2002年度 前期課程　　熱力学　数学的補足1　　5月9日

担当教官: 松井哲男　　クラス： 理I 01-03, 06, 12, 19, 26

---

1. （偏微分）

定義：2変数関数 $f(x,y)$ が与えられたとき、

$$\frac{\partial f}{\partial x} \equiv \lim_{\Delta x \to 0} \frac{f(x+\Delta x, y) - f(x,y)}{\Delta x}\ , \quad \frac{\partial f}{\partial y} \equiv \lim_{\Delta y \to 0} \frac{f(x, y+\Delta y) - f(x,y)}{\Delta y}$$

を、それぞれ、f の x についての（1階の）偏微分、y についての偏微分（partial differential, partial derivative) とよぶ。この定義より、例えば、実際に $\frac{\partial f}{\partial x}$ を計算するときは、y を定数とみなして $f(x,y)$ を x の1変数関数と考え、通常の x についての微分を実行すれば良い。

高階の偏微分：関数 $f(x,y)$ の偏微分、$\frac{\partial f}{\partial x}$、$\frac{\partial f}{\partial y}$ も、また、変数 (x,y) の関数であり、それを更に偏微分して $f(x,y)$ の高階の偏微分を定義することができる:

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \equiv \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)\ , \quad \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} \equiv \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)\ , \quad \text{etc.}$$

幾何学的意味：$z = f(x,y)$ とおくと、この関係式は3次元ユークリッド空間 (x,y,z) の上で曲面を描く。偏微分 $\frac{\partial f}{\partial x}$、$\frac{\partial f}{\partial y}$ は、それぞれこの曲面上の点 $(x,y,f(x,y))$ で曲面に接する平面（接平面）の x 方向、y 方向の傾きとなっている。

例題：

(a) 2変数関数 $f(x,y) = ax^3 + bx^2y + cy^2$ の偏微分、$\frac{\partial f}{\partial x}$、$\frac{\partial f}{\partial y}$、を計算しなさい。

(b) 上問の関数の高階の偏微分 $\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}$、$\frac{\partial^2 f}{\partial y^2}$、$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y}$、$\frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}$ を計算し、最後の2つが等しいことを示しなさい。

<u>熱力学への応用上の注意</u>：

熱力学で状態量の偏微分を表記する際は、何を独立変数 (x,y) ととっているかを明示するため、例えば、

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V ,$$

などと表す。この例では、内部エネルギー U を温度 T と体積 V の関数とみなし、V を一定にして T で（偏）微分することを意味する。一方、

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p$$

は、圧力 p を一定にして U を T で（偏）微分することを意味する。当然、両者は一般に等しくはならない。

2. （微分形式と完全微分）

定義：2変数関数 $f_1(x,y)$、$f_2(x,y)$ が与えられた時、

$$f_1(x,y)dx + f_2(x,y)dy$$

は、Pfaffの1次微分形式（differential form of the first order) と呼ばれる。ここで、$f_1(x,y)$、$f_2(x,y)$ が

$$\frac{\partial f_1}{\partial y} = \frac{\partial f_2}{\partial x} \tag{1}$$

の関係をみたす時、ある2変数関数 $f(x,y)$ が存在し、

$$f_1(x,y) = \frac{\partial f}{\partial x}\ , \quad f_2(x,y) = \frac{\partial f}{\partial y} \tag{2}$$

となることが示される。この時、

$$f_1(x,y)dx + f_2(x,y)dy = \frac{\partial f}{\partial x}dx + \frac{\partial f}{\partial y}dy \equiv df$$

とかけ、この場合の微分形式を完全微分（exact differential)、または全微分（total differential）と呼ぶ。この式は、変数 x と y の微小変化 dx、dy が与えられた時の関数 $f(x,y)$ の微小変化 df を与える。$\frac{\partial f}{\partial x}$、$\frac{\partial f}{\partial y}$ は、それぞれ関数 $f(x,y)$ の x 方向と y 方向の変化率を与えている。f は df の積分と呼ばれ、逆に、df は f の外微分 (exterior differential) と呼ばれる。

例題：

(a) 微分形式 $2x^2dx + ydy$ は完全微分か？もしそうであればその積分を求めなさい。

(b) $2x^2dx + xydy$ はどうか？

補足：(1) がみたされない場合も、もう一つの 2 変数関数 $g(x,y)$ を使って、(2) の代わりに、

$$f_1(x,y) = g(x,y)\frac{\partial f}{\partial x}\ , \quad f_2(x,y) = g(x,y)\frac{\partial f}{\partial y}$$

とすることができ、

$$f_1(x,y)dx + f_2(x,y)dy = g(x,y)df$$

と書ける。上の例題 (b) の例を使ってこれが実際成り立つことを示しなさい。関数 $g(x,y)$ は、上の式の左辺を $g(x,y)$ で割ったものが全微分となりその積分が存在することから、積分分母（integrating denominator）と呼ばれる。

熱力学への応用上の注意：

熱力学の第一法則は微分形式を用いると

$$d'Q = dU - d'W = dU + pdV$$

と表すことができる。ここで、dU は系の内部エネルギーの微小変化、$d'Q$ はこの系に加えられた熱量、$d'W$ はそのとき系が外界にした仕事 を表す。熱量と仕事は、状態量でないのでその微小変化は全微分で表すことはできないため、$d'Q$、$d'W$ と書いたが、これを微分形式の表記法に習い、q、w と書く本もある。仕事の微小変化 $d'W$ から圧力 p を積分分母として全微分を作ることができる。それが体積の微分 dV であり、$d'W = -pdV$ となる。後に、第 2 法則のところで同じように $d'Q$ をある状態量（エントロピー）の全微分で表すことができることを習う。

注意：ここでいう「微小変化」とは、状態空間で異なる平衡状態への僅かな変化をさす。つまり物理的には準静的過程（可逆過程）で辿る系の変化の微小部分を考えている。従って、不可逆過程（例えば、Joule-Thomson 過程）にはこの微分形式の表現は直接には使えない。不可逆過程における状態量の変化を記述する際は、始状態と終状態が同じになるような準静的過程（平衡状態を辿る経路）を考え、その過程を辿る際に微分形式の表現を用いることができる。