

# 熱力学における「Maxwellの関係式」<sup>1</sup>

(ホントは html 化したいのですが、当面は pdf 文書で…)

## 1 はじめに

熱力学を初めて学習したとき、一発で全貌が掴める人はそうそう居ないと思います。多くの場合、

「話はフォローできるが、深い理解ができたという実感が湧かなくてモヤモヤする」

という感触を持ったのではないかと思います(筆者タヌキも、もちろんその一人でした…と言うより、数式が多くて何がなんだかわけワカメ…な状態でした)。

このテキストは、そのようなモヤモヤした感覚をできるだけ少なくしたい、という目的で書きました。対象とする読者は、上記のような「モヤモヤ感」を持った人たちです。エンタルピー・エントロピー・自由エネルギーなどについて、一度は読んだことがあるということ想定しています。熱力学は初めてだという人は、「正統派」と目される教科書を一度読んでください。その場合、「全部解るまで何度も読んでやる！」と言って頑張る必要はありません。正統派テキストを読んで理解できたのであればこのテキストは不要です。用語すら知らない状態では、このテキストも理解できませんので、最低限の予備知識は入れておいてください、ということです。

### 1.1 熱力学は何故ややこしいのか(筆者タヌキの独断と偏見)

☆ 理由その1：変数どうしの関係式が多い

あえて「ややこしい」と表現しました。「難しい」のではなく、「ややこしい」のです。ややこしい理由の一つは

---

<sup>1</sup>1999年某日 html 初版 2019年8月8日 Tex 版 Ver.1 2021年11月改訂

## 変数どうしの関係式が多いから

だと思います(かなりタヌキの独断が入っています)。よく使われる、代表的な熱力学変数(「関数」と表現しても○です)は8個あります。単相系において、これらのうち独立な変数は二つだけです。変数が多いのに独立なものが少ないということは、変数どうしの関係式がたくさんある、ということです。熱力学がややこしく見える一因はこれではないかと思えます。

### ☆ 理由その2 : 変数の相互関係は微分方程式で表すことが多い

そして、熱力学がややこしい二つめの理由として、これらの変数どうしの関係が単純な式ではなく、

#### 変数どうしの関係は、微分方程式で表されることが多い

ということではないかと思えます。数学の苦手な人は微分方程式と聞いただけで寒イボが出ると思いますが、微分方程式で表されると言うのは、もちろん理由があつてのことです。詳細は後述します。

### 式の丸暗記はオススメしません

熱力学変数どうしの関係式については、学習する過程において自然に憶えてしまったのならそれに越したことはありません。しかし、今イチ理解できなかった部分を暗記で片付けようとする人が居ますが、これは無謀な試みなのでやめた方がいいです。

よく筆者タヌキが学生諸君に言っているのですが、学術に関することは暗記ではあまり(いや、「ほとんど」)身につけません。もちろんある程度の記憶力は必要です。しかし、若いうちなら記憶力が武器になるのですが、年とともに記憶力は指数関数的に劣化します。定期試験を乗り切るだけならそれも良いのですが、あとあとタメ息をつくハメになります。

それでは、上記の二つの理由

- [1] 変数が多くて、相互の関係式がたくさんある

[2] 微分方程式がたくさん出てくるのでイヤだ。

という難渋を少しでも減らすために、以下に解説を進めて行くことにしましょう。

## 2 熱力学変数

ではそろそろ本論に入ります。以下、単相系の理想気体を想定して話を進めます。まず最初に熱力学変数全体について概観し、独立な二つの変数について簡単に述べます。

### 2.1 高校で学習した熱力学変数

熱力学で出てくるマクロな変数のうち、 $P$ ,  $V$ ,  $T$  の三つは高校化学・高校物理で学習し、状態方程式  $PV = nRT$  で関連づけられることを学習しました。この式から、独立に変えられる変数は2個だと言うことが判ります。

これに加えて「内部エネルギー」 $U$  も学習しているはずです。ここまでの、

$$P, V, T, U$$

という四つの変数が出てきました。内部エネルギーは分子運動のエネルギーの総和であり、とくに理想気体の場合は温度だけの関数です(詳細は後ほど。今はとりあえず認めておいてください)。これら四つの変数のうち独立変数はやはり2個だけです。どの2個をとるかは場合によって適宜選択しますが、 $U$  が温度だけの関数であることから、2個の選択として「 $T$  と  $U$ 」という組み合わせは除外します。

