

$$dF = dU - d(TS)$$

$$\begin{aligned} &= dU - TdS - SdT \\ \textcircled{1} \quad &\Rightarrow -SdT - PdV + \mu dN \quad \dots \textcircled{2} \end{aligned}$$

Fは T, V, N の関数であり

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T}, \quad P = -\frac{\partial F}{\partial V}, \quad \mu = \frac{\partial F}{\partial N}$$

「ルジャンドル変換」

独立変数の組を変換

$$G \equiv F + PV \quad (\text{ギブスの自由エネルギー})$$

$$dG = dF + PdV + VdP \quad \textcircled{3}$$

$$\textcircled{2} \quad \Rightarrow -SdT + VdP + \mu dN$$

Gは T, P, N の関数

$$H \equiv U + PV \quad (\text{エンタルピー})$$

$$dH = dU + PdV + VdP$$

$$\textcircled{1} \quad \Rightarrow TdS + VdP + \mu dN \quad \textcircled{4}$$

Hは S, P, N の関数

$$\Omega \equiv -F + \mu N \quad (\text{グランドポテンシャル})$$

$$d\Omega = -dF + \mu dN + N d\mu$$

$$= SdT + PdV + N d\mu \quad \textcircled{5}$$

Ω は T, V, μ の関数

エンタルピーについて

以下、粒子数一定 $dN=0$ とする

④ より 圧力一定 $dP=0$ のとき

$$\underline{dH} = T dS = \underline{dQ}$$

系のエンタルピー変化 = 受け取った熱量

ヘルムホルツ自由エネルギーについて

② より 粒子数, 温度一定 とすると

$$dN=0 \quad dT=0$$

$$dF = -P dV$$

F は系が外部 ~~から~~ 仕事に等しい
(からなる)

ただし、これは可逆過程の場合、

$$\Delta F = \int_A^B dF = - \int_A^B P dV$$

であり、一般の不可逆過程では、

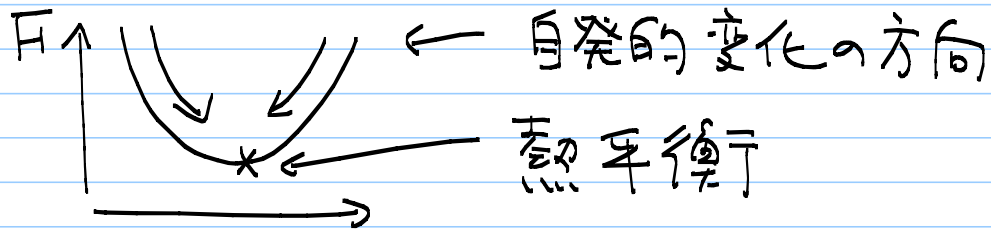
$$\Delta S \geq \frac{\Delta Q}{T} \text{ を反映して。} \dots (*)$$

$$\Delta F \leq - \int P dV \text{ となる。}$$

$$\left(\begin{aligned} \text{③ } \Delta F &= \Delta(U - TS) \stackrel{T\text{-一定}}{=} \Delta U - T \Delta S \\ &= \Delta Q - \int P dV - T \Delta S \leq - \int P dV \end{aligned} \right) \quad (*)$$

よ、2 体積一定のとき

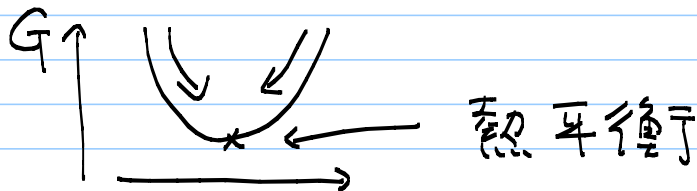
$$\Delta F \leq 0 \quad (\text{定温, 定積})$$



ギブズの自由エネルギーについて

同様にして (自習) (粒子数一定 $dN=0$)

$$\Delta G \leq 0 \quad (\text{定温, 定圧})$$



$$U(\underline{s}, v, N) \quad dU = \underline{T} ds - PdV + \mu dN$$

$$\downarrow \underline{-TS}$$
$$F(\underline{T}, \underline{v}, N) \quad dF = \underline{-s}dT - PdV + \mu dN$$

$$\downarrow \underline{+PV}$$
$$G(\underline{T}, \underline{P}, N) \quad dG = -s'dT + \underline{V}dP + \mu dN$$

$$U(s, v, N) \xrightarrow{+PV} H(s, P, N)$$

$$\downarrow -TS \qquad \qquad \qquad \downarrow -TS'$$
$$F(T, v, N) \xrightarrow{+PV} G(T, P, N)$$