

第一回熱力学レポート問題 解答例

問題 1 「熱容量の正定値性」：2つの同じ物質をそれぞれ異なる温度 $T_1, T_2 (> T_1)$ で熱平衡状態にしておく．簡単のために2つの物質の体積 V は同じとする．その後，断熱壁で囲みながら接触させるとやがて同じ温度 T^* になる．このときに，

$$T_1 < T^* < T_2$$

になったとする．この物質の熱容量を $C(T, V)$ とする．このときの熱の移動を考える．最初に T_1 であった物質は熱量 $Q_{1 \rightarrow *}$

$$Q_{1 \rightarrow *} = \int_{T_1}^{T^*} dTC(T, V)$$

の熱をもらう．最初に T_2 であった物質は熱量 $Q_{2 \rightarrow *}$

$$Q_{2 \rightarrow *} = \int_{T_2}^{T^*} dTC(T, V)$$

を出す．断熱壁で囲まれていて，熱の終始はつりあっているので， $Q_{1 \rightarrow *} = -Q_{2 \rightarrow *}$ であり，

$$\int_{T_1}^{T^*} dTC(T, V) = - \int_{T_2}^{T^*} dTC(T, V)$$

となる．

もし，熱容量の符号がある温度で変化したとする．ある温度 T_0 に対して，

$$\int_{T_1}^{T_2} dTC(T, V) = 0$$

になるような適当な温度 $T_1 < T_0 < T_2$ を選ぶことができる． $T_0 = T^*$ とすると，

$$\int_{T_1}^{T^*} dTC(T, V) + \int_{T^*}^{T_2} dTC(T, V) = \int_{T_1}^{T^*} dTC(T, V) - \int_{T_2}^{T^*} dTC(T, V) = 0$$

となるから， $Q_{1 \rightarrow *} = \int_{T_1}^{T^*} dTC(T, V) = 0$ となり，熱的作用しかない状況で，熱の移動を伴わずに温度が変化したことになり，これは温度の性質と矛盾する．

問題 2 「偏微分と二変数関数の練習」：

(1) 極大の必要条件 (極値の条件) は， $\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{\partial f}{\partial y} = 0$ である．

$$0 = \frac{\partial f}{\partial x} = \frac{t}{2} \left(\frac{t}{2} - y \right) \left(-x - y + \frac{t}{2} + \frac{t}{2} - x \right) = \frac{t}{2} \left(\frac{t}{2} - y \right) (t - 2x - y)$$

これと同様に $\frac{\partial f}{\partial y} = 0$ の条件から，もう一つの条件が求まる．

$$0 = \frac{t}{2} \left(\frac{t}{2} - x \right) (t - 2y - x)$$

- (2) 三角形ができるための条件から, $0 < x < t/2, 0 < y < t/2$ となる. また, もう一辺の条件から $t/2 < x + y < t$ がでてくる. この三角形の条件を満たす解は $(x, y) = (t/3, t/3)$ であることがわかる.

- (3) 求める二回偏微分はそれぞれ,

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} = -t \left(\frac{t}{2} - y \right), \quad \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} = -t \left(\frac{t}{2} - x \right), \quad \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = -\frac{t}{2} \left(\frac{3t}{2} - 2y - 2x \right).$$

となる.

- (4) 極値 $(t/3, t/3)$ でのヘッセ行列を求めてみると,

$$\begin{pmatrix} -\frac{t^2}{6} & -\frac{t^2}{12} \\ -\frac{t^2}{12} & -\frac{t^2}{6} \end{pmatrix} = -\frac{t^2}{12} \begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix} \quad (9)$$

となる.

一般に, 行列 $\hat{H}$ に対して,

$$\hat{H}\vec{X} = \lambda\vec{X}$$

を満たすベクトル $\vec{X}$ とスカラー λ をそれぞれ固有ベクトル, 固有値と呼ぶ. 行列 $\hat{H}$ に固有ベクトル $\vec{X}$ をかけたときに, その方向は変わらず, 固有値分だけ大きさのみが変わることから, 特別の意味を持つ. 固有値・固有ベクトルは次の固有値方程式を満たす:

$$(\hat{H} - \lambda\hat{I})\vec{X} = \vec{0}.$$

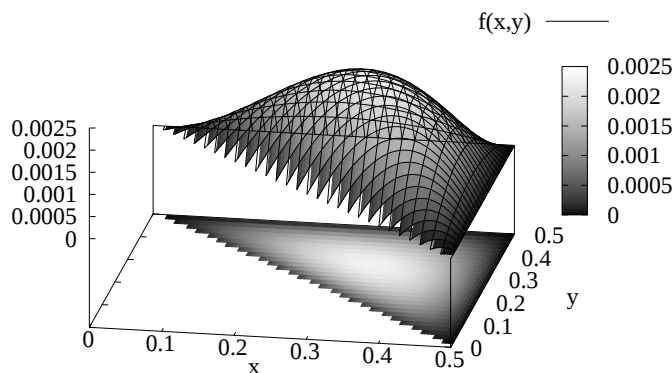
ここで, $\hat{I}$ は対角成分が 1 で, それ以外は 0 である単位行列である. この方程式は, $\vec{X} = (0, 0, \dots, 0)$ の自明な解をいつでも持つが, それ以外の解が存在するための条件は, $\det(\hat{H} - \lambda\hat{I}) = 0$ である. $\det$ は行列式である.

