５．熱力学ポテンシャルについて

前節までの議論で、内部エネルギーの微小変位dEは次のように表されることが分かった。

$$dE \leqq TdS - pdV + \sum_j \mu_j dN_j \qquad (5-1)$$

ここで簡単のため$dS = 0$，$dN_j = 0$と置く。また仕事$-pdV$を$\bar{d}W$で表すと、上式は

$$dE \leqq \bar{d}W$$

となる。これより$S, \{N_j\}$が一定の可逆変化では、外部から与えられた仕事は内部エネルギーEとして蓄えられ、逆の過程で仕事Wとして取り出せる、ということが分かる。この事例を一般化して、次のように定義しておく。

ある物理量について、それに属する独立変数で微分して、その独立変数に共役な変数が得られたとする。熱力学ではこのような物理量を、まとめて熱力学ポテンシャルとよぶ。

内部エネルギー以外の熱力学ポテンシャルについても、ここで導出しておこう。

① 内部エネルギーに関する式（5−1）より、Eは独立変数$S, V, \{N_j\}$の関数として

$$E = E\left(S, V, \{N_j\}\right)$$

と表される。ここで独立変数を$\left(S, V, \{N_j\}\right)$から$\left(S, p, \{N_j\}\right)$に変換することを考えよう。（このような変換の仕方をルジャンドル変換という。）そのため次式で定義する量Hを導入する。

$$H \equiv E + pV$$

この式の両辺の微小変位をとり、これに（5−1）を代入すると次式が得られる。

$$\begin{aligned} dH &= dE + d(pV) \\ &\leqq TdS - pdV + \sum_j \mu_j dN_j + pdV + Vdp \\ &\leqq TdS + Vdp + \sum_j \mu_j dN_j \end{aligned}$$

上式にて等号が成立する時、Hは

$$H = H\left(S, p, \left\{N_j\right\}\right)$$

となって、独立変数S , p , $\left\{N_j\right\}$の関数で表される。

② 次式で定義する量F を導入する。

$$F \equiv E - TS$$

①と同様、上式の両辺の微小変位をとり、これに（5－1）を代入すると

$$\begin{aligned} dF &= dE - d(TS) \\ &\leqq TdS - pdV + \sum_j \mu_j dN_j - TdS - SdT \\ &\leqq -SdT - pdV + \sum_j \mu_j dN_j \end{aligned}$$

※ $F = F\left(T, V, \left\{N_j\right\}\right)$　［上式にて等号成立時］

となる。以下③，④についても、同様の方法で導出する。

③ 定義：$G \equiv E - TS + pV$

$$\begin{aligned} dG &\leqq TdS - pdV + \sum_j \mu_j dN_j - TdS - SdT + pdV + Vdp \\ &\leqq -SdT + Vdp + \sum_j \mu_j dN_j \end{aligned}$$

※ $G = G\left(T, p, \left\{N_j\right\}\right)$　［上式にて等号成立時］

④ 定義：$\Omega \equiv E - TS - \sum_j \mu_j N_j$

$$\begin{aligned} d\Omega &\leqq TdS - pdV + \sum_j \mu_j dN_j - TdS - SdT - \sum_j \mu_j dN_j - \sum_j N_j d\mu_j \\ &\leqq -SdT - pdV - \sum_j N_j d\mu_j \end{aligned}$$

※ $\Omega = \Omega\left(T, V, \left\{\mu_j\right\}\right)$　［上式にて等号成立時］

以上の計算で得られた結果をまとめておく。

［内部エネルギー E ］

$$dE \leqq TdS - pdV + \sum_j \mu_j dN_j$$

$$E = E\left(S, V, \left\{N_j\right\}\right)$$ ［上式にて等号成立時］

［エンタルピー H ］

$$dH \leqq TdS + Vdp + \sum_j \mu_j dN_j$$

$$H = H\left(S, p, \left\{N_j\right\}\right)$$ ［上式にて等号成立時］

［ヘルムホルツの自由エネルギー F ］

$$dF \leqq -SdT - pdV + \sum_j \mu_j dN_j$$

$$F = F\left(T, V, \left\{N_j\right\}\right)$$ ［上式にて等号成立時］

［ギブスの自由エネルギー（あるいは自由エンタルピー） G ］

$$dG \leqq -SdT + Vdp + \sum_j \mu_j dN_j$$

$$G = G\left(T, p, \left\{N_j\right\}\right)$$ ［上式にて等号成立時］

［グランドポテンシャル Ω ］

$$d\Omega \leqq -SdT - pdV - \sum_j N_j d\mu_j$$

$$\Omega = \Omega\left(T, V, \left\{\mu_j\right\}\right)$$ ［上式にて等号成立時］

…… これらの量を総称して、熱力学ポテンシャルとよぶ。　　（5－2）

ここで内部エネルギー E について、変数 S , V , $\left\{N_j\right\}$ が一定値の場合の経時変化を考える。

（5－2）式によれば、初めは$dE < 0$であったのが、無限に長い時間が経過した後、系が平衡状態に達した時点で$dE = 0$となる。すなわち「$\left(S,V,\left\{N_j\right\}\right)$が指定された平衡状態は、$E$が最小の状態である。」と言える。他の量$H$,$F$,$G$,$\Omega$についても同様のことが言える。そこでこの事を、熱力学ポテンシャルについて一般的に成り立つ法則として、以下のようにまとめておく。

「系の外的な拘束条件（熱力学変数の組が一定）下での平衡状態において、その熱力学変数の組を自然な独立変数とする熱力学ポテンシャルは、最小値をとる。」