

物理学基礎 II (熱力学) 演習問題

1. 熱力学ではどのような系を対象とするか?
2. 状態量及び自変状態量とは何か?
3. 熱平衡状態とは何か?
4. 温度とは何か, 第 0 法則と関連付けて述べよ.
5. 状態方程式について述べよ.
6. 準静的変化とは何か.
7. 定圧気体温度計と絶対温度との関係を述べよ.
8. 物体の変化が準静的な場合, 物体がする仕事は pdV である事を示せ.
9. 物体が定圧下 (外圧 p_e) で変化する場合, 物体がする仕事は $p_e dV$ である事を示せ.
10. 仕事という物理量が非状態量である事を具体例を挙げて示せ.
11. 熱が非状態量である事を具体例を挙げて示せ.
12. Joule の実験の内容を説明し, 熱と仕事との関係についてどのような事を明らかにしているかを示せ.
13. 第 1 法則について述べよ.
14. 第 1 法則の立場からは, 熱, 仕事をどのような量として考えるか, 状態量と非状態量との関連から述べよ.
15. 系の定圧熱容量 C_p と定積熱容量 C_v との間に

$$C_p = C_v + \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right\} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$
 が成立することを示せ. また $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$ は何と同じ元をもち, 何を意味するか.
16. Joule-Thomson の実験の内容を説明せよ. また理想気体の場合をどのように扱うかを説明せよ.
17. 理想気体の定圧モル比熱 c_p と定積モル比熱 c_v との関係 $c_p = c_v + R$ から気体定数 R がどのような意味をもつかを説明せよ.
18. 理想気体が断熱準静変化する場合の状態方程式を求めよ.
19. 空気の Poisson 比は 1.4 である. 20°C の空気を $1/10$ に圧縮すると温度は何度になるか.
20. エンタルピーとはなにか, その性質, 意義について述べよ.
21. メタンの標準生成エンタルピーはどのようにして求めるか.
22. 1bar, 100°C における水の蒸発熱は 40.656kJ/mol (540cal/g) である. 水と水蒸気の定圧モル比熱をそれぞれ $4.186\text{J/g}\cdot\text{deg}$ ($17.4\text{ cal/mol}\cdot\text{deg}$), $2.051\text{J/g}\cdot\text{deg}$ ($8.7\text{cal/mol}\cdot\text{deg}$) として 50°C での蒸発熱を求めよ.
23. 定圧下で NaCl の結晶 1mol を気体状の構成イオン Na^+, Cl^- に分解するのに必要なエネルギー (格子エネルギー) はどのようにして求められるか.

24. 可逆変化とは何か. また自然に進行する変化はどの様にして求められるか.
25. 理想気体の準静断熱変化、準静断熱変化、準静定圧変化、準静定積変化がそれぞれ可逆変化であることを、可逆変化の定義に基づいて示せ.
26. カルノーサイクルはどのような過程で構成されるか. また、そのような過程で構成されるサイクルの意義は何かを述べよ.
27. カルノーサイクルの熱効率を求めよ. またカルノーサイクルが可逆サイクルであることを示せ.
28. Clausius の原理を述べよ.
29. Clausius の原理を利用して、カルノーサイクルの熱効率とカルノー以外の可逆サイクルの熱効率との関係、及びカルノーサイクルの熱効率と非可逆サイクルの熱効率との関係を導け.
30. 可逆サイクル一般の熱効率から絶対零度が存在する事を示せ.
31. 室温 25℃の室内と外気温 33℃の外気との間で、1.7kW の電力を使用してエアコンを動かす場合、理論上、冷房能力は何 kJ/h かを計算せよ. あるエアコンは、1.7kW の電力で 15000kJ/h (3600kcal/h) の冷房能力がある. このエアコンの冷房能力は理論上可能な能力の何%に相当するか.
32. 室温 21℃の室内と外気温 7℃の外気との間で、3.3kW の電力を使用して、エアコンを動かす場合、理論上、暖房能力は何 kJ/h (kcal/h) かを計算せよ. あるエアコンは、3.3kW の電力で、23000kJ/h (5500kcal/h) の暖房能力がある. このエアコンの暖房能力は理論上可能な能力の何%に相当するか. また外気温が -10℃の時、暖房能力は 7℃の時の何%に減少するか.
33. Clausius の原理を利用して、Clausius の定理 (不等式) を求めよ.
34. エントロピーとは何か、換算熱量を使って定義せよ. またエントロピーはどのような性質をもつか.
35. Clausius の定理を利用して、系が可逆変化する場合は、エントロピー変化は系が得る換算熱量に等しく、系が非可逆変化する場合は、エントロピー変化は、系が得る換算熱量より大きい事を示せ.
36. エントロピー増大の法則とは何か. 35. と関連づけて述べよ.
37. 理想気体が状態 (T, V_i) から断熱膨張して体積 V_f まで変化する時のエントロピー変化を求めよ. また、この時断熱自由膨張が非可逆変化である事を示せ.
38. 理想気体が状態 (p, V_i) から状態 (p, V_f) まで変化する時のエントロピー変化を求めよ.
39. 同温、同圧の 2 種類の理想気体が n_1 モル、 n_2 モルある. 気体間の仕切りをはずして混合する時のエントロピー変化を求めよ.
40. 同温、同圧、同体積の 2 種類の理想気体に混合して、最終の体積と温度を初めの体積と温度に等しくなるようにする時、混合によるエントロピー変化を求めよ.
41. 断熱した容器内に仕切りを隔てて、温度 T_1, T_2 , 圧力 p , 体積 V_1, V_2 の状態にあるある 2 種類の気体がそれぞれ、 n_1, n_2 モル入っている. 仕切りをとって気体を混合する時、混合によるエントロピー変化を求めよ. ただし、気体の定積モル比熱は互いに等しいものとする.
42. 完全に熱絶縁された装置内で、0℃の氷 10 g と 40℃の水 50g を混合して平衡に達した時のエントロ

