(文理科大學理學部化學科) (4284年8月1日受理)

2) 熱力學函數間의關係式의表示化

金 舜 敬

I. 緖 言

熱力學函數의 一次 二次偏導函數間의 모든關係式의 表示化에 關하여서는, 最初로 Bridgman[1]의 研究가 있다. 그러나 그가作成한 表는, 有用하기는하나, 表作成에 있어서 理論이 薄弱하며 따라서 이方法은 直觀的인 缺点이 있다.

그後 Shaw[2]가 偏導函數를 Jacobian으로 表示하고, Jacobian 의 性質을 徹底히 利用함으로서 表를 作成하였다. 그의 表는 Bridgman 의 表보다 一般的이지만, 使用法이 까다롭다。이로 因함인지, Shaw以後에 나온 文獻에서도 Briadgman 의表를 利用한것을 많이 볼수있다.

著者의 生覺으로서는 熱力學函數를 變形하는데 重要한것은, 그函數를 物理的으로 容易하고도 精密하게 測定할수있는 量으로 表示하는것일줄안다. Bridgman의 表는 이條件을 滿足하는故로, 變形하는 方法으로서는 Shaw 의方法이 使用되지만, 表에 依하여 結果를 얻고자할때에는 Bridgman 의 表가 많이 使用된다. 따라서 Bridgman 의 直觀的인 方法을 좀더 合理化할 必要性을 느낀다。同時에 그의 二次偏導函數에 關한表는 그의 理論이 薄弱한故로 지나치게 複雜하다.

著者는 이點도 是正하여 一次 二次導函數間의 關係를 統一된 理論下에 處理하여 表로 作成하려한다.

II. Bridgman 의方法의 合理化.

爲先 Bridgman 의 方法의 概略을 말하자. 一次偏導函數 $\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z$의 x, y, z에다가 熱力學的狀態量 E,F,G,H,P,V,T,S의 8量※을 代入시키는 方法은 $8\times7\times6=336$ 가지가 있다. 이中 任意의 4個의 偏導函數間에서 적어도 一式이 成立하니, 그式의 數는 ${}_{336}C_4 \fallingdotseq 10^9$ order가된다. 이것을 가령 全部 求하여 表로 만든다하면 그數는 莫大함으로 그表를 찾어보기도 困難할것이다.

그런데 至今 그中 特殊한 3量을 採하여, 이로서 他量을 表示하기로하면, 所需式의數는 336 가지가 될것이다

Bridgman 은 實驗的으로 容易하고도 精密하게 測定할수있는 量 $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$, $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ 그리고 定壓比熱C_p를 上記3量으로 選定하였다. 이렇게 表示를 할것같으면, 任意의 4量間의 關係를 求하는것은 上記3量의 消去의 問題로 歸着된다. 그런데 上記

※ Bridgman 은 이8量외에 $dW=PdV$ $dQ=TdS$'로서 定義되는 W, Q까지 合하여서 生覺하였으나 WQ는 狀態量은 아닌故로 著者는 이를省略하였다 Bridgman의 方法의 槪略을 記述함에 있어서 이것을 省略하였기때문에 式의 數字가 그의 論文에서와다르나 그것은 著者의 目的에는 何等支障이 없다

336個는 더욱 減少시킬수가있다

只今 $\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z$ 에서 z를 固定하여 生覺하면 式의 數는 $6\times 7=42$ 個가된다

여기서 補助變數 w 를 導入하면

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z=\left(\frac{\partial x}{\partial w}\right)_z \Big/ \left(\frac{\partial y}{\partial w}\right)_z$$

形式的으로

$$\left(\frac{\partial x}{\partial w}\right)_z=(\partial x)_z \quad \left(\frac{\partial y}{\partial w}\right)_z=(\partial y)_z$$

라고쓰면

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z=\frac{(\partial x)_z}{(\partial y)_z} \text{-------} (1)$$

