熱力学プリント 2 熱力学関数と Maxwell の関係式

熱力学第一法則の表現

最も基本的な第一法則の表現は

$$dU = d'Q + d'W \tag{1.1}$$

である. $d'Q, d'W$ はそれぞれ外界から受け取る熱, される仕事 ($= W_{\text{in}}$) である. (d' を用いるのは Q, W が状態量でないために完全微分 d で書けないため.)
次に系が外にする仕事 w ($= W_{\text{out}}$) を主役に書けば

$$dU = d'Q - d'w \tag{1.2}$$
$$d'w = d'Q - dU \tag{1.3}$$

となる.
熱とエントロピーの関係から

$$d'w \leq TdS - dU \tag{1.4}$$

とも表現できる.
さらに熱力学恒等式は

$$dU = TdS - pdV \tag{1.5}$$

仕事の表現 (断熱・等温・等温定圧操作におけるポテンシャル)

内部エネルギーと断熱操作

断熱操作での第一法則は

$$\Delta U = U_2 - U_1 = -w \tag{2.1}$$
$$\therefore \qquad w = -\Delta U \tag{2.2}$$

となる.
するとこの式は「内部エネルギー ΔU を消費して系外へ w の仕事をする」と読むことが出来る.
したがって内部エネルギー U は断熱操作における仕事をする潜在的な能力であると言える.

ヘルムホルツの自由エネルギーと等温操作

等温操作での第一法則は

$$dU \leq TdS - d'w \tag{2.3}$$
$$d'w \leq TdS - dU \tag{2.4}$$
$$d'w \leq d(TS) - dU \tag{2.5}$$
$$d'w \leq d(TS - U) \tag{2.6}$$
$$d'w \leq -d(U - TS) \tag{2.7}$$
$$w \leq -\Delta(U - TS) \tag{2.8}$$

ここで $F = U - TS$ とおくと

$$w \leq -\Delta F \qquad (= -(F_2 - F_1)) \tag{2.9}$$

となる. 等号が成立するのは可逆操作となるときである.
これを見ると断熱操作のときと同様に等温操作では F を消費する, あるいは F を上限とした仕事が出来るということがわかる. このような $F = U - TS$ をヘルムホルツの自由エネルギーという.

ギブスの自由エネルギーと等温定圧操作

等温定圧操作では系外への仕事の際に**定圧 p の環境 (大気等) を押しのける仕事**と**実際に有効な仕事**の和に分けることができる.
すなわち

$$d'w = pdV + d'w' \tag{2.10}$$

という定式化が可能であるということ.
このとき等温定圧操作での第一法則は

$$\begin{aligned} d'w &\leq TdS - dU & (2.11)\\ d'w' + pdV &\leq TdS - dU & (2.12)\\ d'w' &\leq TdS - dU - pdV & (2.13)\\ d'w' &\leq d(TS) - dU - d(pV) & (2.14)\\ d'w' &\leq d(TS - U - pV) & (2.15)\\ d'w' &\leq -d(U - TS + pV) & (2.16) \end{aligned}$$

ここで $G = U - TS + pV$ とおけば

$$\begin{aligned} d'w' &\leq -dG & (2.17)\\ w' \leq -\Delta G & \qquad (-(G_2 - G_1)) & (2.18) \end{aligned}$$

これを見ると等温定圧操作では G を消費する, あるいは G を上限とした有効な仕事が出来るということがわかる. このような $G = U - TS + pV$ をギブスの自由エネルギーという.

熱 (熱容量) の表現

内部エネルギーと定積熱容量

定積操作における第一法則は

$$dU = d'Q \tag{2.19}$$

よって定積熱容量は

$$\begin{aligned} C_{\mathrm{V}} &= \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V & (2.20)\\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V & (2.21) \end{aligned}$$

と書ける. よって定積下では内部エネルギー U が熱に相当すると言うことが出来る.

エンタルピーと定圧熱容量

定圧操作における第一法則は

$$dU = d'Q - pdV \tag{2.22}$$
$$d'Q = d(U + pV) \tag{2.23}$$

よって定圧熱容量は

$$C_\mathrm{p} = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p \tag{2.24}$$
$$= \left(\frac{\partial (U + pV)}{\partial T}\right)_p \tag{2.25}$$

と書ける．よって定圧下では $U + pV$ が熱に相当すると言うことが出来る．
そこで $H = U + pV$ とおくと

$$C_\mathrm{p} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \tag{2.26}$$

と書ける．このような $H = U + pV$ をエンタルピーという．

熱力学関数

$$U \qquad \text{内部エネルギー} \tag{3.1}$$
$$F = U - TS \qquad \text{ヘルムホルツの自由エネルギー} \tag{3.2}$$
$$G = U - TS + pV \qquad \text{ギブスの自由エネルギー} \tag{3.3}$$
$$H = U + pV \qquad \text{エンタルピー} \tag{3.4}$$

