熱力学記憶図について

泉　　富雄

On the Thermodynamic Mnemonic Diagrams

Tomio Izumi

Abstract

A lot of the thermodynamic mnemonic diagrams has been succeedingly devised by several authors in the world. For the sake of convenience and simplicity, it has been much interested in many workers. The authorized mnemonic diagrams are surveyed.

A new mnemonic diagrams modified by the present author are demonstrated here. These are much useful for the calculations of some thermodynamic properties of the system. Several of examples including an inaccessible Jacobian method are given in comparison with the ordinary methods in this paper.

1. 緒　　言

工業化学系学生にとって，難しい科目の一つに化学熱力学が挙げられる。

これはなにも学生に限ったことではない。

工業界の第一線に活躍している化学系技術者にとっても同じで，最も苦手とする領域ではないだろうか。

化学熱力学に関係のある分野を専門としないものにとって，初歩の化学熱力学でさえも，なかなか理解しにくいものである。筆者もその一人で，永年化学熱力学は最も苦手の科目の一つであり，今日でも同様である。

筆者は約30年前に後記する熱力学記憶図を考え，多くの知人に見せてきた。一人の方を除いてすべての人はこの様な図形を知らなかった。

このことは M. Born および F. O. Koenig の "Thermodynamic Square"[1)2)3)] を知っていた方は，この一人の方を除いていなかったことになる。

だがこの一人の方も，似たような図形を見たことがあると云はれたが，文献は明言されなかった。

筆者は以来記憶図の文献を折にふれて探した。専門外の分野でもあり，また記憶図という特異なものでもあるので，主として化学熱力学の成書を中心に探した。

上記の "Thermodynamic Square" を最近知った[1)]。

この報告では，これら成書に載せられている記憶図と筆者の考えた記憶図を紹介する。

昭和52年9月30日受理

また熱力学における Jacobian による方法を記憶図により暗記する方法を述べる。

2. 熱力学記憶図の必要性について

専門外のものが，熱力学分野のことについて，とやかくいうのは思はない誤りをおかす惧れなしとしない。

しかし化学熱力学が理科系科目の一科目であるからには，理科系科目の学習と同様な学習方法が，それの理解に採用されなければならないことは確かなことであろう。

極めて抽象的な概念より構成されている熱力学の公理や熱力学関数の意味を，はじめから理解することは，よほど優れたものにしかできないことだろう。

むしろ他の理科系科目の学習と同様に，公式群の整理された形での暗記が，化学熱力学の学習の第一歩であると考えても大きな誤りはないだろう。

熱力学の膨大な公式群に圧倒されて，大多数のものはその学習の意欲を失うのが普通である。

ところが公式群の記憶法について記述している成書は，入門書と銘うっているものの中でも僅かしかない。

しかし 1935年に F. O. Koenig[3)] により，いわゆる "Thermodynamic Square" なる記憶図が発表されているのだから，これを採り上げないのは記憶法を軽視していたのか，この文献を知らなかったかのいずれかであろう。

H. B. Callen の著書[3)] によると，すでに 1929 年 M. Born がその講義で，この "Thermodynamic Square" を

教授されているのである。

これらの先人は，熱力学の学習は公式群の暗記が重要なことを認識し，それが容易でないため暗記する方法として記憶図を考案されたのであろう。

このように考えてくると，化学熱力学の学習には第一段階として記憶図による公式群の整理された暗記が，最も能率のよい方法と考えられるのである。

3. 記　憶　図

3-1. 記号の説明

はじめに記号の説明をしておく。

(1) 熱力学関数

U:内部エネルギー　F:ヘルムホルツ自由エネルギー

H:エンタルピ　G:ギブス自由エネルギー

(2) 独立変数

P:圧　力　T:温　度

V:容　積　S:エントロピー

(以下の説明で P と V，T と S をそれぞれ対応する独立変数と呼ぶことがある)

(3) その他

C_P: 恒圧熱容量

C_V: 恒容熱容量

N : モル数

μ : 化学ポテンシャル

κ_T : 等温圧縮係数

α : 等圧膨張係数

β : Joule-Thomson 係数

3-1. 公式の分類

(1) A 群の公式（熱力学関数の定義式）

$H = U + PV$ (i)

$G = H - TS \ (H = G + TS)$ (ii)

