

ヘルムホルツエネルギー, ギブズエネルギー

★ 自発的な変化の方向

クラウツウスの不等式

$$dS \geq \frac{dq}{T}$$

• 体積一定かつ他の仕事も伴わないとき

$$dU = dq \quad (dw=0)$$

$$dS \geq \frac{dU}{T}$$

$$dU - TdS \leq 0$$

• U一定のとき, $dS \geq 0$

• S一定のとき, $dU \leq 0$

• 圧力一定のとき

$$dH = dq$$

$$dS \geq \frac{dH}{T}$$

$$dH - TdS \leq 0$$

• H一定のとき $dS \geq 0$

• S一定のとき $dH \leq 0$

$$dS = dS_{in} + dS_{ex} \geq 0$$

• $dS_{in} = 0$ のとき

$$dS_{ex} \geq 0 \text{ かつ } dq \leq 0$$

$$(dU)_{V,S} \leq 0$$

$$(dH)_{P,S} \leq 0$$



• $dq = 0$ のとき

UやH自体に低くなる
という性質はない, $dS_{ex} = 0$

Sが大きくなることを許す, $dS_{in} \geq 0$

★ ヘルムホルツエネルギー, ギブズエネルギー

• ヘルムホルツエネルギー $A \equiv U - TS$

T, V一定のとき,

$$(dA)_{T,V} = (dU)_{T,V} - T(dS)_{T,V} - \underbrace{S(dT)_{T,V}}_0$$

$$= (dU)_{T,V} - T(dS)_{T,V}$$

$$\leq 0$$

• ギブズエネルギー $G \equiv H - TS$

T, P一定のとき (一般的な化学実験の条件)

$$(dG)_{T,P} = (dH)_{T,P} - T(dS)_{T,P} - \underbrace{S(dT)_{T,P}}_0$$

$$= (dH)_{T,P} - T(dS)_{T,P}$$

$$\leq 0$$

★ 最大仕事

$$\begin{cases} dU = dq + dw \\ ds \geq \frac{dq}{T} \end{cases}$$

$$dU \leq Tds + dw$$

$$dw \geq dU - Tds = (dA)_T$$

- 系に与えられる最大の仕事は、内部エネルギー変化より小さい (可逆のとき、最大となる)

$dS_{in} \leq 0$ のとき



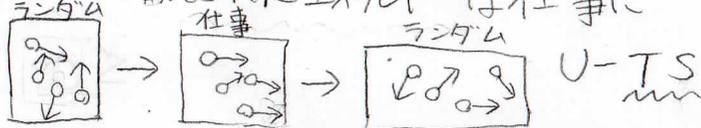
$$dS = dS_{in} + dS_{ex} \geq 0$$

$$dS_{ex} \geq -dS_{in}$$

$$dq \leq TdS_{in}$$

$-dU$ のうち、一部は熱として出ていくため必ず $-dw < -dU$ となる

- dA は、内部エネルギー変化のうち、自由に仕事へ変換できる部分に等しいため、 A はヘルムホルツ自由エネルギーとも呼ばれる
- 仕事は、分子が一様な運動をすることで移動するエネルギーであるとする、不規則な熱運動として蓄えられたエネルギーは仕事に使うことができない。



$$dG = dH - Tds - SdT$$

T, P 一定のとき、

$$dG = dq + dw + pdv - Tds$$

$$dq \leq Tds \text{ (F)}$$

$$dG \geq dw + pdv$$

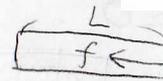
膨張以外のときの $dw_{expansion} = -pdv$

膨張以外の仕事 $dw_{add} = dw + pdv$
(電気的工作など) $\leq (dG)_{T,P}$

G もギブズ自由エネルギーと呼ばれることがある。

★ ゴムの伸縮とギブズエネルギー

ゴムは伸ばしても、元の長さまで縮む \rightarrow 可逆 $\frac{dq}{T} = Tds$
 $\frac{dw}{T} = -pdv$



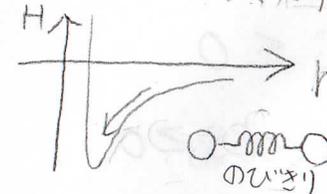
$$(dG)_T = dH - Tds + fdL$$

(f : 張力, L : ゴムの長さ)

$$f = \left(\frac{\partial G}{\partial L} \right)_{T,P} = \left(\frac{\partial H}{\partial L} \right)_{T,P} - T \left(\frac{\partial S}{\partial L} \right)_{T,P}$$

エンタルピー成分 f_H エントロピー成分 f_S

- エンタルピー成分 f_H
- エントロピー成分 f_S



よく伸びる領域では
エントロピー 8~9割
エンタルピー 1~2割

$$S = k_B \ln W$$

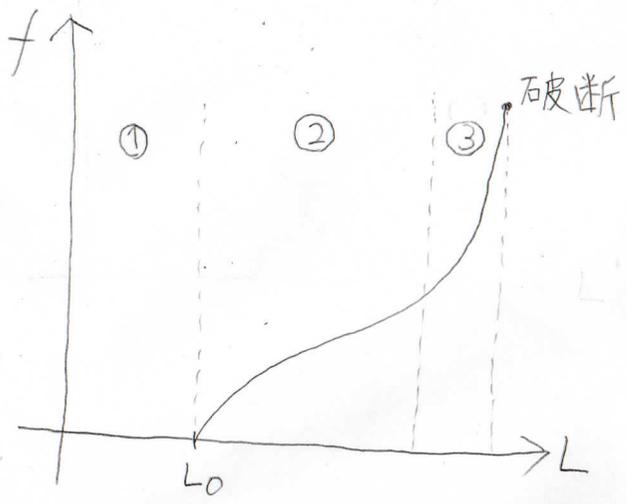
両末端間距離 R

R 小 R 大



W 大 W 小

S 大 S 小

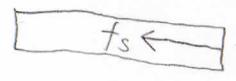


①



伸長による体積変化小さい
 $L \rightarrow 0$ のとき、垂直方向に伸びる
 むしろポアソンエネルギーは増加する。

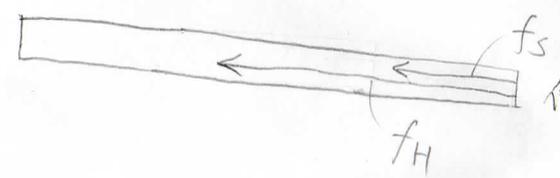
②



自由に伸縮

$$f_s / f = 0.8 \sim 0.9$$

③



伸びない