ヤコビアン演算子を用いる物理化学問題の解法 II

橋本 典史 *

How to Solve Problems in Physical Chemistry Using Jacobian Operator II

Norifumi HASHIMOTO

Abstract

I have shown the teaching method using Jacobian operator helps students to solve problems in physical chemistry. This paper shows how to solve supplementary problems in physical chemistry using this method.

Keywords: Physical Chemistry, Thermodynamics, Partial Derivatives, Jacobian Operator

1. 緒言

先の論文において、ヤコビアン演算子を用いて熱力学の関係式を証明する教育方法を示した。この教育方法は、パズル的で理解しやすいため、学生からの評価は良好であった。学生から、ヤコビアン演算子を用いて解ける問題が、もっと欲しいとの要望があったため、補充問題を作成した。この教育方法は、熱力学の関係式の証明における新規な方法である[1)−4)]。

2. ヤコビアン演算子の基本的性質

以下にヤコビアン演算子の基本的性質を示す。

$$\left(\frac{\partial X}{\partial A}\right)_B = \frac{\partial(X,B)}{\partial(A,B)} = \frac{1}{\dfrac{\partial(A,B)}{\partial(X,B)}}$$

$$= \frac{-\partial(B,X)}{\partial(A,B)} = \frac{\partial(X,B)}{-\partial(B,A)} = \frac{\partial(B,X)}{\partial(B,A)}$$

$$\left(\frac{\partial X}{\partial A}\right)_B \left(\frac{\partial Y}{\partial C}\right)_D = \frac{\partial(X,B)}{\partial(A,B)}\frac{\partial(Y,D)}{\partial(C,D)}$$

$$= \frac{\partial(X,B)}{\partial(C,D)}\frac{\partial(Y,D)}{\partial(A,B)}$$

$$= \frac{\partial(Y,D)}{\partial(A,B)}\frac{\partial(X,B)}{\partial(C,D)}$$

3. ヤコビアン演算子を用いる偏微分係数を含む熱力学の関係式の証明方法

問題1 以下の式を証明しなさい[4)]。

$$\kappa_S = \frac{C_V}{C_P}\kappa_T$$

ただし、κ_S と κ_T は次のように定義される。

$$\kappa_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S \quad \kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

解答1

$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V$、$\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}P$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$$

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$$

κ_S に、ヤコビアン演算子を適用する。

$$\kappa_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = -\frac{1}{V}\frac{\partial(V,S)}{\partial(P,S)} = -\frac{1}{V}\frac{\partial(S,V)}{\partial(S,P)}$$

$$= -\frac{1}{V}\frac{\partial(S,V)}{\partial(T,V)}\frac{\partial(T,V)}{\partial(T,P)}\frac{\partial(T,P)}{\partial(S,P)}$$

$$= -\frac{1}{V}\frac{\partial(S,V)}{\partial(T,V)}\frac{\partial(V,T)}{\partial(P,T)}\frac{1}{\dfrac{\partial(S,P)}{\partial(T,P)}}$$

---

*香川高等専門学校 高松キャンパス 一般教育科

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

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

$$=\frac{C_V}{C_P}\kappa_T$$

問題2 以下の式を証明しなさい[2]。

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P=\frac{1}{V}\frac{C_P}{\alpha}-P$$

ただし、αは次のように定義される。

$$\alpha=\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

解答2

$\mathrm{d}U=T\mathrm{d}S-P\mathrm{d}V$、$\mathrm{d}H=T\mathrm{d}S+V\mathrm{d}P$

$$C_P=\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P=T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P=T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P-P$$ となる。

$$\frac{1}{V}\frac{C_P}{\alpha}=T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P$$ を証明すればよい。

