よく使われる式

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{定温})$$

$\because$ $G = H - TS$

自発的過程 $\Delta G \leq 0$

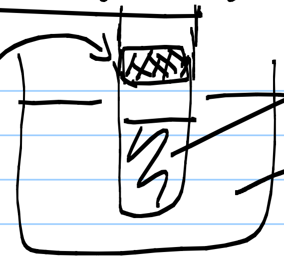
$$\begin{cases} \Delta H & (\text{エンタルピー}) \text{ 支配} \\ -T\Delta S & (\text{エントロピー}) \text{ 〃} \end{cases}$$

自発的 $\Delta F \leq 0$ (定積, 定温)

$\Delta G \leq 0$ (定圧, 〃)

定圧 $\Rightarrow$ $\Delta H = \Delta Q$ (ただし N 一定)

別の見方 ($\Delta G \leq 0$ について)



定圧

反応系 (system) }
熱浴 (bath) } 全系 (total) = 閉鎖系とする

第2法則 $\Delta S_{tot} \geq 0$

$$\Delta S_{sys} + \Delta S_{bath} \geq 0$$

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ を導入

定圧 $\Rightarrow$ $\Delta H = \Delta Q$ (熱量)

$$\Delta H_{sys} = -\Delta H_{bath}$$

(完全にやり取りされる)

熱浴は常に熱平衡とする

$$\Delta S_{bath} = \Delta Q_{bath} / T$$
$$= \Delta H_{bath} / T$$
$$(\because \Delta G_{bath} = 0)$$

以上より

$$\Delta G_{sys} = \Delta H_{sys} - T\Delta S_{sys}$$
(自分で)
$$= -T\Delta S_{tot}$$

$T > 0$ (絶対温度)

$$\Delta S_{tot} \geqq 0 \iff \Delta G_{sys} \leqq 0$$

ΔG_{sys} は熱浴の効果を実効的に含む

$S(U, V, N)$

T, P を保ったまま、V, N を a 倍する

$V \to aV$, $N \to aN$, 密度 $\frac{N}{V}$ は一定

U は示量的なので $U \to aU$

S も示量的 $S \to aS$ を要請

$$S(aU, aV, aN) = aS(U, V, N)$$

両辺 a で微分し、その後 $a=1$ とおく。

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} U + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N} V + \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V} N = S$$

(☆) $\overbrace{dS}\ = \overbrace{\frac{1}{T}dU} + \overbrace{\frac{P}{T}dV} - \frac{\mu}{T}dN$

∵ $\frac{1}{T}U + \frac{P}{T}V - \frac{\mu}{T}N = S$

∴ $\boxed{U = TS - PV + \mu N}$ ⋯ (*)

→ $dU = TdS + SdT - PdV - VdP + \mu dN + Nd\mu$

第1法則

$-)\ dU = TdS - PdV + \mu dN$

$\boxed{0 = SdT - VdP + Nd\mu}$

Gibbs-Duhemの式

(*)より $G = \mu N$, $\Omega = PV$

となる。

∵ $G = U - TS + PV \overset{(*)}{=} \mu N$

よって 化学ポテンシャル
= 1粒子あたりのギブス自由エネルギー

$G(T, P, N)$ なので $\mu(T, P)$

$nA + mB \rightleftharpoons lC$

$n\mu_A \quad m\mu_B \quad l\mu_C$

$\Delta G = l\mu_C - n\mu_A - m\mu_B \gtrless 0$?