$F = U - TS \ (U = F + TS)$ (iii)

(2) B 群の公式（熱力学関数の微分）

$dU = TdS - PdV$ (i)

$dH = TdS + VdP$ (ii)

$dG = VdP - SdT$ (iii)

$dF = -PdV - SdT$ (iv)

(3) C 群の公式（熱力学関数の導関数）

$(\partial U/\partial S)_V = (\partial H/\partial S)_P = T$ (i)

$(\partial U/\partial V)_S = (\partial F/\partial V)_T = -P$ (ii)

$(\partial H/\partial P)_S = (\partial G/\partial P)_T = V$ (iii)

$(\partial G/\partial T)_P = (\partial F/\partial T)_V = -S$ (iv)

(4) D 群の公式（Maxwell の関係式）

$(\partial T/\partial V)_S = -(\partial P/\partial S)_V$ (i)

$(\partial V/\partial T)_P = -(\partial S/\partial P)_T$ (ii)

$(\partial P/\partial T)_V = (\partial S/\partial V)_T$ (iii)

$(\partial T/\partial P)_S = (\partial V/\partial S)_P$ (iv)

(5) E 群の公式（その他の重要な公式）

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \quad \text{(i)}$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \quad \text{(ii)}$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \quad \text{(iii)}$$

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad \text{(iv)}$$

$$\beta = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \frac{1}{C_P}\left\{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V\right\} \quad \text{(v)}$$

$$\left.\begin{aligned} H &= G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \\ \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G}{T}\right)\right]_P &= -\frac{H}{T^2} \end{aligned}\right\} \text{Gibbs-Helmholz の式} \quad \text{(vi)}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \quad \text{Clausius-Clapeyron の式} \quad \text{(vii)}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad \text{(viii)}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \quad \text{(ix)}$$

$$dH = \left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right] dP + C_P dT \quad \text{(x)}$$

$$dS = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP + \frac{C_P}{T} dT \quad \text{(xi)}$$

(6) F 群の公式（化学ポテンシアルを含む式）

$dH = VdP + TdS + \sum \mu_i dN_i$ (i)

$dG = VdP - SdT + \sum \mu_i dN_i$ (ii)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{N,V} \quad \text{(iii)}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \mu}\right)_{S,V} = -\left(\frac{\partial N}{\partial S}\right)_{V,\mu} \quad \text{(iv)}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{S,P} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_{S,N} \quad \text{(v)}$$

$$-\left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T,N} \quad \text{(vi)}$$

3-3. C.C.Coffin の記憶図[4)]

(A 群の公式の記憶図)

熱力学関数の定義式の記憶に第1図が用いられる。このような簡単な図でも記憶を正確にするため有用である。

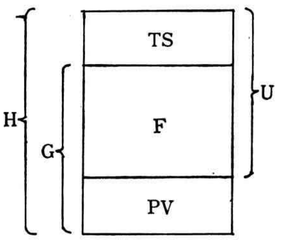


Fig. 1　C.C. Coffin's Diagram

3-4.　大学自然科学教育研究会の記憶図[5)]

(1)　A群の公式の求め方

A群の公式の記憶に第2図を掲げている。たしかに初学者にとって羅列された公式を記憶することは容易ではない。

一度このように図形化されると，公式の記憶は極めて容易になり，正確になる。

なお図の説明のため，この研究会の名称を次のように筆者が英訳したことを断っておく。

Studying Groupe of Education of Natural Science in Japan (S. G. E. N. S)

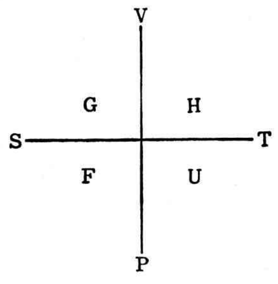


Fig. 2　S.G.E.N.S.'S Diagram-1

(2)　B群の公式の求め方

B群の公式を求めるのにも第2図が用いられる。

「第1象限のHに関しては，右辺の項はすべて正であるが，第2象限のGではSに関する項，第3象限のFではPおよびSに関する項，第4象限のUではPに関する項の前に負の符号がつく」

