微分積分法　（１）

導関数の性質

(1) c を定数とするとき $(fc)' = cf'$
(2) $(f+g)' = f' + g'$, $(f-g)' = f' - g'$
(3) $(fg)' = f'g + fg'$
(4) $\left(\dfrac{f}{g}\right)' = \dfrac{g'f - gf'}{f^2}$　ただし、$f \neq 0$ とする.

解:
(1)、*(2)* は省略。
(3)

$$\begin{aligned}
&\frac{1}{h}\{f(x+h)g(x+h) - f(x)g(x)\} \\
&\qquad = \frac{f(x+h)-f(x)}{h}g(x+h) + f(x)\frac{g(x+h)-g(x)}{h} \\
&\qquad \to f'g + fg'
\end{aligned}$$

(4)

$$\begin{aligned}
\frac{1}{h}\left\{\frac{g(x+h)}{f(x+h)} - \frac{g(x)}{f(x)}\right\} &= \frac{1}{h}\left\{\frac{g(x+h)f(x) - f(x+h)g(x)}{f(x+h)f(x)}\right\} \\
= \frac{1}{f(x+h)f(x)}\left\{\frac{g(x+h)-g(x)}{h}f(x) - g(x)\frac{f(x+h)f(x)}{h}\right\} \\
&\to \frac{1}{f(x)^2}\{g'(x)f(x) - g(x)f'(x)\} \qquad \blacksquare
\end{aligned}$$

問題

(1) $\dfrac{1}{x^2-2x}$ を微分せよ

(2) $\dfrac{2x+5}{x^2-1}$ を微分せよ

(3) $(x^2)' = nx^{n-1}$ を示せ $(n \in \mathbb{N})$

合成関数の微分

$y = f(u), u = g(x)$ でそれぞれの変数 u, x は微分可能な関数とする。
合成関数 $y = f \circ g$ について

$$\frac{dy}{dx} = \frac{dy}{du} \cdot \frac{du}{dx}$$

が成立する。

解:
$k = g(x+h) - g(x) = g(x+h) - u$ とおく.
$k = 0$ のときは

$$\frac{f \circ g(x+h) - f \circ g(x)}{h} = 0$$

なので、恒等的に du も dx も $= 0$.　だから、

$$\frac{dy}{dx} = \frac{dy}{du} \cdot \frac{du}{dx} = 0$$

$k \neq\ 0$ のときは

$$\begin{aligned} \frac{f \circ g(x+h) - f \circ g(x)}{h} &= \frac{f(u+k) - f(u)}{h} \\ &= \frac{f(u+k) - f(u)}{k} \cdot \frac{g(x+h) - g(x)}{h} \\ &\to \frac{dy}{du} \cdot \frac{du}{dx} \quad (h \to 0) \qquad \blacksquare \end{aligned}$$

<u>**問題**</u>
(1) $y = 2\sqrt{4 - x^2}$ を微分せよ

(2) $(\log|x|)' = \dfrac{1}{x}$ を示せ

置換積分

$x = g(t)$ で $a = g(\alpha)$, $b = g(\beta)$ のとき、

$$\int_a^b f(x)\,dx = \int_\alpha^\beta f(g(t))g'(t)\,dt$$

解:
合成関数の微分式より容易に示される。

部分積分

$$\int_a^b f(x)g'(x)\,dx = \big[f(x)g(x)\big]_a^b - \int_a^b f'(x)g(x)\,dt$$

解:
導関数の性質 *(3)* より容易に示される。

まとめ問題　（１）

<u>問題</u>

以下を示せいっ

(1) $(\sin x)' = \cos x$

(2) $(e^x)' = e^x$

(3) $(\log|x|)' = \dfrac{1}{x}$

(4) $(x^a)' = ax^{a-1}$

(5) $(x^x)' = x^x(1 + \log x)$

微分積分法　（２）

ロルの定理

関数 $f(x)$ が $\left[a, b\right]$ で連続、(a, b) で微分可能なとき、

$$f(a) = f(b) \text{ ならば、} f'(c) = 0 \quad (a < c < b)$$

となる c が少なくとも一つは存在する。

解:

(i) f が定数関数のき、$f'(x)$ は恒等的に $= 0$ だから $O.\ K.$

(ii) 任意の関数 f は連続であれば必ず閉区間で最大値、最小値をとる. また、下図より、最大値・最小値のいずれかは $f(a) = f(b)$ とは異なる値をとる。

今、$f(a) \neq f(c)$ で、$f(c)$ が最大値をとるとすると、$a < c < b$ で、$a < c - h < c + hb$ となるような $h \quad (> 0)$ を考え、$f(c)$ は最大値だから、

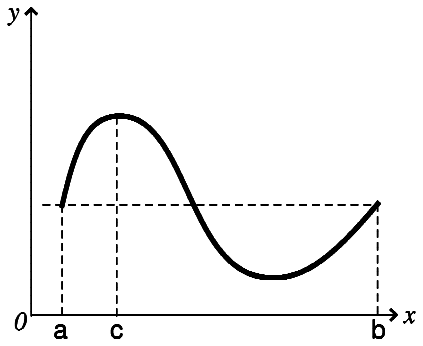
$$f(c \pm h) - f(c) > 0 \quad \text{で、}$$

$$\frac{f(c-h) - f(c)}{-h} \geq 0, \quad 0 \geq \frac{f(c+h) - f(c)}{h}$$

f は微分可能だから、$h \to 0$ のとき、

$$f'(c) \geq 0, \quad 0 \geq f'(c) \quad \therefore f'(c) = 0$$

(ii) $f(c)$ が最小値のときも同様　■



コーシーの平均値の定理

関数 $f(x), g(x)$ が $\left[a,\, b\right]$ で連続、$(a,\, b)$ で微分可能なときで、なおかつ $g'(x) \neq 0$ とする.

$$\frac{f(b)-f(a)}{g(b)-g(a)} = \frac{f'(c)}{g'(c)} \quad (a < c < b)$$

となる c が少なくとも一つは存在する。

解:

$k = f(b) - f(a), h = g(b) - g(a)$ とおく.

まず、$g'(x) \neq 0$ だから、ロルの定理より $h \neq 0$.

