

有關 G 與 P 的關係 $G = G^\circ + RT \ln P$ 推導如下：

以一莫耳理想氣體為模型，我們曾於課堂提及

$$\Delta E = q + w \quad (1)$$

$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$ or $q_{rev} = T\Delta S$ (雖然此關係僅存在於可逆步驟，但因為 S 是狀態函數，與路徑無關，這個條件不影響推導出的結果)

$$w = -P\Delta V$$

將 q 與 w 代入式(1)

$$\Delta E = T\Delta S - P\Delta V \quad (2)$$

將式(2)用微分方式表達

$$dE = TdS - PdV \quad (3)$$

我們另外學到了兩個定義

$$H = E + PV \quad (4)$$

$$G = H - TS \quad (5)$$

將此二式微分可寫成

$$dH = dE + PdV + VdP \quad (6)$$

$$dG = dH - TdS - SdT \quad (7)$$

將式(6)的 dH 代入式(7)

$$dG = dE + PdV + VdP - TdS - SdT \quad (8)$$

再將式(3)的 dE 代入式(8)

$$dG = TdS - PdV + PdV + VdP - TdS - SdT$$

消去一些項次之後即得

$$dG = VdP - SdT \quad (9)$$

在定溫之下 $dT = 0$ ，所以式(9)簡化為

$$dG = VdP \quad (10)$$

現在將式(10)從狀態 i 積分到狀態 f

$$\int_i^f dG = \int_i^f VdP \quad (11)$$

利用理想氣體公式將 V 改為 P 的函數代入式(11)

$$\int_i^f dG = \int_i^f \frac{RT}{P} dP$$

將 RT 提出 (T 為定值)並將積分簡化

$$\int_i^f dG = RT \int_i^f d \ln P$$

解出積分得

$$G_f - G_i = RT \ln \frac{P_f}{P_i} \quad (12)$$

若狀態 i 為標準狀態，狀態 f 為任何非標準狀態，亦即 $G_i = G^\circ$, $G_f = G$, $P_i = 1 \text{ atm}$, $P_f = P$ ，式

(12)就轉成了

$$G - G^{\circ} = RT \ln P$$

移項得

$$G = G^{\circ} + RT \ln P$$

一般來說在熱力學的推導的過程中 n 還會保留，本課本並沒有特別強調，直接碰的一聲就寫成 G 了，嚴格的說應叫做 molar Gibbs free energy。我也學了課本的懶，用一莫耳的條件， $n = 1$ ，就看不到了。如果用 Boltzmann 常數 k 那就更不會有 n 了。