# 2　熱力学を学ぶための数学

熱力学を学ぶには，多変数関数，線積分，ポテンシャル論などの数学の知識が必要である。それらの基礎をまず理解する。

## 2.1　二変数関数と偏微分

初等熱力学で扱うのは，主に，二つの独立変数 $x$ と $y$ を持つ関数 $f(x,y)$ である。$f$ の典型例としては，位置 $(x,y)$ における高度（右図）が挙げられる。$f$ の $x$ 方向の偏微分を

$$\frac{\partial f(x,y)}{\partial x} \equiv \lim_{\Delta x \to 0} \frac{f(x+\Delta x, y) - f(x,y)}{\Delta x} \tag{2.1}$$

で定義する（$\equiv$ は定義式）。すなわち，$y$ を定数と見なして通常の $x$ 微分を行うのである。右の地図の例では，$\partial f(x,y)/\partial x$ は，点 $(x,y)$ における $+x$ 方向の勾配 (gradient) あるいは傾斜である。$x$ 方向の勾配と $y$ 方向の勾配をまとめて，ベクトルで

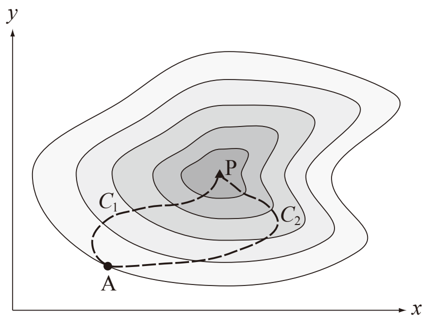



図 2.1: 山の等高線と登山道

$$\mathrm{grad} f(x,y) \equiv \left( \frac{\partial f(x,y)}{\partial x}, \frac{\partial f(x,y)}{\partial y} \right) \tag{2.2}$$

と表すこともある。また，熱力学では，偏微分を

$$\frac{\partial f(x,y)}{\partial x} = \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_y \tag{2.3}$$

とも表現する。

例として，$f(x,y) = x^2 y$ のとき，その偏微分は

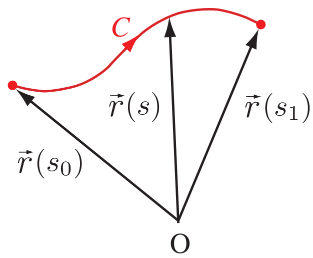
$$\frac{\partial f(x,y)}{\partial x} = 2xy, \qquad \frac{\partial f(x,y)}{\partial y} = x^2$$

となる。

## 2.2　線積分

前ページの図 2.1 で，点 A から頂上 P まで登山道 $C_1$ に沿って登ることを考える。その際に歩いた距離は，経路 $C_1$ 上で微小な長さを足し上げる（積分する）ことにより求まる。一般に，この例のようなある経路に沿った一次元積分を，「線積分」とよぶ。ここでは，曲線上の線積分についての理解をめざす。

まず，曲線は，数学的には一次元の物体で，一つのパラメータで表現できる。右図のような有限曲線 $C$ を考えると，その曲線上の位置ベクトルは，適当なパラメータ $s$ を用いて，




$$\vec{r}(s) = (x(s), y(s)) \qquad (s_0 \le s \le s_1) \tag{2.4}$$

と表現できる。身近な例を挙げると，単位円は，$\vec{r}(s) = (\cos s, \sin s) \quad (0 \leq s \leq 2\pi)$ と表せる。パラメータ表示 (2.4) を用いて，$C$ 上の線積分を，