と記述されている。

(3)　C群の公式の求め方

C群の公式の求め方に，第3図のような矢印をつけた線を用いている。

なおVとTについての導関数には正号を，SとPの導関数には負号をつける。

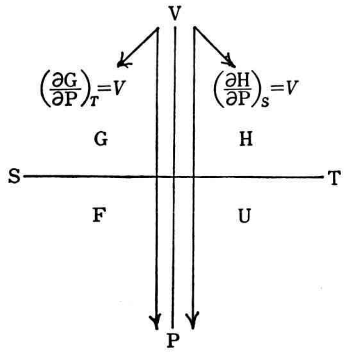


Fig. 3　S.G.E.N.S.'s Diagram-2

(4)　D群の公式の求め方

D群の公式の求め方に，第4図のような矢印をつけた線を用いている。

第1;3象限の方向からみたとき，導関数にはいずれも正号を，第2・4象限の方向からみたときは導関数の片方に負号をつける。

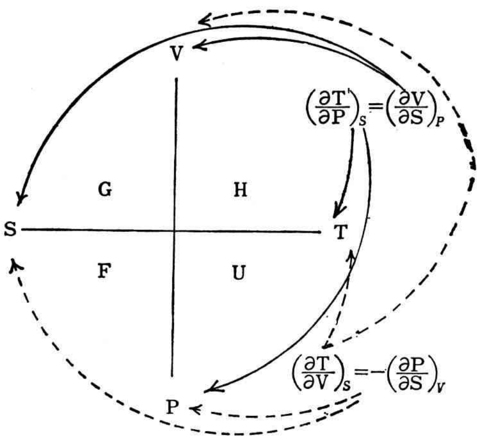
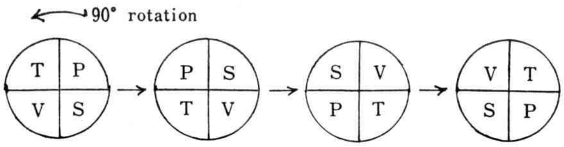


Fig. 4　S.G.E.N.S.'s Diagram–3

3-5.　小島の記憶図[6,7)]

（D群の公式の記憶図）

Maxwellの関係式の記憶に第5図が用いられる。第



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

Fig. 5 K. Kojima's Diagram

1，第3の配置のとき左辺に負号をつける。

6-3. M.Born および F.O.Koenig の記憶図[1,2,3]

(1) 記憶図の書き方

第6図がその記憶図である。アルファベット順の熱力学関数 F, G, H, U を四角形の各辺上に配置し，左側の2つの隅に独立変数のうち示量変数 V と S，右側に示強変数 T と P を置く。

P より V に，同様に S より T に矢印のついた対角線を書く。

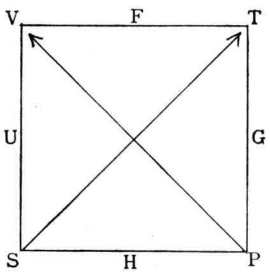


Fig. 6 M. Born and F.O. Koenig's Diagram–1

(2) 記憶図の使い方

(a) 熱力学関数の自然独立変数

各熱力学関数の両側に，それの自然独立変数（以下自然変数と呼ぶ。）が配置されている。

たとえば U の自然変数は V と S であり，G のそれは P と T である。

記憶図によると，このように熱力学関数の自然変数を容易にしかも正確に覚えられるのである。

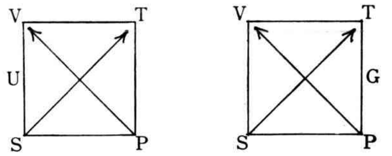
(b) B群の公式の求め方

熱力学関数の微分は

(i) 自然変数の微分に 対角線上の対応する独立変数を乗じる。

(ii) 自然変数より対応する独立変数え向う方向が矢印と同じならば，(i)の積に正号を，矢印に逆ならば負号をつける。

U と G の微分の求め方を第7図に示す。



$dU=TdS-PdV$ $dG=-SdT+VdP$

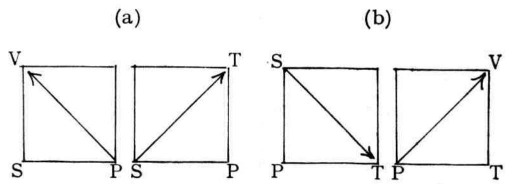
Fig. 7 M. Born and F.O. Koenig's Diagram-2