과같이되여. 42個를 求하는것은 結局 $(\partial x)_z$ $(\partial y)_z$ ---- 의 7個의 量을 算出하는 問題가된다

이것을 求하는데 Bridgman 은 爲先 諸量의 $\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z$를 亨하여 直截的으로 分子 分母에分割하여 分子를 $(\partial x)_z$에 分母를 $(\partial y)_z$에 對應시키므로서 $(\partial x)_z$, $(\partial y)_z$ ---- 를 求하였다 이렇게하면 z를 變數시켜도 式의 總數는 56個가된다

그런데 그는

$$(\partial x)_y=(\partial y)_x \text{-----} (2)$$

가 成立하는 事實을 認識하고 式의 數를 折半 即 28個로 減少하여 이것을 表로만들었다 氏에 依하면 이들 式自体는 何等 意味가 없고 두개의 比이 $\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)$ 로되어 비로소 意味를 갖게된다 그러나 事實은 이들 式 自体가 意味를 갖게할수있을것이다 著者는 Show 의 方法 即 偏微分式을 gac-obiau 으로 表示하는 方法으로서 上記 Bridgman 의 直觀的方法을 合理化한다

只今 補助變數 u, v 를 導入하면

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z=\frac{\partial(x,z)}{\partial(u,v)} \Big/ \frac{\partial(y,z)}{\partial(u,v)} \ ;$$

여기서

$$\frac{\partial(x,z)}{\partial(u,v)}=J(x,z) \text{라 놓으면}$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z=\frac{J(x,z)}{J(y,z)} \text{----} (1)' \ ;$$

또 簡單히 證明할수있는 다음式이 成立한다

$$J(x,y)=J(y,z) \text{----} (2)'$$

(1)′(2)′式을 各々 (1),(2) 式과 比較하면 Bridgman 의 方法은 $(\partial x)_z$를 $J(x,z)$와 같다고봄으로서 合理化된다

따라서 $(\partial x)_z$를 求할때 Bridgman 의 直觀은 必要치않고 gacobian 의 計算으로서 問題는 簡單히 解決된다 Bridgman 이 만든表를 보면 그가얻은 結果는 u v 로서 P,T를 取한 境遇가 된다 以上을 要約하면 그의表는

$$(\partial x)_z=\frac{\partial(x,z)}{\partial(P,T)} \text{ 이다}$$

Show 는 u,v 로서 特定한것을 使用치않고 表를 作成하였다 이는 u,v 로서 任意의 것을 取할수있다는 長点은 있으나 그 表의 利用法이 若干 複雜하다는 短点이 있고 前言에서 이미 指摘한바와같이 實測이 容易한量으로 表示되어 있지않다는 短点이 있다

여기에 使用한 記号는 本報 page, Theorem on the differention undh total differential operator and it application에

使用한 記號에 準한다

III. 著者의 熱力學函數表에 關하여

著者는 上記 u,v로서 P.T를 取하고 特定한 3量으로는 $\kappa=\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$, $\varepsilon=\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$, $C=\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$ 를 取하여 表를 作成하였다. $C=\frac{C_P}{T}$ 인故로 C代身 $\frac{C_P}{T}$를 넣으면, 一次導函數間의 表는 *Bridgman* 의 그것과 같고, 二次導函數에 있어서는 *Bridgman* 의 그것은 理論이 不備한으로 結果가 不必要하게 複雜하다.

(著者의 그것과 比較할것)

따라서 다음에 二次偏導函數 $\left\{\frac{\partial}{\partial w}\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z\right\}_t$ 間의 關係式을 얻는 方法을 考察하자.

$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z$ 는 一次導函數間의 關係式으로 P, V, S, T 및 K, ε, C로서 表示되어있다. 또 $\left(\frac{\partial x}{\partial w}\right)_t$ 에 있어서 x로서 P.V.S.T를 取한 것은, 一次導函數에 關한 表에 나와있다. 따라서 x로서 K,ε,C를 取한 境遇만 生覺하면된다.

