３章　Web に Link 解説

偏微分と全微分（p.47）

基礎的な数学では 1 つの変数に従う関数を扱うが，物理化学では，複数の変数に従う関数を扱う。例えば，理想気体の状態方程式は次式となる。

$$p = \frac{nRT}{V} \qquad (1)$$

物質量 n が一定のときの理想気体の p-V-T の関係を図 1 に示した。圧力 p は体積 V，温度 T のどちらが変化しても変化する。このため，p は V と T の関数として考えることができる。

$$p = p(V, T) \qquad (2)$$

V が V から V+ΔV，T が T から T+ΔT まで変化したときの圧力の変化 Δp は次式で与えられる。

$$\begin{aligned} \Delta p &= p(V+\Delta V, T+\Delta T) - p(V,T) \\ &= p(V+\Delta V, T+\Delta T) - p(V, T+\Delta T) + p(V, T+\Delta T) - p(V,T) \\ &= \frac{p(V+\Delta V, T+\Delta T) - p(V, T+\Delta T)}{\Delta V}\Delta V + \frac{p(V, T+\Delta T) - p(V,T)}{\Delta T}\Delta T \qquad (3) \end{aligned}$$

V と T の変化が微小のとき，式(3)は次式となる。

$$\mathrm{d}p = \frac{p(V+\mathrm{d}V, T+\mathrm{d}T) - p(V, T+\mathrm{d}T)}{\mathrm{d}V}\mathrm{d}V + \frac{p(V, T+\mathrm{d}T) - p(V,T)}{\mathrm{d}T}\mathrm{d}T \qquad (4)$$

右辺の第 1 項は T= T+d T で一定としたときの p を V で微分したものに d V を掛けた値であり，第２項は V= V で一定としたときの p を T で微分したものに d T を掛けた値である。そこで，これらを次式のように表す。

$$\mathrm{d}p = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T \qquad (5)$$

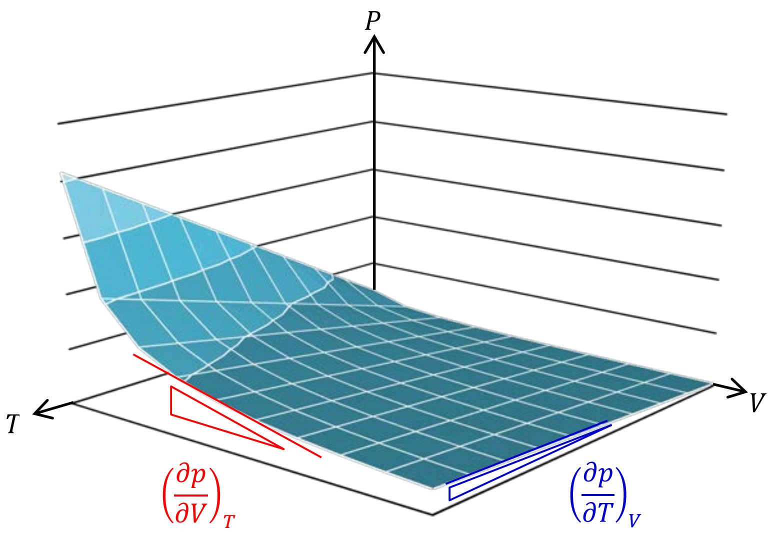

図 1 n が一定のときの理想気体の p-V-T 関係

dp を全微分，$(\partial p/\partial V)_T$と $(\partial p/\partial T)_V$を偏微分という。偏微分の下付き文字は一定となる変数を示す。全微分は複数の変数の変化による全変化量，偏微分はある一つの変数による微分であり，他の変数は一定である。図 1 中に偏微分を図示した。より簡単に説明すると豆腐を斜めに切断したとき，切断面の高さは縦と横に位置に依存する。切り口の傾きは縦から見た場合(図 1 の x 方向)と横から見た場合(図 1 の y 方向)では，異なるがこれらが偏微分に相当する。

理想気体の p は式(3-1)で与えられるため，2 つの偏微分は次式となる。

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \left\{\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{nRT}{V}\right)\right\}_T = -\frac{nRT}{V^2} \qquad (6)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left\{\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{nRT}{V}\right)\right\}_V = \frac{nR}{V} \qquad (7)$$

