１．熱力学（解答）

１．理想気体、希薄溶液の状態方程式について、以下の問いに答えよ。

（１）ある理想気体分子（分子の質量：m [kg]）が物質量 n [mol]だけ閉じ込められた体積 V [m^3]の立方体型容器を考える。容器内の温度は T [K]とする。気体分子が容器内を移動する際の速度 v の 2 乗平均を $<v^2>$とすると、気体分子の圧力 P [Pa]は以下の式で表される。

$$P = nm<v^2>/3V \quad \cdots 式1$$

理想気体の状態方程式は、気体定数 R [J/mol K]を用いて以下の式で表される。

（　①$PV=nRT$　）…式 2

式 1 および式 2 を用いると、理想気体の運動エネルギーを示す以下の式が得られる。

（　②$m<v^2>/2=3RT/2$　）…式 3

式 3 より、理想気体の運動エネルギーは、状態量の一つである（　③温度 T　）の関数であることが分かる。

（２）溶媒 A のみが透過する半透膜で仕切られた容器について考える。一方には溶媒 A を、他方には溶媒 A に物質 B を微量添加した溶液 C を加える。溶液の温度は T' [K]とする。このとき、溶液側には半透膜を透過した溶媒 A が拡散する。この現象を（　④浸透　）という。この容器を熱平衡状態に達するまで静置すると、溶媒 A と溶液 C との間には圧力差が生じる。この圧力差は（　⑤浸透圧　）と呼ばれる。

溶液 C においては、物質 B の濃度が十分に低く溶媒と物質間での相互作用が生じないものとする。このとき、溶液の体積を V'[m^3]、溶質の物質量を n'[mol]、（　⑤浸透圧　）の圧力差の値を Π [Pa]と表記すると、溶液の状態方程式は、理想気体の状態方程式と同様に、気体定数 R [J/mol K]を用いて以下の式で表される。

（　⑥$\Pi V'=n'RT'$　）…式 4

（３）ボルツマンの原理とエントロピーについて、以下の問いに答えよ。

エントロピーは、系の無秩序さの程度を表す量である。ある系のエントロピーを S、熱力学的確率（状態の数）を W、ボルツマン定数を k とするとき、これらの関係は、以下の式によって表される。

（　⑦S　）＝（　⑧k　）ln（　⑨W　）…式 5

系の温度が絶対零度であるとき、物質は基底状態にあるため（　⑩1　）つのエネルギー状態を取ると考えられる。すなわち、W=（　⑩1　）となる。そのため、絶対零度での物質のエントロピーの値は（　⑪0　）となる。

エントロピーの考え方は、複数のサイコロなどの物体を転がした際の状態を示すことにも応用可能である。たとえば、N 個のサイコロを均等に振った際は、合計で（　⑫6^N　）通りの組み合わせとなる。このとき、N 個のサイコロが取りうる状態の数は（　⑫6^N　）となり、エンタルピーの値は式 5 より、（　⑬$Nk\log6$　）となる。

１．熱力学（解答）	2/3

２．（選択問題）　理想気体のサイクルについて、２．Ａまたは２．Ｂのいずれか１つを選んで答えよ。

選んだ問題番号について、答案用紙の問題番号欄に〇で囲むこと。

２．Ａ 図１は理想気体のカルノーサイクルを表す PV 線図である。過程 ab は等温膨張、過程 cd は等温圧縮である。これらの過程の温度をそれぞれ T_{i} および T_{ii} とする。理想気体の質量を n''、状態 a～d における理想気体の体積をそれぞれ V_a～V_d、過程 ab～過程 da においてサイクルに与えられる熱量を Q_{ab}～Q_{cd} とする。過程 ab においてサイクルが外部になす仕事を W_{ab} とする。気体定数を R、定積モル比熱を c_V、熱効率を η とする。

