

## 第2章 自由エネルギーの幾何学的性質

自由エネルギーを幾何学的に導入する。自由エネルギーは平衡状態を特徴づける示量性状態量である。自由エネルギーについて議論すると、マックスウェルの関係式やギブズ・ヘルムホルツ方程式などが得られる。

### 2.1 自由エネルギーの導入

平衡状態では、移動量と生成量の値が零であり、その代償として温度や圧力のような示強性状態量が出現した（第1章）。 $U-V-S$ 空間内の平衡曲面に接する平面を接平面と呼ぶことにする。接平面は平衡曲面との接点 $(U_0, V_0, S_0)$ に依存する。温度と圧力とは接平面の傾きに対応している：接点 $(U_0, V_0, S_0)$ での温度 $T_0 \equiv (\partial U / \partial S)_V$ と圧力 $p_0 \equiv -(\partial U / \partial V)_S$ を使うと、点 $(U_0, V_0, S_0)$ で平衡曲面に接する接平面の方程式は

$$U - U_0 = T_0(S - S_0) - p_0(V - V_0) \quad (2.1)$$

である。接平面上の点は接点だけが自然界で存在可能な状態を表し、接点以外の接平面上の点はあの世の状態である。

接平面(2.1)の幾何学的性質を調べることで、新たな示量性状態量を導入しよう。図2.1を参照しながら読み進んで欲しい。

接平面(2.1)は $U$ 軸と1点で交わる。接平面の $U$ 切片を $G_0$ とすると、(2.1)から

$$G_0 \equiv U_0 - T_0 S_0 + p_0 V_0 \quad (2.2)$$

となる。 $U$ 軸上では $S = 0, V = 0$ だからである。この $G_0$ を使うと接平面の方程式(2.1)は

$$U - G_0 = T_0 S - p_0 V \quad (2.3)$$

と書くこともできる。

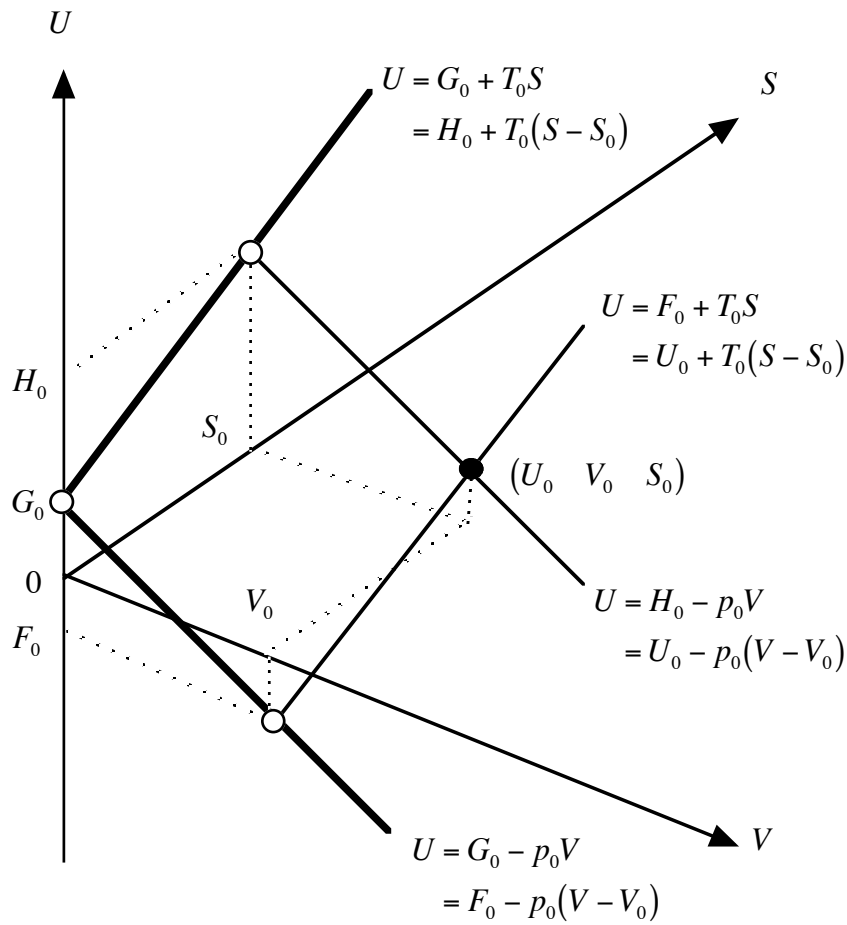


図2.1  $U-V-S$ 空間内の平衡曲面上の一点 $(U_0, V_0, S_0)$ で平衡曲面に接する接平面：3点 $(G_0, 0, 0)$ 、 $(F_0, V_0, 0)$ 、 $(H_0, 0, S_0)$ はこの接平面上の点である。

接平面(2.1)あるいは(2.3)は面 $S = 0$ や面 $V = 0$ と交わる。接平面と面 $S = 0$ との交線の方程式は、(2.3)から、

$$U - G_0 = -p_0 V$$

である。この交線と面 $V = V_0$ との交点の $U$ 座標は

$$F_0 \equiv G_0 - p_0 V_0 = U_0 - T_0 S_0 \quad (2.4)$$

に等しいので、接平面(2.1)と面 $S = 0$ との交線の方程式は、

$$U - G_0 = -p_0 V$$

あるいは

$$U - F_0 = -p_0(V - V_0)$$

である。接平面(2.1)と面 $V = 0$ との交線の方程式は、(2.3)から、

$$U - G_0 = T_0 S$$

である。この交線と面 $S = S_0$ との交点の $U$ 座標は

$$H_0 \equiv G_0 + T_0 S_0 = U_0 + p_0 V_0 \quad (2.5)$$

に等しいので、接平面(2.1)と面 $V = 0$ との交線の方程式は、

$$U - G_0 = T_0 S$$

あるいは

$$U - H_0 = T_0(S - S_0)$$

である。

このように、 $U - V - S$ 空間内の平衡曲面上の任意の点 $(U_0, V_0, S_0)$ に対応して

$$G_0 \equiv U_0 - T_0 S_0 + p_0 V_0 \quad (2.2)$$

$$F_0 \equiv G_0 - p_0 V_0 = U_0 - T_0 S_0 \quad (2.4)$$

$$H_0 \equiv G_0 + T_0 S_0 = U_0 + p_0 V_0 \quad (2.5)$$

が決まる。 $G_0$ 、 $F_0$ 、 $H_0$ は、平衡状態に対応する新しい示量性状態量であり、平衡状態でのみ意味がある。

$G_0$ は、ギブズ (Josiah Willard Gibbs、1839-1903年) により1873年12月に公刊された第二論文"*A Method of Geometrical Representation of the Thermodynamic Properties of Substances by Means of Surfaces*" (物体の

熱力学的諸性質の曲面による幾何学的表示) で導入されたので、ギブズの自由エネルギーと呼ばれている。論文のタイトルからも判るようにギブズは $G_0$ を幾何学的に導入している。記号 $G$ は導入者ギブズの名前にちなむ。

