

18. 熱力学特性関数



すでにだいたい慣れ親しんできた“内部エネルギー U ”という物理量（状態量）は、熱力学を語る上でははずすことのできない、物体の熱力学的性質を特徴付ける p , V , T , S を変数とした関数であるため、“熱力学特性関数（thermodynamic characteristic function）”とか“熱力学的関数”とよばれている。この熱力学特性関数は全部で 4 つあり、ここまでで登場した“内部エネルギー U ”のほかに、“エンタルピー H ”、“ヘルムホルツ自由エネルギー F ”、“ギブズ自由エネルギー G ”がある。いずれもエネルギーの単位 $[J]$ をもつ物理量で、それぞれの物理的な意味と、それらを用いる理由をこの章で紹介することにしてしよう。

エンタルピー H

17 章で登場した“エントロピー”とよく似た発音であるが、“エンタルピー（enthalpy）”は、まったくの別物である。ギリシア語の“*enthalpô*（温まる）”を語源とし、1909 年に、オランダ人のカメルリング・オネス（Heike Kamerlingh Onnes）が名付けた物理量である。また、アメリカ人のギブズ（Josiah Willard Gibbs）による“熱関数（heat function）”というよび方も定着しているようだ。エンタルピーを表す文字はアルファベット大文字の“ H ”を用いる。

さて、このエンタルピー。いったいどんな場合に用いると有効なのだろうか？・・・それは、定圧変化（→8 章参照）を考える場合である。それでは見ていこう。

定圧変化とエンタルピー

定圧変化とは気体の圧力 p を一定にした状態での変化のことなので、無限小表現において圧力の無限小変化分 $dp=0$ となる。

定圧変化なので、熱力学第1法則を出発点として、

$$\begin{aligned}\delta Q &= dU + p dV \\ &= dU + p dV + d p \cdot V \\ &= d(U + pV) = dH \quad \cdots \cdots \textcircled{1}\end{aligned}$$

と変形できる。すなわち、エンタルピー H として、

$$H \equiv U + pV \quad \cdots \cdots \textcircled{2}$$

と定義すると、定圧変化における吸収熱量が、エンタルピーの全微分で求まるというわけだ。

もう少し具体的に見てみよう。図 18-1 のような定圧変化 $A \rightarrow B$ を考えるために、①式を積分すると、 $A \rightarrow B$ の変化で気体が吸収した熱量 Q は、

$$\begin{aligned}Q &= \int_{B \leftarrow A} \delta Q = \int_{B \leftarrow A} d(U + pV) \\ &= (U_B + pV_B) - (U_A + pV_A)\end{aligned}$$

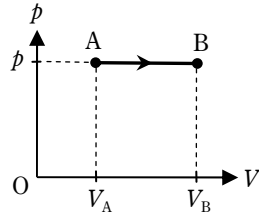


図 18-1

となり、②式で定義したエンタルピーという物理量の差となるわけだ。

エンタルピー (enthalpy)

熱力学特性関数のひとつで、

$$H \equiv U + pV \quad \cdots \cdots \textcircled{2} \text{ (再掲)}$$

で定義される。単位は [J]。

特に定圧変化 (p = 一定) では、気体の吸収熱量はエンタルピーの変化に等しい。

$$\delta Q = dH$$

モル比熱とエンタルピー

9章で扱ったモル比熱 (定積モル比熱 C_V と定圧モル比熱 C_p) を、無限小表現にここで修正しておこう。そして、定圧変化で登場した定圧モル比熱 C_p と、同じ定

圧変化で登場したエンタルピーの関係を確認しよう。

定積モル比熱 C_V

定積変化におけるモル比熱なので、熱力学第1法則 ($\delta Q = dU + p dV$) において、体積変化が無い、すなわち、 $dV = 0$ の場合なので、

$$\delta Q = dU$$

であり、モル比熱の定義は、 $\delta Q = n C_V dT$ であったから (→9章参照)、定積モル比熱 C_V は、定積変化におけるモル比熱なので、

$$\begin{aligned} \delta Q &= n C_V dT = dU \\ \therefore C_V &= \frac{1}{n} \left(\frac{dU}{dT} \right) \end{aligned}$$

