

熱力学関係式の簡単な誘導法 ~ 熱力学の四角形を用いて ~

(化学と教育、47(3)、p196 ~ p199を修正したもの)

名古屋工業大学 しくみ領域

多賀圭次郎

化学熱力学ははなはだ難解な学問であるが、その原因の一つに多くの変数が用いられていることにある。また、その変数が参考書によって異なる文字が割り振られていること、熱力学第一法則の定義式が、エネルギー移動の視点を系の内側におくか(現在の国際的協定)、系の外側におくか(機械工学、化学工学、高校の物理)により、式の形が統一されていないことも難解さの一因となっている。これらの熱力学関係式を化学系の学生はただちに暗記しようとするが、物理系では最初から誘導するよう、暗記しないように指導している。ここでは、多くの熱力学関係式を誘導するに際し、熱力学の四角形を用いれば、暗記することなしに正確に得られる方法を示す。その前に、復習として、基礎的な熱力学関係式をすべて誘導してみる。参考書は、アトキンス「物理化学」を使用した。

内部エネルギー : U (または E)

熱力学第一法則の微小変化 $dU = dq + dw$ に、エントロピーの微小変化の定義式

$$dS = \frac{dq}{T} \text{ と、力学的仕事の定義式 } dw = -PdV \text{ を代入すると、 } dU = TdS - PdV \cdots \cdots$$

(A-1) となる。式の形から $U = f(S, V) \cdots \cdots$ (B-1) である。全微分をとると、

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV \cdots \cdots \text{ (C-1) が得られる。 (A-1) と (C-1) の係数は等しい}$$

$$\text{ので、 } \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T \cdots \cdots \text{ (D-1.1)、 } \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -P \cdots \cdots \text{ (D-1.2) が得られる。得られ}$$

た(D-1.1)を S 一定として V で偏微分すると、 $\left\{ \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \right\}_S = \left\{ \frac{\partial}{\partial V} (T) \right\}_S = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S$ と

なる。また、(D-1.2)を、 V 一定として S で偏微分すると $\left\{ \frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \right\}_V = \left\{ \frac{\partial}{\partial S} (-P) \right\}_V$

$= -\left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V$ となる。内部エネルギーは状態量であるので完全微分の性質をもち、微分

の順序に依存しない。したがって、 $\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} = \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}$ より、 $\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V \cdots \cdots$ (E-1)

となる。これをMaxwellの関係式という。

エンタルピー： H （いわゆる我々の身の回りにある“熱”のことである）

熱力学第一法則 $\Delta U = q + w$ において、圧力一定での体積変化分の仕事を

$w = -P\Delta V$ とおくと、 $\Delta U = q + w = q_p - P\Delta V$ となるので、 $q_p = \Delta U + P\Delta V = \Delta(U + PV)$ と

なる。ここで、圧力一定のときの系の全エネルギーをエンタルピー H とよび、

$H = U + PV \cdots \cdots$ (F-1) とおくと、 $q_p = \Delta H$ となり、通常の熱変化がエンタルピー変

化 ΔH で表される。

さて、 H の微小変化は、 $dH = d(U + PV) = dU + d(PV) = TdS - PdV + PdV + VdP$ 、し

たがって、 $dH = TdS + VdP \cdots \cdots$ (A-2) となる。式の形から $H = f(S, P) \cdots \cdots$ (B-2)

である。全微分をとると、 $dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S dP \cdots \cdots$ (C-2) となる。(A-2) と

(C-2)の係数は等しいので、 $\left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P = T \cdots \cdots$ (D-2.1)、 $\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S = V \cdots \cdots$ (D-2.2) が

得られる。一方、エンタルピー H も状態量であるので完全微分であり、 $\frac{\partial^2 H}{\partial P \partial S} = \frac{\partial^2 H}{\partial S \partial P}$

より、 $\left\{ \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P \right\}_S = \left\{ \frac{\partial}{\partial P} (T) \right\}_S = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S$ 、 $\left\{ \frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S \right\}_P = \left\{ \frac{\partial}{\partial S} (V) \right\}_P = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P$ が得ら

