

第4章 熱力学的関数の一般関係式

4.1 自由エネルギー F と自由エンタルピー G

熱力学的状態量は P, T, V, U, H, S などがありますが、これらの間には一定の関係が成立します (2.3.4 節: Maxwell 関係式を見よ)。この一般関係式を求めることで、内部エネルギーやエンタルピー、エントロピーなどの測定が困難な状態量を圧力、温度、体積などの測定が容易な状態量から求めることができます。

さて、一つの系の内部エネルギーを U 、エンタルピーを H 、温度を T 、エントロピーを S とし、これらの状態量を組み合わせた新しい状態量 F, G を導入し、それぞれ自由エネルギー、自由エンタルピーと呼んで次式で定義します。いずれも示量性状態量です。

$$\begin{cases} \bullet \text{自由エネルギー:} & F = U - TS \\ \bullet \text{自由エンタルピー:} & G = H - TS \end{cases} \quad (4.1.1)$$

F や G は発案者の名前をとってそれぞれ**ヘルムホルツの自由エネルギー**、**ギブスの自由エネルギー**と呼ばれます。“自由”の意味は追々明らかになりますが、両者の間には次の関係式が成立します。

$$G = H - TS = U + PV - TS = F + PV \quad (4.1.2)$$

F の微分は (4.1.1) より

$$dF = dU - d(TS) = dU - TdS - SdT \quad (4.1.3)$$

第1法則、第2法則より $dU = dQ - dW = TdS - dW = TdS - PdV$ 。これらの関係式を入れると

$$dF = -PdV - SdT \quad (4.1.4)$$

が得られます。これは F の微小変化は体積 V と温度 T の微小変化 dV, dT に依存することを表し、(4.1.4) は F の完全微分であるので次式が成立します。

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T, \quad S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \quad (4.1.5)$$

また (2.1.1) に示す完全微分の必要十分条件より、(2.3.29) に示した Maxwell 関係式の3番めの式

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \quad (4.1.6)$$

が得られます。同様にして G の微分は

$$dG = dH - TdS - SdT \quad (4.1.7)$$

これにエンタルピーの定義式 $H = U + PV$ より $dH = dU + PdV + VdP = TdS + VdP$ を代入すると

$$dG = VdP - SdT \quad (4.1.8)$$

が得られ、 G の微小変化は圧力 P と温度 T の微小変化 dP, dT に依存することを表します。 G も状態量であるので、上式より

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T, \quad S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \quad (4.1.9)$$

完全微分の必要十分条件より, (2.3.29) に示した Maxwell 関係式の 4 番めの式が得られます。

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \quad (4.1.10)$$

4.1.1 自由エネルギー F (ヘルムホルツの自由エネルギー)

系の**等温変化**を考えます。 $dT=0$ とおけば (4.1.3) は $dF = dU - TdS = dQ - dW - TdS$ となり, 可逆変化であれば $dQ = TdS$ より仕事と自由エネルギーの間には

$$dW = -dF \quad (\text{等温可逆変化}) \quad (4.1.11)$$

の関係が成立します。可逆的な等温変化では, 系が外へなす仕事量は系の自由エネルギーの減少分に等しく, 逆にいえば 自由エネルギーの減少分だけ仕事に変えられる ことを意味します。

一方, 不可逆変化 (自然に起こる実際の変化) では $TdS > dQ$ であるので $TdS = dQ - dW - dF > dQ$ より

$$dW < -dF \quad (\text{等温不可逆変化}) \quad (4.1.12)$$

で, 系が外界になす仕事は自由エネルギーの減少量より常に小さくなります。

$$dW \leq -dF \quad \begin{cases} \text{等号: 等温・可逆変化} \\ \text{不等号: 等温・不可逆変化} \end{cases} \quad (4.1.13)$$