### 2.2 大学初年級で学習した熱力学変数

大学に入って、上記4個の変数に加えて次のようなものを学習したはずです。

$$F(\text{または } A), G, H, S.$$

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」「エンタルピー」「エントロピー」です。ほかにも特殊な変数はあるかもしれませんが(無理くり考えればいくらでも作れます)、先に出た4個を合わせて、これらの8個の変数が代表的な「熱力学変数(あるいは関数)」と呼ばれるものです。

## 2.3 状態量

まず頭にとめておいていただきたいことは、これらの変数は全て「状態量」であり、系の状態が決まれば(つまり状態方程式の中の二つの変数を決めれば)一意に決まってしまう量だと言うことです。状態量とは、物質のミクロな状態(各分子や原子がどのように動いているか)の総和として決まるマクロな量であり、個々のミクロな状態は考慮しなくても良いものです。重要な点ですので、以下のカコミにまとめておきます。

熱力学変数  $P, V, T, U, F, G, H, S$  はいずれも「状態量」であり、物質のマクロな状態が決まれば決まる値である。また単相系については、これらのうち独立に変化させられるものは高々2個である(ただし、理想気体におけるその2個の組み合わせについては、「 $T$ と $U$ の組み合わせ」は除外する)。

これら合計8種の熱力学変数のうち、学生が最も「???」となるのはエントロピーでしょうが、温度や圧力と同類の変数だと思って軽くいなしておくことにします。

### 2個の独立変数としてどれを選ぶべきか？

以上、8個の熱力学変数が出てきましたが、原則として、どの2個を選んでもかまいません(しつこいようですが、理想気体では「 $T$ と $U$ 」という組み合わせを除外します)。ただ、本当に無作為に選ぶと、数式が変にめんどっちな形になってあとあと扱いがやりにくい…という事態が発生します。

ここで、8個の変数を大きく二つのグループに分けてみます。一つは  $\{P, S, T, V\}$  で、もう一つは  $\{U, H, G, F\}$  です。なぜこのように分けるかということ、 $U, H, G, F$  は、いずれもエネルギーの次元を持ちますが、 $P, S, T, V$  はそうではない、という単純な理由です。そして2個の独立変数として、非エネルギー系の四つのうちから二つの変数を選びます。それらを  $X_1, X_2$  としておきます。残りの変数はこの二つの関数として  $Y = f(X_1, X_2)$  のように表すことができる、ということを基本的な考え方とします。2個の独立変数をエネルギー系のグループから選ばなかった理由は、結果的にそのほうがすっきり整理できるからです<sup>2</sup>。

---

<sup>2</sup>本当はもっと深遠な理由がございますが、タヌキの理解が及ばぬ部分も多々ありますゆゑ、この表現でお許し頂きたく…

### 3 熱力学変数どうしの関係

多々ある熱力学変数を2個の独立変数の関数として表す…これが綺麗に書けるかどうか、というのは変数の組み合わせに依存します。下手をこくと、とてもグロいものになり、パッと見では「複雑なだけで意味解らん」ということにもなりかねません。物理法則を表す式は、できるだけシンプルで解りやすいものでないとあまりメリットはありません。

#### 3.1 扱い易い法則の代表 → 「線形応答」

ここで少しだけ脱線して(脱線が多いですがそこはご容赦を…)、どのような数式が「おいしい物理法則」なのか…ということを考えてみたいと思います。変数どうしが、定数を介した線形関係・比例関係である場合は解りやすいですね。昔から馴染みのある

$$\text{力} = \text{質量} \times \text{加速度} : F = m\alpha$$

とか

$$\text{オームの法則} : V = IR$$

などはその代表です。これらはいずれも、与えられた刺激に対して、それに比例した応答がある、という形を持っています。前者の例では、刺激は力であり、応答は加速度です。後者の例では、刺激は電圧であり、応答は電流です。先に挙げた2個の式については、もし

$$\text{応答} = \text{係数} \times \text{刺激}$$

という流儀に厳密にしたがうなら、

$$\alpha = (1/m)F, \quad I = \sigma V \quad (\sigma \text{は導電率})$$

という形に書いたほうがわかりやすいかも知れませんね。

#### 3.2 熱力学における刺激—応答の関係

…というワケで、熱力学の変数にもこのような線形応答、あるいは線形応答のような関係が無いのか、少し見てみたいと思います。独立変数が2個あるので、刺激は2個必要です。