(c) D群の公式の求め方

四角形の四隅の独立変数の位置が，Maxwell 関係式を示すことが容易にわかる。

第8図において，(a)の四角形を右に倒すと(b)の関係が導かれる。

対角線の方向が矢印と同じならば正号を，逆ならば負号をつける。



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

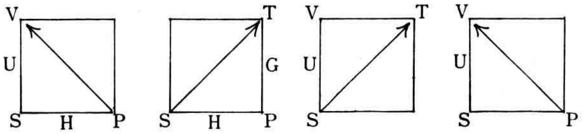
Fig. 8 M. Born and F.O. Koenig's Diagram-3

以上が Callen および妹尾氏の著書にある説明である。

頭の中で図形を倒すということは，なかなかむずかしい。むしろ二辺の平行関係 $VS//TP$ と $SP//VT$ より求めた方が容易ではなかろうか。

(d) A，C および F 群の公式の求め方

Callen の著書[3]には明らかには説明されていないが，A群の公式は二辺と対角線よりなる三角形により表はされる。



H=U+PH　　H=G+TS　　$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T$　　$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P$

Fig. 9　M. Born and F.O. Koenig's Diagram-4

C 群の公式も第6図より求められる。

第9図に A 群ならびに C 群の公式と記憶図を対照させて示した。

Callen の著書には F 群の公式の求め方も記述されている。

3-7　筆者の記憶図

(1)　記憶図の書き方

その基本となる記憶図は第10図である。

N, μ を含む記憶図は第11図である。

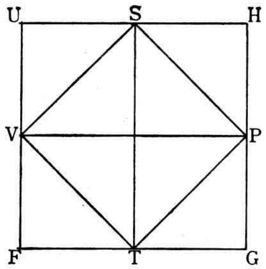


Fig. 10　Author's Principal Diagram-1

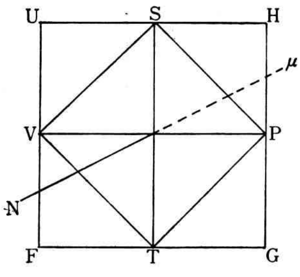


Fig. 11　Author's Diagram (containing N and μ)-2

図より明らかなように四角形の四隅に熱力学関数をアルファベット順に反時計方向に，先ずFを左下に置き，順次 G, H, U を配置する。各辺の中点に独立変数を図のように置き，直線で結ぶ。

直角座標の X 軸の (+) 側に P があるので P は (+) の符号をもち，V は (−) 側にあるので (−) の符号を持っているとする。

同様に Y 軸の S は (+)，T は (−) の符号を持っている。

公式中の微分あるいは導関数の符号は，これら独立変数の符号により決定される。

(2)　記憶図の使い方

M. Born および F. O. Koenig の図では正負の符号の決定は矢印をつけた対角線に依っている。

筆者の図では，$P \cdot V \cdot T \cdot S$ の座標軸上の位置より正負の符号を決めている。

両図を比較検討した結果，どの公式群の記憶にも同じように使えることがわかった。

初学者が公式群を暗記する上で，どちらの図が便利かということになる。

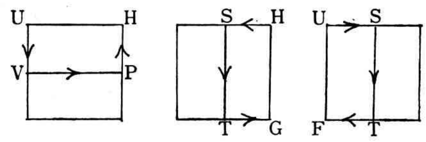
(a)　熱力学関数の独立変数

M. Born および F. O. Koenig の図と同じように，各熱力学関数の両側の独立変数が，それの自然変数となる。

(b)　A 群の公式の求め方

A 群の公式は第12図より直観的に簡単に覚えられる。このとき微分や導関数が入っていないので独立変数の符号は考えない。

A 群の公式を「コの字の関係」と呼べば覚えやすい。



H=U+PV　　G=H−TS (H=G+TS)　　F=U−TS (U=F+TS)