したがって, 等温可逆変化における系の自由エネルギーの減少量 ($-dF$) は, 系のなす**最大仕事量**を表し, これは可逆変化によってのみ得られます。自由に仕事に変えられるエネルギー という意味で Helmholtz は F を自由エネルギーと名付け, 一般に F は**ヘルムホルツの自由エネルギー**と呼ばれます (→【蛇足の補足】も参照のこと)。

等温・等積可逆変化 ($dT=dV=0$) であれば (4.1.4) より $\Delta F=0$ で, 不可逆変化では常に $\Delta F < 0$ と減少します。多くの化学変化の場合のように, 外部からの仕事がない場合 $dW=0$ とおけるので $dF < 0$, つまり F のより小さい状態に向かって変化が進みます。

$$dF \leq 0 \quad \begin{cases} \text{等号: 等温等積・可逆変化} \\ \text{不等号: 等温等積・不可逆変化} \end{cases} \quad (4.1.14)$$

「等温・等積条件のもとで系内で自然に起こる変化の方向は, ヘルムホルツの自由エネルギー F が減少する方向に進み, 最終的な平衡状態では F は極小値をとる。」

4.1.2 自由エンタルピー G (ギブスの自由エネルギー)

自由エンタルピーは (4.1.2) より

$$G = F + PV$$

この微分は

$$dG = dF + d(PV) \quad (4.1.15)$$

したがって, 等圧変化では

$$dG = dF + PdV \quad (4.1.16)$$

と表せます。等温可逆変化で系から得られる最大仕事を dW_r とすれば $dW_r = -dF$ であるので, 等温・等圧可逆変化では

$$-dG = dW_r - PdV \quad (\text{等温・等圧可逆変化}) \quad (4.1.17)$$

となります。右辺の第2項 PdV は系の膨張による仕事であるので、右辺の $dW_r - PdV$ は系の体積膨張以外の利用し得る最大の仕事量となります。つまり、等温・等圧変化における自由エンタルピーの減少量 $-dG$ は体積膨張以外の最大の仕事量を表します。 dG と dF との差は体積膨張を仕事として利用するか否かによって異なるものということになります。 G は一般に**ギブスの自由エネルギー**と呼ばれます。なお、 PV の変化がない場合は $d(PV)=0$ で、(4.1.15) より F と G の変化は一致します ($dF=dG$)。

系の体積膨張による外への仕事を $W = PdV$ とすると、

$$\left. \begin{array}{l} \text{第1法則: } dQ = dU + PdV \\ \text{第2法則: } TdS \geq dQ \end{array} \right\} \longrightarrow dU + PdV - TdS \leq 0$$

これから等温・等圧変化でのギブスの自由エネルギーは、等温等圧不可逆変化では必ず減少し、可逆変化ではその減少量は0になります。

$$d(U + PV - TS) = d(H - TS) = dG \leq 0$$

$$\therefore dG \leq 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{等号: 等温等圧・可逆変化} \\ \text{不等号: 等温等圧・不可逆変化} \end{array} \right. \quad (4.1.18)$$

「等温・等圧条件のもとで系内で起こる自然変化の方向は、ギブスの自由エネルギー G が減少する方向で、最終的な平衡状態では G は極小値をとる。」

表 4.1: 等温条件下での自由エネルギー

条 件	定 義	可逆過程	不可逆過程
等温・等積 (T, V : 一定)	$F = U - TS$	$dF = 0$	$dF < 0$
等温・等圧 (T, P : 一定)	$G = H - TS$	$dG = 0$	$dG < 0$

※蛇足の補足：(4.1.1) を $U = F + TS$ とおけば、内部エネルギー U のうち“自由”に利用できるのは F の部分で、 TS は仕事として外に取り出すことができない無駄になるエネルギーで（廃熱として外に捨てなければならぬ）、Clausius は自由に使えないという意味で TS を“束縛”エネルギーと名付けました。

自由エンタルピー $G = H - TS$ では、エンタルピーは熱含量とも呼ばれていたように系全体の熱的なエネルギーを表し、そのうち仕事として使えないエネルギー TS を除いたものが自由に使えるエンタルピーということになります。

