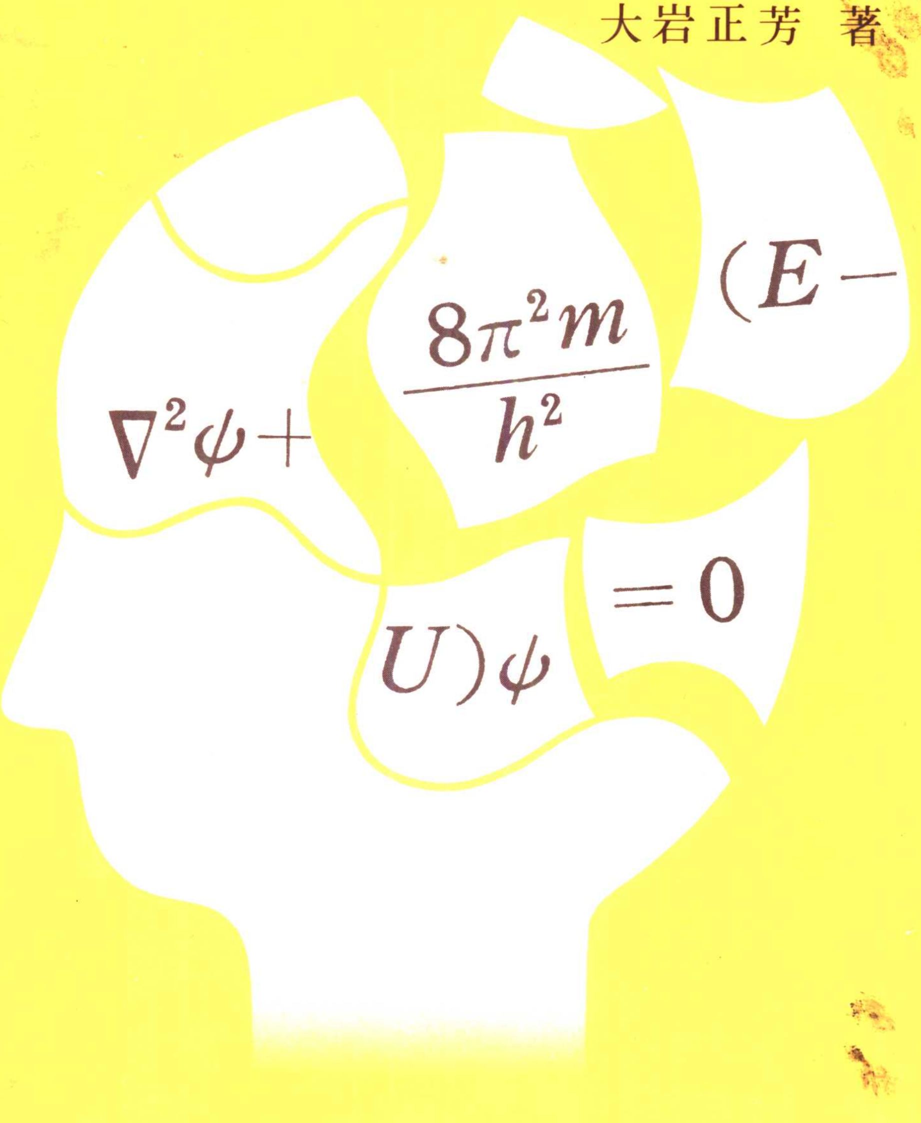
化学者のための数学十講

大岩正芳 著



化学同人

化学者のための数学十講

大岩正芳 著

化学同人

大岩正芳（おおいわ まさよし）

1921年　三重県に生まれる
1944年　大阪帝国大学工学部応用化学科卒
1955年　大阪市立大学助教授
1960年～ 関西大学教授（工学部）
専　門　高分子生成論
理学博士

化学者のための数学十講

定価 2500円

1979年3月10日　第1版 第1刷　発行

著　者　大岩正芳
発行者　曽根寿明
発行所　(株)化学同人
京都市山科区西野野色町5-4
郵便番号　607
電話　075-592-6649(代)
印　刷　尼崎印刷(株)
製　本　大日本製本紙工(株)

検印廃止

書籍コード　3043-000127-0921

序

最近の物理化学の教科書を見ると，大学の教養で習う数学の範囲を越えた高等数学により解かれた結果が数多く使われている．その範囲は広いが，使われているのは一つの数学分野の先端の一部である．そこで，教科書の数式を理解し，使用しようと思うと，基礎から延々と勉強しなければならぬ．しかも，最近の数学の相当に広い範囲にわたり，それを勉強せねばならぬとなると，化学の勉強どころではなくなる．化学者のための数学という本が多数，出版されており，それらの本はそれぞれ特色をもつが，述べられている範囲が，多くの場合，比較的狭いのはそのためであろう．

