 2024/11/03, 2016/11/10

戸田昭彦（広島大学）

（参考14）同次関数に関するオイラーの定理

例えば，x, y, z の一般の関数$F(x, y, z)$について，以下の関係があるとき，Fをr次の同次関数という。

$$F(\lambda x, \lambda y, \lambda z) = \lambda^r F(x, y, z) \qquad （＊）$$

加えてFの全微分が以下のように表されるとき，

$$\mathrm{d}F = (\frac{\partial F}{\partial x})_{y,z}\mathrm{d}x + (\frac{\partial F}{\partial y})_{z,x}\mathrm{d}y + (\frac{\partial F}{\partial z})_{x,y}\mathrm{d}z = X(x, y, z)\mathrm{d}x + Y(x, y, z)\mathrm{d}y + Z(x, y, z)\mathrm{d}z$$

（＊）式の両辺をλで微分した後に，$\lambda = 1$と置くことで，Fは以下のように表される。

$$(\frac{\partial F}{\partial x})_{y,z}x + (\frac{\partial F}{\partial y})_{z,x}y + (\frac{\partial F}{\partial z})_{x,y}z = r\lambda^{r-1}F$$

$$\therefore \quad rF = Xz + Yy + Zz$$ 同次関数に関するオイラーの定理

（＊）式は$r = 1$のとき，粒子数を含む全ての示量変数をλ倍して系サイズを変えることを意味する。

1）単一成分系の熱力学関数については，以下となる。

$$U(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \lambda U(S, V, N), \quad \mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V + \mu\mathrm{d}N$$

$$\Rightarrow \; U = TS - pV + \mu N$$

$$F(T, \lambda V, \lambda N) = \lambda F(T, V, N), \quad \mathrm{d}F = \mathrm{d}(U - TS) = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V + \mu\mathrm{d}N$$

$$\Rightarrow \; F = (\frac{\partial F}{\partial V})_{T,N}V + (\frac{\partial F}{\partial N})_{T,V}N = -pV + \mu N$$

$$G(T, p, \lambda N) = \lambda G(T, p, N), \quad \mathrm{d}G = \mathrm{d}(F + pV) = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p + \mu\mathrm{d}N$$

$$\Rightarrow \; G = (\frac{\partial G}{\partial N})_{T,p}N = \mu N$$

$\mathrm{d}G = \mathrm{d}(\mu N)$から，$\mathrm{d}\mu = -s\mathrm{d}T + v\mathrm{d}p$より，$\mu$は$T, p$に依存する関数$\mu(T, p)$となる。ただし$s = \frac{S}{N}, v = \frac{V}{N}$

以上より，示強変数であるT, pの熱力学関数となるGのみ，$G(T, p, N) = \mu(T, p)N$となる。示強変数となるμは化学ポテンシャルと呼ばれ，1成分系では1粒子（あるいは1モル）当たりのギブズ自由エネルギーとなる。

$U(S, V, N)$から，$\mu(T(S, V, N), p(S, V, N))$により，$G = U - TS + pV = \mu N$

$F(T, V, N)$から，$\mu(T, p(T, V, N))$により，$G = F + pV = \mu N$

なお，$U(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \lambda U(S, V, N)$は，$U$が$S, V, N$の関数として，$U = Nu(\frac{S}{N}, \frac{V}{N})$

$F(T, \lambda V, \lambda N) = \lambda F(T, V, N)$ は，FがT, V, Nの関数として，$F = Nf(T, \frac{V}{N})$

$G(T, p, \lambda N) = \lambda G(T, p, N)$ は，GがT, p, Nの関数として，$G = N\mu(T, p)$

の形に表わされることに対応している。

2）多成分系，例えば2成分系では，

$$G(T, p, \lambda N_1, \lambda N_2) = \lambda G(T, p, N_1, N_2), \; \mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p + \mu_1\mathrm{d}N_1 + \mu_2\mathrm{d}N_2$$

$$\Rightarrow \; G = \mu_1 N_1 + \mu_2 N_2$$

$\mathrm{d}G = \mathrm{d}(\mu_1 N_1 + \mu_2 N_2)$から，以下のギブズ＝デュエムの関係式が得られる。

$$N_1\mathrm{d}\mu_1 + N_2\mathrm{d}\mu_2 = -Ns\mathrm{d}T + Nv\mathrm{d}p$$

このとき，$g = \frac{G}{N} = \mu_1 x_1 + \mu_2 x_2$（$N = N_1 + N_2$ 固定，$x_i = \frac{N_i}{N}$）について，等温・等圧下のギブズ＝デュエムの関係式は以下となる。

$$x_1\mathrm{d}\mu_1 + x_2\mathrm{d}\mu_2 = 0$$

2成分混合系のμ_1, μ_2は等温・等圧下でも濃度x_1, x_2と共に変化し$\mu_i(T, p, x_1, x_2)$となるが，その依存性は独立ではないことを意味する。この関係と自明な関係$\mathrm{d}x_1 + \mathrm{d}x_2 = 0$から，等温・等圧下で以下の関係が得られる。

$$\mathrm{d}g = \mathrm{d}(\frac{G}{N}) = \frac{\mathrm{d}G}{N} = \mu_1\mathrm{d}x_1 + \mu_2\mathrm{d}x_2 + x_1\mathrm{d}\mu_1 + x_2\mathrm{d}\mu_2 = (\mu_2 - \mu_1)\mathrm{d}x_2$$