$$\int_C f\, ds \equiv \int_{s_0}^{s_1} f(x(s), y(s))\, ds \tag{2.5}$$

で定義する。これは，表現は込み入っているが，高校で学ぶ定積分に他ならない。例えば $s = x$ と選べる場合には，

$$\int_C f\, dx \equiv \int_{x_0}^{x_1} f(x, y(x))\, dx$$

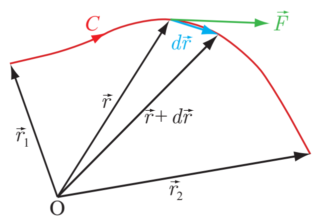
となる。

## 2.3 微分形式

「微分形式」を次式で定義する。

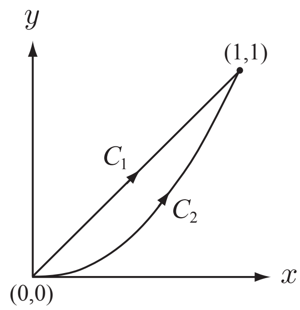
$$d'f \equiv F_x(x,y)\, dx + F_y(x,y)\, dy = \vec{F}(\vec{r}) \cdot d\vec{r}, \qquad \begin{cases} \vec{F}(\vec{r}) \equiv (F_x(x,y), F_y(x,y)) \\ d\vec{r} \equiv (dx, dy) \end{cases} . \tag{2.6}$$

例えば，$\vec{F}(\vec{r})$ が位置 $\vec{r}$ での物体に働く力の場合，$d'f$ は，$\vec{r} \to \vec{r} + d\vec{r}$ なる物体の移動の際に，力 $\vec{F}$ がした仕事になる。あるいは，$\vec{F}(\vec{r})$ が点 $\vec{r}$ での勾配のとき，$d'f$ は $d\vec{r}$ の移動により登る高さである。




関数 $\vec{F}$ を任意に選んだ時，$d'f$ の線積分は，一般にたどる道筋に依存する。身近な例としては，図 2.1 で，山麓 A から頂上 P まで登山道 $C_1$ もしくは $C_2$ に沿って登る時，歩いた道のり $\Delta d$ は $C_1$ と $C_2$ で異なる。一方で，登った高さ $\Delta h$ は $C_1$ と $C_2$ で同じである。

より具体的に，$d'f$ を，原点 $A(0,0)$ から点 $B(1,1)$ へ，右図のような二つの経路 $C_1$ と $C_2$ に沿って線積分し，積分値の経路依存性に関する理解を深めよう。




例 1. $\vec{F}(\vec{r}) = (2y, x)$ の場合

(1) <u>$C_1$ に沿った線積分</u>

$(0,0) \to (1,1)$ の経路上で，

$$\begin{cases} \vec{r} = (x,y) = (s,s), \quad 0 \leq s \leq 1 \\ d\vec{r} = (dx, dy) = (ds, ds) \\ \vec{F} = (2y, x) = (2s, s) \end{cases} \longrightarrow d'f = \vec{F} \cdot d\vec{r} = 2sds + sds = 3sds$$

が成り立つ。従って，線積分は，

$$\Delta f \equiv \int_{C_1} d'f = \int_0^1 3sds = \left[\frac{3}{2}s^2\right]_0^1 = \frac{3}{2} \tag{2.7a}$$

と評価できる。

(2) $C_2$ に沿った線積分

$(0,0) \to (1,1)$ の経路上で，

$$\begin{cases} \vec{r} = (x,y) = (s, s^2), \quad 0 \le s \le 1 \\ d\vec{r} = (dx, dy) = (ds, 2sds) \\ \vec{F} = (2y, x) = (2s^2, s) \end{cases} \longrightarrow d'f = \vec{F}\cdot d\vec{r} = 2s^2ds + 2s^2ds = 4s^2ds$$

が成り立つ。従って，線積分は，

$$\Delta f \equiv \int_{C_2} d'f = \int_0^1 4s^2 ds = \frac{4}{3} \tag{2.7b}$$

と評価できる。

この場合，(2.7a) と (2.7b) の値は一致しない。

例 2. $\vec{F}(\vec{r}) = (2xy, x^2)$ の場合

(1) $C_1$ に沿った線積分

$(0,0) \to (1,1)$ の経路上で，

$$\begin{cases} \vec{r} = (x,y) = (s, s), \quad 0 \le s \le 1 \\ d\vec{r} = (dx, dy) = (ds, ds) \\ \vec{F} = (2xy, x^2) = (2s^2, s^2) \end{cases} \longrightarrow d'f = \vec{F}\cdot d\vec{r} = 2s^2ds + s^2ds = 3s^2ds$$

