

ギブズの自由エネルギーの圧力・温度による変化

• Gの圧力による変化について

温度一定で圧力が P_1 から P_2 に変化したとき、ギブズの自由エネルギーが G_1 から G_2 に変化したとすると、

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \text{ から, } \Delta G = G_2 - G_1 = \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP = \int_{P_1}^{P_2} V dP$$

1 mol の理想気体に対して、 $V = \frac{RT}{P}$ なので、($n=1$)

$$\int_{P_1}^{P_2} V dP = \int_{P_1}^{P_2} \frac{RT}{P} dP = RT \ln \frac{P_2}{P_1} \dots \textcircled{A} \text{ となる.}$$

ここで、標準状態として 1 atm (101325 Pa) を選ぶ、これを $P^\ominus$ で表すと、 $G_1 = G^\ominus$ と書いて、 $\textcircled{A}$ 式は

$$G_2 = G^\ominus + RT \ln \frac{P_2}{P^\ominus} \quad (P^\ominus = 1 \text{ なのでつまり } \ln \frac{P_2}{P^\ominus} = \ln P_2)$$

$G^\ominus$ は、 $P = P^\ominus$ のときの 1 mol あたりの G で、「標準ギブズエネルギー」という。これは、気体の種類によって変わり、また温度によっても変わる。

• Gの温度による変化

$$G = H - TS \text{ に } \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \text{ を代入して } G = H + T \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$$

これを变形して

$$\left(\frac{\partial \left(\frac{G}{T}\right)}{\partial T}\right)_P = \frac{T \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P - G}{T^2} \quad (\because \text{微積分の「商の公式」から})$$

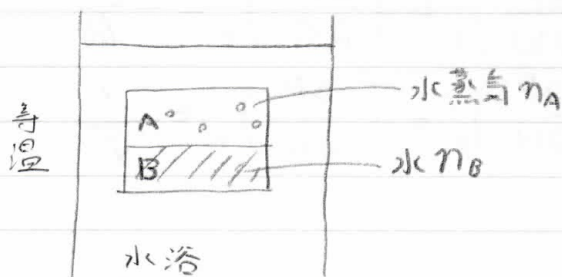
$$\therefore \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T}\right)\right]_P = -\frac{H}{T^2}$$

↓

「ギブズ・ヘルムホルツの式」

化学反応における温度依存性を考える上で重要。

相平衡



いくつかの均一な系が複数集まると、平衡状態にある不均一な系、均一な系一つを「相」という。

相 A と相 B の間では、熱・体積・質量の交換がある。