となる。これをもっと一般的な表現にするには、体積 V が一定の場合の偏微分という表現方法を使って (→15章参照)、

$$C_V = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad \dots\dots\dots ③$$

とかけばよい。なぜなら、いちいち定積変化であると断らなくとも、偏微分の右下の添え字の“ V ”から、体積 V を定数とみなして偏微分する、・・・つまり、定積変化だな、とわかるからなのだ。偏微分という表現は便利だろう？

ここで、内部エネルギー U を体積 V と絶対温度 T の変数からなる関数だと考えて (→ $U = U(V, T)$)、 U を全微分すると、

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT$$

となり、これを熱力学第1法則に代入すると、

$$\begin{aligned} \delta Q = dU + p dV &= \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT \right] + p dV \\ &= \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT \quad \dots\dots\dots ④ \end{aligned}$$

となる。ここで、定積変化の場合に絞って考えてみると、 $dV = 0$ であることと、③式を代入して、④式は、

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT = nC_V dT$$

となる。偏微分と全微分に慣れて欲しくて、少々、説明が堂々巡りになってしまつて申し訳ない。気を取り直して、次へと進もう。

定圧モル比熱 C_p

こちらは、定圧変化におけるモル比熱であるから、圧力が変化しない場合を考える ($dp=0$)。体積 V が圧力 p と絶対温度 T の変数からなる関数だと考えて ($\rightarrow V=V(p, T)$)、 V を全微分すると、

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT$$

となる。しかし、定圧変化の場合なので、 $dp=0$ だから、

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT \quad \dots\dots\dots ⑤$$

と体積変化がかけることになる。

この⑤式を、④式に代入すると、

$$\delta Q = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT \quad \dots\dots\dots ⑥$$

と、吸収した熱量をかけることになるわけだ。

ところで、定積モル比熱 C_V を用いて⑥式をかくと、

$$\delta Q = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + nC_V dT$$

となり、定圧変化におけるモル比熱である定圧モル比熱 C_p は、

$$\begin{aligned} \delta Q &= \left[\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + nC_V \right] dT = nC_p dT \\ \therefore C_p &= C_V + \frac{1}{n} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad \dots\dots\dots ⑦ \end{aligned}$$

である。

エンタルピーと定圧モル比熱

さて、エンタルピー H を全微分すると、②式より、

$$H \equiv U + pV$$

$$dH = dU + d p \cdot V + p dV$$

となる。これを、熱力学第1法則 ($\delta Q = dU + p dV$) に代入すると、

$$\delta Q = dU + p dV = dH - d p \cdot V$$

$$\therefore dH = \delta Q + d p \cdot V \quad \cdots \cdots \textcircled{8}$$

と、エンタルピー H の全微分がかかることになる。

ここで、エンタルピー H が絶対温度 T と圧力 p の変数からなる関数だと考えて ($\rightarrow H = H(T, p)$), H を全微分すると、

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T d p$$

となる。これを⑧式に代入すると、

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T d p = \delta Q + d p \cdot V$$

$$\therefore \delta Q = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T - V \right] d p \quad \cdots \cdots \textcircled{9}$$

である。ここで、定圧変化ならば、 $d p = 0$ だから、⑨式は、

$$\delta Q = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT = n C_p dT$$

$$\therefore C_p = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

となり、定圧モル比熱 C_p が、圧力 p を一定にして、エンタルピー H を絶対温度 T で偏微分したものと同じになることがわかる。

モル比熱

定積モル比熱 C_v および、定圧モル比熱 C_p は、次のように偏微分表現できる。

$$C_v = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v, \quad C_p = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

ジュール・トムソン効果

6章の“ジュールの実験”で紹介したように、ジュールは、熱の仕事当量 J を測定するために、さまざまな実験をおこなったのだった。6章では、一番有名な実験である羽根車を用いた“ジュールの実験”を紹介した。その結果は、1847年に論文として発表したとは述べたのだが、その後のことは触れていなかったの、続きを紹介しよう。