$F(x) = hf(x) - kg(x)$ とおくと

$$F(a) = F(b) = f(a)g(b) - f(b)g(a) \quad \therefore F(a) = F(b)$$

だから、ここでもロルの定理が使えて、

$$F'(c) = hf'(c) - kg'(c) = 0 \quad \text{となる } c \text{ が少なくとも一つ存在する} \because (\text{ロルの定理})$$

このとき、

$$\frac{f(b)-f(a)}{g(b)-g(a)} = \frac{f'(c)}{g'(c)} \quad (a < c < b) \qquad \blacksquare$$

平均値の定理

関数 $f(x)$ が $\left[a,\, b\right]$ で連続、$(a,\, b)$ で微分可能なとき、

$$f(b) - f(a) = (b-a)f'(c) \quad (a < c < b)$$

となる c が少なくとも一つは存在する。

解:

コーシーの平均値の定理で $g(x) = x$ とおくと容易に示される。

テーラー展開

テーラーの定理

関数 $f(x)$ が n 回微分可能とする．定義域にある定点 a をとると、

$$\begin{aligned} f(x) &= f(a) + \frac{f'(a)}{1\,!}(x-a) + \frac{f''(a)}{2\,!}(x-a)^2 + \cdots \\ &\quad + \frac{f^{(n-1)}(a)}{(n-1)\,!}(x-a)^{n-1} + \frac{f^{(n)}(a)}{n\,!}(x-a)^n \end{aligned}$$

となる c が少なくとも一つは存在する。
c は a と x の間の点で、$c = a + \theta(x-a), \quad 0 < \theta < 1$

解:

$$F(x) = f(x) - \left\{ f(a) + \frac{f'(a)}{1\,!}(x-a) + \frac{f''(a)}{2\,!}(x-a)^2 + \cdots + \frac{f^{(n-1)}(a)}{(n-1)\,!}(x-a)^{n-1} \right\}$$

とおく．$F(x)$ を繰り返し微分すると、

$$\begin{aligned} F(x) &= f(x) - \left\{ f(a) + \frac{f'(a)}{1\,!}(x-a) + \frac{f''(a)}{2\,!}(x-a)^2 + \frac{f^{(3)}(a)}{3\,!}(x-a)^3 + \cdots + \frac{f^{n-1}(a)}{(n-1)\,!}(x-a)^{n-1} \right\} \\ F'(x) &= f'(x) - \left\{ f'(a) + \frac{f''(a)}{1\,!}(x-a) + \frac{f^{(3)}(a)}{2\,!}(x-a)^2 + \cdots + \frac{f^{n-1}(a)}{(n-1)\,!}(x-a)^{n-1} \right. \\ F''(x) &= f''(x) - \left\{ f''(a)(x-a) + \frac{f^{(3)}(a)}{1\,!}(x-a) + \cdots + \frac{f^{n-1}(a)}{(n-1)\,!}(x-a)^{n-1} \right. \\ F^{(3)}(x) &= f^{(3)}(x) - \left\{ f^{(3)}(a) + \cdots + \frac{f^{n-1}(a)}{(n-1)\,!}(x-a)^{n-1} \right. \\ &\cdots \\ F^{(n-1)}(x) &= f^{(n-1)}(x) - f^{(n-1)}(a) \\ F^{(n)}(x) &= f^{(n)}(x) \end{aligned}$$

また、$G(x) = (x-a)^n$ とおくと、これは簡単で、

$$G(a) = G'(a) = G''(a) = \cdots = G^{(n-1)}(a) = 0, \quad G^{(n)} = n\,!$$

$F(x), G(x)$ にコーシーの平均値の定理を適応すると、

$$\frac{F(x)}{G(x)} = \frac{F(x) - F(a)}{G(x) - G(a)} = \frac{F'(x_1)}{G'(x_1)}$$

となる点 x_1 が $(a \quad x)$ に存在する．

$$\frac{F'(x_1)}{G'(x_1)} = \frac{F'(x_1) - F'(a)}{G'(x_1) - G'(a)} = \frac{F''(x_2)}{G''(x_2)}$$

となる点 x_2 が $(a \quad x_1)$ に存在する．
定理の適応をこのように繰り返していくと、最終的には

$$\frac{F^{(n-1)}(x_{n-1})}{G^{(n-1)}(x_{n-1})} = \frac{F^{(n-1)}(x_{n-1}) - F^{(n-1)}(a)}{G^{(n-1)}(x_{n-1}) - G^{(n-1)}(a)} = \frac{F^{(n)}(x_n)}{G^{(n)}(x_n)}$$

となる点 x_n が $(a \quad x_{n-1})$ に存在する、ということになる. 以上をまとめると、

$$\frac{F(x)}{G(x)} = \frac{F'(x_1)}{G'(x_1)} = \cdots = \frac{F^{(n-1)}(x_{n-1})}{G^{(n-1)}(x_{n-1})} = \frac{F^{(n)}(x_n)}{G^{(n)}(x_n)} = \frac{f^{(n)}(x_n)}{n\,!}$$

$x_n = c$ とおくと、

$$F(x) = \frac{f^{(n)}(c)}{n\,!}(x-a)^n \qquad \blacksquare$$

この展開式を関数 $f(x)$ の点 a における**テーラー展開** という.
この展開式の最後の項を（**ラグランジュの**）**剰余項**と呼ぶ. テーラーの定理で点 a を 0 とすると、次の定理となる.

マクローリンの定理

関数 $f(x)$ が n 回微分可能とする. 定義域に 0 があるとする.

$$\begin{aligned} f(x) &= f(0) + \frac{f'(0)}{1\,!}x + \frac{f''(0)}{2\,!}x^2 + \cdots \\ &\quad + \frac{f^{(n-1)}(0)}{(n-1)\,!}x^{n-1} + \frac{f^{(n)}(0)}{n\,!}x^n \end{aligned}$$

となる c が少なくとも一つは存在する。
c は a と x の間の点で、$c = a + \theta(x-a), \quad 0 < \theta < 1$

マクローリン展開の剰余項が 0 に収束する場合、数値計算上、単純で重要な近似式を与えることがある.

例）以下、$(-\infty, \quad \infty)$

(1) $e^x = 1 + x + \dfrac{x^2}{2\,!} + \dfrac{x^3}{3\,!} + \cdots$

(2) $\sin x = x - \dfrac{x^3}{3\,!} + \dfrac{x^5}{5\,!} - \cdots$

(3) $\cos x = x - \dfrac{x^2}{2\,!} + \dfrac{x^4}{4\,!} - \cdots$

(4) $\log(1+x) = x - \dfrac{x^2}{2\,!} + \dfrac{x^3}{3\,!} - \cdots$

偏微分と全微分

偏微分の順序交換可能性

関数 $f(x,y)$ が $\dfrac{\partial^2 f}{\partial x \partial y}$, $\dfrac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}$ をもち、連続ならば、

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}$$

が成り立つ.

