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」：

同じ物質からなる二つの物体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 つの物体の体積 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．この物体の熱容量を $C(T, V)$ とする．このときの熱の移動を考える．最初に T_1 であった物体は熱量 $Q_{1\to *}$

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

の熱をもらう．最初に T_2 であった物質は熱量 $Q_{2\to *}$

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

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，$Q_{1\to *} = -Q_{2\to *}$ 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，$Q_{1\to *} = \displaystyle\int_{T_1}^{T^*} dTC(T, V) = 0$ となり，二つの物体間の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．以上より，熱容量の符号は変化しないことがわかる．また，その符号が正であるかどうかは，温度の高低の向きによって決められる．熱が逃げたときに温度変化の向きを「下がる」と決めると，熱容量は正となる．

問題 2 「偏微分の練習」:

(1) まず、偏微分を x と y について行うと，それぞれ

$$\frac{\partial f}{\partial x}(x,y) = 3x^2 - 6y,$$
$$\frac{\partial f}{\partial y}(x,y) = -6x + 3y^2$$

となる．

(2) 極値の条件は，$\dfrac{\partial f}{\partial x} = \dfrac{\partial f}{\partial y} = 0$ である．その条件から連立方程式が得られる．

$$x^2 - 2y = 0, \quad y^2 - 2x = 0$$

これを解くと，条件を満たす点 (x,y) は，$(0,0)$ と $(2,2)$ であることがわかる．一般に，一階の導関数がゼロになる点では，少なくともその軸の方向には傾きはゼロになるので，極値の候補である．しかし，一変数関数のときも同様だが，極大か極小かは二階微分量を見ないとわからない．例えば，関数 $g(x)$ が $x = x^*$ で極小であるためには，$g''(x^*) > 0$ が条件となる．また，極大の条件は $g''(x^*) < 0$ となる．多変数の場合には，x 方向には極大的で，y 方向には極小的となる場合がある．このときは極値とは呼ばれない．二変数関数 $f(x,y)$ が (x^*, y^*) で極値を持つ条件は，二階の偏微分係数からなるヘッセ行列

$$\begin{pmatrix} \left.\dfrac{\partial^2 f(x,y)}{\partial x^2}\right|_{x=x^*,y=y^*} & \left.\dfrac{\partial^2 f(x,y)}{\partial x \partial y}\right|_{x=x^*,y=y^*} \\ \left.\dfrac{\partial^2 f(x,y)}{\partial y \partial x}\right|_{x=x^*,y=y^*} & \left.\dfrac{\partial^2 f(x,y)}{\partial y^2}\right|_{x=x^*,y=y^*} \end{pmatrix}$$

の固有値がどちらも負 (極大）かどちらも正（極小）であることである[2]．
二階の導関数を求めてみると，

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} f(x,y) = 6x, \quad \frac{\partial^2}{\partial y^2} f(x,y) = 6y, \quad \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} f(x,y) = -6,$$

であるので，行列は，

$$\begin{pmatrix} 6x & -6 \\ -6 & 6y \end{pmatrix} \tag{1}$$

二つの候補について，調べてみると，

(a) $(0,0)$ のとき，ヘッセ行列は

$$\begin{pmatrix} 0 & -6 \\ -6 & 0 \end{pmatrix} \tag{2}$$

となり，固有値 λ は，$\lambda = \pm 6$ となる．方向によって極大と極小が混在して，極値ではない．

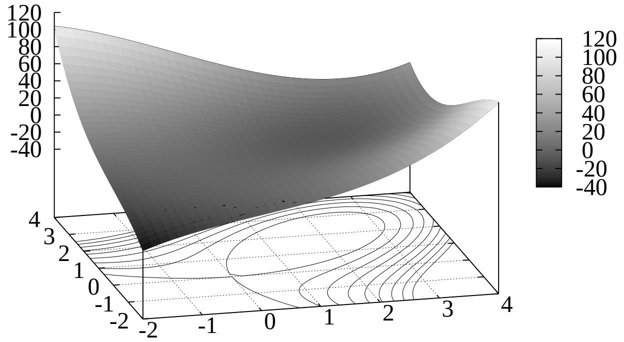
[2]難しそうなことを言っているのだが，基本的には関数の増減表を作っていることと同じである．

