６．マクスウェルの関係式

x, y を熱力学変数、$f(x, y)$ を状態量とするとき、微小変位 df は次式のように全微分形式で表されることを以前学んだ。

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy \equiv Adx + Bdy \qquad (6-1)$$

※ $\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y$ とは、y を固定して x について偏微分を行う、という意味である。

ここで次の偏微分を考える。

$$\frac{\partial}{\partial y}\left[\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y\right]_x = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} \qquad (6-2)$$

$$\frac{\partial}{\partial x}\left[\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x\right]_y = \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} \qquad (6-3)$$

（6－2）と（6－3）では偏微分する順序が違うため、必ずしも同じ結果になるとは限らないが、この点については次の定理が存在する。

※ $\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y}$, $\frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}$ がともに存在して連続ならば

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}$$

状態量 f は定理の条件を満足するため、次式が成立する。

$$\left(\frac{\partial A}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial B}{\partial x}\right)_y \qquad (6-4)$$

これらの純粋に数学的な関係を熱力学ポテンシャルに対して適用することにより、諸変数間にどのような関係が成立するのかを、次に見てゆく。

［１］内部エネルギーEについて：

$$dE = TdS - pdV + \sum_j \mu_j dN_j$$

上式と（6－1）を見比べると、（6－1）のA, Bに相当する量が$T, -p, \mu_j$であると分かる。よって

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V,\alpha}, \quad -p = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S,\alpha}, \quad \mu_j = \left(\frac{\partial E}{\partial N_j}\right)_{S,V,\beta},$$

$$\text{ただし}\ \alpha = \{N_j\}, \quad \beta = \{N_{\neq j}\} \qquad (6－5\text{ａ})$$

となる。つぎに（6－5ａ）と（6－4）を対応させてみよう。AをT、Bを$-p$、xをS、yをVにそれぞれ対応づけると

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,\alpha} = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_{V,\alpha} \qquad (6－5\text{ｂ})$$

となる。上式はTと$-p$に関するものだが、Tとμ_j，$-p$とμ_j，μ_kとμ_j（$k \neq j$）についても同様の関係式を導くことができる。

$$\left(\frac{\partial T}{\partial N_j}\right)_{S,V,\beta} = \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial S}\right)_{V,\alpha}, \quad -\left(\frac{\partial p}{\partial N_j}\right)_{S,V,\beta} = \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial V}\right)_{S,\alpha},$$

$$\left(\frac{\partial \mu_j}{\partial N_k}\right)_{S,V,\gamma} = \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial N_j}\right)_{S,V,\beta}, \qquad \text{ただし}\ \gamma = \{N_{\neq k}\} \qquad (6－5\text{ｃ})$$

このようにして得た（6－5）式を、マクスウェルの関係式とよぶ。

［２］エンタルピーHについて：

$$dH = TdS + Vdp + \sum_j \mu_j dN_j$$

マクスウェルの関係式の導出手順は［１］と同様である。

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{p,\alpha}, \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S,\alpha}, \quad \mu_j = \left(\frac{\partial H}{\partial N_j}\right)_{S,p,\beta}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{S,\alpha} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{p,\alpha}, \qquad \left(\frac{\partial T}{\partial N_j}\right)_{S,p,\beta} = \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial S}\right)_{p,\alpha},$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial N_j}\right)_{S,p,\beta} = \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial p}\right)_{S,\alpha}, \quad \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial N_k}\right)_{S,p,\gamma} = \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial N_j}\right)_{S,p,\beta} \qquad (6－6)$$

［3］ヘルムホルツの自由エネルギー F について：

$$dF = -SdT - pdV + \sum_j \mu_j dN_j$$

$$-S = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,\alpha}, \quad -p = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,\alpha}, \quad \mu_j = \left(\frac{\partial F}{\partial N_j}\right)_{T,V,\beta}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,\alpha} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,\alpha}, \quad -\left(\frac{\partial S}{\partial N_j}\right)_{T,V,\beta} = \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial T}\right)_{V,\alpha},$$

$$-\left(\frac{\partial p}{\partial N_j}\right)_{T,V,\beta} = \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial V}\right)_{T,\alpha}, \quad \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial N_k}\right)_{T,V,\gamma} = \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial N_j}\right)_{T,V,\beta} \tag{6−7}$$

