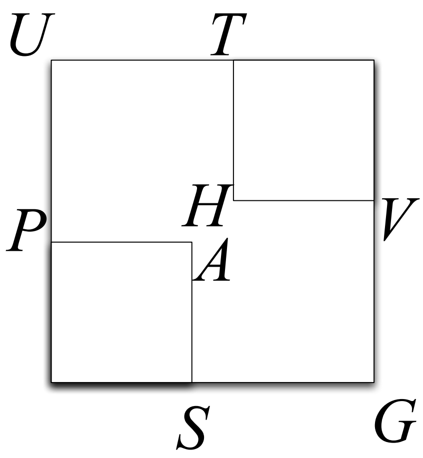
熱力学関数の全微分式の覚え方：UP-THAS-VG

Masahiro Yamamoto

9 : 43 am July 6, 2007

どなたに教わったのか?出典はどこなのか？記憶にないのだが（ご存知でしたらどなたかお教えください。)，熱力学関数の全微分式を以下の方法で覚えることをお薦めする。何故なら，大学院入試の勉強で２０年以上前に覚えたものが今でも完璧に思い出すことができるからである。

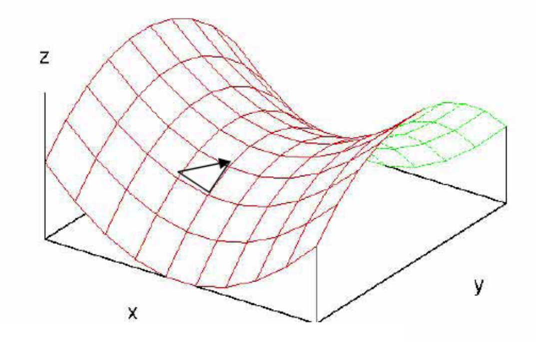
以下の手順を述べる。図を見て欲しい。



1. まず大きな正方形を書く。
2. 正方形内の左下と右上に（つまり右上斜め４５度方向に）２つの小さめの正方形を書く。
3. 次に，左側から右下斜め方向にむかって，正方形の角にそれぞれ [**UP**][**THAS**][**VG**] と書く。アップ・ザス・ブイジーと覚える。
4. ここで，U, P, T, H, A, S, V, G はそれぞれ，内部エネルギー，圧力，温度，エンタルピー，ヘルムホルツ自由エネルギー，エントロピー，体積，ギブズ自由エネルギーである。
5. 示量変数である V は示強変数である P と対 $(V \Leftrightarrow P)$ をつくり，示量変数である S は示強変数である T と対 $(S \Leftrightarrow T)$ をつくることを心に留めておく。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である。
6. 求めたい熱力学関数をピックアップする。例えば，今，U を考える。
7. U からみて，右側に T があり，下側に P がある。それらは，全微分の際の偏微係数 (変数ではない方) となる。
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 $-$ 符号をつける。
9. ルール５を組み合わせると，$dU = TdS - PdV$ が得られる。
10. 同様に，$dH = TdS + VdP, dA = dF = -SdT - PdV, dG = -SdT + VdP$ が得られる。

内部エネルギー U と $H = U + PV, A = U - TS, G = F + PV$ 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であるが，上述の方法だとより早く正確に式を再現できる。また，マックスウェルの関係式も全微分式が求まれば覚える必要はなくなる。すなわち，$df = f_x dx + f_y dy, f_{xy} = f_{yx}, (\partial f_x/\partial y)_x = (\partial f_y/\partial x)_y$ より，たとえば，$(\partial T/\partial V)_S = -(\partial P/\partial S)_V$ である。全微分，偏微分については以下に詳しく解説した。

Total 全微分 and Partial Differentials 偏微分



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

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

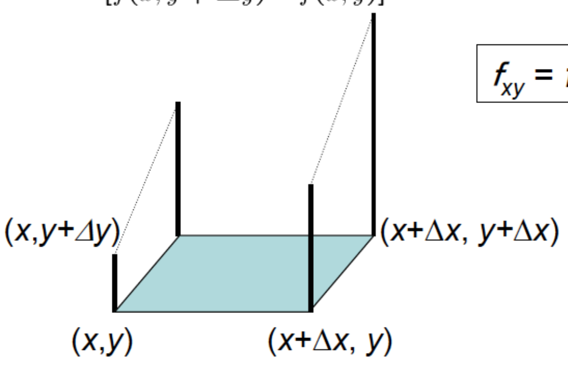
$$
df = f_x(x,y)dx + f_y(x,y)dy = \frac{\partial f}{\partial x}dx + \frac{\partial f}{\partial y}dy
$$

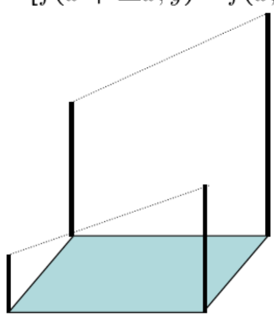
全微分（第一階全微分）

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

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

$\boxed{f_{xy} = f_{yx} \text{ の証明}}$





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

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

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

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

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

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)

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

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

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