

【 熱 】

- ・ 熱量と比熱&熱容量

$$Q = mc\Delta t = C\Delta t$$

- ・ ボイルの法則 シヤルルの法則 ボイル・シヤルルの法則

$$pV = \text{一定} \quad \frac{V}{T} = \text{一定} \quad \frac{pV}{T} = \text{一定}$$

- ・ 気体の状態方程式

$$pV = nRT$$

- ・ 単原子分子理想気体の内部エネルギー

$$U = \frac{3}{2}nRT$$

- ・ 熱力学第一法則

$$\Delta U = Q + W$$

- ・ された仕事

した仕事

$$W = -p\Delta V \quad W' = p\Delta V$$

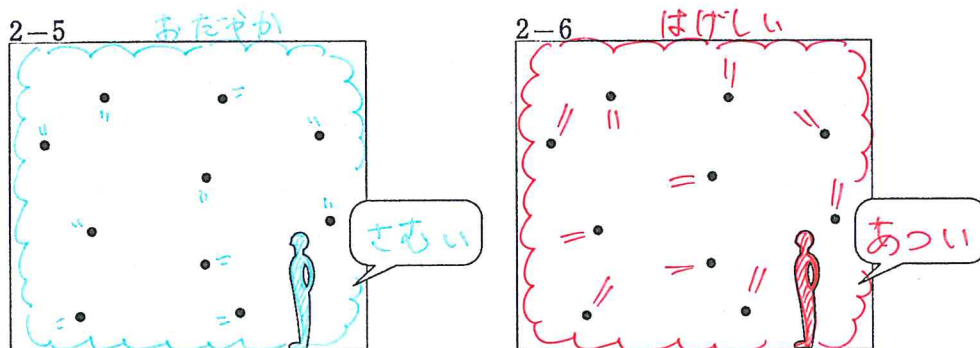
第1章

熱と物質

最初は1年生の復習ですよ。

1、熱と熱量

化学でも習いますが、この世界中のすべての物質は原子や分子からできています。実はその原子や分子は、たえず不規則に運動しているのです。その運動のことを **熱運動** といいます。気体で考えてみると↓



この熱運動の『激しさ』の度合いを数値化したものを **温度** と呼びます。そして、温度の表し方には2種類あります！

セルシウス温度 [$^{\circ}\text{C}$]

水が氷になるときの温度を 0°C 、水が水蒸気になるときの温度を 100°C と決めた、人間が使いやすい温度のこと。普通に使う温度のことです。

絶対温度 [K]

上の図で、分子の運動が遅くなるほど温度は下がっていきます。ということは、分子がすべてとまったときが、最も温度が低いときと言えます。そのときを 0K と決めた温度のこと。ちなみに、**絶対零度** = -273°C です。

【絶対温度とセルシウス温度の関係】

$$T = t + 273$$

絶対温度 (T) と セルシウス温度 (t) の関係式

問1 15 $^{\circ}\text{C}$ は何Kか。また、300Kは何 $^{\circ}\text{C}$ か。

$$15^{\circ}\text{C} = 288\text{K} \quad 300\text{K} = 27^{\circ}\text{C}$$

「あたたかいもの」と「つめたいもの」を接触させて時間が経つと、両者の温度は等しくなります。このとき両者は、**熱平衡**にあると言います。

詳しく言うと、高温の激しい熱運動のエネルギーが、低温のおだやかな熱運動のほうに分け与えられて、両者のエネルギーが均等になる現象のことです。このエネルギーの移動のことを、**熱量**と言って、単位には仕事や位置エネルギーなどと同じである[J]が使われます。

ジュール

【熱容量】

熱容量

$$Q = C \Delta T$$

C [J/K] ... 1Kあげぶに必要熱量J

問2

ある物体に 500 J の熱量を与えたら、温度が 20 K だけ上昇した。この物体の熱容量は何 J/K か。

$$500 = C \times 20$$

$$C = 25 \text{ J/K}$$

【比熱】

$$Q = m c \Delta T$$

比熱

c [J/g·K] ... 1gの物体を1Kあげぶに必要熱量J

問3

質量 100 g の鉄球を加熱し、 1.8×10^3 J の熱量を与えたところ、鉄球の温度が 20 °C から 60 °C に上昇した。鉄の比熱は何 J/(g·K) か。

$$1.8 \times 10^3 = 100 \times c \times 40$$

$$4000 c = 1800$$

$$\therefore c = 0.45 \text{ J/g·K}$$

問4

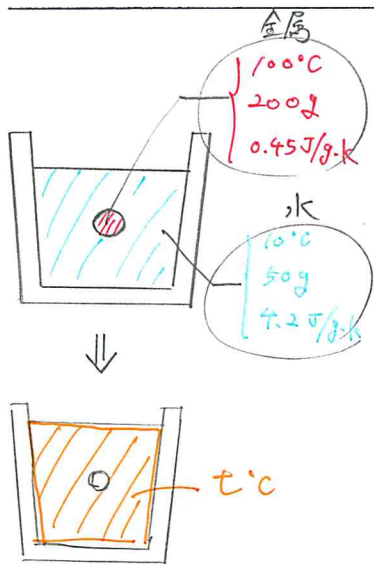
同じ質量で比較した場合、銅(比熱 0.38 J/(g·K))とアルミニウム(比熱 0.90 J/(g·K))では、どちらが温まりやすい物質であるといえるだろうか。

銅

Q 高温の物質が失った熱量 $[J] = Q$ 低温の物質が得た熱量 $[J]$

例題 1

100℃に熱した 200 g の鉄製の容器に、10℃の水 50 g を入れた。熱平衡になったときの温度 $t[℃]$ を求めよ。ただし、熱は容器と水の間だけで移動し、鉄の比熱を 0.45 J/(g·K)、水の比熱を 4.2 J/(g·K) とする。



$$m \quad c \quad \Delta T \quad m \quad c \quad \Delta T$$

$$200 \times 0.45 \times (100 - t) = 50 \times 4.2 \times (t - 10)$$

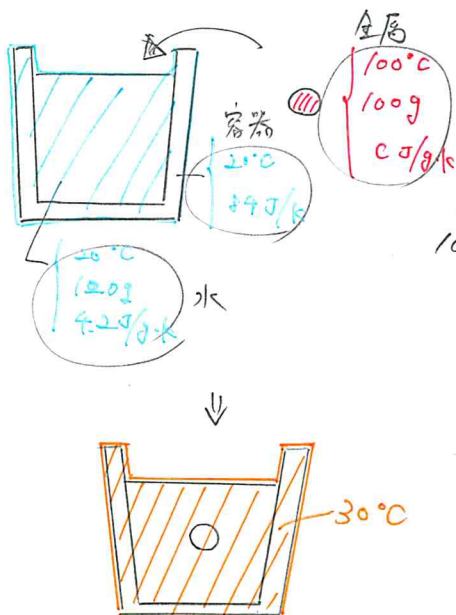
$$9000 - 90t = 210t - 2100$$

$$300t = 11100$$

$$t = 37℃$$

類題 1

熱容量が 84 J/K の容器中に 120 g の水を入れたとき、全体の温度が 20℃ で一定になった。この中に、100℃ に熱した質量 100 g の金属球を入れたところ、全体の温度が 30℃ になった。金属の比熱 $c[J/(g·K)]$ を求めよ。ただし、熱は水、容器、金属球の間だけで移動し、水の比熱を 4.2 J/(g·K) とする。



$$\begin{array}{r} 120 \\ \times 4.2 \\ \hline 240 \\ 480 \\ \hline 5040 \end{array}$$

$$m \quad c \quad \Delta T \quad C \quad \Delta T \quad m \quad c \quad \Delta T$$