この書も，その意味では決して広いとはいえない．しかし，統計学，数値計算法および複素関数論を除けば，物理化学の教科書にでてくる数式は，ほぼ取り入れることができたのではないかと思う．ただ，各講について，どの範囲で，どこまで書けばよいかは，まったくむずかしい問題であり，頭を悩ませた．なお，この書は，雑誌『化学』に昭和48年から49年にかけて連載したものをもとに大幅に加筆や組換えを行ったものであり，さらに，できるだけ化学に直結した数式を入れることに重点を置いた．そのため普通の数学書のような統一された体系にはなっていない．そこで，「章」ではなく，「講」とした．その代わり，最初からではなく，必要に応じて適当な講だけを読んでいただいてもわかるように書いたつもりである．字引きの代わりにはならぬが，それに近い

ものとして本書を利用していただくのも一つの手段かもしれない．

ところで，雑誌『化学』に連載した時の最初にも書いたように，筆者は数学に関するかぎり，ほとんど正規の教育を受けていない．それは，戦前から戦中にかけて学生生活を送り，しかも高等工業学校（旧制）の応用化学科から大学の応用化学科を卒業したからである．当時，理学部の化学はともかく，工業化学系の学科では数学はそれほど重要ではなかった．微積分の初歩を知っておれば，それで十分に用が足りたのである．その筆者が数学に足を踏み入れたきっかけは，定量的に求められた実験データを何とか数式を用いて整理し，論理的な説明を与えたいと考えたことに端を発している．1階の常微分方程式を立て，公式集を使ってそれを解き，実験データと一致させることに成功した．その時はまだ，1階常微分方程式がどんなものか，なぜ，そのような公式ができるのかさえ知らなかった．使ってみてから，勉強したのである．そのうちに，必要にせまられて統計や確率を少しかじったりしながら，だんだん深入りしてしまった．その経験からいえることは，「数学というものは，何才からでも，また独学でも，勉強できる」ということと，数学に強くなるためには「使ってみる」こと，および「数式に馴れる」ということである．後の点は語学とまったく同じである．われわれ化学者は数学者ではなく，数式を使い，理解できればよいのであって，むずかしい問題を解く必要はない．解けなければ本を見るなり，数学の先生のところに問題をもち込めばよいのである．とにかく，気軽に，数式になじんでいただきたい．その願いを込めて，本書を書いてみた．この点に関しては読者のご批判もいただきたい．

最後に，本書の出版に当り，たえずご激励をいただいた関西大学工学部の井本　稔先生をはじめ，諸先生方，およびいろいろとお世話いただいた化学同人の皆さんに厚くお礼を申し上げます．

1979年2月10日

大岩 正芳

目　　次

第1講
偏微分と熱力学

まず，化学熱力学の分野で非常に応用範囲の広い偏微分を取り上げた．大学の教養課程で偏微分の講義を聞き，練習問題を解いているはずである．ところが，計算はできるが内容をつかんでいないという学生をよく見かける．そこで，この第1講ではまず常微分と偏微分の差を明確にすることから始めた．ついで熱力学への応用ということになるが，熱力学の多くの関係式は偏微分の練習問題のようなものである．また完全微分と不完全微分は常微分方程式の解法に関連するものであるが，その概念をつかむには具体的な熱力学の例題から入ったほうが，数学的な抽象論よりも理解しやすいのではないかと思う．なお，微積分の演算そのものは読者諸兄姉は十分ご存知のものとして話を進めることにする．

1.1 微　分

常微分と偏微分の差を明らかにするために，まず微分の定義から復習しておこう．大部分の読者にとっては何をいまさらと思われることであろうが，まず，ご辛抱していただきたい．

さて，関数 $y=f(x)$ があるとき*，その導関数 $f'(x)$ は次のように定義され

* 特に断わらないが，以下の取扱いはすべて連続な範囲で成立するものである．

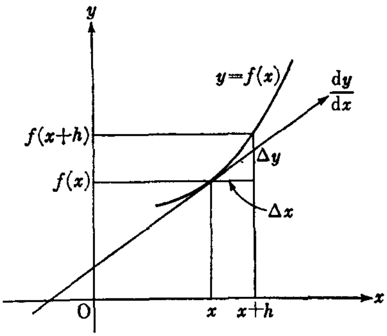


図1.1

ている．すなわち

$$\lim_{h\to 0}\frac{f(x+h)-f(x)}{h} = f'(x) \tag{1.1}$$

図1.1に示したように

$$h = \Delta x \ , \ f(x+h)-f(x) = \Delta y$$

とおけば

$$f'(x) = \lim_{\Delta x\to 0}\frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{dy}{dx} \tag{1.2}$$

