

15. 熱力学と微分・積分



熱力学の分野では、気体の状態がいろいろと変わるため、**厳密にそれらの変化を数式で理解しようとするのなら、どうしても数学の微分・積分が必要**となる。ここまで、なんとか、微分・積分を用いずに熱力学を語ってきたのだが、この 15 章以降は、今まで積み重ねてきたものを、微分・積分を用いて再構成していくことにする。とはいっても、**用いる微分・積分の知識としては、高校 3 年生程度**でよく、不足分についてはその都度簡単に説明を加えていくので、気楽な感じで読み進めていけるのではないかと思う。さらに、該当する章をそれぞれ明記しているので、数式ばかりで現象がわからなくなってしまうたら、以前の章を読み返してほしい。

偏微分（準備その 1）

まずは、高校の微分・積分では登場しないが、熱力学を語る上ではどうしても必要となる**偏微分**（partial derivative）という微分について簡単に紹介しておくことにしよう。

その前に、**微分**（differential）の復習から。変数 x によって決まる、関数 $y = f(x)$ の微分とは、

$$\frac{dy}{dx} = \frac{d}{dx} f(x) = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x + \Delta x) - f(x)}{\Delta x} \quad \dots\dots ①$$

で定義される。①式の意味するものは、図 15-1 のように、**関数 $y = f(x)$ のグラフ**

における点 $P(a, f(a))$ の接線の傾きを示している。この傾きを一般的に示す①式の関数を導関数 (derivative) といい、具体的に変数 x に値 (図 15-1 では $x=a$) を入れた場合の①式の値を微分係数 (differential coefficient) という。

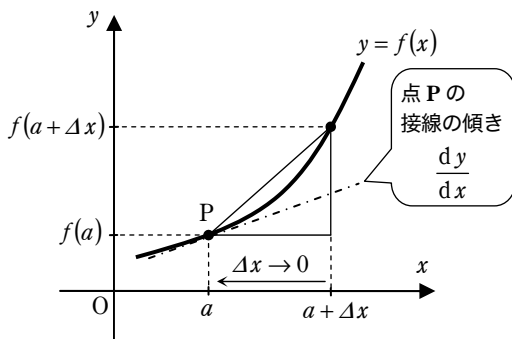


図 15-1

ちなみに、 $\frac{dy}{dx}$ は、上から“ディーワイ、ディーエックス”と読むのが一般的である。分数ではないので、“ディーエックス、ブノ、ディーワイ”と読むではない。

さて、偏微分の紹介へと入ろう。偏微分をおこなうのは、2 つ以上の独立変数が含まれている関数を扱う場合だ。まずは、2 変数関数の場合で説明しよう。いま、独立変数 x と y の 2 つによって決まる関数 $z = f(x, y)$ を考える。

“関数 $z = f(x, y)$ を微分せよ”といわれたらどうすればよいか？ 先に復習した微分のように変数が 1 つならよかったのだが、2 つもあるので困ってしまうだろう。そこで、次のようにする。“2 つの変数のうちの片方を定数と考えて、残ったほうの変数のみを 1 つの変数として微分する”のだ。これが、偏微分の方である。

つまり、関数 $z = f(x, y)$ の偏微分には、 x を変数にして y を定数とした場合、そして、 x を定数として y を変数とした場合の 2 つを考える必要があるわけだ。それぞれ、

x を変数にして y を定数とした場合

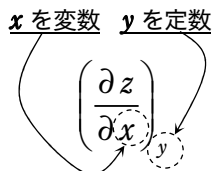
$$\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = \frac{\partial}{\partial x} f(x, y) = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x + \Delta x, y) - f(x, y)}{\Delta x} \quad \dots\dots ②$$

x を定数として y を変数とした場合

$$\left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x = \frac{\partial}{\partial y} f(x, y) = \lim_{\Delta y \rightarrow 0} \frac{f(x, y + \Delta y) - f(x, y)}{\Delta y} \quad \dots\dots ③$$

となる。微分のときの記号“d”の代わりに用いられている“ ∂ ”が、偏微分を示す記号で、“ラウンド”とか“ラウンドディー”と読むのが一般的だ。また、どの変数を定数にしたのかわかるように、たとえば“ x を変数にして y を定数とした場合”ならば、定数とした y を括弧の右下に書いておくのが一般的だ(図15-2参照)。

