}}{dx_1} = -\frac{4\pi\sigma}{3}\left[\log x_1 + \cancel{1} - \log(X - x_1) \cancel{-1}\right]$$



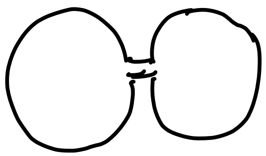

$F_{tot}(x_1)$ は

$x_1 = 0$ or $x_1 = X$

で最小になる。

# § 対称性の破れ

・同じ風船 ⇒ 風船の入れ換えについて
対称 (=変わらない)

 : 対称な状態

不安定

⇓


対称性が破れた状態
が観測される。

「自発的対称性の破れ」