Fig. 12　Author's Diagram-3

(c)　B 群の公式の求め方

各熱力学関数の微分は，符号をつけた自然変数の微分

に，対応する独立変数を乗じた2つの積の代数和である。

すなわち第13図のようになる。

これを「十字の関係」と呼ぶと覚えやすい。

(d) C群の公式の求め方

C群の公式の求め方は，第14図より直に理解することができるだろう。

偏導関数のカッコの外の固定した自然変数の符号は考えない。

これを「Lの字の関係」と呼ぶと覚えやすい。

(e) D群の公式の求め方

D群の公式の求め方は，第15図より直に理解することができるだろう。

この場合偏導関数のカッコの外の固定した独立変数の符号も考慮しなければならない。

$$(\partial T/\partial V)_S = -(\partial P/\partial S)_V$$

の関係は $TV//PS$ より求められる。

固定する独立変数は，四角形 $PSVT$ において，それぞれ TV および PS の次に位置する S と V である。

符号は左辺は $T\cdot V\cdot S$ の符号 (−)・(−)・(+) より (+)，右辺は $P\cdot S\cdot V$ の符号 (+)(+)・(−) より (−) となる。

D群の公式をすべて図で表わすと第15図にようになる。

これを「平行線の関係」と呼ぶと覚えやすい。

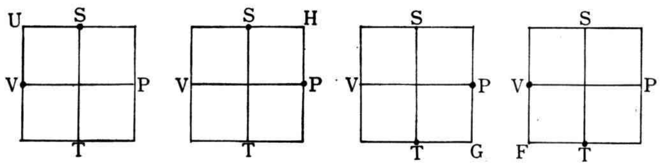
(f) E群の公式の求め方

E群の公式になると，特別のものを除いては，これまでのように簡単には覚えられない。

しかしB,CおよびD群の公式と熱力学で繁用される微分の公式を覚えていれば，容易に誘導できるので，余り無理な覚え方を工夫しない方が無難である。

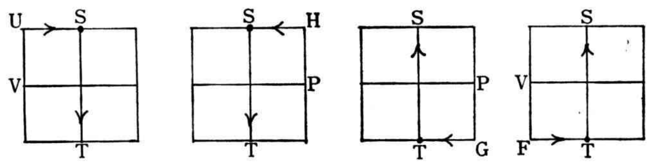
ただ C_P と C_V に関する公式と，κ_T と α に関する公式は，基本となる記憶図に少し細工しておく方が覚えやすいし，公式中にこれらの記号が入ってきてもまごつかないで済む。

第16図に C_P と C_V の入った記憶図を示す。



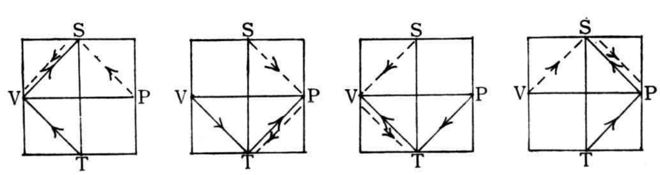
dU=TdS−PdV　dH=TdS+VdP　dG=−SdT+VdP　dF=−SdT−PdV

Fig. 13 Author's Diagram–4



$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T$　$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T$　$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$　$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S$

Fig. 14 Author's Diagram–5



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

Fig. 15 Author's Diagram–6

図において矢印が右側をさしているものは恒圧，左側をさしているものは恒容を意味している。

第17図に κ_T と α の入った記憶図を示す。

図において κ_T の場合の矢印は等温を，α の場合の矢印は恒圧を意味している。

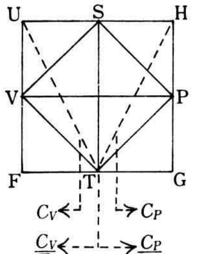


Fig. 16　Author's Diagram–7

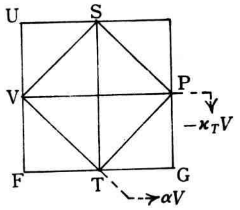
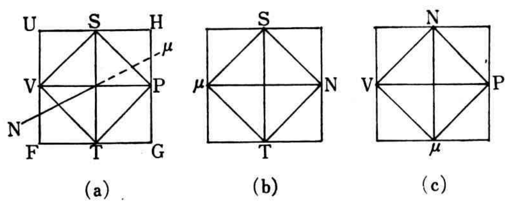