- ピー変化を求めよ。ただし、氷の融解熱は 79.7cal/g 、水の比熱は 1.0cal/g とする。
43. 100°C の水 1 モルを 25°C に保った恒温槽に入れ、平衡に達した時のエントロピー変化を求めよ。ただし、恒温槽の熱容量は十分に大きいものとし、水のモル比熱は $18\text{cal/mol}\cdot^\circ\text{C}$ とする。
44. 断熱装置内で 90°C の熱水 100g と 15°C 冷水 20g とを混合した場合のエントロピー変化を求めよ。ただし、水の比熱は $1\text{cal/g}\cdot^\circ\text{C}$ で一定とする。
45. 理想気体 1 モルを定圧のまま 25°C から 300°C まで熱した時のエントロピー変化を求めよ。ただし、 $C_v = \frac{2}{3}R$ とする。
46. 理想気体 10 モルを初圧 1atm から終圧 0.1atm まで 0°C に保ちながら可逆的に膨張させる時、気体が吸収する熱量、外界へする仕事、内部エネルギーの変化、エントロピーの変化を求めよ。
47. 50°C 、 10atm の理想気体 1 モルを非可逆的に膨張させたところ、気体は 20°C 、 1atm になった。この時の気体のエントロピー変化を求めよ。ただし、 $c_p = 7\text{cal/mol}\cdot^\circ\text{C}$ で一定とする。
48. 100°C 、 10atm の気体 1 モルが 5atm の一定外圧に抗して断熱的に膨張し平衡に達した。この変化における気体の内部エネルギー変化とエントロピー変化を計算せよ。ただし、この気体は理想気体としモル比熱は $c_v = 4.5\text{cal/mol}\cdot^\circ\text{C}$ とする。
49. 0°C 、 10atm の理想気体 10m^3 がある。この気体を次の三つの異なった方法で膨張させ、圧力が 1atm まで下がった時、気体の最終体積、エントロピー変化、気体が外界へする仕事を比較せよ。
 (1) 等温可逆膨張 (2) 断熱可逆膨張 (3) 外圧 1atm に対する断熱非可逆膨張
 ただし、この理想気体は Ne の様な単原子分子から成り、その比熱は $c_v = \frac{3}{2}R$ で与えられ一定とする。
50. 断熱材で出来た隔壁によって分けられた二つの容器に、A,B二種の理想気体が入っている。一方の容器に A 種の気体 n_A モルを入れて圧力を p_A 、温度を T_A に保ち、他方の容器に B 種の気体 n_B モルを入れて圧力を p_B 、温度を T_B に保つ。隔壁を取り去る時エントロピーの変化はいくらか。容器は断熱材でできており体積変化は無視できるものとする。また、A,B二種の気体の定積比熱はそれぞれ c_{AV} 、 c_{BV} とせよ。
51. Van Der Waals 気体 1 モルの状態方程式および内部エネルギーの変化は次の様に表される。

