マクスウェルの関係式、ギブズ－ヘルムホルツの式

☆ 熱力学基本式

熱力学第一法則 $dU = dq + dw$

・均一な組成をもつ閉鎖系で可逆な変化が起こるとき $dq = TdS$

非膨張の仕事を伴わないとき $dw = -pdV$

↓

$$dU = TdS - pdV$$ 熱力学基本式

dUは変化の経路によらない完全微分であるため、非膨張の仕事を伴わない閉鎖系では、その変化の可逆・不可逆に関わらず熱力学基本式が成立する。

（不可逆なときは $TdS > dq$、$-pdV < dw$ となるが、系の組成に変化がない限りは $dq + dw = TdS - pdV$）

☆ マクスウェルの関係式

UをSとVの二変数関数とみなすと

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

熱力学基本式より

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

dUは完全微分であるため、偏微分の順番入れ替えが可能

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

したがって

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$$ マクスウェルの関係式

☆ ほかの状態関数について

・エンタルピー $H = U + pV$

$$dH = dU + pdV + Vdp$$
$$= TdS - pdV + pdV + Vdp$$
$$= TdS + Vdp$$

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

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

・ヘルムホルツエネルギー $A = U - TS$

$$dA = dU - TdS - SdT$$
$$= TdS - pdV - TdS - SdT$$
$$= -SdT - pdV$$

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

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

・ギブズエネルギー $G = H - TS$

$$dG = dH - TdS - SdT$$
$$= TdS + Vdp - TdS - SdT$$
$$= Vdp - SdT$$

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

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

☆ギブズ－ヘルムホルツの式

$G = H - TS$ より $-S = \frac{G-H}{T}$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = \frac{G}{T} - \frac{H}{T}$$

右辺のGを消去。

$$\left(\frac{\partial (G/T)}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - \frac{G}{T^2}$$
$$= \frac{G}{T^2} - \frac{H}{T^2} - \frac{G}{T^2}$$
$$= -\frac{H}{T^2}$$

$$\left(\frac{\partial (G/T)}{\partial T}\right)_p = -\frac{H}{T^2}$$ ギブズ－ヘルムホルツの式

$\Delta G = G_f - G_i$ とすると、

$$\left(\frac{\partial (\Delta G/T)}{\partial T}\right)_p = -\frac{H_f - H_i}{T^2} = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

エンタルピー変化さえ分かれば、ギブズエネルギーの温度依存性もわかる。

☆練習問題

(1) Uを TとVの二変数関数として、$dU = \pi_T dV + C_V dT$ と与えられたとき、内圧 π_T が $T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$ と書けることを示せ。

(2) Hを Tとpの二変数関数として $dH = \mu_T dp + C_p dT$ と与えられたとき、等温ジュールトムソン係数 μ_T を T, p, V で表すと？

答え

(1)

$$\begin{cases} \pi_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \\ dU = TdS - pdV \end{cases}$$

$$\pi_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p\underbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial V}\right)_T}_{1}$$

マクスウェルの関係式

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

したがって

$$\pi_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$$

(2)

$$dH = TdS + Vdp$$

$$\mu_T = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V\underbrace{\left(\frac{\partial p}{\partial p}\right)_T}_{1}$$

マクスウェルの関係式

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

したがって

$$\mu_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V$$