

第1章 平衡曲面の性質

平衡曲面を導入し、その幾何学的性質を熱力学の基本法則を使って調べる。
次に平衡状態における状態量の間関係を調べる。

1.1 基本的示量性状態量と $U-V-S$ 空間

基本的な示量性状態量として単位質量あたり（あるいは1モルあたり）のエネルギー U とエントロピー S と体積 V とを選ぶことができる。熱力学の第一法則と第二法則とに表れた単位体積あたりの示量性状態量は、それぞれ、エネルギー U/V とエントロピー S/V だからである。当然のことながら、 $V > 0$ である。 U 、 S の符号は未だ定まらない。 S の符号は仮に正としておく。

単位質量あたり（あるいは1モルあたり）であることを明示するために接頭語「比」をつけて、 U 、 S 、 V を比エネルギー、比エントロピー、比体積などと呼ぶこともあるが、以下では接頭語「比」を省略する。すなわち、比エネルギー、比エントロピー、比体積をそれぞれエネルギー、エントロピー、体積と略称する。また、単位質量あたり（あるいは1モルあたり）の示量性状態量を単に示量性状態量と呼ぶ。

U 、 V 、 S の張る空間すなわち $U-V-S$ 空間を考えよう（図1.1）。

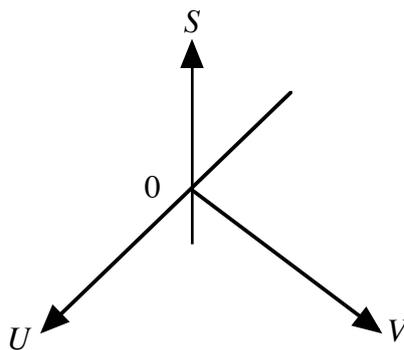


図1.1 $U-V-S$ 空間

非平衡状態ではエントロピー生成が有限であり、多くの場合に移動量も有限なので、1成分系でも $U-V-S$ 空間内の点 (U, V, S) だけでは熱力学的状态

を一意的に指定したことにはならない。熱力学的状態を一意的に指定するには、点 (U, V, S) だけでなく、エントロピー生成と移動量の値も指定する必要がある。

1.2 平衡状態と平衡曲面

平衡状態はもはや独りでに変化することのない最終状態なので、生成も流転も無い死の世界である。厳密な平衡状態は実現不可能だが、平衡状態に近い状況は実現できる。平衡状態を想定することは、考え易くするための理想化と抽象化であって、物理学の常套手段である。

平衡状態では、示量性状態量が増減しないだけでなく、エントロピー生成も移動量の値も零である。平衡状態では、エントロピー生成の値が零なので、エントロピー生成最小の法則と熱力学第二法則とは自動的に満たされている。

$U-V-S$ 空間内で平衡状態を表す点 (U, V, S) の集合を平衡曲面と呼ぶことにする。平衡曲面上ではエントロピー生成と移動量の値とが零に指定されているので、平衡曲面上の点は熱力学的状態を一意的に指定している。同じことだが、平衡曲面上の1点はその一つの平衡状態をあらわし、平衡曲面上の異なる点は異なる平衡状態をあらわす。

準静的変化は、平衡状態を保ちながらの状態変化なので、平衡曲面上での移動に相当する。

平衡曲面の形状は物質にも相にも依存するが、平衡曲面上の状態変化には熱力学の第一法則と第二法則を満足しているという共通点がある。この共通点に着目して平衡曲面の形状を議論しよう。

1.2.1 熱力学第二法則の要請

物質と相を決めると、平衡曲面上ではエントロピー S はエネルギー U と体積 V とが与えられると決まるので、平衡曲面上でのエントロピーは U と V とを独立変数として $S(U, V)$ と書くことが出来る。

熱力学第二法則の要請を調べるために、同一の相に属する二つの部分系を考えよう。二つの部分系はそれぞれ平衡状態にあるとする。すなわち、片方の部分系の質量は M_1 であり、その状態は平衡状態 (U_1, V_1, S_1) にある。他方の部分系の質量は M_2 でありその状態は平衡状態 (U_2, V_2, S_2) にある。二つの部分系は平衡曲面上の点に対応するので (U_1, V_1, S_1) と (U_2, V_2, S_2) とは平衡曲面上にある。二つの部分系を併せた示量性状態量の相加平均は

$$\begin{aligned}\bar{U} &= \frac{M_1 U_1 + M_2 U_2}{M_1 + M_2} \\ \bar{V} &= \frac{M_1 V_1 + M_2 V_2}{M_1 + M_2} \\ \bar{S} &= \frac{M_1 S_1 + M_2 S_2}{M_1 + M_2}\end{aligned}$$

である。

二つの部分系を併せた系の状態を表す点 $(\bar{U}, \bar{V}, \bar{S})$ は、一般には平衡曲面上にはないので、物体の非平衡状態を表している。点 $(\bar{U}, \bar{V}, \bar{S})$ は、 M_1 と M_2 のいずれかが零の場合には平衡曲面上の点であるが、いずれも有限の場合には平衡曲面上には存在しない。

非平衡状態ではエントロピー生成が正なので、質量 $M_1 + M_2$ が不変のまま、非平衡状態から平衡状態に移ると、エントロピーは増大する（熱力学第二法則）。つまり、 (\bar{U}, \bar{V}) に対応する平衡曲面上のエントロピーを $S(\bar{U}, \bar{V})$ とすると、

$$S(\bar{U}, \bar{V}) \geq \bar{S}$$

でなければならない。すなわち、平衡曲面 $S(U, V)$ は上に凸である。このことは熱力学第二法則から得られる平衡曲面の重要な性質である。

図1.2は熱力学第二法則の要請で述べてきたイメージの一例であり、 \bar{U} 一定の場合と \bar{V} 一定の場合である。弦は非平衡状態のエントロピー \bar{S} を表し、弧は平衡状態のエントロピー $S(\bar{U}, \bar{V})$ を表す。