れ、したがって、 $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \cdots \cdots$ (E-2) となる。これもMaxwell の関係式である。

ヘルムホルツの自由エネルギー： A (または F)

熱力学第一法則を書きかえると $-w = q - \Delta U$ となり、 w を系から取り出せるエネルギーと見ることにもできる。非状態量 q を状態量のエントロピー変化に置き換えると、

$$\Delta S = \frac{q}{T} \quad \therefore q = T\Delta S \text{ となる。したがって、} -w = q - \Delta U = T\Delta S - \Delta U = -\Delta(U - TS) \text{ となる。}$$

ここで、 $A = U - TS \cdots \cdots$ (F-2) と新しい変数を定義すると、

$-w = -\Delta(U - TS) = -\Delta A$ となる。これが T 、 V 一定のときに系から取り出せる仕事量で、 A はヘルムホルツの自由エネルギーとよばれる。

ヘルムホルツの自由エネルギーの微小変化は、 $dA = d(U - TS) = dU - d(TS)$
 $= TdS - PdV - TdS - SdT$ したがって次式が得られる。

$dA = -PdV - SdT \cdots \cdots$ (A-3) 式の形より、 $A = f(V, T) \cdots \cdots$ (B-3) である。全微分をとると、 $dA = \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V dT \cdots \cdots$ (C-3) となり、(A-3)と(C-3)の係数は

$$\text{等しいので次式が得られる。} \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -P \cdots \cdots \text{ (D-3.1)、} \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S \cdots \cdots \text{ (D-3.2)}$$

一方、ヘルムホルツの自由エネルギーも状態量であるので完全微分であり、

$$\frac{\partial^2 A}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 A}{\partial V \partial T} \text{ である。これより、} \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T \right\}_V = \left\{ \frac{\partial}{\partial T} (-P) \right\}_V = - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V、$$

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V \right\}_T = \left\{ \frac{\partial}{\partial V} (-S) \right\}_T = - \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \text{ となり、したがって、} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \cdots \cdots \text{ (E-3)}$$

が得られる。これもMaxwell の関係式である。

ギブズの自由エネルギー： G （電池や燃料電池のエネルギーに相当する）

圧力一定のときに膨張仕事がある場合、体積変化分の仕事量は $w_p = -P\Delta V$ であり、定容のときに取り出せる最大仕事の $-w = -\Delta A$ から、 w_p だけ取り出せる仕事量が減少する。したがって、取り出せる仕事量は $-w' = -\Delta A - (-w_p) = -\Delta A - P\Delta V$

$\therefore -w' = -\Delta(A + PV)$ となる。ここで、 $G = A + PV \cdots \cdots (F-3)$ という新しい変数を定義すると、 $-w' = -\Delta(A + PV) = -\Delta G$ となる。これが T 、 P 一定のときに系から取り出せる最大仕事であり、 G はギブズの自由エネルギーとよばれる。また、 $A = U - TS$ と $H = U + PV$ を用いると、 $-w' = -\Delta(A + PV) = -\Delta(U - TS + PV) = -\Delta(H - TS) = -\Delta G$ とすれば、 $G = H - TS \cdots \cdots (F-4)$ もまた、ギブズの自由エネルギーを定義する。

さて、 $G = A + PV$ の微小変化は、 $dG = d(A + PV) = dA + d(PV)$
 $= -PdV - SdT + PdV + VdP \quad \therefore dG = VdP - SdT \cdots \cdots (A-4)$ となる。あるいは、
 $G = H - TS$ の微小変化は $dG = d(H - TS) = dH - d(TS) = TdS + VdP - TdS - SdT$
 $\therefore dG = VdP - SdT$ となって、どちらの式から始めても同じ微小変化の式(A-4)となる。

(A=4)の式の形より $G = f(P, T) \cdots \cdots (B-4)$ が得られ、全微分をとると、

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P dT \cdots \cdots (C-4) \text{ となる。}$$