$F_0$ は、ヘルムホルツ (Hermann Ludwig Ferdinand von Helmholtz、1821-1894年) により導入された (1882年) ので、ヘルムホルツの自由エネルギーと呼ばれている。記号 $F$ は自由エネルギー (free energy) に由来する。ヘルムホルツの自由エネルギーが導入された1882年は、ギブズの自由エネルギーが導入されてから9年後であり、最も有名なギブズの第三論文 "*On the Equilibrium of Heterogeneous Substances*" (不均質物質の熱力学について) の第2部が公刊された1878年から数えても4年後である。このことから平衡系の熱力学についてはギブズが独走していたことが判る。

$H_0$ には呼称が3つある。熱関数、エンタルピー、カマーリング・オネスの自由エネルギーの3つである。記号 $H$ で表すのは熱関数 (heat function) との呼称に由来する。エンタルピー (enthalpy) はカマーリング・オネス (Heike Kamerlingh-Onnes、1853-1926年) による造語 (1909年) である。

平衡状態の熱力学では平衡状態のみ議論するので、添え字0を省略して、 $G_0$ 、 $F_0$ 、 $H_0$ の代わりに

$$\begin{cases} G \equiv U - TS + pV \\ F \equiv G - pV = U - TS \\ H \equiv G + TS = U + pV \end{cases} \quad (2.6)$$

と書く。この表現でも温度や圧力が明示されているので、 $G$ 、 $F$ 、 $H$ が平衡状態に関わる量であることが判る。

$G$ 、 $F$ 、 $H$ を導入するにあたり、本書では $U-V-S$ 空間内の平衡曲面に接する接平面を考えたが、通常の熱力学書では解析幾何学のルジャンドル変換を使う。(2.6)からも判るように、形式的には $pV$ や $TS$ を足したり引いたりするのがルジャンドル変換である。 $H$ は $U$ に $pV$ を足したものであり、 $F$ は $U$ から

$TS$ を引いたものであり、 $G$ は $F$ に $pV$ を足したものであるいは $H$ から $TS$ を引いたものである。ルジャンドル変換を使って $G$ 、 $F$ 、 $H$ を導入しようとする、 $U$ から1回のルジャンドル変換で得られる $F$ や $H$ を先に導入し、2回のルジャンドル変換を要する $G$ の導入が最後になる。

しかし、歴史的にはまず $G$ が導入され、次に $F$ が導入され、最後に $H$ が導入された。本書では、解析的に抽象化することなく、ギブズに倣って $U-V-S$ 空間内での幾何学として議論した。このために、 $G$ 、 $F$ 、 $H$ を歴史的順序に従って導入することができた。

## 2.2 自由エネルギーの大小関係

$U$ 、 $G$ 、 $F$ 、 $H$ の大小関係を調べよう。このために(2.6)を使う。

まず、圧力 $p$ も温度 $T$ も零の極限では、(2.6)から、

$$F = G = U = H$$

となる。このために圧力と温度とがともに零の極限を基準状態とし、基準状態では、平衡状態のエネルギー $U$ や自由エネルギー ( $G$ と $F$ と $H$ ) を零と約束することが多い。

次に、 $pV > 0$ なので、(2.6)の第2式からは

$$F < G \tag{2.7}$$

となり、(2.6)の第3式からは

$$U < H \tag{2.8}$$

となる。 $pV \rightarrow 0$ の極限では

$$\begin{aligned} F &= G \\ U &= H \end{aligned}$$

となる。

最後に、第1章と同様に $S > 0$ と仮定すると、 $TS > 0$ なので、(2.6)の第2式

からは

$$F < U \quad (2.9)$$

となり、(2.6)の第3式からは

$$G < H \quad (2.10)$$

となる。 $T S \rightarrow 0$ の極限では

$$F = U \\ G = H$$

となる。

したがって、 $S > 0$ を仮定すると、 $U$ と $G$ と $F$ と $H$ のうちで最大なのが $H$ であり、最小なのが $F$ である。このことは(2.7)、(2.8)、(2.9)、(2.10)から明かである。

$S > 0$ と仮定しても $U$ と $G$ の大小関係は判らない。

### 2.3 自然な独立変数とマクスウェルの関係式

$U - V - S$ 空間内の平衡曲面 $U(S, V)$ 上での無限小変化は、熱力学第一法則の表れ

$$dU = T dS - p dV \quad (2.11)$$

である。従って、1次の偏微分係数については

$$\begin{cases} \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T > 0 \\ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -p < 0 \end{cases} \quad (2.12)$$

である。(2.12)によれば、 $U(S, V)$ は、 $S$ の増加関数であるが、 $V$ の減少関数である。また、2次の偏微分係数については

$$\left\{ \begin{array}{l} \left( \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V = \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_V = \frac{T}{C_V} > 0 \\ \left( \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_S = - \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_S = \frac{1}{V K_S} > 0 \\ \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} = - \left( \frac{\partial p}{\partial S} \right)_V = - \frac{\beta T}{K_T C_V} = - \frac{\beta T}{K_S C_p} \end{array} \right. \quad (2.13)$$

である。(2.13)の不等号は定積比熱 $C_V$ や断熱圧縮率 $K_S$ が正のためである。 $C_V$ や $K_S$ が正なのは熱力学第二法則のあらわれだった(第1章)ので、(2.13)の不等号は熱力学第二法則のあらわれである。(2.13)の第3式は付録の[公式V]を使うと得られ、マクスウェルの関係式と呼ばれているものの一つである。

前節では、 $U-V-S$ 空間内の平衡曲面 $U(S, V)$ 上の各点毎に、ギブズの自由エネルギー $G$ とヘルムホルツの自由エネルギー $F$ とエンタルピー $H$ が定義された。ここでは、熱力学第一法則の表れ(2.11)を使って、 $G$ 、 $F$ 、 $H$ に関わる自然な独立変数を探そう。

まず(2.6)の第1式

$$G \equiv U - T S + p V$$

の全微分

$$dG = dU - T dS - S dT + p dV + V dp$$

に(2.11)を使うと

$$dG = -S dT + V dp \quad (2.14)$$

となる。従って、 $G$ に関わる自然な独立変数は $T$ と $p$ であり、1次の偏微分係数については

$$\left\{ \begin{array}{l} \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S < 0 \\ \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V > 0 \end{array} \right. \quad (2.15)$$

となる。この第一式の不等号は $S > 0$ と仮定したためである。(2.15)によれば $G(T, p)$ は $T$ の単調減少関数で $p$ の単調増加関数である。また、2次の偏微分係数については

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -\frac{C_p}{T} < 0 \\ \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = V K_T > 0 \\ -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = V \beta \end{cases} \quad (2.16)$$

となる。(2.16)の不等号は定圧比熱 $C_p$ や等温圧縮率 $K_T$ が正のためである。 $C_p$ や $K_T$ が正なのは熱力学第二法則のあらわれなので、(2.16)の不等号は熱力学第二法則のあらわれである。(2.16)の第3式は付録の[公式V]を使うと得られ、マクスウェルの関係式と呼ばれているものの一つである。

(2.14)から直ちに判るように

$$\nabla G = -S \nabla T + V \nabla p$$

であるが、平衡状態では熱力学第零法則により $T$ と $p$ とは一様 ( $\nabla T = 0$ 、 $\nabla p = 0$ ) なので、 $G$ も一様 ( $\nabla G = 0$ ) である。示量性状態量なのに一様だということは $G$ の特徴である。このことは相平衡を議論する際に重要である。

