

§ § マクスウェルの関係式

熱力学関数の 1 階微分が、実際に制御・測定が可能な状態変数を 与える。

よって、ある状態変数を準静的に変化させたとき、系に現れる変化（系の応答 (response)）は熱力学関数の 2 階偏導関数で定められる。

2 階偏導関数の中でも測定容易なものとは測定困難なものがある。

2 階偏導関数の偏微分順序不変の性質 i.e., $\partial^2/\partial x\partial y = \partial^2/\partial y\partial x$ を使うと、測定容易な量を用いて、測定困難な量を推定可能となる。

§ マクスウェルの関係式

熱力学関数は全微分可能であるので、その 2 階偏導関数が異なる変数の偏微分で与えられている場合、その偏微分の順序を入れ替えても同じ値となる。 i.e.,

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f(x, y)}{\partial x} \right) \right\}_y \Big|_x = \left\{ \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f(x, y)}{\partial y} \right) \right\}_x \Big|_y \quad (1)$$

例えば、 $dU = TdS - PdV + \mu dN$ で、1 成分単相系で物質質量=一定とすれば、 $dN = 0$ なので、

● $dU = TdS - PdV$ ←二変数の全微分

これに式(1)を適応して、

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U(S, V)}{\partial S} \right) \right\}_S \Big|_V = \left\{ \frac{\partial T}{\partial V} \right\}_S \quad \text{and} \quad \left\{ \frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial U(S, V)}{\partial V} \right) \right\}_V \Big|_S = \left\{ -\frac{\partial P}{\partial S} \right\}_V$$

$$\therefore \boxed{\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V} \quad (2) \quad \text{マクスウェルの関係式}$$

同様に、 $dN = 0$ の場合、 $dU = TdS - PdV + \mu dN \Big|_{dN=0} = TdS - PdV$

$$\bullet \quad dH = d(U + PV) = dU + PdV + VdP = TdS + VdP = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S dP$$

$$\therefore T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P, \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S \rightarrow \boxed{\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P} \quad (3) \quad \text{マクスウェルの関係式}$$

上記より、 $dH = TdS + VdP$ なので

$$\bullet \quad dG = d(H - TS) = dH - TdS - SdT = VdP - SdT = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P dT$$

$$\therefore V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T, \quad -S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \rightarrow \boxed{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T} \quad (4) \quad \text{マクスウェルの関係式}$$

$dU = TdS - PdV + \mu dN \Big|_{dN=0} = TdS - PdV$ なので

$$\bullet \quad dF = d(U - TS) = dU - TdS - SdT = -SdT - PdV = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV$$

$$\therefore -S = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, \quad -P = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \rightarrow \boxed{\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V} \quad (5) \quad \text{マクスウェルの関係式}$$

§ 等圧比熱 C_p と等積比熱 C_v マクスウェルの関係式の適用例のひとつ

$$C_p \equiv \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial(U + PV)}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (1)$$

一方, $U[T, V]$ と考えて, 全微分をとると

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = C_v dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad \because C_v \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$$

定圧下では

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial U[S, V]}{\partial T} \right)_v + \left(\frac{\partial U[S, V]}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = C_v + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (2)$$

(2) → (1) 代入して

$$C_p = C_v + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

$$C_p - C_v = \left\{ P + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right\} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

第一法則 全微分

↓ ↓

$dU = TdS - PdV \quad \Leftrightarrow \quad dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_v dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_s dV$

↓

$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_v = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_s = -P$

↓ ↓

← $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial U[S, V]}{\partial S} \right)_v \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T + \left(\frac{\partial U[S, V]}{\partial V} \right)_s = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - P$

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

↓ ← 前 § の式(5) : $\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v$ マクスウェルの関係式

$$C_p - C_v = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (3)$$

↓ ← 系が理想気体だと仮定すると $PV = nRT$ を代入して

$$C_p - C_v = T \frac{nR}{V} \frac{nR}{P} = T \frac{(nR)^2}{nRT} = nR$$

即ち, 定圧比熱は, 定圧下に行ける体積膨張による仕事の分だけ大きくなる!

§ 2 階偏導関数の自由度と基本的な応答関数

今までの議論で考えた系は、一成分で物理量が一定 ($dN = 0$) である。

この場合、熱力学関数の独立変数は 2 つである。これを、 x, y とすれば、
一般に $f(x, y)$ と書ける。このとき 2 階の偏微分係数は、次の 4 つである。

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}, \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y}, \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}, \frac{\partial^2 f}{\partial y^2}$$

この内、 $\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}$ なので、独立な 2 階の偏微分係数は 3 つとなる。

熱力学関数： U, H, F, G の 4 つの関数に応じて、 $3 \times 4 = 12$ の応答関数 (2 階偏微分係数) がある。

これらの表示は、ルジャンドル変換で移ることができるので、12 個の応答関数は、3 つの応答関数が分かっている、計算によって求めることができる。

測定によく用いられる応答関数は次の 3 つである。

3 つの基本的な応答関数

熱力学的な系の応答は、以下の量からすべて計算可能である。

● 体積膨張率： $\alpha \equiv \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \frac{1}{V}$ (1)

● 等温圧縮率： $\kappa_T \equiv - \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \frac{1}{V}$ (2)

● 等圧熱容量： $C_P \equiv T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P$ (3)