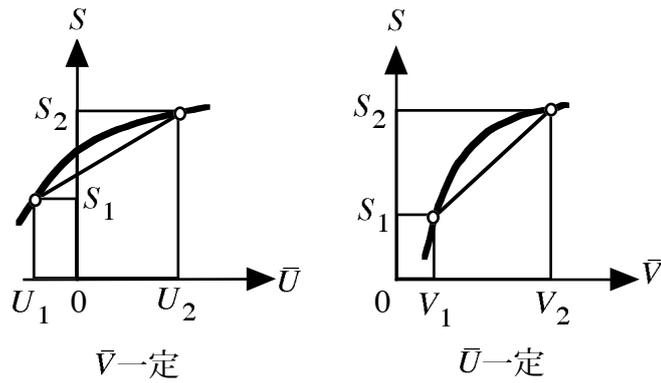


図1.2 \bar{V} 一定の平衡曲線 $s(\bar{U})$ と \bar{U} 一定の平衡曲線 $s(\bar{V})$

$U-V-S$ 空間は平衡曲面 $s(U, V)$ によって二つに分割されている。平衡曲面の片側($s < s(U, V)$)は非平衡状態を表し、反対側($s > s(U, V)$)は自然界に存在しない状態を表す。図1.3はこのことの一例である。

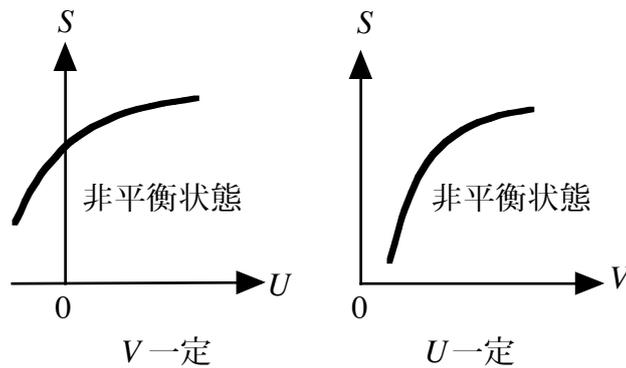


図1.3 平衡曲面は自然界に存在しない状態と非平衡状態との境界

言い換えると、平衡曲面はこの世とあの世の境目であり、平衡曲面という名の三途の川を境界として、此岸と霊能者の語る彼岸とに別れる。此岸では $s \leq s(U, V)$ であり、彼岸では $s > s(U, V)$ である。これが、二つに分割されたそれぞれの空間の意味である。同じことだが、エントロピー生成は、此岸 $s \leq s(U, V)$ では正または零であり、平衡曲面 $s(U, V)$ 上で零となる。彼岸のことは判らない。此岸に限定すると、平衡状態は (U, V) で指定された状態のう

ちでエントロピーが最大の状態である。

海面を $U-V$ 平面とし、標高を S とすると、平衡曲面は海につきだした半島のようなになる(図1.4と図1.5)。この半島の上空は彼岸であり、半島の地面が平衡状態を表し、地下は非平衡状態である。地下と言っても海面よりは上にある。エントロピーは仮に正としたからである。

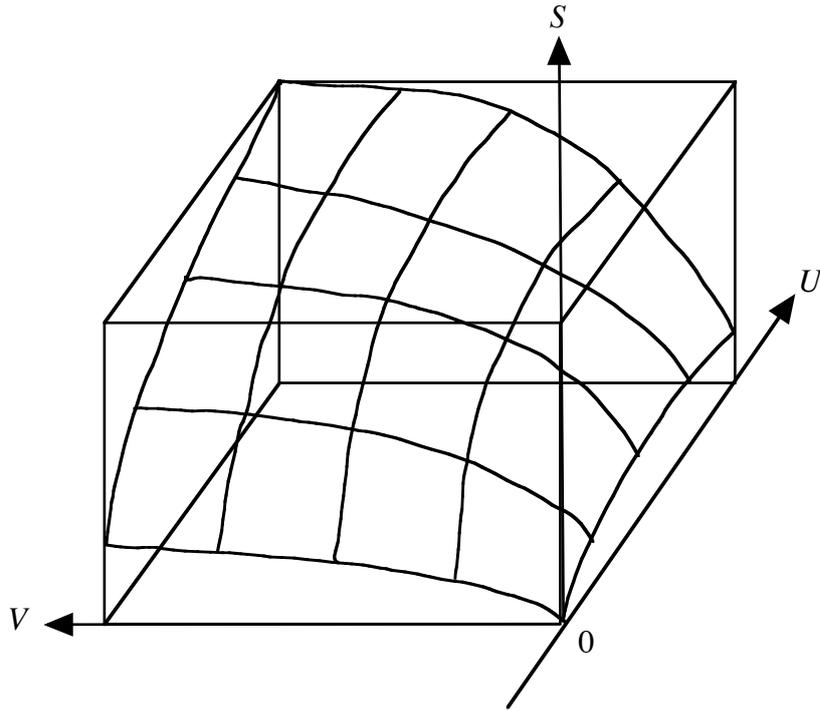


図1.4 平衡曲面 $s(U, V)$ の模式図

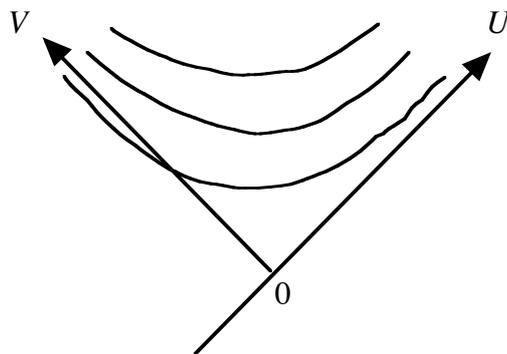


図1.5 平衡曲面 $s(U, V)$ の U, V 平面への射影：曲線は等エントロピー線

平衡曲面 $s(U, V)$ が上に凸であることの数式表現を求めよう。平衡曲面 $s(U, V)$ 上での微小変化を想定し、微小変化 δS を微小変化 δU 、 δV で展開すると

$$\begin{aligned} \delta S = & \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V \delta U + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U \delta V \\ & + \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right)_V (\delta U)^2 + 2 \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial U} \delta U \delta V + \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right)_U (\delta V)^2 \right] \quad (1.1) \\ & + \dots \end{aligned}$$