6章では、羽根車を用いた実験は、熱と仕事との間にある関係が実験によってはっきりし、力学的な熱と仕事とを結びつける有名な実験だと述べたのだが、論文発表当時は、学術誌には紹介されず、ジュールの出身地であるマンチェスターの新聞に掲載されたのみであった。当然、多くの学者たちの関心にのぼるわけは無いが、あのウィリアム・トムソン（ケルヴィン卿）によって、その実験の成果を認められてから、“ジュールの実験”が広く知れ渡ることになった。これを契機として、ジュールはトムソンと共同研究をし、1852年に、トムソンの示唆でおこなった実験から、ジュール・トムソン効果 (Joule-Thomson effect) またはジュール効果 (Joule effect) という現象を発見したのだ (1861年に提唱)。

このジュール・トムソン効果とは、仕事をしないような不可逆断熱膨張の過程における温度変化に関する効果のことで、図 18-2 のような細孔栓を用いた実験から示された。

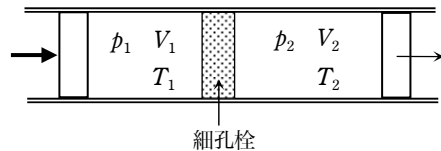


図 18-2

外とは熱のやり取りの無い断熱シリングと断熱ピストンを図のように

組んで、真ん中に小さな穴のいっぱいあいた多孔質の栓（細孔栓）をつけたものを用意する。左から気体を定常的に送ると、気体は栓の穴を通して右側へとゆっくり流れる。つまり、気体の圧力を p_1 から p_2 へ ($\Delta p = p_2 - p_1 < 0$)、気体の体積を V_1 から V_2 へ ($V_2 > V_1$) と、断熱膨張させたことになる。このときの温度変化 $\Delta T = T_2 - T_1$ が、

$$\chi = \frac{\Delta T}{\Delta p} = - \frac{(\partial H / \partial p)_T}{C_p}$$

で与えられるというもので、この“ χ ：カイ (chi) [ギリシア文字 χ の小文字]”を、**ジュールートムソン係数**という。一般の実在気体では、ある温度以下になると温度降下がおこり、その温度以上になると温度上昇がおこる。この境界の温度を、**逆転温度** (inversion temperature) という。**理想気体ではそれが起こらない** ($\chi=0$)。ちなみに、1908 年、**カメルリング・オネス** (Heike Kamerlingh Onnes) はこの効果を利用してヘリウムの温度を下げ、液化することに成功した。

さて、実在気体ではなく、以下、理想気体で話を進めていくことにしたいので、このジュールートムソン効果からは、次のことを結果として利用するとしよう。

理想気体の内部エネルギー (ジュールートムソン効果より)

理想気体では、内部エネルギー U は、絶対温度 T だけの関数で、体積 V にはよらない。すなわち、

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \quad \dots\dots\textcircled{10}$$

である。よって、内部エネルギー U が、体積 V と絶対温度 T の変数からなる関数だと考えて ($\rightarrow U=U(V, T)$)、 U を全微分すると、

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$$

とあらわせる。

これは、“理想気体の場合に、断熱膨張させたとして体積が変化しても、その気体の温度が変化しない ($\chi=0$)”ということを言い換えたものである。これを“理想気体におけるジュールの法則”ということもある。

マイヤーの関係の導出 (9章参照)

気体が理想気体であるならば、定積モル比熱と定圧モル比熱との間に、9章で紹介した**マイヤーの関係** (Mayer's relation) が成立するはずである。ここまでで登場した式を用いて、それをきちんと示しておこう。

⑦式に，“理想気体の内部エネルギー U は，絶対温度 T だけの関数で，体積 V にはよらない” ことから，⑩式を代入して，

$$C_p = C_v + \frac{1}{n} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = C_v + \frac{1}{n} \cdot p \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad \dots\dots\dots \text{⑪}$$

となる。

さて，理想気体なので，状態方程式 ($pV=nRT$) に従うから， $V = \frac{nR}{p}T$ より，

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{nR}{p} T \right) \right]_p = \frac{nR}{p} \cdot \frac{d}{dT}(T) = \frac{nR}{p}$$

となる。よって，⑪式に代入すると，

$$C_p = C_v + \frac{1}{n} \cdot p \cdot \frac{nR}{p} = C_v + R$$

となる。これは，マイヤーの関係である！ 偏微分表現でも，このように，あたりまえではあるが，理想気体の場合は，マイヤーの関係が導かれるのだ。

ヘルムホルツ自由エネルギー F

次に紹介する熱力学特性関数は，“ヘルムホルツ自由エネルギー (Helmholtz's free energy)” である。ドイツの生理学者，哲学者，物理学者であるヘルムホルツ (Hermann Ludwig Ferdinand von Helmholtz) が 1882 年に命名したもので，“定積自由エネルギー (free energy at constant volume)” ともよばれる。ヘルムホルツ自由エネルギーを表す文字はアルファベット大文字の “ F ” を用いる。

