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 T_0 で一度だけ変化したとする．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 [2]，

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

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 [3]．

---

[2] この議論の気持ち悪いところは、この仮定にあるように思える．$T_0 = T^*$ を基準にして，うまく T_1 と T_2 を選ぶと「温度の性質」と相容れない状況を作れることが要点である．いつでもおかしなことが起こるわけではなくて，おかしな例を一つ作ることを目指している．

[3] 熱容量は温度に依存しないと考えている学生さんが多かったが，その議論は熱容量の温度変化を考慮するとどのように修正すべきか考えて欲しい．

問題 2 「偏微分の練習」:

(1) まず、偏微分計算する.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial y}\right) = 3x, \quad \left(\frac{\partial Q}{\partial x}\right) = 6x$$

となる. ここから, $\left(\frac{\partial P}{\partial y}\right) \neq \left(\frac{\partial Q}{\partial x}\right)$ であるので, $df = Pdx + Qdy$ となる関数 $f(x, y)$ は存在しない.

(2) P, Q を x で割ると,

$$\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{2x^2+3xy}{x}\right) = 3 = \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{3x^2}{x}\right)$$

となり,

$$(2x+3y)\,dx + (3x)\,dy = dz$$

となる関数 $z(x, y)$ が存在する.
力づくで求めてみると,

$$(2x+3y)\,dx + (3x)\,dy = d(x^2) + d(3xy) - 3xdy + 3xdy = d(x^2+3xy)$$

となるので, $z(x, y) = x^2 + 3xy+$ 定数である. 定数の不定性は残る [4].
これは経路に依らずに決まる関数でもある. (x_0, y_0) から (x, y) まで積分してみよう. 次の二種類の積分経路を考える;

- A:$(x_0, y_0) \to (x_0, y) \to (x, y)$
- B:$(x_0, y_0) \to (x, y_0) \to (x, y)$

$$\begin{aligned}\int_A dz &= \int_{(x_0,y_0)\to(x_0,y)} dz + \int_{(x_0,y)\to(x,y)} dz = \int_{y_0}^{y} 3x_0 dy + \int_{x_0}^{x} (2x+3y)dx \\ &= 3x_0(y-y_0) + (x^2 - x_0^2) + 3y(x-x_0) = x^2 + 3xy - (x_0^2 + 3x_0y_0)\end{aligned}$$

となり、$(x_0^2 + 3x_0y_0)$ が積分定数に相当する. 経路 B についても同様な結果を導く. これ以外の経路を考えても同じ結果である.

[4] 講義での説明では, この定数をゼロとして説明してしまっていた. ここには積分定数がつく.