となる。(1.1)の右辺1行目は微小変化 δU 、 δV について1次の項を表し、2行目は微小変化 δU 、 δV について2次の項を表し、3行目は微小変化 δU 、 δV について3次以上の項を表す。偏微分係数に関わる便利な数学公式を付録：偏微分公式に列挙した。(1.1)の右辺2行目の中括弧内の2は[公式V]の現れである。平衡曲面 $s(U, V)$ が上に凸であることは、任意の有限な値 δU 、 δV に対して、2次の項が負すなわち

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right)_V (\delta U)^2 + 2 \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial U} \delta U \delta V + \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right)_U (\delta V)^2 < 0$$

であることと同じであり、このための必要十分条件は

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right)_V < 0 \\ \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right)_U < 0 \\ \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial U} \right)^2 - \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right)_V \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right)_U < 0 \end{cases} \quad (1.2)$$

である。図1.3には(1.2)の第1式と第2式とが表現されている。

1.2.2 熱力学第一法則の要請

熱力学第二法則の要請により、 $U-V-S$ 空間での平衡曲面 $s(U, V)$ は上に凸なので、 $s(U, V)$ には極大があってもよい。にもかかわらず、図1.4などでは $s(U, V)$ に極大がないように描かれているのは平衡曲面 $s(U, V)$ が U と V の単調

増加関数

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V > 0 \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U > 0 \end{cases}$$

であることを先取りしている。平衡曲面 $s(U, V)$ が U や V 単調増加関数であることは熱力学第一法則の表れである。このことを以下に示す。

まず、平衡状態では、エントロピー生成と移動量の値が零である代わりに、温度 T や圧力 p などの示強性状態量が出現する。平衡曲面上での無限小変化では、熱力学第一法則により、

$$dU = T dS - p dV \quad (1.3)$$

なので

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T > 0 \\ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p < 0 \end{cases} \quad (1.4)$$

である。不等号は温度 T や圧力 p が正のためである。温度 T が零の極限では $(\partial U/\partial S)_V = 0$ であるが、温度 T が零の極限は自然界には存在しない。圧力 p が零の極限では $(\partial U/\partial V)_S = 0$ であるが、圧力 p が零の極限も自然界には存在しない。温度 T が零の極限や圧力 p が零の極限を数学的に想定することは自由だが自然科学ではなくなる。次に、(1.3)から

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV \quad (1.5)$$

である。これを(1.1)と比べると

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T} > 0 \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{p}{T} > 0 \end{cases} \quad (1.6)$$

である。不等号は温度 T や圧力 p が正のためである。温度 T が無尽大の極限で

は $(\partial S/\partial U)_V$ や $(\partial S/\partial V)_U$ が0になるが、温度 T が無大の極限は自然界に存在しない。圧力 p が零の極限では、 $(\partial S/\partial V)_U$ が0になるが、圧力 p が零の極限も自然界に存在しない。こういうわけで、自然界では $(\partial S/\partial U)_V$ と $(\partial S/\partial V)_U$ とはともに正である。証明終わり。

なお、(1.4)の第一式と(1.6)の第一式とは同じである。(1.4)から

$$\frac{p}{T} = -\frac{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S}{\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V}$$

となるが、(1.6)を考慮すると

$$-\frac{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S}{\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U$$

である。このことは[公式II]からも明かである。

示強性状態量は、平衡状態を特徴づける状態量であり、一様である（熱力学第零法則）。平衡状態では示強性状態量は一様なので、示強性状態量のほうが示量性状態量よりも測定しやすい。例えば2相が共存している平衡状態では、示量性状態量は相毎に異なるが、示強性状態量は共通である。示強性状態量のほうが示量性状態量よりも馴染み深いのは、示強性状態量のほうが示量性状態量よりも測定しやすいためだろう。

示強性状態量を拡張して非平衡定常状態に使うこともあるが、この場合には示強性状態量の一様性が破れるとともに移動量もエントロピー生成率も有限になる。

局所平衡状態では局所的に示強性の状態量が定義される。示量性の状態量には加法が成り立ち、各部分系の示量性状態量の和が全体としての示量性状態量となる。しかし示強性の状態量には加法が成り立たない。全体としての示強性状態量は全系が平衡状態の時にのみ意味がある。

状態量には示量性の状態量と示強性の状態量とがある。示量性の状態量に

はエネルギー、エントロピー、体積などがあり、示強性の状態量には温度、圧力などがある。

単一成分からなる単相の系の平衡状態では示量性状態量も一様である。単一成分でも多相の系の平衡状態では相毎に異なる。しばらくの間、単一成分からなる単相の系のみ扱う。

1.3 エントロピー表示とエネルギー表示

これまでエネルギー U 、体積 V 、エントロピー S の張る空間を考えて、この空間で平衡曲面を調べてきたが、平衡曲面の表現は2通りある。平衡曲面 $S(U, V)$ という表現は、平衡状態でのエントロピー S をエネルギー U と体積 V との関数として表現したものである。エントロピー表示と呼ぶことにする。これまでの議論ではエントロピー表示を使ってきた。平衡状態でのエネルギー U をエントロピー S と体積 V との関数として表現した $U(S, V)$ も平衡曲面である。平衡曲面 $U(S, V)$ という表現をエネルギー表示と呼ぶことにする。

平衡平面上での熱力学第一法則にはエネルギー表示(1.3)や(1.4)とエントロピー表示(1.5)や(1.6)とがある。

エネルギー表示で熱力学第二法則を調べよう。図1.4から直感的に明らかのように、エネルギー表示の平衡曲面 $U(S, V)$ は下に凸である。平衡曲面 $U(S, V)$ が下に凸であることも熱力学第二法則の表れである。非平衡状態では $U > U(S, V)$ である。平衡曲面 $U(S, V)$ よりも下の状態はあの世を表す。非平衡状態では $U > U(S, V)$ である。平衡状態は与えられた (S, V) のもとでエネルギー U が最小の状態である。

