

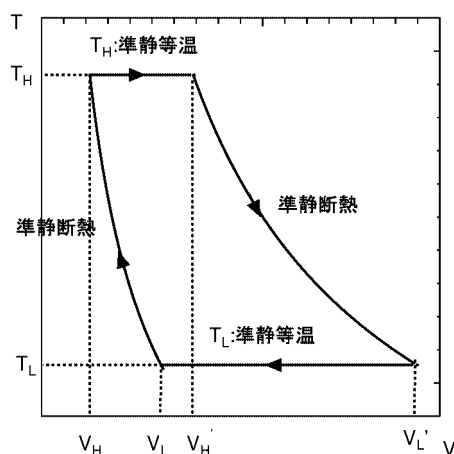
熱力学試験問題 2005.8.2

- 以下の問題から 2 題を選んで解答せよ。ただし、残りの 1 題についても解答すればそれなりに加点する。
- それぞれの問題に対し別の解答用紙を用いよ。
- 解答用紙の裏を使うときは表にその旨を明記すること。
- 整理の都合上、白紙でも 2 枚とも提出せよ。
- 特に明記しない場合、全問を通し以下の記法を用いる

温度： T 、気体定数： R 、圧力： p 、体積： V 、エントロピー： S 、物質量（モル数）： N 、内部エネルギー： U 、Helmholtz の自由エネルギー： F

1. 理想気体について、以下の問に答えよ。ただし、理想気体の内部エネルギーは $U = cNRT$ (c は正の定数) とする。

- (a) Meyer の関係 $C_p = C_v + R$ を示し、比熱比 $\frac{C_p}{C_v}$ を求めよ。ただし、 C_v 、 C_p はそれぞれ 1 モルあたりの定積比熱と定圧比熱である。
- (b) 温度 T の等温準静的過程で N モルの理想気体の体積を V から V' まで変化させるとき、内部エネルギーの変化 ΔU 、外界からされる仕事 W 、吸収する熱 Q 、Helmholtz の自由エネルギーの変化 ΔF を求めよ。
- (c) 理想気体を用いた準静的断熱過程において、 $T^c V = \text{const.}$ を示せ。
- (d) 理想気体を用いた図に示すカルノーサイクルにおいて、温度 T_H の高熱源から受け取る熱 Q_H と温度 T_L の低熱源に放出する熱 Q_L の比 $\frac{Q_L}{Q_H}$ が $\frac{T_L}{T_H}$ で与えられることを示せ。



2. エネルギー方程式に関する以下の設問に答えよ

(a) Maxwell の関係式

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N}$$

を証明せよ。

(b) エネルギー方程式

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N} = -p + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N}$$

を証明せよ。

(c) 上のエネルギー方程式と状態方程式のみを用いて、温度、物質量が一定の時、理想気体の内部エネルギー $U(T; V, N)$ が体積に依存しないことを示せ。

(d) van der Waals 気体の状態方程式は次のように与えられる

$$p = \frac{NRT}{V - bN} - \frac{a}{V^2} \quad a, a > 0, b > 0$$

この状態方程式とエネルギー方程式から、この気体の内部エネルギー $U(T; V, N)$ は、温度、物質量が一定の時、体積と共に増加するか減少するか判定せよ。また、この結果の物理的意味を説明せよ。

3. 固体のエントロピーについて次の問に答えよ。

(a) 1 モルあたりの熱容量が温度によらず一定 c_0 と見なせる固体について、1 モルあたりのエントロピー s が

$$s = s^* + c_0 \ln \frac{T}{T^*}$$

で与えられることを示せ。ただし、体積は温度変化しないとし、エントロピーの基準点の温度を T^* 、そこでの 1 モルあたりのエントロピーを s^* とする。

これ以降の問題は、一般の N_1, N_2 でできない場合は $N_1 = N_2$ の場合に限って解いてもそれなりに評価する。

(b) 前問の固体 N_1 モルが温度 T_1 にあり、 N_2 モルが温度 T_2 にある。外界からは断熱されている環境で、これら 2 つの固体を接触させて熱のやりとりを可能にしたとき、熱平衡状態に至ったときの温度を求めよ。

(c) 前問の過程での全系のエントロピーの変化 ΔS を求めよ。ただし、 $N = N_1 + N_2$ 、 $x = \frac{N_1}{N}$ とおき、答えは c_0, x, N, T_1, T_2 を用いて表せ。

(d) $\Delta S > 0$ を証明せよ。