小テスト…………偏微分（全微分）

P2 ・ S2 番 氏名

例）気体の状態方程式をＶ（体積）について全微分すると、（１）式が得られる。

$$PV=nRT \qquad \therefore\ V=\frac{(nR)_{一定}T}{P}$$

上記の式を次のように表す

V(T,P)……VはT,Pの関数

$$dV=\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP$$

【解説】

$\Delta V = V(T+\Delta T,\ P+\Delta P) - V(T,P)$ ……①

①式は、温度と圧力がわずかに変化したことで、体積もわずかに変化したことを表している。

①の式変形を行うと

$$\Delta V = V(T+\Delta T,\ P+\Delta P) \underline{- V(T,\ P+\Delta P) + V(T,\ P+\Delta P)} - V(T,P)$$

$$= \frac{V(T+\Delta T,\ P+\Delta P)-V(T,\ P+\Delta P)}{\Delta T}\Delta T + \frac{V(T,\ P+\Delta P)-V(T,\ P)}{\Delta P}\Delta P$$

圧力を固定し、温度による微分を行っている（偏微分）　　温度を固定し、圧力による微分を行っている（偏微分）

$$\therefore\quad dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \cdot dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \cdot dP$$

【問題Ａ】気体の状態方程式をＴ（絶対温度）について全微分して得られる式を書きなさい。

$$PV=(nR)T \qquad \therefore\ T=\left(\frac{1}{nR}\right)_{一定}PV$$

T(P,V)……TはP,Vの関数

【問題Ｂ】気体の状態方程式をＰ（圧力）について全微分して得られる式を書きなさい。

$$P=(nR)_{一定}\frac{T}{V}$$

P(T,V)……PはT,Vの関数

偏微分（全微分）

例）気体の状態方程式をＶ（体積）について全微分すると、（１）式が得られる。

$$PV = nRT \qquad \therefore\ V = \frac{(nR)_{一定}T}{P}$$

上記の式を次のように表す

V(T,P)……VはT,Pの関数

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP$$

【解説】

$\Delta V = V(T+\Delta T,\ P+\Delta P) - V(T,P)$ ……①

①式は、温度と圧力がわずかに変化したことで、体積もわずかに変化したことを表している。

①の式変形を行うと

$$\Delta V = V(T+\Delta T,\ P+\Delta P) - V(T,\ P+\Delta P) + V(T,\ P+\Delta P) - V(T,P)$$

$$= \frac{V(T+\Delta T,\ P+\Delta P) - V(T,\ P+\Delta P)}{\Delta T}\Delta T + \frac{V(T,\ P+\Delta P) - V(T,\ P)}{\Delta P}\Delta P$$

圧力を固定し、温度による微分を行っている（偏微分）　温度を固定し、圧力による微分を行っている（偏微分）

$$\therefore\ dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \cdot dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \cdot dP$$

【問題Ａ】気体の状態方程式をＴ（絶対温度）について全微分して得られる式を書きなさい。

$$PV = (nR)T \qquad \therefore\ T = \left(\frac{1}{nR}\right)_{一定} PV$$

Ｔ(Ｐ,Ｖ)……ＴはＰ,Ｖの関数

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV$$

【問題Ｂ】気体の状態方程式をＰ（圧力）について全微分して得られる式を書きなさい。

$$P = (nR)_{一定}\frac{T}{V}$$

Ｐ(Ｔ,Ｖ)……ＰはＴ,Ｖの関数

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV$$

偏微分

……変数が２つ以上あるとき、１つを変数とし、他の変数を固定して行う微分

記号をｄの代わりに∂（ラウンド･ディー，デル）を使って、偏微分を区別する。
着目する変数以外は定数と見なして微分すればよい。

例題

$y = 2x_1^2 + x_2^2 + x_1 x_2$　を偏微分すると、

$$\frac{\partial y}{\partial x_1} = 4x_1 + x_2 \quad , \quad \frac{\partial y}{\partial x_2} = 2x_2 + x_1$$

状態方程式の微分形

$PV = nRT$　　$\therefore\ V = \dfrac{(nR)_{一定}T}{P}$

上記の式を次のように表す

V(T,P)……VはT,Pの関数

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP$$

この式は、何を意味するかを確認してみよう！

$\Delta V = V(T+\Delta T,\ P+\Delta P) - V(T,\ P)$　……①

①式は、温度と圧力がわずかに変化したことで、体積もわずかに変化したことを表している。

①の式変形を行うと

$$\Delta V = V(T+\Delta T,\ P+\Delta P) - V(T,\ P+\Delta P) + V(T,\ P+\Delta P) - V(T,\ P)$$

$$= \frac{V(T+\Delta T,\ P+\Delta P) - V(T,\ P+\Delta P)}{\Delta T}\Delta T + \frac{V(T,\ P+\Delta P) - V(T,\ P)}{\Delta P}\Delta P$$

