(文理科大學化學科) (4284年7月20日受理)

I) 基礎的熱力學式의記憶法에關하여

金 舜 敬

I 緖 言

熱力學의基礎的關係式은 全微分式,偏微分等으로 表示되어있으며 그數도 많다. 또 取扱하는問題의 性質에 따라 適當한 獨立變數를定하고, 그에該當하는 基礎式을 使用하여야하며, 初等的이면서도 複雜한變數變換을 하여야한다. 그뿐만아니라 取扱하는 狀態量 및 式이 抽象的이고 特히 熱力學의 初學者들에게 多大한困難을 준다. 이困難을 除去하는 길은 各量 및 式에對한 깊은理解以外에는 別道理가 없으나, 그러나 그러한困難을 훨씬 減少시킬수있는方法은 基礎式을 全部記憶할수만있다면 이를 記憶하는 것이다. 그러면 問題取扱時에 能率的인것과 같은의 [illegible] [illegible] [illegible]할수가있고 熱力學의 理解를 도울수있을것으로 믿는다. 事實 筆者는 다음과같은記憶法을 考案하여 이것을 講義에 [illegible] [illegible]결과를 얻었다.

II 記 憶 法

爲先 基礎式을 쓰면*

特性變數	特性函數	基礎全微分式	基礎偏微分式	Maxwell 關係式	
				1	2
S V	E	$dE=TdS-PdV$	$\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V=T,\ \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S=-P$	$+\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S=-\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$	$+\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S=-\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V$
S P	$H=E+PV$	$dH=TdS+VdP$	$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P=T,\ \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S=+V$	$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S=\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$	$-\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S=-\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P$
T V	$F=E-TS$	$dF=-SdT-PdV$	$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V=-S,\ \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T=-P$	$-\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T=-\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$	$+\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T=\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V$
T P	$G=H+PV$	$dG=-SdT+VdP$	$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P=-S,\ \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T=V$	$-\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T=+\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$	$-\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_T=+\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P$
記憶符号	$T \rightleftarrows S$ $P \rightleftarrows V$ T,V 는 +			$\partial P\partial V=\partial T\partial S$	

基礎全微分式을 보면 E는 S,V를 獨立變數로 하였을때 그微分係數가 基礎的狀態量으로 되어있는故로, S,V를 獨立變數로하여 系의熱力學的性質을 論할때는 E로서 論議하는것이 便利하다. 이意味에서 E를 S,V의特性函數라고 부르고 거꾸로 S,V를 E의特性變數라고 부른다. 이意味에서 H는 S,P의, F는 T,V의 또G는 T,P의特性函數이다 우리는 E,F,G,H의 特性變數는 잘 記憶하고있다고하자.

i) 全微分式의記憶

爲先 符號를 度外視하고 全微分式을보면 dS의係數는 모다 T이고 dT의係數는 모다 S이다 또 dP의係數는 모다 V이고 dV의係數는 모다 P이다

一般的으로
$$\left.\begin{array}{l}\left(\begin{array}{l}dS\text{의 係數는}T\\ dT\text{의 係數는}S\end{array}\right)\\ \left(\begin{array}{l}dP\text{의 係數는}V\\ dV\text{의 係數는}P\end{array}\right)\end{array}\right\}\quad(\mathrm{I})$$

다음의 符號는

$$\left.\begin{pmatrix} T,V\text{의符号는}+ \\ S,P\text{의符号는}- \end{pmatrix}\right\} \quad (2)$$

(1)은 F,G,H의 定義式에서 T와S가 T,S로 P 와V가 P,V로 들어가있기때문에, 생기는것이다. 또 (2)는 單只 TV는 正이라고 記憶하고 나머지는 負라고 記憶하면 된다.

ii). 基礎偏微分式의記憶

이式의記憶은 (1)의意義와 完全히 같다. 卽 偏微分式을 보면 符号및 Suffix만除外하면, S로 微分한것은 모다 T이고 T로 微分한것은 모다 S이다. 또 P로微分한것은 모다 V이고 V로微分한것은 모다 P이다.

卽 標語的으로

$$\left.\begin{matrix} \begin{pmatrix} S\text{로微分하면}T \\ T\text{로微分하면}S \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} P\text{로微分하면}V \\ V\text{로微分하면}P \end{pmatrix} \end{matrix}\right\} \quad (1')$$

또 符号는 $\left.\begin{pmatrix} T,V\text{는}+ \\ S,P\text{는}- \end{pmatrix}\right\} \quad (2')$

但 여기서 注意할것은 上記한바는 偏微分係數 $\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z$ 에있어서 X가 Y,Z의 特性函數일때에만 成立한다. 卽 $\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V$는 T이지만 $\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_P$ 는 決코 T는 아니다. 이点을 注意하면 Suffix는 自然히 決定된다 이와같은關心은 勿論 (1),(2)의 意義에도해야한다 (1),(2)의意義를 合하여 記号的으로 要約하면

$$\begin{pmatrix} T \rightleftarrows S \\ P \rightleftarrows V \end{pmatrix}; \quad TV\text{는}+$$

iii). Maxwell 의 關係式의 記憶

表에서 (1)이 普通 Maxwell의 關係式이라고 불리우는것이고, (2)는 (1)의逆數로서 얻은關係이다. 우리는 (1),(2)를 合하여 記憶하자. 이式들은 變數變換의意義에 第一重要한式이고, 一見記憶하기 困難하게 보이지만, 잘보면 規則性이 있어 比較的簡單히 記憶된다. Suffix 와符号를 無視하면 Maxwell의關係式은 $\partial P \partial V = \partial T \partial S$의 除算으로얻어진다. 다음에 Suffix 와 分母에 오는 變數의 V積이 左辺右辺이 같거나 또는 一辺에 PV가 되면 他辺은 TS가된다 이것으로서Suffix는決定된다. 다음에 符号는 分子에만 關係하고 分子에 T或은V가 올때는 +, S,P가올때는 −를 導函數앞에 붙이면 된다.

그런데 $\partial P \partial V = \partial T \partial S$는 다음事實과 關聯시켜서 生覺하면 意味深長하다. 卽 簡單한 計算으로서 Maxwell's relation 으로부터

$$\frac{\partial(PV)}{\partial(TS)} = 1, \cdots\cdots\cdots (3)$$

따라서 $dPdV = dTdS, \cdots (4)$

$\partial P \partial V = \partial T \partial S$는 (4)와 類似한 關係式이다。한가지 附言하면 (3)에서 Maxwell의關係式을얻을수가 있고, 이關係는 偏導函數의 變數變換을 Jacobian 을 利用하여 할때에 重要한 關係式이다.

끝으로, 著者가 이記憶法을 考案한것은, 日本京都大學化学研究所 李泰圭研究室에서 李先生任의門美으로 初學者의便宜를 圖謀하기爲하여 한것이고, 李先生任의 많은檢討가 있었든것이다. 여기서 李先生任께 深甚한 謝意를 表明한다.