が成り立つ。従って，線積分は，

$$\Delta f \equiv \int_{C_1} d'f = \int_0^1 3s^2 ds = 1 \tag{2.8a}$$

と評価できる。

(2) $C_2$ に沿った線積分

$(0,0) \to (1,1)$ の経路上で，

$$\begin{cases} \vec{r} = (x,y) = (s, s^2), \quad 0 \le s \le 1 \\ d\vec{r} = (dx, dy) = (ds, 2sds) \\ \vec{F} = (2xy, x^2) = (2s^3, s^2) \end{cases} \longrightarrow d'f = \vec{F}\cdot d\vec{r} = 2s^3ds + 2s^3ds = 4s^3ds$$

が成り立つ。従って，線積分は，

$$\Delta f \equiv \int_{C_2} d'f = \int_0^1 4s^3 ds = 1 \tag{2.8b}$$

と評価できる。

今度は (2.8a) と (2.8b) の値が一致した。

それでは，線積分 $\displaystyle\int_C d'f$ が，経路によらず始点と終点の位置だけで決まるのは，どんな場合であろうか？

## 2.4 線積分が積分経路に依らないための必要十分条件

$$\int_A^B \vec{F}(\vec{r})\cdot d\vec{r}\text{が積分経路に依らず} \quad \leftrightarrows \quad \frac{\partial F_x(\vec{r})}{\partial y} = \frac{\partial F_y(\vec{r})}{\partial x} \tag{2.9}$$

証明は後回しにして，まず，上の例 1 と例 2 でこの主張の正否を具体的に確かめる。

例 1. $\vec{F}(\vec{r}) = (2y, x)$

この場合には，(2.7b) と (2.7a) のように，積分値は経路に依って異なっていた。そこで，(2.9) における微分式の左辺と右辺を計算してみると，

$$\frac{\partial F_x(\vec{r})}{\partial y} = 2, \qquad \frac{\partial F_y(\vec{r})}{\partial x} = 1, \qquad \frac{\partial F_x(\vec{r})}{\partial y} \neq \frac{\partial F_y(\vec{r})}{\partial x} \tag{2.10a}$$

となり，確かに等式が成立しない。

例 2. $\vec{F}(\vec{r}) = (2xy, x^2)$

この場合には，(2.8b) と (2.8a) のように，積分値は経路に依らず同じであった。そこで，(2.9) における微分式の左辺と右辺を計算してみると，

$$\frac{\partial F_x(\vec{r})}{\partial y} = 2x, \qquad \frac{\partial F_y(\vec{r})}{\partial x} = 2x, \qquad \frac{\partial F_x(\vec{r})}{\partial y} = \frac{\partial F_y(\vec{r})}{\partial x}. \tag{2.10b}$$

となり，確かに等式が成立している。このように，(2.9) 式の主張は，例 1 と例 2 で成立している。

ここで，「完全微分」という用語を，次のように定義する。

**完全微分**

$\text{đ}f \equiv F_x(\vec{r})dx + F_y(\vec{r})dy$ が $\dfrac{\partial F_x(\vec{r})}{\partial y} = \dfrac{\partial F_y(\vec{r})}{\partial x}$ を満たす時，この微分形式を「完全微分」と呼び，$\text{đ}f \to df$ と書き換えることにする。

熱力学の標準的記法では，完全微分を $df$，完全微分ではない一般の微分形式を $\text{đ}f$ で表し，両者を区別する。$df$ が完全微分ならば，$df$ は積分可能である。なぜなら，適当な基準点 $A$ を選んで，