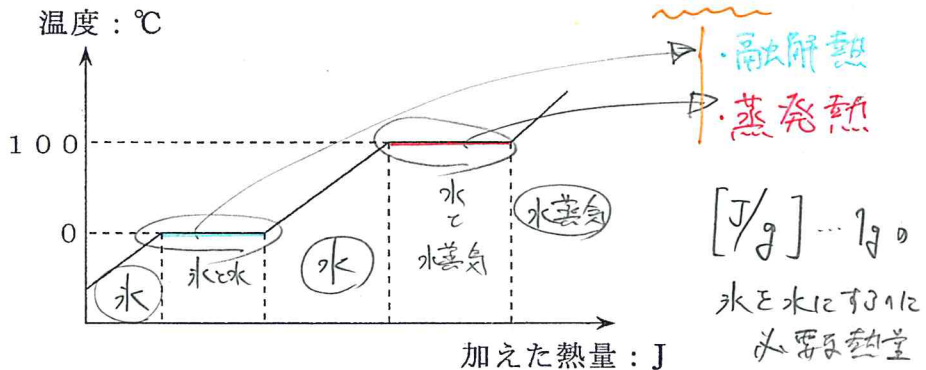
$$100 \times c \times (100 - 30) = 84 \times (30 - 20) + 120 \times 4.2 \times (30 - 20)$$

$$7000c = 840 + 5040$$

$$7000c = 5880$$

$$c = 0.84 \text{ J/g·K}$$

物質の三態



問5

融点にある氷 20 g をすべて同温度の水にするために必要な熱量は何 J か。氷の融解熱を 330 J/g とする。

$$Q = 330 \text{ J/g} \times 20 \text{ g}$$

$$= 6600 \text{ J}$$

問6

沸点にある水 30 g がすべて同温度の水蒸気になるとき、吸収される熱量は何 J か。水の蒸発熱を $2.3 \times 10^3 \text{ J/g}$ とする。

$$Q = 2.3 \times 10^3 \text{ J/g} \times 30 \text{ g}$$

$$Q = 6.9 \times 10^4 \text{ J}$$

【熱膨張】

$$l = l_0(1 + \alpha t)$$

問7

ある線路の鉄製のレールは、温度 0°C のときの長さが 25 m であった。レールの温度が 40°C になったとき、その長さは 0°C のときよりどれだけ長くなっているかを求めよ。鉄の線膨張率を $1.2 \times 10^{-5} / \text{K}$ とする。

$$\Delta l = l - l_0 = 25(1 + 1.2 \times 10^{-5} \times 40) - 25$$

$$= 1.2 \times 10^{-2} \text{ m}$$

【熱と仕事】

仕事は熱に変換できる！！

熱の仕事当量

$$1 \text{ cal} = 4.2 \text{ J}$$

※その昔、熱と仕事は別の単位のものと考えられていたので「cal(カロリー)」と「J(ジュール)」があるわけです。それをまとめたのがジュールさんなんです。すべてエネルギーの仲間ということです。

演習問題

1. 熱量の保存・物質の三態

熱容量が無視できる容器の中に、 -10.0°C の氷 14.0 g がある。ここに 50.0°C の水(湯) 36.0 g を加えてしばらく置いたところ、氷はすべてとけて一定温度の水になった。氷の比熱を $2.10\text{ J/(g}\cdot\text{K)}$ 、水の比熱を $4.20\text{ J/(g}\cdot\text{K)}$ 、氷の融解熱を 330 J/g とし、熱は氷と水の間だけでやりとりされるとする。

- (1) 氷が -10.0°C から 0°C になるまでに得る熱量 $Q_1[\text{J}]$ を求めよ。ただし、氷は 0°C になるまですべて融解しなかったとする。
- (2) 0°C の氷がすべて融解し、 0°C の水になるまでに得る熱量 $Q_2[\text{J}]$ を求めよ。
- (3) 熱平衡の状態になったときの温度 $t(^{\circ}\text{C})$ を求めよ。

$$(1) Q_1 = 2.10 \times 14 \times 10$$

$$= \underline{\underline{294\text{ J}}}$$

$$\begin{array}{r} 2.1 \\ \times 14 \\ \hline 84 \\ 21 \\ \hline 29.4 \end{array}$$

$$(2) Q_2 = 14 \times 330$$

$$= \underline{\underline{4.62 \times 10^3\text{ J}}}$$

$$\begin{array}{r} 330 \\ \times 14 \\ \hline 1320 \\ 330 \\ \hline 4620 \end{array}$$

$$\begin{array}{r} 210 \\ \times 36 \\ \hline 1260 \\ 630 \\ \hline 7560 \end{array}$$

$$\begin{array}{r} 42 \\ \times 14 \\ \hline 168 \\ 42 \\ \hline 588 \end{array}$$

$$(3) m_1 c_1 \Delta T + m_2 c_2 \Delta T = 0$$

$$36.0 \times 4.2 \times (50 - t) = 14.0 \times 4.2 \times (t - 0) + Q_1 + Q_2$$

$$7560 - 151.2t = 58.8t + 294 + 4620$$

$$4914$$

$$210t = 2646$$

$$t = 12.6^{\circ}\text{C}$$

$$\begin{array}{r} 12.6 \\ 210 \overline{) 2646} \\ \underline{210} \\ 546 \\ \underline{420} \\ 1260 \\ \underline{1260} \\ 0 \end{array}$$