解:

$$\begin{aligned}
F &= f(x+h, y+k) - f(x+h, y) - f(x, y+k) + f(x, y) \\
\phi(x,y) &= f(x+h, y) - f(x, y) \\
\psi(x,y) &= f(x, y+k) - f(x, y)
\end{aligned}$$

とおく. ϕ は偏微分可能だから平均値の定理を 2 回用いて

$$\begin{aligned}
F &= \phi(x, y+k) - \phi(x, y) \\
&= \frac{\partial \phi(x, y+\theta_1 k)}{\partial y} \quad (0 < \theta_1 < 1) \\
&= \frac{\partial f(x+h, y+\theta_1 k)}{\partial y} - \frac{\partial f(x, y+\theta_1 k)}{\partial y} \\
&= kh \frac{\partial^2 f(x+\theta_2 h, y+\theta_1 k)}{\partial y \partial x} \quad (0 < \theta_2 < 1)
\end{aligned}$$

同様に、ψ についても

$$\begin{aligned}
F &= \psi(x+h, y) - \psi(x, y) \\
&= \frac{\partial \psi(x+\theta_3 h, y)}{\partial x} \quad (0 < \theta_3 < 1) \\
&= \frac{\partial f(x+\theta_3 h, y+k)}{\partial x} - \frac{\partial f(x+\theta_3 h, y)}{\partial x} \\
&= hk \frac{\partial^2 f(x+\theta_3 h, y+\theta_4 k)}{\partial x \partial y} \quad (0 < \theta_4 < 1)
\end{aligned}$$

となる. したがって

$$\frac{\partial^2 f(x+\theta_2 h, y+\theta_1 k)}{\partial y \partial x} = \frac{\partial^2 f(x+\theta_3 h, y+\theta_4 k)}{\partial x \partial y}$$

$(h,\, k) \to (0,\, 0)$ で、

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

全微分

すべての点 $(x,\, y)$ で、関数 $f(x,y)$ が微分可能なとき

$$\Delta f = \frac{\partial f}{\partial x}\Delta x + \frac{\partial f}{\partial y}\Delta y + \varepsilon\rho \quad \lim_{\rho\to 0}\varepsilon = 0$$

が成り立ち、これを

$$df = \frac{\partial f}{\partial x}dx + \frac{\partial f}{\partial y}dy$$

と表し、df を関数 $f(x,y)$ の**全微分**という.

問題

次の全微分を求めいっ

(1) $f(x,y) = e^{xy}$

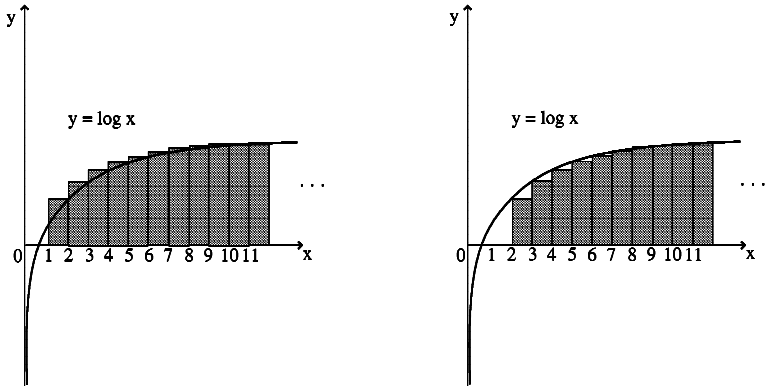
(2) $f(x,y) = \lim(x + y^2)$

スターリングの近似式

スターリングの近似式

非常に大きなスケールでの近似式.

$$\log N\,! \simeq N(\log N - 1)$$



解:
上の図より、

$$\log 1 + \log 2 + \cdots + \log(N-1) < \int_1^N \log x\,dx < \log 2 + \log 3 + \cdots + \log N$$

不等式の左項は

$$\log 1 + \log 2 + \cdots + \log(N-1) = \log(N-1)\,!$$

中項は部分積分より、

$$\begin{aligned}\int_1^N \log x\,dx &= \big[x\log x\big] - \int_1^N x\cdot\frac{1}{x}\,dx \\ &= N(\log N - 1) + 1\end{aligned}$$

右項は、$\log 1 = 0$ だから

$$\log 2 + \log 3 + \cdots + \log N = \log N\,!$$

だから、以上より

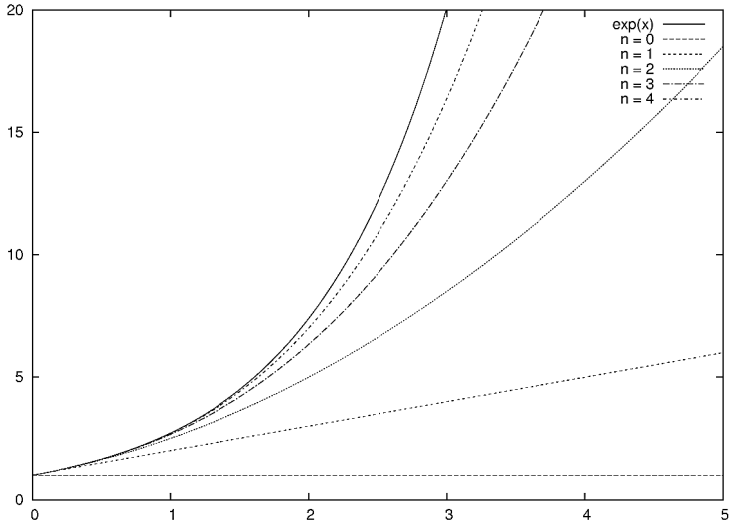
$$\log(N-1)\,! < N(\log N - 1) + 1 < \log N\,!$$

だからおおざっぱに言って、、、

$$\log N\,! \simeq N(\log N - 1) \qquad \blacksquare$$

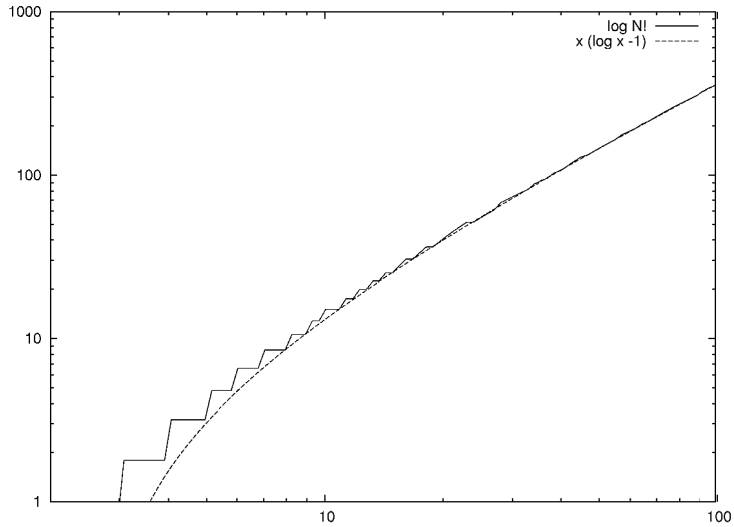
テーラー展開の例

$e^x = 1 + x + \dfrac{x^2}{2!} + \dfrac{x^3}{3!} + \cdots$ の展開の様子.



