

2006.11.20

用語説明

# Maxwell relations

# マクスウェルの関係式

— 竹本 麻紗子 (M2) —

# Thermodynamics (熱力学)

## 巨視的世界のエネルギー収支

therme . . . . . 熱

dynamis . . . . . 動力

“Thermodynamics is the study of the effects of work, heat, and energy on a system. Thermodynamics is only concerned with large scale observations.”

# Laws of Thermodynamics (熱力学の法則)

## 1. 熱力学第零法則

物体AとB、BとCがそれぞれ熱平衡ならば、AとCも熱平衡にある。

## 2. 熱力学第一法則 (エネルギー保存則)

系の内部エネルギーの変化は外界から系に入った熱と外界から系に対して行われた仕事の和に等しい。

$$dU = dQ + dW$$

## 3. 熱力学第二法則

1. 熱が低温の物体から高温の物体へ自然に移動することはない。

(クラウジウスの表現)

2. 温度の一樣なひとつの物体からとった熱を全て仕事に変換し、それ以外に何の変化も残さないことは不可能である。

(ケルビンの表現)

3. 断熱系で状態変化が起こるとき、エントロピーは必ず増加する。

(エントロピー増大の原理)

## 4. 熱力学第三法則 (絶対エントロピーの定義)

絶対零度でエントロピーはゼロになる。

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$$

# Intensive & Extensive Variables (熱力学の変数)

系の状態を一意的に決定・表現するための数値。次のようなものがある：

- 示強変数 : 系の質量に無関係な性質
  - 圧力 ( $P$ )
  - 温度 ( $T$ )
- 示量変数 : 系の質量に依存する性質
  - 体積 ( $V$ )
  - エントロピー ( $S$ )

示強変数と示量変数の積は、示量変数となる。

示強変数の圧力 ( $P$ ) と示量変数の体積 ( $V$ )、示強変数の温度 ( $T$ ) と示量変数のエントロピー ( $S$ ) は、互いに掛け合わせるとエネルギーの次元をもった量 (前述の通りこれは示量変数である) となる。このような関係を (互いに) 共役な関係と言う。

# Maxwell relations (マクスウェルの関係式)

マクスウェルの関係式とは、熱力学における4つの状態量の中に成り立つ関係式。ジェームズ・クラーク・マクスウェルによって導出された。

$$\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \quad \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S$$

***V*** is volume

***T*** is temperature

***P*** is pressure

***S*** is entropy

# Internal Energy (内部エネルギー)

$$U \equiv TS - PV$$

内部エネルギーは熱力学における変数の一つ。系の内部の物質のエネルギー状態の表現で、系全体が持っている平均の運動エネルギー、位置エネルギーに対して、内部エネルギーと呼ばれる。

内部エネルギーは $U$ で表されることが多く、その変化量は、系の内外のエネルギーの収支、つまり外部から系に加えられた仕事 ( $W$ ) と熱 ( $Q$ ) との和となっている。

熱力学第1法則と第2法則を適用すると、内部エネルギー ( $U$ ) の微分は以下のように表される。

$$dU = TdS - PdV \quad (1)$$

この式は、内部エネルギー ( $U$ ) がエントロピー ( $S$ ) と体積 ( $V$ ) の自然な関数であることを表している。

$$U = U(S, V) \quad (2)$$

この式から、以下のことを得ることができる。

$$dU(S, V) = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV \quad (3)$$

この式を(1)と比較すると、以下のことを得ることができる。

$$\begin{aligned} T &= \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \\ P &= \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \end{aligned} \quad (4)$$

関数 $U$ が $S$ と $V$ に関するよい解析性の関数であれば、次のことが成り立つ。

$$\frac{\partial^2 U(S, V)}{\partial S \partial V} = \frac{\partial^2 U(S, V)}{\partial V \partial S} \quad (5)$$

左辺は(4)式を用いて、再び次のように書き換えることができる。

$$\frac{\partial}{\partial S} \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right) = \frac{\partial}{\partial S} (-P) \equiv - \left( \frac{\partial P}{\partial S} \right)_V \quad (6)$$

一方、右辺も(4)式を用いて次のように書き換えることができる。

$$\frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right) = \frac{\partial}{\partial V} (T) \equiv \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \quad (7)$$

ゆえに、次のことが得られる。

$$\boxed{\left( \frac{\partial P}{\partial S} \right)_V = - \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S} \quad (8)$$

