

#### 問題 4-1 (断熱線の交叉)

ある気体の二つの断熱曲線が交わるとすると、熱力学第二法則に矛盾することを示せ。  
(久保, 2章 A[3] 参照)

#### 問題 4-2 (等温過程における仕事の最大値)

等温過程において系が外界にする仕事  $W$  は、その過程が可逆のとき最大となることを熱力学第二法則より示せ。

#### 問題 4-3 (Carathéodory の原理)

次の Carathéodory の原理を Thomson の原理から導出せよ。(久保, 2章 B[30] 参照)

「熱的に一様な系の任意の熱平衡状態の任意の近傍に、その状態から断熱過程によって到達できない他の状態が必ず存在する。」

#### 問題 4-4 (一般の熱機関の効率)

互いに温度の異なる複数 (3 個以上) の熱源の間で働く熱機関を考える。この熱機関が正の熱量を吸収する熱源の最高温度を  $T_{\max}$ 、正の熱量を放出する熱源の最低温度を  $T_{\min}$  とすれば、効率  $\eta$  は次式をみたすことを示せ。(ヒント: クラウジウスの不等式を用いよ。)

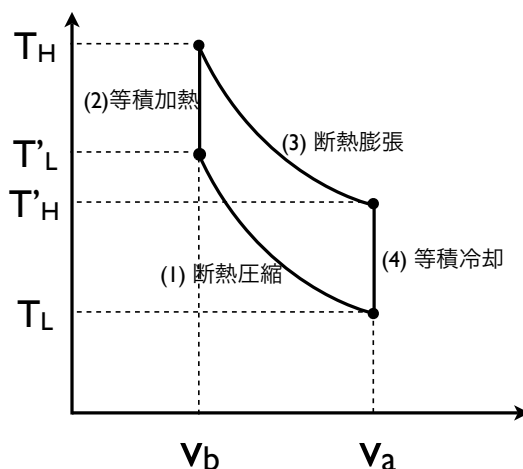
$$\eta < 1 - \frac{T_{\min}}{T_{\max}}$$

#### 問題 4-5 (Otto サイクルの効率)

ガソリンエンジンの動作を模倣して作られた Otto サイクルは (1) 断熱圧縮, (2) 定積加熱, (3) 断熱膨張, (4) 定積冷却の 4 過程からなる準静的なサイクルとして定義される。作業物質を理想気体とし、温度  $T_L$ 、体積  $V_a$  の状態から (1) 断熱圧縮および (2) 定積加熱によって、温度  $T_H$ 、体積  $V_b$  の状態になるものとする、Otto サイクルの効率  $\eta$  は次の関係式を満たすことを示せ。

$$\eta = 1 - \left( \frac{V_b}{V_a} \right)^{\gamma} < 1 - \frac{T_L}{T_H}$$

Otto サイクルの  $VT$  図は次の通り:



問題 4-6 (混合理想気体のエントロピー)

---

$N_1$  mol の理想気体 1 と  $N_2$  mol の理想気体 2 の混合系のエントロピー  $S(T, V, N_1, N_2)$  は、理想気体 1, 2 の定積モル比熱をそれぞれ  $c_V^{(1)}$ ,  $c_V^{(2)}$  とすれば、

$$\begin{aligned} S(T, V, N_1, N_2) &= N_1 c_V^{(1)} \ln T + N_1 R \ln \left( \frac{V}{N_1} \right) + N_1 a_0^{(1)} \\ &+ N_2 c_V^{(2)} \ln T + N_2 R \ln \left( \frac{V}{N_2} \right) + N_2 a_0^{(2)} \end{aligned}$$

となる。ここで、 $a_0^{(i)} = -c_V^{(i)} \ln T_0 - R \ln(V_0/N_i)$  ( $i = 1, 2$ ) である。すなわち、混合理想気体のエントロピーは、成分気体と同じ温度  $T$  において全体積  $V$  を占めた場合のエントロピーの総和に等しい。

1. この結果を導出せよ。
2. この結果を状態変数  $\{T, p, N_1, N_2\}$  の関数として表せ。
3. 問 2 の結果を用いて、温度  $T$  と圧力  $p$  がともに等しい理想気体 1, 2 が混合する過程におけるエントロピーの変化をもとめよ。また、クラウジウスの不等式に基づいて、この混合過程が不可逆であることを示せ

問題 4-7 (エントロピー：ファン・デル・ワールス気体)

---

ある気体は次の二つの熱力学的特性をもつと仮定する：

- ファン・デル・ワールスの状態方程式

$$p = \frac{NRT}{V - Nb} - a \left( \frac{N}{V} \right)^2$$

- 内部エネルギー

$$U = NcT - aN \left( \frac{N}{V} \right) + Nu_0$$

ただし、 $c$ ,  $u_0$  は温度  $T$ , 体積  $V$  によらない定数とする。

この気体のエントロピー  $S(T, V, N)$  を求めよ。(問題 3-8 を参照のこと。)