第一回熱力学レポート補足

毎度のことですがこれは救済措置です。もちろん途中の数値や考え方において合っている保証はしないので、そのところを十分理解した上で使ってください。どちらかというと LaTeX の練習のために作ってるようなものですので…。

あと、これは第三版です。初版で書いてあった中間値の定理から云々、というくだりは、C が連続でないので不十分という意見をもらったので[1]。

それを少し修正して案を追加してみたのが第二版ですが、書いた時間が時間だったので色々とミスしてました[2]。それを直したのが第三版です

もうこれを書いているのが提出当日なのであまり意味がないような気もしますが、明らかに間違ったまま残しておくのもあれなので訂正しておきます。この部分ばかり長くなってますね。

1　熱容量の正定値性

先に断っておきますが、このファイルを作る際に「熱力学入門（共立出版）」の該当箇所を引っ張ってきました。あと数人と相談したりしました。このファイルを使ってレポートを作る際には、その人（本）たちへ感謝も忘れずに…。

1.1　熱を積分として用いたもの

上で述べた問題は、比熱が温度の連続関数でないことなので、連続性を示してから使えば問題ないはずです[3]。

1.1.1　熱容量が温度の連続関数であることの確認

一般に、x の一変数関数 $f(x)$ を用意したとき、$f(x)$ が $x=a$ で微分可能、つまり $f(a)$ が存在するなら $f(x)$ が $x=a$ で連続である、ということを使います。いま、T のみの関数である熱容量 $C(T)$ は

$$C(T_0) = \lim_{\Delta \to 0} \frac{\Delta Q}{(T_0 + \Delta T) - T_0} \tag{1}$$

として定義されました。ここで極限を取り、微分の形で表すと

$$C(T_0) = \left. \frac{dQ}{dT} \right|_{T=T_0} \tag{2}$$

となります。くどくなりましたが、ある点 T_0 での熱容量 $C(T_0)$ は、$T = T_0$ での微分係数として与えられるため、熱容量の存在する温度 T では $C(T)$ は連続だということです。温度 T は実数の範囲で連続の「はず」であり、任意の温度でも熱容量は存在する「はず」です。

ここで「はず」と書いたところは厳密には背理法か何かによる証明が必要でしょうが、今はそこまで求めているわけではないような気もします。そもそもこれを書きながら連続性を示す必要があるのかを疑問に感じてきましたが…、書き始めてしまったので一応書いておきます。

[1] そもそも前版では温度 T_0 を活躍させすぎました。僕が見た教科書ではそのような温度は使われていなかったのですが、わかりやすくしようと書き加えてみたらあえて墓穴を掘ったようです…。

[2] 具体的には、C を表す式の分母と、ヘッセ行列と、固有値を求める二次方程式です

[3] 実は、任意の点でこそ連続でなくても (3) 式は成り立ちます。ある区間で（一定の間）正の値と負の値を取っていれば良いのです

1.1.2 証明の概略

背理法で示します。物質の種類や体積を固定した上で、熱容量を温度 T の関数 $C(T)$ として定符号関数でない（正と負の値を取る）と仮定することによって成り立つ方程式を立て、そこから矛盾を導きます。

その際に使える仮定は、

1 初期温度が T_1 と T_2（$T_2 < T_1$）である二つの物体を接触させると、平衡状態の温度 T^* は $T_2 < T^* < T_1$ を満たす。

2 異なる温度の 2 物体が接触すると、0 でない熱が移動し、**それぞれが受け取った熱**は大きさが同じで符号が逆になる。

です。**2** は直接与えられていませんが、熱が存在する前提のようなものなので、認めて良いものとして進めます。気になる人は考えてみてください。

1.1.3 実際の証明

$C(T)$ が特に負の値を取ると仮定すると、$\int_{T_A}^{T_B} C(T)dT < 0$ となるような T_A, T_B が存在するため、上手く積分区間を取ることによって、

$$\int_{T_2}^{T_1} C(T)dT = 0 \tag{3}$$

を満たす T_1 と T_2 の組が、$T_2 < T_1$ となるように取れます（グラフを描いてみてください）。
温度が T_1 と T_2 の物体を接触させるとその間にある T^* で平衡に達するので、(3) 式の積分区間を分割して

$$\int_{T_2}^{T^*} C(T)dT + \int_{T^*}^{T_1} C(T)dT = 0$$
$$\int_{T_2}^{T^*} C(T)dT - \int_{T_1}^{T^*} C(T)dT = 0 \tag{4}$$

