12/10 熱力学 第9回

## §5. 熱力学関数

◎ 物体の状態を定める関数（以下の5つで概念的には尽くされる）
P, V, T（熱力学第0法則）, U（第1法則）, S（第3法則）

o 実際の変化を対象とするとき、新しい関数を用いると、その対象を一層明瞭に理解できるもの。
H（エンタルピー）, F, G（自由エネルギー）等

o 熱力学関数 U, H, F, G
いずれも2つの状態変数で表される関数
ただし、Uは独立な状態変数ではない。
Sは「P, V, T」と異なり、直接観測にかからないから判りにくい。

## ◎ §5.1 自由エネルギー

$\Delta U = Q - w$ 外に行う仕事 (small $w$)

○ 断熱の場合

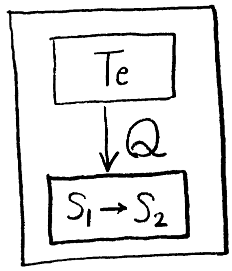
$w = -\Delta U$

○ 熱の出入があるとき

$w = Q - (U_2 - U_1)$

≧?

$S_2 - S_1 - \dfrac{Q}{T_e} > 0$ ? 第2法則かな?




$S_2 - S_1 \geq \dfrac{Q}{T_e} \longrightarrow Q \leq T_e(S_2 - S_1)$

$w \leq T_e(S_2 - S_1) - (U_2 - U_1)$

$w \leq -(U_2 - T_e S_2) + (U_1 - T_e S_1)$

ここで $F = U - TS$ ?

$w \leq -(F_2 - F_1)$ +?

$w \leq F_1 - F_2$.

○ $U = F + TS$ → 熱の移動によって周囲の物体に与えられるエネルギー
(束縛エネルギー) ?

$F$ ↓ 外部の物体に力学的仕事を行うことのできるエネルギー
(ヘルムホルツの自由エネルギー)

○ 定温のとき

自由エネルギー$F$ ?

## @ §5.2 熱力学的恒等式

可逆のとき =

- $$\begin{cases} dS \geq \dfrac{d'Q}{T_e} \longrightarrow d'Q \leq T_e dS \\ dU = d'Q - d'w \end{cases}$$ より、 $dU \leq T_e dS - d'w$

  $\therefore\ d'w \leq T_e dS - dU$

- $U, S, V \rightarrow dU, dS, dV$

  $dU = d'Q - d'w$

  $$\boxed{dU = \boxed{T}\, dS \boxed{-\ p}\, dV}$$ 恒等式

- $U = U(S, V)$

  $$\boxed{dU = \boxed{\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V} dS + \boxed{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S} dV}$$ 恒等式

- $$\therefore \begin{cases} T = \left(\dfrac{\partial U}{\partial S}\right)_V \\ -p = \left(\dfrac{\partial U}{\partial V}\right)_S \end{cases}$$

- ある状態量 $J$

$$dJ = \left(\frac{\partial J}{\partial S}\right)_V dS$$

?

$$dS = \frac{(d'Q)_r}{T}$$

$$\therefore dJ = \boxed{\frac{1}{T}\left(\frac{\partial J}{\partial S}\right)_V}(d'Q)_r$$

何がしたいんだ？

- ここで $J$ を $p$ と考える

断熱体積弾性率

$$dp = -k_s \frac{dV}{V} \quad \text{——} \quad ①$$

- また、$V = V(S, p)$ とおくと、

$dS = 0$ のとき、

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S dp \quad \text{——} \quad ②$$

- ② → ①

$$\cancel{dp} = -k_s \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S \frac{\cancel{dp}}{V}$$

$$\therefore k_s = -V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S$$

## ◎ §5.3 熱力学関数

- $H = U + pV$

$$dH = dU + pdV + Vdp$$

ここに、$dU = TdS - pdV$ だから、

$$\boxed{dH = TdS + Vdp}$$ 恒等式

$H = H(S, p)$ とすると、

$$\boxed{dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S dp}$$ 恒等式

$$\therefore \begin{cases} T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p \\ V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S \end{cases}$$

定圧ならば、$dp = 0$

$$dH = TdS = (d'Q)_r = C_p dT$$

$$\therefore C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$$

- $F = U - TS$

$$dF = dU - TdS - SdT$$

ここで、$dU = TdS - pdV$ を用いると、

$$\boxed{dF = -SdT - pdV}$$ 恒等式

$F = F(T, V)$ とすると、

$$\boxed{dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV}$$

$$\therefore \begin{cases} -S = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \\ -p = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \end{cases}$$

- $G = H - TS$
$$= U + pV - TS$$
$$= F + pV$$

$$dG = dH - TdS - SdT$$

ここで、$dH = TdS + Vdp$ だから、

$$dG = -SdT + Vdp$$

$G = G(T, p)$ とすると、

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp$$

$$\therefore \begin{cases} -S = \left(\dfrac{\partial G}{\partial T}\right)_p \\ V = \left(\dfrac{\partial G}{\partial p}\right)_T \end{cases}$$

$$\underbrace{U(S,V),\ H(S,p),\ F(T,V),\ G(T,p)}_{\text{熱力学関数}}$$

○ $U = U(T, V)$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV + \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS \quad ?$$

$T = const.$ として両辺を $V$ で微分すると、

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S + \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

$$= \underbrace{-p}_{5.16b} + \underbrace{T}_{5.16a} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \quad \text{—— } 5.30$$

○ $U = U(T, V)$ から $F(T, V)$ が求まるか？

$$S(T_2, V) - S(T_1, V) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V(T, V)}{T} dT \quad 4.22a$$

?

$$S = \int_{T_0}^{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \frac{dT}{T} + S(T_0, V) \quad 5.31$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

よって(?) $S$ は $U(T, V)$ だけでは決まらない ?

$F = U - TS$ ?

$U = U(S, V)$ がよい ?

| | | | |
|---|---|---|---|
| 中間 | $A^+$ | 100-90 | 1 |
| | A | 89-80 | 9 |
| | B | 79-70 | 19 |
| | C | 69-60 | 5 |
| | D | 59-0 | 15 |
| | 欠 | | 2 |