$(\partial p/\partial V)_T$を求めるとき，$T$ は定数，$(\partial p/\partial T)_V$を求めるとき，$V$ は定数となる。

一般式で表すと $z=z(x,y)$のとき，全微分 dz は次式となる。

$$\mathrm{d}z = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \mathrm{d}x + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \mathrm{d}y \qquad (8)$$

例題　ファン・デル・ワールスの状態方程式(n, R, a, b は一定とする)の全微分 dp を求めよ。

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - a\left(\frac{n}{V}\right)^2$$

[解答]

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{nRT}{(V - nb)^2} + a\frac{2n^2}{V^3}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V - nb}$$

$$\mathrm{d}p = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T = \left\{-\frac{nRT}{(V - nb)^2} + a\frac{2n^2}{V^3}\right\}\mathrm{d}V + \frac{nR}{V - nb}\mathrm{d}T$$

ボルツマン分布式の誘導(p. 50)

図 2 で示した温度 T, 断面積 A の気体の柱を考える。地上からの高さ h における圧力と h+dh における圧力の差 dp は二つの高さの間にある気体の重力に起因するため，気体の質量を dm，重力加速度をgとすると，次式となる。このとき，h が増加すると p は減少するため，dh が正のとき，dp は負である。

$$\mathrm{d}p = -\frac{g\mathrm{d}m}{A} \qquad (1)$$

この空間の体積は Adh であるから，理想気体の方程式を用いると，

$$\mathrm{d}p = -\frac{g\rho A}{A}\mathrm{d}h = -\frac{gpM}{RT}\mathrm{d}h \qquad (2)$$

となる。$h=h_0$ のとき $p=p_0$，$h=h_i$ のとき $p=p_i$ として積分すると，

$$\frac{p_i}{p_0} = \exp\left\{-\frac{Mg(h_i-h_0)}{RT}\right\} = \exp\left\{-\frac{mg(h_i-h_0)}{k_{\mathrm{B}}T}\right\} \qquad (3)$$

となる。$h=h_i$ における分子の位置エネルギー ε_i は mgh_i であるから，

$$\frac{p_i}{p_0} = \exp\left\{-\frac{\varepsilon_i-\varepsilon_0}{k_{\mathrm{B}}T}\right\} \qquad (4)$$

となる。$h=h_i$ における気体分子の数を N_i とすると，

$$p_i = \frac{N_i k_{\mathrm{B}}T}{V} \qquad (5)$$

となるから，

$$\frac{N_i}{N_0} = \exp\left\{-\frac{\varepsilon_i-\varepsilon_0}{k_{\mathrm{B}}T}\right\} \qquad (6)$$

となる。これが，本文中の式 3-28 である。
気体分子の全数を N とすると，

$$N = \sum_i N_i \qquad (7)$$

式(6)に用いると，

$$\frac{N_i}{N} = \frac{N_i}{\sum_i N_i} = \frac{\exp\left\{-\frac{\varepsilon_i-\varepsilon_0}{k_{\mathrm{B}}T}\right\}}{\sum_i \exp\left\{-\frac{\varepsilon_i-\varepsilon_0}{k_{\mathrm{B}}T}\right\}} = \frac{\exp\left\{-\frac{\varepsilon_i}{k_{\mathrm{B}}T}\right\}}{\sum_i \exp\left\{-\frac{\varepsilon_i}{k_{\mathrm{B}}T}\right\}} \qquad (8)$$

ここで，

$$z = \sum_i \exp\left\{-\frac{\varepsilon_i}{k_{\mathrm{B}}T}\right\} \qquad (9)$$

z を用いると，

$$N_i = \frac{N}{z}\exp\left\{-\frac{\varepsilon_i}{k_{\mathrm{B}}T}\right\} \qquad (10)$$

