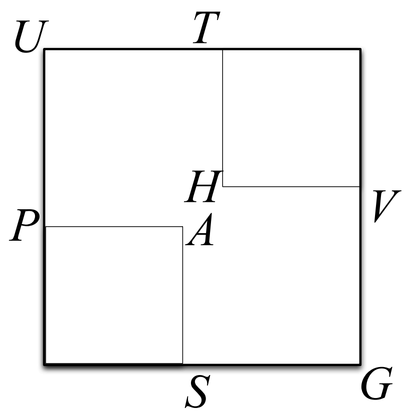
おえかきうた UP-THAS-V̲eryG̲ood(VG) ：熱力学関数の全微分式の覚え方

Masahiro Yamamoto

December 14, 2023

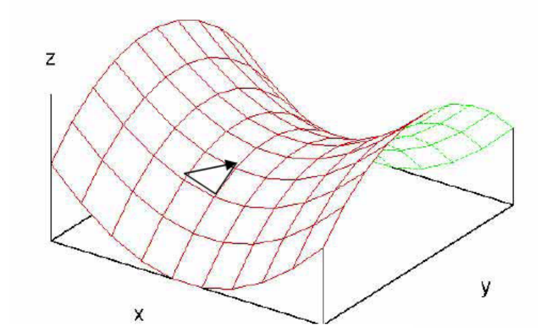
どなたに教わったのか?出典はどこなのか?記憶にないのですが（どこかで見つけたらお教えください），おそらく大学の授業で教わったと思われる熱力学関数の全微分式（自然な変数 natural variables の関数として）を以下の方法で覚えることを強くお薦めします。というのは，MY が院試の勉強で, ん十年以上前に覚えたものが, 今でもごく自然に・すばやく・符号も含めて完璧な形で思い出すことができるからです。背水の陣（定期試験，大学院試験，就職試験）で，大変役にたったと甲南の学生・院生さんからも聞いております。以下に手順を述べます。



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，左から順にそれぞれの正方形の角にそれぞれ [**UP**][**THAS**][**VG**] と縦書きします。**アップ・ザス・ブイジー，又は UP THAS Very Good!!** と覚える。左下（原点 $(x = y = 0)$）と右上の角 $(x = y = 1)$ には，記号が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(本によっては F も使います)，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 とペアー $(\underline{V \Leftrightarrow P})$ をつくり，示量変数である S は示強変数である T とペアー $(\underline{S \Leftrightarrow T})$ 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(∗)<u>ではない方</u>!] になります。
8. 熱力学関数の右側（→）・上側（↑）にあるものには+(プラス) 符号をに，左側（←）・下側（↓）にあるものには-（マイナス） 符号をつけます。グラフと同じですね。従って，$dU = +T\mathrm{d}(*) - P\mathrm{d}(**)$ となりますね。*と**は以下で決めます。
9. ルール 5 により，変数である $\mathrm{d}(*), \mathrm{d}(**)$ は，$(T \Leftrightarrow \mathrm{d}(S),\ P \Leftrightarrow \mathrm{d}(V))$ となり，$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V$ が得られます。
10. 同様に，$\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}P,\ \mathrm{d}A = -S\mathrm{d}T - P\mathrm{d}V,\ \mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}P$ となります。手を動かして確認して下さい。
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 vatiables 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，UP-THAS-VG 法だと<u>よりすばやく正確に</u>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，$\mathrm{d}f = f_x\mathrm{d}x + f_y\mathrm{d}y, f_x = (\partial f/\partial x)_y, f_y = (\partial f/\partial y)_x$ より，$\mathrm{d}U$ 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，$\mathrm{d}U$ の場合 $(\partial T/\partial V)_S = -(\partial P/\partial S)_V$ となります。$\mathrm{d}H, \mathrm{d}A, \mathrm{d}G$ 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，このおえかきうた「**UP-THAS-VeryGood**」を使えば, 簡単に導出できます。

Total 全微分 and Partial Differentials 偏微分



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

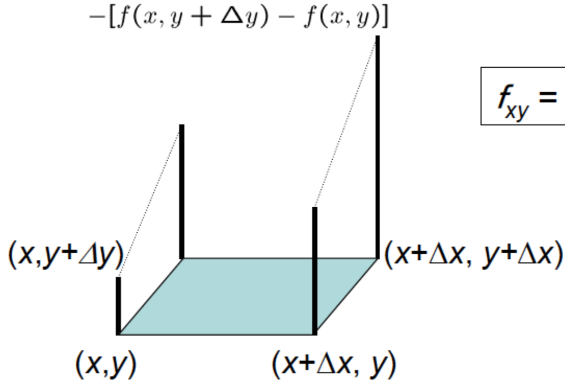
$$
\begin{aligned}
f_x &= \frac{\partial f}{\partial x} = \lim_{\Delta x \to 0} \frac{f(x+\Delta x, y) - f(x,y)}{\Delta x} \\
f_y &= \frac{\partial f}{\partial y} = \lim_{\Delta y \to 0} \frac{f(x, y+\Delta y) - f(x,y)}{\Delta y} \\
\epsilon_1 &\equiv f_x(x+\theta_1 \Delta x, y+\Delta y) - f_x(x,y) \\
\epsilon_2 &\equiv f_y(x, y+\theta_2 \Delta y) - f_y(x,y)
\end{aligned}
$$

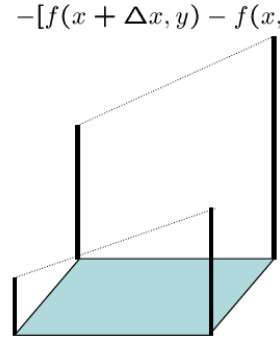
$$
df = f_x(x,y)dx + f_y(x,y)dy = \frac{\partial f}{\partial x}dx + \frac{\partial f}{\partial y}dy \qquad \text{全微分（第一階全微分）}
$$

$$
\begin{aligned}
F &= f(x+\Delta x, y+\Delta y) - f(x+\Delta x, y) \\
&\quad -[f(x, y+\Delta y) - f(x,y)]
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
F &= f(x+\Delta x, y+\Delta y) - f(x, y+\Delta y) \\
&\quad -[f(x+\Delta x, y) - f(x,y)]
\end{aligned}
$$

$f_{xy} = f_{yx}$ の証明





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

$$
\begin{aligned}
\phi(y) &= f(x+\Delta x, y) - f(x,y) \\
\phi'(y) &= f_y(x+\Delta x, y) - f_y(x,y)
\end{aligned}
$$

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

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

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

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)

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

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

$$\begin{aligned}
\Delta f &= df + \frac{1}{2} d^2 f \\
df &= \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy \\
d^2 f &= \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} dx^2 + 2\frac{\partial^2 f}{\partial xy} dx dy + \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} dy^2 \qquad \rightarrow \textbf{ 第二階全微分}
\end{aligned}$$