と書くことができる．$\Delta x\to 0$ の極限における $\Delta y/\Delta x$ の値を dy/dx で示したわけである．

ところで，式(1.2)は次のようにも書くことができる．すなわち，$|\Delta x|$ が非常に小さいときには

$$\Delta y = f'(x)\Delta x + \delta\Delta x$$

δ は $\Delta x\to 0$ の極限では0に近づく補正項である．したがって，$\Delta x\to 0$ における Δy の極限値を dy とすれば

$$dy = f'(x)\Delta x \tag{1.3}$$

となる．

さて，式(1.3)に従えば，Δx はどのようになるのだろうか．ここで最も簡単な次の関数を考えてみる．

$$y = f(x) = x$$

この場合，$y=x$ であり，$f'(x)=1$ であるから，式(1.3)の y の代わりに x とおけば

$$dy = dx = f'(x)\Delta x = \Delta x$$

すなわち，$\Delta x=dx$ が成立する．したがって，式(1.3)は

$$dy = f'(x)dx \tag{1.4}$$

となる．この dy を $y=f(x)$ の**微分**，また dx を x の微分という．これが微分の定義である．

ここで重要なことは dy/dx で $y=f(x)$ の導関数を示すが，式(1.2)と(1.4)

の比較からもわかるように，$\mathrm{d}y$ や $\mathrm{d}x$ が単独でも，あたかも一つの数字のごとく動くことができるという点である．いい換えれば，$\mathrm{d}y$ は Δy，$\mathrm{d}x$ は Δx と同じものなのである．数式の演算には無関係のため，見落とされがちであるが，常微分の本質はここにある．

1.2 全 微 分

さて，いよいよ本論に入ろう．関数 $z=f(x, y)$ において，x, y がともに少し変化し，$x\to x+h$, $y\to y+k$ となったとき，z の変化した量を Δz とすれば

$$\Delta z = f(x+h,\ y+k) - f(x,\ y) \tag{1.5}$$

である(図1.2).

ところで，偏導関数の定義

$$\begin{aligned}\lim_{h\to 0}\frac{f(x+h, y)-f(x, y)}{h} &= f_x(x, y) = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y \\ \lim_{k\to 0}\frac{f(x, y+k)-f(x, y)}{k} &= f_y(x, y) = \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x\end{aligned} \tag{1.6}$$

より，h も k もともに非常に小さいときには，式(1.5)は

$$\begin{aligned}\Delta z &= f(x+h, y+k) - f(x, y+k) + f(x, y+k) - f(x, y) \\ &= f_x(x, y+k)h + f_y(x, y)k + \rho h + \sigma k\end{aligned}$$

となる．ただし，ρ および σ は $(h,k)\to 0$ における極限で，いずれも0となる値である．そこで $(h, k)\to 0$ の極限における Δz の値を $\mathrm{d}z$ とおけば，そこでは $h=\Delta x=\mathrm{d}x$, $k=\Delta y=\mathrm{d}y$ であるから，上式は次のようになる．

$$\begin{aligned}\mathrm{d}z &= f_x(x, y)\mathrm{d}x + f_y(x, y)\mathrm{d}y \\ &= \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y \mathrm{d}x + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \mathrm{d}y\end{aligned} \tag{1.7}$$

この式を関数 $z=f(x, y)$ の (x, y) における**全微分**という．

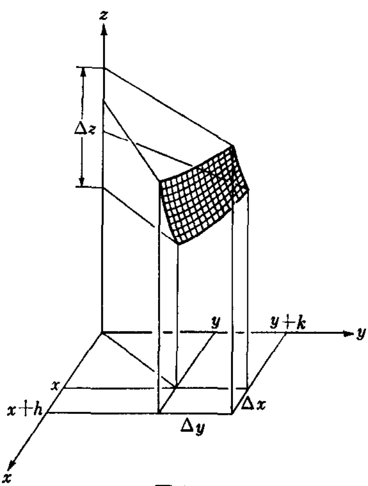


図 1.2

この結果を前節の微分の定義と比較

していただきたい．$\partial f/\partial x$ などは $\mathrm{d}y/\mathrm{d}x$ の場合と同様に，点(x, y)における接平面の一定方向にたいする傾きを示している．このことは読者諸兄姉はよくご存知のことである．しかし ∂x は $\mathrm{d}x$ ではない．∂x は Δx の極限値ではないのである．Δx や Δy の極限値は式(1.7)に見るように，やはり $\mathrm{d}x$, $\mathrm{d}y$ のように示される．∂x などは単独では存在できず，$\partial f/\partial x$ のような形，すなわち偏微分係数としての意味しかもたない．d と ∂ のように記号を区別せねばならぬ理由がここにある．