と表すことができます。ここで、左辺の第一項は「初めに温度が T_2 だった物体（物体 2 としましょう）が受け取った熱」とでも言うことができます。この値を Q_2 とします。同様にして左辺第二項は Q_1 と表せます。改めて Q を用いて (4) 式を書き直すと、

$$Q_2 - Q_1 = 0 \tag{5}$$

となります。ここで、仮定の **2** を使いましょう。今、物体 1 と物体 2 が熱平衡に達したので、それぞれが受け取った熱量は 0 でなく大きさが同じで、符号が逆になります。これも Q を用いて表すと、

$$Q_2 = -Q_1 \tag{6}$$

となります。これで Q に関する二元連立方程式 (5) かつ (6) ができあがりました。しかしこれを解くと、

$$Q_1 = Q_2 = 0 \tag{7}$$

となってしまいます。これは熱が移動したことで温度が変化したことに矛盾します。よって熱容量が負の値を取ることが否定されました。 □

1.2 定符号であることを示す。素直な解答

ある人に違うやり方でやったと言われて、そのときは細かい部分を覚えておかなかったのですが、改めてちょっと考えてみた時にこれを思いつきました。よく考えてみれば「符号一定」を示せばよいので、正負にこだわらなくて良いのですね。しまったもうレポート出しちゃったし…。おそらくこちらの方が、積分をいじったりしない分素直だと思います。

1.2.1 証明の概要

ある温度 T_0 で熱容量がたとえば正の値を取る場合、それが T_0 の周りの点に連鎖することを示し、極限を取ることによってそれが連続していくことを導きます。使う仮定は 1.1 で用いたものと同じです。

1.2.2 実際の証明

物体 1 と物体 2 は同じように定めます。まず、T^* を中心に取って、

$$T_2 = T^* - \Delta T \ , \ T_1 = T^* + \Delta T \tag{8}$$

のように、T_2 と T_1 を温度の微小変化量 $\Delta T(>0)$ で表します。すぐ後のために補足しておくと、物体 2 は $T^* - \Delta T$ から T^* へと ΔT だけ正に変化したことになります。

ここで、$T = T_2$ における熱容量 $C(T_2)$ がたとえば正であることを仮定します。すると $\Delta T > 0$ かつ $C(T_2) > 0$ であることと、$C(T_2)$ は

$$C(T_2) = \frac{\Delta Q}{(T_2 + \Delta T) - T_2} \tag{9}$$

で定まることから、ΔQ すなわち物体 2 が受け取った熱は正であることが結論されます。

受け渡しされた熱について、物体 2 が受け取った熱が $\Delta Q(>0)$ であることから、物体 1 が受け取った熱 Q' は $Q' = -\Delta Q(<0)$ となります。
物体 1 は温度 $T_1 = T^* + \Delta T$ から T^* になったことから、物体 1 の温度の変化量を $\Delta T'$ とすると、

$$\Delta T' = -\Delta T(<0) \tag{10}$$

です。同じように、$T = T_1$ における熱容量 $C(T_1)$ は

$$C(T_1) = \frac{\Delta Q'}{(T_1 + \Delta T') - T_1} \tag{11}$$

で定まることから、今度は熱容量 $C(T_1)$ が正であることが結論されます。

これで、ある程度離れた温度 T_1 と T_2 の熱容量の符号が一定であることが示されました。ここでさらに $\Delta T \to 0$ の極限を考えると、熱容量は連続的に同じ符号を取ることになります。

上まででは、T_2 を基準としてそれより高い温度 T_1 を考えていたので、次に T_2 よりも低い温度でも連続的に同じ符号を取ることを示す必要がありますが、殆ど同じ作業になるので省略します。

以上から、熱容量は温度が高くなっても低くなっても同じ符号[4]となります。この作業を何度も繰り返すことによって、全ての温度について熱容量が同じ符号となることが示せました。 □