(A-4)と(C-4)の係数は等しいので次式が得られる。

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V \cdots \cdots (D-4.1), \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S \cdots \cdots (D-4.2)$$

一方、ギブズの自由エネルギーも状態量であるので完全微分であり、 $\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} = \frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T}$

となる。これより、 $\left\{ \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T \right\}_P = \left\{ \frac{\partial}{\partial T} (V) \right\}_P = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ 、 $\left\{ \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \right\}_T$
 $= \left\{ \frac{\partial}{\partial P} (-S) \right\}_T = - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T$ となり、 $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \cdots \cdots (E-4)$ となる。これも

Maxwell の関係式である。これまでに得られた熱力学関係式を、もう一度以下にまとめて示す。

ギブズの関係式

$$dU = TdS - PdV \cdots \cdots (A-1)$$

$$dH = TdS + VdP \cdots \cdots (A-2)$$

$$dA = -PdV - SdT \cdots \cdots (A-3)$$

$$dG = VdP - SdT \cdots \cdots (A-4)$$

熱力学ポテンシャル

$$U = f(S, V) \cdots \cdots (B-1)$$

$$H = f(S, P) \cdots \cdots (B-2)$$

$$A = f(V, T) \cdots \cdots (B-3)$$

$$G = f(P, T) \cdots \cdots (B-4)$$

熱力学ポテンシャルの全微分形

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV \cdots \cdots (C-1)$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S dP \cdots \cdots (C-2)$$

$$dA = \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V dT \cdots \cdots (C-3)$$

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

熱力学変数と一次偏微分係数

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T \cdots \cdots (D-1.1), \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -P \cdots \cdots (D-1.2)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T \cdots \cdots (D-2.1), \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V \cdots \cdots (D-2.2)$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -P \cdots \cdots (D-3.1), \quad \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S \cdots \cdots (D-3.2)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \cdots \cdots (D-4.1), \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \cdots \cdots (D-4.2)$$

マックスウエルの関係式

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \cdots \cdots (E-1)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \cdots \cdots (E-2)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \cdots \cdots (E-3)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \cdots \cdots (E-4)$$

熱力学変数の定義式

$$H = U + PV \cdots \cdots (F-1)$$

$$A = U - TS \cdots \cdots (F-2)$$

$$G = A + PV \cdots \cdots (F-3)$$

$$G = H - TS \cdots \cdots (F-4)$$

熱力学関係式の簡単な誘導法(ここではアトキンス「物理化学」を参考に、 $U \rightarrow E$ 、 $A \rightarrow F$ と置き換えている。)

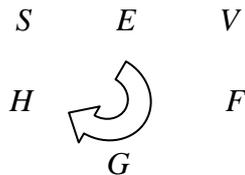
熱力学の四角形は、1920年代にはBornの図式として編み出されており、その後多くの四角形が報告されている。しかしながら、それらは熱力学関係式の誘導をすべて網羅しておらず、上に示した熱力学関係式の一部の誘導法として編み出されている。以下に示す四角形は、熱力学関係式がすべて誘導される有効な方法である。

1. 熱力学の四角形の作成法

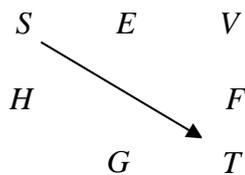
SEV と書く ($SEVEN$ の式と覚える)。

$S \quad E \quad V$

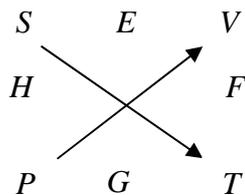
SEV を上辺として、時計回りに四角形の各辺の中央に、アルファベット順に E 、 F 、 G 、 H と書く。



