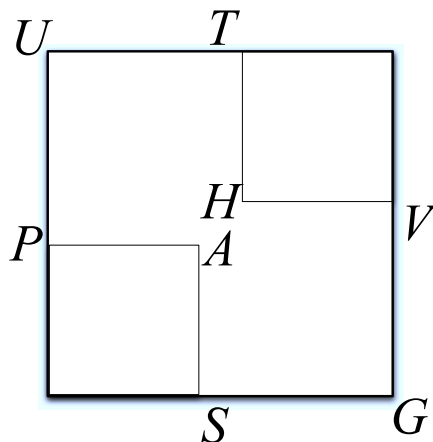


# 熱力学関数の全微分式の覚え方：UP-THAS-VeryGood(VG)法

どなたに教わったのか? 出典はどこなのか? 記憶にないのですが (どこかで見つけたら教えてください), おそらく大学の授業で教わったと思われる (笑) 熱力学関数の全微分式 (自然な変数 natural variables の関数として) を以下の方法で覚えることを強くお勧めします。というのは, 著者の一人が院試の勉強でん? 十年以上前に覚えたものが, 今でもごく自然に・すばやく・符号も含めて完璧な形で思い出すことができるからです。背水の陣 (定期試験, 大学院試験, 就職試験) で, 大変役にたったと学生さんから聞いております。以下に手順を述べます。



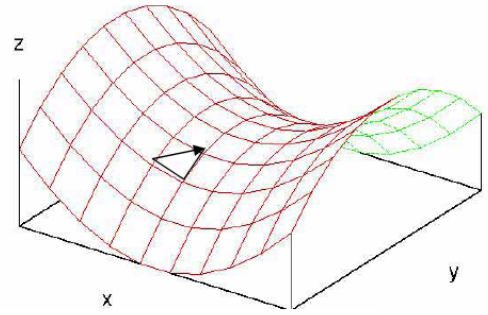
1. まず大きな正方形を書きます (太線)。
2. 正方形内の左下と右上に (つまり右上り斜め 45 度 ( $y = x$ ) 方向に) 小さめの正方形 (細線) を 2 つ書きます。
3. 次に, 左から順に右に向かってそれぞれの正方形の角にそれぞれ [UP][THAS][VG] と書く。アップ・ザス・ブイジー, 又は **UP THAS Very Good!!** と覚える。左下 (原点 ( $y = x = 0$ )) と右上の角 ( $y = x = 1$ ) には, 記号はないことが大事です! ( $U$  は Uppermost level に  $G$  は Ground level にあると覚えましょう。) この図が書ければ, ほぼ完成です。
4. ここで,  $U, P, T, H, A, S, V, G$  はそれぞれ, 内部エネルギー  $U$ , 圧力  $P$ , 温度  $T$ , エンタルピー  $H$ , ヘルムホルツエネルギー  $A$  ( $F$  も時々使う), エントロピー  $S$ , 体積  $V$ , ギブズエネルギー  $G$  です。
5. 示量変数である  $V$  は示強変数である  $P$  とペア ( $V \Leftrightarrow P$ ) をつくり, 示量変数である  $S$  は示強変数である  $T$  とペア ( $S \Leftrightarrow T$ ) をつくることを **覚えておきましょう**。ちなみに, 系の大きさを 2 倍にしたときにその量が 2 倍になるものが示量変数 (ここでは,  $V, S$ ) で, 変わらないものが示強変数 (ここでは,  $P, T$ ) です。
6. 求めたい熱力学関数をピックアップします。例えば,  $U$  を考えましょう。
7.  $U$  からみて, 右側に  $T$  があり, 下側に  $P$  があります。これらは, 全微分の偏微係数 [変数  $d(*)$  ではない方!] になります (下記参照)。
8. 熱力学関数の右側・上側にあるものには符号を  $+$  に, 左側・下側にあるものには  $-$  符号をつけます。グラフで使う符号と同じですね。従って,  $dU = +Td(*) - Pd(**)$  となりますね。
9. ルール 5 により, 変数である  $d(*), d(**)$  は, ( $T \Leftrightarrow dS, P \Leftrightarrow dV$ ) となり,  $dU = TdS - PdV$  が得られます。
10. 同様に,  $dH = TdS + VdP, dA = -SdT - PdV, dG = -SdT + VdP$  となります。
11. 以上より, 状態関数の変数として  $U(S, V), H(S, P), A(T, V), G(T, P)$  となりますが, これらを「第一法則や状態関数の定義から自然に導かれる」という意味でそれぞれの状態関数の「自然な変数」 natural variables といいます。