ヘルムホルツ自由エネルギーは，どのような変化の場合に有効なのか？ それは，温度 T が一定の等温変化 (→8 章参照) の場合である。さらに，いったい何が “自由” なのだろうか？ 順番に説明していこう。

まずは，熱力学第 1 法則 ($\delta Q = dU + p dV$) から，気体が外にする仕事 $p dV$ は，

$$p dV = dU - \delta Q \quad \dots\dots\dots \text{⑫}$$

となる。今，等温変化を考えるので，エントロピー S を用いると，気体が吸収する熱量 δQ は，準静的に変化させると，

$$\delta Q = T dS$$

となる (→17 章参照) から, ⑫式は,

$$p dV = dU - T dS \quad \cdots \cdots \textcircled{13}$$

とかける。ここで,

$$F \equiv U - TS \quad \cdots \cdots \textcircled{14}$$

というものを定義しよう。⑭式を全微分すると,

$$dF = dU - (dT \cdot S + T dS)$$

となり, 等温変化なので $dT = 0$ だから,

$$dF = dU - T dS \quad \cdots \cdots \textcircled{15}$$

である。これを⑭式に代入すると,

$$p dV = dF$$

となり, ⑭式で定義した物理量 F の変化分が, 等温変化のときの気体が外へする仕事の大きさと等しくなるのだ。この⑭式で定義された物理量を“ヘルムホルツ自由エネルギー”という。

⑮式を少しかき換えると,

$$dU = dF + T dS$$

となり, 内部エネルギーの変化 dU は, 仕事として取り出せる量である dF と, 等温度を維持するために仕事として取り出せない量である $T dS$ (←これをクラウジウスは“束縛エネルギー (bound energy)”とよんだ) とからなることがわかる。ヘルムホルツは, 内部エネルギーから, 仕事として自由に取り出せる分のエネルギーである dF を“自由エネルギー”と名付けたのである。

ヘルムホルツ自由エネルギー (Helmholtz's free energy)

熱力学特性関数のひとつで,

$$F \equiv U - TS \quad \cdots \cdots \textcircled{14} \text{ (再掲)}$$

で定義される。単位は [J]。

特に等温変化 ($T = \text{一定}$) では, 気体が外にする仕事に等しい。

$$p dV = dF$$

ギブズ自由エネルギー G

最後に紹介する熱力学特性関数は、“ギブズ自由エネルギー (Gibbs free energy)”である。こちらは、IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry : 国際純正・応用化学連合) によって、“ギブズ・エネルギー (Gibbs energy)”とよぶことが推奨されている。

等温変化の場合の自由エネルギーについてはすでに述べたヘルムホルツが研究したので、ヘルムホルツ自由エネルギーといい、アメリカの理論物理学者であるギブズ (Josiah Willard Gibbs) は等温・定圧変化での自由エネルギーを研究したので、ギブズ自由エネルギーは、等温・定圧変化の場合での自由エネルギーのことをいう。ギブズ自由エネルギーを表す文字はアルファベット大文字の“ G ”を用いる。

ここでは、新しい物理量として、

$$G \equiv U + pV - TS = F + pV = H - TS \quad \cdots \cdots \textcircled{16}$$

を定義しよう。⑩式を全微分すると、

$$dG = dU + (dp \cdot V + p dV) - (dT \cdot S + T dS)$$

となる。これに⑬式を代入すると、

$$\begin{aligned} dG &= (TdS - pdV) + (dp \cdot V + p dV) - (dT \cdot S + T dS) \\ &= dp \cdot V - dT \cdot S \quad \cdots \cdots \textcircled{17} \end{aligned}$$

