

## 問題 E-I

図のように断熱壁を持つ容器があり、圧力差を保ったまま気体を通過させることができる細孔栓 a によって 2 つの領域に仕切られている。はじめ気体 (理想気体とは限らない) は全て a の左側にあり、その体積、圧力を  $V_1$ 、 $P_1$  とする。ピストン b、c をゆっくり操作しながら a を通過して気体を移動させる過程を考える。この過程の間、a の左側の気体圧力は  $P_1$ 、a の右側の気体圧力は  $P_2$  ( $P_2 < P_1$ ) にそれぞれ保たれ、かつ外部との熱の出入りは無いものとする。気体が完全に移動し終わった後の気体の体積、圧力を  $V_2$ 、 $P_2$  とする。また a 内の空間は十分小さく無視できるとする。

問 1 この過程で気体のなした仕事  $W$  を求めよ。

問 2 熱力学第一法則を用いて、この過程の前後で熱力学関数  $H \equiv U + PV$  の値が変わらないことを示せ。ただし  $U$  は気体の内部エネルギー、 $P$  および  $V$  は気体の圧力および体積である。

図の過程における気体の温度  $T$  およびエントロピー  $S$  の変化を調べるために、 $H$  が一定の条件下 ( $dH = 0$ ) で準静的変化について考える。

問 3  $H$  についての全微分の式から、圧力の微小変化  $dP$  とエントロピーの微小変化  $dS$  との関係を求めよ。

問 4 図の過程が不可逆過程であることを示せ。

問 5 問 3 の結果および Maxwell の関係式  $(\partial S / \partial P)_T = -(\partial V / \partial T)_P$  を用いて次式が成り立つことを示せ。ただし等圧比熱を  $C_P$  とする。

$$\left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = \frac{T (\partial V / \partial T)_P - V}{C_P}$$

問 6 問 5 の結果から理想気体の場合には  $(\partial T / \partial P)_H = 0$  となり、図の過程で気体温度が変化しないことを示せ。

問 7 現実の気体では  $(\partial T / \partial P)_H > 0$  となる場合があり、図の過程によって気体温度の低下が起こる。理想気体の場合との違いについての微視的理由を簡単に記せ。