

## 第 8 章

# 熱力学の数学

熱力学は熱に関する現象を巨視的な少数個（基本的には 2 個）の物理量で記述するように構成した学問である．従って，考える対象の状態を表す物理量は 2 変数関数となり，その状態変化は偏微分で表現されることが多い．偏微分の計算には，常微分の計算のときとは違って少々注意が必要である．この章では

- i) 偏微分の計算における注意点
- ii) 偏微分の計算に便利な表記法とその使い方

について解説する．なお，この章の知識や方法は，熱力学のみならず流体力学（気象学）における座標変換の際にも極めて役に立つものである．<sup>\*1</sup>

### 8.1 状態方程式

温度  $T$ ，圧力  $p$ ，体積  $V$  を結びつける関係式は状態方程式と呼ばれる．熱力学において最もよく知られた状態方程式は理想気体の状態方程式

$$pV = nRT \quad (8.1)$$

である．ここで， $n$  はモル数， $R$  は気体定数である．理想気体は気体の密度が薄いときにはよい近似で成り立つといわれており，気象学でも大気を理想気体として扱う．理想気体以外にも van der Waals の状態方程式

$$(p + a)(V - b) = nRT \quad (8.2)$$

---

<sup>\*1</sup> 気象学では，鉛直方向の座標系として，地面から計った幾何学的な高度を用いる以外に，気圧や温位（気圧の変化を考慮した温度であり，エントロピーと関係した量）を鉛直座標に用いることがしばしばある．このような座標系を用いるときには，幾何学的な座標から変数変換を行う．その際にこの章の知識が必要となる．

も知られている．これは実在の気体の状態をよく表す式として知られている．

より一般的には状態方程式は，その定義から， $p, V, T$  を変数とする任意関数  $f$  が，以下のようにかけるとき，それを状態方程式と呼ぶ：

$$f(p, V, T) = 0. \quad (8.3)$$

実際に (8.1), (8.2) は (8.3) の形にかける．

(8.3) は次の様な関係式を満足する：

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -1 \quad (8.4)$$

(8.4) の証明 (8.3) の全微分は

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial p}\right)_{V,T} dp + \left(\frac{\partial f}{\partial V}\right)_{T,p} dV + \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{p,V} dT = 0 \quad (8.5)$$

である．ここで， $dp = 0$  の状態を考える．このとき，(8.5) から  $dV/dT$  を作ると，これは  $(\partial V/\partial T)_p$  と解釈できる．そこで，

$$\frac{dV}{dT} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\frac{\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{p,V}}{\left(\frac{\partial f}{\partial V}\right)_{T,p}}$$

同様に， $dV = 0$  の状態を考える．このとき，(8.5) から  $dT/dp$  を作ると，これは  $(\partial T/\partial p)_V$  と解釈できる．また  $dT = 0$  の状態を考える．このとき，(8.5) から  $dp/dV$  を作ると，これは  $(\partial p/\partial V)_T$  と解釈できる．これらの量はそれぞれ，

$$\frac{dT}{dp} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = -\frac{\left(\frac{\partial f}{\partial p}\right)_{V,T}}{\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{p,V}},$$

$$\frac{dp}{dV} = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{\left(\frac{\partial f}{\partial V}\right)_{T,p}}{\left(\frac{\partial f}{\partial p}\right)_{V,T}}$$

以上より，(8.4) が証明できた．

(8.4) は合成関数の微分と対応付けると一見奇妙である． $g$  は  $x$  の関数とし，さらに  $x$  は  $t$  の関数であるとする．このとき  $g$  を  $t$  で微分するには

$$\frac{dg(x(t))}{dt} = \frac{dg(x)}{dx} \frac{dx(t)}{dt} \quad (8.6)$$

となる．ここで，微分記号を分数のように扱うと， $dx$  があたかも約分され，右辺と左辺が等しいことは理にかなっているように見える．

しかしながら， $\partial^*$  を微分記号  $d^*$  のように扱おうと，(8.4) の値は  $-1$  でなく  $1$  になる．このことは，偏微分の場合には微分記号を分数のように扱ってはいけないことを表している．偏微分の計算をする場合には一定と置く変数に注意しなければいけない．この失敗は実は，一定に置く変数を無視して偏微分記号をあたかも分数のように扱ったために起こったのである．

## 8.2 Jacobian

この節では，偏微分の計算を容易にする表記について紹介する． $f, g$  を  $x, y$  を変数とする関数であるとする．このとき，Jacobian  $J(f, g)$  を以下のように定義する：

$$J(f, g) \equiv \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_y \left( \frac{\partial g}{\partial y} \right)_x - \left( \frac{\partial g}{\partial x} \right)_y \left( \frac{\partial f}{\partial y} \right)_x. \quad (8.7)$$

Jacobian  $J(*, *)$  はしばしば  $\partial(*, *)$  と書かれることもある．Jacobian の性質として重要なものは，skew symmetry と呼ばれるものである：

$$J(f, g) = -J(g, f). \quad (8.8)$$

Jacobian  $J(*, *)$  は分数のように取り扱えることが次の例からわかる．Jacobian を用いると，

$$\left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = \frac{J(p, T)}{J(V, T)} \quad (8.9)$$

とかける．実際， $p$  は  $V, T$  の関数なので，

$$\begin{aligned} J(p, T) &= \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \underbrace{\left( \frac{\partial T}{\partial T} \right)_V}_{=1} - \underbrace{\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_T}_{=0} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \\ &= \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T, \\ J(V, T) &= \left( \frac{\partial V}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial T}{\partial T} \right)_V - \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_V \\ &= 1. \end{aligned}$$

同様に，

$$\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_V = \frac{J(T, V)}{J(p, V)}, \quad (8.10)$$

$$\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{J(V, p)}{J(T, p)}. \quad (8.11)$$

(8.9) ~ (8.11) と skew symmetry より

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p &= \frac{J(p, T)}{J(V, T)} \times \frac{J(T, V)}{J(p, V)} \times \frac{J(V, p)}{J(T, p)} \\
 &= (-1) \frac{J(p, T)}{J(T, V)} \times (-1) \frac{J(T, V)}{J(V, p)} \times (-1) \frac{J(V, p)}{J(p, T)} \\
 &= -1 \times \frac{J(p, T)}{J(T, V)} \times \frac{J(T, V)}{J(V, p)} \times \frac{J(V, p)}{J(p, T)}. \quad (8.12)
 \end{aligned}$$

ここで, Jacobian  $J(*, *)$  は約分されて, (8.4) に帰着される.

### 8.3 Legendre 変換

来年度までの宿題!