

1 第二講の補足：偏微分の変数のとり方について

多変数関数の変数のとり方について、アンケートで何名かが質問してきた。多変数関数において、変数をどのようにとるかは、事前に人間が決めておく必要がある。それを如実に表す例を一つ述べておくとわかりやすいかもしれない。2変数関数 $z = f(x, y) = x^2y$ を考えよう。 z を x で偏微分すると $\frac{\partial z}{\partial x} = 2xy$ である。さて、ここで $y = ux$ という条件を考えて、 $z = f(x, ux) = x^3u$ と書きかえてみよう。このとき z を x で偏微分すると $\frac{\partial z}{\partial x} = 3x^2u$ であり $u = y/x$ によって x, y で書き直しても、 $\frac{\partial z}{\partial x} = 3xy$ である。つまり同じ $\frac{\partial z}{\partial x}$ という式なのに、値が違ってくる。なぜか？これを理解することが、偏微分の理解の肝である。

授業中に述べたように、偏微分というのは多変数関数に対して定義される。上記の例でははじめの偏微分は $z = f(x, y)$ に対して定義されていたのに対して、後者は $z = f(x, ux) = g(x, u)$ という新しい関数 $g(x, u)$ に対して定義される。 $f(x, y)$ と $g(x, u)$ は異なる関数なので、偏微分 $\frac{\partial f}{\partial x}$ と偏微分 $\frac{\partial g}{\partial x}$ は当然異なる。ただこれを $z = z(x, y)$ とか $z = z(x, u)$ のように、関数名(今の場合は f や g) を出力される値(今の場合は z) と同一視して書く略記法をつかうと、区別できなくなってしまう。そこで「固定する変数を明記する」ことが必要となる。つまり

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = 2xy \neq \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_u = 3x^2u = 3xy$$

とまとめられる。固定される変数が変わると、結果が変わるのである。

上記の例でわかるように、多変数関数では何を独立変数ととして偏微分を考えているかを常に意識して考えなければならない。これを理解することが、熱力学の理解の第一歩である。

2 「眠れぬ夜に (第2弾)」の解答

問題 2-1 第一講で陰関数 $z = f(x, y) = C$ (定数) の微分に関する一般公式を説明した。

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = -\frac{(\partial z/\partial x)_y}{(\partial z/\partial y)_x} \quad (1)$$

授業後に以下の質問を受けた。「 z を一定に保つようにして決めた図形の微分に、なぜ $(\partial z/\partial x)_y$ のような z を動かす微分が必要なのか？」あなたが良き教師だとして、なんと説明するか？

[解答] まず直感的な説明から。 z を位置 (x, y) における気圧だと思うことにしよう。このとき、 $(\frac{\partial z}{\partial x})_y$ は xy 面内での等圧線の方向を指す。ここで「気圧 z が一定の方向に動いていきたい人」を想像してほしい。ある点 (x, y) から気圧の変化がない方向へ動くには、この人はいろんな方向を少し動いてみて、気圧が変化しない方向を手探りで探すはずである(たぶん)。最終的に気圧が変化しない方向に動くとしても、この手探りなしではどっちに動けばいいかわからない。よって、 $(\partial z/\partial x)_y$ のような量がでてくるはず。

この説明で納得しない人のために、方向微分という量を考えよう。全微分公式 $dz = f_x dx + f_y dy$ ($f_x = (\frac{\partial f}{\partial x})_y$, $f_y = (\frac{\partial f}{\partial y})_x$) を考える。 dx, dy は自由にとれるが、わかりやすくするために、位置 (x, y) から $(x + dx, y + dy)$ に動くときの方向を θ とし、 $dx = ds \cos \theta$, $dy = ds \sin \theta$ とする。ここで $ds = \sqrt{(dx)^2 + (dy)^2}$ は動いた距離である。この方向での方向微分を、

$$\frac{dz}{ds} = f_x \frac{dx}{ds} + f_y \frac{dy}{ds} = f_x \cos \theta + f_y \sin \theta$$