次に(2.6)の第2式

$$F \equiv G - pV = U - TS$$

の全微分

$$dF = dG - pdV - V dp = dU - T dS - S dT$$

に(2.11)または(2.14)を使うと

$$dF = -S dT - pdV \quad (2.17)$$

となる。従って、 $F$ に関わる自然な独立変数は $T$ と $V$ であり、1次の偏微分係



数は

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S < 0 \\ \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p < 0 \end{cases} \quad (2.18)$$

となる。この第一式の不等号は $S > 0$ と仮定したためである。(2.18)によれば $F(T, V)$ は $T$ と $V$ の単調減少関数である。また、2次の偏微分係数については

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = -\frac{C_V}{T} < 0 \\ \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{V K_T} > 0 \\ -\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\frac{\beta}{K_T} \end{cases} \quad (2.19)$$

である。(2.19)の不等号は定積比熱 $C_V$ や等温圧縮率 $K_T$ が正のためである。 $C_V$ や $K_T$ が正なのは熱力学第二法則のあらわれなので、(2.19)の不等号は熱力学第二法則のあらわれである。(2.19)の第三式も付録の[公式V]を使うと得られ、マクスウェルの関係式と呼ばれているものの一つである。第三式の最後の等式は第1章で求めた。

(2.17)から直ちに判るように、 $F$ の増減は温度が不変なら「図示仕事」の出入りの結果である。このことが $F$ を自由エネルギーと呼ぶようになった理由だろう。

最後に(2.6)の第3式

$$H \equiv G + T S = U + p V$$

の全微分

$$dH = dG + T dS + S dT = dU + p dV + V dp$$

に(2.11)または(2.14)を使うと

$$dH = T dS + V dp \quad (2.20)$$

となる。従って、 $H$ に関わる自然な独立変数は $S$ と $p$ であり、1次の偏微分係数は

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T > 0 \\ \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V > 0 \end{cases} \quad (2.21)$$

である。(2.21)によれば $H(S, p)$ は $S$ と $p$ の単調増加関数である。また、2次の偏微分係数については

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2}\right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p = \frac{T}{C_p} > 0 \\ \left(\frac{\partial^2 H}{\partial p^2}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = -V K_S < 0 \\ \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial S} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p = \frac{V \beta T}{C_p} \end{cases} \quad (2.22)$$

である。(2.22)の不等号は不等号は比熱や圧縮率が正のためである。比熱や圧縮率が正なのは熱力学第二法則のあらわれなので、 $(\partial^2 H / \partial S^2)_p > 0$ と $(\partial^2 H / \partial p^2)_S < 0$ とは熱力学第二法則のあらわれである。(2.22)の第三式も付録の[公式V]を使うと得られ、マクスウェルの関係式と呼ばれているものの一つである。これは、第1章で証明なしに使ったものである。第三式の最後の等式は第1章で求めた。

(2.20)から直ちにわかるように、 $H$ の増減は圧力が不変なら「熱」の出入りの結果である。このことが $H$ を熱関数と呼ぶようになった理由だろう。

現代ではマクスウェルの関係式と呼ばれている関係式は

$$\left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V = -\frac{\beta T}{K_T C_V} = -\frac{\beta T}{K_S C_p} \\ -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = V \beta \\ -\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\frac{\beta}{K_T} \\ \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial S} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p = \frac{V \beta T}{C_p} \end{array} \right. \quad (2.23)$$

の4つであり、全て、熱膨張率 $\beta$ と関わりがある。いずれも、もとをたどれば熱力学第一法則の表れ

$$dU = T dS - p dV \quad (2.11)$$

$$dG = -S dT + V dp \quad (2.14)$$

$$dF = -S dT - p dV \quad (2.17)$$

$$dH = T dS + V dp \quad (2.20)$$

の結果である。

平衡状態では新たな示量性状態量を導入することで、このように見通しの良い議論を行うことができる。

## 2.4 平衡曲面の幾何学的形状

ここでは平衡曲面 $U(S, V)$ と $G(T, p)$ 、 $F(T, V)$ 、 $H(S, p)$ を幾何学的に議論する。

### 2.4.1 平衡曲面 $U(S, V)$ の幾何学的形状

$S - V - U$ 空間内の平衡曲面 $U(S, V)$ 上での無限小変化は、熱力学第一法則の表れ

$$dU = T dS - p dV \quad (2.11)$$

であり、 $U(S, V)$ は、エントロピー $S$ の単調増加関数で、体積 $V$ の単調減少関数である。このことは、

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T > 0 \\ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p < 0 \end{cases} \quad (2.12)$$

から明かだった。また、2次の偏微分係数については

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V} > 0 \\ \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = \frac{1}{V K_S} > 0 \\ \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V = -\frac{\beta T}{K_T C_V} = -\frac{\beta T}{K_S C_p} \end{cases} \quad (2.13)$$

だった。

(2.11)と(2.12)と(2.13)とを使って $S - V - U$ 空間内の平衡曲面 $U(S, V)$ の幾何学的形状を調べよう。

#### 2.4.1.1 エントロピー一定の場合

$S - V - U$ 空間内の平衡曲面 $U(S, V)$ は、エントロピー一定 ( $S = S_0$ ) の場合には、等エントロピー曲線 $U(S_0, V)$ である (図2.2)。

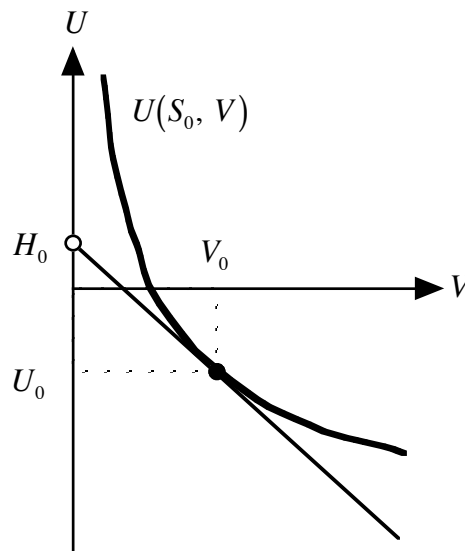


図2.2 平衡曲面 $U(S, V)$ 上の等エントロピー曲線 $U(S_0, V)$ とエンタルピー $H_0$ との関係

等エントロピー曲線 $U(V)$ 上の任意の点 $(V_0, U_0)$ での接線の方程式は

$$U - U_0 = -p_0(V - V_0)$$

である。この接線の傾き  $-p_0$  は負であり、接線の $U$ 切片 $U_0 + p_0 V_0$ は、(2.5)によれば、 $H_0$ である。 $p_0 V_0 > 0$ なので、 $U_0 < H_0$ である。

(2.13)の第2式の不等号により、等エントロピー曲線 $U(S, V)$ は、下に凸で、接線よりも上にある。

#### 2.4.1.2 体積一定の場合

$S - V - U$ 空間内の平衡曲面 $U(S, V)$ は、体積一定 ( $V = V_0$ ) の場合には、定体積曲線 $U(S, V_0)$ である (図2.3)。

