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 $Q_{1\to *}$

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

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，

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

となるから，$Q_{1\to *} = \int_{T_1}^{T^*} dTC(T,V) = 0$ となり，熱的作用しかない状況で，熱の移動に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．この三角形の条件にあう解は $x = y = t/3$ であることがわかる．

(3) 求める二回偏微分はそれぞれ，

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

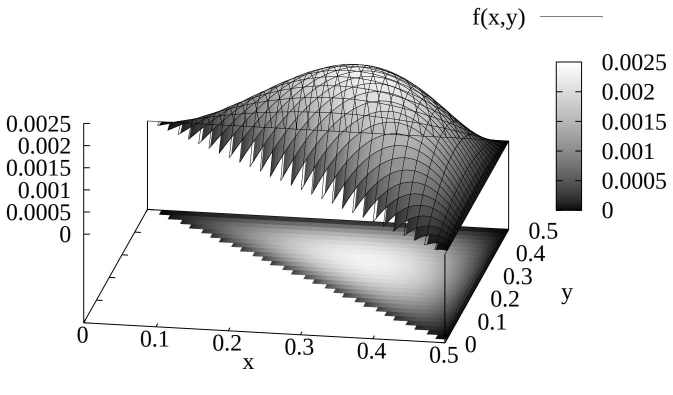
となる．

(4) 極値 $(t/3, t/3)$ でのヘッセ行列を求めてみると，

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

固有値を求めると，それぞれ $-t^2/4, -t^2/12$ となり，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」： [25] **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．

[25] 配っている解答例から飛んだのでここで補足する．

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 「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:

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

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

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

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) $\dfrac{\kappa_{\rm ad}}{\kappa} = \dfrac{C_V}{C_P}$ が成り立つことを示せ．以下にヒントを示す.

  (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 1-10(c)) を使う.

(2) ある気体に対して四つの量 $\kappa, \kappa_{\rm ad}, C_V, C_P$ 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．その科学的な意味を説明せよ.(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？)

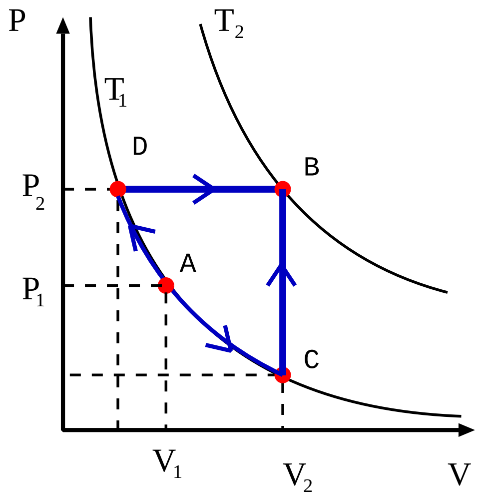
問題 2 「仕事と熱量と第一法則」: 1 モルの van der Waals 気体の状態状態方程式は,

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

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 (練習問題 **2–9**)．ここで, a,b,c は定数とする．
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． この気体の熱容量は定数としてよい．



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．