- ex.18：(1) 1 モルの理想気体が一定温度において可逆的に体積 V_1 から V_2 に膨張する場合の自由エネルギーの変化 ΔF を求め、系が外界になした仕事の大きさは $-\Delta F$ に等しいことを確認せよ。
(2) 29°C , 15atm の理想気体が体積 1ℓ から 10ℓ まで等温膨張したときの自由エネルギーの変化量を求めよ。
(3) 理想気体の自由エンタルピー G を与える一般式を求めよ。
- ans.18：(1) (4.1.3) より

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S$$

等温変化では理想気体の内部エネルギーは変わらないので $\Delta U = 0$ 、エントロピーの変化は

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{P}{T}dV = R\frac{dV}{V}, \quad \therefore \Delta S = R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

したがって自由エネルギーは

$$\Delta F = -T\Delta S = -RT \ln \frac{V_2}{V_1} (< 0) \quad (\because V_2 > V_1)$$

だけ減少します。一方、系が外界になす仕事は $dW = PdV = RT(dV/V)$ より

$$\Delta W = RT \ln \frac{V_2}{V_1} (> 0), \quad \therefore \Delta W = -\Delta F$$

自由エネルギーの減少分は外界になす仕事量に等しいことがわかります。

(2) n モルの理想気体について状態方程式 $PV = nRT$ を用いて

$$dF = -dW = -\int_{V_1}^{V_2} PdV = nRT \ln \frac{V_1}{V_2} = 15 \times 1 \times \ln \frac{1}{10} = -34.5 [\ell \cdot \text{atm}] = -0.00987 \times 34.5 = -0.34 [\text{joule}]$$

(3) $G = H - TS$ より $dG = dH - d(TS) = VdP - SdT$ 。定温変化では $dT = 0$ とおいて 1 モル理想気体で

$$dG = VdP = RT \frac{dP}{P}, \quad \therefore G = RT \int \frac{dP}{P} = RT \ln P + G^\circ$$

G° は単位圧力 $P=1$ のときの G の値。

- **ex.19**：理想気体が一定温度において可逆的に膨張する場合のヘルムホルツの自由エネルギー変化とギブスの自由エネルギー変化は一致することを示せ。
- **ans.19**：温度 T が一定であるので可逆的に膨張に伴うヘルムホルツの自由エネルギー変化は

$$dF = dU - TdS$$

いま可逆的变化であるのでエントロピーの変化は $dS = dQ/T$ とおけます。そうすると熱力学第1法則より内部エネルギーの変化は

$$dU = dQ - PdV = TdS - PdV$$

であり、これを上式に代入して

$$dF = -PdV$$

次に、同じ条件でのギブスの自由エネルギーの変化は

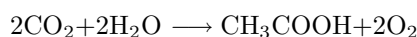
$$dG = dU + PdV + VdP - TdS = VdP$$

理想気体の状態方程式 $PV = RT$ の T 一定下での微分をとると

$$d(PV) = VdP + PdV = d(RT) = 0, \quad \therefore VdP = -PdV$$

が得られます。これを関係する式に代入すると $dF = dG$ が得られます。

- **ex.20**：二酸化炭素と水から酢酸を生じる次の反応は自発的に進行するか否かを調べよ。



ただし、各化合物の標準生成自由エネルギーは次の通りとする (G の肩の $^\circ$ は標準状態を意味)。

表 4.2: 標準生成自由エネルギー (25°C, 1atm。kjoule/mol ⁻¹)			
CO ₂	$\Delta G_f^\circ = -394.38$	CH ₃ COOH	$\Delta G_f^\circ = -389.45$
H ₂ O	$\Delta G_f^\circ = -237.17$	O ₂	$\Delta G_f^\circ = 0$

- **ans.20** 反応前・後の各化合物の標準生成エネルギーの和は

$$\begin{aligned} \sum \Delta G_f^\circ (\text{後}) &= -389.45 + 0 = -389.45 \\ \sum \Delta G_f^\circ (\text{前}) &= 2 \times (-394.38) + 2 \times (-237.17) = -1263.1 \end{aligned}$$