これらの全微分を考える．ここで熱力学関数に対しては偏微分の可換性つまり

$$\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right) = \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right) \tag{3.5}$$

が成り立つことを用いる．

内部エネルギー

まず熱力学恒等式は

$$dU = TdS - pdV \tag{3.6}$$

であるから $U = U(S, V)$ とすれば (あるいは $S = (\text{一定}), V = (\text{一定})$) を考えることで

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV \tag{3.7}$$

であるから

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \tag{3.8}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p \tag{3.9}$$

を得る．さらに偏微分すると

$$\frac{\partial}{\partial V}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V\right]_S = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \tag{3.10}$$

$$\frac{\partial}{\partial S}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S\right]_V = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \tag{3.11}$$

ここで偏微分の可換性

$$\frac{\partial}{\partial V}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V\right]_S = \frac{\partial}{\partial S}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S\right]_V \tag{3.12}$$

を用いると

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \tag{3.13}$$

を得る．これが Maxwell の関係式の一つ目である．

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の定義 $F = U - TS$ より

$$\begin{aligned} dF &= dU - d(TS) && (3.14)\\ &= (TdS - pdV) - (TdS + SdT) && (3.15)\\ &= -SdT - pdV && (3.16)\end{aligned}$$

であるから $F = F(T, V)$ とすれば (あるいは $T = (\text{一定}), V = (\text{一定})$) を考えることで

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV \tag{3.17}$$

であるから

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S \tag{3.18}$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p \tag{3.19}$$

を得る．さらに偏微分すると

$$\frac{\partial}{\partial V}\left[\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V\right]_T = -\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \tag{3.20}$$

$$\frac{\partial}{\partial T}\left[\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T\right]_V = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \tag{3.21}$$

ここで偏微分の可換性

$$\frac{\partial}{\partial V}\left[\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V\right]_T = \frac{\partial}{\partial T}\left[\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T\right]_V \tag{3.22}$$

を用いると

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \tag{3.23}$$

を得る．これが Maxwell の関係式の二つ目である．

ギブスの自由エネルギー

ギブスの自由エネルギーの定義 $G = H - TS$ より

$$dG = dH - d(TS) \tag{3.24}$$
$$= (TdS + Vdp) - (TdS + SdT) \tag{3.25}$$
$$= -SdT + Vdp \tag{3.26}$$

であるから $G = G(T, p)$ とすれば (あるいは $T = $ (一定), $p = $ (一定)) を考えることで

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp \tag{3.27}$$

であるから

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \tag{3.28}$$
$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \tag{3.29}$$

を得る．さらに偏微分すると

$$\frac{\partial}{\partial p}\left[\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p\right]_T = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \tag{3.30}$$
$$\frac{\partial}{\partial T}\left[\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T\right]_p = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{3.31}$$

ここで偏微分の可換性

$$\frac{\partial}{\partial p}\left[\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p\right]_T = \frac{\partial}{\partial T}\left[\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T\right]_p \tag{3.32}$$

を用いると

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{3.33}$$

を得る．これが Maxwell の関係式の三つ目である．

エンタルピー

エンタルピーの定義 $H = U + pV$ より

$$
\begin{aligned}
dH &= dU + d(pV) &(3.34)\\
&= (TdS - pdV) + (pdV + Vdp) &(3.35)\\
&= TdS + Vdp &(3.36)
\end{aligned}
$$

であるから $H = H(S, p)$ とすれば (あるいは $S = (\text{一定}), p = (\text{一定})$) を考えることで

$$
dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S dp \tag{3.37}
$$

であるから

$$
\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T \tag{3.38}
$$

$$
\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V \tag{3.39}
$$

を得る．さらに偏微分すると

$$
\frac{\partial}{\partial p}\left[\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p\right]_S = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S \tag{3.40}
$$

$$
\frac{\partial}{\partial S}\left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S\right]_p = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \tag{3.41}
$$

ここで偏微分の可換性

$$
\frac{\partial}{\partial p}\left[\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p\right]_S = \frac{\partial}{\partial S}\left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S\right]_p \tag{3.42}
$$

を用いると

$$
\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \tag{3.43}
$$

を得る．これが Maxwell の関係式の四つ目である．

以上より Maxwell の関係式は

$$
\boxed{
\begin{aligned}
\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S &= -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V && \text{(内部エネルギー)} &(3.44)\\
\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T &= \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V && \text{(ヘルムホルツの自由エネルギー)} &(3.45)\\
\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T &= -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p && \text{(ギブスの自由エネルギー)} &(3.46)\\
\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S &= \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p && \text{(エンタルピー)} &(3.47)
\end{aligned}
}
$$