

1. (熱の仕事等量)

1) 成人の人間は毎日約 2000kcal の食事をとり、摂取した食物をゆっくり燃焼(酸化)させて生命活動の維持に必要なエネルギーを得ている。人間の発熱量は食事でとるカロリーに等しいとして、その平均的な発熱量は何ワットになるか計算しなさい。

2) ラムフォード卿 (Count Rumford, 本名 Benjamin Thompson) はミュンヘンの兵器廠で大砲の掘削作業を指揮していた時に、摩擦によって生じる熱で水が沸騰することに注目し、熱と仕事の等価性を思い立ったといわれている。1リットルの 15°Cの水を全て沸騰させるには1馬力の馬に何分仕事をさせる必要があるか。但し、1馬力 = 735 W、水の比熱は 1 cal/g · K、気化熱は 540 cal/g、熱の仕事当量を 1 cal = 4.18 J として計算しなさい。

3) ジュール (J. P. Joule) が熱の仕事等量を決めるのに行った実験では、26kgのおもりを 1.6mの高低差を 20回落として得られる動力をもちいて容器に入れた水を攪拌し、水の温度上昇を計測した。水と容器の熱容量は 6300cal/Kであったという。仕事当量が 1cal = 4.186Jであることを用いて、逆にジュールが得た温度上昇の値はいくらだったか計算しなさい。但し、おもりを持ち上げる時の外力による仕事は無視しなさい。

2. (熱力学第一法則) 熱力学第一法則は、系の状態変化において系が受け取る熱量 Q と仕事 W との和が系の変化のしかたに依らず、始状態と終状態によって一意的に決まることを主張する。これは、状態量としての内部エネルギーの存在を意味している。すなわち、その始状態と終状態の値を、それぞれ、 U_1 、 U_2 とすると、

$$U_2 - U_1 = Q + W$$

という関係をみたす状態量が定義でき、これを内部エネルギーと呼ぶ。これにたいし、熱量と仕事が状態量とならないことを説明しなさい。

3. (等温膨張と等圧膨張) シリンダーに閉じ込められた 1モル、2気圧の気体が、温度 20°Cで等温膨張し体積が 2倍になるとき、外界にする仕事 W_1 はいくらか? また、同じ 1モル、2気圧の気体を加熱して 2倍の体積に等圧で熱膨張させ、その状態から体積を一定にしたまま熱を奪って温度 20°Cに冷やすと終状態は最初の場合と同じとなる。第一法則を用いて、前者と後者の場合で気体に加えられる熱量の差 $\Delta Q = Q_1 - Q_2$ を計算しなさい。但し、1気圧 = $1.0 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ 、気体定数 $R = 8.3 \text{ J/mol} \cdot \text{T}$ 、 $\ln 2 = 0.69$ を用いて計算し、有効数字は 2桁まで求めなさい。

4. (状態量の完全微分) 熱力学第一法則は、状態量としての内部エネルギー U の存在を意味している。これは数学的には、 U は他の任意の二つの物理量の関数として表され、その微小変化が完全微分で表されることを意味している。今、 U を温度 T と体積 V の関数とすると、内部エネルギーの微小変化は温度と体積の微小変化をつかって

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

と書くことができる。また、 U を温度 T と圧力 p の関数とすると、内部エネルギーの微小変化は温度と圧力の微小変化をつかって

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T dp$$

と表すこともできる。体積 V がやはり状態量で、その微小変化を温度と圧力の微小変化を使って表すことを用いて、 $\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$ と $\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p$ の関係を求めなさい。

5. (定積熱容量と定圧熱容量) 全問で得られた結果を用いて、第一法則より定積熱容量 C_V と定圧熱容量 C_p の間に次の関係が成り立つことを示しなさい。

$$C_p = C_V + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

また、この関係式を理想気体に用いて Mayer の式

$$C_p - C_V = nR \quad (1)$$

を導きなさい。

6. (マイヤーの関係式と熱の仕事当量) 空気 の定圧比熱 $c_p = 0.238 \text{ cal/g} \cdot \text{K}$, またその定積比熱との比 $\gamma = c_V/c_p = 1.41$ を用いて, マイヤーの関係式 (1) から熱の仕事当量 $J = \text{cal/J}$ を見積もりなさい。但し, 1 気圧, 0°C での空気 の密度 ρ を 1.29 kg/m^3 , 1 モル の体積を 22.4 l として計算しなさい。(マイヤーはこの方法で熱の仕事当量を最初に計算したとされている。)

