

1. (太陽電池と第2法則) 太陽光は約 6000°C の太陽表面から放出される熱輻射 (電磁波) である。太陽電池を一種の熱機関と考えると、その最大効率はいくらか。但し、太陽電池は温度 20°C で働くとしなさい。地表に到達する太陽光のエネルギーは入射光に垂直な面で約 $1.0\text{kW}/\text{m}^2$ である。最大効率の太陽電池で 1kW の出力を得たい場合、集光面の面積はどれだけになるか?
2. (熱力学的絶対温度) 理想気体を作業物質としたカルノー・サイクルの効率を計算し、理想気体の状態方程式 ($pV = nRT$) を使って定義した絶対温度 T が熱力学的絶対温度と等しいことを示しなさい。
3. (熱機関の例) 図1は、2つの断熱線 (adiabat) と等積線 (isochore)、等圧線 (isobar) とから成るディーゼル・サイクル (Diesel cycle) の pV 図である。これは、車のディーゼル・エンジンのモデルと考える事ができ、それぞれの過程は、定圧膨張 (A) → 燃料ガスの爆発・膨張、断熱冷却 (B) → 高温燃焼ガスの断熱膨張、等積減圧 (C) → 燃焼したガスの排気・燃料ガスの吸入、断熱圧縮 (D) → 燃料ガスの断熱圧縮による過熱、と対応づけることができる。ただし、この図で考える際は、この過程は温度の異なるたくさんの熱浴と次々に接触しながらゆっくり準静的過程を辿るサイクルを想定している。いま、作業物質を1モルの理想気体として、それぞれの過程で作業物質が吸収する (または放出する) 熱量と、外界にする (または外界からされる) 仕事をその過程の端の状態での温度 (T_1, T_2, T_3, T_4) をもちいて表しなさい。

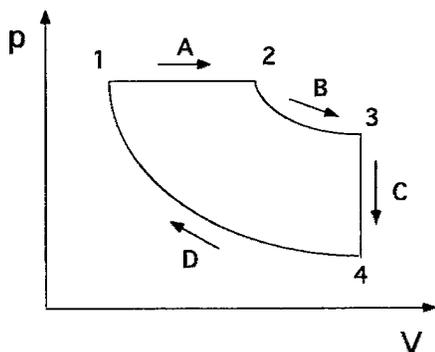


図1: ディーゼル・サイクル

4. (気体のエントロピー) 絶対温度 T における等温過程でのエントロピーの変化は移行する熱量 ΔQ を使って $\Delta S = \Delta Q/T$ で定義し、断熱過程ではエントロピーの変化はないとする。この定義を用いて、等温過程で気体の体積が V_1 から V_2 に変化したときのエントロピーの変化を求めなさい。また、体積が変わらないで気体の温度が T_1 から T_2 に変化したときのエントロピーの変化を求めなさい。
5. (人のエントロピー) 体内から一日のうちに発生するエントロピーの量はどれだけか? 人体から一日のうちに発生する熱量を 2000Kcal とし、体温を 36°C として計算し、体熱が外界に放出される時のエントロピーの増加は考えなくて良い。また、それは何グラムの水が気温 15°C で気化するときに吸収するエントロピーに相当するか? 但し、水が 15°C で蒸発するときに吸収する潜熱は $4.4 \times 10^4 \text{J}/\text{mol}$ として計算しなさい。
6. (エントロピーの微分) エントロピーの微分を

$$dS = \frac{dU + pdV}{T} \quad (1)$$

で定義する。気体の法則 $pV = nRT$ 、 $U = C_V T + U_0$ を用いて、気体のエントロピーを温度と体積の関数として求めなさい。

7. (不可逆過程とエントロピー) 温度 T_2 の高温熱浴から温度 T_1 の低温熱浴に熱量 ΔQ が移行したときのエントロピーの変化を求め、エントロピーが全体として増加することを示しなさい。
8. (エントロピーと内部エネルギー) エントロピーが状態量であることから、次の関係式が成り立つことを示しなさい。

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad (2)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \quad (3)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (4)$$

この結果を用いて、理想気体の内部エネルギーが温度のみに依存し体積によらないこと (ジュールの法則) を証明しなさい。

9. (エントロピーとエンタルピー) エントロピーが状態量であることから、

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + V \quad (5)$$

であることを示しなさい。また、この関係を用いてエントロピーの微小変化 dS が

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp \quad (6)$$

と表されることを示しなさい。

10. (潜熱とエントロピー) 1気圧の下で 200g の 20°C の水に 0°C の水を入れて温度を 5°C に下げるには何 g の水が必要か。また、このときエントロピーはどれだけ増加するか求めなさい。ただし、この水と水の入った容器は断熱壁で囲まれ熱の出入りはないものとする。水の融解熱は 1気圧の下で 80cal/g 、水の 1気圧の下での定圧熱容量を $1\text{cal/g}\cdot\text{K}$ として計算しなさい。必要であれば、 $\ln(293/278) = 0.053$ 、 $\ln(278/273) = 0.018$ を用いなさい。
11. (冷却と仕事) カルノー機関を逆運転してヒートポンプとして使用し、絶対温度 T_1 の物質から熱を徐々に奪って温度を $T_2 (< T_1)$ に下げたい。この物質の熱容量は温度に依らず C で一定であるとして、ヒートポンプに外からしなければいけない仕事 W を求めなさい。但し、室温は T_1 で一定であるとする。また、この装置をもちいて 1気圧の下で室温 15°C で 1kg の水を冷やして氷にするにはどれだけの仕事が必要か、氷の融解熱を 80cal/g として計算しなさい。[ヒント：物質を低温熱浴と考えて、温度 T のときそこから熱量 ΔQ を取り出し、高温熱浴 (部屋) に熱量 $\Delta Q_2 = \Delta W + \Delta Q$ を放出する。ここで、可逆機関では ΔQ と ΔQ_2 の比は物質と部屋の温度によって決まっていることに注目しなさい。]
12. (TS 図上でのサイクル) カルノー・サイクルを TS 図で描くと 2 二つの直行する辺が温度軸とエントロピー軸に平行な長方形となる。この長方形の面積は pV 図で描かれたカルノー・サイクルの面積に等しいことを示しなさい。一般に、どのようなサイクルでも pV 図で描いたときにできる図形の面積と、 TS 図で描いたときにできる図形の面積とは必ず等しくなることを

$$dU = TdS - pdV \quad (7)$$

を用いて示しなさい。 T と $T + \Delta T$ に対応する 2 つの等温線と、体積が V と $V + \Delta V$ に対応する 2 つの等積線で囲まれたサイクル図を pV 平面と TS 平面で描くと、 ΔT 、 ΔV が小さいときどちらも平行四辺形となる。この 2 つの平行四辺形の面積が等しいことを用いて、マクスウェルの関係式 (4) を証明しなさい。

13. (非理想気体のエントロピー) 問 8 の結果を用いて、van der Waals の状態方程式

$$p = \frac{nRT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

に従う非理想気体の内部エネルギーとエントロピーを T と V の関数として求めなさい。ただし、定積熱容量 C_V は T に依存しないと仮定する。