2. 熱と仕事

粒状の金属 2.0 kg を詰めた袋がある。この袋を、高さ 1.0 m の位置からくり返し 50 回落下させたところ、金属の温度が 1.4°C 上昇した。この金属の熱容量 $C[\text{J/K}]$ と比熱 $c[\text{J/(g}\cdot\text{K)}]$ を求めよ。重力加速度の大きさを 9.8 m/s^2 とし、落下する際に重力がする仕事はすべて金属の温度上昇に使われたとする。空気の抵抗は無視する。

$$W = mgh \times 50$$

$$= 2.0 \times 9.8 \times 1.0 \times 50$$

$$= \underline{\underline{980\text{ J}}}$$

$$Q = C \Delta T = 980\text{ J}$$

$$C = \frac{980}{1.4}$$

$$= 700$$

$$C = 7.0 \times 10^2\text{ J/K}$$

$$C = mc$$

$$C = \frac{700}{2000}$$

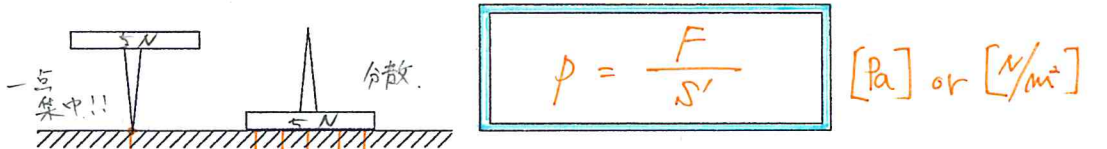
$$c = 0.35\text{ J/g}\cdot\text{K}$$

第2章

気体のエネルギーと状態変化

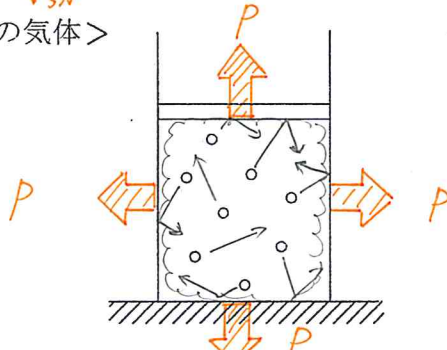
1、気体の法則

まず一般的な圧力のお話

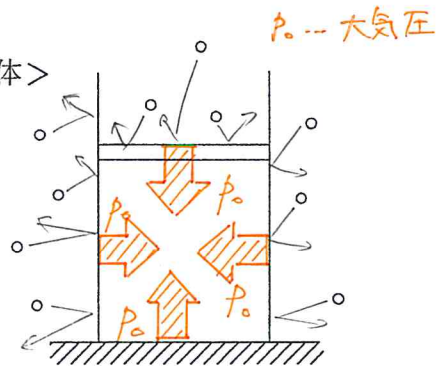


つまり、圧力っていうのは「力」を「面積」で割ったものです。
次に気体の圧力を考えてみましょう。

<中の気体>



<外の気体>



圧力の正体は壁に対する「分子の体あたり」です。

どの面もまんべんなく均等にぶつかるので、圧力として考えます。

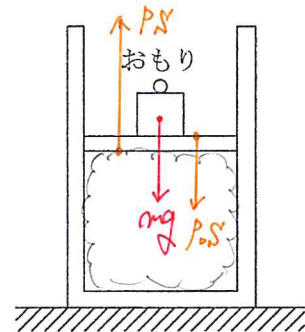
圧力から力を求めたいときには、

$$F = pS$$

を使う。

問8

なめらかに動く軽いピストン付きの容器に気体を閉じこめ、ピストンが鉛直方向に動くように立てる。このピストンにおもりを静かにのせたとき、閉じこめた気体の圧力は何Paになるか。おもりの質量を10 kg、ピストンの断面積を $4.9 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ 、大気圧を $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、重力加速度の大きさを 9.8 m/s^2 とする。



力のつりあいは、

$$pS = p_0 S + mg$$

$$p \times 4.9 \times 10^{-3} = 1.0 \times 10^5 \times 4.9 \times 10^{-3} + 10 \times 9.8$$

$$p = 1.0 \times 10^5 + 2.0 \times 10^4$$

$$= 1.0 \times 10^5 + 0.2 \times 10^5 \therefore p = 1.2 \times 10^5 \text{ [Pa]}$$

ボイルの法則

温度

T

が一定のとき、一定質量の気体の

圧力

p

は

体積

V

に

反比例

する

圧力
 p

p_2

p_1

T 一定

体積
 V

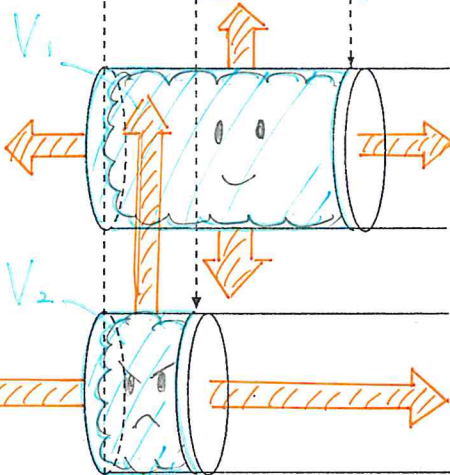
【ボイルの法則】

$$pV = \text{一定}$$

問題を解くときは

$$p_1 V_1 = p_2 V_2$$

と、式を立てる！！



体積が大きいと
圧力は小さく、

体積が小さいと
圧力は大きい

問9

圧力 1.0×10^5 Pa, 体積 0.55 m^3 の気体の温度を一定に保って, 体積を 0.50 m^3 にする。このときの圧力は何 Pa か。

ボイルの法則より,

$$p_1 V_1 = p_2 V_2$$

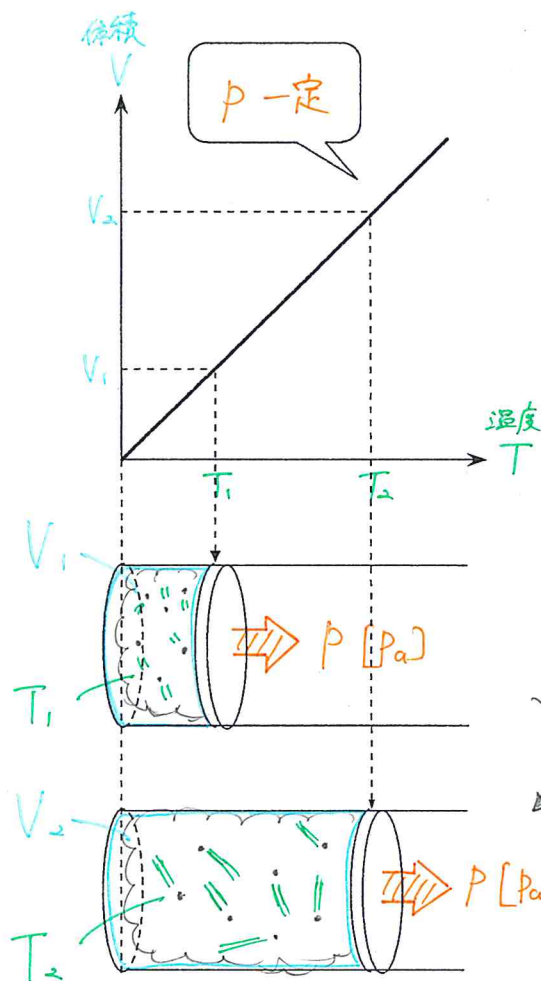
$$1.0 \times 10^5 \times 0.55 = p_2 \times 0.50$$