（１）仕事 W_{ab} は以下の積分で与えられる。理想気体の状態方程式をもとに、仕事 W_{ab} を n'', V_a, V_b, T_i などを用いて表せ。

$$W_{ab} = \int_{V_a}^{V_b} P\, dV$$

$$W_{ab} = n''RT_i \int_{V_a}^{V_b} \frac{dV}{V} = n''RT_i(lnV_b - lnV_a) = n''RT_i ln\frac{V_b}{V_a}$$

（２）熱量 Q_{ab} を n'', V_a, V_b, T_i などを用いて表せ。

$$Q_{ab} = W_{ab} = n''RT_i ln\frac{V_b}{V_a}$$

（３）熱量 Q_{cd} を n'', V_c, V_d, T_{ii} などを用いて表せ。

$$Q_{cd} = -n''RT_{ii} ln\frac{V_d}{V_c}$$

（４）過程 bc および過程 da はどのような過程を示すか述べよ。

過程 bc・・・断熱膨張、過程 da・・・断熱圧縮

（５）熱量 Q_{bc} および Q_{da} の値を示せ。

$Q_{bc}=0$, $Q_{da}=0$

（６）過程 bc における T_{i} および V_b と T_{ii} および V_c との関係を R, c_V なども用いて表せ。

断熱過程であるため、以下の関係が成り立つ。

$$T_i {V_b}^{\frac{R}{c_V}} = T_{ii} {V_c}^{\frac{R}{c_V}}$$

（７）過程 da における T_{ii} および V_d と T_{i} および V_a との関係を R, c_V なども用いて表せ。

断熱過程であるため、以下の関係が成り立つ。

$$T_{ii} {V_d}^{\frac{R}{c_V}} = T_i {V_a}^{\frac{R}{c_V}}$$

（８）このサイクルの η が以下の関係となることを示せ。

$$\eta = 1 - \frac{T_{ii}}{T_i}$$

まず、高温側の熱量の総和は、

$$Q_{ab} + Q_{bc} = n''RT_i ln\frac{V_b}{V_a}$$

次に、低温側の熱量の総和は、

$$Q_{cd} + Q_{da} = -n''RT_{ii} ln\frac{V_d}{V_c} = n''RT_{ii} ln\frac{V_c}{V_d}$$

ここで、体積比 V_b/V_a および V_d/V_c の関係は（５）および（６）より、

$$\frac{V_b}{V_c} = \frac{V_a}{V_d} = \left(\frac{T_{ii}}{T_i}\right)^{\frac{c_V}{R}}$$

よって

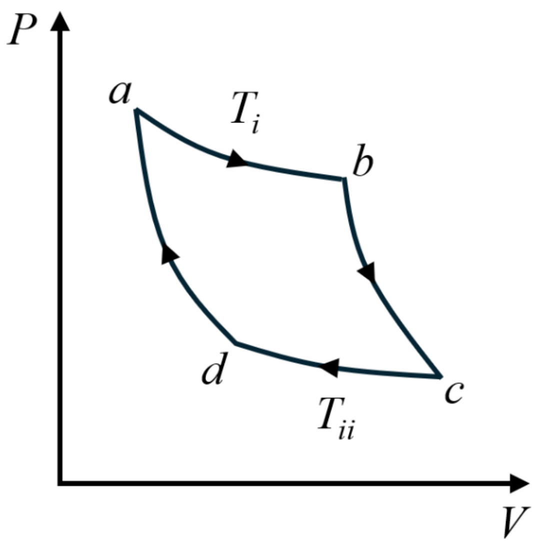
$$\frac{V_b}{V_a} = \frac{V_c}{V_d}$$

そのため、低熱側の熱量の総和は下記の様に書き換えられる。

$$Q_{cd} + Q_{da} = n''RT_{ii} ln\frac{V_c}{V_d} = n''RT_{ii} ln\frac{V_b}{V_a}$$

熱効率の定義より、

$$\eta = 1 - \frac{Q_{cold}}{Q_{hot}} = 1 - \frac{Q_{cd} + Q_{da}}{Q_{ab} + Q_{bc}} = 1 - \frac{T_{ii}}{T_i}$$