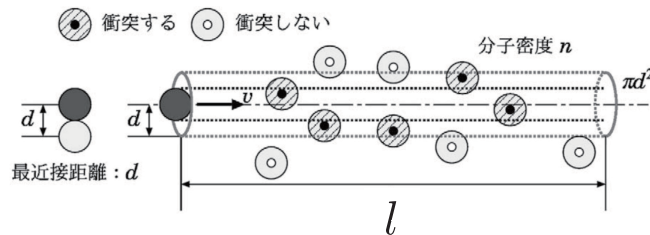
によって定義する。これは曲面 $z = f(x, y)$ の θ 方向の傾きであり、 $\theta = 0$ で f_x に、 $\theta = \pi/2$ で f_y に対応することに注意しよう。方向微分は、偏微分 f_x, f_y の一種の拡張である。さて、 z が変化しない方向は、この方向

微分がゼロの方向だから、

$$\frac{dz}{ds} = f_x \cos \theta + f_y \sin \theta = 0, \quad \leftrightarrow \quad \tan \theta = -\frac{f_x}{f_y}$$

である。一方、陰関数 $f(x, y) = 0$ を y について書き直した式 $y = g(x)$ に対して、 $g'(x)$ (曲線の傾き) = $\tan \theta$ である。よって、 $(\frac{\partial y}{\partial x})_z = \tan \theta = -\frac{f_x}{f_y}$ である。この方法によると、方向微分が f_x, f_y の線形和でかかっていることが肝なのであって、最終的に z は動かしていないことになる (これで説得できるかどうかは自信がない…)

問題 2-2 (平均自由行程) 標準状態 (0°C , 1 気圧, 1 mol) にある窒素の体積を $v_0 (= 0.0224 \text{ m}^3)$, アボガドロ数を N_A , 窒素分子を直径 d の球と近似したとき、窒素分子の平均自由行程が $l = v_0 / (\pi d^2 N_A)$ で与えられることを示し、標準状態で $d = 1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ として、具体的に値を求めよ。



[解答] 図で示した円柱内に他の分子があると、衝突が生じるよって、半径 d , 高さ l の円柱の中に平均 1 コの分子があると考えれば良いので、 $1 = \pi d^2 l n$ ($n = N/V$: 単位体積あたりの粒子数) とすればよい。標準状態にあるときは、 $N = N_A$, $V = v_0$ とおけるので、この式を l について整理することで、 $l = v_0 / (\pi d^2 N_A)$ が得られる。数値計算をすると、 $l = 3 \times 10^{-7} \text{ m} = 300 \text{ nm}$ である。

問題 2-3 常圧・室温付近で液体と気体の体積は 1000 倍異なることと、分子のおおよその大きさ $d = 1 \text{ \AA}$ を用いて、平均自由行程をおおまかに見積もれ。

[解答] 液体では隣接分子間距離はおおよそ d なので、分子 1 つあたりが占める体積はおおよそ d^3 程度である。一方、気体では体積が 1000 倍大きくなるから、分子 1 つあたりが占める体積は $1000d^3$ 程度である。平均自由行程の計算では、分子一つあたりが占める体積を半径 d の円の面積の概算 d^2 で割ることになり、 $l = 1000d = 100 \text{ nm}$ 。

眠れぬ夜に (第 3 弾)

授業では取り上げきれなかったが、自習すると熱力学の理解が深まる問題を追加しておく。成績とは無関係だが、我こそはという人は挑戦してほしい。来週、解答を配る。

問題 3 ファンデルワールス気体 (1 モル) を考える。状態方程式と内部エネルギーは

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT, \quad U = f(T) - \frac{a}{V}$$

で与えられる。ただし、 a, b, R は正の定数、 $f(T)$ は T にのみ依存する関数である。

(1) 以下の式を示せ:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = -\frac{a}{C_V V^2}$$

(2) 定積モル比熱 C_V , 定圧モル比熱 C_p の間に以下の関係式が成り立つことを示せ (拡張マイヤー関係式):

$$C_p = C_V + \frac{p + a/V^2}{p - a/V^2 + 2ab/V^3} R$$