残り 6 個の変数の振る舞いは、それに対する応答として決まります。先に出てきたような書き方をすれば、二つの変数によって決められる応答は、変数を  $X_1$ 、 $X_2$  として

$$Y = aX_1 + bX_2 \quad (1)$$

のような形に表されるはず<sup>3</sup>。ここで  $a$  と  $b$  が定数であれば万々歳！…ですが、さすがに世の中、そう都合良く出来てはおりません。

### 3.3 刺激は「平衡状態のズレ」と考える

では次に、熱力学変数における「刺激」とは何ぞや？ということを考えてみたいと思います。運動方程式や電場・磁場の関係式とは異なり、8 個の変数そのものは、「刺激」として考えにくいと思います。

熱力学で扱うのは、**平衡状態および平衡状態の移動／ずれ**の問題が多いということを見ると、8 個の変数そのものよりも、**平衡移動による変数の変動**を考えたほうが有利であると言う気がしませんか？つまり

$$P, S, T, V, U, H, F, G$$

を考える代わりに、これらの変数の**微小変化**

$$\Delta P, \Delta S, \Delta T, \Delta V, \Delta U, \Delta H, \Delta F, \Delta G$$

を考えてみてはどうか、ということです。「微小変化」あるいは「変動」であれば、それを最初の状態に対して与えられた「刺激」と考えることに抵抗はあまり無いでしょう。当然のことながら、これらの**8 個の微小変化  $\Delta X_i$** についても、**独立変数は 2 個だけで、残りの 6 個は応答となります**。これを刺激 v.s. 応答の一般的な関係として記述すると、

$$\Delta Y = a \cdot \Delta X_1 + b \cdot \Delta X_2 \quad (2)$$

となります。

---

<sup>3</sup>線形応答に限らないのであれば、 $X_1 \cdot X_2$  のような高次の依存項も考えられますが、次元が違ったものになってしまうので、ここでは 1 次の項だけ考えることにします

### 3.4 微分形で表すことの利点

刺激 v.s. 応答の形を微分形で書くと、いろいろとありがたい点が出てきます。先に、式(2)において、もし  $a$  と  $b$  が定数であれば万々歳…と書きましたが、定数ではなくてそれぞれが熱力学変数の関数  $f_1$ 、 $f_2$  であった場合でも、とてもありがたいのです。ここで、思い切って微小変化または変動を「微分」に変えてみましょう。すなわち  $\Delta X_i \rightarrow dX_i$  などと置き換えることにより、

$$dY = f_1 \cdot dX_1 + f_2 \cdot dX_2 \quad (3)$$

のように表すことができたとするなら、解析学の初歩的な知識から解るように

$$f_1 = \frac{\partial Y}{\partial X_1}, \quad f_2 = \frac{\partial Y}{\partial X_2}$$

という関係があることが解ります。(このあたりで、Maxwell の関係式がそろそろ臭ってきたのではないのでしょうか?)

微分形で記述することの利点は、これだけにとどまりません。系の「ふるまい」を見ることができのです。微分方程式が解ける・解けないにかかわらず、どのスイッチを(ここでは2個)どの程度押したら、残りがどのように動くのかということが判るだけで充分、という場合も多いのです。

## 4 熱力学変数の微分形

### 4.1 まずは状態方程式の微分形

完全気体(理想気体)の状態方程式は

$$PV = nRT$$

です(変数は  $P, V, T$  で、2個が独立)。これを微分すると、

$$PdV + VdP = nRdT$$

となりますが、この左辺を  $pV$  で、右辺を  $nRT$  で割って右と左を入れ替えると、

$$\frac{dT}{T} = \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} \quad (4)$$

が得られます。これが「状態方程式の微分形」です。すっきりしてゐると思いませんか？偏導関数もすぐにアタリをつけることができると思いますので、練習問題としてやっておいてください。