したがって反応に伴う自由エネルギーの変化 ΔG° は

$$\Delta G^\circ = -389.45 - (-1263.1) = 873.65 (> 0)$$

$\Delta G^\circ > 0$ でこの反応は自発的には進行しないことがわかります。逆に酢酸が燃焼して二酸化炭素と水に変化する反応は $\Delta G = -873.65 < 0$ であるので自然に進行します。 //

4.2 いろいろな関係式

いろいろな関係式を熱力学の重要公式としてまとめてとり上げておきます。なお、※の関係式は新たに導出しますが、その他の関係式は本文を参照すれば容易に導出できるハズです。

4.2.1 必要な偏微分公式

必要な微分公式を上げておきます。

$$z = f(x, y) \xrightarrow{\text{完全微分}} dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy$$

として以下の公式が成立します。

$$\left[\begin{array}{ll} (1) \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = \frac{1}{\left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y} & (2) \frac{\partial^2 z}{\partial x^2} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \\ (3) \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} = \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x & (4) \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y = -1 \\ (5) \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = - \frac{\left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x}{\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z} = - \frac{\left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z}{\left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x} & (6) \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = \left(\frac{\partial z}{\partial u} \right)_y \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_y \quad u : \text{任意関数} \end{array} \right] \quad (4.2.1)$$

4.2.2 熱力学第1, 第2法則

$$\text{熱力学1法則: } dU = dQ - dW = dQ - PdV \quad (4.2.2)$$

$$\text{熱力学2法則: } dQ \leq TdS \quad (\text{等号は可逆, 不等号は不可逆変化の場合})$$

4.2.3 エネルギー関数とその微分式

$$\begin{aligned} \text{内部エネルギー} &: U = Q - W, & dU &= TdS - PdV \\ \text{エンタルピー} &: H = U + PV, & dH &= TdS + VdP \\ \text{自由エネルギー} &: F = U - TS, & dF &= -SdT - PdV \\ \text{自由エンタルピー} &: G = H - TS, & dG &= -SdT + VdP \end{aligned} \quad (4.2.3)$$

4.2.4 エネルギー関数の一般関係式

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V &= \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P = T, & \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S &= \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -P \\ \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S &= \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V, & \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P &= \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -S \\ \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T &= T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - P \\ \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T &= V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = V + T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \end{aligned} \quad (4.2.4)$$

4.2.5 Maxwell の関係式

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S &= -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V, & \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S &= \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \\
\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V &= \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T, & \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P &= -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T
\end{aligned} \tag{4.2.5}$$

4.2.6 比熱に関する一般関係式

$$\begin{aligned}
C_V &= \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V, & (1)^* \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T &= T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_V \\
C_P &= \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P, & (2)^* \left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T &= -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P \\
(3)^* C_P - C_V &= -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\alpha^2}{\kappa}\right) TV \\
&\left[\text{膨張係数} : \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \quad \text{等温圧縮率} : \kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \right] \\
(4)^* \frac{C_P}{C_V} &= \gamma = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \bigg/ \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = \frac{\kappa}{\kappa_s} \\
&\left[\text{断熱圧縮率} : \kappa_s = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S \right]
\end{aligned} \tag{4.2.6}$$

(1)* の導出：

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \xrightarrow[T \text{一定}]{V \text{で偏微分}} \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T \frac{\partial}{\partial V} \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \right]_T = T \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \right]_V$$

これに Maxwell の関係式 $(\partial S/\partial V)_T = (\partial P/\partial T)_V$ を代入すれば

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_V$$

(2)* の導出：

$$C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \xrightarrow[T \text{一定}]{P \text{で偏微分}} \left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = T \frac{\partial}{\partial P} \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \right]_T = T \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \right]_P$$