平衡曲面 $U(S, V)$ が下に凸であることの数式表現を調べよう。平衡曲面上でエネルギー変化 δU をエントロピー変化 δS と体積変化 δV とで展開すると

$$\begin{aligned} \delta U &= T \delta S - p \delta V \\ &+ \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V (\delta S)^2 + 2 \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right)_V \delta S \delta V + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_S (\delta V)^2 \right] \\ &+ \dots \end{aligned}$$

となる。従って、平衡曲面 $U(S, V)$ が下に凸であるための必要十分条件は、任意の有限の δS と δV とについて

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V (\delta S)^2 + 2\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right) \delta S \delta V + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S (\delta V)^2 > 0$$

である。

この不等式の左辺は δS と δV とについての2次形式だから、任意の δS と δV とについてこの不等式が成り立つための必要十分条件は、この2次形式が正であること、すなわち、

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V > 0 \\ \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S > 0 \\ \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right)^2 - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S < 0 \end{cases} \quad (1.7)$$

である。

エネルギー表示の(1.7)はエントロピー表示の(1.2)に対応している。(1.7)の第一式は体積一定の場合の平衡曲線 $U(S)$ が下に凸であることを表わし、(1.7)の第二式はエントロピー一定の場合の平衡曲線 $U(V)$ が下に凸であることを表わしている。

1.4 平衡曲面上での温度依存性と圧力依存性

平衡曲面上では温度や圧力のような示強性状態量が存在するので、示量性状態量の温度依存性と圧力依存性とを議論する。

1.4.1 体積一定の場合の温度依存性

エントロピー表示の平衡曲面 $S(U, V)$ は体積一定の場合には平衡曲線 $S(U)$ となる。平衡曲線 $S(U)$ の接線の傾きは、(1.6)の第一式によれば、温度の逆数 $1/T$ を表している。

エネルギー表示の平衡曲線 $U(S, V)$ は体積一定の場合には平衡曲線 $U(S)$ となる。平衡曲線 $U(S)$ の接線の傾きは、(1.4)の第一式によれば、温度 T を表している。

このことを図1.8に模式的に示した。この図では2本の接線が引いてある。

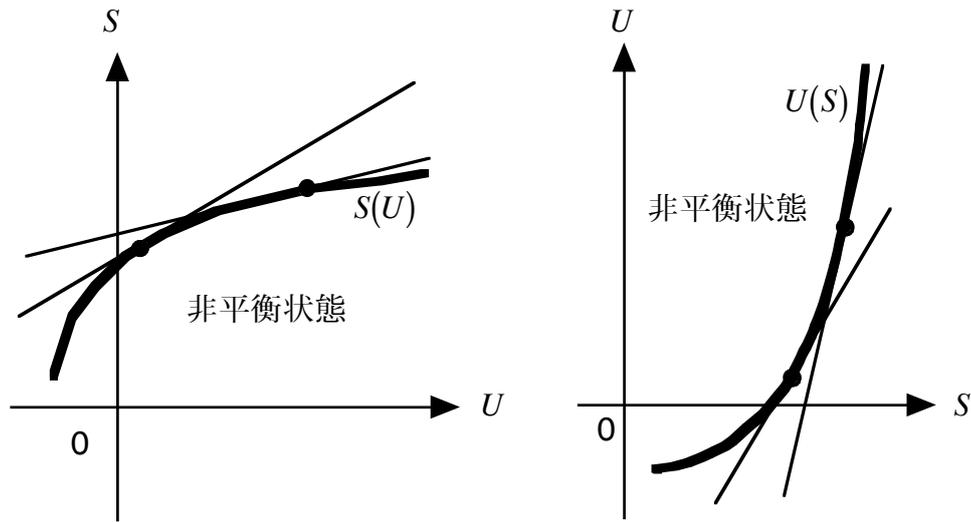


図1.8 体積一定の場合の平衡曲線

平衡曲線 $S(U)$ の形を考慮すると、体積 V 一定の平衡曲線 $S(U)$ 上ではエネルギー U とエントロピー S とは温度 T の単調増加関数

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V > 0 \\ \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V > 0 \end{cases} \quad (1.8)$$

である。

(1.8)は定積比熱が正であることをも意味する。定積比熱の定義式

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

と熱力学第一法則(1.3)から

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

である。 $T > 0$ なので、 $(\partial U/\partial T)_V$ と $(\partial S/\partial T)_V$ とは符号が同じであり、(1.8)は、確かに、 $C_V > 0$ を意味する。

別の表現をすると

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V} > 0 \quad (1.9)$$

である。

1.4.2 エントロピー一定の場合の圧力依存性

平衡曲面はエントロピー一定の場合には平衡曲線 $U(V)$ となる。図1.9では2本の接線が引いてあるが、その傾きは圧力の符号を反転したものに等しい。

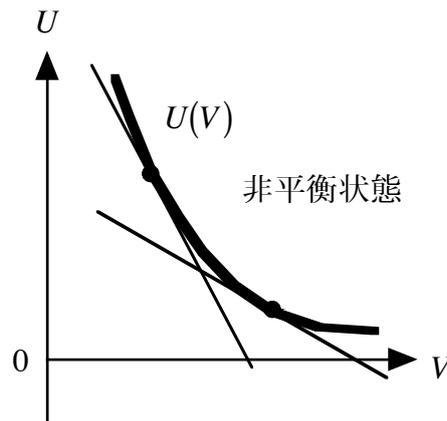


図1.9 エントロピー一定の場合の平衡曲線

平衡曲線 $U(V)$ の形を考慮すると、エントロピー S 一定の平衡曲線上では、エネルギーは圧力の単調増加関数であり、体積は圧力の単調減少関数である：

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_S > 0 \\ \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S < 0 \end{cases} \quad (1.10)$$

(1.10)の意味を考えよう。まず

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_S &= \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S \\ &= -p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S\end{aligned}$$

である。[公式III]を使うと最初の等号が成り立つことが明かであり、(1.4)の第2式を使うと2番目の等号が成り立つことが判る。 $p > 0$ なので、 $(\partial U/\partial p)_S$ と $(\partial V/\partial p)_S$ とは符号が異なる。このことは(1.10)と矛盾しない。

