

熱力学の復習

変数：体積 V 、温度 T 、圧力 P 、エントロピー S

重要な熱力学関数

・内部エネルギー： $U=Q-PV$

微分形： $dU = TdS - PdV$

全微分： $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV$ ・・・変数は S と V

だから、 $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T$ 、 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P$

・エンタルピー： $H=U+PV$

微分形： $dH = TdS + VdP$

全微分： $dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S dP$ ・・・変数は S と P

だから、 $\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T$ 、 $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V$

・ヘルムホルツ自由エネルギー： $A=U-TS$

微分形： $dA = -SdT - PdV$

全微分： $dA = \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T dV$ ・・・変数は T と V

だから、 $\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S$ 、 $\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -P$

・ギブス自由エネルギー： $G=H-TS$

微分形： $dG = -SdT + VdP$

全微分： $dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP$ ・・・変数は T と P （両方、示強性量）

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

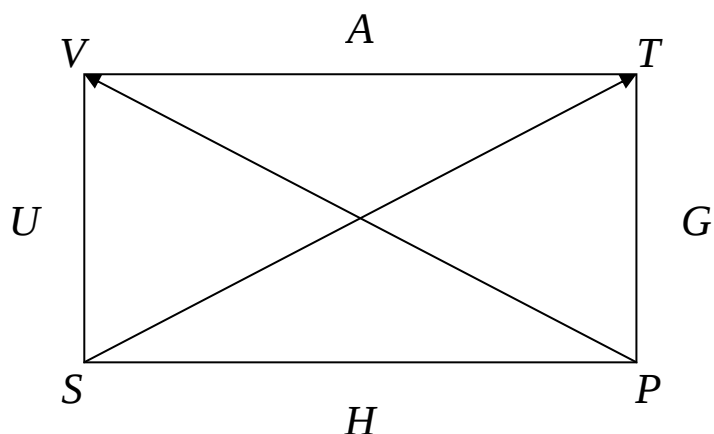
その他重要なこと

エントロピー： $dS = \frac{dq}{T}$

化学ポテンシャル： $\mu(T, P) = \left(\frac{\partial G(T, P, n)}{\partial n}\right)_{T, P}$... G のモル数 n による偏微分

魔法の四角形（こんなものに頼らなくても誘導できるのがベストだけど...）

（Z字に）VTSP、（十字に）AHUG



使い方：

辺の上の記号は熱力学関数、頂点は熱力学変数を表す。

ある辺のすぐ傍にある頂点の記号が、辺上の関数の変数になる

矢印の向きは、自分から遠ざかる方向を+にする。近づいてくるのは-になる。

たすき掛けすれば、熱力学関数の微分形が得られる。

辺の真ん中に線を引けば、そのまま Maxwell の関係になる。

（縦に引いたときだけ、-を付けるのを忘れない。）

Maxwell の関係式

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

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

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

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