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，$Q_{1\to *} = \int_{T_1}^{T^*} dTC(T,V) = 0$ 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

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

となる．

(2) 二回偏導関数も同様に求めておくと，

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

である．

(3) さて，この関数は $f(x,y)=0$ の曲線がデカルトの正葉線と呼ばれる葉っぱの形を与えることで有名である．ここでの問題の趣旨は，$f=0$ だけでなくて，等高線がどのようになっているかを見てみることである．一方で，わかることを示せばよいということが出題時の説明であった．何かしら関数が与えられたときに,「地図」が頭に浮かぶことの重要性を問いたかったわけで，以下に示すようなある意味で杓子定規的な解答は模範的とは言えないだろう．

まず，極大点（山の頂上）と極小点 (谷底）を見つけておきたい．それぞれ極値の条件は，$\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{\partial f}{\partial y} = 0$ である．これらの条件が同時に満たされないときには，どちらかの方向に傾斜があることになる．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．

さて，この極値が極大か極小かを調べるには，それぞの極値の周辺を見てみる必要がある．具体的に関数を書いてみるとわかる．$(+2,+2)$ は極小になっていて，$(-0,0)$ は極小とも極大とも言えない点になっている．後は，それぞれ大きな極限で，正や負に発散することがわかれば，地図の概要は得られたことになる．この様子を図 1 を描いておく．

少し一般論を示しておくと，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 方向には極大でも，y 方向には極小となる場合がある．もちろん，x 軸方向にも y 軸方向にも極大でも $x+y$ の方向に極小となることもありえる．このときは極大値とは呼ばれない．二変数関数 $f(x,y)$ が (x^*,y^*) で極値を持つ条件は，二階

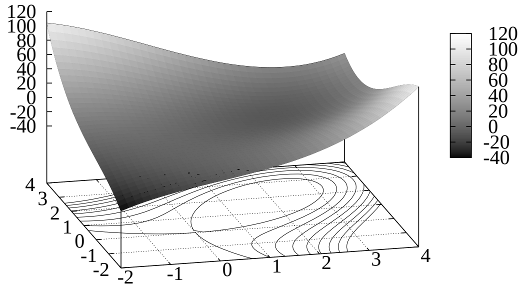


図 1: $f(x,y)$ を描いた．示したように $(2,2)$ が極小点であることがわかる．$f=0$ の等高線に見られる葉っぱ状の曲線はデカルトの正葉線と呼ばれる．デカルトは微分 の概念ができる前にこの曲線を描いたらしい．また，後に示すように極値の周りの二回偏微分の情報から，$(0,0)$ では，$(1,1)$ 方向では傾きは減り，$(1,-1)$ 方向には傾きは増えていることがわかる．

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．

(b) $(2,2)$ のときには，

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

[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．

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．
このようなヘッセ行列の性質を調べることは，関数が超多変数関数になるときに重要になる．しかしながら，それでも「絵」が頭に浮かばないようなことではいけないと個人的には思う．

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，

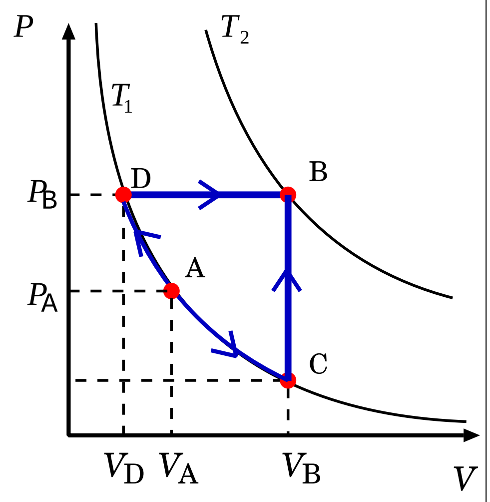
$$U(T, V) = cT - \frac{a}{V}$$

に従うものとする．ここで，a, b, c は定数とする．

(1) 定積モル比熱 C_V を求めよ．

(2) 定圧モル比熱 C_P と C_V の差，$C_P - C_V$ を求めよ．

(3) 右図の矢印の過程で状態 A(P_A, V_A, T_1) から状態 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．



(4) この van der Waals の状態方程式に従う気体があるとする．この気体は理想気体とは異なることを示すにはどんなことをすればよいだろうか？

問題 2 「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．