## 4.2 熱力学第一法則と内部エネルギー

先に、非エネルギーである  $\{P, S, T, V\}$  から2個の独立変数を選びましょうという話をしましたので、ここでは  $\{dU, dH, dG, dF\}$  を  $\{dP, dS, dT, dV\}$  の関数として表す、ということを試みてみましょう。ここで、 $dP, dT, dV$  はまあ良いとして、 $dS$  については少し『得体が知れない』感があるのではないのでしょうか。

$dS$  は、熱力学第一法則を準静的過程に適用し、熱量との関係で記述することによって、扱いやすい形に持ちこむことができます。ここではごく簡単にスジだけ記しておきます<sup>4</sup>。

熱力学第一法則から説明します。系が外部から受ける熱を  $\delta Q$ 、外部から受ける仕事を  $\delta W$  とすると、内部エネルギーの変化  $dU$  は、

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (5)$$

となります。この式がいわゆる「熱力学第一法則」です。内部エネルギーは状態量なので  $dU$  と書いていますが、熱の移動  $Q$  や仕事  $W$  は経路によって異なるため、状態量ではありません。この理由により、微小熱量や微小仕事は  $dQ$  や  $dW$  と書くことができず、 $\delta Q$ 、 $\delta W$  で表記してあります。このままでは状態量の関係に持ち込むことはできません。そこで、「準静的過程」を導入します。

### ☆ 準静的過程 (Quasi-static process)

厳密な意味で、平衡状態を保ったまま状態を変化させることは不可能です。しかし、非常にゆっくりと変化させた場合、「平衡状態とみなせるわずかな変化を積み重ねたもの=全体の变化」と考えることにより、平衡状態で成立する種々の法則を適用することができるように

---

<sup>4</sup>細かく説明しようとする、クラウジウスの原理とケルビンの原理を使い、何ページか費やすことになります。ここではそこまで詳細な説明はしません。本テキストを読んだあと、もう一度専門書にもどっていただき、「準静的過程」とエントロピーの解説を読めば解ると思います(…と言って手を抜きました。すみません)。

なります。「平衡状態の微小変化の集積」で近似したプロセスを「準静的過程 (Quasi-Static process)」と言います。これは可逆過程です。

準静的過程では外部から気体が受ける仕事は  $\delta W = -p dV$ 、したがって  $W = -\int p dV$  となります。本来ならば、 $W$  は経路によって変わるため状態量とは言えないのですが、準静的過程においてはその微分形が状態量で記述できるという点は重要です。

同様に、熱の出入りについても、 $\delta Q = TdS$  です (これはエントロピーの定義そのものです)<sup>5</sup>。以上のことから、熱力学第一法則を書き直すと、

$$dU = TdS - PdV \quad (6)$$

と表すことができます。これはまさに我々が今求めている形をしていますね。

### 4.3 特性関数

$dU$  が求まったので、のこりの3個のエネルギーについてもやってみましょう。おのこの定義からすぐ判り、記述するのはきわめて簡単です。

$$H = U + PV \text{ より、} dH = dU + dPV + PdV = TdS - PdV + VdP + PdV = TdS + VdP$$

$$G = H - TS \text{ より、} dG = dH - dTS - TdS = VdP - SdT$$

$$F = U - TS \text{ より、} dF = dU - TdS - SdT = -PdV - SdT$$

以上より、4個の各エネルギー変数について、 $P, S, T, V$  のうちそれを特徴づける2つの変数が明らかになりました。それぞれのエネルギーに対して、2個の変数が自然に選択されているのが解るでしょう。2個の変数によって決まるエネルギー変数を、その2変数の「特性関数」と言います。内部エネルギーはエントロピーと体積の特性関数となりますか

---

<sup>5</sup>準静的過程においては熱を与える側と受け取る側の温度は同じです。そうすると、このときの熱移動量は状態量として扱うことができるようになり、 $\delta Q \rightarrow dQ$  となります

ら、 $U(S, V)$  で表されます。整理すると、以下のように記述できます。

$$U(S, V) \quad dU = TdS - PdV \quad (7)$$

$$H(S, P) \quad dH = TdS + VdP \quad (8)$$

$$F(V, T) \quad dF = -PdV - SdT \quad (9)$$

$$G(P, T) \quad dG = VdP - SdT \quad (10)$$

式(7)~(10)の右辺が $dP$ 、 $dS$ 、 $dT$ 、 $dV$ であることに注目しておいてください。偏導関数が何になるか、もう一目瞭然ですよ。念のためにひとつだけ、 $dG$ を例にとって記述しておきます。