左辺の偏微分係数にヤコビアン演算子を適用する。

$$\frac{1}{V}\frac{C_P}{\alpha}=\frac{1}{V}T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P\frac{1}{\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}$$

$$=T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P\frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}$$

$$=T\frac{\partial(S,P)}{\partial(T,P)}\frac{1}{\frac{\partial(V,P)}{\partial(T,P)}}$$

$$=T\frac{\partial(S,P)}{\partial(T,P)}\frac{\partial(T,P)}{\partial(V,P)}$$

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

問題3 以下の式を証明しなさい[2]。

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_V=C_V\frac{\kappa}{\alpha}+V$$

ただし、κとαは次のように定義される。

$$\kappa=-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \qquad \alpha=\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

解答3

$\mathrm{d}U=T\mathrm{d}S-P\mathrm{d}V$、$\mathrm{d}H=T\mathrm{d}S+V\mathrm{d}P$

$$C_V=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V=T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_V=T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V+V$$ となる。

$$C_V\frac{\kappa}{\alpha}=T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V$$ を証明すればよい。

左辺の偏微分係数にヤコビアン演算子を適用する。

$$C_V\frac{\kappa}{\alpha}=T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\left\{-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T\right\}\frac{1}{\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}$$

$$=T\frac{\partial(S,V)}{\partial(T,V)}\frac{-\partial(V,T)}{\partial(P,T)}\frac{1}{\frac{\partial(V,P)}{\partial(T,P)}}$$

$$=T\frac{\partial(S,V)}{\partial(T,V)}\frac{\partial(T,V)}{\partial(P,T)}\frac{\partial(T,P)}{\partial(V,P)}$$

$$=T\frac{\partial(S,V)}{\partial(T,V)}\frac{\partial(T,V)}{\partial(P,T)}\frac{\partial(P,T)}{\partial(P,V)}$$

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

問題4 以下の式を証明しなさい[4]。

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H=\frac{V}{C_P}(\alpha T-1)$$

ただし、αは次のように定義される。

$$\alpha=\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

解答4

$\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}P$

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$$

$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H$ にヤコビアン演算子を適用する。

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \frac{\partial(T,H)}{\partial(P,H)} = \frac{\partial(H,T)}{\partial(H,P)} = \frac{1}{\dfrac{\partial(H,P)}{\partial(H,T)}}$$

$$= \frac{1}{\dfrac{\partial(H,P)}{\partial(T,P)}}\frac{\partial(H,T)}{\partial(T,P)} = \frac{1}{\left(\dfrac{\partial H}{\partial T}\right)_P}\frac{\partial(H,T)}{-\partial(P,T)}$$

$$= \frac{1}{C_P}\left\{-\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T\right\}$$

$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -TV\alpha + V$ を証明すればよい。

$\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}P$ から、次の式が導出される。

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V = ※$$

$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$ は、$\mathrm{d}T$ と $\mathrm{d}P$ をもつ式①と式②から考える。

$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}P \qquad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots ①$$

$$\mathrm{d}G = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T \mathrm{d}P \qquad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots ②$$

式①と式②から、次の2式が導出される。

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

$\mathrm{d}G$は完全微分であるから、次の関係が成り立つ。

$$\left[\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P\right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T\right]_P$$

この関係から次の式が導出される。

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

$$※ = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V = -TV\left\{\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right\} + V$$

$$= -TV\alpha + V$$

4. 結言

ヤコビアン演算子を用いる偏微分係数を含む熱力学の関係式の証明方法を前回と今回の2回で示した。この方法は、一般的な物理化学の教科書及び問題集には全く記載されていない。この例示した容易な証明方法は、担当している高等専門学校の学生の学習意欲の向上に大いに貢献した。この方法は、熱力学の関係式の証明における新規な教育方法である。

参考文献

1 橋本典史, ヤコビアン演算子を用いる物理化学問題の解法, 香川高等専門学校紀要, vol.6, 65–67, 平成27年.

2 久保亮五 編, 大学演習 熱学・統計力学 修訂版, 裳華房, 平成28年.

3 David W. Ball , Physical Chemistry , Thomson Brooks/Cole, 2003.

4 Ira N. Levine , Physical Chemistry Six Edition , McGraw-Hill, 2009.