

$$\underbrace{dF = dU - TdS}_{d'W} \quad \text{となる,} \quad \dots \star$$

内部エネルギーのうち、これだけは (仕事として) 取り出すことができない。

$$\therefore \text{等温変化: } d'W = dF, \quad d'Q = TdS$$

状態量 F というのは、等温変化が起こる場合に、内部エネルギー U のうち仕事として取り出せる部分を表したもの。... 「ヘルムホルツの自由エネルギー」

不可逆過程も含む場合、

$$dS \geq \frac{d'Q}{T} \Rightarrow d'Q \leq TdS$$

$$dU = d'Q + d'W \text{ に当てはめると, } dU - TdS \leq d'W$$

$$dF = dU - TdS (\because \star) \text{ なので, } \underline{dF \leq d'W}$$

$$\therefore -dF \geq -d'W \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{「}-dF\text{」は自由エネルギーの減少量,} \\ \text{「}-d'W\text{」は、外に対してする仕事.} \end{array} \right. \quad \left(\begin{array}{l} \text{理論値より} \\ \text{小さくなる!} \end{array} \right)$$

「自由エネルギーの減少量より少ない仕事しか、外部に対して行えない」

等温・定積変化 ($dT=0, dV=0$)

$$d'W = 0 \text{ となって, } dF \leq 0 \text{ が成り立つ.}$$

「等温かつ定積で不可逆変化が起こると、ヘルムホルツの自由エネルギー F は必ず減少する」

← 2 数を定めている。

「等温・定積」でも、圧力が変化する場合は？

⇒ 化学反応などによってモル数が増える場合

例、 $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ のような反応。

↑ cf. エントロピー
断熱で不可逆変化が起こったとき、エントロピーは必ず増大する。

「等温・定圧」の場合 ($dT=0, dP=0$)

外界と仕事のやりとりはある。

$$dF \leq d'W \text{ に対して, } d'W = -PdV \text{ を代入して}$$

$$\underline{dF + PdV \leq 0}$$

ここで新しい状態量 G を導入して $G = F + PV$

この微小量変化は、 $dG = dF + PdV + VdP$ (← $G = F + PV$ を微分)

となり、 $dP=0$ なので、

$$\underline{dG = dF + PdV} \quad \text{と表現できる。}$$