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT, \quad dU = C_v dT + \left(\frac{a}{V^2}\right)dV$$
 : R は気体定数, a, b は与えられた物質に固有の定数
 (1) この気体が状態 (p_i, V_i) から状態 (p_f, V_f) に変化する時のエントロピー変化を求めよ。
 (2) この気体が断熱可逆変化をする時の状態方程式を求めよ。
52. ある系のエントロピーを S 、対応する微視状態の数を W とする時、 S と W との間には $S = k \ln W$ が成立することを示せ。
53. 状態 (T, V) にある二種の気体 n_1, n_2 モルを断熱状態で混合して、全体の体積を $2V$ とする時のエントロピー変化を、熱力学を利用した方法と $S = k \ln W$ の関係を利用した方法でそれぞれ求めよ。
54. N 個の原子から成る固体の内部エネルギー U がエネルギー量子 ϵ_0 の整数倍の値をとること、即ち $U = M\epsilon_0$ (M : 整数) と $S = k \ln W$ との関係を利用して、固体のエントロピーと原子 1 個あたりの平均エネルギーを求めよ。

55. Gibbs の自由エネルギーとは何か？また、Gibbs の自由エネルギーは、どのような条件下で、どのような意義を持つかを述べよ。
56. SO_3 と SO_2 の標準生成エネルギーがそれぞれ、 $\Delta G_f^\circ(\text{SO}_3) = -88520 \text{ cal/mol}$ 、 $\Delta G_f^\circ(\text{SO}_2) = -71740 \text{ cal/mol}$ の時、 1 atm における化学反応 $\text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3$ が、自発的に進行することを示せ。
57. 理想気体 n モルの状態 (p, T) における自由エネルギーと化学ポテンシャルを求めよ。
58. 異なる A, B 二種の気体 n_1, n_2 モルが、仕切りを隔てて、それぞれが状態 (p, T) にある。仕切りをとって、A, B を混合する時、最終的には、温度、圧力はいくらになるか。また、この混合による自由エネルギー変化はいくらか。混合による自由エネルギー変化を、全て外界に仕事をして取り出すには、どの様にするればよいか。
59. 化学平衡が成立する場合、反応系と生成系の化学ポテンシャルが等しいことを示せ。また気相反応の場合、圧平衡定数 K_p と温度 T 、圧力 1 atm における、系全体の自由エネルギー変化 ΔG° との間には $-\Delta G^\circ = RT \ln K_p$ が成立することを示せ。
60. 理想溶液における i 成分の化学ポテンシャル μ_i は、 i 成分のモル分率を x_i とすると、 $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i$ で与えられることを示せ。
61. 定温、定圧下においては、相平衡は、各成分の各相における化学ポテンシャルが互いに等しい場合に成立することを示せ。
62. 理想気体が混合理想溶液と平衡にある場合、成分 1, 2 の液相におけるモル分率を x_1, x_2 、気相における分圧をそれぞれ、 p_1, p_2 とする時、 $p_1 = p_1^\circ x_1, p_2 = p_2^\circ x_2$ が成立することを示せ。ただし、 p_1°, p_2° はそれぞれ成分 1, 2 が純液体の時の蒸気圧を表す。
63. 不揮発性の溶液（モル分率 x ）を溶かした溶液の沸点は、溶媒のみの沸点 T_b よりも上昇し、その沸点上昇度 ΔT_b は、 $\Delta T_b = \frac{RT_b^2}{\Delta \bar{H}_{\text{vap}}} x$ で与えられることを示せ。ただし、 $\Delta \bar{H}_{\text{vap}}$ は溶媒 1 モル当りの蒸発エンタルピーを表す。
64. 光（放射）は光子という名の粒子の集まりと考えられ、体積 V の容器内の内部エネルギー（放射エネルギー） U の変化と状態方程式はそれぞれ次の様に表される。

$$dU = 4aT^3 V dT + aT^4 dV$$

$$p = \left(\frac{a}{3}\right) T^4 \quad ; a \text{ は比例定数, } p, T \text{ はそれぞれ放射の圧力と温度を表す.}$$

- (1) 放射が状態 (T_i, V_i) から状態 (T_f, V_f) に変化する時のエントロピー変化を求めよ。
- (2) 放射が断熱可逆変化する時の状態方程式を求めよ