7. (エンタルピーと定圧熱容量) エンタルピー $H = U + pV$ を用いると, 定圧熱容量は

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

と表されることを示しなさい。

8. (Joule-Thomson の細孔栓実験) シリンダーのまん中を細孔栓のついた壁で仕切り, 両側をピストンで閉じた装置を考える。始めに左側の容器に圧力 p_1 , 体積 V_1 の気体を閉じ込める。右側のピストンは仕切りにくっつけこの部分には気体は入っていないようにする。ゆっくり二つのピストンを右に動かして, 仕切りの左側の気体を細孔栓をとおして反対側に断熱的に移す。但し, 移動した気体は圧力が常に p_2 で一定となるようにピストンに働く力を調節することができるものとする。この過程の前後で, 気体のエンタルピーが保存されることを示しなさい。また, 理想気体では温度変化がないことを示しなさい。

9. (断熱圧縮と仕事) 温度 20°C , 1 気圧 ($1 \text{ atm} = 1.01 \times 10^5 \text{ N/m}^2$) の空気を断熱圧縮して体積を 10 分の 1 にしたとき温度はどれだけ上昇するか? ただし, $\gamma = c_p/c_V = 1.4$ を用いなさい。これを断面積が 1 cm^2 の片端が塞がったシリンダーで行うとき, 終状態でピストンにどれだけの力をかける必要があるか? それは何 kg のおもりを持ち上げる力に相当するか計算しなさい? また, 空気の始状態の体積が 10 cm^3 であったときとしたとき, この断熱圧縮でなされる仕事 W の総量はいくらか?

10. (音速と断熱過程) 空気中の音波 v_s は空気 の密度を $\rho = m/V$ とすると

$$v_s^2 = \frac{dp}{d\rho}$$

で与えられる。音波が伝わる際に, 圧力と密度の微小変化が断熱的に起こるとして

$$v_s^2 = \gamma \frac{p}{\rho}$$

となることを示しなさい。ここで, $\gamma = c_p/c_V = 1.4$ 。この結果はラプラス (P.S.Laplace) によって初めて得られた。これを使って気温 15°C , 1 気圧における空気中の音速を計算しなさい。ただし, 空気の平均分子量を $m = 28.8 \text{ g/mol}$ とし, $R = 8.31 \text{ J/mol} \cdot \text{T}$ を用いなさい。

11. (大気 の温度勾配) 大気 の温度は高度が増すにつれて減少する。これは, 太陽から降り注ぐ熱輻射 (光) が大気ではほとんど吸収されず, 地表で吸収されて先ず地面が熱せられるからである。空気は熱伝導が悪く, 大気 の温度勾配は空気 の対流によって起ると考えられる。地上で熱せられた空気が対流によって上昇すると断熱膨張して冷却され, 逆に下降する際は断熱圧縮により加熱される。空気 の流れが緩やかであるとすると, 空気 の密度を ρ , 重力加速度を g とすれば, 大気 の高さの微小変化 dh による圧力変化 dp は, 力の釣り合いより

$$g\rho dh = -dp$$

で与えられる (流体静平衡の式)。この式と断熱過程に関するポアッソン (Poisson) の式, $pV^\gamma = \text{const.}$, 気体 の状態方程式, $pV = nRT$, を用いて, 大気中の温度勾配が

$$\frac{dT}{dh} = -\frac{\gamma - 1}{\gamma} \frac{gm}{R}$$

で与えられることを示せ。ここで空気 の平均分子量 m , 気体定数 R , $\gamma = 1.4$ を用いて, 温度勾配の値を計算しなさい。また, 1 モルあたりの大気 の内部エネルギー U とエンタルピー $H = U + pV$ がそれぞれ高さとともにどう変わるか示しなさい。