実際にこのヘッセ行列の固有値を求めるみる.

$$\begin{vmatrix} -\frac{t^2}{6} - \lambda & -\frac{t^2}{12} \\ -\frac{t^2}{12} & -\frac{t^2}{6} - \lambda \end{vmatrix} = \left(\frac{t^2}{6} - \lambda \right)^2 - \left(\frac{t^2}{12} \right)^2 = 0 \quad (10)$$

となり, 固有値は $-t^2/4, -t^2/12$ と求まる. これで, どちらも負であることが示された. これは考えている極値の回りで, 関数 $f(x, y)$ は上に凸になっていることが示された. つまり, 極大値であることがわかった. ちなみに固有ベクトルは, $(1, 1)$ と $(1, -1)$ である.

- (5) ここではサボって, コンピュータに絵を描かせてみることにする.



$t = 1$ として, $f(x, y)$ を描いた. 示したように $(1/3, 1/3)$ に極大点がわかる. そこから谷を下る方向は固有ベクトルで, その勾配は固有値で特徴付けられている.

1-17: 「van der Waals 気体の状態方程式」:²⁶ 1-12 より, $V' = nV$ であるから, 1モルの状態方程式から

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = \left(P + \frac{an^2}{V'^2}\right)(V'/n - b) = RT$$

となり,

$$\left(P + \frac{an^2}{V'^2}\right)(V' - bn) = nRT$$

が求まる. $a = b = 0$ とすると, 1-12 の n モルの理想気体の状態方程式に戻る.

- not so Frequently Asked Questions (1)-

テーラー展開とは, 一般に微分可能な関数 $f(x)$ について, ある x_0 に関して, $x - x_0$ の多項式で表した表式

$$\begin{aligned} f(x) &= f(x_0) + \frac{d}{dx}f(x)\Big|_{x=x_0}(x - x_0) + \frac{1}{2}\frac{d^2}{dx^2}f(x)\Big|_{x=x_0}(x - x_0)^2 + \cdots \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \frac{d^n}{dx^n}f(x)\Big|_{x=x_0}(x - x_0)^n \end{aligned}$$

のことを言う. そもそもこの式はどのように導くのか? 近似的な考えなのか?

ここで, 右辺第二項の $\frac{d}{dx}f(x)\Big|_{x=x_0}$ は $f(x)$ を x で微分をとった後に $x = x_0$ を代入することを意味している. つまり, $x = x_0$ での関数 $f(x)$ の微係数のことである. 簡単に $f'(x_0)$ と書くこともある.

まず, この式を導出してみる. ある x の区間について, 一般に関数 $f(x)$ が $(x - x_0)$ の多項式で書けるとする.

$$f(x) = a_0 + a_1(x - x_0) + a_2(x - x_0)^2 + \cdots + a_n(x - x_0)^n + \quad (11)$$

²⁶配っている解答例から飛んだのでここで補足する.

ここで、逐次的に $x - x_0$ の n 次の係数 a_n を求めることを考える。

(1) まず、両辺を $x = x_0$ と置くことで、 $f(x_0) = a_0$

(2) 一回微分してから $x = x_0$, $\rightarrow \frac{d}{dx}f(x)\Big|_{x=x_0} = f'(x_0) = a_1$

(3) 同様に n 回微分してから $x = x_0$, $\rightarrow \frac{d^n}{dx^n}f(x)\Big|_{x=x_0} = f^{(n)}(x_0) = n!a_n$

これらをまとめると、

$$f(x) = f(x_0) + f'(x_0)(x - x_0) + \frac{1}{2!}f''(x_0)(x - x_0)^2 + \cdots = \sum_m \frac{f^{(m)}(x_0)}{m!}(x - x_0)^m \quad (12)$$

となる。特に、 $x_0 = 0$ の特別な場合は、マクローリン展開と呼ばれている。ここまでは、関数 $f(x)$ が微分可能であることを仮定すれば近似ではなく正確な表式である。

もし $x - x_0 \ll 1$ ならば、

$$f(x) \simeq f(x_0) + f'(x_0)(x - x_0) + \frac{1}{2}f''(x_0)(x - x_0)^2$$

は関数 $f(x)$ の近似を与えていて、 $(x - x_0)^2$ のオーダーでの近似という。これを記号 O を使って、

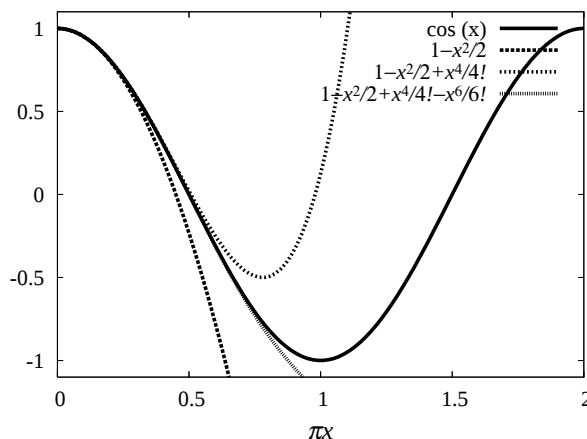
$$f(x) = f(x_0) + f'(x_0)(x - x_0) + \frac{1}{2}f''(x_0)(x - x_0)^2 + O((x - x_0)^3)$$