$$p_2 = 1.0 \times 10^5 \times 1.1$$

$$p_2 = 1.1 \times 10^5 \text{ [Pa]}$$

シャルルの法則

圧力 P が一定のとき、一定質量の気体の体積 V は 温度 T に 比例 する



【シャルルの法則】

$$\frac{V}{T} = \text{一定}$$

問題を解くときは

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

と、式を立てる！！

体積を大きくすると、
圧力は下がってしまいます。
しかし、温度を比例に上げておくと、
圧力を保ったまま体積を大きくできます。

問10

温度 300 K、体積 1.0 m^3 の気体の圧力を一定に保って、温度を 360 K にする。このときの体積は何 m^3 か。

シャルルの法則より、

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

$$V_2 = \frac{360}{300}$$

$$\frac{1.0}{300} = \frac{V_2}{360}$$

$$= 1.2 \text{ m}^3 //$$

ボイル・シャルルの法則

ボイルの法則、シャルルの法則を1つにまとめることができます！！
一定質量の気体の体積 V は、圧力 p に反比例し、絶対温度 T に比例する

$$\frac{pV}{T} = \text{一定}$$

【ボイル・シャルルの法則】

問 1 1

圧力 $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、体積 1.5 m^3 、温度 300 K の気体がある。気体の体積を 1.0 m^3 、温度を 320 K にしたとき、気体の圧力は Pa か。

ボイル・シャルルの法則より

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} \quad \frac{1.0 \times 10^5 \times 1.5}{300} = \frac{p_2 \times 1.0}{320}$$

研究ノートの問題にチャレンジ！

$$p_2 = 1.6 \times 10^5 [\text{Pa}]$$

9 3 (ボイルの法則) 水深 20 m のところで作業しているダイバーのはいた息が体積 5.0 cm^3 の気泡になった。この気泡が海面に達したとき、体積は何 cm^3 になるか。このとき水温は変化せず、気圧は海面で $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、また水深 10 m ごとに圧力は $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ ずつ増すとする。

ボイルの法則より

$$p_1 V_1 = p_2 V_2 \quad V_2 = 15 [\text{cm}^3]$$

$$3.0 \times 10^5 \times 5.0 = 1.0 \times 10^5 \times V_2$$

9 4 (シャルルの法則) ピストン付き容器に 27°C 、 5.0 cm^3 の空気を閉じ込め、圧力を一定に保って体積が 6.0 cm^3 になるまで温めた。このときの空気の温度は何 $^\circ \text{C}$ か。

シャルルの法則より

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \quad \frac{5.0}{300} = \frac{6.0}{T_2} \quad \therefore 360 - 273 = 87^\circ \text{C}$$

$$T_2 = 360 \text{ K} \quad = 87^\circ \text{C}$$

9 5 (ボイル・シャルルの法則) 27°C 、 $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ の空気 5.0 cm^3 を、 87°C 、 3.0 cm^3 にしたときの圧力を求めよ。

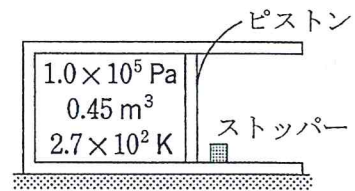
ボイル・シャルルの法則より

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} \quad \frac{1.0 \times 10^5 \times 5.0}{300} = \frac{p_2 \times 3.0}{360}$$

$$p_2 = 2.0 \times 10^5 [\text{Pa}]$$

例題 2

なめらかに動くピストン付きの容器に気体を閉じこめ、図のように水平な床の上に置く。このときの気体の圧力は $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、体積は 0.45 m^3 、温度は $2.7 \times 10^2 \text{ K}$ であった。



この容器を温めたところピストンは右に移動し、ストッパーで止められた。このときの気体の体積は 0.50 m^3 、温度は $3.6 \times 10^2 \text{ K}$ であった。

- (1) 温めた後の気体の圧力 p_1 [Pa] を求めよ。
- (2) その後、気体を放置したところ、ピストンは左に動き始めた。このときの気体の圧力 p_2 [Pa] と温度 T_2 [K] を求めよ。

① 最初

$1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$	
0.45 m^3	
$2.7 \times 10^2 \text{ K}$	



② あたためたあと

p_1	p_2
0.50 m^3	
$3.6 \times 10^2 \text{ K}$	

(1) ボイル・シャルルの法則より

$$\frac{1.0 \times 10^5 \times 0.45}{2.7 \times 10^2} = \frac{p_1 \times 0.50}{3.6 \times 10^2}$$

$$p_1 = 1.2 \times 10^5 \text{ [Pa]}$$

(2) ピストンが動き始めた → 容器内の圧力が大気圧と等しくなったとき

$$p_2 = 1.0 \times 10^5 \text{ [Pa]}$$

② あたためたあと

$1.2 \times 10^5 \text{ Pa}$	
0.50 m^3	
$3.6 \times 10^2 \text{ K}$	



③ 放置したあと

$1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$	
0.50 m^3	
$T_2 \text{ K}$	

ボイル・シャルルの法則より

$$\frac{1.2 \times 10^5 \times 0.50}{3.6 \times 10^2} = \frac{1.0 \times 10^5 \times 0.50}{T_2}$$

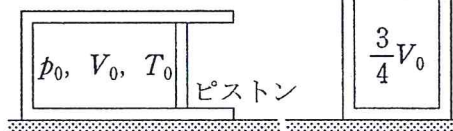
$$T_2 = 3.0 \times 10^2 \text{ [K]}$$

類題 2

なめらかに動くピストン付きの容器に気体を閉じこめる。初め、容器を[a]のように水平な床の上に置いたところ、気体の圧力、体積、温度はそれぞれ p_0 [Pa], V_0 [m³], T_0 [K] であった。次に、容器を[b]のように鉛直方向に立てたところ、気体の体積は $\frac{3}{4} V_0$ [m³]

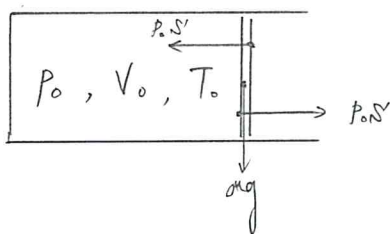
[a]

[b]



になった。このときの気体の圧力 p [Pa] と温度 T [K] を求めよ。ピストンの質量を m [kg], 断面積を S [m²], 重力加速度の大きさを g [m/s²] とする。