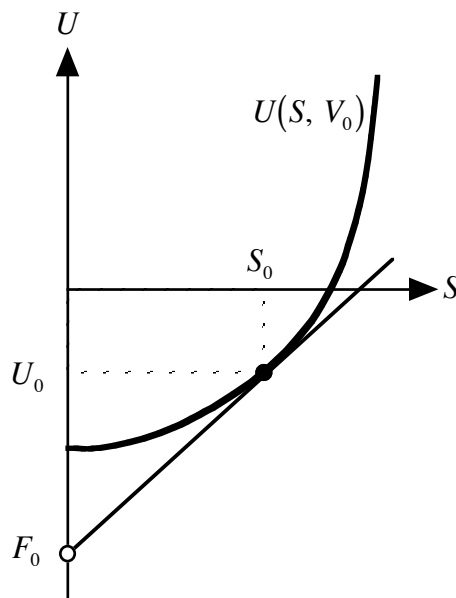


図2.3 平衡曲面 $U(S, V)$ 上の定体積曲線 $U(S, V_0)$ とヘルムホルツの自由エネルギー $F_0$ との関係

定体積曲線 $U(S, V_0)$ 上の任意の点 $(S_0, U_0)$ での接線の方程式は

$$U - U_0 = T_0(S - S_0)$$

である。この接線の傾き $T_0$ は正であり、接線の $U$ 切片 $U_0 - T_0 S_0$ は、(2.4)によれば、 $F_0$ である。従って、 $T_0 S_0 > 0$ と仮定すると、 $F_0 < U_0$ となる。

(2.13)の第1式の不等号により、定体積曲線 $U(S, V_0)$ は、下に凸で、接線よりも上にある。

### 2.4.1.3 エネルギー一定の場合

エネルギー一定の場合には、熱力学第一法則の表れ(2.11)から

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_U = \frac{T}{P} > 0$$

となる。従って、エネルギー一定の場合には、体積はエントロピーの単調増加関数である。

平衡曲面 $U(S, V)$ 上の等エントロピー曲線 $U(S_0, V)$ や定体積曲線 $U(S, V_0)$ の形状を考慮すると、等 $U$ 曲線は例えば図2.4のようになる。 $U(S, V)$ は、エントロピーが大きくて体積が小さいと大きく、エントロピーが小さくて体積が大きいと小さい。等 $U$ 曲線の間隔は、 $S$ の減少関数であるが $V$ の増加関数である。

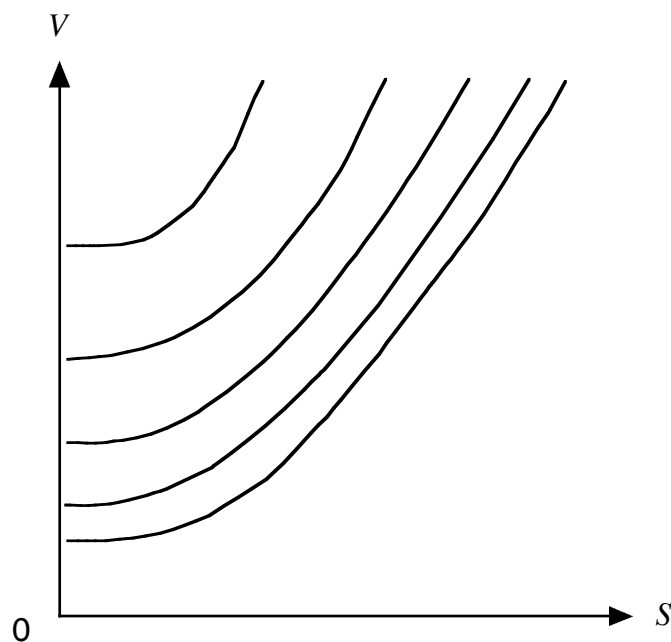


図2.4 平衡曲面 $U(S, V)$ の等 $U$ 曲線の例： $U(S, V)$ は、左上で小さく、右下で大きい。等 $U$ 曲線の間隔は、 $S$ の減少関数であるが $V$ の増加関数である。等 $U$ 曲線からも、平衡曲面 $U(S, V)$ が下に凸であることが判る。

### 2.4.2 平衡曲面 $G(T, p)$ の幾何学的形状

$T-p-G$ 空間内の平衡曲面 $G(T, p)$ を想定すると、平衡曲面 $G(T, p)$ 上での無限小変化では

$$dG = -S dT + V dp \quad (2.14)$$

である。従って、 $G(T, p)$ は、温度 $T$ の単調減少関数であり、圧力 $p$ の単調増加関数である。このことは、

$$\begin{cases} \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S < 0 \\ \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V > 0 \end{cases} \quad (2.15)$$

から明らかだった。また、2次の偏微分係数については

$$\begin{cases} \left( \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p = - \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = - \frac{C_p}{T} < 0 \\ \left( \frac{\partial^2 G}{\partial p^2} \right)_T = - \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = V K_T > 0 \\ - \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = V \beta \end{cases} \quad (2.16)$$

だった。

(2.14)と(2.15)と(2.16)とを使って、 $T-p-G$ 空間内の平衡曲面 $G(T, p)$ の幾何学的形状を調べよう。

#### 2.4.2.1 温度一定の場合

$T-p-G$ 空間内の平衡曲面 $G(T, p)$ は、温度一定 ( $T = T_0$ ) の場合には、等温曲線 $G(T_0, p)$ である (図2.5)。

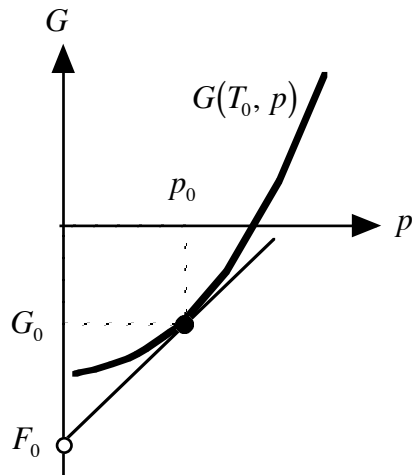


図2.5 平衡曲面 $G(T, p)$ 上の等温曲線 $G(T_0, p)$ とヘルムホルツの自由エネルギー $F_0$ との関係

等温曲線 $G(T_0, p)$ 上の任意の点 $(p_0, G_0)$ での接線の方程式は

$$G - G_0 = V_0(p - p_0)$$

である。この接線の傾き $V_0$ は正であり、この接線の $G$ 切片 $G_0 - p_0 V_0$ は、(2.4)によれば、 $F_0$ である。 $p_0 V_0 > 0$ なので $F_0 < G_0$ となることは図2.5からも明かである。

(2.16)の第2式の不等号によれば、等温曲線 $G(T_0, p)$ は下に凸であり、接線よりも上にある。(2.16)の第2式の不等号は熱力学第二法則のあらわれなので、等温曲線 $G(T_0, p)$ が下に凸であることも熱力学第二法則のあらわれである。

