

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]）が物質質量  $n$  [mol]だけ閉じ込められた体積  $V$  [m<sup>3</sup>]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  $\langle v^2 \rangle$  とすると、気体分子の圧力  $P$  [Pa]は以下の式で表される。

$$P = nm\langle v^2 \rangle / 3V \quad \dots \text{式 1}$$

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。

$$\left( \quad \textcircled{1} \quad \right) \dots \text{式 2}$$

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。

$$\left( \quad \textcircled{2} \quad \right) \dots \text{式 3}$$

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（ $\textcircled{3}$ ）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（ $\textcircled{4}$ ）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（ $\textcircled{5}$ ）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<sup>3</sup>]、溶質の物質量を  $n'$  [mol]、（ $\textcircled{5}$ ）の値を  $\Pi$  [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。

$$\left( \quad \textcircled{6} \quad \right) \dots \text{式 4}$$

(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。

$$\left( \quad \textcircled{7} \quad \right) = \left( \quad \textcircled{8} \quad \right) \ln \left( \quad \textcircled{9} \quad \right) \dots \text{式 5}$$

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（ $\textcircled{10}$ ）つのエネルギー状態を取ると考えられる。すなわち、 $W = \left( \quad \textcircled{10} \quad \right)$  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（ $\textcircled{11}$ ）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（ $\textcircled{12}$ ）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（ $\textcircled{12}$ ）となり、エントロピーの値は式5より、（ $\textcircled{13}$ ）となる。

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○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  $a \sim d$  における理想気体の体積をそれぞれ  $V_a \sim V_d$ 、過程  $ab \sim$  過程  $da$  においてサイクルに与えられる熱量を  $Q_{ab} \sim Q_{cd}$  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  $\eta$  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。

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

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

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

(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。

(5) 熱量  $Q_{bc}$  および  $Q_{da}$  の値を示せ。

(6) 過程  $bc$  における  $T_i$ 、 $V_b$  と  $T_{ii}$ 、 $V_c$  との関係をもとに、 $R$ 、 $c_V$  などを用いて表せ。

(7) 過程  $da$  における  $T_{ii}$ 、 $V_d$  と  $T_i$ 、 $V_a$  との関係をもとに、 $R$ 、 $c_V$  などを用いて表せ。

(8) このサイクルの  $\eta$  が以下の関係となることを示せ。

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

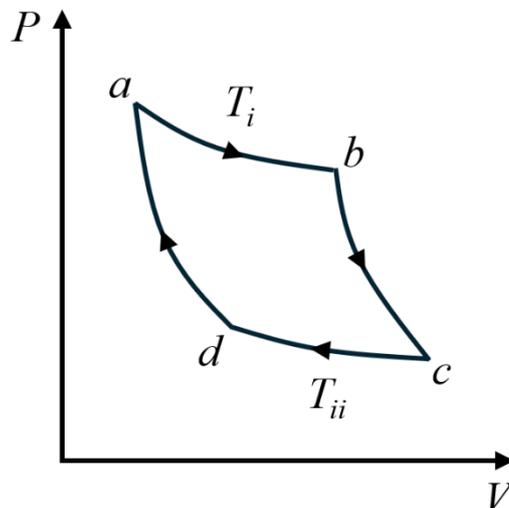


図1

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 $c_v$ 、 $\kappa$ は比熱比、 $\varepsilon(=V_1/V_2)$ は圧縮比、 $\rho(=V_3/V_2)$ は噴射縮切比とする。

- (1) 定圧比熱を $c_p$ などで表せ。
- (2) 外部から加えられる熱量 $Q_1$ を、 $T_2$ 、 $T_3$ などで表せ。
- (3) 外部に放出される熱量 $Q_2$ を、 $T_1$ 、 $T_4$ などで表せ。
- (4) (2)と(3)の間での仕事 $W$ を、 $Q_1$ や $Q_2$ で表せ。
- (5) このサイクルの理論熱効率 $\eta$ を、 $Q_1$ や $Q_2$ で表せ。
- (6) この $\eta$ を、 $T_1$ 、 $T_2$ 、 $T_3$ 、 $T_4$ で表せ。
- (7)  $T_2$ を $T_1$ 、 $\varepsilon$ 、 $\rho$ 、 $\kappa$ などで表せ。
- (8)  $T_3$ を $T_1$ 、 $\varepsilon$ 、 $\rho$ 、 $\kappa$ などで表せ。
- (9)  $T_4$ を $T_1$ 、 $\varepsilon$ 、 $\rho$ 、 $\kappa$ などで表せ。
- (10) (6)の $\eta$ を、 $\varepsilon$ 、 $\rho$ 、 $\kappa$ などで表せ。
- (11) この熱効率 $\eta$ を高めるためには、どうしたらよいか？ 簡単に説明せよ。

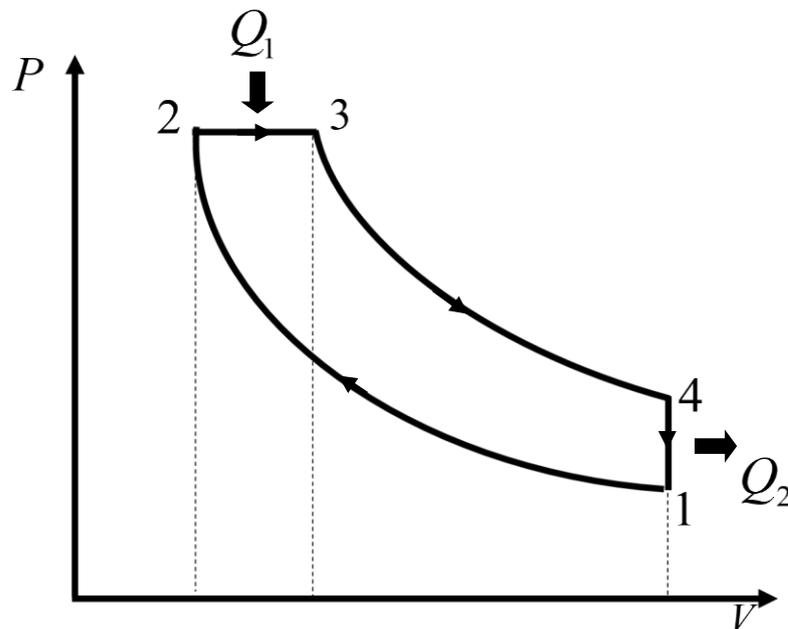


図2