

●対数項の偏微分

温度・圧力一定の系に対して混合状態を考えると、次の対数項が現れます。

$$\sum_{i=1}^r n_i \ln \frac{P_i}{P}$$

ここで n_i は成分 i の物質量、 P_i は成分 i の分圧、 P は全圧です。

この対数項を成分 i の物質量 n_i で偏微分したとき次の関係式が成立します。

$$\frac{\partial}{\partial n_i} \sum_{i=1}^r n_i \ln \frac{P_i}{P} = \ln \frac{P_i}{P}$$

この関係は一見当然のように思えますが、

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial n_i} \sum_{i=1}^r n_i \ln \frac{P_i}{P} &= \ln \frac{P_i}{P} \cdot \frac{\partial}{\partial n_i} n_i \\ &= \ln \frac{P_i}{P} \end{aligned}$$

という計算結果ではありません。なぜなら圧力 P 、 P_i も n_i に依存する量だからです。

※直前の途中式は P 、 P_i を固定して n_i のみを偏微分している。

偶然にも正しい結果と同じになるために疑いを持たなかったかも知れませんが、正しい計算工程を確認しておくことは悪いことではないです。

正しい計算を下記に示していきます。

初め理想気体の状態方程式を利用して圧力を物質量で置き換えます。

成分 i について $P_i V = n_i R T$ 、また混合気体の総物質量を $n = \sum_{i=1}^r n_i$ としたとき $P V = n R T$ が成立

しているので、対数項は次のようになります。

$$\sum_{i=1}^r n_i \ln \frac{P_i}{P} = \sum_{i=1}^r n_i \ln \frac{n_i}{n}$$

また対数法則を利用して式を変形すると

$$\begin{aligned}
& \sum_{i=1}^r n_i \ln \frac{n_i}{n} \\
&= \sum_{i=1}^r (n_i \ln n_i - n_i \ln n) \\
&= \left(\sum_{i=1}^r n_i \ln n_i - n \ln n \right)
\end{aligned}$$

ここで n_i について偏微分を考えると

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial n_i} \left(\sum_{i=1}^r n_i \ln n_i - n \ln n \right) &= \frac{\partial n_i}{\partial n_i} \ln n_i + n_i \frac{\partial \ln n_i}{\partial n_i} - \frac{\partial n}{\partial n_i} \ln n - n \frac{\partial \ln n}{\partial n_i} \\
&= \ln n_i + n_i \frac{1}{n_i} - \ln n - n \frac{1}{n} \\
&= \ln \frac{n_i}{n}
\end{aligned}$$

再度、状態方程式を利用して圧力表示に直せば

$$\frac{\partial}{\partial n_i} \sum_{i=1}^r n_i \ln \frac{P_i}{P} = \ln \frac{P_i}{P}$$

が成立していることを確かめることができます。