#### 2.4.2.2 圧力一定の場合

平衡曲面 $G(T, p)$ は、圧力一定 ( $p = p_0$ ) の場合には、等圧曲線 $G(T, p_0)$ である (図2.6)。



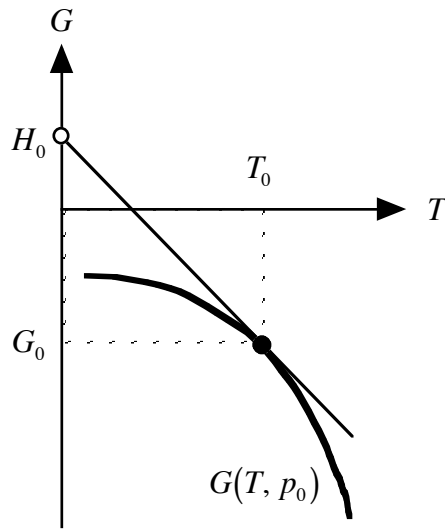


図2.6 平衡曲面 $G(T, p)$ の等圧曲線 $G(T, p_0)$ とエンタルピー $H_0$ との関係

等圧曲線 $G(T, p_0)$ 上の任意の点 $(T_0, G_0)$ での接線の方程式は

$$G - G_0 = -S_0 (T - T_0)$$

である。 $S_0 > 0$ と仮定すると、この接線の傾き $-S_0$ は負なので、圧力一定の場合にはギブズの自由エネルギーは温度の減少関数である。接線の $G$ 切片 $G_0 + T_0 S_0$ は、(2.5)によれば、 $H_0$ である。このために $G_0 < H_0$ となる。 $G_0 < H_0$ は図2.6からも明かである。

(2.16)の第1式の不等号によれば、等圧曲線 $G(T, p_0)$ は上に凸であり、接線よりも下にある。(2.16)の第1式の不等号は熱力学第二法則のあらわれなので、等圧曲線 $G(T, p_0)$ が上に凸であることも熱力学第二法則のあらわれである。

#### 2.4.2.3 $G$ 一定の場合

ギブズの自由エネルギー不変の場合には、熱力学第一法則の表れ(2.14)から

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_G = \frac{S}{V} > 0 \quad (2.24)$$

となる。不等号は $S > 0$ と仮定したためである。 $S > 0$ なら、ギブズの自由エネルギー一定の場合には圧力は温度の単調増加関数である。

平衡曲面 $G(T, p)$ 上の等温曲線 $G(T_0, p)$ や等圧曲線 $G(T, p_0)$ の形状を考慮すると、等 $G$ 曲線は例えば図2.7のようになる。 $G(T, p)$ は、低温高压で大きく、高温低压で小さい。等 $G$ 曲線の間隔は、 $p$ と $T$ の減少関数である。

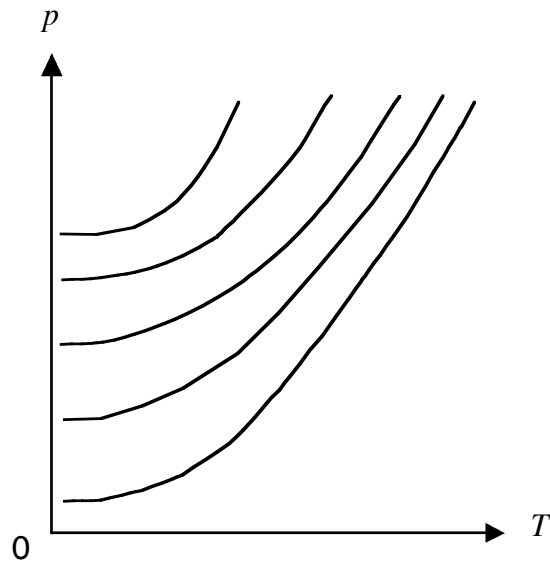


図2.7 平衡曲面 $G(T, p)$ の等 $G$ 曲線の例： $G(T, p)$ は、低温高压で大きく、高温定圧で小さい。等 $G$ 曲線の間隔は、 $p$ と $T$ の減少関数である。

### 2.4.3 平衡曲面 $F(T, V)$ の幾何学的形状

$T-V-F$ 空間内の平衡曲面 $F(T, V)$ を想定すると、平衡曲面 $F(T, V)$ 上での無限小変化では

$$dF = -S dT - p dV \quad (2.17)$$

である。従って、 $F(T, V)$ は、温度 $T$ と体積 $V$ の単調減少関数である。このことは、

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S < 0 \\ \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p < 0 \end{cases} \quad (2.18)$$

から明らかだった。また、2次の偏微分係数については

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = -\frac{C_V}{T} < 0 \\ \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{V K_T} > 0 \\ -\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\frac{\beta}{K_T} \end{cases} \quad (2.19)$$

だった。

(2.17)と(2.18)と(2.19)とを使って、 $T-V-F$ 空間内の平衡曲面 $F(T, V)$ の幾何学的形状を調べよう。

#### 2.4.3.1 体積一定の場合

$T-V-F$ 空間内の平衡曲面 $F(T, V)$ は、体積一定 ( $V = V_0$ ) の場合には、定体積曲線 $F(T, V_0)$ となる (図2.8)。

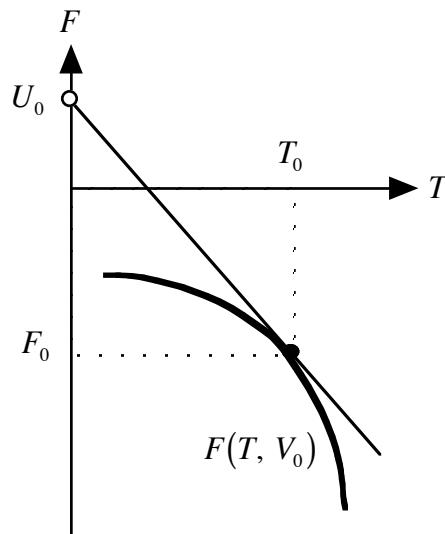


図2.8 平衡曲面 $F(T, V)$ の定体積曲線 $F(T, V_0)$ とエネルギー $U_0$ との関係

定体積曲線 $F(T, V_0)$ 上の任意の点 $(T_0, F_0)$ での接線の方程式は

$$F - F_0 = -S_0(T - T_0)$$

である。この接線の $F$ 切片 $F_0 + T_0 S_0$ は、(2.4)を考慮すると、 $U_0$ に等しい。接線の傾きは $-S_0$ に等しい。 $S_0 > 0$ と仮定すると、接線の傾きは負であり、体積 $V$ が不変ならヘルムホルツの自由エネルギーは温度の減少関数である。このために $F_0 < U_0$ となる。

(2.19)の第1式の不等号によれば、定体積曲線 $F(T, V_0)$ は上に凸であり、接線よりも下にある。(2.19)の第1式の不等号は熱力学第二法則のあらわれだから、定体積曲線 $F(T, V_0)$ が上に凸ということも熱力学第二法則の表れである。

### 2.4.3.2 温度一定の場合

$F - V - T$ 空間内の平衡曲面 $F(T, V)$ は、温度一定 ( $T = T_0$ ) の場合には、等温曲線 $F(T_0, V)$ である (図2.9)。

