

## 熱力学/2000年度試験/担当 佐々

- I. 体積  $V_1$  の断熱箱が壁によって二つに仕切られている。その一方に物質  $N$  の気体を封じ込め、他を真空にする。平衡状態が実現したあとで、突然、仕切り壁を除くと、気体は自発的に膨張して箱全体の体積を占める。この過程を断熱自由膨張と呼ぶ。気体が最初に封じ込められた部分の体積を  $V_0$ 、その時の温度を  $T_0$ 、壁を除いて十分時間が経った後の温度を  $T_1$  とする。以下の問いに答えよ。但し、この気体の状態方程式は、 $P = \frac{NRT}{V - bN} - \frac{aN^2}{V^2}$ 、定積熱容量は  $C = \frac{3NR}{2}$  であることがわかっている。(  $a, b$  は正の定数。また、 $P$  が  $V$  に関して単調減少となる温度領域、 $V > Nb$  となる体積領域を考えている。)

- (1) 断熱自由膨張の前後において、気体の内部エネルギー  $U$  は一定に保たれる。この理由を述べよ。
- (2) この気体の自由エネルギーを  $F$ 、エントロピーを  $S$  とする。 $F$  を  $U, T, S$  によってあらわせ。
- (3) この気体の内部エネルギー  $U$  を  $(T, V)$  の関数として考える。エネルギー方程式

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -P + T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (1)$$

を導け。

- (4) 断熱自由膨張での温度変化  $T_1 - T_0$  を  $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U$  を用いてあらわせ。
- (5)  $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U$  を気体と状態方程式と熱容量の式を使って計算し、 $T_1 - T_0$  を求めよ。
- (6) この断熱自由膨張におけるエントロピー変化を計算し、不可逆過程であることを説明せよ。(この小問に限り、気体を理想気体 ( $a = b = 0$ ) だと仮定してもよい。もちろん、一般的にあつかってもよい。)
- (7) 断熱自由膨張した後で、箱の外壁のすぐ内側に仕切り板をいれ、ピストンでゆっくりと圧縮し、体積を  $V_0$  にする。この時の温度を  $T_2$  とする。 $T_2$  と  $T_0$  の関係を記し、その理由を述べよ。

- II. A 君が熱力学の試験勉強をしていたら、友人の B 君から電話がかかってきた。

B 君：「どうもよくわからん。教えて。」

A 君：「いいよ。なんでも聞いて。」

B 君：「そもそも、エントロピーって何なの？」

A 君：「唐突ですね。どこまでわかっているの？」

B 君：「熱を絶対温度でわったら、エントロピー変化になるらしい。それに、エントロピーを減じることができないらしい。」

A 君：「完璧ですね。」

B 君：「それが、どうもおかしい。本によると、断熱自由膨張では、エントロピーが増えるらしい。だけど、熱を温度でわったのがエントロピー変化でしょう？ 今の場合、断熱されているから、熱は 0 で、温度でわっても 0 で、エントロピー変化が 0 になる。これは、エントロピーが増えることと矛盾しているのでは？ また、別の問題もある。たとえば、温度一定で理想気体の入った箱をピストンでおしたら、熱を捨てるので、エントロピー変化は負でしょう？ エントロピーを減じることができる、と思うのだけど。。いったいどうなっているの？」

以下の問いに答えよ。

- (1) B 君の混乱の原因を明確に指摘し、B 君にわかるように説明せよ。
- (2) 「そもそも、エントロピーって何か？」って聞かれたら、どのように答えるか？

- III. 熱力学について知っていることを何でも書いてよい。(書かなくてもよい。)