ヤコビアン演算子を用いる物理化学問題の解法

橋本　典史*

How to Solve Problems in Physical Chemistry Using Jacobian Operator

Norifumi HASHIMOTO

Abstract

Physical chemistry is an important subject in the curriculum of National Institute of Technology. Thermodynamics deals with partial derivatives. It is not easy for students to prove thermodynamic equations with partial derivatives. The teaching method using Jacobian operator helps them to solve problems in physical chemistry.

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

1. 緒言

物理化学は工学科目の根幹を成す科目である。熱力学の項目は数学の知識を必要とするため、高等専門学校の学生は苦手科目の一つとして挙げることが多い。熱力学の関係式の中には偏微分係数を含むものがある。これらの関係式の証明方法は、主に数学の偏微分法に基づく証明方法が用いられている。これらの関係式を容易に証明する方法を学生に提供できれば学生の学習意欲は向上すると考えられる。今回、示したヤコビアン演算子を用いる証明方法は、パズル的である。証明問題を解くときに学生は積極的に、この手法を活用していた。現在、物理化学の教科書類にヤコビアン演算子を用いて熱力学の関係式を証明したものは存在しない[1)－7)]。この手法は、熱力学の関係式の証明方法における新規な教育手法である。

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[1)]。

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

解答1

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

$\frac{\partial(U,V)}{\partial(P,V)}$ となる。

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

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

*香川高等専門学校　高松キャンパス　一般教育科

問題2　以下の式を証明しなさい[2)]。

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

解答2

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

$\frac{\partial(V,P)}{\partial(T,P)}$ となる。残りの部分にも適用する。

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

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

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

問題3　以下の式を証明しなさい[3)]。

$$C_P-C_V=TV\alpha^2/\kappa$$

ただし、α と κ は次のように定義される。

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

解答3

$$C_P-C_V=\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P-\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

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

を上式に適用し、整理すると次式になる。

$$C_P-C_V=T\left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P-\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\right]$$

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

この式から次式を導出する。

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

これを用いると、C_P-C_V は次式になる。

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

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

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

$$\mathrm{d}A=\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V\mathrm{d}T+\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T\mathrm{d}V \qquad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots ②$$

式①と式②から、次の2式が導出される。

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

$\mathrm{d}A$は完全微分であるから、次の関係が成り立つ。

$$\left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V\right]_T=\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T\right]_V$$

この関係から次の式が導出される。

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

以上より、C_P-C_V は次式になる。

$$C_P-C_V=T\underset{\sim\sim\sim\sim\sim\sim\sim\sim}{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}$$

$\sim\sim\sim$ 部分において、ヤコビアン演算子を適用する。

$$C_P-C_V=T\frac{\partial(P,V)}{\partial(T,V)}\frac{\partial(V,P)}{\partial(T,P)}$$

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

$$=TV\left\{\frac{1}{V}\frac{\partial(V,P)}{\partial(T,P)}\right\}^2\frac{1}{\left\{-\frac{1}{V}\frac{\partial(V,T)}{\partial(P,T)}\right\}}$$

$$=TV\alpha^2/\kappa$$

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。この手法は、熱力学の関係式の証明方法における新規な教育手法である。

参考文献

1 吉岡甲子郎 荻野一善, 大学演習 物理化学, 65, 裳華房, 昭和 61 年.

2 吉岡甲子郎 荻野一善, 大学演習 物理化学, 62, 裳華房, 昭和 61 年.

3 吉岡甲子郎 荻野一善, 大学演習 物理化学, 102, 裳華房, 昭和 61 年.

4 由井宏治, 見える！使える！化学熱力学入門, オーム社, 平成 25 年.

5 小暮陽三, なっとくする演習・熱力学, 講談社, 平成 26 年.

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

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