(1.10)は断熱圧縮率

$$K_S \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S$$

が正であることを意味する。すなわち $V > 0$ を考慮すると、(1.10)は $K_S > 0$ を意味する。

別の表現をすると

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = \frac{1}{V K_S} > 0 \quad (1.11)$$

である。

1.5 等圧比熱と等温圧縮率

よく使われる比熱には、定積比熱 C_V だけでなく、等圧比熱

$$C_p \equiv T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$$

がある。等圧比熱 C_p も経験的には正である。

よく使われる圧縮率には、断熱圧縮率 K_S だけでなく、等温圧縮率

$$K_T \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

がある。等温圧縮率 K_T も経験的には正である。

等圧比熱と定積比熱との比 $\gamma \equiv C_p/C_V$ は比熱比と呼ばれている。それぞれの比熱の定義により、比熱比は

$$\gamma \equiv \frac{C_p}{C_v} = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v}$$

である。

比熱と圧縮率との関係を調べよう。[公式II]あるいはヤコビアンを使うと

$$\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v} = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S}$$

となる。この右辺は、圧縮率の定義により、 K_T/K_S に等しい。従って

$$\gamma \equiv \frac{C_p}{C_v} = \frac{K_T}{K_S} \quad (1.12)$$

である。これは、比熱や圧縮率の定義だけから得られる関係式であり、熱力学の基本法則とは無関係である。

等圧比熱 C_p と等温圧縮率 K_T の符号は正である。このことは経験事実であるが、経験を超えて一般性があることを以下に示したい。 $K_T > 0$ や $C_p > 0$ を独立に証明するためには共通の不等式

$$-\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_s + \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_v \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_s < 0 \quad (1.13)$$

を使うので、先ず(1.13)を導出しておこう。

平衡曲面上での熱力学第一法則

$$dU = T dS - p dV \quad (1.3)$$

から得られる3つの関係式

$$\left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_v = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_v \\ \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_s = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_s \\ \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_s = \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_v \end{array} \right.$$

がある。最後の関係式は[公式V]の現れであるが、マクスウェルの関係式と呼ばれる関係式の一つである。この3つの関係式を使って熱力学第二法則(1.7)の第三式

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right)^2 - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S < 0$$

を書き換えると(1.13)が得られる。証明終わり。

余談になるが、マクスウェルの関係式という呼称を使ったのは誰だろう。1873年12月に公刊されたギブズの第二論文"*A Method of Geometrical Representation of the Thermodynamic Properties of Substances by Means of Surfaces*" (物体の熱力学的諸性質の曲面による幾何学的表示) を読んで、ギブズの幾何学的議論に強い関心を示したマクスウェル (James Clerk Maxwell, 1831-1879年) は曲面幾何学についての議論を行って、死の直前にギブズに郵送したとされる。こういうわけでマクスウェルの関係式との呼称を最初に使ったのはギブズの可能性がある。

次に、 $K_T > 0$ を示したい。 $K_T > 0$ は、 K_T の定義により、

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0$$

と同じである。これは、[公式IV]を使うと

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

なので、

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S + \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T < 0 \quad (1.14)$$

と同じである。(1.14)を証明するために

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S - \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S < 0 \quad (1.13)$$

を使う。(1.13)に、[公式II]

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

を使うと

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \left[\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S + \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \right] < 0$$

となる。定積比熱は正なので、これは(1.14)を意味する。

こうして、 $K_T > 0$ という経験事実も熱力学第二法則から導かれた。さらに、(1.12)を考慮すると、 $C_p > 0$ である。 $C_p > 0$ という経験事実も熱力学第二法則から導かれたことになる。

(1.12)を使わずに $C_p > 0$ を証明しよう。 $C_p > 0$ は、 C_p の定義により、

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p > 0$$

と同じである。これは、[公式IV]を使うと

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

なので、

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V + \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S > 0 \quad (1.15)$$

と同等である。(1.15)を証明するために

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S - \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S < 0 \quad (1.13)$$

を使う。数学公式(II)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V = -\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S$$

を使うと、(1.13)は

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S \left[\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V + \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \right] < 0$$

となる。断熱圧縮率は正なので、これは(1.15)を意味する。

こうして、定積比熱 C_V 、定圧比熱 C_p 、断熱圧縮率 K_S 、等温圧縮率 K_T は正であることが判った。定積比熱、定圧比熱、断熱圧縮率、等温圧縮率は経験的に正であるが、ここでは、熱力学第二法則を使って、一般的に正であることが証明された。

1.6 熱膨張率

熱膨張率 β の定義は

$$\beta \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

である。比熱や圧縮率は正だったが、熱膨張率 β の符号は定まらない。例えば、熱膨張率は普通は正だが飽和蒸気圧のもとで4°C未満の水（液体）では負である。ラムダ線の近くの液体ヘリウム4でも負だし。1K近くの液体ヘリウム4でも負である。

熱膨張率 β の定義と等温圧縮率 K_T の定義から

$$\frac{\beta}{K_T} = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

となる。従って、

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{\beta}{K_T}$$

となる。 β 、 K_T 、 $(\partial p/\partial T)_V$ は測定可能なので、この関係式を実験で確認することができる。また、この関係式は測定結果 β 、 K_T 、 $(\partial p/\partial T)_V$ の信憑性を調べるのにも使える。

また

$$- \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} = \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V = \frac{\beta T}{K_T C_V} = \frac{\beta T}{K_S C_p} \quad (1.16)$$

である。これに含まれている等式

$$\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V = \frac{\beta T}{K_T C_V} = \frac{\beta T}{K_S C_P}$$

は次のようにして容易に導出できる。

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{\beta}{K_T} \\ \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T} \\ \frac{C_P}{C_V} = \frac{K_T}{K_S} \end{cases}$$

を思い出して、第1式を第2式で割れば最初の等式が得られる。この第3式を使うと、最後の等式が得られる。

(1.9)、(1.11)、(1.16)をまとめると

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V} > 0 \\ \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = \frac{1}{V K_S} > 0 \\ \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V = -\frac{\beta T}{K_T C_V} = -\frac{\beta T}{K_S C_P} \end{cases} \quad (1.17)$$

