

まとめ 5. 等温過程における Clausius の不等式, 自由エネルギー

自由エネルギー :

$$F \equiv U - TS \quad (\text{Helmholtz の自由エネルギー})$$

$$G \equiv U + pV - TS \quad (\text{Gibbs の自由エネルギー})$$

熱力学的関係式と自然な変数:

$$dU = TdS - pdV + \mu dN$$

$$dF = dU - TdS - SdT = -SdT - pdV + \mu dN$$

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT = -SdT + Vdp + \mu dN$$

等温過程における Clausius の不等式と自由エネルギー :

一般的な等温過程 : $A(T, V, N) \longrightarrow B(T, V', N')$

始点 A , 終点 B は温度 T の熱平衡状態 . 中間は一般に非平衡状態 .
環境の温度は T 一定.

$$S(B) - S(A) \geq \int_A^B \frac{d'Q}{T} = \frac{Q}{T} = \frac{1}{T}(U(B) - U(A) + W)$$

- 等温定積過程 : $W = 0$

$$F(B) - F(A) = [U(B) - TS(B)] - [U(A) - TS(A)] \leq 0$$

- 等温定圧過程 : $W = p\Delta V = p[V(B) - V(A)]$

$$\Phi(B) - \Phi(A) = [U(B) + pV(B) - TS(B)] - [U(A) + pV(A) - TS(A)] \leq 0$$

自由エネルギー最小の状態が実現される

- 最大仕事の原理

$$W \leq -[F(B) - F(A)]$$