$1 + x + \dfrac{x^2}{2!} + \dfrac{x^3}{3!} + \cdots$ の無限級数は e^x に限りなく近づいていく.

スターリングの近似式



$n(\log n - 1)$ は n が大きければ $\log n!$ に限りなく近づいていく.

第 I 部

熱力学とネルンストの式

1　熱力学の基本則

熱力学の第一法則

”内部エネルギーの変化量は、系の最初と最後の状態だけで定まり、途中の経路に依存しない”

$$U_2 - U_1 \;=\; W + Q + N \tag{1.1}$$

U は内部エネルギー, W は力学的エネルギー, Q は熱量，N は物質の流出入に伴った作用量。式(1.1) はエネルギー保存則を熱力学的に表現したものといえる。

熱力学の第二法則

”熱移動は高温系から低温系に向かって起こりその逆は決して起こらない”
先ずはエントロピーの定義、

$$d\,S \;=\; \frac{\delta\,Q}{T} \tag{1.2}$$

この式が導かれる経緯については附録。さて、第二法則は数式で

$$d\,S \;\geqq\; 0 \tag{1.3}$$

と表される。これを**エントロピー増大の法則**ともいう。

式(1.1) と式(1.2) より熱力学の基本公式

$$d\,U \;=\; T\,dS + \delta W + \delta N \tag{1.4}$$

が得られる。気体の場合は **PV 仕事** が力学的エネルギーとして外界に仕事をするので

$$\delta\,W \;=\; -\,P\,dV \tag{1.5}$$

また、成分 i の**化学ポテンシャル**を μ_i, 粒子数を n_i とおくと $\delta\,N$ は

$$\delta\,N \;=\; \sum_i \mu_i\,dn_i \tag{1.6}$$

で(1.5), (1.6) より

気体に対する熱力学の基本公式

$$d\,U \;=\; T\,dS - P\,dV + \sum_i \mu_i\,dn_i \tag{1.7}$$

が得られる。

2　理想気体の状態方程式

ボイルの法則

”温度が一定の下では理想気体の圧力と体積は反比例する。”

$$PV = f(T) \tag{2.1}$$

$f(T)$ は T が一定ならば定数で、気体の種類によらず一定。ただし、物質量には比例する。

$$f(T) \propto n\,(\text{モル数}) \tag{2.2}$$

シャルルの法則

”圧力が一定の下では理想気体の体積は絶対温度 T に比例する。”

$$V = kT \tag{2.3}$$

$$\frac{V}{T} = k \tag{2.4}$$

理想気体の状態方程式

ボイルの法則とシャルルの法則から”体積 V は圧力 P に反比例し、物質量 n, 温度 T に比例する。”これより

$$PV = nRT \tag{2.5}$$

が導かれる。

式(2.1)，式(2.3) より

$$V = nk\frac{T}{P} \tag{2.6}$$

$$\frac{PV}{T} = nk \tag{2.7}$$

が**ボイルーシャルルの法則**として表される。$\frac{PV}{nT} = k$ は気体の種類のよらず一定で、今慣習に従って k を**気体定数**R として

$$PV = nRT$$

が導かれる。ここで

$$R = 8.32\ J/K \cdot mol \tag{2.8}$$

また、R をアボガドロ数 N_A で除したものを k_β で表し、ボルツマン定数と呼ぶ。

$$k_\beta = \frac{R}{N_A} = 1.38 \times 10^{-23}\ J/K \tag{2.9}$$

3　化学ポテンシャル

ここで改めて、化学ポテンシャル μ_i を導入しておく。先ず、ゲイリュサック・ジュールの自由膨張の実験より以下の法則がある。

自由膨張の性質

気体分子の内部エネルギーは

(1) 温度に依存する。（温度の関数である。）
(2) 体積に依存しない。（体積とは無関係である。）

今ここで、孤立系内で接している二つの系で、孤立系内の温度と圧力が一定で、系の間の気体分子のやり取りだけが自由な場合を考える。

$$T_1 = T_2, \quad P_1 = P_2$$

系 1, 2 の分子数を N_1, N_2 とおき、

$$S = S_1(U_1, V_1, N_1) + S_2(U_2, V_2, N_2)$$

体積やエネルギーも一定で、分子行き来だけによるエントロピーの変化を考えると、S は N_1 または N_2 のみの関数で、平衡のとき

$$\frac{\partial S}{\partial N_1} = \frac{\partial S_1}{\partial N_1} + \frac{\partial S_2}{\partial N_1} = \frac{\partial S_1}{\partial N_1} - \frac{\partial S_2}{\partial N_2} = 0$$

$$\therefore \frac{\partial S_1}{\partial N_1} = \frac{\partial S_2}{\partial N_2} = \text{定数}$$

ここで、

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V} \equiv -\frac{\mu}{T}$$

と定義し、μ を**化学ポテンシャル**と呼ぶ。μ はエネルギーの次元をもつ事になる。

4　エントロピーと相平衡

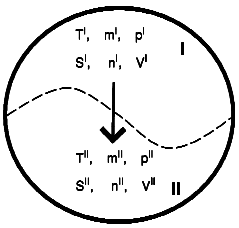


図 1: 孤立系

左図 1 より二つの均一相、I と II が接触していて、相互に境界を通して熱も物質も移動できる開放系を考えまる。この境界は体積変化にも応じる。ただし、相 I と II を合わせた系全体は断熱壁に囲まれた孤立形になったいて全体の体積は一定に保たれているとする。系の中では化学反応は起こらないものとし、系は 1 つの成分からなるものとする。式(1.7) より各相をエントロピーについて整理して表すと

$$T^I\,dS^I = dU^I + p^I\,dV^I - \mu^I\,dn^I \tag{4.1}$$

$$T^{II}\,dS^{II} = dU^{II} + p^{II}\,dV^{II} - \mu^{II}\,dn^{II} \tag{4.2}$$

また、条件より

$$dV^I = -dV^{II}, \quad dU^I = -dU^{II} = \delta Q, \quad dn^I = -dn^{II} \tag{4.3}$$

これより系全体のエントロピー変化 dS は

$$\begin{aligned} dS &= dS^I + dS^{II} = \\ &\Big(\frac{1}{T^I} - \frac{1}{T^{II}}\Big)dU^I + \Big(\frac{p^I}{T^I} - \frac{p^{II}}{T^{II}}\Big)dV^I - \Big(\frac{\mu^I}{T^I} - \frac{\mu^{II}}{T^{II}}\Big)dn^I \end{aligned} \tag{4.4}$$

