

1

$n$ を実在気体のモル数、 $C_V$ を定積モル比熱とすると、  
定圧モル比熱 $C_P$ が次式で与えられることを示しなさい。

$$C_P = C_V + (1/n)\{P + (\partial U/\partial V)_T\}(\partial V/\partial T)_P$$

2

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、 $U = nC_V T$ と表される。ここで、 $n$ は気体のモル数、 $R$ は気体定数、 $C_V$ は定積モル比熱を表し、 $C_V$ は定数とする。

- (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。
- (2) (1)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。
- (3) PV図にカルノーサイクルを描き、その囲む面積は何を表しているか？説明せよ。
- (4) 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。
- (5) 断熱変化0→1の曲線の方程式を求めなさい。ただし、 $\gamma = C_P/C_V$ とする。
- (6) 1サイクルの間に、外界へした全仕事量を求めなさい。
- (7) カルノーサイクルの効率を求めなさい。
- (8)  $Q_{in}^{12}/T_1 + Q_{in}^{30}/T_0 = 0$ を示しなさい。
- (9) 理想気体のエントロピー $S$ を求めなさい。
- (10) エントロピーを一定に保つ過程(変化)とは、どのような過程か？  
その過程がPV図に描く曲線の方程式を求めなさい。
- (11) 断熱変化2→3で、エントロピー $S$ の変化量を求めなさい。

3

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。

- (1) TS図にカルノーサイクルを描きなさい。
- (2) そのカルノーサイクルの囲む面積は何を表しているか？
- (3) 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。

4

- (1) クラジウスの原理について説明しなさい。
- (2) トムソンの原理について説明しなさい。
- (3) カルノーサイクルの効率が最大であることを説明しなさい。

5

- (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、Maxwell の関係式  $(\partial T/\partial V)_S = -(\partial P/\partial S)_V$ を導きなさい。
- (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、Maxwell の関係式  $(\partial P/\partial T)_V = -(\partial S/\partial V)_T$ を導きなさい。
- (3) エンタルピー $H$ について説明し、(2)と同様に、Maxwell の関係式を導きなさい。
- (4) ギブスの自由エネルギー $G$ 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、 $(\partial U/\partial V)_T = -P + T(\partial P/\partial T)_V$ を導きなさい。
- (6) 理想気体の場合、(5) の式を使って、 $(\partial U/\partial V)_T = ?$ となる。  
また、 $(\partial U/\partial T)_V = nC_V = \text{一定}$ とすると、 $U = ?$ となる。
- (7) ファンデルワールスの状態方程式を、 $P = nRT/(V - nb) - an^2/V^2$ とすると、(5)の式から、 $(\partial U/\partial V)_T = ?$ となる。  
また、 $(\partial U/\partial T)_V = nC_V = \text{一定}$ とすると、 $U = ?$ となる。
- (8) (7) 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。

6

理想気体の分子運動論から、状態方程式 $PV = NkT$  を導出しなさい。  
 $k$ はボルツマン定数、 $N$ は分子の個数とする。

7

自問自答しなさい。