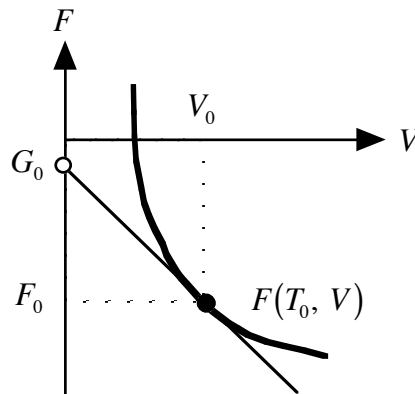


図2.9 平衡曲面 $F(T, V)$ の等温曲線 $F(T_0, V)$ とギブズの自由エネルギー $G_0$ の関係

等温曲線 $F(T_0, V)$ 上の任意の点 $(V_0, F_0)$ での接線の方程式は

$$F - F_0 = -p_0(V - V_0)$$

である。この接線の $F$ 切片 $F_0 + p_0 V_0$ は、(2.4)を考慮すると、 $G_0$ である。この接線の傾き $-p_0$ は負なので、温度が一定ならヘルムホルツの自由エネルギーは体積の減少関数である。このために $F_0 < G_0$ となる。

(2.19)の第2式の不等号によれば等温曲線 $F(T_0, V)$ は下に凸である。(2.19)

の第2式の不等号は熱力学第二法則の表れだから、等温曲線 $F(T_0, V)$ は下に凸ということも熱力学第二法則の表れである。

#### 2.4.3.3 $F$ 一定の場合

ヘルムホルツの自由エネルギー不変の場合には、(2.17)から

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_F = -\frac{S}{P} < 0 \quad (2.25)$$

となる。不等号は $S > 0$ と仮定したためである。 $S > 0$ ではヘルムホルツの自由エネルギー不変の場合には体積は温度の減少関数である。

平衡曲面 $F(T, V)$ の等温曲線 $F(T_0, V)$ や定体積曲線 $F(T, V_0)$ の形状を考慮すると、等 $F$ 曲線は例えば図2.10のようになる。 $F(T, V)$ は、低温小体積で大きく、高温大体積で小さい。等 $F$ 曲線の間隔は、 $V$ の増加関数であるが、 $T$ の減少関数である。

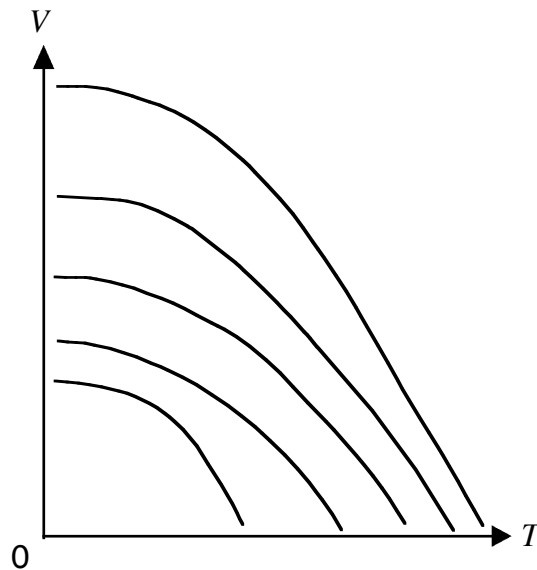


図2.10 平衡曲面 $F(T, V)$ の等 $F$ 曲線の例： $F(T, V)$ は、低温小体積で大きく、高温大体積で小さい。等 $F$ 曲線の間隔は、 $V$ の増加関数であるが、 $T$ の減少関数である。

#### 2.4.4 平衡曲面 $H(S, p)$ の幾何学的形状

$S-p-H$ 空間内での平衡曲面 $H(S, p)$ を想定すると、平衡曲面 $H(S, p)$ 上での

無限小変化では

$$dH = T dS + V dp \quad (2.20)$$

である。従って、エンタルピー $H(S, p)$ は、エントロピー $S$ と圧力 $p$ の単調増加関数である。このことは

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T > 0 \\ \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V > 0 \end{cases} \quad (2.21)$$

から明らかだった。また、2次の偏微分係数については

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2}\right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p = \frac{T}{C_p} > 0 \\ \left(\frac{\partial^2 H}{\partial p^2}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = -V K_S < 0 \\ \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial S} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p = \frac{V \beta T}{C_p} \end{cases} \quad (2.22)$$

だった。

(2.20)と(2.21)と(2.22)とを使って、 $S-p-H$ 空間内での平衡曲面 $H(S, p)$ の幾何学的形状を議論しよう。

#### 2.4.4.1 エントロピー一定の場合

平衡曲面 $H(S, p)$ は、 $S$ 一定の場合 ( $S=S_0$ ) には、等エントロピー曲線 $H(S_0, p)$ となる (図2.11)。

等エントロピー曲線 $H(S_0, p)$ 上の任意の点 $(p_0, H_0)$ での接線の方程式は

$$H - H_0 = V_0(p - p_0)$$

である。この接線の $H$ 切片 $H_0 - V_0 p_0$ は、(2.5)を考慮すると $U_0$ に等しい。この接線の傾き $V_0$ は正なので、エントロピーが一定ならエンタルピーは圧力の増加関数である。このために $U_0 < H_0$ となることは図2.11からも明らかである。

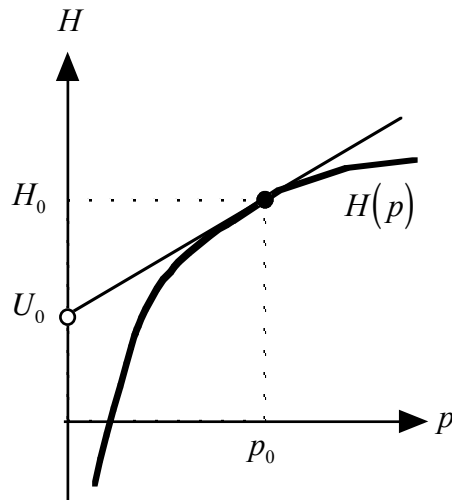


図2.11 平衡曲面 $H(s, p)$ の等エントロピー曲線 $H(s_0, p)$ とエネルギー $U_0$ との関係

(2.22)の第2式の不等号により、等エントロピー曲線 $H(s_0, p)$ は上に凸であり、接線より下にある。(2.22)の第2式の不等号は熱力学第二法則の表れなので、等エントロピー曲線 $H(s_0, p)$ が上に凸であることも熱力学第二法則の表れである。

#### 2.4.4.2 圧力一定の場合

平衡曲面 $H(s, p)$ は、 $p$ 一定の場合 ( $p = p_0$ ) には、等圧曲線 $H(s, p_0)$ となる(図2.12)。

等圧曲線 $H(s, p_0)$ 上の任意の点 $(s_0, H_0)$ での接線の方程式は

$$H - H_0 = T_0 (S - S_0)$$

である。この接線の $H$ 切片 $H_0 - T_0 S_0$ は、(2.8)を考慮すると、 $G_0$ に等しい。接線の傾き $T_0$ は正なので、等圧曲線 $H(s, p_0)$ はエントロピーの増加関数である。 $S > 0$ と仮定すると、図2.12からも $G_0 < H_0$ が明かである。

(2.22)の第1式の不等号により等圧曲線 $H(s, p_0)$ は下に凸であり、接線より上にある。(2.22)の第1式の不等号は熱力学第二法則のあらわれだから、等圧曲線 $H(s, p_0)$ が下に凸であることも、熱力学第二法則のあらわれである。

