

# ■ファン=デル=ワールズ方程式に従う気体のエントロピー

1モルの気体

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (102)$$

(88) より

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \right\} - \frac{RT}{V-b} + \frac{a}{V^2} = \frac{a}{V^2} \rightarrow \int dU = \int \frac{a}{V^2} dV$$

$$U = -\frac{a}{V} + f(T) \quad (103)$$

定積モル比熱が一定と仮定

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = f'(T)$$

$$f(T) = C_v T + w$$

$$U = C_v T - \frac{a}{V} + w \quad (104)$$

$$dS = \frac{d'Q}{T} = \frac{1}{T}(dU + pdV) = \frac{1}{T}\left(C_v dT + \frac{a}{V^2} dV\right) + \frac{1}{T}\left(\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}\right)dV$$

$$= C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V-b}$$

$$S = C_v \log T + R \log(V-b) + const. \quad (105)$$

● **断熱過程（等エントロピー過程）**  $dS = 0, S = const.$

$$C_v \log T + R \log(V-b) = const.$$

$$T(V-b)^{\frac{R}{C_v}} = const. \quad (106)$$

	<b>ファン=デル=ワールス方程式 に従う気体</b>	<b>理想気体</b>
<b>状態方程式</b>	$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V-b) = RT$	$pV = RT$
<b>エントロピー</b>	$S = C_v \log T + R \log(V-b) + c.$	$S = C_v \log T + R \log V + c.$
<b>断熱過程の式</b>	$T(V-b)^{\frac{R}{C_v}} = const.$	$TV^{\frac{R}{C_v}} = const.$

# 第V章 熱力学ポテンシャル

## 17. 自由エネルギー（ヘルムホルツの自由エネルギー）

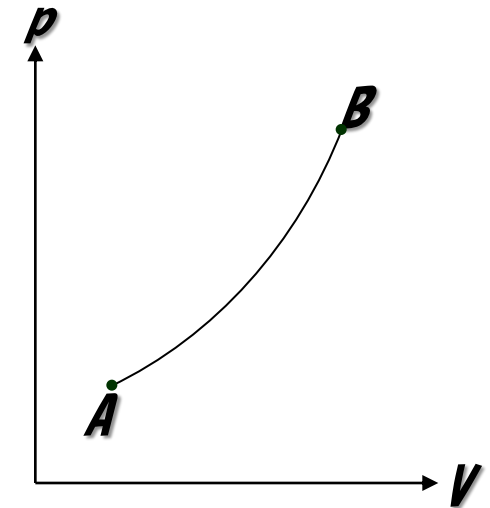
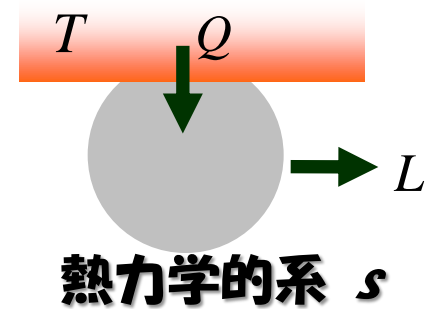
$$L = -\Delta U + Q \quad (108)$$

式 (73) より

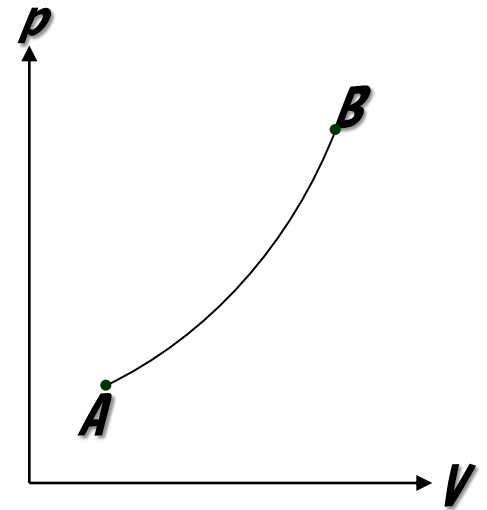
$$\int_A^B \frac{d'Q}{T} \leq S(B) - S(A)$$

$$\frac{1}{T} \int_A^B d'Q \leq S(B) - S(A)$$

$$Q = \int_A^B d'Q \leq T \{S(B) - S(A)\} \quad (109)$$



$$\begin{aligned}
L &\leq -\Delta U + T\{S(B) - S(A)\} \\
&= -\{U(B) - U(A)\} + T\{S(B) - S(A)\} \\
&= U(A) - TS(A) - \{U(B) - TS(B)\} \\
&= F(A) - F(B) \\
&= -\Delta F \qquad (112)
\end{aligned}$$



$$F = U - TS \qquad (111)$$

### 自由エネルギー（ヘルムホルツの自由エネルギー）

**A→Bが可逆過程：系が行う仕事は自由エネルギーの減少に等しい**

**A→Bが不可逆過程：自由エネルギーの減少は系が行う仕事の上限を与える**

**力学的な系：**  $L = -\Delta U \qquad (107)$

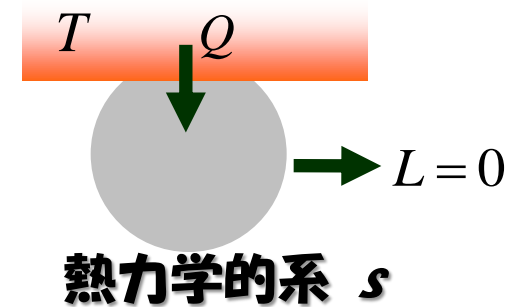
**熱力学的な系：**  $L \leq -\Delta F \qquad (112)$

**熱力学的な系の自由エネルギーは、  
力学的な系のエネルギーと同様の役割をする。**

●仕事  $L=0$  の場合 (等積の場合)

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

$$F(B) \leq F(A) \quad (113)$$



系が温度 $T$ の外界と熱的接触をもち、また力学的には孤立していて、外部に仕事をすることがないとすれば、この系の自由エネルギーは過程の間に増加することはない。



自由エネルギーが最小値をとっていけば、系は安定平衡の状態にある

定積であれば  $L=0$  なので、剛体容器に囲まれた系が温度 $T$ の熱源に接しているときの平衡の条件は、自由エネルギー最小となる



$F$  は定積熱力学ポテンシャルともよばれる