また、 $\frac{\partial z}{\partial x}$ の読み方であるが、やはり上から“ラウンドゼット、ラウンドエックス”と読むのが一般的である。



偏微分の記号の意味

図15-2

②式が意味するのは、図15-3のように、 x - y - z 空間にえがかれる $z=f(x, y)$ 曲面上の、点 $P(a, b, f(a, b))$ における曲面 z の x 軸方向の傾きをあらわしている。もう少し詳しく説明すると、図にあるように、曲面 z を、平面 $y=b$ で切ったときの断面にあらわれる曲線 l_y を考え、その曲線 l_y の $x=a$ における接線の傾きが、点 P における曲面 z の x 軸方向の傾きとなる。

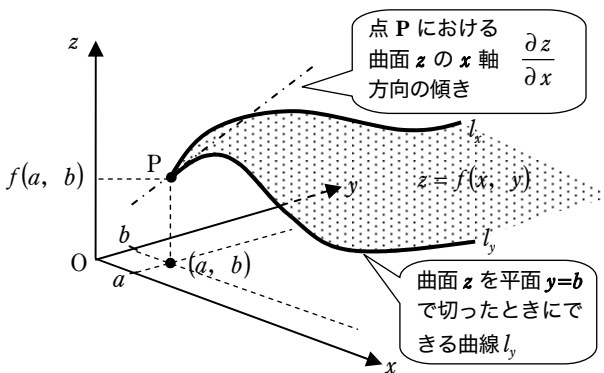


図15-3

同様に、③式が意味するのは、 x - y - z

空間にえがかれる $z=f(x, y)$ 曲面上の、点 $P(a, b, f(a, b))$ における曲面 z の y 軸方向の傾きをあらわしている。こちらは、曲面 z を、平面 $x=a$ で切ったときの断面にあらわれる曲線 l_x を考え、その曲線 l_x の $y=b$ における接線の傾きが、点 P における曲面 z の y 軸方向の傾きとなる。

このように、偏微分というのは、2つ以上の独立変数によって決まる関数を微分する場合に、1つだけを変数と考え、残りはすべて定数とみなした微分のこと

である。では、理解を深めるために次の問題に挑戦してほしい。

問題

$f(x, y) = 3x^2 - 2xy + 5y^4$ について、 $\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y$ および $\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x$ を求めよ。

$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y$ を求めるためには、 y を定数と考えて、 x だけが変数として微分する。つ

まり、 $f(x, y)$ を、 y を定数とした x のみの関数 $f(x)$ とみなすということだ。

$$f(x) = 3x^2 - \underbrace{2y}_{\text{定数}} \cdot \underbrace{x}_{\text{定数}} + 5y^4 \quad \cdots \cdots \textcircled{4}$$

関数 f が、④式のようなと考えれば、それを x で微分すればよいから、

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y = 3 \cdot 2x^1 - 2y \cdot 1x^0 = \underline{6x - 2y}$$

と求めることができよう。

次の、 $\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x$ を求めるためには、 x を定数と考えて、 y だけが変数として微分す

る。つまり、 $f(x, y)$ を、 x を定数とした y のみの関数 $f(y)$ とみなすということだ。

$$f(y) = 5y^4 - \underbrace{2x}_{\text{定数}} \cdot \underbrace{y}_{\text{定数}} + 3x^2 \quad \cdots \cdots \textcircled{5}$$

関数 f が、⑤式のようなと考えれば、それを y で微分すればよいから、

$$\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x = 5 \cdot 4y^3 - 2x \cdot 1y^0 = \underline{20y^3 - 2x}$$

と求めることができよう。

このような偏微分と呼ばれる、2 つ以上の独立変数からなる関数に対する微分法は、多くの変数（物理量）からなる物質の状態を扱う、熱力学においては大変役に立つ数学的な手法である。実際の熱力学では、どのように偏微分が活躍するのかを、ファン・デル・ワールスの状態方程式についての考察でみてみよう。

ファン・デル・ワールスの状態方程式と実験値 (5章参照)

1873年にファン・デル・ワールス (van der Waals) が³⁾、なかば経験的に導き出した、1 [mol] の実在気体の圧力 p と体積 V と絶対温度 T の関係を表す状態方程式 (ファン・デル・ワールスの状態方程式: van der Waals' equation of state),