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

のこりの二つ $dF$ 、 $dH$ については練習問題(と言うほどでもないですが)のつもりで片付けておいてください。

## 5 Maxwellの式

そろそろこのあたりでMaxwellの式に行ってもいいかな~と思います。ちょっとだけ数学の知識を追加しておきましょう。

微積分の講義の中で、連続かつ微分可能な2変数関数 $f(x, y)$ において、

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

が成立する、ということを学習したと思います(「全微分条件」とか言うヤツ)。変数 $x$ と $y$ で続けて偏微分する場合、偏微分する順番を入れ替えることができるという条件です。エネルギー関数 $U, H, F, G$ が特異点みたいなものを持っているとは考えにくいので、連続かつ微分可能であると想定するのが自然だから、この条件を適用してみることにしましょう。

その前に、この全微分条件をもう少し見やすい形に書き換えておきます。

### 全微分条件

連続かつ微分可能な関数 $Y(X_1, X_2)$ の一次微分が $dY = f_1 dX_1 + f_2 dX_2$ であるなら、

$$\left(\frac{\partial f_1}{\partial X_2}\right)_{X_1} = \left(\frac{\partial f_2}{\partial X_1}\right)_{X_2}$$

これを式(7)~(10)の一次微分式に適用すると、以下のような4個の関係式(Maxwellの式)が得られます。

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \quad (11)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \quad (12)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \quad (13)$$

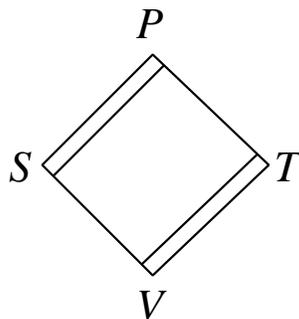
$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \quad (14)$$

☆ 暗記はキライなのですが...

上記の4式は便利なものでございますが、皆さんは暗記していらっしゃるでしょうか？タヌキは暗記が「とっても嫌い」です(...訂正します...「苦手です」)。でも、この式はお役に立っていただくことが多いので、いつでも使えるようになっている方がありがたいワケです。そこで、以降に示すような図を描けるようにしておくとう便利です。この図なら、タヌキ程度の記憶力でも憶えることができ、40年以上の間、忘れずに済んでゐます。これは原島鮮先生の熱力学の教科書<sup>6</sup>に記載されてゐたもので、結構便利なので使っています。

☆ 原島先生の教科書に記載されている便利な図

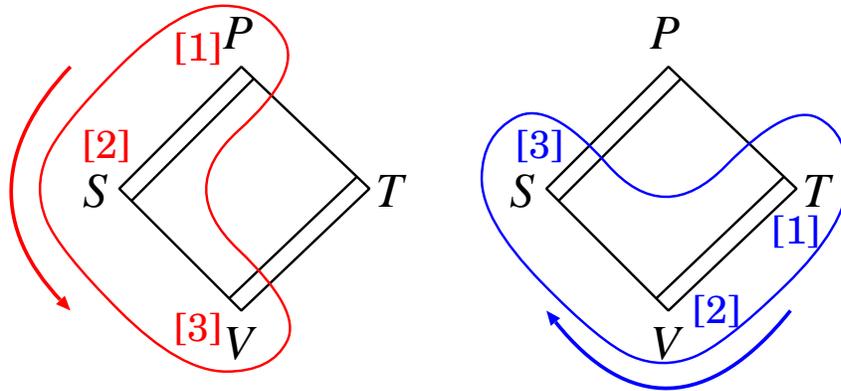
先に挙げた教科書には、こんな図が記載されています。まずこれを憶えましょう。



原島先生も教科書の中で、「自分も使っていた」的な記述をしていたはずなので、最初に発案した人はもっと古い(かなり古い?)時代の人だと思われまます(他のテキストを見ると、これ以外にもいろいろな図があるようです。気に入ったものを使ってください)。