S から右下に矢印を引き、 T と書く。



左下に P と書き、右上の V に向かって矢印を引く。



以上で熱力学の四角形を完成する。四角形の角に位置する文字は、示量性変数 S と V 、それぞれに共役な示強性変数 T と P である。共役変数同士は対角線に位置し、それぞれをかけた ST (束縛エネルギー) と PV (ビリアル量) が得られる。各辺の中央に位置する変数 E 、 F 、 G 、 H の単位はジュールであり、共役変数同士の積 (ST) と (PV) がジュールの単位となっている。

2 . ギブズの関係式

$S E V$ の辺に着目する。中央の E を中心に考え、その両側の S と V とともに、微小変化を表す d をつけて次のように書く。

$$dE = \quad dS \quad dV$$

次に S の相手の T と、 V の相手の P をそれぞれ係数として書き込むと、

$$dE = TdS \quad PdV$$

となる。このとき、 S から T へ方向は、元の矢印の向きと重なるのでプラスを置き、 V から P へ方向は、元の矢印の向きと逆になるので、マイナスを置くと次式が得られる。

$$dE = TdS - PdV \cdots \cdots (A-1)$$

他の辺も同様に行うことにより、

左辺からは、 $dH = TdS + VdP \cdots \cdots (A-2)$

右辺からは、 $dF = -PdV - SdT \cdots \cdots (A-3)$

下辺からは、 $dG = VdP - SdT \cdots \cdots (A-4)$ が得られる。

3 . 熱力学ポテンシャル

$S E V$ の辺に着目する。中央の E は、両側の S と V の関数である、したがって、

$$E = f(S, V) \cdots \cdots (B-1) \quad \text{である。他の辺も同様に行うことにより、}$$

左辺からは、 $H = f(S, P) \cdots \cdots (B-2)$

右辺からは、 $A = f(V, T) \cdots \cdots (B-3)$

下辺からは、 $G = f(P, T) \cdots \cdots (B-4)$ が得られる。

4 . 熱力学ポテンシャルの全微分形

$S E V$ の辺に着目する。 $E = f(S, V)$ であるので、その全微分形は数学の定義により自動的に得られる。

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S dV \cdots \cdots (C-1)$$

同様に他の辺からは $H = f(S, P)$ 、 $F = f(V, T)$ 、 $G = f(P, T)$ より、それぞれ

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S dP \cdots \cdots (C-2)$$

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT \cdots \cdots (C-3)$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT \cdots \cdots (C-4) \quad \text{が得られる。}$$

5 . 熱力学ポテンシャルの一次偏微分係数

$S E V$ の辺に着目する。 E を右側の V を一定として左側の S で偏微分すると、 S の相手の T が求めるべき変数である。 S から T へ方向と元の矢印の向きは重なっているのでプラスを置くと次式が得られる。

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V = T \cdots \cdots (D-1.1)$$

逆に、 E を左側の S を一定として右側の V で偏微分すると、 V の相手の P が求めるべき変数である。 V から P へ方向は、元の矢印の向きと逆になるので、マイナスを

置くと次式が得られる。
$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S = -P \cdots \cdots (D-1.2)$$

他の辺についても同様に行うことにより、左辺からは、

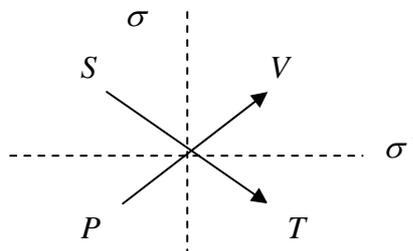
$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T \cdots \cdots (D-2.1), \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V \cdots \cdots (D-2.2),$$

右辺からは、 $\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P \cdots \cdots (D-3.1)$ 、 $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S \cdots \cdots (D-3.2)$ 、

下辺からは、 $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \cdots \cdots (D-4.1)$ 、 $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \cdots \cdots (D-4.2)$ が得られる。

6 . Maxwell の関係式

ここでは、四角形の角に位置する S 、 V 、 P 、 T の変数のみを取り上げ、また、各辺を二分する対称面の σ と σ' を図のように配列させる。



まず SP の列と VT の列に着目し、それぞれを偏微分の形に書く。

$$\begin{pmatrix} \partial S \\ \partial P \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} \partial V \\ \partial T \end{pmatrix}$$