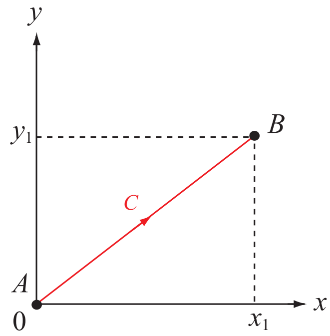
$$f(B) = \int_A^B df \tag{2.11}$$

で点 $B$ の積分値を定義すれば，その値は経路によらず，一つに決まるからである。

例 2 の $\vec{F}(\vec{r}) = (2xy, x^2)$ を再度取り上げ，(2.11) の積分を具体的に実行しよう。対応する微分形式

$$df = 2xydx + x^2dy \tag{2.12a}$$

は，(2.10b) より，完全微分である。原点 $A(0,0)$ を基準点にとり，一般の点 $B(x_1, y_1)$ におけるこの関数の値 $f(x_1, y_1)$ を求める。積分路 $C$ は，それをどのように選んでも結果は同じなの



で，計算に便利な直線経路（右図参照）を選ぶ。この経路上での関連するベクトルは，パラメータ $s$ を用いて，

$$\begin{cases} \vec{r} = (x_1 s, y_1 s), \quad 0 \le s \le 1 \\ d\vec{r} = (x_1 ds, y_1 ds) \\ \vec{F} = (2x_1 y_1 s^2, x_1^2 s^2) \end{cases} \longrightarrow \quad df = \vec{F} \cdot d\vec{r} = 3x_1^2 y_1 s^2 ds$$

と表せる。従って，点 $B$ での関数値が，

$$f(x_1, y_1) = \int_C df = 3x_1^2 y_1 \int_0^1 s^2 ds = x_1^2 y_1$$

と求まる。このようにして，原点を基準点とする $(x, y)$ の関数としての $f = f(x, y)$ が，

$$f(x, y) = x^2 y \tag{2.12b}$$

と得られた。すなわち，完全微分 (2.12a) が，原点を基準点として，(2.12b) のように積分できた。点 $(1, 1)$ での関数 (2.12b) の値は $f(1, 1) = 1$ となり，以前の計算値 (2.8) を再現する。さらに，関数 (2.12b) の偏微分は

$$\frac{\partial f(x, y)}{\partial x} = 2xy, \qquad \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} = x^2$$

となり，(2.12a) の $dx$ と $dy$ の “係数” を再現する。一般に，

完全微分

$$df = F_x(x, y)dx + F_y(x, y)dy, \qquad \frac{\partial F_y(x, y)}{\partial x} = \frac{\partial F_x(x, y)}{\partial y} \tag{2.13a}$$

を積分して得られる関数 $f = f(x, y)$ は，

$$F_x(x, y) = \frac{\partial f(x, y)}{\partial x}, \qquad F_y(x, y) = \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} \tag{2.13b}$$

を満たし，$\vec{F} = (F_x, F_y)$ は，関数 $f$ の勾配 $\mathrm{grad} f(x, y) \equiv \left( \frac{\partial f(x, y)}{\partial x}, \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} \right)$ に他ならない。また，(2.13a) 式における第二式は，$f$ を用いて

$$\frac{\partial^2 f(x, y)}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f(x, y)}{\partial y \partial x} \tag{2.13c}$$

と表され，関数 $f(x, y)$ の二階微分が微分の順序に依らないという自明の関係を表す。

(2.9) 式の証明は，以下の 2A 節で行う。少し高度なので，詳細に関心のない読者は読み飛ばして頂きたい。

## 2.5　独立変数の変換に際して便利な恒等式

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = -1 \tag{2.14}$$

この恒等式は，$z = z(x, y)$ から $y = y(x, z)$ 等への変数変換に際して便利である。
証明

$z = z(x, y)$ の点 $(x, y)$ における微小変化は，$x$ 方向の勾配 $\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y$ と $y$ 方向の勾配 $\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x$ を用いて，