なお，(x, y) の近傍で $\partial f/\partial x$ および $\partial f/\partial y$ が連続ならば

$$\frac{\partial}{\partial y}\{f_x(x, y)\} = \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right) = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}$$

$$\frac{\partial}{\partial x}\{f_y(x, y)\} = \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right) = \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y}$$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} = \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} \tag{1.8}$$

が成立する．証明の必要はないだろう．次にその例を付け加えておこう．

〔例 1.1〕　物体の容積 V は絶対温度 T および圧力 p の関数である．すなわち

$$V = f(T, p)$$

したがって

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

ところで，熱膨張係数 α および圧縮率 β は次の式で与えられる．

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad , \quad \beta = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

容積一定 ($\mathrm{d}V=0$) においては

$$0 = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p$$

$$\therefore \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\frac{(\partial V/\partial T)_p}{(\partial V/\partial p)_T} = \frac{\alpha}{\beta}$$

この式を用いて100℃目盛の水銀温度計が100℃以上に加熱され，水銀が毛細管いっぱいにまで膨張した後の圧力変化を計算してみよう．100℃における水銀の α および β の値は $\alpha=1.8\times10^{-4}\,\mathrm{deg}^{-1}$, $\beta=4.1\times10^{-6}\,\mathrm{atm}^{-1}$ であるから，

$(\partial p/\partial T)_V = 44\,\mathrm{atm\,deg^{-1}}$，したがってわずか 0.25℃ の上昇で実に約 10atm の圧力が温度計のガラスにかかることになる．温度計が割れて水銀が飛び散るのは当然であろう〔藤代亮一訳，「ムーア物理化学(上)」，(東京化学同人)より〕．

1.3 陰関数の微分

二つ以上の変数 $x, y, \cdots\cdots$ が

$$f(x, y, \cdots\cdots) = 0 \tag{1.9}$$

という関係で結ばれているとき，それらはお互いに陰関数の関係にあるという．熱力学における代表的なものは容積 V，温度 T，圧力 p の関係であろう．すなわち

$$f(p, V, T) = 0$$

である．例を理想気体の状態方程式にとるならば

$$pV - nRT = 0$$

となる．ただし，n は気体のモル数，R は気体定数であることはいうまでもない．

$f(x, y)=0$ の場合，式(1.7)において $\mathrm{d}z=0$ となるから

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y \mathrm{d}x + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \mathrm{d}y = 0$$

すなわち

$$\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}x} = -\frac{(\partial f/\partial x)_y}{(\partial f/\partial y)_x} \tag{1.10}$$

が成立する．

さらに，状態方程式からもわかるように

$$f(x, y, z) = 0$$

の場合，一つの変数は他の二つの変数に従属すると考えてもよいから，お互いに次の関係がある．

$$x = \phi(y, z) \quad , \quad y = \varphi(x, z) \quad , \quad z = \psi(x, y)$$

したがって，$f(x, y, z)$ の全微分は

$$\mathrm{d}f = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z} \mathrm{d}x + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x,z} \mathrm{d}y + \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_{x,y} \mathrm{d}z = 0$$

この式において $\mathrm{d}z=0$ のときは，式(1.10)を導いたときと同様に

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z}\mathrm{d}x+\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x,z}\mathrm{d}y = 0$$

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = -\frac{(\partial f/\partial x)_{y,z}}{(\partial f/\partial y)_{x,z}} \tag{1.11.1}$$

が成立する．さらに $\mathrm{d}y=0$ および $\mathrm{d}x=0$ からは

$$\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = -\frac{(\partial f/\partial z)_{x,y}}{(\partial f/\partial x)_{y,z}} \tag{1.11.2}$$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = -\frac{(\partial f/\partial y)_{x,z}}{(\partial f/\partial z)_{x,y}} \tag{1.11.3}$$

これらの関係から，次の関係式も導くことができる．

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = \frac{1}{(\partial x/\partial y)_z} \quad \text{など} \tag{1.12}$$

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = -\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \quad \text{など} \tag{1.13}$$

あるいは

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1 \tag{1.14}$$

この式において，x, y, z を状態方程式の p, V, T に対応させるならば

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

この関係は実験的にも確かめられている．前述の水銀温度計の例は式(1.13)に対応している．

式(1.13)の関係，すなわち

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = -\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \tag{1.13'}$$

