3-11 自由エネルギー

(4)ギブズ自由エネルギー*G* の圧力および温度変化

・*G* と*A* の全微分とその偏微分係数

$$dG = (\partial G/\partial T)_P\,dT + (\partial G/\partial P)_T\,dP = -SdT + VdP$$
$$\therefore (\partial G/\partial T)_P = -S,\quad (\partial G/\partial P)_T = V$$
$$dA = (\partial A/\partial T)_V\,dT + (\partial A/\partial V)_T\,dV = -SdT - PdV$$
$$\therefore (\partial A/\partial T)_V = -S,\quad (\partial A/\partial V)_T = -P$$

・*G* の圧力変化（系の温度は一定）

(a) $(\partial G/\partial P)_T = V > 0$ より，純物質の*G*は圧力を上げると増加する。

$$\Delta G = G(2) - G(1) = \int_1^2 dG = \int_{P_1}^{P_2} (\partial G/\partial P)_T\,dP = \int_{P_1}^{P_2} V\,dP$$

(b) 純物質で固体や液体のとき（1 molあたり）［モル体積V_{m}の圧力変化は小さい］

$$\Delta G_{\mathrm{m}} = G_{\mathrm{m}}(P_2) - G_{\mathrm{m}}(P_1) = \int_{P_1}^{P_2} V_{\mathrm{m}}\,dP \cong V_{\mathrm{m}}\int_{P_1}^{P_2} dP = V_{\mathrm{m}}(P_2 - P_1) = V_{\mathrm{m}}\Delta P$$

(c) 理想気体（純物質）のとき（1 molあたり）［モル体積V_{m}の圧力変化は大きい］

$$\Delta G_{\mathrm{m}} = G_{\mathrm{m}}(P_2) - G_{\mathrm{m}}(P_1) = \int_{P_1}^{P_2} \frac{RT}{P}\,dP = RT\int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} = RT\ln(P_2/P_1)$$

・理想気体の標準状態：$P_1 = P^{\circ} = 1\ \mathrm{atm}\ (101.325\ \mathrm{kPa} \cong 0.1\ \mathrm{MPa})$

・任意の圧力*P* でのモルギブズエネルギー（ここでは，圧力の単位は atm とする。他の圧力単位を用いても，ΔG_{m}の単位は*RT*で決まり，当然同じである）

$$G_{\mathrm{m}}(P) = \underline{G^{\circ}{}_{\mathrm{m}}(P^{\circ})} + RT\ln(P/P^{\circ}) = G^{\circ}{}_{\mathrm{m}} + RT\ln(P/1\ \mathrm{atm})$$

理想気体の標準状態でのモルギブズエネルギー

＜注＞実在気体では圧力*P* に相当するフガシティ *f* を用いる。

(d) *G* の圧力変化を化学反応（反応系R→生成系P）に応用（物理化学III）

$$\Delta G = G(P,\mathrm{products}) - G(R,\mathrm{reactants})$$
$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial P}\right)_T = \left[\frac{\partial}{\partial P}\{G(P) - G(R)\}\right]_T = V(P) - V(R) = \Delta V$$

・平衡定数*K*と標準状態での*G*の差との関係：$\Delta_{\mathrm{r}}G^* = -RT\ln K$

・G の温度変化（系の圧力は一定）（Gibbs-Helmholtzの式）

(a) $(\partial G/\partial T)_P = -S < 0$ より，純物質のGは温度を上げると減少する。

(b) ギブズ・ヘルムホルツの式

$$(\partial G/\partial T)_P = -S = (G-H)/T$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G}{T}\right)\right]_P = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P + G\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{1}{T}\right)\right]_P = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P - \frac{G}{T}\right]$$

両式より

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G}{T}\right)\right]_P = -\frac{H}{T^2}$$

（ギブズ・ヘルムホルツの式）

(c) G の温度変化を化学反応（反応系R→生成系P）に応用（物理化学III）

$$\Delta G = G(P,\mathrm{products}) - G(R,\mathrm{reactants})$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta G}{T}\right)\right]_P = \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G(P)}{T} - \frac{G(R)}{T}\right)\right]_P = -\left(\frac{H(P)}{T^2} - \frac{H(R)}{T^2}\right) = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial(1/T)}\left(\frac{\Delta G}{T}\right)\right]_P = \Delta H$$