恒等的に平衡の条件 $dS = 0$ となるには

$$T^I = T^{II}, \quad p^I = p^{II}, \quad \mu^I = \mu^{II} \tag{4.5}$$

これが相平衡の条件である。特に平衡系の化学ポテンシャルを扱うときに

$$\mu^I = \mu^{II} \tag{4.6}$$

が重要となる。

5　自由エネルギー

まず、閉鎖系で考えると第一法則は

$$dU = \delta W + \delta Q$$

温度が一定のとき、

$$dU - TdS = d(U - TS)_T = \delta W$$

で、ここで

$$F = U - TS$$

をおき、これを**ヘルムホルツの自由エネルギー**と呼ぶ。また、$\delta W = -PdV + \delta W'$ として、δW の内容を分けると

$$dU - TdS + PdV = d(U - TS + PV)_{T,P} = \delta W'$$

であり、

$$G = U - TS + PV \tag{5.1}$$

とおき、これを**ギブスの自由エネルギー**と呼ぶ。開放系まで拡張するとき、全微分の性質と式(1.7) より

$$\begin{aligned} dG &= dU + (SdT + TdS) + (VdP + PdS) \\ &= -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \qquad \because (1.7) \end{aligned}$$

6　基本式

以上より、均一開放系のギブスの自由エネルギーについて基本式をまとめると、まず

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \tag{6.1}$$

全微分の性質から、各項の係数に基づき、例えば

$$\begin{aligned} (dG)_{P,n_i} &= \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_i} dT \\ &= -SdT \end{aligned}$$

$$\therefore \qquad S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_i} \tag{6.2}$$

同様に

$$V = -\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n_i} \tag{6.3}$$

$$\mu_i = -\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} \tag{6.4}$$

化学ポテンシャルは部分モルギブス自由エネルギーと言う事ができる。ここで、式(6.2) と偏微分の順序交換性より

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{P,n_i} &= \left[\frac{\partial}{\partial n_i}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P\right]_{T,P,n_j} = \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j}\right]_{P,n_j} \\ &= -\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{P,nj}\end{aligned}$$

同様にして

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_i} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T,nj}$$

であるから、化学ポテンシャル $\mu_i = \mu_i(T, P, n_j)$ についての全微分

$$d\mu_i = \frac{\partial \mu_i}{\partial T}dT + \frac{\partial \mu_i}{\partial P}dP + \sum_j \frac{\partial \mu_i}{\partial \mu_j}d\mu_j$$

は実は

$$d\mu_i = -\frac{\partial S}{\partial n_i}dT + \frac{\partial V}{\partial n_i}dP + \sum_j \frac{\partial \mu_i}{\partial \mu_j}d\mu_j \tag{6.5}$$

であることが分かる。（添え字は省略しちゃった）

7　ネルンストの式

成分 i のモル数を n_i、モル分率を x_i、分圧を P_i とおくと、状態方程式(2.5) より

$$P_i = \frac{n_i RT}{V} = Px_i \tag{7.1}$$

したがって、左項と右項を P について微分すると

$$\frac{dP_i}{dP} = x_i$$

これは(7.1) より $x_i = \dfrac{P_i}{P}$ だから

$$\frac{dP_i}{P_i} = \frac{dP}{P} \tag{7.2}$$

また、温度と組成が一定のとき式(6.5) は

$$\mu_i = \frac{\partial V}{\partial n_i} dP \tag{7.3}$$

また、状態方程式より

$$\frac{\partial V}{\partial n_i} dP = \frac{RT}{P} \tag{7.4}$$

(7.2), (7.3), (7.4) より、

$$\mu_i = RT \frac{dP_i}{P_i}$$

両辺を積分して

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \log P_i$$

μ_i^* は積分定数。(7.1) より

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \log P + RT \log x_i$$

圧力 P が一定のとき

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \log x_i \tag{7.5}$$

となる。希薄溶液中でもこの方程式で近似できる。また、電解液中ではイオンの電気量 q によるポテンシャルも考えなければならない。電荷を z, 電位を ψ, ファラデー定数を F とおくと

$$dq = zF\, dn$$

分子の移動に伴う仕事量の全体は

$$dW' = \mu dn + \psi dq = (\mu + zF\psi) dn$$

であり、ここで

$$\mu' \equiv \mu + zF\psi = \mu_i^0 + RT \log x_i + zF\psi$$

を**電気化学ポテンシャル** と定める。

今、膜内外に生じる、単一イオンの電気勾配を考える。膜内を in, 膜外を ex で添字すると、熱平衡の関係式(4.6) より平衡時は

$$\mu'_{ex} = \mu'_{in}$$

だから(7) より

$$\mu^0_{ex} + RT\log x_{ex} + zF\psi_{ex} = \mu^0_{in} + RT\log x_{in} + zF\psi_{in}$$

$$\therefore \qquad \psi_{ex} - \psi_{in} = \frac{RT}{zF}\log\frac{x_{ex}}{x_{in}}$$

この最後の式を**ネルンストの式**という。

附録：エントロピー増大の法則

8　カルノーサイクル　（理想熱機関）

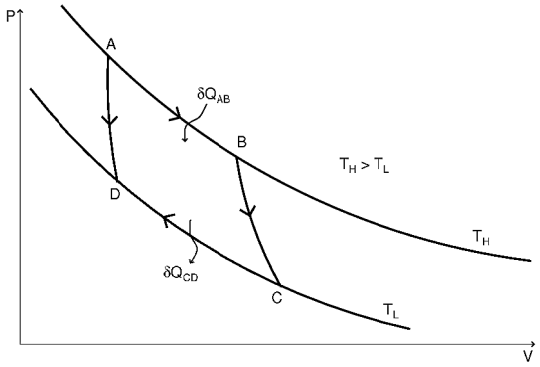


図 2: カルノーサイクル

左の図は理想的な熱機関、**カルノー機関**のサイクルを示した図。$A \to B$、$C \to D$ をそれぞれ**等温膨張**、**等温収縮**、$B \to C$、$D \to A$ をそれぞれ**断熱膨張**、**断熱収縮**とする。

9　比熱

$\dfrac{\delta Q}{\partial T}$ を**比熱**と呼び、温度を ∂T 上げるのに必要な熱量が δQ だけ必要であることを意味する。系に物質の出入りはなく、気体分子は簡単のため、$1\,mol$ で一定とする。このとき、(1.5) より定積なら $\delta W = 0$ で (1.7) より熱量についての関係式は、

$$\delta Q = dU + PdV \tag{9.1}$$

で、**定積比熱** C_V は

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{dU}{dT} \quad \because (\text{内部エネルギーは温度だけの関数}) \tag{9.2}$$

また、圧力が一定のときの**定圧比熱**C_P は

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{dU}{dT} + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \tag{9.3}$$

