例題 10 (理想気体の自由エネルギー F, G (Φ), Gibbs-Duhem の関係式)

1. 理想気体の自由エネルギー F, G (Φ) を温度 T，体積 V，モル数 N の関数として求めよ.
2. 理想気体の自由エネルギー F, G (Φ) を，それぞれ，自然な状態変数の組で表せ.
3. Gibbs の自由エネルギー G (Φ) が，次の関係式を満たすことを示せ.
$$G(T,p,N) = N\mu(T,p,N).$$
この関係式が理想気体で成り立っていることを確かめよ.
4. Gibbs-Duhem の関係式
$$-SdT + Vdp - Nd\mu = 0$$
が成り立つことを示せ.

(解答例)

1. 理想気体の定積モル比熱を c_V とすれば，内部エネルギーは
$$U = Nc_VT + Nu_0.$$
一方，エントロピーは
$$S = Nc_V \ln T + NR\ln(V/N) + Na_0.$$
[ここで S が示量変数であること $(a = Na_0 - NR\ln N)$ を考慮した.
したがって
$$\begin{aligned} F &= U - TS = Nc_VT + Nu_0 - T\{Nc_V \ln T + NR\ln(V/N) + Na_0\} && (1) \\ G &= U - TS + pV = N(c_V + R)T + Nu_0 - T\{Nc_V \ln T + NR\ln(V/N) + Na_0\} && (2) \end{aligned}$$
2. F, G(Φ) の熱力学的関係式は以下の通り:
$$\begin{aligned} dF &= -SdT - pdV + \mu dN && (3) \\ dG &= -SdT + Vdp + \mu dN && (4) \end{aligned}$$
これより, F の自然な状態変数は (T,V,N)，G(Φ) の自然な状態変数は (T,p,N) である．これらの変数をつかって表せば，次のようになる:
$$\begin{aligned} F &= U - TS = Nc_VT + Nu_0 - T\{Nc_V \ln T + NR\ln(V/N) + Na_0\} && (5) \\ G &= U - TS + pV = N(c_V + R)T + Nu_0 - T\{Nc_V \ln T + NR\ln(RT/p) + Na_0\} && (6) \end{aligned}$$
3. $G(T,p,N)$, N は示量変数, T, p は示強変数であることを考慮すると，任意の正の実数 λ について，次が成り立つ:
$$G(T,p,\lambda N) = \lambda G(T,p,N).$$
両辺を λ で微分して，$\lambda = 1$ とおけば次を得る:
$$N\frac{\partial G(T,p,N)}{\partial N} = G(T,p,N).$$

$\mu = \frac{\partial G(T,p,N)}{\partial N}$ であるから，これより，$G = N\mu$.

例題 10-2 より，理想気体の Gibbs 自由エネルギー次のように与えられる:

$$G = N(c_V + R)T + Nu_0 - T(Nc_V \ln T + NR\ln(RT/p) + Na_0)$$

一方，例題 9-3 より，理想気体の化学ポテンシャルは次のように与えられる:

$$\mu = (c_V + R)T + u_0 - T(c_V \ln T + R\ln(RT/p) + a_0)$$

これより，$G = N\mu$ の関係が直接確かめられる.

4. $G = N\mu$ の両辺の微分をとれば,

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN = \mu dN + Nd\mu$$

したがって

$$-SdT + Vdp - dN\mu = 0$$