ここで、各偏微分において一定とされる変数は、次のようにそれぞれの右下、あるいは左下の文字とする。

$$\begin{pmatrix} \partial S \\ \partial P \end{pmatrix}_T \quad \begin{pmatrix} \partial V \\ \partial T \end{pmatrix}_P$$

次に SP の列と VT の列を二分する対称面 σ についてみると、矢印の矢先が二つとも右側にあるので対称面に対して非対称である。非対称の場合マイナスを置くものとし、さらに偏微分の正式な形に書き換えると次式が得られる。

$$\begin{pmatrix} \partial S \\ \partial P \end{pmatrix}_T = - \begin{pmatrix} \partial V \\ \partial T \end{pmatrix}_P \cdots \cdots (E-4)$$

同様にして、 TV と PS の列の場合も対称面 σ に対して非対称であるので、マイナスを置くと次式が得られる。

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \cdots \cdots (E-3)$$

一方、 PT と SV の列、及び VS と TP の列については、対称面 σ' に対して矢先と矢尻がそれぞれ対称になっている。この場合プラスを置くと次式が得られる。

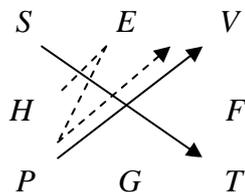
$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \cdots \cdots (E-3)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \cdots \cdots (E-4)$$

7. 熱力学変数の定義式

上に述べた熱力学関係式の誘導は、1920年以降に報告された熱力学の四角形で部分的に紹介されているが、すべてを網羅したのは本解説が初めてである。しかしながら、これだけでは新規性がないので、熱力学変数の定義式について検討してみた。熱力学変数の定義式はまだ暗記する必要があったためである。そこで、いろいろ検討した結果、熱力学変数の定義式も熱力学の四角形から誘導できる方法を編み出すことができた。以下にその方法を示す。

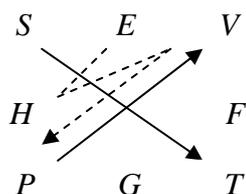
まず左辺の H と上辺の E との間に、矢印 $P \rightarrow V$ に平行に線を引き、 H から始めて上から下にジグザグの矢印を引くと次のようになる。



最初の二つの変数の H と E の間には等号をはさみ、二番目の変数と、元の矢印の両端の共役変数同士の積の和をとる。共役変数同士の積の和をとるときに、ジグザグに引いた矢印の向きと、元の矢印の向きが同じときにプラスを置くと、次式が得られる。

$$H = E + PV \cdots \cdots (F-1)$$

もし、ジグザグの向きが E から H に逆に引かれた場合は、次のように表される。



ジグザグの向きと元の矢印は逆になるので、その場合はマイナスをおいて次式を得る。

$$E = H - VP$$

どちらからジグザグを引いても、結果的には同じ式が得られることがわかる。

他の辺からも同様の操作により、次の式が得られる。

$$E = F + ST, \text{ あるいは、 } F = E - TS \cdots \cdots (F-2)$$

$$H = G + ST, \text{ あるいは、 } G = H - TS \cdots \cdots (F-4)$$

$$F = G - VP, \text{ あるいは、 } G = F + PV \cdots \cdots (F-3)$$

多くの物理化学の参考書で、使用されている熱力学関数の文字変数の定義にそれぞれ違いがあるので充分注意する必要がある。 SEV から始めて熱力学の四角形を完成させ、その後に参考書の定義により、例えばアトキンス「物理化学」では、 $E \rightarrow U$ と $F \rightarrow A$ の変換を行うとよい。

この方法を用いることにより、熱力学に対する負担が大幅に削減できれば幸いである。大学院入試等において熱力学関係式の証明問題をときどき拝見するが、この四角形を応用すれば非常に便利である。しかしながら、答案の中に、「熱力学の四角形を用いることにより」という語句の使用は、絶対に厳禁であることを申し述べておく。