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V-b) = RT \quad \cdots \cdots \textcircled{6} \quad (5\text{章}\textcircled{13}\text{式再掲})$$

が、実験値とよくあっているというのを、もう少し数学的に考察してみよう。

すでに5章で p - V 図にするとときに変形しており、 $\textcircled{6}$ 式が V に対して3次式になっていることはわかっているの、ここでは $\textcircled{6}$ 式を、

$$p = -\frac{a}{V^2} + \frac{RT}{V-b} \quad \cdots \cdots \textcircled{7}$$

と変形して以下話を進めよう。 $\textcircled{7}$ 式より、 p は V と T の関数 $p(V, T)$ とわかる。

さて、図15-4 (図5-12の再掲) の臨界温度 T_c のときの太線のグラフに着目して、そのグラフの変曲点 (point of inflection) である臨界点 K に着目しよう。

点 K は変曲点であるから、 $\textcircled{7}$ 式のグラフにおいて ($T=T_c$ のグラフで)、

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0 \quad \text{かつ} \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = 0$$

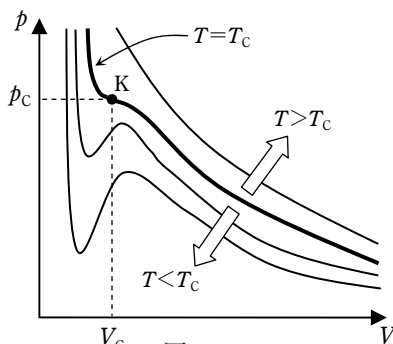


図15-4

をみたます圧力および体積がそれぞれ、臨界圧力 p_c 、臨界体積 V_c となるわけだ。

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T &= -a \frac{d}{dV} \left(\frac{1}{V^2}\right) + RT \frac{d}{dV} \left(\frac{1}{V-b}\right) \\ &= -a \times (-2) \times \left(\frac{1}{V^3}\right) + RT \times (-1) \times \left(\frac{1}{V-b}\right)^2 \\ &= \frac{2a}{V^3} - \frac{RT}{(V-b)^2} = 0 \quad \cdots \cdots \textcircled{8} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T &= \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \\
&= 2a \frac{d}{dV} \left(\frac{1}{V^3}\right) - RT \frac{d}{dV} \left[\frac{1}{(V-b)^2}\right] \\
&= 2a \times (-3) \times \left(\frac{1}{V^4}\right) - RT \times (-2) \times \left(\frac{1}{V-b}\right)^3 \\
&= -\frac{6a}{V^4} + \frac{2RT}{(V-b)^3} = 0 \quad \dots\dots\dots \textcircled{9}
\end{aligned}$$

これらの⑦式，⑧式，⑨式を連立して， p ， V ， T を求めればよい。

⑧式より，

$$\frac{2a}{V^3} = \frac{RT}{(V-b)^2} \quad \dots\dots\dots \textcircled{10}$$

これを⑨式に代入すると，

$$\begin{aligned}
\frac{6a}{V^4} &= \frac{2RT}{(V-b)^3} \\
&= \frac{2}{(V-b)} \left[\frac{RT}{(V-b)^2} \right] = \frac{2}{(V-b)} \left(\frac{2a}{V^3} \right) \\
\frac{6}{V} &= \frac{4}{V-b} \\
6(V-b) &= 4V \quad \therefore V = \underline{3b = V_C}
\end{aligned}$$

となる。この結果を⑩式に代入して，

$$\begin{aligned}
\frac{2a}{(3b)^3} &= \frac{RT}{(3b-b)^2} \\
\therefore RT &= \frac{2^3 ab^2}{3^3 b^3} = \underline{\underline{\frac{8}{27} \frac{a}{b} = RT_C}}
\end{aligned}$$

最後に， V および， RT を⑦式に代入すれば，

$$p = -\frac{a}{(3b)^2} + \frac{\left(\frac{8}{27} \frac{T}{b}\right)}{(3b)-b} = -\frac{a}{9b^2} + \frac{8a}{27 \times 2b^2} = \left(-\frac{1}{9} + \frac{4}{27}\right) \frac{a}{b^2} = \underline{\underline{\frac{1}{27} \frac{a}{b^2} = p_C}}$$