と表す。大きさが $(x - x_0)^3$ とそれよりも高次を含む項をざっくりと $O((x - x_0)^3)$ と表す。読み方は、オーダー (order) である。これは、 $(x - x_0)$ は小さいとしたときに、 $(x - x_0)$ の 2 次式のレベルで等式が成り立っていることを表したい時に用いられる。そういう意味での近似ということだが、近似だと「=」を使うことは数学的にはできないから、残りの部分を記号 O の中に全て押し込んでいる。

特に $x_0 = 0$ の近傍での関数の近似の例を示す。

(1) $\exp(x) = 1 + x + x^2/2 + x^3/3! +$

図 4: $f(x) = \cos(x)$ の場合の例を元の関数と 3 次の多項式で表した場合の式をグラフに描いてみる。



$$(2) \exp(ix) = 1 + (ix) + (ix)^2/2 + (ix)^3/3! + \dots = (1 - x^2/2 + x^4/4! + \dots) + i(x - x^3/3! + \dots)$$

$$(3) \cos(x) = 1 - x^2/2 + x^4/4! + \dots$$

$$(4) \sin(x) = x - x^3/3! + \dots$$

これらの式が正しいかどうかを示してみよう．また，電卓を叩いて，近似の各オーダーでどの程度数値的に合っているかを確かめてみるのはいいかもしれない．

- not so Frequently Asked Questions (2)-

状態量 T, V の微小変化に伴うある状態量 $P(T, V)$ の変化量 dP は，

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T dV$$

と表される．もともと、この式はテーラー展開から導いてきて、左辺 dP は $P(T+dT, V+dV) - P(T, V)$ から dT と dV の微小極限として出てきた．例えば、 $O(dT^2)$ の項はどこにいったのだろうか．ここから等圧の条件で導かれる式，

$$0 = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

は近似式なのだろうか．

そうではない．これらは微分量の関係式であり，近似でなくて正確な関係式である．その様子を確認しておく．まず，変分量の式を高次まで含めて，

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T dV + O(dT^2) + O(dV^2) + O(dTdV)$$

としておく．ここから等圧条件 ($dP = 0$) で考えると，

$$\begin{aligned} 0 &= \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T dV + O(dT^2) + O(dV^2) + O(dTdV) \\ dV &= \frac{-1}{\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T} \left(\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dT + O(dT^2) + O(dV^2) + O(dTdV) \right) \\ &= \frac{-1}{\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T} \left(\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dT + O(dT^2) \right) \end{aligned}$$

となる．最後の式は，右辺に現れる dV に左辺を代入すると， $O(dV^2)$ の項は $O(dT^2)$ と同じ程度の大きさであることがわかるので，全部 $O(dT^2)$ の中に詰め込んだ．また，この式はあくまでも P 一定の条件のときに成り立つことに注意されたい．ここで，

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \lim_{dT \rightarrow 0} \frac{dV}{dT} \Big|_{dP=0} = \frac{-1}{\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

となる．最後の極限操作 ($\lim_{dT \rightarrow 0}$) では， $\lim_{dT \rightarrow 0} \frac{O(dT^2)}{dT} = 0$ となるので，高次の項は消えてなくなるのである．

第三回熱力学レポート問題

福島孝治 (東京大学大学院総合文化研究科)

問題 1 「Carnot サイクルについて」 次のうちどちらかを示せ．

- (a) 「正の Carnot サイクルの仕事」： 正の Carnot サイクルのする仕事 W は正であることを示せ．
- (b) 「一つの熱源から。。。」 Carnot サイクルは二つの熱源と熱のやりとりをして，正の仕事を取り出した．一つの熱源からではそれはできないことを示してみよう．一つの熱源と熱のやりとりを等温可逆サイクルを考える．このとき，熱源から取り込んだ熱は 0 であり，仕事も 0 であることを示せ．

問題 2 「Otto サイクルの熱効率」： 練習問題 3-12 の Otto サイクルの熱効率 η が，

$$\eta = 1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1}$$

となることを示せ．ただし， V_1, V_2 はそれぞれ状態 1, 2 の体積であり， γ は，定圧比熱と定積比熱の比 $\frac{C_P}{C_V}$ である．

問題 4 「講義について」： 講義に関するコメントがあれば。。。.

✂切は二週間後．提出先は講義が 16-221A の前の封筒で，✂切後に講義の WEB ページに解答例を示す．