［4］ギブスの自由エネルギー G について：

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_j \mu_j dN_j$$

$$-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,\alpha}, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,\alpha}, \quad \mu_j = \left(\frac{\partial G}{\partial N_j}\right)_{T,p,\beta}$$

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,\alpha} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,\alpha}, \quad -\left(\frac{\partial S}{\partial N_j}\right)_{T,p,\beta} = \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial T}\right)_{p,\alpha},$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial N_j}\right)_{T,p,\beta} = \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial p}\right)_{T,\alpha}, \quad \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial N_k}\right)_{T,p,\gamma} = \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial N_j}\right)_{T,p,\beta} \tag{6−8}$$

［5］グランドポテンシャル Ω について：

$$d\Omega = -SdT - pdV - \sum_j N_j d\mu_j$$

$$-S = \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_{V,\alpha}, \quad -p = \left(\frac{\partial \Omega}{\partial V}\right)_{T,\alpha}, \quad -N_j = \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu_j}\right)_{T,V,\beta}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,\alpha} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,\alpha}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial \mu_j}\right)_{T,V,\beta} = \left(\frac{\partial N_j}{\partial T}\right)_{V,\alpha},$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \mu_j}\right)_{T,V,\beta} = \left(\frac{\partial N_j}{\partial V}\right)_{T,\alpha}, \quad \left(\frac{\partial N_j}{\partial \mu_k}\right)_{T,V,\gamma} = \left(\frac{\partial N_k}{\partial \mu_j}\right)_{T,V,\beta} \tag{6−9}$$

偏微分の計算を行うときによく使う、他の便利な関係式についても言及しておく。

３つの量 A, B, C があり、それぞれ次のような関数形

$$A = A(B, C),\quad B = B(C, A),\quad C = C(A, B)$$

で表されるとき、それらの間には以下の関係式が成立する。

$$\left(\frac{\partial A}{\partial B}\right)_C = 1 \Big/ \left(\frac{\partial B}{\partial A}\right)_C \qquad (6-10)$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial B}\right)_C \left(\frac{\partial B}{\partial C}\right)_A \left(\frac{\partial C}{\partial A}\right)_B = -1 \qquad (6-11)$$

（証明）

A, B, C のうち、 $A = A(B, C)$ は B, C を独立変数とした関数である（①）、とみる。同様に、 $B = B(C, A)$ は C, A を独立変数とした関数である（②）、とみる。条件①のもとで微小変位 dA は

$$dA = \left(\frac{\partial A}{\partial B}\right)_C dB + \left(\frac{\partial A}{\partial C}\right)_B dC \qquad ③$$

と表される。条件②のもとでの微小変位 dB は

$$dB = \left(\frac{\partial B}{\partial C}\right)_A dC + \left(\frac{\partial B}{\partial A}\right)_C dA \qquad ④$$

となる。次に④式を③式に代入して

$$dA = \left(\frac{\partial A}{\partial B}\right)_C \left[\left(\frac{\partial B}{\partial C}\right)_A dC + \left(\frac{\partial B}{\partial A}\right)_C dA\right] + \left(\frac{\partial A}{\partial C}\right)_B dC \ ,$$

これを整理して次式を得る。

$$\left[\left(\frac{\partial A}{\partial B}\right)_C \left(\frac{\partial B}{\partial A}\right)_C - 1\right] dA + \left[\left(\frac{\partial A}{\partial B}\right)_C \left(\frac{\partial B}{\partial C}\right)_A + \left(\frac{\partial A}{\partial C}\right)_B\right] dC = 0 \qquad ⑤$$

