

まとめ 8. 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

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

平衡条件：

断熱系： $\Delta S \geq 0$

$$S = S_1(U_1, V_1, N_1) + S_2(U_2, V_2, N_2); \quad U = U_1 + U_2, V = V_1 + V_2, N = N_1 + N_2$$

$$\delta S = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \delta U_1 + \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right) \delta V_1 - \left(\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2} \right) \delta N_1 = 0$$

等温定積系： $\Delta F \leq 0$

$$F = F_1(T_1, V_1, N_1) + F_2(T_2, V_2, N_2); \quad T_1 = T_2 = T, V = V_1 + V_2, N = N_1 + N_2$$

$$\delta F = -(p_1 - p_2) \delta V_1 + (\mu_1 - \mu_2) \delta N_1 = 0$$

等温定压系： $\Delta G \leq 0$

$$G = G_1(T_1, p_1, N_1) + G_2(T_2, p_2, N_2); \quad T_1 = T_2 = T, p_1 = p_2 = p, N = N_1 + N_2$$

$$\delta G = (\mu_1 - \mu_2) \delta N_1 = 0$$