これに Maxwell の関係式 $(\partial S/\partial P)_T = -(\partial V/\partial T)_P$ を代入すれば

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P$$

(3)* の導出：

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$$

状態量であるエントロピー S を温度と体積の関数と見て $S = S(T, V)$ とおき Maxwell の関係式を用いて

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV \tag{4.2.7}$$

次に

$$C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P$$

において S を温度と圧力の関数と見て $S = S(T, P)$ として Maxwell の関係式を用いれば

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP = \frac{C_P}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP \quad (4.2.8)$$

両式より dS を消去すると

$$(C_P - C_V)dT = T \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV \right]$$

$$\therefore dT = \frac{T}{C_P - C_V} \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV \right]$$

ここで温度 T を P, V の関数 $T = T(P, V)$ と見れば, その完全微分は

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V dP + \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P dV$$

両式の第1項, 第2項を等しいとおいて

$$\left. \begin{aligned} \frac{T}{C_P - C_V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P &= \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V \\ \frac{T}{C_P - C_V} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V &= \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P \end{aligned} \right\} \xrightarrow{\text{いずれの式からも}} C_P - C_V = T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

を得ます。(4.2.1) の偏微分公式

$$\left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y = -1$$

を用いれば, $P = f(T, V)$ なる関数において

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V = -1$$

となるので

$$C_P - C_V = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)^2 \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$$

(4)^{*} の導出:

$$\frac{C_P}{C_V} = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P}{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V}$$

ここで $S = S(P, T)$ とおけば (4.2.1) の偏微分公式より

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_T = -1, \quad \therefore \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \frac{-1}{\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_T}$$

同様に $S = S(V, T)$ とおけば偏微分公式より

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_T = -1, \quad \therefore \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{-1}{\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_T}$$

これを上式に入れ、偏微分公式 $\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = 1 / \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y$ を用いて整理すると

$$\frac{C_P}{C_V} = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V} = \frac{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T}{\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_T} = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T}{\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S} = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S}$$

4.2.7 ギブス・ヘルムホルツの式

内部エネルギー U 、エンタルピー H と、自由エネルギー F, G の間の関係式で、化学反応における温度依存性を考える上で重要な式です。この式を利用すれば、ある化学変化における ΔG や ΔF とその温度による変化率から、 ΔH や ΔU を求めることができます (→ 5.3.2 参照)。

$$\begin{aligned} (1)^* \quad U &= F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right) \right]_V, \quad \left(\Delta U = \Delta F - T \left[\frac{\partial(\Delta F)}{\partial T} \right]_V \right) \\ (2)^* \quad H &= G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right) \right]_P, \quad \left(\Delta H = \Delta G - T \left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right]_P \right) \end{aligned} \quad (4.2.9)$$

(1)* の導出：(4.2.4) の関係式を用いて

$$\begin{aligned} U &= F + TS = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \\ \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right) \right]_V &= \frac{1}{T} \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V - \frac{F}{T^2}, \quad \therefore T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right) \right]_V = T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V - F = -U \\ \therefore U &= -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right) \right]_V \end{aligned}$$

(2)* の導出：

$$\begin{aligned} H &= G + TS = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \\ \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right) \right]_P &= \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P - \frac{G}{T^2}, \quad \therefore T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right) \right]_P = T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P - G = -H \\ \therefore H &= -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right) \right]_P \end{aligned}$$

4.2.8 ジュール・トムソン係数

ジュール・トムソン係数 μ_J は V, T, C_P などの測定可能な物理量から求められます。

$$\mu_J = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = -\frac{1}{C_p} \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] = -\frac{V}{C_p} (1 - \alpha T) \quad (4.2.10)$$

(2.3.44) で求めています、折角ですから偏微分の公式 (5) を使って導出します。

$$\mu_J = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = -\frac{\left(\frac{\partial T}{\partial H} \right)_P}{\left(\frac{\partial P}{\partial H} \right)_T} = -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P} = -\frac{1}{C_p} \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] \quad (4.2.11)$$