ここで一般的に $dA \neq dC \neq 0$ だから、⑤が成立する為には次の関係

$$\left(\frac{\partial A}{\partial B}\right)_C \left(\frac{\partial B}{\partial A}\right)_C - 1 = 0 \qquad ⑥$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial B}\right)_C \left(\frac{\partial B}{\partial C}\right)_A + \left(\frac{\partial A}{\partial C}\right)_B = 0 \qquad ⑦$$

が成立していなければならない。

⑥式をみれば、（6－10）の成立することが容易に分かる。一方⑦式については

$$\left(\frac{\partial A}{\partial B}\right)_C\left(\frac{\partial B}{\partial C}\right)_A=-\left(\frac{\partial A}{\partial C}\right)_B,\quad \text{両辺に}\left(\frac{\partial C}{\partial A}\right)_B\text{を掛けて}$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial B}\right)_C\left(\frac{\partial B}{\partial C}\right)_A\left(\frac{\partial C}{\partial A}\right)_B=-\left(\frac{\partial A}{\partial C}\right)_B\left(\frac{\partial C}{\partial A}\right)_B$$

としたうえで、先に証明済みの関係を適用すれば（6－11）が導ける。 ◆

先に導出したマクスウェルの関係式の応用例として、比熱の計算をとりあげる。比熱とは、単位質量（通常は$1mol$をとる）の物質の温度を$1K$だけ高めるのに必要な熱量のことである。

比熱の定義式： $c \equiv \bar{d}q/dT$

$\bar{d}q$は全微分ではないので、積分経路を指定する必要がある。また単位質量当りの量であることを明示するため、大文字Qの代わりに小文字qを用いる。他の量についても、この規則に従うものとする。

体積を一定にしたまま、物質$1mol$の温度を$1K$だけ高めるのに必要な熱量のことを定積比熱といい、記号c_{v}で表す。圧力が一定の場合は定圧比熱といい、記号c_pで表す。

定積比熱： $c_{\mathrm{v}}=\dfrac{\bar{d}q}{dT}$、 ただし$\mathrm{v},n$一定

定圧比熱： $c_p=\dfrac{\bar{d}q}{dT}$、 ただしp,n一定 … （6－12）

以上の条件に加え、さらに変化の様子が可逆的（$\bar{d}q=Tds$が成立）であるとして、これを内部エネルギー$e(s,\mathrm{v},n)$およびエンタルピー$h(s,p,n)$に対して適用する。

ｉ）定積比熱について：

$\bar{d}q=Tds$,

$de=Tds-pd\mathrm{v}+\mu dn$ （粒子を１種類に限定）

この２式より

$\bar{d}q=Tds=de+pd\mathrm{v}-\mu dn$,

今の場合は定積比熱だから$d\mathrm{v}=0$となる。また作業物質は試験容器内に閉じ込められており、外部と粒子のやりとりを行わない（$dn=0$）ものとする。よって

$$\bar{d}q = Tds = de \quad ,$$

これを先の比熱の定義式にそって偏微分形式でかき表すと、次式を得る。

$$c_{\mathrm{v}} = \left\{\frac{\bar{d}q}{dT}\right\}_{\mathrm{v},n} = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{\mathrm{v},n} = \left(\frac{\partial e}{\partial T}\right)_{\mathrm{v},n} \qquad （6－13）$$

ⅱ）定圧比熱について：

$$\bar{d}q = Tds \, ,$$

$$dh = Tds + \mathrm{v}dp + \mu dn \qquad \text{（粒子を１種類に限定）}$$

この２式より

$$\bar{d}q = Tds = dh - \mathrm{v}dp - \mu dn \quad ,$$

今の場合は定圧変化だから$dp=0$となる。また（ｉ）の場合と同様、粒子数は変化しない（$dn=0$）ものとする。よって

$$\bar{d}q = Tds = dh \quad ,$$

$$※ \quad c_p = \left\{\frac{\bar{d}q}{dT}\right\}_{p,n} = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{p,n} = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_{p,n} \qquad （6－14）$$