このとき、理想気体の状態方程式(2.5) は、定圧で $1\,mol$ だから、

$$P\,dV = R\,dT \tag{9.4}$$

だから、(9.3) は

$$C_P = \frac{dU}{dT} + R$$

したがって、

$$C_P = C_V + R \quad (\text{理想気体}) \tag{9.5}$$

また、

$$\therefore C_P > C_V \tag{9.6}$$

10　等温過程

カルノーサイクルの等温膨張 $A \to B$ で、外に対してなされた仕事 W_{AB} は、(1.7) において $SdT = 0, \quad \sum_i \mu_i = 0$ だから PV 仕事 のみで、

$$\begin{aligned} W_{AB} &= \int_{V_A}^{V_B} P\,dV \\ &= nRT_H \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} \qquad \because (2.5) \\ &= nRT_H \Big[\log V\Big]_{V_A}^{V_B} \\ &= nRT_H \big(\log V_B - \log V_A\big) \end{aligned}$$

$$\therefore \quad W_{AB} = nRT_H \log\Big(\frac{V_B}{V_A}\Big) \tag{10.1}$$

同様にして、

$$W_{CD} = nRT_L \log\Big(\frac{V_D}{V_C}\Big) \tag{10.2}$$

また、$V_A < V_B, \qquad V_C > V_D$ なので、(10.1), (10.2) より

$$W_{AB} > 0, \qquad W_{CD} < 0 \tag{10.3}$$

11　断熱過程

断熱過程では $\delta Q = 0$ だから比熱の関係式(9.2) より $dE = C_V\,dT$ で、気体の状態方程式(2.5) から $P = RT/V$ だから、熱量の式(9.1) は変数が減らせて、

$$\delta Q = dU + PdV = C_V\,dT + \frac{RT}{V}dV = 0$$

$$\therefore \qquad -\frac{R}{C_V}\frac{dV}{V} = \frac{dT}{T}$$

ここで両辺を不定積分すると、、

$$\begin{aligned} -\frac{R}{C_V}\log V + C' &= \log T + C'' \\ \therefore \qquad \frac{R}{C_V}\log V + \log T &= \text{定数} \\ \therefore \qquad \log TV^{R/C_V} &= \text{定数} \\ \therefore \qquad TV^{R/C_V} &= e^{\text{定数}} \\ \therefore \qquad TV^{R/C_V} &= \text{定数} \end{aligned}$$

これが断熱過程の関係式。今、定圧比熱と定積比熱の比、**比熱比** を $\gamma \equiv C_P/C_V$ で定義すると、上の式の R/C_V は式(9.5) より

$$\begin{aligned} \frac{R}{C_V} &= \frac{C_P - C_V}{C_V} \\ &= \frac{C_P}{C_V} - 1 \\ &= \gamma - 1 \end{aligned}$$

だから、

$$TV^{\gamma-1} = \text{定数} \tag{11.1}$$

また、この式に気体の状態方程式をもう一度使うと

$$TV^{\gamma-1} = \frac{PV}{R}V^{\gamma-1} = \frac{P}{R}V^{\gamma} = \text{定数}$$

$$\therefore \quad PV^{\gamma} = \text{定数} \tag{11.2}$$

12　カルノーサイクルにおける体積の関係式

以上より、断熱過程 $B \to C, \quad D \to A$ の関係からカルノーサイクルの点 B, C, D, A における体積と温度の関係が次のように表せる。

$$\begin{aligned}
& T_H V_B^{\gamma-1} = T_L V_C^{\gamma-1}, \qquad T_L V_D^{\gamma-1} = T_H V_A^{\gamma-1} \\
\therefore \quad & \frac{T_H}{T_L} = \left(\frac{V_C}{V_B}\right)^{\gamma-1}, \qquad \frac{T_H}{T_L} = \left(\frac{V_D}{V_A}\right)^{\gamma-1} \\
\therefore \quad & \frac{V_C}{V_B} = \frac{V_D}{V_A}
\end{aligned}$$

$$\therefore \quad \frac{V_A}{V_B} = \frac{V_C}{V_D} \tag{12.1}$$

13　エントロピー

以上に示された熱力学的関係から、以下の関係式が導かれることを 1856 年、クラウジウス（ドイツ）が発見した。

カルノーサイクルで出入りする熱量は当温過程で生じる。今、その際の熱量を温度で除した状態量を導入すると、

$$\begin{aligned}
\frac{\delta Q_{AB}}{T_H} + \frac{\delta Q_{CD}}{T_L} &= \frac{nRT_H \log\left(\frac{V_B}{V_A}\right)}{T_H} + \frac{nRT_L \log\left(\frac{V_D}{V_C}\right)}{T_L} \qquad \because (10.1), (10.2) \\
&= nR \log\left(\frac{V_B}{V_A}\right) + nRT \log\left(\frac{V_D}{V_C}\right) \\
&= nR \log\left(\frac{V_B}{V_A}\right) - nR \log\left(\frac{V_B}{V_A}\right) \qquad \because (12.1) \\
&= 0
\end{aligned}$$

となり、$\dfrac{Q}{T}$ は保存量であることが分かる。より拡張した式にすると

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \tag{13.1}$$

これより、クラウジウスは 1865 年に

$$dS \equiv \frac{\delta Q}{T} \tag{13.2}$$

なる状態量 S を導入し、**エントロピー** と呼んだ。

14　クラウジウスの不等式、エントロピー増大の法則

すでに示したようにカルノーサイクルでは

$$\frac{\delta Q_{AB}}{T_H} + \frac{\delta Q_{CD}}{T_L} = 0$$

$$\therefore \qquad 1 + \frac{\delta Q_{CD}}{\delta Q_{AB}} = 1 - \frac{T_{CD}}{T_{AB}} \tag{14.1}$$

カルノーサイクルでははく一般の熱機関では摩擦熱が生じるため

$$1 + \frac{\delta Q_{CD}}{\delta Q_{AB}} < 1 - \frac{T_L}{T_H}$$

$$\therefore \qquad \frac{\delta Q_{AB}}{T_H} + \frac{\delta Q_{CD}}{T_L} \leqq 0$$

これを無数の熱源に対して拡張すると

$$\frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} + \frac{\delta Q_3}{T_3} + \frac{\delta Q_4}{T_4} + \cdots \leqq 0$$

だから、

$$\sum_i \frac{\delta Q_i}{T_i} \leqq 0$$

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leqq 0 \tag{14.2}$$

この不可逆過程まで含めた熱力学的関係式を**クラウジウスの不等式** といい、これより

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_A^B \frac{\delta Q}{T} + \int_B^A \frac{\delta Q}{T} = S(B) - S(A) + \int_B^A \frac{\delta Q}{T} \leqq 0$$

$$\therefore \qquad S(B) - S(A) \geqq \int_A^B \frac{\delta Q}{T}$$

$$dS \geqq 0$$

これは熱力学の対象となる現象はエントロピーを増大させる方向に極めておきやすいことを意味する。

第 II 部
統計力学とボルツマンの式

1　ボルツマン因子（quoted from Wikibooks)

Boltzmann Factor

Particles in a gas lose and gain energy at random due to collisions with each other. On average, over a large number of particles, the proportion of particles which have at least a certain amount of energy ϵ is constant. This is known as the Boltzmann factor. It is a value between 0 and 1. The Boltzmann factor is given by the formula:

$$\frac{n}{n_0} = e^{\frac{-\epsilon}{kT}}$$

where n is the number of particles with kinetic energy above an energy level ϵ, n_0 is the total number of particles in the gas, T is the temperature of the gas (in kelvin) and k is the Boltmann constant (1.38 x 10-23 JK-1).

