熱物理学演義 No.8 (2025 年 12 月 3 日)

特に断らぬ限り，T は系の温度，p は系の圧力，V は系の体積，U は内部エネルギー，S はエントロピーを表す．

小テスト問題： 閉じた一成分流体系を考える．

(1) 無限小準静的過程に対する熱力学第一法則は $TdS = dU + pdV$ で与えられる．エントロピー S を温度 T と圧力 p の関数と見て，$(\partial S/\partial T)_p$ と $(\partial S/\partial p)_T$ を U と V の偏微分を使って表せ．

(2) $\partial^2 S/\partial T\partial p = \partial^2 S/\partial p\partial T$ に注意して以下の関係式を導け．

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = -p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

(3) C_p を定圧比熱として次式（第二 TdS 方程式）を導け．

$$TdS = C_p dT - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp$$

(4) (3) の結果に基づき，1mol の理想気体のエントロピー $S(T,p)$ を，C_p が定数であること，状態方程式が $pV = RT$ であることから定めよ．結果に未定の定数を一つ含んでいてよい．

———————————————- ここまで小テスト ———————————————-

問題 1：閉じた一成分流体の内部エネルギー U が T のみの関数であったとして，以下の問いに答えよ

(1) 小テスト (2) の結果を用いて次式を導け．

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{T}{p}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

(2) 体積 V が $x = p/T$ のみの関数であることを示せ．

ヒント：V を x と T の関数と見て，x 固定の条件下で T を dT 動かしたとき $dV = 0$ となることを示せ．

(3) 無限小準静的過程に対する熱力学第一法則から，この流体の定積比熱 C_V と定圧比熱 C_p の間に，

$$C_p - C_V = p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

という関係が成り立つことを示し，右辺が $x = p/T$ のみの関数であることを示せ．

問題 2： 閉じた一成分液体系を考える．

(1) 定積比熱 C_V の V 微分 $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T$ を T と p の微分を用いて表せ．第一 TdS 方程式 $TdS = C_V dT + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV$ をもとに考えよ．

(2) 定圧比熱 C_p の p 微分 $\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T$ を T と V の微分を用いて表せ．第二 TdS 方程式 $TdS = C_p dT - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp$ をもとに考えよ．

ヒント：dS が完全微分であることから何が言えるか？

———————————————- 裏面に続く ———————————————-

問題 3： 閉じた一成分液体系を考える．

(1) 液体の熱膨張率 $\alpha = V^{-1}\left(\partial V/\partial T\right)_p$ と等温圧縮率 $\kappa_T = -V^{-1}\left(\partial V/\partial p\right)_T$ が定数とみなせる領域では，状態方程式が，

$$V = V_0\left[1 + \alpha(T - T_0) - \kappa_T(p - p_0)\right]$$

の形になることを示せ（V は体積, T は温度，V_0, T_0, p_0 は定数）．

(2) 定圧比熱 C_p が定数であるとき，この液体のエントロピーが次式で表されることを示せ．

$$S(T, p) = C_p \ln\frac{T}{T_0} - \alpha V_0(p - p_0) + \text{定数}$$

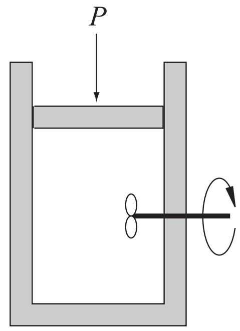
第二 TdS 方程式に注意．液体の体積変化は小さいので dS を積分する際に $V \approx V_0$ と近似してよい．

(3) (1), (2) の結果から次式を示せ．

$$C_p - C_V = \frac{\alpha^2}{\kappa_T}V_0 T$$

ヒント：$C_V = T(\partial S/\partial T)_V$ に注意．(1) の結果に注意して $(\partial p/\partial T)_V$ を α と κ_T を用いて表せ．

問題 4： 断熱壁でできたピストンとシリンダーからなる右図のような装置を用意し，シリンダー内に温度 T の 1mol の理想気体を入れ，これを外圧一定の環境（定圧環境）下に置く．ここで羽根車を外部から回す．これに要する仕事を $W(> 0)$ とするとき，羽根車を回したことによるエントロピー変化が，



$$\Delta S = c_p \ln\left(1 + \frac{W}{c_p T}\right)\ (> 0)$$

であることを示せ（c_p は理想気体の定圧 mol 比熱で定数）．

ヒント：始状態と終状態の圧力が等しいので，終状態の温度を T^* として，$\Delta S = \int_T^{T^*}(\partial S/\partial T)_p dT$ が成り立つ．

[アドバンストクラス追加問題]

問題 5： 現代宇宙論によれば、宇宙は約 138 億年前に Big Bang によって生まれ、膨張し続けているとされている。この間、宇宙が常に一様等方であり、さらに宇宙内部の物質が相互作用しない流体であると近似すると、時刻 t における宇宙の大きさを表す $a(t)$、宇宙内部の流体の内部エネルギー密度 $\rho(t)$、流体の圧力 $p(t)$ の間には以下のフリードマン方程式とよばれる式が成り立つ。

$$\dot{\rho} = -3\frac{\dot{a}}{a}(\rho + p).$$

ここでドット $\dot{}$ は時間微分を表す。以下の問に答えよ。

(a) No.7 の問題 2 の「ある気体」は、$p = \frac{1}{3}\rho$ の性質を持っていた。この気体は実は光子 (電磁波) と考えられる。電気ストーブの赤外線がものをあたためることからわかるように、光子も熱力学の法則に従う。宇宙内部エネルギーの大半が光子であったと仮定して、フリードマン方程式を解き、ρ と a の関係を求めよ。

(b) 光子ではなく、通常の物質では質量を含めたエネルギー密度 (相対論では質量に c^2 がかかるので巨大である) に比べて圧力は無視できるほど小さい。宇宙内部エネルギーの大半が通常の物質であると仮定し、$p = 0$ の近似でフリードマン方程式を解け。

(c) 宇宙のエネルギーの 70% は実は正体不明の暗黒エネルギーであることがわかっている。その候補である宇宙項は $p = -\rho$ という不思議な状態方程式を満たす。この場合にフリードマン方程式を解け。

(d) 以上の結果から a の小さい宇宙初期および a の大きい遠い将来について何が言えるか？