となる。

まとめると，ファン・デル・ワールスの状態方程式によって導かれる臨界値は，

$$\left\{ \begin{array}{l} p_c = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2} \\ V_c = 3b \\ RT_c = \frac{8}{27} \frac{a}{b} \end{array} \right. \dots\dots\textcircled{11}$$

である。この⑪式に、臨界点での実験値 p_c , V_c , T_c をそれぞれ代入することで、 a および b が求まり、臨界点付近のファン・デル・ワールスの状態方程式をつくることもできる。

このように、偏微分を用いると、数学的な扱いが可能となる場合が、熱力学には非常に多い。

ところで、⑪式から、

$$\frac{p_c V_c}{RT_c} = \frac{\left(\frac{1}{27} \frac{a}{b^2} \right) (3b)}{\left(\frac{8}{27} \frac{a}{b} \right)} = \frac{3}{8} = 0.375$$

という比を考えると、定数 a , b によらず一定の値になる、つまり、**気体の種類によらず一定の値になる**ことがわかる。実際の臨界点での実験値から求めたこの比

は、表 15-1 にある（都筑卓司「なつとくする熱力学」講談社による）が、経験的に導かれたファン・デル・ワールスの状態方程式から導かれた値と比較すると、理論値のほうが実験値より若干大きい、ほとんど同じになることがわかるだろう。つまり、**ファン・デル・ワールスの状態方程式がとてもよく実在気体の状態を示していることを示している**わけだ。

また、この比の逆数である $\frac{RT_c}{p_c V_c}$ を、“カメルリング・オネス定数”と呼ぶことがあるらしい。ちなみに、カメルリング・オネ

物質名	$\frac{RT_c}{p_c V_c}$
ヘリウム	0.30
水素	0.304
窒素	0.291
二酸化炭素	0.275
アンモニア	0.242
メタン	0.289
エタン	0.285
プロパン	0.277
水（水蒸気）	0.230

さまざまな気体の $\frac{RT_c}{p_c V_c}$ の実験値

表 15-1

ス (Heike Kamerlingh Onnes) はオランダの物理学者で、1913年に低温超伝導現象の発見の功績でノーベル物理学賞を受賞している。

さて、ファン・デル・ワールスの状態方程式の具体例からもわかるように、偏微分の熱力学での活躍は、十分予想できると思う。次章からは、偏微分を用いて、実際に熱力学を扱っていこう。

そのまえに、準備として、もう少しだけお付き合い願いたい。

全微分 (準備その2)

今、独立な2変数 x と y で決まる関数 $z = f(x, y)$ が、 x と y の変数に関していづれとも偏微分可能であるとき、各軸方向への無限小増加分 (←ほんのちょこっとだけ増加させた場合を考えるというような意味) は、その偏微分で導かれた微分係数を傾きとして表されるので、関数 z の無限小増加分 dz は、

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy \quad \cdots \cdots \textcircled{12}$$

と表すことができる。このように、一般的に、各変数方向への偏微分係数とその変数の無限小増加分の積を、すべての独立変数について加えたものを、 z の全微分 (total derivative) という。

⑫式が意味するのは、関数 $z = f(x, y)$ 上の点 $P(a, b)$ から、 x 軸方向へ Δx だけ、 y 軸方向へ Δy だけ進んだときの関数 z の増加分 $\Delta z = f(a + \Delta x, b + \Delta y) - f(a, b)$ の極限値が、全微分 (無限小増加分) dz であるということだ。

$$dz = \lim(\Delta z) = \lim_{\substack{\Delta x \rightarrow 0 \\ \Delta y \rightarrow 0}} [f(a + \Delta x, b + \Delta y) - f(a, b)]$$

全微分 (total derivative)

The diagram shows the equation $dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy$. On the left, the text "関数 $z = f(x, y)$ の全微分" (Total derivative of the function $z = f(x, y)$) has an arrow pointing to the dz term. The first term, $\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx$, is enclosed in a dashed box. An arrow points from the partial derivative part to the text "x 軸方向への傾き" (Slope in the x-direction), and another arrow points from the dx part to the text "x 軸方向への無限小増加分" (Infinitesimal increment in the x-direction). Similarly, the second term, $\left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy$, is enclosed in a dashed box. An arrow points from the partial derivative part to the text "y 軸方向への傾き" (Slope in the y-direction), and another arrow points from the dy part to the text "y 軸方向への無限小増加分" (Infinitesimal increment in the y-direction).