全微分と偏微分の関係

文責：松村幸彦
確認：井上修平

熱力学ではギブズの関係式

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V \tag{1}$$

のように、全微分で表される関係が見られる。この式は、「どのような変化についても、S が微小量 $\mathrm{d}S$ 、V が微小量 $\mathrm{d}V$ だけ変化すれば、U は $\mathrm{d}U$ だけ変化する」という意味である。

今、U は S と V の関数であり、S や V は T や P などによっても表される。U の変化の仕方には、S 一定、V 一定、T 一定、任意の経路に沿った変化など、さまざまな変化が考えられる。また、その変化の量も、S が $\mathrm{d}S$ だけ変化した時、T が $\mathrm{d}T$ だけ変化した時、V が $\mathrm{d}V$ だけ変化した時など、いろいろな変数を使って表すことができる。

変化の方向を指定する場合には式(1)は次のようになる。ある変数 X を一定に保つ場合には、

$$(\mathrm{d}U)_X = (T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V)_X \tag{2}$$

$$(\mathrm{d}U)_X = T(\mathrm{d}S)_X - P(\mathrm{d}V)_X \tag{3}$$

ある経路 A に沿って変化させる場合には、

$$(\mathrm{d}U)_\mathrm{A} = (T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V)_\mathrm{A} \tag{4}$$

$$(\mathrm{d}U)_\mathrm{A} = T(\mathrm{d}S)_\mathrm{A} - P(\mathrm{d}V)_\mathrm{A} \tag{5}$$

変化の量を指定する場合には式(1)は次のようになる。ある変数 Y の微小な変化 $\mathrm{d}Y$ に伴う $\mathrm{d}U$ 、$\mathrm{d}S$ 、$\mathrm{d}V$ の変化について考えれば、

$$\mathrm{d}U = \frac{\partial U}{\partial Y}\mathrm{d}Y \tag{6}$$

$$\mathrm{d}S = \frac{\partial S}{\partial Y}\mathrm{d}Y \tag{7}$$

$$\mathrm{d}V = \frac{\partial V}{\partial Y}\mathrm{d}Y \tag{8}$$

を用い、

$$\frac{\partial U}{\partial Y}\mathrm{d}Y = T\frac{\partial S}{\partial Y}\mathrm{d}Y - P\frac{\partial V}{\partial Y}\mathrm{d}Y \tag{9}$$

両辺を $\mathrm{d}Y$ で割って

$$\frac{\partial U}{\partial Y} = T\frac{\partial S}{\partial Y} - P\frac{\partial V}{\partial Y} \tag{10}$$

となる。

変化の方向と量の両方を指定する場合には、式(1)は次のようになる。ある変数 X を一定に保った時の、ある変数 Y の微小な変化 $\mathrm{d}Y$ に伴う $\mathrm{d}U$ 、 $\mathrm{d}S$ 、 $\mathrm{d}V$ の変化について考えれば、

$$\mathrm{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial Y}\right)_X \mathrm{d}Y \tag{11}$$

$$\mathrm{d}S = \left(\frac{\partial S}{\partial Y}\right)_X \mathrm{d}Y \tag{12}$$

$$\mathrm{d}V = \left(\frac{\partial V}{\partial Y}\right)_X \mathrm{d}Y \tag{13}$$

を用いて

$$\left(\frac{\partial U}{\partial Y}\right)_X \mathrm{d}Y = T\left(\frac{\partial S}{\partial Y}\right)_X \mathrm{d}Y - P\left(\frac{\partial V}{\partial Y}\right)_X \mathrm{d}Y \tag{14}$$

両辺を $\mathrm{d}Y$ で割って

$$\left(\frac{\partial U}{\partial Y}\right)_X = T\left(\frac{\partial S}{\partial Y}\right)_X - P\left(\frac{\partial V}{\partial Y}\right)_X \tag{15}$$

となる。

ある経路 A に沿って変化させる時の、ある変数 Y の微小な変化 $\mathrm{d}Y$ に伴う $\mathrm{d}U$ 、 $\mathrm{d}S$ 、 $\mathrm{d}V$ の変化について考えれば、

$$\mathrm{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial Y}\right)_\mathrm{A} \mathrm{d}Y \tag{16}$$

$$\mathrm{d}S = \left(\frac{\partial S}{\partial Y}\right)_\mathrm{A} \mathrm{d}Y \tag{17}$$

$$\mathrm{d}V = \left(\frac{\partial V}{\partial Y}\right)_\mathrm{A} \mathrm{d}Y \tag{18}$$

を用いて

$$\left(\frac{\partial U}{\partial Y}\right)_\mathrm{A} \mathrm{d}Y = T\left(\frac{\partial S}{\partial Y}\right)_\mathrm{A} \mathrm{d}Y - P\left(\frac{\partial V}{\partial Y}\right)_\mathrm{A} \mathrm{d}Y \tag{19}$$

両辺を $\mathrm{d}Y$ で割って

$$\left(\frac{\partial U}{\partial Y}\right)_\mathrm{A} = T\left(\frac{\partial S}{\partial Y}\right)_\mathrm{A} - P\left(\frac{\partial V}{\partial Y}\right)_\mathrm{A} \tag{20}$$

となる。

＜ポイント＞

○全微分

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V \tag{1 再}$$

は変化の方向も、変化の度合いも指定しないで一般的に成立する式であり、これに対して、添字がある式

$$(\mathrm{d}U)_X = T(\mathrm{d}S)_X - P(\mathrm{d}V)_X \tag{3 再}$$

は、変化の方向を決めた場合、偏微分

$$\frac{\partial U}{\partial Y} = T\frac{\partial S}{\partial Y} - P\frac{\partial V}{\partial Y} \tag{10 再}$$

は変化の量をひとつの変数で表した場合、
添字のある偏微分は

$$\left(\frac{\partial U}{\partial Y}\right)_X = T\left(\frac{\partial S}{\partial Y}\right)_X - P\left(\frac{\partial V}{\partial Y}\right)_X \tag{15 再}$$

変化の方向を決め、変化の量をひとつの変数で表した場合である。

○全微分が成立すれば、残りのすべては成立する。変化の方向や変化量を指定した式が成立しても全微分が成立するとは限らない。

○変化の方向を表すには、一定にする変数を右下に付けるが、経路を右下に示すこともある。