$(\Delta_r G^* = -RT\ln K,\ \Delta_r G^*/T = -R\ln K)$

・Maxwellの関係式

(a) 関数z が状態量であることの必要十分条件

状態量z は全ての閉サイクルに対して： $\oint dz = 0$

グリーンの公式： $dz = X(x,y)dx + Y(x,y)dy$

$$\oint dz = \oint (X\,dx + Y\,dy) = \iint_\sigma \left[\left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_y - \left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x\right] dxdy$$

$$\therefore \left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_y = \left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x, \quad (i.e.)\ \left[\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x\right]_y = \left[\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y\right]_x$$

(b) 熱力学的状態方程式

$$dA = -SdT - PdV, \quad \therefore (\partial S/\partial V)_T = (\partial P/\partial T)_V$$

$$dG = -SdT + VdP, \quad \therefore -(\partial S/\partial P)_T = (\partial V/\partial T)_P$$

$$dU = TdS - PdV, \quad \therefore \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$$

$$dH = TdS + VdP, \quad \therefore \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V$$

第13回-5

(c) 熱力学的状態方程式の応用例

(1)理想気体(Joulの法則)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P = T\cdot\frac{nR}{V} - P = 0$$

$(\partial U/\partial V)_T$:内部圧

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V = -T\cdot\frac{nR}{P} + V = 0$$

(2)実在気体の内部圧と，内部エネルギー変化

$$\textit{van der Waals' equation}: \left[P + a\left(\frac{n}{V}\right)^2\right](V - nb) = nRT$$

$$\therefore (\partial P/\partial T)_V = nR/(V - nb)$$

$$\therefore \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P = a\left(\frac{n}{V}\right)^2 \quad (>0)$$

van der Waals 気体の定温・体積変化による内部エネルギー変化:

$$U(V_2,T) - U(V_1,T) = \Delta U = \int dU = \int_{V_1}^{V_2}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

$$= \int_{V_1}^{V_2} a\left(\frac{n}{V}\right)^2 dV = -an^2\left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right)$$

第13回-6

(3)実在気体のエントロピー変化

$$dS = (dU + PdV)/T = (dH - VdP)/T$$

van der Waals 気体の定温変化→定積変化を考える。

$$dU = (\partial U/\partial T)_V dT + (\partial U/\partial V)_T dV = nC_{V,\mathrm{m}}dT + \left[T(\partial P/\partial T)_V - P\right]dV$$

$$\therefore dS = (dU + PdV)/T = nC_{V,\mathrm{m}}dT/T + (\partial P/\partial T)_V dV$$

$$\therefore \Delta S = \int_{T_1}^{T_2}\frac{nC_{V,\mathrm{m}}}{T}dT + \int_{V_1}^{V_2}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV$$

$$\textit{van der Waals' equation}: (\partial P/\partial T)_V = nR/(V - nb)$$

$$\therefore \Delta S = \int_{T_1}^{T_2}\frac{nC_{V,\mathrm{m}}}{T}dT + \int_{V_1}^{V_2}\left(\frac{nR}{V - nb}\right)dV = n\left[C_{V,\mathrm{m}}\ln\frac{T_2}{T_1} + R\ln\left(\frac{V_2 - nb}{V_1 - nb}\right)\right]$$

(4)定圧熱容量と定積熱容量との差にも，熱力学的状態方程式が関係する。

$$C_P - C_V = \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ (内部圧)

(理想気体と van der Waals 気体)

第13回-7

（5）**van der Waals** 気体の熱膨張率（体膨張係数）α ＜参考＞

・van der Waals' equation : $V = \dfrac{nRT}{P + a(n/V)^2} + nb$

・圧力P 一定で，両辺を温度T で偏微分し，整理する

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{nR\left(P + n^2a/V^2\right) - \left[-\left(2n^2a/V^3\right)\cdot\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]\cdot nRT}{\left(P + n^2a/V^2\right)^2}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{nR\left(P + n^2a/V^2\right)}{\left(P + n^2a/V^2\right)^2 - 2n^3aRT/V^3} = \frac{nR\left[nRT/(V-nb)\right]}{\left[nRT/(V-nb)\right]^2 - 2n^3aRT/V^3}$$

$$= \frac{R/(V-nb)}{RT/(V-nb)^2 - 2na/V^3}$$

・熱膨張率（体膨張係数）α

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R(V-nb)}{RTV - 2na\left(\frac{V-nb}{V}\right)^2} = \frac{V-nb}{TV - \frac{2na}{R}\left(\frac{V-nb}{V}\right)^2} = \frac{V_\mathrm{m}-b}{TV_\mathrm{m} - \frac{2a}{R}\left(\frac{V_\mathrm{m}-b}{V_\mathrm{m}}\right)^2}$$

第13回-8

宿題問題

3章練習問題： **3.1，3.4，3.8**