4.2.9 その他の一般関係式

$$\begin{aligned}
dQ &= C_V dT + T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV = C_P dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP \\
dS &= \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV = \frac{C_P}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP \\
dU &= C_V dT + \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right] dV \\
dH &= C_P dT - \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - V \right] dP
\end{aligned} \tag{4.2.12}$$

• **ex.21** : 理想気体については次の関係式成立することを証明せよ。

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial C_P}{\partial P} \right)_T = 0 \tag{4.2.13}$$

• **ans.21** : 1モルの理想気体の状態方程式 $PV = RT$ より V を一定として T で偏微分すると

$$V \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = R, \quad \therefore \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V} \tag{4.2.14}$$

(4.2.4) と Maxwell の関係式より

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P = \frac{RT}{V} - P = 0 \tag{4.2.15}$$

次に $dU = TdS - PdV$ を T を一定として dP で割り、Maxwell の関係式を用いると

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T &= T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T - P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = 0 \\
\therefore \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{R}{P}, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\frac{RT}{P^2} \right]
\end{aligned} \tag{4.2.16}$$

したがって、理想気体の内部エネルギー U は T のみの関数で、 P, V には関係しないことがわかります。

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T &= \frac{\partial}{\partial V} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \right]_T = \frac{\partial}{\partial T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right]_V = 0 \\
\left(\frac{\partial C_P}{\partial P} \right)_T &= -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_P = -T \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right]_P = 0
\end{aligned} \tag{4.2.17}$$

• **ex.22** : 温度 25°C の等温下で 1 モルの理想気体を圧力 1atm から 10atm に加圧したときのギブスの自由エネルギーはどれだけ増加するか。

• **ans.22** :

$$dG = -SdT + VdP \xrightarrow{T:\text{一定}} dG = VdP, \quad \therefore \Delta G = \int_1^{10} VdP = RT \int_1^{10} \frac{dP}{P} = RT \ln 10$$

$R=8.314\text{ joule/K}\cdot\text{mol}$, $T=25+273.1\text{K}$ を上式に入れて $\Delta G=5706.7\text{ joule/mol}$ 増加します。

• **ex.23** : 理想気体において、Maxwell 関係式 $\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ より等温下での $P_1 \rightarrow P_2 (> P_1)$ 圧力変化によるエントロピーの変化を求めよ。ただし等温膨張係数は一定とする。

• ans.23 :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\alpha V, \quad \therefore \Delta S = -\alpha \int_{P_1}^{P_2} V dP = -\alpha RT \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} = \frac{\alpha RT}{P_2 - P_1} \ln \frac{P_1}{P_2} < 0 \quad (\because P_2 > P_1)$$

高圧化に伴いエントロピーは減少（逆に低圧下に伴いエントロピーは増加する：無秩序性が増す）。

• ex.24 : 液体の表面張力とヘルムホルツの自由エネルギーの関係を論ぜよ。

• ans.24 : 液体の、液体の表面積を A 、表面張力を γ [N/m] or [joule/m²] とするとき、液体の表面積を dA だけ可逆的に増加させるときの仕事 dW は

$$dW = -\gamma dA$$

ここで負符号は外から系にする仕事を表します。いま、バルクの液体ではなく液体の表面（表面の存在に起因する分）だけを考えます。ヘルムホルツの自由エネルギーは

$$dF = -SdT - dW = -SdT + \gamma dA$$

と表せ、これは完全微分ですから

$$\gamma = \left(\frac{\partial F}{\partial A}\right)_T, \quad S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_A$$

が得られます。これから表面張力 γ は温度一定下における単位表面積あたりのヘルムホルツの自由エネルギーであることがわかります。そこで $\gamma = F/A$ とおけば、表面のエントロピーは

$$S = -A \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_A \quad (4.2.18)$$

と表わせ、表面張力の温度依存性を表します。表面張力は温度が上がれば低くなるので ($d\gamma/dT < 0$)、したがって表面エントロピー S は必ず正。このことは液体の表面は内部に比べて無秩序であることを示しています。