である。等温・定圧変化の場合なので、 $dT = 0$ かつ $dp = 0$ だから、⑰式より、等温・定圧変化の場合に、

$$dG = 0$$

となり、変化しない物理量である⑩式が“ギブズ自由エネルギー”である。

そもそも、等温・定圧変化では T と p が一定なので、理想気体ならば状態方程式 ($pV = nRT$) より、 V も一定となるから、状態が変化していないことになる。状態が変化していないとは、何も変わらないことなので、それは変化ではないだろうと思うかもしれないが、・・・実は、等温・定圧変化でも、体積が変化する場合があるのだ！

いったいどのような場合か？・・・それは、物質質量である n [mol] が変化する場合である。ここまでまったく触れてこなかったのだが、**気体同士が化学反応などをして物質質量が変化すれば、等温・定圧変化でも体積が変化するのだ。**

ギブズ自由エネルギーとは、等温・定圧変化でも体積が変化する場合の気体が外にする仕事のために自由に使える化学変化によって生まれるエネルギーを示しているのである。

実際に化学変化では、このギブズ自由エネルギーがとても大切になる。特に、1 [mol] あたりのギブズ自由エネルギーを考えることが重要で、この“1 [mol] あたりのギブズ自由エネルギー”のことを特に“化学ポテンシャル (chemical potential)”とよび、ギリシア文字の“ μ : ミュー (mu)”であらわす。通常は成分ごとに考えるので、 $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{T, p, n_j} \quad (i \neq j)$ で定義され、 $G = \sum_i \mu_i n_i$ と総和をとったものがギブズ自由エネルギー G となる。

ギブズ自由エネルギー (Gibbs free energy)

熱力学特性関数のひとつで、

$$G \equiv U + pV - TS = F + pV = H - TS \quad \cdots \cdots \textcircled{16} \text{ (再掲)}$$

で定義される。単位は [J]。IUPAC は“ギブズ・エネルギー”のよび方を推奨。

ギブズ自由エネルギーは、等温・定圧変化において、**気体の化学変化による体積変化が外にする仕事を示している。**

また、“1 [mol] あたりのギブズ自由エネルギー”のことを特に“化学ポテンシャル (chemical potential)”とよび“ μ ”であらわす。化学ポテンシャルは、化学変化を扱う上で重要である。

熱力学特性関数のまとめ

それでは、4つの熱力学特性関数を順番に確認していこう。(1) 定義の式、(2) 全微分、(3) そこから導かれる関係式の順で、それぞれの熱力学特性関数をまと

めていく。確認の意味もあるから、(1) および (2) は、読み進める前に自分でかいて、確認してみよう。

内部エネルギー U

- (1) 内部エネルギー U は、特に定義の式は無い。
 (2) 熱力学第1法則 ($\delta Q = dU + p dV$) と、準静的で変化させた場合はエントロピー S を用いて、 $\delta Q = T dS$ とかける (→17 章参照) ことより、内部エネルギーの全微分 dU は、

$$dU = T dS - p dV \quad \cdots \cdots \textcircled{18}$$

となる。

- (3) 内部エネルギー U が、エントロピー S と体積 V の2つの変数からなる関数 ($U = U(S, V)$) だとして全微分すると、

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

となるから、(2) の全微分の結果と比較して、

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V, \quad p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \quad \cdots \cdots \textcircled{19}$$

の関係になることがわかる。

エンタルピー H

- (1) エンタルピー H は、次のように定義される量である (→②式)。

$$H \equiv U + pV$$

- (2) (1) を全微分する。

$$dH = dU + d p \cdot V + p dV$$

ここで、⑱式を代入して整理すると、

$$\begin{aligned} dH &= (T dS - p dV) + d p \cdot V + p dV \\ &= T dS + V d p \end{aligned}$$

となる。

- (3) エンタルピー $-H$ が、エントロピー $-S$ と圧力 p の2つの変数からなる関数
 $(H = H(S, p))$ だとして全微分すると、

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S dp$$

となるから、(2) の全微分の結果と比較して、

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S \quad \dots\dots\dots \textcircled{20}$$

の関係になることがわかる。

ヘルムホルツ自由エネルギー F

- (1) ヘルムホルツ自由エネルギー $-F$ は、次のように定義される量である (→
 ⑭式)。

$$F \equiv U - TS$$

- (2) (1) を全微分する。

$$dF = dU - (dT \cdot S + T dS)$$

ここで、⑭式を代入して整理すると、

$$\begin{aligned} dF &= (T dS - p dV) - (dT \cdot S + T dS) \\ &= -S dT - p dV \end{aligned}$$