Bridgman 은 w,t에는 K,ε,C를 許容하지않았으나, 우리들은 더욱 一般化하여 이것을 許容하며 生覺하자.

一次導函數의 定義에 따라

$$\left(\frac{\partial x}{\partial w}\right)_t=\frac{\partial(x,t)}{\partial(u,v)}\Big/\frac{\partial(w,t)}{\partial(u,v)}$$

를 利用하여, u,v로서 P.T를 取하면, 結局 $\frac{\partial(x,y)}{\partial(P,T)}$ 에 있어서 x,y에 K,ε,C를 取한 境遇만 生覺하면된다.

一般的으로 二個의 獨立變數의 境遇에 二次偏導函數間에는 다음式이 成立한다;

$$\left\{\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)_u\right\}_q=\left\{\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial x}{\partial u}\right)_v\right\}_q\left(\frac{\partial u}{\partial t}\right)_p+$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial u}\right)_v\left\{\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial u}{\partial t}\right)_p\right\}_q+$$

$$\left\{\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial x}{\partial v}\right)_u\right\}_q\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p+$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial v}\right)_u\left\{\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial u}{\partial t}\right)_p\right\}_q.$$

따라서 五個의 二次偏導函數間에는, 적어도 한개의 關係式이 成立한다. 그러므로 1個의 偏導函數를 表示하는데는 많어도 4個의 二次偏導函數가 있으면된다. 따라서 $\frac{\partial(x,y)}{\partial(P,T)}$를 表示하는데도 4個있으면된다.

著者는 實驗이 容易한 $\left(\frac{\partial \kappa}{\partial P}\right)_T$, $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial P}\right)_T$, $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial P}\right)_P$, $\left(\frac{\partial C}{\partial T}\right)_P$를 上記 4量으로 選擇하였다. 이것으로 얻은 結果는 表I과같다. 即 表1은 $\frac{\partial(x,y)}{\partial(T,P)}$ 에 있어서 x,y 에 E, F,G,H,P,V,T,S,K,ε,C의 11量을 넣은것, 이것은 K,ε,C, $\left(\frac{\partial \kappa}{\partial P}\right)_T$, $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial P}\right)_T$, $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_P$, $\left(\frac{\partial C}{\partial T}\right)_P$ 로서 表示한 것이요, 式의 總數는 11×11=121個이다. 이中 x=y인 것은 0이고 또 $J(x,y)=-J(y,x)$ 인故로, 나머지 55個의 式만 求하면 一次二次導函數間의 모든 關係式을 얻게된다.

이表1의 使用法은

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z=\frac{\partial(x,z)}{\partial(T,P)}\Big/\frac{\partial(y,z)}{\partial(T,P)}$$ 만 알

면 더 說明도할 필요가 없을줄로안다.

또 一次導函數의 任意의 4量 二次導函數의 任意의 5量間의 關係는, 表에서 各量을 特定한 上記 7量및5量으로 表한後 이것을 消去하면된다.

또 本表 中에 揭載된 結論을 利用하면 *Partial Molal Quantities* 間의 關係式을 얻는데 이表를 利用할수있다. 即

이 表에있어서, E,F,G,H,T,P,V,S,各專, $\bar{E}_i$, $\bar{F}_i$, $\bar{G}_i$, $\bar{H}_i$, T, P, $\bar{V}_i$, $\bar{S}_i$, 를 代入함으로서 *Partial Molal Quantities*間의 關係式을 얻게된다. (後述)

IV 總　括

i) 熱力學關係式을 求하는 *Bridgman* 의 方法을 合理化하였다.