圧力を固定し、温度による微分を行っている（偏微分）　　　温度を固定し、圧力による微分を行っている（偏微分）

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP \quad \cdots\cdots (1)$$

このような表現を完全微分（全微分）という。

次に

$PV = (nR)T$　　$\therefore\ T = \left(\dfrac{1}{nR}\right)_{一定} PV$

T(P,V)……TはP,Vの関数

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV \quad \cdots\cdots (2)$$

同様にして

$$P = (nR)_{一定}\frac{T}{V}$$

P(T,V)……PはT,Vの関数

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV \quad \cdots\cdots (3)$$

(1)，(2)，(3)式は、等価な式（本質的には、同じ式）である。

ケースバイケースで適切な式を用いればよい。

内部エネルギーについて

熱力学第一法則：　熱力学でもエネルギー保存の法則は成り立つ。

$$\boxed{dU = dQ + dW} \cdots\cdots\cdots ①$$

U：内部エネルギー
Q：熱量　　W：仕事

$$dW = -PdV \cdots\cdots\cdots ②$$

P：圧力　　V：体積

熱力学第二法則：　力学的エネルギーから熱エネルギーへの変化は一般に不可逆である。

$$\boxed{dQ = TdS} \cdots\cdots\cdots ③$$

S：エントロピー
T：絶対温度

エントロピーの定義　　$S = \frac{Q}{T}$

①，②，③より

$$dU = dQ + dW$$
$$= TdS - PdV$$

$$\boxed{dU = TdS - PdV} \cdots\cdots\cdots Ⓐ$$

Ⓐ式より、Uは（S，V）を独立変数とする関数である。

Uを全微分して

$$dU = U(S+dS, V+dV) - U(S, V)$$
$$= \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV$$
$$= TdS - PdV$$

よって、

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V, \qquad P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$$

Tは、（Vが一定のとき）UをSで微分したもの
『温度とは、(体積が一定ならば)内部エネルギーをエントロピーで微分したもの』である。

Pは、（Sが一定のとき）UをVで微分したもの
『圧力とは、(エントロピーが一定ならば)内部エネルギーを体積で微分したもの』である。

エンタルピーについて

$$\boxed{H = U + PV}$$

H：エンタルピー

$$dH = dU + d(PV)$$
$$= dU + (PdV + VdP)$$

Ⓐ式　$dU = TdS - PdV$　を代入して、

$$= (TdS - PdV) + (PdV + VdP)$$
$$= TdS + VdP$$

$$\boxed{\therefore\ dH = TdS + VdP} \cdots\cdots\cdots Ⓑ$$

Ⓑ式より、Hは（S，P）を独立変数とする関数である。

Hを全微分して

$$dH = H(S+dS, P+dP) - H(S, P)$$
$$= \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S dP$$
$$= TdS + VdP$$

よって、

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P, \qquad V = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S$$

Tは、（Pが一定のとき）HをSで微分したもの
『温度とは、(圧力が一定ならば)エンタルピーをエントロピーで微分したもの』である。

Vは、（Sが一定のとき）HをPで微分したもの
『気体分子の飛び回る空間(気体の体積)は、(エントロピーが一定ならば)エンタルピーを圧力で微分したもの』である。

ヘルムホルツの自由エネルギーについて

$$\boxed{F = U - TS}$$

F：ヘルムホルツの自由エネルギー

$$\begin{aligned} dF &= dU - d(TS) \\ &= dU - (TdS + SdT) \end{aligned}$$

Ⓐ式　$dU = TdS - PdV$　を代入して、

$$\begin{aligned} &= (TdS - PdV) - TdS - SdT \\ &= -SdT - PdV \end{aligned}$$

$$\boxed{\therefore\ dF = -SdT - PdV}$$

Fは（T，V）を独立変数とする関数である。

Fを全微分して

$$\begin{aligned} dF &= F(T+dT, V+dV) - F(T, V) \\ &= \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV \\ &= -SdT - PdV \end{aligned}$$

よって、

$$\boxed{S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V, \qquad P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T}$$

Sは、（Vが一定のとき）FをTで微分したもの

『エントロピーとは、(体積が一定ならば)ヘルムホルツの自由エネルギーを絶対温度で微分したもの』である。

Pは、（Tが一定のとき）FをVで微分したもの

『圧力とは、(温度が一定ならば)ヘルムホルツの自由エネルギーを体積で微分したもの』である。

ギブスの自由エネルギーについて

$$\boxed{G = H - TS}$$

G:ギブスの自由エネルギー

$$\begin{aligned} dG &= dH - d(TS) \\ &= dH - (TdS + SdT) \end{aligned}$$

Ⓑ式　$dH = TdS + VdP$　を代入して、

$$\begin{aligned} &= (TdS + VdP) - TdS - SdT \\ &= -SdT + VdP \end{aligned}$$

$$\boxed{\therefore\ dG = -SdT + VdP}$$

Gは（T，P）を独立変数とする関数である。

Gを全微分して

$$\begin{aligned} dG &= G(T+dT, P+dP) - G(T, P) \\ &= \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP \\ &= -SdT + VdP \quad \cdots\cdots\cdots \text{©} \end{aligned}$$

よって、

$$\boxed{S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P, \qquad V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T}$$

Sは、（Pが一定のとき）GをTで微分したもの

『エントロピーとは、(圧力が一定ならば)ギブスの自由エネルギーを絶対温度で微分したもの』である。

Vは、(Tが一定のとき）GをPで微分したもの

『気体分子の飛び回る空間(気体の体積)は、(温度が一定ならば)ギブスの自由エネルギーを圧力で微分したもの』である。