(a) 横に置いたとき、

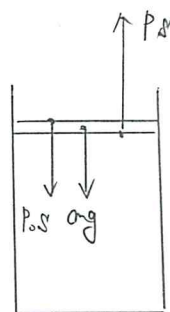


力のつりあいを、

$$pS = p_0 S + mg$$

$$\therefore p = p_0 + \frac{mg}{S} \quad [\text{Pa}]$$

(b) 縦に置いたとき



また、ボイル・シャルルの法則より

$$\frac{p_0 V_0}{T_0} = \frac{(p_0 + \frac{mg}{S}) \cdot \frac{3}{4} V_0}{T}$$

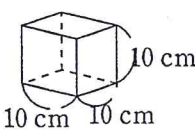
$$T = \left(p_0 + \frac{mg}{S} \right) \times \frac{3}{4} \times \frac{T_0}{p_0}$$

$$= \left(1 + \frac{mg}{p_0 S} \right) \times \frac{3}{4} T_0$$

$$T = \frac{3(p_0 S + mg)}{4 p_0 S} T_0 \quad [\text{K}]$$

状態方程式

0℃ (273K)で1気圧 ($1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$) の状態を「標準状態」といいます。
 この標準状態において、1 mol の気体の体積は 22.4 L と決まっていますよね。1 mol あたり 22.4 L の体積なので、 n mol だと $22.4 \times n$ L の体積 になります。ただし、物理では体積の単位に L を使わずに m^3 を使うことが多いので、単位は変換できるようにしておきましょう。



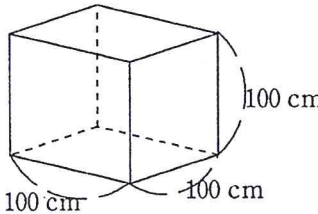
10 cm 10 cm 10 cm

$1 \text{ L} = 1000 \text{ cm}^3$

$1 \text{ L} = 0.001 \text{ m}^3$

$1 \text{ L} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$

$22.4 \text{ L} = 0.0224 \text{ m}^3$



100 cm 100 cm 100 cm

$1 \text{ m}^3 = 1000000 \text{ cm}^3$

これら標準状態の関係をボイル・シャルルの法則に代入すると、

$$\frac{pV}{T} = \frac{(1.013 \times 10^5 [\text{Pa}]) \times (22.4 \times 10^{-3} \text{ m}^3)}{273 [\text{K}]}$$

↑この部分を計算すると、約 8.31 になります。

そしてこの点線内を 気体定数 $R = 8.31 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ と定義して、移行すると

$pV = nRT$

【状態方程式】

化学でもでてくる最強の式。歴史的にもボイル、シャルル、ボイルシャルルを経てつくられたので、すべてを包括しているんです。正直な話、状態方程式があれば他は必要ないです。

【補足】 物 $R = 8.31 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ このときの体積の単位は $[\text{m}^3]$

化 $R = 8.31 \times 10^3 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ このときの体積の単位は $[\text{L}]$

問 1 2

圧力 $1.66 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、温度 300 K 、物質質量 0.20 mol の理想気体が占める体積は何 m^3 か。気体定数を $8.3 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ とする。

状態方程式より

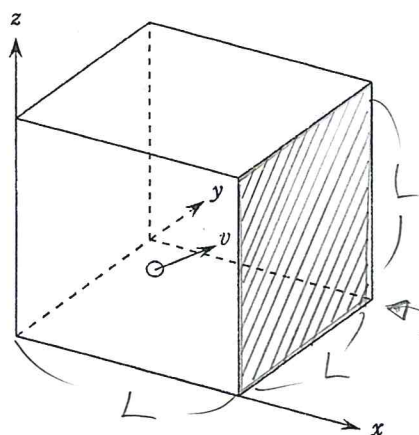
$$pV = nRT$$

$$1.66 \times 10^5 \times V = 0.20 \times 8.3 \times 300$$

$$\therefore V = 2.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

2、気体分子の運動

ここでは気体の圧力や温度を、原子や分子のミクロ(微視的)な視点から、人間が認識できるマクロ(巨視的)な視点へと確認していきます。



1辺の長さが L である立方体の容器について考えていきます。

立方体だから、6面ありますが、とりあえず左の色を塗った1面だけに注目していきます。

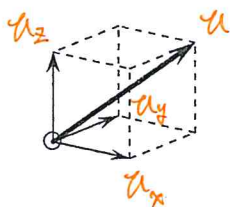
この面だけ考える!!

本当は立方体の中に気体分子はいっぱいあるけど、まずは1つの気体分子だけに注目します。



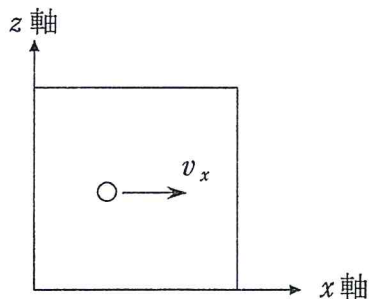
速度 v で運動しているとします。

さらに、気体分子はランダムな方向の速度を持っているので $x y z$ の軸に沿った方向に速度を分解します。



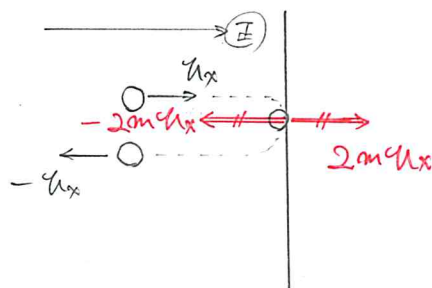
それぞれの速度を $v_x v_y v_z$ と名付けます。

ひとまず、 v_y と v_z のことは忘れてシンプルに v_x の運動だけ考えていきます。



こんな感じ。

ここで、1個の気体分子が1回だけ壁に衝突するときを考えます。
 気体分子の質量を m [kg]として、気体分子が受ける力積を求めると、



$$\begin{aligned} \text{力積} &= m(-u_x) - m u_x \\ &= -2m u_x \end{aligned}$$

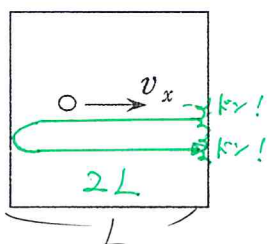
気体分子が受けた力積 = $-2m u_x$

これは、気体分子が受けた力積です。壁が受けた力積は、その力積と作用反作用の関係にあるので、

壁が受けた力積 = $2m u_x$

となります。次に t [s]の間に同じ壁に衝突する回数を求めます。

1回衝突してから、もう一度同じ壁に衝突するまでに進む距離は、 $2L$ [m]



t 秒間に

$u_x t$ [m] 進むので

t [s] 間の衝突回数 = $\frac{u_x t}{2L}$ [回]