3）部分モル量について，

例えば，物質量n_1, n_2により表された2成分系の体積$V(T,p,n_1,n_2)$について，オイラーの定理により以下の関係が成り立つ。

$V(T,p,\lambda n_1,\lambda n_2) = \lambda V(T,p,n_1,n_2)$

$\mathrm{d}V = (\frac{\partial V}{\partial T})_{p,n_1,n_2}\mathrm{d}T + (\frac{\partial V}{\partial p})_{T,n_1,n_2}\mathrm{d}p + v_1\mathrm{d}n_1 + v_2\mathrm{d}n_2$

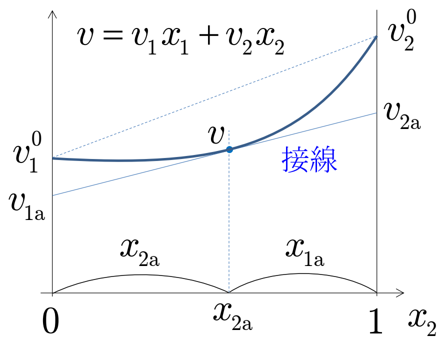
$\Rightarrow\ V = v_1n_1 + v_2n_2$　　等温等圧下の $v_i = (\frac{\partial V}{\partial n_i})_{T,p,n_{j\neq i}}$は，部分モル体積と呼ばれる。

$\Rightarrow\ v = v_1x_1 + v_2x_2$　　ただし，$n = n_1 + n_2$ 固定，モル体積 $v = \frac{V}{n}$，モル濃度$x_i = \frac{n_i}{n}$

部分モル体積は $v_i(T,p,x_1,x_2)$と表され，等温等圧下では以下のギブズ＝デュエムの関係式が成り立つ。

$x_1\mathrm{d}v_1 + x_2\mathrm{d}v_2 = 0$

ある組成x_iにおける体積は$V = v_1n_1 + v_2n_2$ のように成分毎の体積の和となるが，一般にv_iは組成x_iと共に変化する。このとき下図のように，モル体積 $v = v_1x_1 + v_2x_2$のx_2依存性を表すグラフは，純物質のv_1^0, v_2^0を結んだ直線上 $v = v_1^0x_1 + v_2^0x_2$には乗らない。またこのとき，あるモル濃度$x_{2\mathrm{a}}$での曲線$v(x_2)$の接線は，点$(x_{2\mathrm{a}}, v_{1\mathrm{a}}x_{1\mathrm{a}} + v_{2\mathrm{a}}x_{2\mathrm{a}})$を通り，上の$\frac{\mathrm{d}g}{\mathrm{d}x_2}$と同様にギブズ＝デュエムの関係式により，$\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}x_2} = v_{2\mathrm{a}} - v_{1\mathrm{a}}$と表される傾きをもつ直線 $v = v_{1\mathrm{a}}x_1 + v_{2\mathrm{a}}x_2$となる。この接線の$x_2 = 0, 1$での切片が，各々モル濃度$x_{2\mathrm{a}}$における部分モル体積$v_{1\mathrm{a}}, v_{2\mathrm{a}}$となる。



先のμ_iも同様に部分モル量となる。そこで2成分系の$g = \mu_1x_1 + \mu_2x_2$についても，上図と同様な関係が成り立つ（発展1P.5）。また，全微分dGの性質から，1成分系におけるものと同様な以下の関係がある。

$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{p,\{n_i\}} = -\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}} = -s_i$　　　　$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T,\{n_i\}} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}} = v_i$

また，1次の同次関数となる一般の示量変数$F(T,p,\{n_i\})$では，2成分系を例として以下の関係がある。

$\lambda F(T,p,n_1,n_2) = F(T,p,\lambda n_1,\lambda n_2)$　の両辺をn_1で偏微分すると，

$\lambda f_1(T,p,n_1,n_2) = \lambda f_1(T,p,\lambda n_1,\lambda n_2)$　ただし，$f_1 = (\frac{\partial F}{\partial n_1})_{T,p,n_2}$は $F = f_1n_1 + f_2n_2$ となる部分モル量

そこで $\lambda = 1/n$ とおくと，$\lambda n_i = n_i/n = x_i$ から，上式は部分モル量 f_1 の値が2点(n_1,n_2)と(x_1,x_2)で等しく，f_1 は濃度で決まる関数 $f_1(T,p,x_1,x_2)$ となることを意味する。一般に，部分モル量は全物質量 n に依らない。