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy$$

と表せる。この両辺を無限小の増分 $dy$ で割ると，

$$\frac{dz}{dy} = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \frac{dx}{dy} + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x$$

が得られる。特に，$z =$ 一定 の等高線に沿った変化 $(x, y) \to (x + dx, y + dy)$ を考えると，

$$0 = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \quad \text{すなわち} \quad \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x$$

が得られる。この両辺に $\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x$ を掛けると，(2.14) 式が得られる。証明終り。

## 2.6　熱力学と数学

ここでは，熱力学と数学の関係をまとめる。

まず，熱力学における独立変数は，状態変数とよばれ，粒子数が一定の場合には，$(V, P)$，$(T, V)$，$(T, P)$ のいずれかである。$(V, P, T)$ の間には，「状態方程式」と呼ばれる一つの関数関係 $P = P(T, V)$ が存在し，$V = V(T, P)$ あるいは $T = T(V, P)$ とも表せる。従って，(2.14) 式，すなわち

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -1 \tag{2.15}$$

が成立する。例えば， 理想気体の場合には，$PV = nRT$ が成立し，$P = nRT/V$，$T = PV/nR$，$V = nRT/P$ と三通りに表せる。これらを用いると，

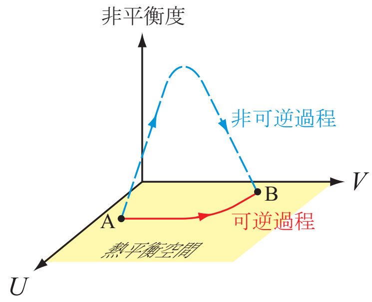
$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{nR}{V} \cdot \frac{P}{nR} \cdot \frac{nRT}{-P^2} = \frac{nRT}{-PV} = -1$$

が示せる。

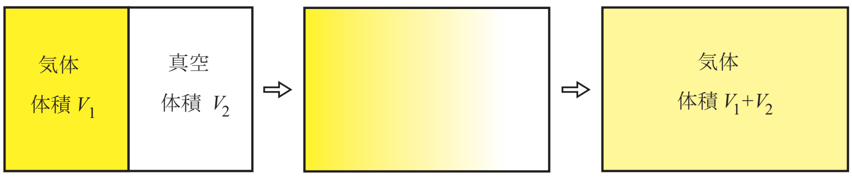
熱力学の独立変数である状態変数は，分量に比例する「示量変数」と，分量に関係のない「示強変数」に分類される。前者の例としては，体積，内部エネルギー，エントロピー，熱力学ポテンシャルなどがあり，また，後者の例としては，温度，圧力，化学ポテンシャルが挙げられる。

熱力学の「状態量」は，力学での「ポテンシャル」に相当し，二点間の値の差が経路に依らない量を意味する。その微小変化は「完全微分」で表せる。

熱力学の計算に用いられる経路は，準静的過程（非常にゆっくりとした変化）である。準静的過程は，逆向きにたどれる可逆過程でもある。可逆過程は，温度 $T$ と圧力 $P$ が厳密に定義できる空間，すなわち，熱平衡状態の空間における経路である。そして，それ以外の経路を非可逆過程と言う。右図のように，粒子数一定の状態は，二つの独立変数 $(U, V)$ で指定することができる。その一つの熱平衡状態 A から別の熱平衡状態 B に移る経路には，熱平衡空間内の経路である様々な可逆過程の他に，熱平衡空間から飛び出てワープする非可逆過程も存在する。そして，経路上での時間変化が急激であればあるほど，非平衡度は増す。我々の身の回りの現象は，そのほとんどすべてが非可逆過程である。しかし，熱力学では，温度・圧力の定義できないこの非平衡空間の経路をたどることができない。一方で，始状態 A と終状態 B が熱平衡状態であれば，どの経路をたどろうと，それらの間の状態量の変化は，熱力学で計算でき，変化の方向も予測できるのである。