すると、気体分子1個が1回の衝突で壁に与える力積は $2m v_x$ なので、 t [s]間に壁に与える力積の合計は、

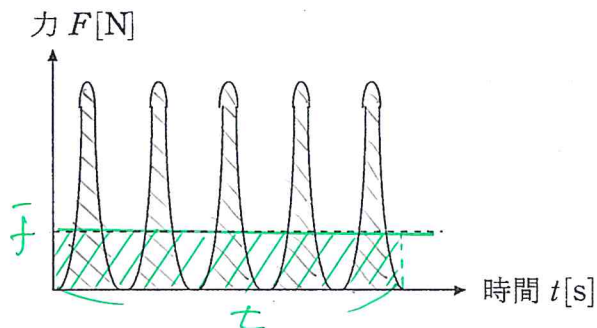
$$\underbrace{2m u_x}_{\text{(1回あたり)}} \times \underbrace{\frac{u_x t}{2L}}_{\text{回数}} = \frac{m u_x^2 t}{L}$$

時間 t の間に壁が1つの分子から受ける力積の合計 =

$\frac{m u_x^2 t}{L}$ [N・s]

この力積をグラフで表すと、下のようになります。

でもこれだと、当たっているときと、当たっていないときで壁に加わる力がバラバラです。そこで、常にある平均の力 $\bar{f}$ が加わっていたとすると、

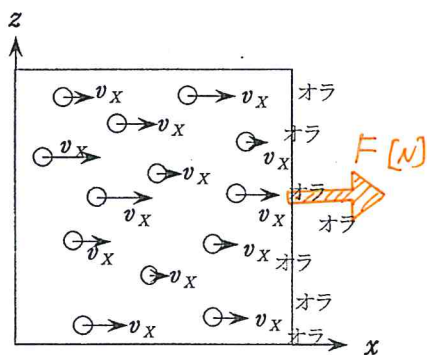


$f-t$ グラフの面積は力積でしたよね。とげとげのグラフの面積が、先ほど求めた力積で、平均の力 $\bar{f}$ を考えたときの面積と一致することを利用すると、

$$\bar{f} \ell = \frac{m u_x^2 \ell}{L}$$

$$\bar{f} = \boxed{\frac{m u_x^2}{L}} \quad [N]$$

これで、1個の気体分子が壁に与えている平均の力が求まりました。



しかし、気体分子ってめちゃくちゃたくさんありますよね。そこで、 N [個]あるとします。さらに、その1つ1つは異なる v_x を持っているので、その平均を $\overline{v_x}$ とします。

すると、 N 個の気体分子が壁に与える力 F は、

$$F = N \times \frac{m \overline{u_x^2}}{L}$$

$$F = \boxed{\frac{N m \overline{u_x^2}}{L}} \quad [N]$$

ここで $P = \frac{F}{S}$ という圧力の関係より、壁の面積は $L^2[\text{m}^2]$ ですから、

$$P = \frac{\frac{N m \overline{u_x^2}}{L}}{L^2}$$

$$P = \frac{N m \overline{u_x^2}}{L^3} \quad [\text{Pa}]$$

となります。また、 L^3 なのは立方体の体積なのでこれを $V[\text{m}^3]$ とすると、

$$P = \frac{N m \overline{u_x^2}}{V} \quad [\text{Pa}]$$

ここで、 v_x と v_y と v_z は物理的には同等なので(特にある方向で分子が遅いとか速いとかないはず)、

$$u^2 = (\sqrt{u_x^2 + u_y^2})^2 + u_z^2$$

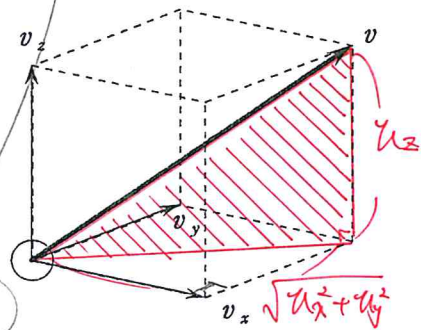
$$u^2 = u_x^2 + u_y^2 + u_z^2$$

$$\therefore \overline{u_x^2} = \overline{u_y^2} = \overline{u_z^2} \quad \text{から}$$

$$u^2 = u_x^2 + u_x^2 + u_x^2$$

$$u^2 = 3 u_x^2$$

$$\therefore \overline{u_x^2} = \frac{1}{3} \overline{u^2}$$



すると、圧力の式は

$$P = \frac{N m \overline{u^2}}{3 V}$$

これを、状態方程式 $pV = nRT$ を代入すると、

$$pV = nRT$$

$$\frac{N m \overline{u^2}}{3 V} \times V = n R T$$

ここで、アボガドロ定数を N_A 個とすると、 n [mol] というのは

$$n = \frac{N}{N_A} \text{ [mol]}$$

ですよね。これをさっきの式の n に代入すると、

$$\frac{N m \overline{v^2}}{3} = \frac{N}{N_A} R T$$

この両辺に $\frac{3}{2}$ をかけると、

$$\frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} T$$

【分子の平均運動エネルギー】

$$\frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} T$$

化学では温度は、熱い寒い目安にすぎませんでしたが、物理では温度が分子の運動エネルギーで決まっているということがわかりますね。

また、 $\frac{R}{N_A} = k$ をボルツマン定数とおくと、

【分子の平均運動エネルギー】

$$\frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} k T$$

さらに、左辺を $\overline{v^2}$ だけ残して移行しつつ、両辺に平方根をとると

$$\overline{v^2} = \frac{3 R T}{m N_A}$$

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3 R T}{m N_A}}$$

こうなります。ここで「 $m N_A$ 」は1molあたりの質量って意味ですよ。つまり、分子量(原子量) M [g/mol] です。H 1.0 C 12 N 14 O 16 ってやつです。単位が kg と g なので、そこに注意すると、

$$m N_A \text{ [kg]} = M \times 10^{-3} \text{ [g/mol]}$$

$$1 \text{ g} = 0.001 \text{ kg} \\ \times 10^{-3}$$

$\sqrt{v^2}$ の式の分母をこれに置き換えたものを【2乗平均速度】と言います。

【2乗平均速度】

$$\sqrt{v^2} = \sqrt{\frac{3RT}{M \times 10^3}}$$

問 1 3

気体の密度を ρ [kg/m³]、分子の速さの2乗の平均値を $\overline{v^2}$ [m²/s²] とするとき、気体の圧力 p [Pa] を ρ 、 $\overline{v^2}$ で表せ。

$$P = \frac{Nm \overline{v^2}}{3V} = \frac{1}{3} \rho \overline{v^2}$$

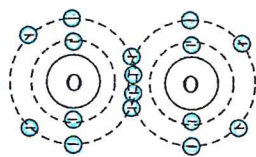
単原子分子と二原子分子

族 周期	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H																	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr

単原子分子

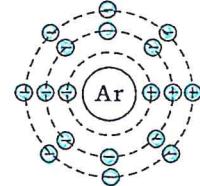
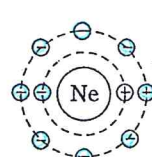
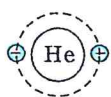
18族
希ガス