となる。従ってエネルギーの2次の偏微分係数の値は、温度 T 、体積 V 、比熱、圧縮率、熱膨張率によって決まる。

熱力学第二法則(1.17)の第3式に(1.7)を代入すると

$$(\beta T)^2 < \frac{T}{V} K_T C_P \quad (1.18)$$

となる。すなわち、熱膨張率の符号はさまざまだが、その大きさには上限があり、

$$|\beta T| < \sqrt{\frac{T}{V} K_T C_P}$$

である。

熱膨張率 β は圧力一定での体積のエントロピー依存性と関わりがある。数学公式IIを使うと

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

だから

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p = \frac{V\beta T}{C_p}$$

である。従って、 $(\partial V/\partial S)_p$ と熱膨張率 β とは符号が同じである。

以下では、比熱の差 $C_p - C_V$ や圧縮率の差 $K_T - K_S$ と熱膨張率 β との関係を議論する。

1.6.1 比熱の差

定積比熱と定圧比熱との差

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

を調べよう。[公式IV]により

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

である。従って

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

となる。次に

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}$$

を使うと

$$C_p - C_V = T \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}$$

となる。

経験によれば

$$C_p \geq C_V \quad \text{すなわち} \quad \gamma \geq 1$$

である。このことにも一般性がある。次の章で示すマクスウェル関係式の一つ

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

を使うと

$$C_p - C_V = -T \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} = \frac{T V \beta^2}{K_T} \geq 0$$

となるからである。ここで等号が成り立つのは $\beta = 0$ の場合に限られる。

1.6.2 圧縮率の差

断熱圧縮率と等温圧縮率の差は

$$K_T - K_S = -\frac{1}{V} \left[\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S \right]$$

となる。[公式IV]を使うと

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$$

なので

$$K_T - K_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

である。最後の変形には[公式II]またはヤコビアンを使えばよい。熱膨張率を使って表現すると

$$K_T - K_S = \beta \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S$$

である。

経験によれば

$$K_T \geq K_S \quad \text{すなわち} \quad \gamma \geq 1$$

である。このことにも一般性がある。次の章で示すように、

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \frac{V\beta T}{C_p}$$

だから、

$$K_T - K_S = \frac{V\beta^2 T}{C_p} \geq 0$$

となるからである。ここで等号が成り立つのは $\beta = 0$ の場合に限られる。

1.7 熱学の新装開店

$U-V-S$ 空間を考えて平衡曲面を導入し、その幾何学的性質を議論した結果、比熱と圧縮率の符号が正であること、比熱と圧縮率と熱膨張率との一般的関係などが判明した。

熱学の目標は物体の状態変化にともなう規則性を明らかにすることだったことを思い出すと、物体の状態を平衡曲面上に限定し、平衡曲面の幾何学的性質を調べて物体の状態変化にともなう規則性を明らかにしたことは、平衡状態に限定した熱学の新装開店にほかならない。

平衡曲面の幾何学的性質として導入した比熱、圧縮率、熱膨張率などを物体の状態変化と結びつける考え方には2種類ある。一つの考え方は物体の状態は常に平衡曲面上にあるとする。もう一つの考え方は物体の始状態と終状態とは平衡曲面上にあるが、途中は非平衡状態であっても差し支えないとする。

物体の状態を常に平衡曲面上に限定するためには、圧力が無限小だけ異なる無限に多くの仕事浴と温度が無限小だけ異なる無限に多くの熱浴とを準備

し、これらの仕事浴や熱浴に物体を準静的に接触させるという過程を考えればよい。物体表面を通る仕事流やエントロピー流などの移動量は有限であるが、エントロピー生成が生じないので可逆である。この準静的可逆過程は机上の空論であるがこのような極限的過程を考えることは可能である。平衡曲面上での無限小変化を議論する際には、暗黙のうちにエントロピー生成の無い仮想的変化—準静的可逆変化—を想定している。物体が常に平衡曲面上にあるような状態変化を想定すると、平衡曲面の局所的形状により決まる比熱、圧縮率、熱膨張率などは物質の熱力学的応答を表現している。

物体の状態は、始状態も終状態も平衡曲面上にあるが、始状態から終状態へ変化する途中では非平衡状態を通過しても差し支えないと考えると、非平衡状態を通過する際にエントロピー生成が有限になる。このためにこの状態変化は不可逆となる。

物体の状態として非平衡状態を許容しても、平衡曲面の凹凸を議論したときのように、局所的平衡状態から構成されている非平衡状態だけを考えるなら、平衡状態と非平衡状態とを比較することができる。この比較の際に熱力学第二法則が重要な役割を果たした。

1.8 暗黙の約束事

日本の伝統芸能にはさまざまな約束事がある。文楽人形の使い手は、堂々と舞台に登場しているし、人形そのものよりも大きいが見えないことになっている。この約束に従って人形の動きや表情を見ないと文楽はつまらない。歌舞伎にも面白い約束事がある。舞台を出入りする黒子は見えないことに決まっている。黒子でなくても、小道具を出し入れしたり、後ろ向きに座っている人は見えないことになっている。見えるけれども見えないことになっていることは興味深い。

「平衡系の熱力学」という演目を楽しむためにはいくつかの約束事を知る必要がある。どんな約束事があるかを以下に述べよう。

一つの平衡状態から別の平衡状態へ物体が状態変化する際には、物体の内外を問わず、エントロピー流や仕事流などの移動量が有限であり、一般的には熱力学第二法則によりエントロピー生成も有限である。

しかし、着目している物体とは別に、連続無限個の仕事浴を大道具とすることで物体と連続無限個の仕事浴との間で「仕事」を可逆的にやり取りできるようにし、更に連続無限個の熱浴を大道具とすることで物体と連続無限個の熱浴との間で「熱」を可逆的にやり取りできるようにする。こうして物体外部でのエントロピー生成と移動量を零にし、物体表面を通過する移動量を脇役に留める。物体外部でのエントロピー生成が零なので、物体外部の変化は可逆である。同じことだが、物体外部の変化を可逆にするための大道具が連続無限個の仕事浴と連続無限個の熱浴である。