となる。

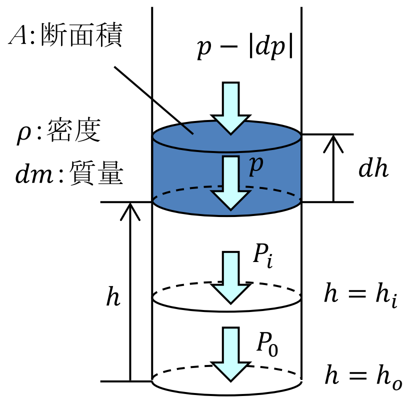

図 2　温度が均一な大気柱

マクスウェル-ボルツマン速度分布(p.50)

速度 u の分子の運動エネルギーを ε_i とすると，

$$\varepsilon_i = \frac{1}{2}mu^2 \qquad (1)$$

となり，速度 0 の分子の運動エネルギーを ε_0 とすると，$\varepsilon_0 = 0$ となる。これをボルツマン分布に当てはめると

$$\frac{N_i}{N_0} = \exp\left(-\frac{\varepsilon_i-\varepsilon_0}{k_{\mathrm{B}}T}\right) = \exp\left(-\frac{mu^2}{2k_{\mathrm{B}}T}\right) \qquad (2)$$

となる。このため，速度が u である確率は $\exp(-mu^2/2k_{\mathrm{B}}T)$ に比例する。

一方，図3の通り，3次元空間において点Oにある分子が

$$u^2 = u_x^2 + u_y^2 + u_z^2 \qquad (3)$$

で表される u から u+du の速度を持つとき，1 s 後には青く塗られたエリア（図では平面で書かれているため，輪として表示されているが，実際には立体であるためボールの皮のような中空の球）にいなければならない。このため，速度が u である確率はこの中空の球の体積に比例する．du が無限小に小さいときその体積は

$$\frac{4}{3}\pi(u + \mathrm{d}u)^3 - \frac{4}{3}\pi u^3 = 4\pi u^2 \mathrm{d}u \qquad (4)$$

となる。このため，定数を k とすると，分子の速度が u である確率 Fdu は

$$F\mathrm{d}u = k\exp\left(-\frac{mu^2}{2k_{\mathrm{B}}T}\right)4\pi u^2 \mathrm{d}u \qquad (5)$$

となる。u は 0 から∞まで変化し，この範囲のおける合計の確率は 1 となるため，

$$1 = \int_0^\infty k\exp\left(-\frac{mu^2}{2k_{\mathrm{B}}T}\right)4\pi u^2 \mathrm{d}u \qquad (6)$$

を満たさなければならない。この条件から k を求める。

$$\frac{mu^2}{2k_{\mathrm{B}}T} = \frac{u^2}{\beta^2} \qquad (7)$$

とおくと次式となる。

$$\int_0^\infty k\exp\left(-\frac{u^2}{\beta^2}\right)4\pi u^2 \mathrm{d}u = 1 \qquad (8)$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}u}\exp\left(-\frac{u^2}{\beta^2}\right) = -\frac{2u}{\beta^2}\exp\left(-\frac{u^2}{\beta^2}\right) \qquad (9)$$

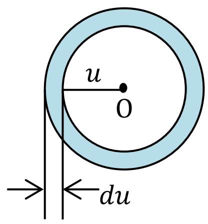

図 3　3次元空間にある分子の速度

を用いて，部分積分すると，次式となる。

$$4\pi k\left[-\frac{\beta^2}{2}\exp\left(-\frac{u^2}{\beta^2}\right)u\right]_0^\infty - 4\pi k\int_0^\infty -\frac{\beta^2}{2}\exp\left(-\frac{u^2}{\beta^2}\right)\mathrm{d}u = 0 \qquad (10)$$

第1項はゼロであり，

$$\int_0^\infty \exp\left(-\frac{u^2}{\beta^2}\right)du = \sqrt{\frac{\pi\beta^2}{4}} \qquad (11)$$

を用いると，

$$k = \frac{1}{4\pi}\frac{2}{\beta^2}\sqrt{\frac{4}{\pi\beta^2}} = \left(\frac{m}{2\pi k_{\mathrm{B}}T}\right)^{3/2} \qquad (12)$$

となる。したがって，

$$F(u) = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} u^2 exp\left(-\frac{mu^2}{2k_B T}\right) \qquad (13)$$

となる。これが，本文中の式 3-29 である。