二原子
分子



僕らは2人で1つ：共有結合

O₂, H₂, N₂



僕らは一匹狼：結合しない

問 1 4

0℃ の He ガス (原子量 4) と Ne ガス (原子量 20) がある。He, Ne ガスはいずれも単原子分子理想気体とみなす。答えの根号はそのままよい。

(1) He 1 原子当たりの平均運動エネルギーは、Ne 1 原子当たりの平均運動エネルギーの何倍か。

1 倍

(2) He 原子の 2 乗平均速度は、Ne 原子の 2 乗平均速度の何倍か。

$\sqrt{5}$ 倍

(3) 温度が 273℃ での He 1 原子当たりの平均運動エネルギーおよび He 原子の 2 乗平均速度は、0℃ のときに比べて、それぞれ何倍になるか。

平均運動エネルギー：2 倍

2 乗平均速度： $\sqrt{2}$ 倍

(273+273)K

(273)K

3、気体の状態変化

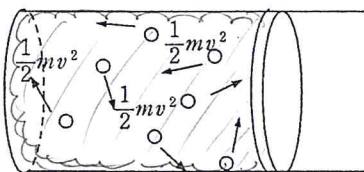
気体の内部エネルギー

気体分子が持つエネルギーには、

- ・運動エネルギー と
- ・位置エネルギー があります。

2つ合わせて内部エネルギー!!

運動エネルギーは、分子が飛び回っているとさんざん言ってきたので、そのことですが、位置エネルギーというのは分子間にはたらく力(保存力)によるものです。しかし、『理想気体』では分子間にはたらく力を無視できるので、気体を持つ位置エネルギーというものは考えなくていいです。そのため、理想気体の場合は運動エネルギーだけを持つと考えます。



1個1個の気体分子の平均運動エネルギーは、

$$\frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} T$$

でしたね。そしたら、ある気体の中に含まれているすべての分子の運動エネルギーの総和は、

$$\frac{1}{2} m \overline{v^2} \times N = \frac{3}{2} \cdot \frac{R}{N_A} T \times N$$

$$\underbrace{N \times \frac{1}{2} m \overline{v^2}}_{\text{内部エネルギー}} = \frac{3}{2} \underbrace{\left(\frac{N}{N_A} \right)}_n R T$$

この左辺を、気体が持っている『内部エネルギー: U 』とすると、

【単原子分子理想気体の内部エネルギー】

$$U = \frac{3}{2} n R T$$

また、内部エネルギー U は、温度 T に比例するので

【単原子分子理想気体の
内部エネルギーの変化】

$$\Delta U = \frac{3}{2} n R \Delta T$$

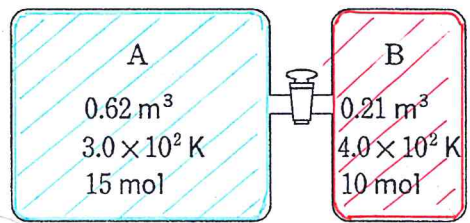
理想気体とは、

- ・大きさを無視できる
- ・分子間にはたらく力を無視できる

※余計なことを考えなくてよい理想的な気体のこと

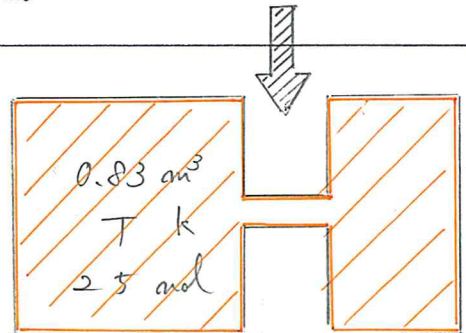
例題 3

それぞれ 0.62 m^3 , 0.21 m^3 の容積をもつ容器 A, B をコックのついた細管でつなぎ、A には温度 $3.0 \times 10^2 \text{ K}$, 物質質量 15 mol , B には温度 $4.0 \times 10^2 \text{ K}$, 物質質量 10 mol の単原子分子理想気体を入れる。コックを開いて全体の状態が一様になったときの温度 $T [\text{K}]$ と圧力 $p [\text{Pa}]$ を求めよ。ただし、容器と周囲との熱のやりとりはなく、気体の内部エネルギーの合計は一定に保たれるとする。また、細管の体積は無視する。気体定数を $8.3 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ とする。



② 断熱容器で気体を混ぜて。

- 。圧力は同じになる
- 。温度も同じになる
- 。物質質量 (mol) は保存される
- 。内部エネルギーも保存される



気体の内部エネルギーの合計は保たれるので、単原子分子だから $(U = \frac{3}{2} n R T)$

$$\underbrace{\frac{3}{2} \times 15 \times 8.3 \times 3.0 \times 10^2}_{\text{A}} + \underbrace{\frac{3}{2} \times 10 \times 8.3 \times 4.0 \times 10^2}_{\text{B}} = \underbrace{\frac{3}{2} \times 25 \times 8.3 \times T}_{\text{混合後}}$$

$$4500 + 4000 = 25 T$$

$$25 T = 8500$$

$$T = 340$$

$$\therefore T = 3.4 \times 10^2 [\text{K}]$$

また、気体の状態方程式より

$$pV = nRT$$

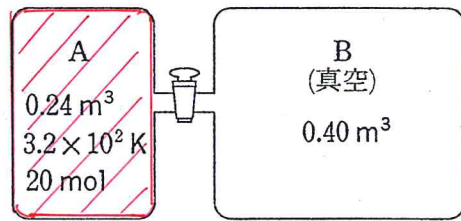
$$p \times 0.83 = 25 \times 8.3 \times 3.4 \times 10^2$$

$$p = 8.5 \times 10^4 [\text{Pa}]$$

$$\begin{array}{r} 25 \\ \times 3.4 \\ \hline 100 \\ 75 \\ \hline 85.0 \end{array}$$

類題 3

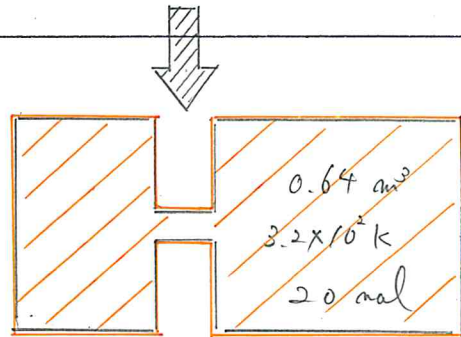
それぞれ 0.24 m^3 , 0.40 m^3 の容積をもつ容器 A, B をコックのついた細管でつなぎ、A には温度 $3.2 \times 10^2 \text{ K}$ 、物質量 20 mol の単原子分子理想気体を入れ、B は真空にする。コックを開いて全体の状態が一様になったときの温度 $T [\text{K}]$ と圧力 $p [\text{Pa}]$ を求めよ。