２.B　図２の PV 線図に示す熱サイクルを考える。状態１から２は断熱変化、状態２から３は定圧変化、状態３から４は断熱変化、状態４から１は定容変化である。また，状態２から３においては、熱量 Q_1 が外部から加えられ、状態４から１においては、熱量 Q_2 が外部に放出される。この熱サイクルについて、以下の問いに答えよ。ただし、状態１から４までの温度をそれぞれ $T_1 \sim T_4$、作動流体の質量を m、定容比熱を c_v、κ は比熱比、$\varepsilon(=V_1/V_2)$ は圧縮比、$\rho(=V_3/V_2)$ は噴射締切比とする。

（１）定圧比熱を c_v などで表せ。

定圧比熱は $c_p = \kappa c_v$

（２）外部から加えられる熱量 Q_1 を、T_2、T_3 などで表せ。

外部からの加わる熱量は，定圧変化なので，状態２と３の温度の差によるエンタルピー変化に相当する

$$Q_1 = mc_p(T_3 - T_2) = m\kappa c_v(T_3 - T_2)$$

（３）外部に放出される熱量 Q_2 を、T_1、T_4 などで表せ。

外部へ放出する熱量は，定容変化なので，状態４と１の温度の差による内部エネルギー変化に相当する

$$Q_2 = mc_v(T_4 - T_1)$$

（４）（２）と（３）の間での仕事 W を、Q_1 や Q_2 で表せ。

仕事Ｗは，第一法則から定容変化では，熱量の差になるから

$$W = Q_1 - Q_2$$

（５）このサイクルの理論熱効率 η を、Q_1 や Q_2 で表せ。

理論熱効率

$$\eta = W/Q_1 = (Q_1 - Q_2)/Q_1 = 1 - Q_2/Q_1$$

（６）この η を、T_1、T_2、T_3、T_4 で表せ。

$$\eta = 1 - Q_2/Q_1 = 1 - Q_2 = 1 - mc_v(T_4 - T_1)/m\kappa c_v(T_3 - T_2)$$
$$= 1 - (T_4 - T_1)/\{\kappa(T_3 - T_2)\}$$

（７）T_2 を T_1、ε、ρ、κ などで表せ。

状態１から２は断熱変化から，体積と圧縮率で表すと　$T_2 = T_1(V_1/V_2)^{\kappa-1} = T_1\varepsilon^{\kappa-1}$

（８）T_3をT_1、ε、ρ、κなどで表せ。

状態２から３は定容変化から，体積と圧縮率，噴射締切比で表すと

$$T_2/V_2 = T_3/V_3, \qquad T_3 = T_2V_3/V_2 = T_2\rho = T_1\varepsilon^{\kappa-1}\rho$$

（９）T_4をT_1、ε、ρ、κなどで表せ。

状態３から４は断熱変化から，体積と圧縮率，噴射締切比で表すと

$$T_3V_3^{\kappa-1} = T_4V_4^{\kappa-1}$$

$$T_4 = T_3(V_3/V_4)^{\kappa-1} = T_1\varepsilon^{\kappa-1}\rho(V_3/V_2)^{\kappa-1}(V_2/V_4)^{\kappa-1}$$
$$= T_1\varepsilon^{\kappa-1}\rho\rho^{\kappa-1}/\varepsilon^{\kappa-1} = T_1\rho^{\kappa}$$

(10)（６）のηを、ε、ρ、κなどで表せ。

（６）の熱効率は

$$\eta = 1 - T_1(\rho^{\kappa}-1)/\left[\kappa T_1\varepsilon^{\kappa-1}(\rho-1)\right]$$
$$= 1 - (\rho^{\kappa}-1)/\left[\kappa_1\varepsilon^{\kappa-1}(\rho-1)\right]$$

(11) この熱効率ηを高めるためには、どうしたらよいか？　簡単に説明せよ。

この熱サイクルの熱効率は，圧縮比εや比熱比κ，噴射締切比ρを１に近くすると高くなる．