非可逆過程の典型例としては，気体の断熱自由膨張がある。下図のように，断熱壁で囲まれた箱の左側に気体が入っており，右側の真空域と壁で仕切られている状況を考える。そして，ある時刻に仕切りを取り払う。日常経験に基づくと，気体は，この急激な外部環境の変化の後，(b) のような非均一な状態（非平衡状態）を経て，系全体で密度が一定の熱平衡状態 (c) に落ち着く。この過程は，「非可逆過程」で，(c) から (a) への変化は起きない。また，(b) の非一様な状態では，温度も圧力も厳密には定義できない。一方で，(a) から (c) へは，(a) の仕切りをゆっくりと右方向に動かすことで，可逆的に到達可能なのである。




(a) 熱平衡　　(b) 非平衡　　(c) 熱平衡

最後に，熱力学第一法則と第二法則の内容を要約する。第一法則は，(i) 熱はエネルギーの一種であること（熱の一般性），および，(ii) 「内部エネルギー」なる状態量（＝ポテンシャル）が存在することを主張する。一方，第二法則は，(i) 熱は質の良くないエネルギーであること（熱の特殊性），および，(ii) 「エントロピー」なる状態量（＝ポテンシャル）が存在することを主張する。

## 2A (2.9) 式の証明

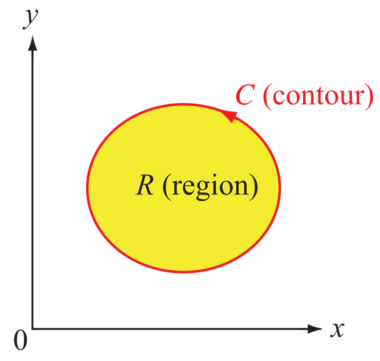
以下では，(2.9) 式の証明を行う。証明は， (i) 「グリーンの定理」の証明，(ii) (2.9) 式の証明，の二段階で行う。

### 2A.1 グリーンの定理

定理の内容は，次の通りである。

**グリーンの定理**

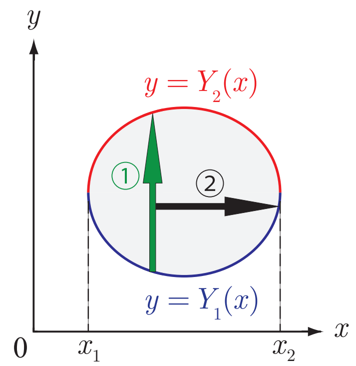
$$\oint_C (F_x dx + F_y dy) = \iint_R dxdy \left( \frac{\partial F_y}{\partial x} - \frac{\partial F_x}{\partial y} \right) \tag{2.16}$$




左辺は，経路 $C$ に沿った反時計回りの一周線積分を表し，また，右辺は，領域 $R$ における二重積分である。その詳しい内容は以下の証明で明らかにする。

証明

まず，(2.16) 式右辺第二項の領域 $R$ についての積分を，右図のように，$x$ を決めて縦方向（$y$ 方向）に積分した後，横方向に $x$ 積分を実行し，次のように変形する。




$$- \iint_R dxdy \frac{\partial F_x(x,y)}{\partial y}$$

$$= - \int_{x_1}^{x_2} dx \int_{Y_1(x)}^{Y_2(x)} dy \frac{\partial F_x(x,y)}{\partial y}$$