例 前 § の式 (3)： $C_P - C_V = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$

まず、式 (1) より、 $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = V \alpha$

また、一般に、 $\left(\frac{\partial X}{\partial Y} \right)_Z = - \frac{\left(\frac{\partial Z}{\partial Y} \right)_X}{\left(\frac{\partial Z}{\partial X} \right)_Y}$ なので $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = - \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T} = - \frac{V \alpha}{-\kappa_T V} = \frac{\alpha}{\kappa_T}$

$$\therefore C_P - C_V = TV \frac{\alpha^2}{\kappa_T}$$

$$\text{i.e., } C_V = C_P - TV \frac{\alpha^2}{\kappa_T} \quad (4)$$

別の応答関数 C_V は、(1), (2), (3) の基本的応答関数で表現された！！

§ § 熱力学系の安定性と熱力学不等式

§ 熱力学不等式

熱力学関数の自然な変数の組を、例えば空間座標とした場合は位置エネルギーになっているとみなせる。

その **2 階偏微分係数は系の安定性を支配する量** となる。

熱平衡では、熱力学関数の 1 階偏微分係数 = 0 が極値条件であり、これに加えて、2 階偏微分係数に符号が正負いずれかという条件が満たされている。

例： 等温圧縮率

通常物質の系は、圧力 P を大きくすると、系の大きさは小さくなる。つまり、 $V(P)$ は P 増加に対して負の傾きとなる。この場合、 $-\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right) > 0$ となり、 $\kappa_T \equiv -\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \frac{1}{V} > 0$ となる。逆に $\kappa_T < 0$ であったとすると、 P を増大させると、系の大きさは増大する。これを繰り返すと無限に大きくなり、このような物質は不安定となる。こうした考え方は他の 2 階偏微分係数の量に対しても同様にいえる。

問題： $C_V \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ の正負を答えよ。

解： 常に安定な気体の例である理想気体では熱容量は正である。 $C_V > 0$

一般には以下のように考える。

自然な変数が微小変化した場合： $(S, V, N) \rightarrow (S + \Delta S, V + \Delta V, N + \Delta N)$ の内部エネルギー変化は、

$$\Delta U = \frac{\partial U}{\partial S} \Delta S + \frac{\partial U}{\partial V} \Delta V + \frac{\partial U}{\partial N} \Delta N \equiv \delta U$$

ここで、 δU は 1 次近似で、**二次近似を $\delta^2 U$ とすれば**、

$$\Delta U = \delta U + \delta^2 U + \dots$$

系の安定性の条件は、 $\Delta U > 0$ であり、平衡を考えると、1 階偏微分係数 = 0 なので、 $\delta U = 0$

$\therefore \delta^2 U > 0$ が安定性の条件となる。

以下に C_V の正負を考える。2 つの単純系 (1 と 2) からなる複合系を間会える。壁は熱を通すが移動せず、物質移動もないとする。

$$\text{i.e., } \Delta S_{\text{複合}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 0, \quad \Delta V_1 = \Delta V_2 = 0, \quad \Delta N_1 = \Delta N_2 = 0$$

$$\therefore \delta^2 U = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 U}{\partial S_1^2} (\Delta S_1)^2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 U}{\partial S_2^2} (\Delta S_2)^2$$

$$\downarrow \leftarrow \Delta S_1 = -\Delta S_2, \quad T_1 = T_2 \equiv T,$$

$$\downarrow \leftarrow \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} = \frac{\partial T}{\partial S} = \frac{T}{C_V} \quad \leftarrow \because \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} = \frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right) = \frac{\partial T}{\partial S} = \frac{\partial T}{\partial U} \frac{\partial U}{\partial S} = \frac{1}{\frac{\partial U}{\partial T}} T = \frac{1}{C_V} T$$

$$\delta^2 U = \frac{T}{2} \left(\frac{1}{C_{V,1}} + \frac{1}{C_{V,2}} \right) (\Delta S_1)^2$$

系が安定であるなら、この **$\delta^2 U > 0$** 。 $\frac{T}{C_V} > 0$ そして、 $T > 0$ 、 $\therefore C_V > 0$ Q.E.D. //

※ κ_T についても同様の議論ができる。こうした安定性に関する不等式を“**熱力学不等式**”と呼ぶ。

§ ルシャトリエの原理

$C_V > 0$ という事は、安定な系に熱を加えると、温度が必ず上昇するという事！
 今、考えている系を 2 つの部分系に分けて、それぞれの温度を T_1 , T_2 とする。
 系が平衡にある時は、 $T_1 = T_2$ である。

ここで部分系 1 に熱を加えると、 $C_V > 0$ なので、 $T_1 > T_2$ となる。
 この時に生じる自発的過程は部分系 1 から部分系 2 への熱の移動である。
 したがって、部分系 1 に熱を加えるという平衡をずらす変化を打ち消すように系は応答する。
 これは、安定な系の特徴である。

もし、 $C_V < 0$ だとしたら、熱を加えた部分系 1 の温度が下がり、部分系 2 から部分系 1 へ熱が移動する。
 $C_V < 0$ なので、温度は更に下がる。
 即ち、平衡からのずれを拡大するように系は応答する。

即ち、熱力学不等式からの一般的帰結は、

ルシャトリエの原理

平衡から外れた系に生じる自発的過程は、系の平衡を回復する方向に進行する。