ii) 熱力學函數關係式을 얻는 表를 作成하였는데 一次偏導函數間의 關係는 *Bridgman* 과 같으나 二次偏導函數間의 關係式은 *Bridgman* 보다 簡略하며 또 이 表은 *Shaw* 의 表보다 使用法이 簡便하다

$$\frac{\partial(x,y)}{\partial(P,T)}$$

x \ y	P	V	T	S	E	H
P	0	ε	1	C	$Tc-P\varepsilon$	Tc
V	$-\varepsilon$	0	K	ε^2+KC	$T(\varepsilon^2+KC)$	$T(\varepsilon^2+KC)-V\varepsilon$
T	-1	$-K$	0	ε	$-(T\varepsilon+PK)$	$T\varepsilon-V$
S	$-C$	$-(\varepsilon^2+KC)$	$-\varepsilon$	0	$P(\varepsilon^2+KC)$	$-V\varepsilon$
E	$-Tc+P\varepsilon$	$-T(\varepsilon^2+KC)$	$T\varepsilon+PK$	$-P(\varepsilon^2+KC)$	0	$-TP(\varepsilon^2+KC)-V(Tc-P\varepsilon)$
H	$-Tc$	$-T(\varepsilon^2+KC)-V\varepsilon$	$-T\varepsilon+V$	Vc	$TP(\varepsilon^2+KC)+V(Tc-P\varepsilon)$	0
F	$S+P\varepsilon$	SK	$-PK$	$-P(\varepsilon^2+KC)-S\varepsilon$	$-TP(\varepsilon^2+KC)-S(T\varepsilon+PK)$	$(S+P\varepsilon)(V-T\varepsilon)+PK$
G	S	$SK+V\varepsilon$	V	$-S\varepsilon+Vc$	$-S(T\varepsilon+PK)+V(Tc-P\varepsilon)$	$S(V-T\varepsilon)+TVc$
K	$-\frac{\partial\varepsilon}{\partial P}$	$\varepsilon\frac{\partial K}{\partial P}-K\frac{\partial\varepsilon}{\partial P}$	$\frac{\partial K}{\partial P}$	$C\frac{\partial K}{\partial P}+\varepsilon\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}$	$\frac{\partial\varepsilon}{\partial P}(T\varepsilon+PK)+\frac{\partial K}{\partial P}(Tc-P\varepsilon)$	$\frac{\partial\varepsilon}{\partial P}(T\varepsilon-V)+\frac{\partial K}{\partial P}Tc$
ε	$-\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}$	$\varepsilon\frac{\partial\varepsilon}{\partial P}-K\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}$	$\frac{\partial\varepsilon}{\partial P}$	$C\frac{\partial\varepsilon}{\partial P}+\varepsilon\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}$	$\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}(T\varepsilon+PK)+\frac{\partial\varepsilon}{\partial P}(Tc-P\varepsilon)$	$\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}(T\varepsilon-V)-\frac{\partial\varepsilon}{\partial P}Tc$
C	$-\frac{\partial C}{\partial T}$	$-\varepsilon\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}-K\frac{\partial C}{\partial T}$	$\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}$	$-C\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}+\varepsilon\frac{\partial C}{\partial T}$	$\frac{\partial C}{\partial T}(T\varepsilon+PK)-\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}(Tc-P\varepsilon)$	$\frac{\partial C}{\partial T}(T\varepsilon-V)-\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}Tc$
	$K=\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T$	$\varepsilon=\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P=-\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$		$C=\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P=\frac{C_P}{T}$		$\frac{\partial K}{\partial P}$　$\frac{\partial\varepsilon}{\partial P}$,