Fig. 17　Author's Diagram–8

(g)　F群の公式の求め方

N, μ を含む F 群の公式を求める記憶図は，第18図 (a) が基本図になる。

Z軸の (+) 側に N, (−) 側に μ がくる。



$$dH=TdS+VdP+\Sigma\mu_i dNi \quad \left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{S,V}=\left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{N,V} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{P,S}=\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_{N,S}$$

$$dU=TdS-PdV+\Sigma\mu_i dNi \quad \left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{S,P}=\left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{N,P} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{P,T}=\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_{N,T}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \mu}\right)_{S,V}=-\left(\frac{\partial N}{\partial S}\right)_{\mu,V} \quad -\left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{V,S}=\left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{N,S}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \mu}\right)_{S,P}=-\left(\frac{\partial N}{\partial S}\right)_{\mu,P} \quad -\left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{V,T}=\left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{N,T}$$

Fig. 13　Author's Diagram–9

この基本図から，第18図 (b) と (c) が得られる。Z軸を独立変数の符号を合せるようにして X 軸に倒したのが (b) 図，Y 軸に倒したのが (c) 図である。

それぞれの図から容易に導かれる代表的な公式を，図の下に記した。

偏導関数のカッコの外に第2番目に固定する独立変数は，N と μ で消された独立変数のいずれかを用いればよい。

4.　Jacobian を用いる方法[1)8)9)]の公式の記憶図

4-1　記憶図の書き方

基本となる記憶図に，つぎの独立変数の Jacobian（以下規準 Jacobian と呼ぶ）の略号を矢印を含めて，第19図のように記入したものが，Jacobian を用いる方法の公式の記憶図である。

$$a=J(V,T)\ ,\quad b=J(P,V)=J(T,S)$$

$$c=J(P,S)\ ,\quad l=J(P,T)\ ,\quad n=J(V,S)$$

記憶図をつかうと，これら略号の記憶は容易かつ正確になる。

またこれら基準 Jacobian の間の次の関係式の記憶も容易となる。

$$n^2+ac-nl=0$$

なお Jacobian の性質より，次式のようにカッコ内の変数の順序を逆にすると，符号が変わることなど Jacobian の性質については，成書[1)8)9)]を参照されたい。

$$J(T,V)=-J(V,T)$$

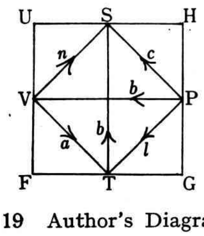


Fig. 19　Author's Diagram–10

4-2　独立変数と熱力学関数を変数とする Jacobian の公式の求め方

熱力学関数として U をとった場合について説明する。はじめに公式を記しておく。

$$J(P,U)=Tc-Pb$$

$$J(V,U)=Tn$$

$$J(T,U)=Pa+Tb$$

$$J(S,U)=Pn$$

なお Jacobian の第一変数には独立変数を，第2変数には熱力学関数を書くようにする。

公式の求め方は次のようになる。

(1) 第一変数の独立変数 (*印) より，第二変数の熱力学関数 (**印) の片方の自然変数へゆく経路の基準 Jacobian の略号 (このとき経路が矢印の通りならば正号，逆ならば負符をつける。) に，その自然変数に対応する独立変数 (二重線印，ただし符号は自然変数の符号をつける) を乗じる。

(2) 同じことを，もう片方の自然変数について行う。

(3) (1) と (2) の代表和を求める。

(4) もし第一変数の独立変数が，第二変数の熱力学関数の片方の自然変数であるときは，その自然変数より，もう片方の自然変数へゆく経路の基準 Jacobian の略号 (符号をつけたもの) に，後者の自然変数に対応する独立変数 (符号をつけたもの) を乗じたものだけで表わされる。

第20図に，各公式を求めるのに使われた基準 Jacobian の略号と独立変数 (二重線印で示した。) とその符号 (カッコ内に示した。) を示した。

この方法で次の公式群も求められる。

$$\left.\begin{aligned} J(P, H) &= Tc \\ J(V, H) &= Tn - Vb \\ J(T, H) &= Tb - Vl \\ J(S, H) &= -Tc \end{aligned}\right\} \qquad \left.\begin{aligned} J(P, G) &= -Sl \\ J(V, G) &= -Vb - Sa \\ J(T, G) &= -Vl \\ J(S, G) &= Sb - Vc \end{aligned}\right\}$$

$$\left.\begin{aligned} J(P, F) &= -Pb - Sl \\ J(V, F) &= -Sa \\ J(T, F) &= Pa \\ J(S, F) &= Pn + Sb \end{aligned}\right\}$$

