

1

等温変化と断熱変化を組み合わせたサイクルをカルノーサイクルという。ここでは、理想気体を使ったカルノーサイクルを考える。状態方程式は、 $PV = nRT$ 、内部エネルギーは、 $U = nC_V T$ とする。 n は気体のモル数、 C_V は定数で、定積モル比熱を表わす。

- (1) 定圧モル比熱を C_P として、Mayerの式 $C_P - C_V = R$ を導きなさい。
これより、1cal が約 4.2(J)であることが理解された理由を説明しなさい。
- (2) 等温変化 1→2、3→0 で吸収した熱量と外界へした仕事を求めなさい。
- (3) 断熱変化 2→3 の曲線の方程式を求めなさい。ただし、 $\gamma = C_P/C_V$ とする。
- (4) 1サイクルの間に、外界へした全仕事量を求めなさい。
- (5) このサイクルの効率を求めなさい。
- (6) $Q_{in}^{12}/T_1 + Q_{in}^{30}/T_0 = 0$ を示しなさい。
- (7) 理想気体のエントロピー S を求め、断熱過程では変化しないことを示しなさい。

2

実在気体の場合は、カルノーサイクルを TS 図で表すと簡単になる。この TS 図を使って、実在気体のカルノーサイクルの効率を求めなさい。

3

- (1) クラジウスの原理とトムソンの原理について説明しなさい。
- (2) カルノーサイクルの効率が最大であることを示しなさい。
- (3) 熱力学的絶対温度について説明しなさい。

4

- (1) 熱力学の第一法則を状態量(U, T, S, P, V)だけで表わしなさい。これより内部エネルギー U は S と V の関数 $U(S, V)$ とみるのが自然である。 T と P を U の偏微分で表しなさい。また、 $(\partial T/\partial V)_S = -(\partial P/\partial S)_V$ を示しなさい。
- (2) ヘルムホルツの自由エネルギー F について説明し、 $dF = -SdT - PdV$ を示しなさい。これより F は T と V の関数 $F(T, V)$ とみるのが自然である。 S と P を F の偏微分で表しなさい。また、 $(\partial P/\partial T)_V = -(\partial S/\partial V)_T$ を示しなさい。
- (3) ギブスの自由エネルギー G について説明し、(1)(2)と同様に、Maxwell の関係式を導きなさい。
- (4) エンタルピー H について説明し、同様に Maxwell の関係式を導きなさい。
- (5) (2) より、 $(\partial U/\partial V)_T = -P + T(\partial P/\partial T)_V$ を示しなさい。
- (6) ファンデルワールスの状態方程式を、 $P = nRT/(V - nb) - an^2/V^2$ とする。
 $(\partial U/\partial T)_V = nC_V = \text{一定}$ 、および、(5) で示した式を使って、 U を求めよ。
- (7) (6) で求めた U を、 $dS = \delta Q_{in}/T = (dU + PdV)/T$ に代入して、 $dS = ()dT + ()dV$ と変形して、ファンデルワールス気体のエントロピー S を求めなさい。

5 自問自答しなさい。