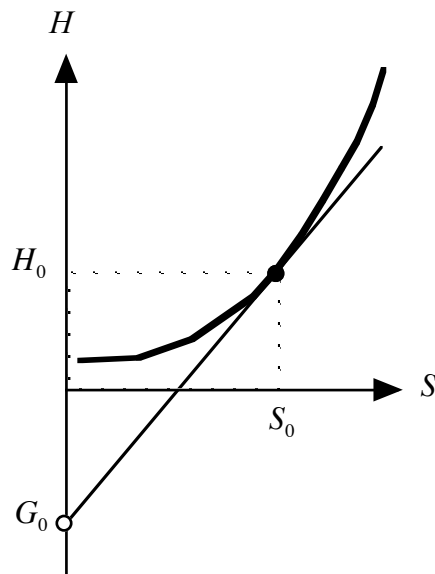


図2.12 平衡曲面 $H(S, p)$ の等圧曲線 $H(S, p_0)$ と $G_0$ の関係

定圧比熱 $C_p$ は圧力不変の場合のエンタルピーの温度依存性をあらわす：

$$C_p \equiv T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_p \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

定圧比熱は正なので、圧力不変の場合に $H$ は温度の増加関数である。定圧比熱が正となるのは熱力学第二法則のあらわれなので、圧力不変の場合に $H$ が温度の増加関数であることも熱力学第二法則の表れである。

#### 2.4.4.3 $H$ 一定の場合

エンタルピー不変の場合には、(2.20)から

$$\left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_H = -\frac{V}{T} < 0$$

となる。すなわち、エンタルピー不変の場合にはエントロピーは圧力の減少関数である。

平衡曲面 $H(S, p)$ の等エントロピー曲線 $H(p)$ や等圧曲線 $H(S)$ の形状を考慮すると、等 $H$ 曲線は図2.15のようになる。 $H(S, p)$ は、低圧小エントロピーで小さく、高圧大エントロピーで大きい。等 $H$ 曲線の間隔は、 $S$ の減少関数であ



るが、 $p$ の増加関数である。

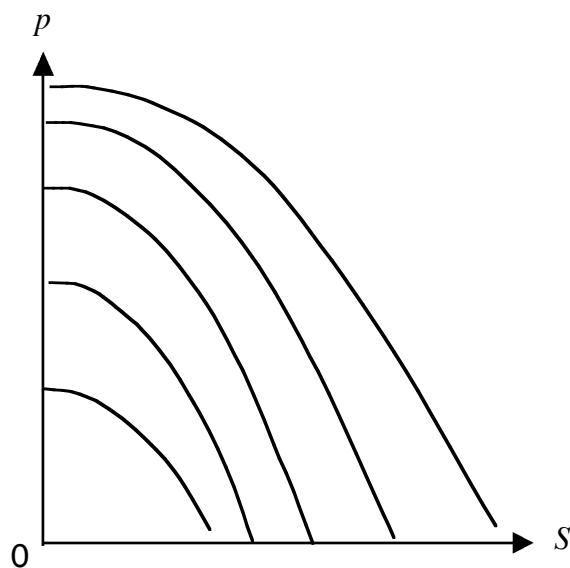


図2.15 平衡曲面 $H(S, p)$ の等 $H$ 曲線の例： $H(S, p)$ は、定圧小エントロピーで小さく、高圧大エントロピーで大きい。等 $H$ 曲線の間隔は、 $S$ の増加関数であるが、 $p$ の減少関数である。

## 2.5 温度変化と圧力変化との関係

ある条件のもとに温度変化と圧力変化との間にどのような関係があるかを調べたい。温度と圧力とは示強性状態量なので示量性状態量よりも測定しやすいからである。具体的には何かを不変にして $\partial p/\partial T$ あるいは $\partial T/\partial p$ を調べる。

$V$ 不変の場合には

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{\beta}{K_T} \quad (2.26)$$

となり、熱膨張率 $\beta$ の符号に依存する。この関係は既に第11章で導いた。 $(\partial p/\partial T)_V$ と $\beta$ と $K_T$ とは、それぞれ、独立に測定可能なので、(2.26)は測定の信憑性を調べるのに役立つ。

$S$ 不変の場合には

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \frac{V \beta T}{C_p} \quad (2.27)$$

である。これは(2.22)の第3式から明かである。(2.27)は $(\partial T/\partial p)_S$ の値を推定するのに役立つ。(2.27)によれば、 $(\partial T/\partial p)_S$ は熱膨張率 $\beta$ と符号が同じである。特に、第一種理想気体では $\beta T = 1$ なので、

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \frac{V}{C_p} > 0$$

である。

地上に比べると上空では気温も圧力も低い。このことは気温の高度依存性やフöhn現象として知られている。いずれも、大雑把には、エントロピー一定での温度の圧力依存性 $(\partial T/\partial p)_S$ の表れとして理解されている。

$G$ 不変の場合には、既に調べたように

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_G = \frac{S}{V} > 0 \quad \text{あるいは} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_G = \frac{V}{S} > 0 \quad (2.24)$$

である。 $(\partial p/\partial T)_G$ は超流動ヘリウムの噴水効果で重要である。超流動ヘリウムの噴水効果については第6章で述べる。

$F$ 不変の場合には、

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_F = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V + \frac{S}{pV} \frac{1}{K_T} > \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{\beta}{K_T}$$

となる。これを証明しておこう。[公式IV]を使うと

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_F = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_F$$

となる。ここで

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_F = -\frac{S}{p} < 0 \quad (2.25)$$

と

$$K_T \equiv -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

とを思い出せば良い。証明終わり。

$(\partial p / \partial T)_F$  はあまり利用価値がない。

$H$  不変の場合には

$$\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \frac{V}{C_p} (\beta T - 1) \quad (2.28)$$

となる。これを2つの方法で証明しよう。

[公式VI]を使うと

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H &= \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_S + \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_p \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_H \\ &= \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_S + \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_H \frac{T}{C_p} \end{aligned}$$

となる。従って

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H &= \frac{V \beta T}{C_p} - \frac{V}{T} \frac{T}{C_p} \\ &= \frac{V}{C_p} (\beta T - 1) \end{aligned}$$

である。証明終わり。この方法は、短いので、演習書によく使われる。

次に、長いけれども解りやすい証明を示そう。エンタルピーの無限小変化

$$dH = T dS + V dp \quad (2.20)$$

は

$$\begin{aligned} dS &= \frac{C_p}{T} dT - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp \\ &= \frac{C_p}{T} dT - \beta V dp \end{aligned}$$

を使うと、

$$dH = C_p dT - (\beta T - 1) V dp \quad (2.29)$$

となる。この式から(2.28)が容易に導ける。証明終わり。

(2.28)によれば $(\partial T/\partial p)_H$ は $\beta T - 1$ と符号が同じであり、第一種理想気体では0である。

気体温度計の補正で有名なジュールとトムソンによる細孔栓の実験では気体はジュール・トムソン膨張する。ジュール・トムソン膨張は等エンタルピー過程の一例であり、図2.15からも判るようにジュールトムソン膨張によりエントロピーが増加する。ジュールトムソン係数は $(\partial T/\partial p)_H$ に等しい。

さまざまな $\partial p/\partial T$ あるいは $\partial T/\partial p$ を表 2.1にまとめた。 $\partial p/\partial T$ あるいは $\partial T/\partial p$ は何を不変にするかに依存しその符号すら様々である。 $(\partial p/\partial T)_G$ だけは熱膨張率 $\beta$ に依存しない。