==Derivation==

In the atmosphere, particles are pulled downwards by gravity. They gain and lose gravitational potential energy (mgh) due to collisions with each other. First, let's consider a small chunk of the atmosphere. It has horizontal cross-sectional area A, height dh, molecular density (the number of molecules per. unit volume) n and all the molecules have mass m. Let the number of particles in the chunk be N.

$$n = \frac{N}{V} = \frac{N}{A\ dh}$$

Therefore:

$$V = A\ dh$$

(which makes sense, if you think about it)

By definition:

$$N = nV = nA\ dh$$

The total mass $\sum m$ is the mass of one molecule (m) multiplied by the number of molecules (N):

$$\Sigma m = mN = mnA\ dh$$

Then work out the weight of the chunk:

$$W = g\Sigma m = nmgA\ dh$$

The downwards pressure P is force per. unit area, so:

$$P = \frac{W}{A} = \frac{nmgA\ dh}{A} = nmg\ dh$$

We know that, as we go up in the atmosphere, the pressure decreases. So, across our little chunk there is a difference in pressure dP given by:

$$dP = -nmg\ dh$$

(1)

We also know that:

$$PV = NkT$$

So:

$$P = \frac{NkT}{V}$$

But:

$$n = \frac{N}{V}$$

So, by substitution:

$$P = nkT$$

So, for our little chunk:

$$dP = kT\ dn$$

(2)

If we equate (1) and (2):

$$dP = -nmg\ dh = kT\ dn$$

Rearrange to get:

$$\frac{dn}{dh} = \frac{-nmg}{kT}$$

Integrate between the limits n_0 and n:

$$h = \frac{-kT}{mg} \int_{n_0}^{n} \frac{1}{n}\ dn = \frac{-kT}{mg} \left[\ln n\right]_{n_0}^{n} = \frac{-kT}{mg} \left(\ln n - \ln n_0\right) = \frac{-kT}{mg} \ln \frac{n}{n_0}$$

$$ln\frac{n}{n_0} = \frac{-mgh}{kT}$$

$$\frac{n}{n_0} = e^{\frac{-mgh}{kT}}$$

Since we are dealing with gravitational potential energy, $\epsilon; = mgh$, so:

$$\frac{n}{n_0} = e^{\frac{-\epsilon}{kT}}$$

2　ボルツマン因子 (2)

統計力学の基礎原理として,

- ミクロな状態の出現確立についての**等確立の原理**
- エントロピーについての**Boltzmann の関係式**

が上げられるが, 先ずはエントロピーは置いといて

等確立の原理

粒子数 N, 体積 V, エネルギー E がいずれも一定という条件の下で平衡状態にある系は, 微視的状態がすべて等しい確立で出現する。

これは原理であって, 定理でも法則でもないことに注意。この原理を数学的に証明することも実験的に検証することもできない。この原理の成り立つ統計集団 (アンサンブル) をミクロカノニカル集団 (小正準集団) と定義する。今, ある平衡状態にある系を考える。粒子の数は全部で N 個, 粒子のとりうるエネルギー準位を順番に ϵ_i $(i = 1, 2, 3, \dots)$ とする。各エネルギー準位には Δ_i $(i = 1, 2, 3, \dots)$ 個の幅があり, この幅の中ではどの粒子の持つエネルギーも ϵ_i であるとする。右図 3 参照。以下の式が成り立つ。

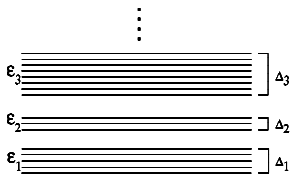


図 3: エネルギー準位

$$N = \sum_i n_i \tag{2.1}$$

$$E = \sum_i e_i n_i \tag{2.2}$$

N 個の粒子は $(n_1, n_2, n_3, \dots)$ と $(\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3, \dots)$ の状態に割り当てられ, n_i は Δ_i 個のどの状態をとってもよい。n_i に対応する微視的状態の場合の数 $W_{\{n_i\}}$ は

$$W_{\{n_i\}} = \frac{N!}{n_1! \cdot n_2! \cdot n_3! \cdot \dots} \Delta_1^{n_1} \cdot \Delta_2^{n_2} \cdot \Delta_3^{n_3} \cdot \dots \tag{2.3}$$

となる。熱平衡状態では場合の数 $W_{\{n_i\}}$ がほぼ確実に最大に達している (**エントロピー増大の法則**)。従って式 (2.3) から $W_{\{n_i\}}$ を最大にする条件を導き, 孤立系が平衡に達したときの, あるエネルギー状態 ϵ_i にいる粒子の頻度 (数)n_i の関係式が求まる。

N, $(n_1, n_2, n_3, \dots)$ は往々にしてやたら大きいので**Stirling の近似式**より

$$\begin{aligned} \log W_{\{n_i\}} &\simeq N \log N - N - \sum_i (n_i \log n_i - n_i) + \sum_i n_i \log \Delta_i \\ &= N \log N - \sum_i \log \frac{n_i}{\Delta_i} \qquad (\because\ (3.5)) \end{aligned} \tag{2.4}$$

としてよい。 (2.5)

$W_{\{n_i\}}$, $(n_1, n_2, n_3, \dots)$, $(\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3, \dots)$, $(\Delta_1, \Delta_2, \Delta_3, \dots)$ は互いに独立ではないのでただ $W_{\{n_i\}}$ の極値を求めて条件を導くのでは解答を得られず, 式(3.5) と式(2.2) の条件の下で $W_{\{n_i\}}$ つまり, $\log W_{\{n_i\}}$ を最大にすることを考える。すなわち**Laglange の未定乗数法**を用い α, β を

未定乗数として, (3.5), (2.2), (2.4) から

$$N\log N - \sum_i n_i \log\frac{n_i}{\Delta_i} + \alpha(N - \sum_i n_i) + \beta(E - \sum_i \epsilon_i n_i) \tag{2.6}$$

