グランドポテンシャルを用いた不均一の熱力学の記述

折寄 圭（茨城大学 理学部）

学生アイデアファクトリー

自己紹介

茨城大学理学部３年 折寄(おりよせ) 圭
専攻：物理学
好きな分野：熱力学、統計力学、非平衡物理

やりたいこと

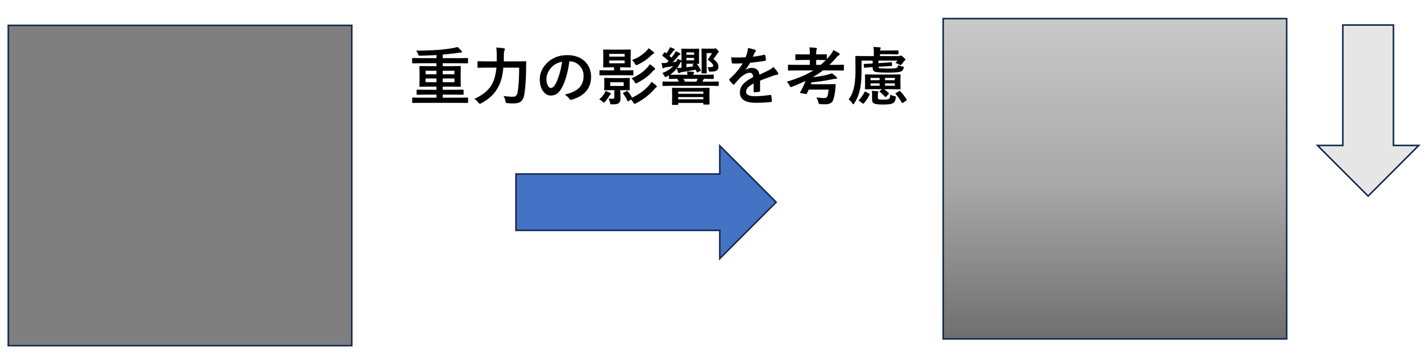
マクロ物理の一般的な理論をつくる！
この研究は平衡系の熱力学量と外場の関係を考察するものだが、非平衡への拡張も視野に

1，研究概要

流体で構成された熱力学系に静的な外場をかけると、系は最終的に不均一のある平衡状態に落ち着く。このような不均一がある熱力学系を記述する新しい枠組みを与える。記述には化学ポテンシャルを変数にとった完全な熱力学関数であるグランドポテンシャルを用いている。この研究の結果からは、ここで与える形式が、外場のかかった熱力学を記述する便利な方法、新しい熱力学の形式の可能性を示すと期待される

2，イントロ

平衡状態の気体の系に外場をかけたとする



外場なし
系の分布が一様

外場あり
粒子の密度、圧力など系に不均一が生じる

前提となる要素の２つ
・外場のある平衡状態では系の温度が全系で一様
(系の温度が一様でなくなるような外場は扱わない)
・外場のある平衡状態では系の化学ポテンシャルと外場のポテンシャルを合わせた電気化学ポテンシャルが全系で一定になる

<u>グランドポテンシャル密度</u>を、
系の温度と系の電気化学ポテンシャルから外場のポテンシャルを引いた量を変数にとった

$$j(T,\tilde{\mu}-\phi(r))$$

という量を用いた熱力学の形式を考える。

3，研究方法

提案する熱力学の形式が<u>既存の熱力学と完全に整合するかを確認</u>しつつ、提案する形式の有用性を示す
よく熱力学で扱われているHelmholtz自由エネルギーを用いた形式を手本に、グランドポテンシャルの形式から、系のHelmholtz自由エネルギーを再現することを一つの基準にし、理論的な整合を確かめる。

$$j(T,\tilde{\mu}-\phi(r)) \Longleftrightarrow f(T,n(r))$$

提案する形式
(グランドポテンシャル)
化学ポテンシャルに不均一が現れる

教科書にあるような形式
(Helmholtz自由エネルギー)
粒子の密度に不均一が現れる

<u>左から右を再現できなくてはならない！</u>

4，結果と簡単な具体例

検証の結果、いくつかの具体的な例で、提案する形式による熱力学が既存の熱力学と整合することが確かめられた。
両者は外場を反映したLegendre変換

$$f(T,n(r))=j(T,\mu(T,n(r))-\phi(r))+n(r)(\mu(T,n(r))-\phi(r))$$

$$n(T.\mu(r)-\phi(r))=-\left(\frac{\partial j}{\partial \mu}\right)_{T,\mu=\tilde{\mu}-\phi(r)}$$

によって互いに移り合える。

<u>簡単な具体例：一様重力中の理想気体</u>

理想気体中のグランドポテンシャル密度は以下のようになる。

$$j(T,\mu)=\frac{J(T,V,\mu)}{V}=-\frac{N_0}{V_0}RT\left(\frac{T}{T_0}\right)^c e^{\frac{\mu-RT}{RT}}$$

重力の効果を考慮すれば、提案した形式で

$$j(T,\tilde{\mu}-\phi(z))=-\frac{N_0}{V_0}RT\left(\frac{T}{T_0}\right)^c e^{\frac{\tilde{\mu}-RT}{RT}-\frac{mgz}{RT}}$$

となり、粒子密度の分布は

$$n(T,\tilde{\mu}-\phi(z))=-\left(\frac{\partial j(T,\mu)}{\partial \mu}\right)_{\mu=\tilde{\mu}-mgz}=\frac{N_0}{V_0}\left(\frac{T}{T_0}\right)^c e^{\frac{\tilde{\mu}-RT}{RT}}e^{-\frac{mgz}{RT}}$$
$$=n_0(T)e^{-\frac{mgz}{RT}}$$

として、**粒子の分布を再現する。**Helmholtz自由エネルギーについてはLegendre変換を施せば

$$f(T,n(r))=-n(r)RT\log\left\{\frac{1}{n(r)}\frac{N_0}{V_0}\left(\frac{T}{T_0}\right)^c\right\}$$

と、既存の結果と一致する。

5，discussion

便利な形式として

グランドポテンシャル密度を用いた形式は、外場に対して系がどのように平衡状態を変化させるかを見るために便利な方法としての活用が期待される。

	粒子密度分布がわかる	粒子密度分布がわからない
外場の形がわかる	外場がない・無視できる場合 系が一様な場合 流体の圧縮率が高い場合	**一様重力や一様な電場・磁場など力学や電磁気学の知識から外場の形がわかる場合**
外場の形がわからない	外場を測定したいとき	系を構成する粒子も場を作っている場合

外場の形は分かっても、粒子密度分布がわからない場合(=この理論が有効な場合)は多いと考えられる。

困難とその処方箋

系の具体的なグランドポテンシャルの関数形を得ることが困難であった。
グランドポテンシャル密度が圧力に該当することから

$$j(T,\mu)=-p(T,n(T,\mu))$$

ここから得られる方程式を解けば、いくつかの系でグランドポテンシャル密度を求められる。

例：理想気体

$$j(T,\mu)=-n(T,\mu)RT$$
$$j(T,\mu)=RT\frac{\partial j}{\partial \mu}$$

Van der waals 気体などでは非線形の微分方程式になる。

$$j(T,\mu)=RT\frac{\partial j}{\partial \mu}-a\left(\frac{\partial j}{\partial \mu}\right)^2$$

簡単のためにb=0としたvan der waals 気体での微分方程式
非線形の方程式となり、解を得ることは難しい。

6，参考文献

清水明　熱力学の基礎 (東京大学出版会)
田崎晴明　熱力学ー現代的な視点から (培風館)