[4] ここでは正と仮定しましたが、負でも同じことです

2　偏微分と二変数関数の練習問題

まず最初に必要なのは、x と y の変域です。少し図を描いてみればわかりますが、

$$0 < x < \frac{t}{2}\ ,\ 0 < y < \frac{t}{2}\ ,\ \frac{t}{2} < x + y < t$$

が条件です。これは証明不要でしょう。

2.1　第一次導関数から極値条件を求める

難しいことが書いてありますが、結局は偏微分を計算するだけで解けます。

$$\begin{aligned}\frac{\partial f}{\partial x} &= \frac{t}{2}\left(\frac{t}{2} - y\right)\left\{-\left(x + y - \frac{t}{2}\right) + \left(\frac{t}{2} - x\right)\right\} \\ &= \frac{t}{2}\left(\frac{t}{2} - x\right)(-2x + t - y) \\ &= t\left(\frac{t}{2} - y\right)\left(\frac{t}{2} - \frac{y}{2} - x\right) \end{aligned} \tag{12}$$

同様にして

$$\frac{\partial f}{\partial y} = t\left(\frac{t}{2} - x\right)\left(\frac{t}{2} - \frac{x}{2} - y\right) \tag{13}$$

極値条件は $\dfrac{\partial f}{\partial y} = \dfrac{\partial f}{\partial x} = 0$ であるから。$0 < x < \dfrac{t}{2}$ と $0 < y < \dfrac{t}{2}$ に注意して上の式を連立させて解くと

$$x = y = \frac{t}{3} \tag{14}$$

のとき、関数 $f(x, y)$ は極値を取ることがわかります。(つまり $(x^*, y^*) = (\frac{t}{3}, \frac{t}{3})$ となります。)

2.2　第二次導関数を求める

これもひたすら計算するだけです。$\dfrac{\partial f}{\partial y}$ と $\dfrac{\partial f}{\partial x}$ を偏微分すればよいです。ここで、$\dfrac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} = \dfrac{\partial^2 f}{\partial x \partial y}$ となることは既知として良いでしょう。
つまり $\dfrac{\partial f}{\partial y}$ を x で偏微分しても良いし、$\dfrac{\partial f}{\partial x}$ を y で偏微分しても良いということです[5]。ここでは後者を採用します。

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} = -t\left(\frac{t}{2} - y\right) \qquad \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} = -t\left(\frac{t}{2} - x\right) \tag{15}$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} = \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right) &= t\left\{-\left(\frac{t}{2} - \frac{y}{2} - x\right) - \frac{1}{2}\left(\frac{t}{2} - y\right)\right\} \\ &= t\left(x + y - \frac{3}{4}t\right) \end{aligned} \tag{16}$$

となります。

[5] 厳密な証明は数学 I の教科書を見てください

2.3　上で求めた点が極大であることの確認

ヘッセ行列、固有値、と未習（のはず）の単語が並びますが、ここではそれらが何なのかを知っていればいいので簡単に説明します[6]。
与えられたとおりにヘッセ行列を求めます。それぞれの二次導関数に求めた点の座標 (x^*, y^*) を代入すると

$$H = \begin{pmatrix} -\dfrac{t^2}{6} & -\dfrac{t^2}{12} \\ -\dfrac{t^2}{12} & -\dfrac{t^2}{6} \end{pmatrix} \tag{17}$$

となります。また、n 次正方行列 A の固有値 λ は、固有方程式

$$\det(A - \lambda E) = 0 \tag{18}$$

を満たすような実数で、n 次方程式の解として与えられます。特に、2 次正方行列 $A = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}$ については、x についての 2 次方程式

$$x^2 - (a + d)x + (ad - bc) = 0 \tag{19}$$

の解が固有値になります[7]。
このようにして固有値を求めると、確かに二つとも負になっていることが確認できるはずです。

2.4　関数 $f(x, y)$ の概略

グラフを描けば済む話ですが、それは別プリントを作ったのでそっちを見てください

[6]細かいことは自分も知らないしね
[7](18) 式と (19) 式は、$n = 2$ のとき同値のはず