<sup>6</sup>「熱力学・統計力学」原島鮮著、培風館 1978

## 使い方



- (1) まず、**三つの変数を決める**。例えば  $P, S, V$  と決めたなら、左図のように番号をつける。[1] は偏微分される変数、[2] は偏微分する変数、[3] は固定する変数になる。左回りに選べば  $(\partial P/\partial S)_V$  となるが、右回りに選べば  $(\partial V/\partial S)_P$  となる。ここでは左回りの場合を想定して説明する。こうしてできた偏導関数を左の項に置く。
- (2) 次に、同様の偏導関数をもう一つ作る。最初に選ばなかった変数 (上記左図の例では  $T$ ) を「偏微分される変数」とし、上記の左に置いた項で選んだ回り方とは**逆回転の方向に三つ選ぶ**。これを右の項に置く。この例では  $(\partial T/\partial V)_S$  である。
- (3) そして、最初の左の項を選ぶときに出発点になった変数 (図の例では  $P$ ) について、選んだ方向に 2 重線が伸びてゐたら、右の項と左の項の符号が逆になる。

以上、 $P, S, T, V$  全部についてこの関係を記述すると、Maxwell の式 (4 個) が出てきます。

## 6 Maxwellの式をどのように使うか(練習問題編)

練習問題1 「理想気体において、内部エネルギーが温度のみの関数であることを示せ。」

考え方

☆  $T$  だけに依存すること証明するには、 $T$  ともう一つの変数  $X$  を適当に選び、 $(\partial U/\partial X)_T = 0$  となることを示せば良い。理想気体であることを考えると、 $X$  として  $V$  か  $P$  を選ぶのが良いであろう。

☆  $dU = TdS - PdV$  であるが、Maxwell式を使って右辺の  $dS$  を消去し、 $dP, dT, dV$  等の関係に持っていきたい。

解答  $dU = TdS - PdV$  であるから、 $X$  として  $V$  を選ぶのが良い。

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T &= \frac{dU}{dV}\Big|_{T=\text{const.}} = \frac{(TdS)}{dV}\Big|_{T=\text{const.}} - P = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P \\ \rightarrow (\text{Maxwell式を使う}) \rightarrow &= T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P = T \cdot \frac{nR}{V} - P = P - P = 0 \end{aligned}$$

練習問題2 「理想気体において、定圧モル比熱を  $C_P$ 、定積モル比熱を  $C_V$  で記述するとき、 $C_P - C_V = R$ (マイヤーの関係) が成立することを示せ」

考え方 (特性関数を使う)

☆ 定圧、定積とはそれぞれ、 $dP = 0$ 、 $dV = 0$  ということである。

☆ 比熱とは、1モルあたりの  $\delta Q/dT$

☆ 微小熱量  $\delta Q$  はいつでも  $TdS$  と考えて良い。

解答 1モルあたりで考えると  $PV = RT$  である。また、特性関数の微分形に  $dP = 0$  または  $dV = 0$  を代入して、 $C_P = \delta Q/dT = dH/dT$ 、 $C_V = dU/dT$  が得られる。これより、

$$dH - dU = PdV + VdP = d(PV) = d(RT) \quad \therefore \frac{dH}{dT} - \frac{dU}{dT} = C_P - C_V = \frac{d(RT)}{dT} = R$$

練習問題3 「 $C_P/C_V = \gamma$ は比熱比と呼ばれる。 $\gamma$ が定数である場合、断熱変化において $PV^\gamma$ が定数となることを示せ(ポアソンの法則)」

考え方 (またまた特性関数を使う)

☆ 「断熱変化」であるから、微小熱量 $\delta Q = TdS = 0$ である。

☆ 前問同様、比熱は1モルあたりの $\delta Q/dT$

解答  $TdS = 0$ を特性関数の式に代入すると、内部エネルギーとエンタルピーについて、 $dU = -PdV$ 、 $dH = VdP$ が得られる。

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{dH/dT}{dU/dT} = -\frac{V}{P} \cdot \frac{dP}{dV}$$

これより

$$-\gamma \cdot \frac{dV}{V} = \frac{dP}{P} \quad \therefore d(-\gamma \ln V) = d(\ln P) \quad \therefore d(\ln V^\gamma) = -d(\ln P)$$

したがって、 $PV^\gamma = Const.$