内部エネルギー  $U$  と  $H = U + PV, A = U - TS, G = A + PV = H - TS$  の定義からルジャンドル変換で全微分式を求めるのが通常の方法ですが, 上述の方法だとよりすばやく正確に式を再現できます。また,  $U, H, A, G$  の偏微係数の意味やマックスウェルの関係式も全微分式より自然に導かれます。すなわち,  $df = f_x dx + f_y dy, f_x = (\partial f / \partial x)_y, f_y = (\partial f / \partial y)_x$  より,  $dU$  の場合  $T = (\partial U / \partial S)_V, -P = (\partial U / \partial V)_S$  となります。  $f_{xy} = f_{yx}, (\partial f_x / \partial y)_x = (\partial f_y / \partial x)_y$  より,  $dU$  の場合  $(\partial T / \partial V)_S = -(\partial P / \partial S)_V$  となります。  $dH, dA, dG$  の場合も同様に他の 3 つのマックスウェルの関係式  $(\partial T / \partial P)_S = (\partial V / \partial S)_P, (\partial P / \partial T)_V = (\partial S / \partial V)_T, (\partial V / \partial T)_P = -(\partial S / \partial P)_T$  が得られます。

さらには, 「内部圧が理想気体ではゼロになる」のを証明する際にも, この「UP-THAS-VeryGood」法を使えば, 簡単に導出できます。



# Total 全微分 and Partial Differentials 偏微分



$$\begin{aligned} \Delta f &= f(x + \Delta x, y + \Delta y) - f(x, y) \\ &= [f(x + \Delta x, y + \Delta y) - f(x, y + \Delta y)] + [f(x, y + \Delta y) - f(x, y)] \\ &= f_x(x + \theta_1 \Delta x, y + \Delta y) \Delta x + f_y(x, y + \theta_2 \Delta y) \Delta y, \quad (0 < \theta_1, \theta_2 < 1) \\ &= f_x(x, y) \Delta x + f_y(x, y) \Delta y + \epsilon_1 \Delta x + \epsilon_2 \Delta y \end{aligned}$$

$$f_x = \frac{\partial f}{\partial x} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x + \Delta x, y) - f(x, y)}{\Delta x}$$

$$f_y = \frac{\partial f}{\partial y} = \lim_{\Delta y \rightarrow 0} \frac{f(x, y + \Delta y) - f(x, y)}{\Delta y}$$

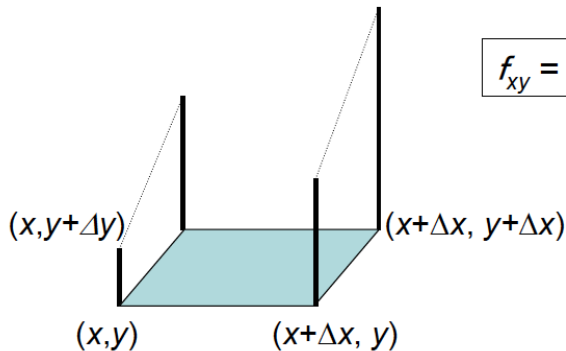
$$\epsilon_1 \equiv f_x(x + \theta_1 \Delta x, y + \Delta y) - f_x(x, y)$$