となる。

- (3) ヘルムホルツ自由エネルギー $-F$ が、絶対温度 T と体積 V の2つの変数からなる関数 ($F = F(T, V)$) だとして全微分すると、

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

となるから、(2) の全微分の結果と比較して、

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, \quad p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad \dots\dots\dots \textcircled{21}$$

の関係になることがわかる。

ギブズ自由エネルギー G

(1) ギブズ自由エネルギー G は、次のように定義される量である (→⑩式)。

$$G \equiv U + pV - TS = F + pV = H - TS$$

(2) (1) を全微分する。

$$dG = dU + (dp \cdot V + p dV) - (dT \cdot S + T dS)$$

ここで、⑩式を代入して整理すると、

$$\begin{aligned} dF &= (T dS - p dV) + (dp \cdot V + p dV) - (dT \cdot S + T dS) \\ &= V dp - S dT \end{aligned}$$

となる。

(3) ギブズ自由エネルギー G が、圧力 p と絶対温度 T の 2 つの変数からなる関数 ($G = G(p, T)$) だとすると全微分すると、

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT$$

となるから、(2) の全微分の結果と比較して、

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T, \quad S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \quad \dots\dots ⑫$$

の関係になることがわかる。

マクスウェルの関係式

さてここで、2 変数関数の 2 階偏微分における、偏微分の順番に関する定理を紹介しよう。

それは、2 変数関数 $z = f(x, y)$ についての、2 階偏導関数である $\left[\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right) \right]_x$

(←関数 z を先に x で偏微分、次に y で偏微分して求まる偏導関数) と、偏微分する順番を入れ替えた $\left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right) \right]_y$ についてである。これらは存在したとしても一

致するとは限らないのだが、次のような条件を満たせば一致する。

定理 (同じような内容の定理に “Young の定理” や “Schwarz の定理” がある)

ある領域 D において, 2 変数関数 $z = f(x, y)$ について,

偏導関数 $\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y$ と $\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x$, 2 階偏導関数 $\left[\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y\right]_x$ と $\left[\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x\right]_y$ が存在し

て, $\left[\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y\right]_x$ と $\left[\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x\right]_y$ が連続ならば,

$$\left[\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y\right]_x = \left[\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x\right]_y$$

が成り立つ。

つまり, この定理にある条件を満たせば, 偏微分の順番を変えてもかまわないということだ。

いきなりこの定理を紹介したのは理由がある。

たとえば, 内部エネルギー U を先ほどまとめたように, エントロピー S と体積 V の 2 変数関数 ($U = U(S, V)$) だとした場合, ⑭式のように, それぞれの変数での偏導関数が存在し, $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T$, $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p$ となる。ならば, 定理にあるように, それぞれを別の変数で偏微分してやった 2 階偏導関数を求めると一致するわけだ!

つまり,

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V\right]_S &= \left[\frac{\partial}{\partial S}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S\right]_V \\ \therefore \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S &= -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \end{aligned}$$

となる。

定理が成り立つ条件としての “2 階偏導関数が連続である場合” なのかという

と、今、扱っている関数が物理量であるため、その変化は連続であるから、連続であるという条件は満たしている。

エンタルピー H と⑳式からは、同様にして、

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = -\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$$

ヘルムホルツ自由エネルギー F と㉑式からは、

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

ギブズ自由エネルギー G と㉒式からは、

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

という関係式を得ることができる。

これら4つの関係式は、イギリスの物理学者であるマクスウェル (James Clerk Maxwell) が、1870年に著した教科書“Theory of Heat”の中で説明したので、現在では“マクスウェルの関係式 (Maxwell relations)”とよばれている。

マクスウェルの関係式 (Maxwell relations)

物体の状態をあらわす物理量 (状態量) である、圧力 p 、体積 V 、絶対温度 T 、エントロピー S の4つの間に成り立つ、次の4つの関係式。

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S &= -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \\ \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S &= -\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T &= \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \\ \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T &= -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \end{aligned} \right\} \dots\dots \textcircled{23}$$