4-3 二つの熱力学関数を変数とする Jacobian の公式の求め方

二つの熱力学関数を変数とする Jacobian の公式は，たとえば $J(H, U)$ を例にとると次のようになり，なかなか覚えられるものではない。

$$J(H, U) = TVc + P(Tn - Vb)$$

しかしこれを整理すると，次のような覚えやすい形になる。

$$\begin{aligned} J(H, U) &= V \cdot J(P, H) + P \cdot J(V, H) \\ &= V \cdot J(P, U) + P \cdot J(V, U) \end{aligned}$$

つまり二つの熱力学関数の Jacobian は，独立変数と熱力学関数との Jacobian と独立変数とで表わされることになり，その上極めて覚えやすい形になる。

記憶図の同一辺にある二つの熱力学関数の Jacobian は，それらのうち記憶図での位置が右辺にあるものまたは上方にあるものを先に書くと，次の公式にまとめられる。

これらの公式は A 群の公式より容易に覚えられるもので，説明を要しないであろう。

$$\begin{aligned} J(H, U) &= V \cdot J(P, H) + P \cdot J(V, H) \\ &= V \cdot J(P, U) + P \cdot J(V, U) \\ J(G, F) &= V \cdot J(P, G) + P \cdot J(V, G) \\ &= V \cdot J(P, F) + P \cdot J(V, F) \\ J(H, G) &= T \cdot S(S, H) + S \cdot J(T, H) \\ &= T \cdot J(S, G) + S \cdot J(T, G) \\ J(U, F) &= T \cdot J(S, U) + S \cdot J(T, U) \\ &= T \cdot J(S, F) + S \cdot J(T, F) \end{aligned}$$

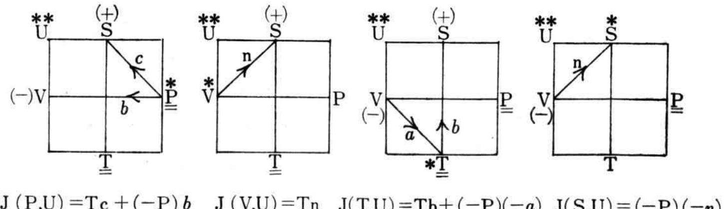
記憶図で対角線上にある H と F，U と G の Jacobian の公式は少し注意する要がある。

$$\begin{aligned} J(H, F) &= S \cdot J(T, H) + P \cdot J(V, H) \\ &= T \cdot J(S, F) + V \cdot J(P, F) \\ J(U, G) &= S \cdot J(T, U) - V \cdot J(P, U) \\ &= T \cdot J(S, G) - P \cdot J(V, G) \end{aligned}$$

これらの公式では，左辺の Jacobian の変数である一つの熱力学関数の自然変数を右辺の Jacobian に乗ずる係数とし，この Jacobian の第一変数に係数の自然変数に対応する独立変数，第二変数に同じ熱力学関数をとればよい。

$J(H, F)$ の場合，H は F に対して右方にあり，かつ上方にあるので各項は正号の符号をもつ。

しかし $J(U, G)$ の場合，U は G に対し上方にあるが左方にあるので，P あるいは V の含まれている項は



J (P,U) = Tc + (−P) b = Tc − Pb　J (V,U) = Tn　J(T,U) = Tb + (−P)(−a) = Tb + Pa　J(S,U) = (−P)(−n) = Pn

Fig. 20　Author's Diagram–11

負号をつける必要がある。

あるいは定義式より導かれる次式より容易に判断できる。

$$H=F+TS+PV;\quad U=G+TS-PV$$

以上の公式より，二つの熱力学関数のJacobianは，一つの熱力学関数と一つの独立変数のJacobianに変えられることがわかる。さらに基準Jacobianに変えられることがわかる。