$$\epsilon_2 \equiv f_y(x, y + \theta_2 \Delta y) - f_y(x, y)$$

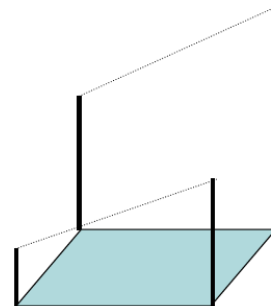
$$df = f_x(x, y) dx + f_y(x, y) dy = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy \quad \text{全微分 (第一階全微分)}$$

$$F = f(x + \Delta x, y + \Delta y) - f(x + \Delta x, y) - [f(x, y + \Delta y) - f(x, y)]$$

$$F = f(x + \Delta x, y + \Delta y) - f(x, y + \Delta y) - [f(x + \Delta x, y) - f(x, y)]$$



$f_{xy} = f_{yx}$  の証明



$$\varphi(x) = f(x, y + \Delta y) - f(x, y)$$

$$\varphi'(x) = f_x(x, y + \Delta y) - f_x(x, y)$$

$$\phi(y) = f(x + \Delta x, y) - f(x, y)$$

$$\phi'(y) = f_y(x + \Delta x, y) - f_y(x, y)$$

$$\begin{aligned} F &= \varphi(x + \Delta x) - \varphi(x) \\ &= \Delta x \varphi'(x + \theta \Delta x) \\ &= \Delta x \{f_x(x + \theta \Delta x, y + \Delta y) - f_x(x + \theta \Delta x, y)\} \\ &= \Delta x \Delta y f_{xy}(x + \theta \Delta x, y + \theta' \Delta y) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} F &= \phi(y + \Delta y) - \phi(y) \\ &= \Delta y \phi'(y + \theta_1 \Delta y) \\ &= \Delta y \{f_y(x + \Delta x, y + \theta_1 \Delta y) - f_y(x, y + \theta_1 \Delta y)\} \\ &= \Delta x \Delta y f_{yx}(x + \theta'_1 \Delta x, y + \theta_1 \Delta y) \end{aligned}$$

$$\Delta x, \Delta y \rightarrow 0, \quad f_{xy} = f_{yx}$$

さらに高次の項を考えると(熱力学ではあまり登場しないが)

$$\begin{aligned}
 \Delta f &= f(x + \Delta x, y + \Delta y) - f(x, y) \\
 &= [f(x + \Delta x, y + \Delta y) - f(x, y + \Delta y)] \\
 &\quad + [f(x, y + \Delta y) - f(x, y)] \\
 f(x + \Delta x, y + \Delta y) - f(x, y + \Delta y) &= \Delta x f_x(x, y + \Delta y) + \frac{(\Delta x)^2}{2} f_{xx}(x + \theta_1 \Delta x, y + \Delta y) \\
 &= \Delta x \{f_x(x, y) + \Delta y f_{xy}(x, y + \theta_2 \Delta y)\} \\
 &\quad + \frac{(\Delta x)^2}{2} f_{xx}(x + \theta_1 \Delta x, y + \Delta y) \\
 f(x, y + \Delta y) - f(x, y) &= \Delta y f_y(x, y) + \frac{(\Delta y)^2}{2} f_{yy}(x, y + \theta_3 \Delta y)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta f &= \{\Delta x f_x(x, y) + \Delta y f_y(x, y)\} \\
 &\quad + \frac{1}{2} \left\{ (\Delta x)^2 f_{xx}(x + \theta_1 \Delta x, y + \Delta y) + 2\Delta x \Delta y f_{xy}(x, y + \theta_2 \Delta y) \right. \\
 &\quad \left. + (\Delta y)^2 f_{yy}(x, y + \theta_3 \Delta y) \right\}
 \end{aligned}$$

$$\Delta f = df + \frac{1}{2} d^2 f$$

$$df = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy$$

$$d^2 f = \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} dx^2 + 2 \frac{\partial^2 f}{\partial xy} dx dy + \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} dy^2$$

→ 第二階全微分