を図で示してみよう．図1.3において，関数

$$f(x, y, z) = 0$$

の点 $\mathrm{A}(x, y, z)$ における接平面 ACE を考えてみよう．ここで，y が一定という条件下で x が $x+\Delta x$ まで変化すれば，点は A から C に移動する．すなわち，Δx の変化にたいし

$$\Delta z = \overrightarrow{\mathrm{BC}} = \overrightarrow{\mathrm{AD}}$$

または

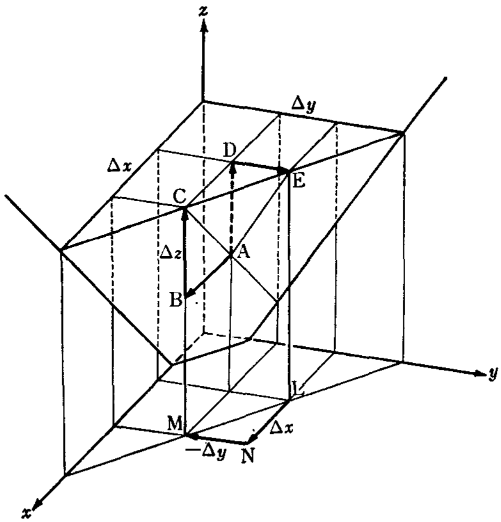


図 1.3 Δx, Δy, Δz の関係

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = \frac{\overrightarrow{\mathrm{BC}}}{\overrightarrow{\mathrm{AB}}} = \frac{\overrightarrow{\mathrm{AD}}}{\overrightarrow{\mathrm{AB}}} = \frac{\Delta z}{\Delta x}$$

である．

次に $(\partial y/\partial z)_x$ はどうなるだろうか．z が $\Delta z=\overrightarrow{\mathrm{AD}}$ という変化にたいし，x 一定で y は D から E に移動する．すなわち

$$\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = \frac{\overrightarrow{\mathrm{DE}}}{\overrightarrow{\mathrm{AD}}} = \frac{\Delta y}{\Delta z}$$

この図において，変化はいずれも正の方向であるから

$$\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = \frac{\overrightarrow{\mathrm{DE}}}{\overrightarrow{\mathrm{AD}}}\cdot\frac{\overrightarrow{\mathrm{AD}}}{\overrightarrow{\mathrm{AB}}} = \frac{\overrightarrow{\mathrm{DE}}}{\overrightarrow{\mathrm{AB}}} = \frac{\Delta y}{\Delta x}$$

ところで，z が一定のとき，y は x の増加と共に減少する．すなわち，x が Δx だけ増加すれば，図からもわかるように，y は Δy だけ減少しているのである．

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = \frac{\overrightarrow{\mathrm{NM}}}{\overrightarrow{\mathrm{LN}}} = \frac{\overrightarrow{\mathrm{ED}}}{\overrightarrow{\mathrm{AB}}} = -\frac{\overrightarrow{\mathrm{DE}}}{\overrightarrow{\mathrm{AB}}} = -\frac{\Delta y}{\Delta x}$$

したがって

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

式(1.13′)の関係は図の上でこのようになっている．接平面の方向が異なっていても，同じような関係にあることはいうまでもない．各自，試みていただきたい．

なお，常微分の公式には次のようなものがある．すなわち，$y=f(x)$，$z=g(y)$ の場合

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

という関係が成立する．これは式(1.13)と似てはいるが，内容はまったく異なり，図で示すと図1.4のような関係になる．ここでも常微分と偏微分の差が明らかである．

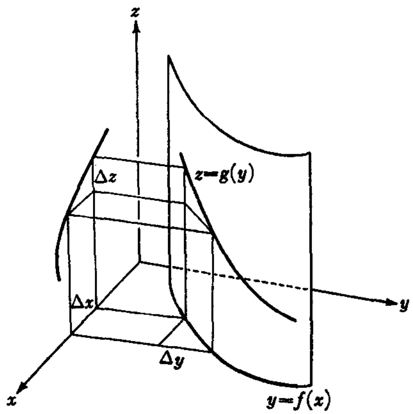


図1.4　$z=g(y)=g\{f(x)\}$

1.4 線　積　分

このあたりで話の方向を変えて線積分について述べよう．いきなり積分の話が出てきて，少しとまどわれる方もあるかもしれないが，これを述べておかぬと，次の完全微分と不完全微分を説明するのに手間がかかるからである．熱力学の関係式の主要なものは1.6節に示すが，一般に次のような形式のものが多い．すなわち