表 2.1  $\partial p/\partial T$ あるいは $\partial T/\partial p$

不変量	$\frac{\partial p}{\partial T}$ あるいは $\frac{\partial T}{\partial p}$	例
$V$	$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{\beta}{K_T}$	
$S$	$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \frac{V\beta T}{C_p}$	フェーン現象
$G$	$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_G = \frac{S}{V} > 0$	超流動ヘリウムの噴水効果
$F$	$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_F = \frac{1}{K_T} \left( \beta + \frac{S}{pV} \right)$	
$H$	$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{V}{C_p} (\beta T - 1)$	ジュール・トムソン膨張

## 2.6 ギブズ・ヘルムホルツ方程式

$G(T, p)$ の自然な独立変数は温度 $T$ と圧力 $p$ なので、 $G/T$ の自然な独立変数も $T$ と $p$ である。

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{G}{T}\right)_p &= \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - \frac{G}{T^2} \\ &= -\frac{S}{T} - \frac{G}{T^2} \\ &= -\frac{H}{T^2} \end{aligned}$$

なので、

$$H = -T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{G}{T}\right)_p \quad (2.30)$$

である。従って、 $G/T$ の温度依存性が判れば、(2.30)を使ってエンタルピー $H$ の値を評価することができる。

$F(T, V)$ の自然な独立変数は温度 $T$ と体積 $V$ なので、 $F/T$ の自然な独立変数も $T$ と $V$ である。

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{F}{T}\right)_V &= \frac{1}{T} \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V - \frac{F}{T^2} \\ &= -\frac{S}{T} - \frac{F}{T^2} \\ &= -\frac{U}{T^2} \end{aligned}$$

なので

$$U = -T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{F}{T}\right)_V \quad (2.31)$$

である。従って、 $F/T$ の温度依存性が判れば(2.31)を使ってエネルギー $U$ を評価することができる。

(2.30)と(2.31)とは**ギブズ・ヘルムホルツ方程式**と呼ばれている。

ギブズ・ヘルムホルツ方程式は一つの問題を提起した。(2.30)によれば、 $G$ の温度依存性が判ればエンタルピー $H$ の値を評価することができるが、 $H$ の温度依存性が判っていても $G$ の値は決まらない。積分定数だけ不定である。また、(2.31)によれば、 $F$ の温度依存性が判ればエネルギー $U$ の値を評価することができるが、 $U$ の温度依存性が判っていても $F$ の値は決まらない。積分定数だけ不定である。いずれにしても積分定数をどのようにして決めた

らよいのかが判らない。このことはヘルムホルツの自由エネルギー $F$ を導入したヘルムホルツが1882年当時から認識していたのでヘルムホルツの問題と呼ぶことにする。

ヘルムホルツ問題は基本的にはエントロピー $S$ の値の問題である。 $G = H - TS$ に注意すると、 $H$ が与えられても $G$ の値が定まらないのは $TS$ が決まらないからである。同様に、 $F = U - TS$ に注意すると、 $U$ が与えられても $F$ の値が定まらないのは $TS$ が決まらないからである。

$S$ の値の問題については第7章で議論する。

## 2.7 第一種理想気体のエネルギーとエンタルピー

エネルギーとエンタルピーとの関係は

$$H \equiv U + pV \quad (2.8)$$

である。第一種理想気体では、 $pV$ が温度だけの関数だから、 $H$ あるいは $U$ のどちらか一方が温度だけの関数なら他方も温度だけの関数となる。第一種理想気体は第二種理想気体なので $U$ は温度だけの関数である<sup>注1</sup>。従って、第一種理想気体の $H$ も温度だけの関数となるのは当然のことである。

第一種理想気体のエンタルピーは、圧力によらず、温度だけに依存することの別証を示そう。第一種理想気体では

$$\beta T = 1$$

なので、(2.29)によれば、第一種理想気体では $dH = C_p dT$ である。証明終わり。

第一種理想気体のエネルギーは、体積によらず、温度だけに依存することの別証を示そう。平衡曲面上でのエントロピーの無限小変化を温度の無限小変化と体積の無限小変化とで表すと、

<sup>注1</sup> 富永 昭：『誕生と変遷にまなぶ熱力学の基礎』（内田老鶴圃、2004）

$$\begin{aligned}
 dS &= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \\
 &= T C_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV
 \end{aligned}$$

となる。 $F$ に関わるマクスウェルの関係式

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

を使うと

$$dS = T C_V dT + \frac{\beta}{K_T} dV$$

となる。したがって、平衡曲面上でのエネルギーの無限小変化

$$dU = T dS - p dV$$

は

$$dU = C_V dT + \left(\frac{T\beta}{K_T} - p\right) dV$$

となる。第一種理想気体では右辺第2項が0なので、 $dU = C_V dT$ である。  
証明終わり。

## 2.8 まとめ

平衡状態に対して自由エネルギー

$$\begin{cases}
 G \equiv U - TS + pV \\
 F \equiv G - pV = U - TS \\
 H \equiv G + TS = U + pV
 \end{cases} \quad (2.6)$$

を幾何学的に導入した。いずれも平衡状態でのみ意味のある示量性状態量である。 $G$ 、 $F$ 、 $H$ は、それぞれ、ギブズの自由エネルギー、ヘルムホルツの自由エネルギー、エンタルピーである。

自由エネルギーの間の大小関係には

$$F < G \quad (2.7)$$

$$U < H \quad (2.8)$$

がある。いずれも  $pV > 0$  のためである。さらに  $S > 0$  と仮定すると、 $TS > 0$  なので、

$$F < U \quad (2.9)$$

$$G < H \quad (2.10)$$

である。従って、 $U$  と  $G$  とは、 $F$  より大きく、 $H$  より小さい。なお、 $U$  と  $G$  の大小関係は決まらない。

$U(S, V)$ 、 $G(T, p)$ 、 $F(T, V)$ 、 $H(S, p)$  に対応するマクスウェルの関係式はそれぞれ

$$\left\{ \begin{array}{l} -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} = \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V = \frac{\beta T}{K_T C_V} = \frac{\beta T}{K_S C_p} \\ -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = V \beta \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{\beta}{K_T} \\ \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial S} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p = \frac{V \beta T}{C_p} \end{array} \right. \quad (2.23)$$

である。

$G(T, p)$ 、 $F(T, V)$ 、 $H(S, p)$  の幾何学的形状を議論した。

熱力学の恒等式として

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_G = \frac{S}{V} > 0 \quad \text{あるいは} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_G = \frac{V}{S} > 0 \quad (2.24)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{\beta}{K_T} \quad (2.26)$$



$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \frac{V \beta T}{C_p} \quad (2.27)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{V}{C_p} (\beta T - 1) \quad (2.28)$$

とギブズ・ヘルムホルツ方程式

$$H = -T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{G}{T}\right)_p \quad (2.30)$$

$$U = -T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{F}{T}\right)_V \quad (2.31)$$

とが得られた。ギブズ・ヘルムホルツ方程式はヘルムホルツの問題を提起した。ヘルムホルツの問題はエントロピー $S$ の値をどのように選ぶかの問題である。

第一種理想気体では、エネルギー $U$ だけでなくエンタルピー $H$ も温度だけの関数である。