F	G	K	ε	C
$-(S+P\varepsilon)$	$-S$	$\frac{\partial\varepsilon}{\partial P}$	$\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}$	$\frac{\partial C}{\partial T}$
$-SK$	$-(SK+V\varepsilon)$	$-\varepsilon\frac{\partial K}{\partial P}+K\frac{\partial\varepsilon}{\partial P}$	$-\varepsilon\frac{\partial\varepsilon}{\partial P}+K\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}$	$\varepsilon\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}+K\frac{\partial C}{\partial T}$
PK	$-V$	$-\frac{\partial K}{\partial P}$	$-\frac{\partial\varepsilon}{\partial P}$	$-\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}$
$P(\varepsilon^2+KC)+S\varepsilon$	$S\varepsilon-VC$	$-C\frac{\partial K}{\partial P}-\varepsilon\frac{\partial\varepsilon}{\partial P}$	$-C\frac{\partial\varepsilon}{\partial P}-\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}$	$C\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}-\varepsilon\frac{\partial C}{\partial T}$
$TP(\varepsilon^2+KC)+S(T\varepsilon+PK)$	$S(T\varepsilon+PK)-V(TC-P\varepsilon)$	$-\frac{\partial\varepsilon}{\partial P}[T\varepsilon+PK]-\frac{\partial K}{\partial P}[TC-P\varepsilon]$	$-\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}[T\varepsilon+PK]-\frac{\partial\varepsilon}{\partial P}[TC-P\varepsilon]$	$-\frac{\partial C}{\partial T}(T\varepsilon+PK)+\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}(TC-P\varepsilon)$
$-(S+P\varepsilon)(V-T\varepsilon)+PK$	$-S(V-T\varepsilon)-TVC$	$-\frac{\partial\varepsilon}{\partial P}(T\varepsilon-V)-\frac{\partial K}{\partial P}TC$	$-\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}(T\varepsilon-V)+\frac{\partial\varepsilon}{\partial P}TC$	$-\frac{\partial C}{\partial T}(T\varepsilon-V)+\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}TC$
0	$-V(S+P\varepsilon)-SPK$	$-\frac{\partial\varepsilon}{\partial P}PK+\frac{\partial K}{\partial P}(S+P\varepsilon)$	$-\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}PK+\frac{\partial\varepsilon}{\partial P}(S+P\varepsilon)$	$-\frac{\partial C}{\partial T}PK-\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}(S+P\varepsilon)$
$V(S+P\varepsilon)+SPK$	0	$\frac{\partial\varepsilon}{\partial P}V+\frac{\partial K}{\partial P}S$	$\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}V+\frac{\partial\varepsilon}{\partial P}S$	$\frac{\partial C}{\partial T}V-\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}S$
$\frac{\partial\varepsilon}{\partial P}PK-\frac{\partial K}{\partial P}(S+P\varepsilon)$	$-\frac{\partial\varepsilon}{\partial P}V-\frac{\partial K}{\partial P}S$	0	$-\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial P}\right)^2+\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}\right)\left(\frac{\partial K}{\partial P}\right)$	$\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}\frac{\partial\varepsilon}{\partial P}+\frac{\partial C}{\partial T}\frac{\partial K}{\partial P}$
$\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}PK-\frac{\partial\varepsilon}{\partial P}(S+P\varepsilon)$	$-\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}V-\frac{\partial\varepsilon}{\partial P}S$	$\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial P}\right)^2-\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}\right)\left(\frac{\partial K}{\partial P}\right)$	0	$-\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}\right)^2-\frac{\partial C}{\partial T}\frac{\partial\varepsilon}{\partial P}$
$\frac{\partial C}{\partial T}PK+\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}(S+P\varepsilon)$	$-\frac{\partial C}{\partial T}V+\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}S$	$-\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}\cdot\frac{\partial\varepsilon}{\partial P}-\frac{\partial C}{\partial T}\frac{\partial K}{\partial P}$	$\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}\right)^2+\frac{\partial C}{\partial T}\frac{\partial\varepsilon}{\partial P}$	0
$\frac{\partial K}{\partial T}$ $\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}=\frac{\partial C}{\partial P}$,	$\frac{\partial C}{\partial T}$			

引用文献

1) Bridgman, P. W.; "Condensed Collection of Thermodynamic Formlla" Harvard University Press, Cambridge, Mass, 1926.

2) Show, A. N.; Phil. Trans. Boy. Soc. (London) A234, 299-328, 1935

（文理科大學化學科）（4284年9月20日受理）

3 綠豆澱粉 Gel 에서의 Liesegang 現象

張世憲　　韓萬運

(序　　論)