●ギブス自由エネルギー　理想気体における温度依存式の導出

ギブス自由エネルギーの温度依存性は次式で与えられる。

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

上式に理想気体のエントロピーを代入し、理想気体で成立するギブス自由エネルギーの温度依存式を導出する

理想気体について

$$(T_0;\ V_0,\ n)\ \rightarrow\ (T;\ V,\ n)$$

上記の操作に伴うエントロピー変化は

$$\Delta S = nR\ \ln\left[\left(\frac{T}{T_0}\right)^{\alpha}\frac{V}{V_0}\right]$$

で与えられるので、状態 $(T;\ V,\ n)$ でのエントロピー $S(T;\ V,\ n)$ は次式となる。

$$S(T;\ V,\ n) = S(T_0;\ V_0,\ n) + nR\ \ln\left[\left(\frac{T}{T_0}\right)^{\alpha}\frac{V}{V_0}\right]$$

ここでエントロピーの変数に注意する必要があり、このままギブス自由エネルギーの温度依存式に代入すると不都合が生じる。

ギブス自由エネルギーは $G(T,\ P;\ n)$ で表されるが、エントロピー $S(T;\ V,\ n)$ とは異なる組の変数となっている。

したがって、エントロピーもこれに従わせる必要がある。

それには理想気体の状態方程式 $PV = nRT$ を利用して、エントロピーの変数から体積を圧力に置き換えれば良い。

$$S(T,\ P;,n) \equiv S\big(T;\ V(T,\ P;\ n),\ n\big)$$

$$S(T,\ P;\ n) = S(T_0,\ P^{\circ};\ n) + nR\ \ln\left[\left(\frac{T}{T_0}\right)^{\alpha+1}\frac{P^{\circ}}{P}\right]$$

ただし標準状態では状態方程式 $P^\circ V(T_0; P^\circ, n) = nRT_0$ として置き換えに利用した。

$S(T,\ P;\ n)$ を $\left(\dfrac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,\ n} = -S$ に代入して

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,\ n} &= -S(T_0;\ P^\circ,\ n) - nR\ln\left[\left(\frac{T}{T_0}\right)^{\alpha+1}\frac{P^\circ}{P}\right] \\ &= -S(T_0;\ P^\circ,\ n) - (\alpha+1)nR\ln\frac{T}{T_0} - nR\ln\frac{P^\circ}{P}\end{aligned}$$

両辺温度で積分すると

$$\int_T^{T'}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,\ n} dT = -S(T_0;\ P^\circ;\ n)\int_T^{T'} dT - (\alpha+1)nR\int_T^{T'}\ln\frac{T}{T_0}dT - nR\ln\frac{P^\circ}{P}\int_T^{T'} dT$$

$$\begin{aligned}&G(T',\ P;\ n) - G(T,\ P;\ n) \\ &= -S(T_0;\ P^\circ;\ n)\ (T'-T) - (\alpha+1)nR\left\{T'\ln\frac{T'}{T_0} - T\ \ln\frac{T}{T_0} - (T'-T)\right\} - nR(T'-T)\ln\frac{P^\circ}{P}\end{aligned}$$

ここでギブス自由エネルギーの定義から

$$G(T,\ P;\ n) = U(T,\ P;\ n) + PV(T,\ P;\ n) - TS(T,\ P;\ n)$$

を用いて先程計算した式を整理すると

$$\begin{aligned}G(T',\ P;\ n) = &-S(T_0,\ P^\circ,\ n)T' - \left\{S(T,\ P;\ n) - S(T_0, P^\circ;\ n)\right\}T \\ &-(\alpha+1)nR\left(T'\ln\frac{T'}{T_0} - T\ \ln\frac{T}{T_0}\right) + (\alpha+1)nR(T'-T) \\ &-nR(T'-T)\ln\frac{P^\circ}{P} + U(T,\ P;\ n) + PV(T,\ P;\ n)\end{aligned}$$

右辺第2項は

$$(T_0,\ P^\circ;\ n)\ \rightarrow\ (T,\ P;\ n)$$

の操作におけるエントロピー変化と等しいので次式で置き換えられる。

$$S(T,\ P;\ n) - S(T_0, P^\circ;\ n) = nR\ln\left[\left(\frac{T}{T_0}\right)^{\alpha+1}\frac{P^\circ}{P}\right]$$

また最終項は $PV(T,\ P;\ n) = nRT$ で置き換えて

$$
\begin{aligned}
G(T',\ P;\ n) = -S(T_0,\ P^\circ,\ n)T' - nRT\ \ln\left[\left(\frac{T}{T_0}\right)^{\alpha+1}\frac{P^\circ}{P}\right] \\
-(\alpha+1)nR\left(T'\ln\frac{T'}{T_0} - T\ \ln\frac{T}{T_0}\right) + (\alpha+1)nR(T'-T) \\
-nR(T'-T)\ln\frac{P^\circ}{P} + U(T,\ P;\ n) + nRT
\end{aligned}
$$

整理すると

$$
\begin{aligned}
G(T',\ P;\ n) = -S(T_0,\ P^\circ,\ n)T' \\
+nRT' - nRT'\ln\left[\left(\frac{T'}{T_0}\right)^{\alpha+1}\frac{P^\circ}{P}\right] \\
+U(T,\ P;\ n) + \alpha nR(T'-T)
\end{aligned}
$$

が得られる。

また理想気体の内部エネルギーは

$$
U(T',\ P;\ n) = U(T,\ P;\ n) + \alpha nR(T'-T)
$$

の関係が成立するので、結局 $G(T'\ P;\ n)$ は

$$
G(T',\ P;\ n) = nRT' - nRT'\ln\left[\left(\frac{T'}{T_0}\right)^{\alpha+1}\frac{P^\circ}{P}\right] + U(T',\ P;\ n) - T'S(T_0,\ P^\circ;\ n)
$$

となる。

形式的に T' を T に置き換えれば

$$
G(T,\ P;\ n) = nRT - nRT\ \ln\left[\left(\frac{T}{T_0}\right)^{\alpha+1}\frac{P^\circ}{P}\right] + U(T,\ P;\ n) - TS(T_0,\ P^\circ;\ n)
$$

となる。