# Helmholtz Free Energy (ヘルムホルツの自由エネルギー)

ヘルムホルツの自由エネルギーは熱力学における示量変数のひとつで  $F$  で表されることが多い。等温等積条件で取り出し可能なエネルギー量をいう。次のように定義される。

$$F \equiv U - TS$$

ヘルムホルツの自由エネルギー ( $F$ ) の微小変化は次のようになる。

$$dF = dU - SdT - TdS \quad (1)$$

内部エネルギーを代入すると以下のようになる。

$$dF = (TdS - PdV) - SdT - TdS$$

$$dF = -SdT - PdV \quad (2)$$

この式は、ヘルツホルムの自由エネルギー ( $F$ ) が温度 ( $T$ ) と体積 ( $V$ ) の熱力学的記述における特性関数であることを表している。

$$F = F(T, V) \quad (3)$$



この式から、以下のことを得ることができる。

$$dF(T, V) = \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV \quad (4)$$

この式を(2)と比較すると、以下のことを得ることができる。

$$\begin{aligned} S &= - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \\ P &= - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \end{aligned} \quad (5)$$

関数 $F$ が $T$ と $V$ に関するよい解析性の関数であれば、次のことが成り立つ。

$$\frac{\partial^2 F(T, V)}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 F(T, V)}{\partial V \partial T} \quad (6)$$

両辺は(5)式を用いて、再び次のように書き換えることができる。

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right) &= \frac{\partial}{\partial T} (-P) \equiv - \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \\ \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right) &= \frac{\partial}{\partial V} (-S) \equiv - \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \end{aligned} \quad (7)$$

ゆえに、次のことが得られる。

$$\boxed{\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T} \quad (8)$$

# Gibbs Free Energy (ギブスの自由エネルギー) $G \equiv F + PV$

ギブズ自由エネルギーは、熱力学や電気化学などで用いられるエネルギー量(示量変数)である。通常 $G$ と表記され、等温等圧条件下で仕事として取り出し可能なエネルギー量である。

ギブズ自由エネルギー変化が負であれば化学反応は自発的に起こり、極小の一定値を取るとは系が平衡状態にあることに等しい。従って電池ではギブズエネルギー変化が負の値を取っているのである。

ギブスの自由エネルギー( $G$ )の微小変化は次のようになる。

$$dG = dF + VdP + PdV \quad (1)$$

ヘルムホルツの自由エネルギーを代入すると以下のようにになる。

$$dG = (-SdT - PdV) + VdP + PdV$$

$$dG = -SdT + VdP \quad (2)$$

この式は、ギブスの自由エネルギー( $G$ )が温度( $T$ )と圧力( $P$ )の熱力学的記述における特性関数であることを表している。

$$G = G(T, P) \quad (3)$$

この式から、以下のことを得ることができる。

$$dG(T, P) = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP \quad (4)$$

この式を(2)と比較すると、以下のことを得ることができる。

$$\begin{aligned} S &= - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \\ V &= \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T \end{aligned} \quad (5)$$

関数 $G$ が $T$ と $P$ に関するよい解析性の関数であれば、次のことが成り立つ。

$$\frac{\partial^2 G(T, P)}{\partial T \partial P} = \frac{\partial^2 G(T, P)}{\partial P \partial T} \quad (6)$$

両辺は(5)式を用いて、再び次のように書き換えることができる。

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right) &= \frac{\partial}{\partial T} (V) \equiv \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \\ \frac{\partial}{\partial P} \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right) &= \frac{\partial}{\partial P} (-S) \equiv - \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \end{aligned} \quad (7)$$

ゆえに、次のことが得られる。

$$\boxed{\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T} \quad (8)$$

# Enthalpy (エンタルピー)

$$H \equiv U + PV$$

エンタルピーとは、熱力学における示量変数のひとつである。エンタルピーの次元はエネルギーと等しい。

エンタルピー( $H$ )の微小変化は次のようになる。

$$dH = dU + VdP + PdV \quad (1)$$

内部エネルギーを代入すると以下のようにになる。

$$dH = (TdS - PdV) + VdP + PdV$$

$$dH = TdS + VdP \quad (2)$$

この式は、エンタルピー( $H$ )がエントロピー( $S$ )と圧力( $P$ )の熱力学的記述における特性関数であることを表している。

$$H = H(S, P) \quad (3)$$

この式から、以下のことを得ることができる。

$$dH(S, P) = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_P dS + \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_S dP \quad (4)$$

この式を(2)と比較すると、以下のことを得ることができる。

$$\begin{aligned} T &= \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_P \\ V &= \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_S \end{aligned} \tag{5}$$