これだけの大道具があるのに、脚本「平衡系の熱力学」には大道具が明示されていないことが多い。明示されていなくても、連続無限個の仕事浴と連続無限個の熱浴が存在するという暗黙の約束がある。これが基本的な約束事である。

物体内部でのエントロピー生成が無いような変化は準静的変化と呼ばれる。「平衡系の熱力学」で扱う状態変化は、基本的には、物体の準静的変化だけである。いちいち準静的と断らなくても準静的変化だけを扱うという暗黙の約束がある。この約束を忘れると脚本「平衡系の熱力学」が読めなくなる。

物体内部でのエントロピー生成は一般には有限であるが準静的変化だけに限定しても、物体の外部でエントロピー生成が有限なら不可逆変化である。しかし、着目している物体以外は連続無限個の仕事浴と連続無限個の熱浴という大道具だけなら、物体のエントロピー変化は物体と連続無限個の熱浴との間でエントロピーをやりとりした結果であり、物体の準静的変化は可逆変化である。

物体が平衡状態を保ちながら状態変化する際に物体の状態量の間どのよ

うな関係があるかを記したのが脚本「平衡系の熱力学」である。平衡状態では物体の内外を問わず移動量とエントロピー生成は零である。物体がある平衡状態から別の平衡状態に準静的に変化する際には物体表面を通り抜ける移動量が存在するが平衡系の熱力学ではこの移動量は脇役か黒子である。連続無限個の仕事浴と連続無限個の熱浴とが大道具として存在するために物体の準静的変化が可能であり、全系の変化は可逆になる。連続無限個の仕事浴と連続無限個の熱浴という大道具を設定し、物体の状態変化を準静的変化に限定することをまとめて準静的可逆変化と呼ぶ。

準静的可逆変化という設定は移動量とエントロピー生成とに目を向けないようにするための巧妙な演出であり、残された状態量の変化だけが注目を浴びる。着目している物体以外の物体があり、そこでエントロピー生成が有限な場合には状態変化は不可逆変化である。例えば二つの物体AとBがそれぞれ異なる仕事浴や熱浴に接触している場合を考えるとそれぞれの物体は熱力学的平衡状態である。次に物体Bを熱浴や仕事浴から切り離して、物体Aに接触させると、二つ合わせた物体の状態は非平衡状態になる。二つ合わせた物体が平衡状態に向かって変化する過程ではエントロピー生成が有限になる。

「平衡系の熱力学」の舞台から連続無限個の熱浴をとりはずすとともに準静的変化に限定することを止めると、物体内部で生成したエントロピーは物体内部に蓄積される。このために物体の始状態と終状態だけに着目すると物体のエントロピーは始状態よりも終状態のほうが大きい（エントロピー増大則）。物体の始状態と終状態だけに着目するとの約束によりエントロピー生成から目をそらし、エントロピー増大則の形で物体の状態量だけに着目する。物体の始状態と終状態だけに着目し、途中経過には触れないとの約束も、エントロピー生成を見ないようにするための巧みな演出である。

「平衡系の熱力学」の舞台から連続無限個の熱浴をとりはずしても、「平衡系の熱力学」の舞台には連続無限個の仕事浴は残されているので、物体と

連続無限個の仕事浴とは「仕事」をやりとりする事が出来る。物体の始状態と終状態だけに着目し、途中経過には触れないとの約束は、仕事流という移動量を見ないようにするための演出である。

平衡系の熱力学では準静的可逆変化だけを考えると約束により、状態量だけに着目するように仕組みられている。平衡状態と非平衡状態とを比較する際にも始状態と終状態だけに着目するとの約束により、状態量だけに着目するように仕組みられている。いずれも実に巧妙な演出であり、この演出に慣れると移動量やエントロピー生成を忘れてしまう虞がある。

平衡系の熱力学では、準静的変化だけに着目するので、平衡状態を特徴づける示強性状態量が大活躍する。カルノー以前の熱学の目標は物質の状態変化の解明だった。この意味でも平衡系の熱力学は熱学の新装開店である。平衡状態と非平衡状態とを比較する際にも、始状態と終状態だけに着目するとの約束により状態量だけに着目するので、熱力学第二法則をエントロピー増大則の形で使う。

1.9 化学的工作

ゼーベック効果の議論であらわれたように体積変化を伴わない「仕事」の出入りもある。体積変化による「仕事」を図示仕事と呼び、体積変化を伴わない「仕事」を総称して化学的工作と呼んで、両者を区別することにする。化学的工作で特に重要なのは電磁気的な仕事である。

定積断熱変化を考えよう。断熱変化なのでエントロピーが減ることはない。定積変化なので物体のエネルギーの変化は化学的工作の出入りの結果である。まず、平衡状態から非平衡状態への定積断熱変化は図1.10のようになり、エネルギーが減ることはない。電子レンジの中の物体によるマイクロ波の吸収や電池の充電などがこの例である。

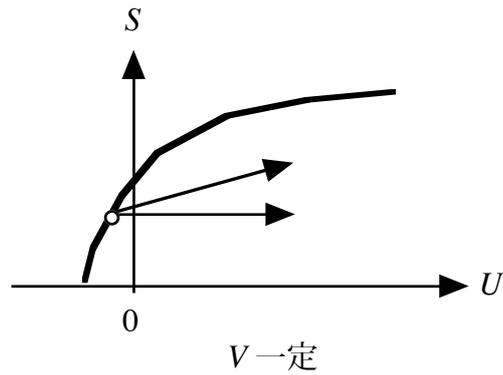


図1.10 平衡状態から非平衡状態への定積断熱変化

次に、非平衡状態から平衡状態への断熱変化を考えよう。(図1.11)。この場合にはエネルギーは増える場合も減る場合もある。非平衡状態にある物体が電磁エネルギーを吸収しながら平衡状態に向かうなら、物体のエネルギーが増加する。電子レンジの中の物体がマイクロ波の形で電磁エネルギーを吸収しながら、最終的に温度が上昇する過程がこの例である。非平衡状態にある物体が電磁エネルギーを放出しながら平衡状態へ向かう場合には、物体のエネルギーが減少する。電池の放電はこの例である。

