

つまり, $dG \leq 0$ となり, 等温過程で不可逆変化が起これば,
 G は必ず減少する... この G を「ギブズの自由エネルギー」という。

$F = U - TS$ の関係式より

$$G = F + PV$$

$$= U + PV - TS$$

$$= H - TS \quad (\because H = U + PV \text{ から}) \quad \text{という関係式が成り立つ。}$$

状態の安定性 (平衡条件)

- ・「断熱」: $dS \geq 0$ (等号は可逆変化のとき)
 ... エントロピーが極大となるところで安定になる。

(エントロピーを微分して
 その微分係数が
 0 になるころ)
- ・「等温かつ定積」: $dF \leq 0$... F が極小となるところで状態が安定になる
- ・「等温かつ定圧」: $dG \leq 0$... G が極小となるところで状態が安定になる。

熱力学関数

$\left. \begin{array}{l} U \\ H \\ F \\ G \end{array} \right\}$ エネルギーを
 表す量

$\left. \begin{array}{l} P \\ V \\ T \\ S \end{array} \right\}$ それぞれ
 単位がちがう

熱力学第1法則 $dU = d'Q + d'W$ と

$$dS = \frac{d'Q}{T}, \quad d'W = -PdV \quad \text{より} \quad \underline{dU = TdS - PdV}$$

また, $H = U + PV$ から, この微小変化量は

$dH = dU + PdV + VdP$ となり, これに $dU = TdS - PdV$ を代入すると

$$\underline{dH = TdS + VdP}$$

また, $F = U - TS$ から, この微小変化量は, $dF = dU - TdS - SdT$

これに $dU = TdS - PdV$ を代入して

$$\underline{dF = -PdV - SdT}$$

同様にして $\underline{dG = VdP - SdT}$

これらを整理すると

$$\left\{ \begin{array}{l} dU = TdS - PdV \\ dH = TdS + VdP \\ dF = -PdV - SdT \\ dG = VdP - SdT \end{array} \right. \quad \dots (*)$$

この4つの微分の関係が得られる。