関数 $G$ が $T$ と $P$ に関するよい解析性の関数であれば、次のことが成り立つ。

$$\frac{\partial^2 H(S, P)}{\partial S \partial P} = \frac{\partial^2 H(S, P)}{\partial P \partial S} \tag{6}$$

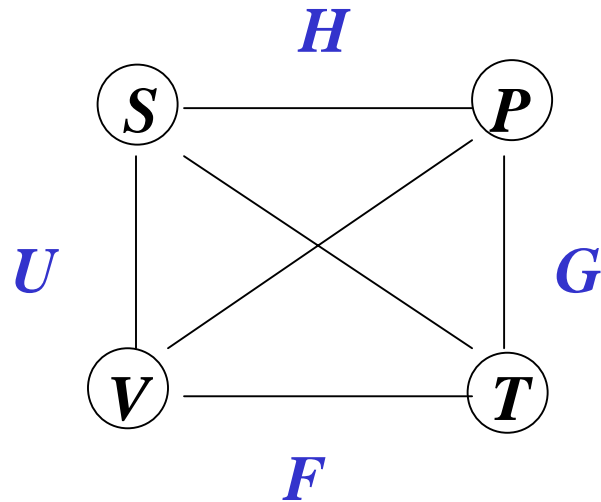
両辺は(5)式を用いて、再び次のように書き換えることができる。

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial S} \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right) &= \frac{\partial}{\partial S} (V) \equiv \left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_P \\ \frac{\partial}{\partial P} \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right) &= \frac{\partial}{\partial P} (T) \equiv \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_S \end{aligned} \tag{7}$$

ゆえに、次のことが得られる。

$$\boxed{\left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_P = \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_S} \tag{8}$$

# Thermodynamics Rectangle (熱力学関数の記憶図)



## I. 熱力学関数の基本関係式(全微分)

1. すぐ近くの変数が独立変数
2. 下段の変数はマイナス
3. たすきがけの変数が係数

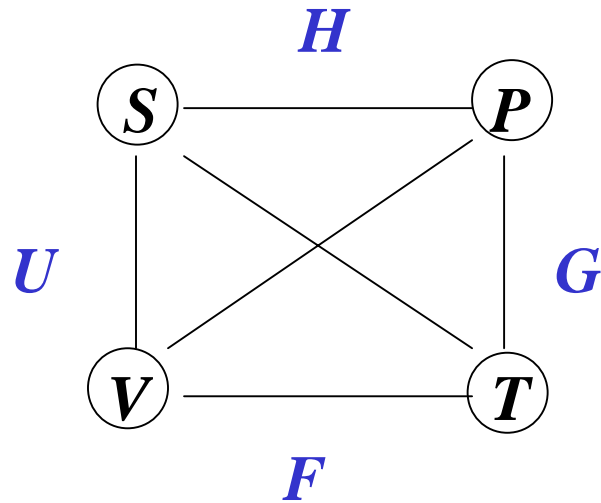
内部エネルギー .....  $dU = TdS - PdV$

ヘルムホルツの自由エネルギー .....  $dF = -SdT - PdV$

ギブスの自由エネルギー .....  $dG = -SdT + VdP$

エンタルピー .....  $dH = TdS + VdP$

# Thermodynamics Rectangle (熱力学関数の記憶図)



## II. マクスウェルの関係式

マックスウェルの関係式は熱力学変数の1階偏導関数について成立する等式ですが、図に、分母、分子を隔てる線を縦(垂直)か横(水平)に書き込めばでてくる。ただし、縦に線を入れたときはマイナスをつけてから等しいとする。

1. 縦切り(マイナス)か横切り
2. 左・右・上・下を独立変数
3. 分母に独立変数

縦切り .....  $\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$

横切り .....  $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \quad \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S$

# References

Curry J. A., and Webster P. J., *Thermodynamics of atmospheres and oceans*. (Academic Press, London, Tokyo, 1999)

Greiner, W., Neise, L., and Stocker, H.. ***THERMODYNAMICS AND STATISTICAL MECHANICS***. (Springer-Verlag, New York, 1995)

Holman J. P., *Thermodynamics*. (McGraw-Hill Kogakusha, Tokyo, 1980)

James A. B., and Irwin O., *Principles of thermodynamics*. (Elsevier Scientific Pub., Amsterdam , 1979)

John R. D., *Thermodynamics I : an introduction to energy*. (Englewood Cliffs, N.J. : Prentice-Hall, 1975)

藤田 重次:「統計熱物理学」(1989)