（$y$ 積分は容易に実行できる）

$$= - \int_{x_1}^{x_2} dx \left[ F_x(x, Y_2(x)) - F_x(x, Y_1(x)) \right]$$

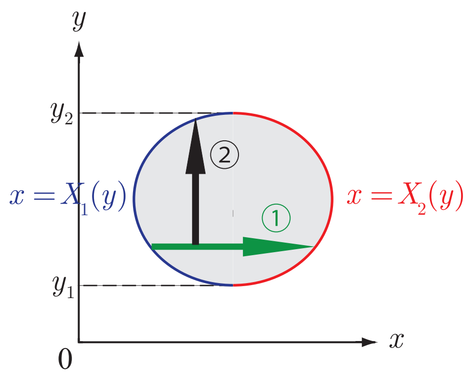
（第一項で積分の下限と上限を入れ替え）

$$= \int_{x_2}^{x_1} dx F_x(x, Y_2(x)) + \int_{x_1}^{x_2} dx F_x(x, Y_1(x))$$

（これは $C$ に沿った反時計回りの線積分）

$$= \oint_C F_x(x,y) dx \tag{2.17a}$$

次に，(2.16) 式右辺第一項の領域 $R$ についての積分を，右図のように，$y$ を決めて横方向（$x$ 方向）に積分した後，縦方向に $y$ 積分を実行し，次のように変形する。




$$\iint_R dxdy \frac{\partial F_y(x,y)}{\partial x} = \int_{y_1}^{y_2} dy \int_{X_1(y)}^{X_2(y)} dx \frac{\partial F_y(x,y)}{\partial x}$$

$$= \int_{y_1}^{y_2} dy \left[ F_y(X_2(y), y) - F_y(X_1(y), y) \right]$$

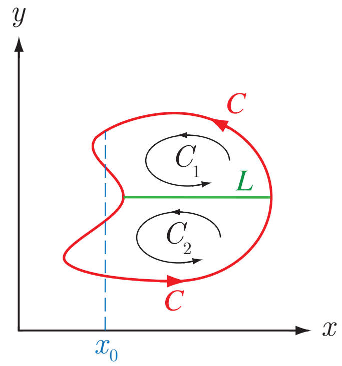
$$= \int_{y_1}^{y_2} dy F_y(X_2(y), y) + \int_{y_2}^{y_1} dy F_y(X_1(y), y)$$

$$= \oint_C F_y(x,y) dy \tag{2.17b}$$

(2.17a) 式と (2.17b) 式を辺々加えあわせると定理が得られる。証明終り。

### 2A.2 より一般的な閉曲線の場合

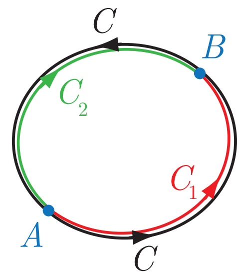
上の証明は，一つの $x$ に高々 2 つの $y = Y_1(x), Y_2(x)$ が対応する「二価関数」の場合を扱っている。従って，例えば右図のように，ある $x = x_0$ について，$C$ 上の 4 つの値が対応する「四価関数」の場合には，証明はそのままでは適用できない。しかし，適当な直線 $L$ を引いて $C$ を閉曲線 $C_1$ と $C_2$ に分割して，それぞれに上の証明が成立するようにできる。挿入した $L$ 上の線積分は，$C_1$ と $C_2$ で逆向きとなって相殺される。従って，$C = C_1 + C_2$ についても定理は成立することになる。さらに一般的な多価関数の閉曲線の場合も，同様の議論で定理の成立を示せる。




### 2A.3 (2.9) 式の証明

グリーンの定理 (2.16) における右辺の一周線積分 $C$ を，右図の経路 $C_1$ と $C_2$ 上の線積分の和として表すと，$C_2$ が $C$ と逆向きであることを考慮して，(2.16) 式は

$$\int_{C_1}(F_x dx + F_y dy) - \int_{C_2}(F_x dx + F_y dy) = \iint_R \left(\frac{\partial F_y}{\partial x} - \frac{\partial F_x}{\partial y}\right) \tag{2.18}$$




へと書き換えられる。この (2.18) 式と閉曲線 $C$ が任意に選べることより，

$$\left(R \text{ 内で } \frac{\partial F_y}{\partial x} = \frac{\partial F_x}{\partial y} \text{ が成立}\right) \leftrightarrows \left(\int_{C_1} = \int_{C_2} \text{ が任意の } C_1 \text{ と } C_2 \text{ で成立}\right)$$

が成り立つことがわかる。証明終り。