

- 1 (a) 状態方程式 $PV = nRT$ に従う理想気体について、体積膨張率 $\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ 、等温圧縮率 $\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ 、圧力係数 $\alpha = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$ を計算せよ。さらに $\beta = \alpha\kappa$ を確かめよ。ただし、 P 、 V 、 T 、 n はそれぞれ気体の圧力、体積、絶対温度、モル数で、 R は気体定数である。

- (b) 一般に3変数 X 、 Y 、 Z の間に $f(X, Y, Z) = 0$ という関係が存在するとき、

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial X} \right)_Z = - \frac{\left(\frac{\partial Z}{\partial X} \right)_Y}{\left(\frac{\partial Z}{\partial Y} \right)_X}$$

が成り立つことを示せ。

- (c) $P = P(V, T)$ という状態方程式が成り立つとき、体積膨張率 β 、等温圧縮率 κ 、圧力係数 α の間に

$$\beta = \alpha\kappa$$

の関係が成り立つことを示せ。

- 2 (a) 次の全微分方程式を解け。

$$(2x^2 + xy^2)dx + (x^2y - y^2)dy = 0 \quad (\text{完全系})$$

$$(x + y^2)dx + xydy = 0 \quad (\text{積分因子を探せ})$$

- (b) 状態方程式 $PV = nRT$ を満たし、等積モル比熱 C_V が一定であるような理想気体について、準静的断熱変化の条件 $\delta Q = 0$ を全微分方程式とみなして、積分因子と解を求めよ。(ヒント： dT と dV の関係を導き、別紙の定理を用いよ。)
- (c) 状態方程式 $\left(P + \frac{n^2a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$ を満たし、内部エネルギーが $U = nC_V T - \frac{n^2a}{V} + U_0$ (ただし C_V は一定) である van der Waals 気体について、準静的断熱変化の条件 $\delta Q = 0$ を全微分方程式とみなして、積分因子と解を求めよ。

- 3 熱源の温度を T 、その熱源とやりとりする熱量を Q とするとき、

$$\oint \frac{1}{T} dQ \leq 0$$

が成り立つ。これをクラウジウスの不等式という。

- (a) カルノーサイクルの効率 η が熱源の温度 T_1, T_2 だけで表現されることを用いて、クラウジウスの不等式を導け。また、カルノーサイクルにおいて等号が成立することを確かめよ。
- (b) クラウジウスの式から、エントロピー S が状態量であることを示せ。
- (c) 状態 A から B まで不可逆過程で変化するとき、 S は増大することを示せ。

4 準静的な微小変化に対して、エントロピーの変化 dS は次のように定義される。

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{dU + PdV}{T}$$

- (a) 状態方程式 $PV = nRT$ 、等積モル比熱 C_V が一定の n モルの理想気体についてエントロピーを求めよ。
- (b) 理想気体が体積 V_0 から $2V_0$ まで断熱自由膨脹 (準静的過程ではない) するときのエントロピーの変化 ΔS を求め、 $\Delta S > 0$ を確かめよ。
- (c) 2 つの全く同型、同体積の物質 (固体) A, B を温度 T_1, T_2 ($T_2 > T_1$) として接触させ、熱を移動させる。個体の熱膨張を無視するとき、エントロピー変化 ΔS を求め、 $\Delta S > 0$ を確かめよ。
- (d) モル数が n_1, n_2 モルの 2 種類の理想気体を板で仕切っておく。このとき、両気体の圧力、温度は等しいとする。容器の壁が断熱的であるとするとき、壁を取り去って両気体を混合したときのエントロピーの変化 ΔS を求め、 $\Delta S > 0$ を確かめよ。