

問題9 熱力学 (125点)

理想気体のエントロピーの変化に関する以下の問い(問1~問3)に答えよ。各自の式の変形の際、問題文に示されている記号以外を用いてもよいが、きちんと説明をすること。

問1 圧力が p 、体積が V 、温度が T の n モルの理想気体に対する状態方程式は、気体定数を R とおくと、 $pV = nRT$ と書くことができる。次の(1)~(3)の問いに答えよ。

(1) 熱力学第一法則の式 $dU = \delta W + \delta Q$ は系の変化が準静的である時、単位モルあたり、

(a) $dS = c_v d \ln T + R d \ln V$, および、

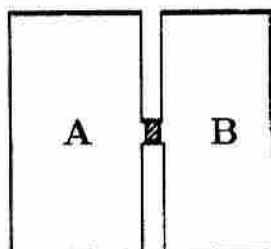
(b) $dS = c_p d \ln T - R d \ln p$,

と書けることを示せ。ただし、 U は系の内部エネルギー、 δW は加えた仕事、 δQ は加えた熱、 S はエントロピー、 c_v 、 c_p はそれぞれ定積モル比熱、定圧モル比熱とする。

(2) 上の熱力学第一法則の式にあるように、内部エネルギー U については全微分で表せるが、仕事 W と熱 Q はそのように表せない。この違いを簡潔に説明せよ。

(3) 室温において、酸素や窒素など2原子分子の c_v が R の何倍になるかを、考え方とともに答えよ。ただし、室温では、分子の振動エネルギーは無視できるものとする。

問2 下図に示すように、大きさが変化しない容積 V_1 の容器 A と容積 V_2 の容器 B が、容積の無視できるバルブを通してつながっており、全体は断熱された状態にある。最初、容器 A に温度 T の理想気体 1 を n_1 モル入れ、容器 B は真空にしておく。バルブを開き、十分な時間が経過した後、気体 1 が容器 A、B を一様に満たし平衡に達した。次の(1)~(3)の問いに答えよ。



(1) 平衡状態に達した時の気体 1 の温度と圧力はどのようになるか答えよ。

(2) 初期から平衡状態に達するまでの気体 1 の内部エネルギーの変化量を求めよ。

(3) 気体 1 の初期状態と平衡状態間のエントロピーの差を求めよ。

問3 問2と同じ装置を用いて、最初、バルブを閉めた状態で、容器 A に理想気体 1 を n_1 モル、容器 B に理想気体 2 を n_2 モル入れ、両者の温度 T と圧力 p を等しくする。バルブを開き、十分な時間が経過した後、気体 1、2 の混合気体が両容器を一様に満たし平衡状態に達した。気体 1、2 は反応しないものとして、次の(1)~(4)の問いに答えよ。

(1) 平衡状態では、それぞれの気体が独立に容器 A、B 全体 ($V_1 + V_2$) に広がったとみなして状態方程式が書けることを利用し、平衡状態での気体 1、気体 2 の分圧をそれぞれ求めよ。

(2) 平衡状態に達するまでに気体 1、気体 2 が行った仕事はそれぞれいくらか。

(3) 気体 1、気体 2 の、初期状態と平衡状態間のエントロピーの差をそれぞれ求めよ。

(4) この過程は、可逆過程か、それとも不可逆過程か。簡潔な理由とともに答えよ。