このマクスウェルの関係式は、並べてみると、 p 、 V 、 T 、 S の4つの変数の関係

を示した、とても美しい関係式であるとは思わないだろうか？ また、この4つの②③式は、測定しにくいエントロピー S を求めるのに利用したり、いろいろな熱力学の式の変形に利用されたりと、大活躍するので、ぜひとも覚えておくが良い。・・・とはいっても、なかなか覚わらないので、僕は、毎回、 U 、 H 、 F 、 G をそれぞれ全微分して、その結果から導出している。そうすれば、“それぞれがどの2変数の関数とみなせばよかったのか”だとか、“マクスウェルの関係式にしたときの符号のミス”などが防げるからだ。

問題

理想気体のヘルムホルツ自由エネルギー F が³、体積 V と絶対温度 T の関数として、

$$F = -C_V \ln T - nRT \ln V \quad \dots\dots ②④$$

と与えられているとき、次の問いに答えよ。

- (1) 状態方程式を求めよ。
- (2) エントロピー S を求めよ。
- (3) 内部エネルギー U を求めよ。

それでは、この章の最後に1つだけ問題に挑戦してみようか。これまでの内容を思い出しながら、全微分や偏微分の式を駆使して、ぜひとも自分で求めてみて欲しい。

(1) ヘルムホルツ自由エネルギーの定義は①④式 ($\rightarrow F \equiv U - TS$) であったから、これを全微分して、

$$dF = dU - (dT \cdot S + T dS)$$

であり、ここで、熱力学第1法則 ($\delta Q = dU + p dV$) より、内部エネルギーの全微分 dU は、準静的変化の場合 ($\rightarrow \delta Q = T dS$ が代入できる)、

$$dU = T dS - p dV$$

であるから、ヘルムホルツ自由エネルギーの全微分 dF は、

$$dF = (T dS - p dV) - (dT \cdot S + T dS) = -S dT - p dV$$

となる。

ここで、ヘルムホルツ自由エネルギー F が、絶対温度 T と体積 V の2つの変数からなる関数 ($F = F(T, V)$) だとして全微分すると、

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

となるから、今求めたヘルムホルツ自由エネルギーの全微分の結果と比較して、

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, \quad p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T$$

という関係になることがわかる (→②式を確認の意味で再度導出した)。

状態方程式は、②4式をこの②1式の右の関係式に当てはめて、

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = - \left[\frac{\partial}{\partial V} \left(- C_V \ln T - \frac{nRT}{\text{定数}} \ln V \right) \right]_T = - (-nRT) \frac{d}{dV} (\ln V) = nRT \left(\frac{1}{V} \right)$$

となるから、状態方程式は、 $pV = nRT$ と求められる。よくご存知の理想気体の状態方程式が求まった。

(2) エントロピー S は、②4式をこの②1式の左の関係式に当てはめて、

$$\begin{aligned} S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V &= - \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(- C_V \ln T - \frac{nRT}{\text{定数}} \ln V \right) \right]_V \\ &= - \left[(-C_V) \frac{d}{dT} (\ln T) - nR \ln V \frac{d}{dT} (T) \right] = C_V \left(\frac{1}{T} \right) + nR \ln V \cdot 1 \\ &= \underline{\underline{\frac{C_V}{T} + nR \ln V}} \end{aligned}$$

と求められる。

(3) 内部エネルギー U は、ヘルムホルツ自由エネルギーの定義である②4式 ($F \equiv U - TS$) から、

$$U = F + TS$$

となるので、②4式および(2)の結果を代入して、

$$\begin{aligned} U &= (-C_V \ln T - nRT \ln V) + T \left(\frac{C_V}{T} + nR \ln V \right) \\ &= -C_V \ln T - nRT \ln V + C_V + nRT \ln V = \underline{\underline{C_V (1 - \ln T)}} \end{aligned}$$

と求められる。

この結果を見てみよう。定積モル比熱である C_V は、その名が示すように、体積が一定の場合のモル比熱のことだから体積 V に依存しないため、**内部エネルギー U は絶対温度 T のみによる**ということが、この (3) の結果からわかるのである。そう、“理想気体におけるジュールの法則” だ。

いよいよ次の 19 章が、“聖史式積み重ね型物理学入門” **熱力学編** の最終章となる。最終章では、これまでの準静的変化（可逆過程）とは異なった、**不可逆過程** について扱うことにしよう。・・・ゴールは近いぞ、がんばれ！