となる。

次に両比熱の差$c_p - c_{\mathrm{v}}$を求める。簡単のため今後は添字nを省略する。（6－13）および（6－14）より次式が導かれる。

$$c_p - c_{\mathrm{v}} = T\left[\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{\mathrm{v}}\right] \qquad ①$$

$$= f(T, p, \mathrm{v})$$

ここで①式の右辺第１項の変数を第２項に合わすことを考える。そのため$s = s(T, p, \mathrm{v})$であるとみて、その微小変位をとる。

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{p,\mathrm{v}} dT + \left(\frac{\partial s}{\partial \mathrm{v}}\right)_{T,p} d\mathrm{v} + \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_{T,\mathrm{v}} dp \qquad ②$$

①式の右辺第１項は p を固定した偏微分だから、後に p を固定した偏微分を行うことを考えれば、②式の右辺第３項は消去できて $s = s(T, \mathrm{v})$ であるとみなせる。

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{\mathrm{v}} dT + \left(\frac{\partial s}{\partial \mathrm{v}}\right)_T d\mathrm{v} \qquad ③$$

この③を p 固定の T に関する偏微分形式でかき表すと、次のようになる。

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p &= \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{\mathrm{v}}\left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial s}{\partial \mathrm{v}}\right)_T\left(\frac{\partial \mathrm{v}}{\partial T}\right)_p \\ &= \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{\mathrm{v}} + \left(\frac{\partial s}{\partial \mathrm{v}}\right)_T\left(\frac{\partial \mathrm{v}}{\partial T}\right)_p\end{aligned} \qquad ④$$

さらにマクスウェルの関係式によれば $\left(\frac{\partial s}{\partial \mathrm{v}}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{\mathrm{v}}$ だから、これを④に代入して

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{\mathrm{v}} + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{\mathrm{v}}\left(\frac{\partial \mathrm{v}}{\partial T}\right)_p , \qquad ⑤$$

こうして得た⑤を①に代入すると、次式が導かれる。

$$c_p - c_{\mathrm{v}} = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{\mathrm{v}}\left(\frac{\partial \mathrm{v}}{\partial T}\right)_p \qquad （6－15）$$

ここで（6－11）を $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{\mathrm{v}}$ に対して適用する。

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{\mathrm{v}}\left(\frac{\partial T}{\partial \mathrm{v}}\right)_p\left(\frac{\partial \mathrm{v}}{\partial p}\right)_T = -1, \quad \text{これより}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{\mathrm{v}} = -\frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial \mathrm{v}}\right)_p\left(\frac{\partial \mathrm{v}}{\partial p}\right)_T} = -\frac{\left(\frac{\partial \mathrm{v}}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial \mathrm{v}}{\partial p}\right)_T}$$

これを（6－15）に代入して整理すると、以下のようになる。

$$c_p - c_{\mathrm{v}} = -T\frac{\left\{\left(\frac{\partial \mathrm{v}}{\partial T}\right)_p\right\}^2}{\left(\frac{\partial \mathrm{v}}{\partial p}\right)_T} = T\mathrm{v}\frac{\left\{\frac{1}{\mathrm{v}}\left(\frac{\partial \mathrm{v}}{\partial T}\right)_p\right\}^2}{\left\{-\frac{1}{\mathrm{v}}\left(\frac{\partial \mathrm{v}}{\partial p}\right)_T\right\}} \qquad （6－16）$$

上式右辺の分母に現れる量は等温圧縮率とよばれるもので、記号κ_Tで表す。また分子に現れる量は定圧膨張率といい、記号αで表す。

等温圧縮率： $\kappa_T \equiv -\dfrac{1}{\mathrm{v}}\left(\dfrac{\partial \mathrm{v}}{\partial p}\right)_T$

定圧膨張率： $\alpha \equiv \dfrac{1}{\mathrm{v}}\left(\dfrac{\partial \mathrm{v}}{\partial T}\right)_p$

これらの記号を用いて（6−16）を書きなおすと、次のようになる。

$$c_p - c_{\mathrm{v}} = \frac{T\mathrm{v}\alpha^2}{\kappa_T} \qquad (6-17)$$

この（6−17）が$c_p - c_{\mathrm{v}}$を表す一般的な関係式となる。