(b) $(2,2)$ のときには，

$$\begin{pmatrix} 12 & -6 \\ -6 & 12 \end{pmatrix} \tag{3}$$

となり，固有値はどちらも正の値になり，どの方向にも傾きは増えているので，極小であることがわかる．

この様子を図を描いておく．



$f(x,y)$ を描いた．示したように $(2,2)$ が極小点であることがわかる．一方で，$(0,0)$ では，$(1,1)$ 方向では傾きは減り，$(1,-1)$ 方向には傾きは増えていることがわかる．

第二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 「仕事と熱量と第一法則」： 1 モルの van der Waals 気体の状態状態方程式は，

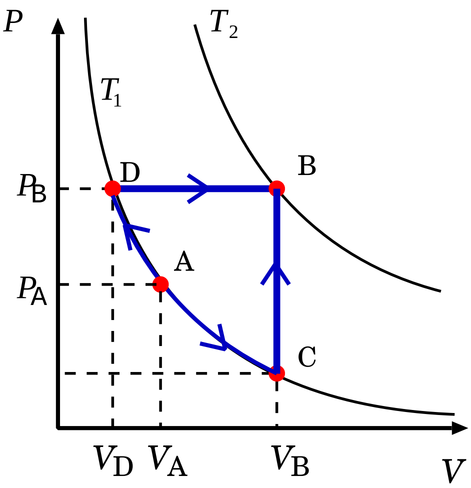
$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V-b) = RT$$

であり，その内部エネルギーは，

$$U(T,V) = cT - \frac{a}{V}$$

に従うものとする．ここで，a, b, c は定数とする．

右図の矢印の過程で状態 $\mathrm{A}(P_A, V_A, T_1)$ から状態 $\mathrm{B}(P_B, V_B, T_2)$ へこの気体の状態を変化させるとき，気体がした仕事と気体が受け取った熱量を，中間状態が C,D のそれぞれの場合について求めよ．ただし，状態 C, D は状態 A から等温過程で移行される． この気体の定積熱容量は定数としてよい．



問題 2 「圧縮率と熱容量」: 物質の特性を表す量として、次の量がある:

$$\text{等温圧縮率}\quad \kappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T, \quad \text{等圧膨張率}\ \ \beta = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

圧縮率は，温度一定の条件で圧力変化にともなう体積の縮み具合を定量化して，膨張率は圧力一定の条件で温度変化にともなう体積の膨張具合を定量化している．この他に断熱過程での圧縮率

$$\kappa_{\text{ad}} = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{ad}$$

も考えることはできる．下付きの添字 ad は断熱過程を表す．

(1) $\dfrac{\kappa_{\text{ad}}}{\kappa} = \dfrac{C_V}{C_P}$ が成り立つことを示せ．以下にヒントを示す (必ずしもヒントに従わなくてもよい)．

(a) $C_P = C_V + \left(\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right)\beta V$ を示す．

(b) $d'Q = C_V dT + \frac{C_P - C_V}{\beta V} dV$ を示す．

(c) 断熱条件 $d'Q = 0$ より，dP と dV の関係．

(d) 偏微分の関係式（練習問題 A-5(c)) を使う．

(2) ある気体に対して四つの量 $\kappa, \kappa_{\text{ad}}, C_V, C_P$ を独立に実験で計り，誤差の範囲で上の関係式が満たされることを確認した．その科学的な意義を説明せよ．(状況はこうである．この実験に成功したあなたは，指導教官にその結果を伝えたところ,「その結果は何がうれしいの？」と言われてしまった．どのように説明する？)

問題 3 「講義について」: 講義に関するコメントがあれば...

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

- レポートの冒頭に氏名，学生番号．そして，何曜日のクラスであるか明記すること．
- レポートは A4．裏はしろのまま．
- 複数ページに渡るときには閉じること．