を $(n_1, n_2, n_3, \dots)$ について偏微分し極値を求める。幸いこの式(2.6) には n_i についてのクロスタームが無いので解はシンプルに求まる。すなわち,

$$-\log\frac{n_i}{\Delta_i} - \alpha - \beta\epsilon_i = 0 \tag{2.7}$$

であり, これを整理すると

$$n_i = \Delta_i\, exp(-\alpha - \beta\epsilon_i) \tag{2.8}$$

ここで $exp(-\alpha)$ を A とおくと

$$n_i = A\,\Delta_i\, exp(-\beta\epsilon_i) \tag{2.9}$$

であり, 結果から先に述べてしまうが以下で $\beta = \frac{1}{k_\beta T}$ である事がわかり,

$$n_i = A\,\Delta_i\, exp(-\frac{\epsilon_i}{k_\beta T}) \tag{2.10}$$

という形でエネルギー状態 ϵ_i にある粒子の頻度 (数)n_i が与えられる。この式(2.10) 中の $exp(-\frac{\epsilon_i}{k_\beta T})$ を**Boltzmann 因子**という。

3　ボルツマンの式

統計力学では、孤立系が平衡に達したとき、エネルギー状態 ϵ_i にある粒子の頻度 (数)n_i は

$$n_i = A\,exp(-\frac{\epsilon_i}{k_\beta T}) \tag{3.1}$$

で実現されると考える (A は孤立系固有の定数)。従って、エネルギーの差が $u_2 - u_1$ であるような 2 つの粒子状態 p_1, p_2 の比率は

$$\frac{p_2}{p_1} = exp(-\frac{u_2 - u_1}{k_\beta T}) \tag{3.2}$$

で表される (k_β はボルツマン定数、T は温度)。これを Boltzmann の式という。

ちなみに、より化学的な表現をすると式 (3.2) は

$$\frac{c_2}{c_1} = exp(-\frac{U_2 - U_1}{RT}) \tag{3.3}$$

となる。これは濃度あたりに持つエネルギーは粒子あたりに持つエネルギーの N(アボガドロ数) 倍になるため、$u_2 - u_1 = \dfrac{U_2 - U_1}{N}$、$R = k_\beta N$　(R は気体定数) だから。

これより

$$U_2 - U_1 = RT\,In\frac{c_2}{c_1} \tag{3.4}$$

で、電解質溶液を考えるうえではイオン S がある電位 E_i において 1 モルあたりに持つエネルギーは z_S を電荷とすると $z_S\,F\,E_i$ であるから、式 (3.4) は

$$E_2 - E_1 = \frac{RT}{z_S\,F}In\frac{c_2}{c_1} \tag{3.5}$$

となり、Nernst の式が導かれる。

話を元に戻す。生理学者が Boltzmann の式といったとき、より一般的には電位存性の活性化や不活性化の具合をさす。例えば電位依存性チャネルの活性化、不活性化について考えよう。式 (3.2) において *Open state* と *Closed state* の二つの状態を考える。*Open state* は *gating charge* の動きとそれに引き続く形態変化に基づいて達成されると考えれば、*Open state* に対してなされた仕事は形態変化の仕事 ω と *gating charge* の動きによる仕事 $-z_g\,q_e\,E$ で表される。ここで z_g は *gating charge* の電荷、q_e は電気素量、E は膜電位。従って、式 (3.2) は

$$\frac{O}{C} = exp(-\frac{\omega - z_g\,q_e\,E}{k_\beta T}) \tag{3.6}$$

となり、*gating charge* が膜電位の影響を受けるため *Open state* の比率も電位依存性となると説明される。つまり、電位依存性チャネルの活性化、不活性化を Boltzmann の式で補完するというのは、*gating charge* という voltage sensor をチャネルが持つという仮説に基づいてなされるのである。ただし、*gating current* が証明されているチャネルはそう多くはない。今、式 (3.6) を一般によく使われる形に整理し直そう。

$$\begin{aligned}
\frac{O}{C} &= exp\Big(-\frac{\omega - z_g\,q_e\,E}{k_\beta T}\Big) \\
\frac{O}{C} &= exp\Big(-\frac{z_g\,q_e\,(E_{\frac{1}{2}} - E)}{k_\beta T}\Big) \\
\frac{O}{C} &= exp\Big(-\frac{E_{\frac{1}{2}} - E}{s}\Big)
\end{aligned}$$

よって *Open state* の相対頻度は

$$\frac{O}{O+C} = \frac{1}{1+exp\{-(E-E_{\frac{1}{2}})/s\}} \tag{3.7}$$

で表される。$E_{\frac{1}{2}}$ は *Open state* の相対頻度がちょうど 50 %になる電位を示す。s は scaling factor。

第 III 部
流体力学とベルヌーイの定理

1　ベルヌーイの定理

ベルヌーイの定理

ある完全流体について、ρ, v, p をそれぞれ密度、速度、圧力とし、h を流体の位置の高さ、g を重力加速度とする。このとき

$$\frac{1}{2}\rho v^2 + \rho g h + p = 一定$$

が成り立ち、この定理を**ベルヌーイの定理**という。

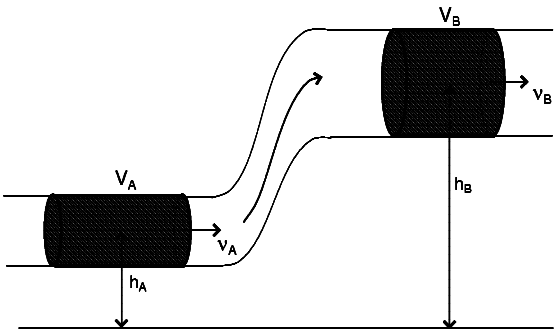


図 4: 完全流体

4 で、A 領域にあった質量が B 領域に移るとき、連続の式よりすと

$$\rho V_A = \rho V_B \qquad \therefore V_A = V_B \tag{1.1}$$

また、この完全流体が A から B まで流れる場合、

$$運動エネルギー : \frac{1}{2}\rho V_B v_B^2 - \frac{1}{2}\rho V_A v_A^2 \tag{1.2}$$

$$位置エネルギー : \rho V_B g h_B - \rho V_A g h_A \tag{1.3}$$

質点の場合は以上が力学的エネルギーのすべてだが、流体の場合は圧力を考えないといけない。エネルギー保存の法則の立場に立ち、位置エネルギーと運動エネルギーが圧力を生みだすと考えると、上流から下流への圧力は

$$P_A V_A - P_B V_B \tag{1.4}$$

だから式(1.1), (1.2), (1.3), (1.4) より

$$\left(\frac{1}{2}\rho V_B v_B^2 - \frac{1}{2}\rho V_A v_A^2\right) + \left(\rho V_B g h_B - \rho V_A g h_A\right) = P_A V_A - P_B V_B$$
$$\frac{1}{2}\rho v_A^2 + \rho g h_A + P_A = \frac{1}{2}\rho v_B^2 + \rho g h_B + P_B$$

$$\therefore \quad \frac{1}{2}\rho v^2 + \rho g h + p = 一定 \qquad \blacksquare$$