Maxwell の関係式の解説 (担当教員: 林 重彦)

ver. 1 （01/18/2020）

間違いを発見した人は、林（hayashig@kuchem.kyoto-u.ac.jp）にご連絡下さい。

前回までに、ルジャンドル変換により、以下の 4 つの基本方程式を導いた。ここで物質量は一定とする。

内部エネルギー U

$$U = U(S,V) \tag{1}$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV = TdS - pdV \tag{2}$$

エンタルピー H

$$H(S,p) = U + pV \tag{3}$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S dp = TdS + Vdp \tag{4}$$

ヘルムホルツ自由エネルギー F

$$F(T,V) = U - TS \tag{5}$$

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV = -SdT - pdV \tag{6}$$

ギブス自由エネルギー G

$$G(T,p) = U - TS + pV \tag{7}$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp = -SdT + Vdp \tag{8}$$

さて、ここで微小変化の式 (2)、(4)、(6) 及び (8) に現れる一次微分係数を、更にそれらの変数で微分した二次微分係数を考える。ここで、これらの基本方程式は状態関数であるため、微分の順番に依存しないことに注目する。例えば、内部エネルギー U の場合、

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \left(\frac{\partial}{\partial S}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S\right)_V = \left(\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V\right)_S = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} \tag{9}$$

となる。ここで、上式内の一次微分係数は、式 (2) のように

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \tag{10}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p \tag{11}$$

であるため、式 (9) は

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} \tag{12}$$

となる。上式中央の等号が Maxwell の関係式の一つである（レジュメ参照）。

同様に式 (4)、(6)、及び (8) から他の三つの関係式が得られる。

$$\frac{\partial^2 H}{\partial S \partial p} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial S} \tag{13}$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} \tag{14}$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p}$$

これらの関係式は、異なる熱力学変数の間の微分係数を関係付けるため、熱力学量の変換によく用いられる。