熱力学の状態変数の偏微分

文責：松村幸彦
確認：井上修平

熱力学では、マクスウェルの熱力学的関係に代表されるような状態変数の偏微分が多く現れる。ここではこれを整理する。

ここで用いる偏微分は、2 変数Y、Zの関数$X(Y,Z)$について、独立変数Zを一定に保ったまま独立変数Yを変化させたときのXの変化率

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z \tag{1}$$

である。以下に注意。

変数Zを一定に保ったままZを変化させるというのは矛盾するので

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Z}\right)_Z \tag{2}$$

はあり得ない。

変数Xを変化させたときのXの変化率は 1 なので

$$\left(\frac{\partial X}{\partial X}\right)_Z = 1 \tag{3}$$

もちろん、式(2)はあり得ないので$X \neq Z$。

変数Xを一定に保ったときのXの変化率は 0 なので

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_X = 0 \tag{4}$$

もちろん、式(2)はあり得ないので$X \neq Y$。

以上から、意味がある偏微分の場合には$X \neq Y$、$Y \neq Z$、$Z \neq X$。

また、偏微分については以下の関係式がある。

一定にしている変数がある場合には、変化する変数は一つだけになるので、常微分と同じとなる。常微分の公式を使って

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z = \frac{1}{\left(\frac{\partial Y}{\partial X}\right)_Z} \tag{5}$$

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z = \left(\frac{\partial X}{\partial W}\right)_Z \left(\frac{\partial W}{\partial Y}\right)_Z \tag{6}$$

また $X(Y,Z)$について

$$\mathrm{d}X = \left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z \mathrm{d}Y + \left(\frac{\partial X}{\partial Z}\right)_Y \mathrm{d}Z \tag{7}$$

が成立する。特に独立変数 X を一定に保ったまま独立変数 Y を変化させたときの変化率は、

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_X = \left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z \left(\frac{\partial Y}{\partial Y}\right)_X + \left(\frac{\partial X}{\partial Z}\right)_Y \left(\frac{\partial Z}{\partial Y}\right)_X \tag{8}$$

ここで式(3)と式(4)の関係を適用すると

$$0 = \left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z + \left(\frac{\partial X}{\partial Z}\right)_Y \left(\frac{\partial Z}{\partial Y}\right)_X \tag{9}$$

$$-\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z = \left(\frac{\partial X}{\partial Z}\right)_Y \left(\frac{\partial Z}{\partial Y}\right)_X \tag{10}$$

式(5)を適用すると

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z \left(\frac{\partial Y}{\partial Z}\right)_X \left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_Y = -1 \tag{11}$$

状態変数として P、T、V、S を使う場合、形として考えられる偏微分は 4×4×4 で 64 通りだが、式(2)の形が 4×4=16 通り、式(3)の形が 4×3 で 12 通り、式(4)の形が 4×3 で 12 通りあるので実際に意味があるのは 64－16－12－12 = 24 通り。これらの中で、式(5)の関係を使うと、独立なのは 12 通り。また、循環関係で 3 つの偏微分の組み合わせから 1 つ消せるので、独立なのは 8 通り。これをマクスウェルの熱力学的関係に現れる 8 つの偏微分に当てはまれば、実際には 4 つの偏微分の組み合わせですべての状態変数の偏微分を表すことができることがわかる。

具体的には、マクスウェルの熱力学的関係から

$$\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \tag{12}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \tag{13}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \tag{14}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \tag{15}$$

式(5)の関係から

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S = \frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S} \tag{16}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V = \frac{1}{-\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S} \tag{17}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S = \frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S} \tag{18}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P = \frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S} \tag{19}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T = \frac{1}{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T} = \frac{1}{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V} \tag{20}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = \frac{1}{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V} \tag{21}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_T = \frac{1}{\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T} = -\frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P} \tag{22}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = \frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P} \tag{23}$$

上記に現れてない偏微分は式(11)の関係を使って

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P} \tag{24}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V = -\frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S}\left[-\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S\right] = \frac{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S}{\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S} \tag{25}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T == -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \frac{1}{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T} = -\frac{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S}{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V} \tag{26}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_T\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = -\frac{1}{\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T}\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \frac{\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P} \tag{27}$$

さらに式(5)の関係から

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T} = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V} \tag{28}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = -\frac{1}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S} = \frac{\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S}{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S} \tag{29}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V} = -\frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S} \tag{30}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P} = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S} \tag{31}$$

いずれの偏微分もマクスウェルの熱力学的関係の右辺に現れる$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$、$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S$、$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$、$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$で表させることがわかる。

<ポイント>

○偏微分について

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Z}\right)_Z \tag{2 再}$$

はあり得ない。

$$\left(\frac{\partial X}{\partial X}\right)_Z = 1 \tag{3 再}$$

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_X = 0 \tag{4 再}$$

○偏微分の変換を行うには、

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z = \frac{1}{\left(\frac{\partial Y}{\partial X}\right)_Z} \tag{5 再}$$

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z = \left(\frac{\partial X}{\partial W}\right)_Z \left(\frac{\partial W}{\partial Y}\right)_Z \tag{6 再}$$

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z \left(\frac{\partial Y}{\partial Z}\right)_X \left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_Y = -1 \tag{11 再}$$

を使う。

○また偏微分の変換を行うには、マクスウェルの熱力学的関係

$$\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \tag{12 再}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \tag{13 再}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \tag{14 再}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \tag{15 再}$$

を使う。

○どの偏微分もマクスウェルの熱力学的関係の右辺 $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$ 、$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S$ 、$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ 、$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ を使って表せる。