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Uは、$U=nC_VT$と表される。ここで、nは気体のモル数、Rは1モル当たりの気体定数、C_Vは定積モル比熱を表す。

理想気体では、C_Vを定数と仮定する。

（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2→3，4→1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1→2、3→4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） $Q_{in}^{23}/T_2 + Q_{in}^{41}/T_4=0$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）断熱過程3→4で、エントロピーS の変化量を求めなさい。

2

実在気体の場合を考える。nをモル数、C_Vを定積モル比熱とする。

（1）$(\partial U/\partial T)_V = nC_V$ を示しなさい。

（2）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。

$$nC_p= nC_V + \{P+(\partial U/\partial V)_T\}(\partial V/\partial T)_P$$

（3）体積膨張率αを説明しなさい。

（4）$(\partial U/\partial V)_T$ をn、C_p、C_V 、α、P、V で表しなさい。

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のか？

（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） 一般化されたカルノーサイクルを、TS 図の上に描きなさい。

4

（1） クラウ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。

（4） 熱力学的絶対温度について簡潔に説明しなさい。

5

体積 V、絶対温度 T の真空容器の中に存在している光子気体を考える。光子気体の持つ全エネルギー（内部エネルギー）をUとすると、エネルギー密度 $u=U\div V=\sigma T^4$ となることが実験で知られている。

σをシュテファン定数という。これより$U=\sigma T^4 V$となる。一方、光子気体の圧力$P=u\div 3=\sigma T^4\div 3$となり、これが光子気体の状態方程式である。

（1）　$dS=\delta Q_{in}/T=(dU+PdV)/T$　より、光子気体のエントロピーSを求めなさい。

（2）　光子気体のカルノーサイクルを考えて、そのP-V図を描き、その効率を求めなさい。

$\boxed{6}$

ファンデルワールス気体の内部エネルギーを、$U=nC_V T-a/V$ とする。

（1）　$\boxed{7}$の（6）式を使って、この気体の 状態方程式を推定しなさい。

（2）　$dS=\delta Q_{in}/T=(dU+PdV)/T$　より、エントロピーSを求めなさい。

$\boxed{7}$

（1）　熱力学の第1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。
よって、$dU=(\partial U/\partial S)_V\,dS+(\partial U/\partial V)_S\,dV$ となる。
以上の２式を比べて、ＴとＰをＵの偏微分で表わしなさい。
Ｕは２回微分可能で連続であるとすると、$\partial(\partial f/\partial x)\partial y=\partial(\partial f/\partial y)\partial x$を使って、
Ｍａｘｗｅｌｌの関係式　$(\partial T/\partial V)_S=-(\partial P/\partial S)_V$を示しなさい。

（2）　エンタルピー（熱関数 Heat function）を、$H=U+PV$と定義する。
定圧モル比熱C_Pが、$nC_P=(\partial H/\partial T)_P$と表されることを説明しなさい。

（3）　$H=U+PV$より$dH=dU+dPV+PdV$、ここで(1)を使うと、$dH=TdS+VdP$と書けることを示しなさい。
これよりＨは、ＳとＰの関数H(S,P)とみるのが自然である。
（1）と同様にして、ＴとＶをＨの偏微分で表しなさい。
（1）と同様にして、Ｍａｘｗｅｌｌの関係式を導きなさい。

（4）　ヘルムホルツの自由エネルギーＦを、$F=U-TS$と定義する。
$dF=dU-dTS-TdS=-SdT-PdV$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。
（1）と同様にして、ＳとＰをＦの偏微分で表わしなさい。
（1）と同様にして、Ｍａｘｗｅｌｌの関係式　$(\partial P/\partial T)_V=(\partial S/\partial V)_T$を示しなさい。

（5）　ギブスの自由エネルギーＧを、$G=U-TS+PV$と定義する。
$dG=dU-dTS-TdS+dPV+PdV=-SdT+VdP$を示しなさい。
これよりＧは、ＴとＰの関数 G(T,P)とみるのが自然である。
（1）と同様にして、ＳとＶをＧの偏微分で表しなさい。
（1）と同様にして、Ｍａｘｗｅｌｌの関係式を導きなさい。

（6）　（4）より、$(\partial U/\partial V)_T=-P+T(\partial P/\partial T)_V$を示しなさい。

（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。
$(\partial U/\partial T)_V=nC_V=$一定、および、（6）で示した式を使って、Ｕを求めなさい。

$\boxed{8}$

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。

$\boxed{9}$自問自答しなさい。