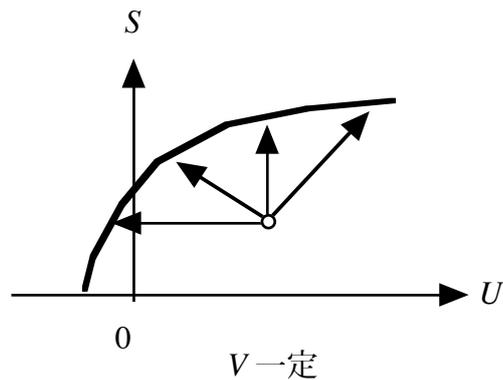


図1.11 体積一定で非平衡状態から平衡状態への断熱変化

化学的仕事を顕わに書くと、1次までの近似で

$$\Delta U = T \Delta S - (p \Delta V + x \Delta X)$$

であり、無限小変化では

$$dU = T dS - (p dV + x dX)$$

となる。ここで x と X とはそれぞれ化学的仕事に関わる示強性状態量と示量性状態量である。物体が外界に対して行う無限小仕事は、一般的には

$$p dV + x dX$$

であるが、体積変化を伴わない場合には $x dX$ だけである。化学的仕事に関わる示量性状態量 X を頭わに書くと、

$$\begin{aligned} T &\equiv \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, X} \\ p &\equiv - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, X} \\ x &\equiv - \left(\frac{\partial U}{\partial X} \right)_{S, p} \end{aligned}$$

である。特に断らない限り化学的仕事に関わる示量性状態量 X は不変として議論を進める。

1.10 まとめ

$U-V-S$ 空間内の点 (U, V, S) は平衡・非平衡に関わらず、熱力学的状態を表す。平衡状態を表す点の集合は平衡曲面である。

$U-V-S$ 空間は平衡曲面により2分される。熱力学第二法則により、エントロピー表示の平衡曲面 $S(U, V)$ は上に凸である。平衡曲面の片側 $(S < S(U, V))$ は非平衡状態を表し、他方 $(S > S(U, V))$ は自然界に存在しない状態を表す。平衡状態は (U, V) で指定された状態のうちでエントロピーが最大の状態である。熱力学第二法則により、エネルギー表示の平衡曲面 $U(S, V)$ は下に凸で、平衡曲面 $U(S, V)$ よりも下の状態は自然界に存在しない。平衡状態は (S, V) で指定された状態のうちでエネルギーが最小の状態である。

熱力学第一法則により、平衡曲面に接する接平面の傾きは接点の温度や圧

力に対応する。

平衡曲面を議論するのに有用な数学公式を付録：偏微分公式に列挙した。

熱力学第二法則により、定積比熱 C_V 、定圧比熱 C_p 、等温圧縮率 K_T 、断熱圧縮率 K_S は正である：

$$\begin{aligned}C_p &\equiv T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p > 0 \\C_V &\equiv T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V > 0 \\K_S &\equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S > 0 \\K_T &\equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T > 0\end{aligned}$$

熱膨張率

$$\beta \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

の符号は定まらないが、熱力学第二法則により、

$$(\beta T)^2 < \frac{T}{V} K_T C_p \quad (1.18)$$

である。

熱力学の恒等式には

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V &= \frac{\beta}{K_T} \\ \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p &= \frac{V \beta T}{C_p} \\ \gamma \equiv \frac{C_p}{C_V} &= \frac{K_T}{K_S} \\ C_p - C_V &= V \beta T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \\ K_T - K_S &= \beta \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S\end{aligned}$$

などがあり、エネルギーの2次の偏微分係数は

$$\left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V = \frac{T}{C_V} > 0 \\ \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S = \frac{1}{V K_S} > 0 \\ \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V = - \frac{\beta T}{K_T C_V} = - \frac{\beta T}{K_S C_p} \end{array} \right. \quad (1.17)$$

である。エネルギーの2次の偏微分係数の値は温度 T 、体積 V 、比熱、圧縮率、熱膨張率によって決まる。

平衡曲面の幾何学と平衡系の熱力学との関係を明らかにした。

最後に、化学的仕事を導入した。

付録：偏微分公式

平衡曲面の幾何学的性質を調べることにより、平衡状態での状態変化についての規則性を調べるには以下に述べる数学公式が便利である。

$x-y-z$ 空間内のなめらかな曲面上の任意の点 (x, y, z) を考える。曲面がなめらかなので偏微分係数が存在する。 z を x と y との関数とすると

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy \quad (\text{A.1})$$

である。 y を z と x との関数とすると

$$dy = \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x dz + \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx \quad (\text{A.2})$$

である。 x を y と z との関数とすると

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz \quad (\text{A.3})$$

である。

(A.1)、(A.2)、(A.3)は曲面上の同じ無限小変化の異なる表現である。つまり、3つの変数 x 、 y 、 z の役割を入れ替えただけである。従って、偏微分係数が有限ならば、

$$\text{[公式I]} \quad \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = 1$$

$$\text{[公式II]} \quad \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1$$

あるいは

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

である。

次に媒介変数 t を含む場合を考える。 x 、 y の代わりに x 、 t を独立変数とする

と従属変数 y については

$$dy = \left(\frac{\partial y}{\partial t}\right)_x dt + \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_t dx \quad (\text{A.4})$$

となる。これを(A.1)に代入すると

$$dz = \left[\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_t \right] dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial t}\right)_x dt$$

となるので、

$$[\text{公式III}] \quad \left(\frac{\partial z}{\partial t}\right)_x = \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial t}\right)_x$$

$$[\text{公式IV}] \quad \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_t = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_t$$

あるいは

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_t - \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_t$$

となる。

以上の4つの公式は1次の偏微分係数についての便利な公式である。[公式I]、[公式II]、[公式III]は偏微分係数のヤコビアンによる表現

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{\partial(x, z)}{\partial(y, z)}$$

を使うと覚えやすい。[公式IV]は忘れやすい。

高次の偏微分係数については、特異点を別にすると偏微分の順序によらない。例えば2次の偏微分係数の場合には

$$[\text{公式V}] \quad \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x} = \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y}$$

が成り立つ。