4-4. 規準Jacobianの表わす偏導関数

Jacobianの独立変数としてPとTを選んだとき，規準Jacobianが表わす偏導関数は次のようになる。

この関係はJacobianの性質から容易に求められるものである。

$$a=J\left(\frac{V,T}{P,T}\right)=\frac{J(V,T)}{J(P,T)}=\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T\quad(=-\kappa_T V)$$

$$b=J\left(\frac{P,V}{P,T}\right)=\frac{J(P,V)}{J(P,T)}=\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\quad((=\alpha V)$$

$$c=J\left(\frac{P,S}{P,T}\right)=\frac{J(P,S)}{J(P,T)}=\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P\quad\left(=\frac{C_P}{T}\right)$$

$$l=J\left(\frac{P,T}{P,T}\right)=\frac{J(P,T)}{J(P,T)}=1$$

$$n=J\left(\frac{V,S}{P,T}\right)=b^2+ac^*$$

(* 成書を参照されたい)

4-5. Jacobianによる方法を使っての重要な公式の求め方

記憶図をつかってJoule-Thomson係数βを$P\cdot V\cdot T$とC_Pで表わしてみよう。

$$\beta=\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H=\frac{J(T,H)}{J(P,H)}=\frac{Tb-Vl}{Tc}$$

$$=\frac{1}{c}\left(b-\frac{V}{T}l\right)$$

Jacobianの独立変数をPとTとすると(4-4)より規準Jacobianは次のようになる。

$$c=\frac{C_P}{T};b=\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P;l=1$$

故にこれらの値を代入すると次式が得られる。

$$\beta=\frac{1}{\frac{C_P}{T}}\left\{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P-\frac{V}{T}\right\}=\frac{1}{C_P}\left\{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P-V\right\}$$

従来Jacobianの公式の表を記憶することは，ほとんど絶望的なものであった。しかしこのように記憶図を使い，整理された公式群を使うと，熱力学の相当複雑な関係式も，表がなくても誘導できるわけである。

Jacobianによる方法が従前より親しみ易いものになり，また利用価値が増してくるのではないだろうか。

5. 結　び

化学熱力学が極めて抽象化された概念より構成された学問である限り，初学者は公理や熱力学関数の概念をいくら教授されても，化学熱力学の問題を果して解くことができるだろうか。

やはり公式の暗記と問題の演習の反覆により，漸次公理や熱力学関数の概念を摑んでゆくのではないだろうか。

学習の第一段階である公式群の暗記の困難さを認めて，すでに先人が考えた記憶図を使っての教育が，これまでの化学熱力学の教育にほとんど採り入れられていなったよう筆者にはおもえる。

このことは，これまで数多く刊行されている化学熱力学の成書の中，記憶図の載っているものは二三しかないことからも推察される。

羅列された公式群はなかなか暗記できるものではない。しかし記憶図によるとそれが極めて容易に，しかも正確になる。かつ公式の活用も容易になる。

記憶図は化学熱力学の「地図」であるというのは云いすぎだろうか。

この報告をまとめて気が付いたことは，これまでの記憶図が類似していることである。

「天が下新しきことなし」という諺があるそうだが，人間の考えつくことは大体同じであるという感をつよくした次第である。

6. ま　と　め

この報告では

(1)　C. C. Coffinの図，大学自然科学研究会の図，小島氏の図，M. BornおよびF. O. Koenigの図および筆者の図を紹介した。

(2)　筆者の記憶図について，その書き方，それを使っての公式群の求め方を詳しく説明した。

(3)　Jacobianによる熱力学偏導関数を求める方法に用いる筆者の記憶図の書き方，それを使ってこの公式群の求め方，偏導関数の求め方を説明した。

終りにのぞみ，M. BornおよびF. O. Koenigの記憶図がCallenの著書[3]にあることを教示し下さり，同書を快く貸与して下さった本学の小口幸成氏ならびに種々御助言をいただいた本学の井口昭洋氏に感謝する。

文　　献

1) 妹尾　学『熱力学』サイエンス社
2) 妹尾　学『化学熱力学 (I)』朝倉書店
3) H. B. Callen『Thermodynamics』
John Wiley & Sons, Inc (1965)
4) N. O. Smith『Chemical Thermodynamics』
Reinhold Pub. Corp. (1967)
大竹伝雄・寺西士一郎訳
『化学熱力学』東京化学同人
5) 大学自然科学教育研究会
『解説化学熱力学』東京教学社
6) 小島和夫『化学技術者のための熱力学』培風館
7) 小島和夫『エンジニアのための化学熱力学入門』
培風館
8) 永廻　登・伊香輪恒男『熱力学』丸善
9) 妹尾　学『化学熱力学 (II)』朝倉書店