ただし、容器と周囲との熱のやりとりはなく、気体の内部エネルギーの合計は一定に保たれるとする。また、細管の体積は無視する。気体定数を $8.3 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ とする。

◦ 真空に拡散していくとき、

- ・ 温度は変わらない
- ・ 圧力は同じになる
- ・ 物質量 (mol) は保存される
- ・ 内部エネルギーは保存される



なぜなら、分子は、速さを
変えず(つまり、温度を変えず)に
広がっていき続けるから

真空に拡散していくときは、温度は変わらないで、

$$\underline{\underline{T = 3.2 \times 10^2 \text{ [K]}}}$$

気体の状態方程式より

$$pV = nRT$$

$$p \times 0.64 = 20 \times 8.3 \times 3.2 \times 10^2$$

$$\underline{\underline{p = 8.3 \times 10^4 \text{ [Pa]}}}$$

熱力学第一法則

物体に与えた熱量 Q [J]と、物体にした仕事 W [J]の和は、
物体の内部エネルギーの変化 ΔU に等しい

式にして表すと、

【熱力学第一法則】

$$\Delta U = Q + W$$

ここで、熱を与えると温度が上がるのは理解できますが、仕事をするとも温度が上がるとは一体为什么呢。

気体は、圧縮されると熱くなります。(膨張すると冷えるというのは、小・中学校で習ったと思います) 気体が圧縮や膨張するためには、ピストンに力[N]を加えて数[m]移動させなければなりません。力×距離、いわゆる仕事です。

つまり仕事とは、『ピストンを動かすこと』をいいます。

ここで、気体が膨張するときを考えてみます。

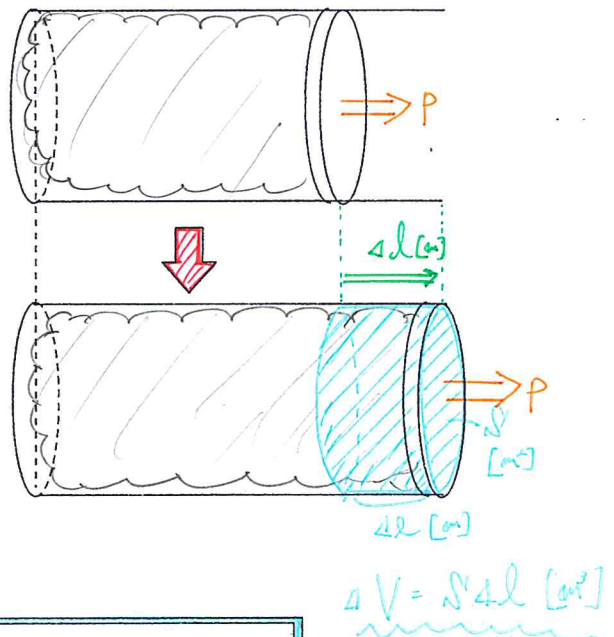
たとえば、右のように断面積 S [m²]
のピストンを中の気体が圧力一定で
 Δl [m]だけ右向きに押すとして。

仕事は『力×距離』なので
気体が行う仕事を W' とすると、

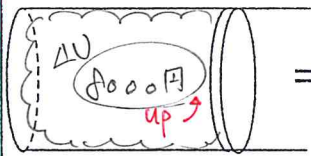
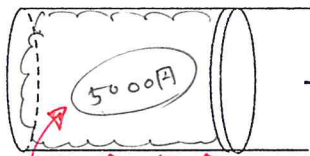
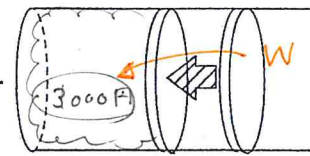
$$\begin{aligned} W' &= pS \times \Delta l \\ &= p \times S \Delta l \\ \underline{W' = p \Delta V} \\ \text{気体が行った仕事} \end{aligned}$$

【気体が行った仕事】

$$W' = p \Delta V$$



【熱力学第一法則のたとえ】

内部エネルギー ΔU	熱 Q	された仕事 W
		
貯金の増減 (内部エネルギーと、 温度は、ほぼ 同じようなもの。)	おこづかい ・熱を吸収... (正) ・熱を放出... (負)	アルバイト or 遊び ・仕事をした... (正) (バイト) ・仕事をした... (負) (遊び)

熱力学第一法則は、お金で考えると最もしっくりくると思います。

『 ΔU は貯金の増減』と考えると、

貯金を増やすために、高校生のみなさんができることといえば

親からおこづかいをもらう or アルバイトをするですよね。(加治木は禁止ですが)

『 Q は おこづかい』

『 W は アルバイト または 遊び』と考えると

$\Delta U = Q + W$ の意味が分かってくると思います。

たとえば、今月のおこづかいが5000円で、アルバイトで3000円稼いだとしたら貯金は8000円の増加ですね。8000円 = 5000円 + 3000円。

また、今月5000円のおこづかいをもらったけれど、アルバイトをせずに友達と遊びほうけて9000円使ったとしたら、-4000円 = 5000円 + (-9000円)なので4000円分は貯金から崩さないといけなくなりますね。

内部エネルギー 熱 された仕事

$$\Delta U = Q + W$$

貯金の増減 おこづかい アルバイト or 遊び

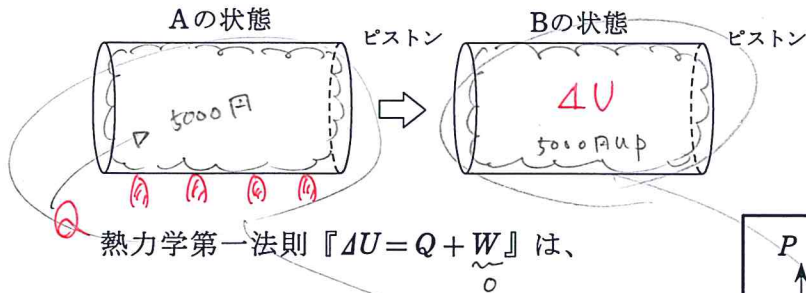
された仕事 した仕事

$$W = -W'$$

※これがややこしくて発狂するかもしれません

① 定積変化 (Vが一定)

Aの状態から『体積』を変えずに温めて、Bの状態にすると



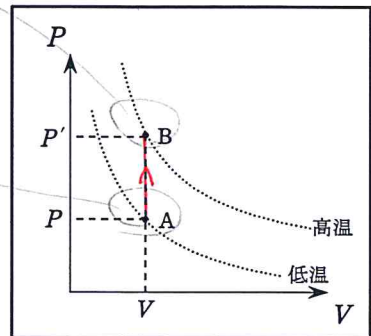
熱力学第一法則『 $\Delta U = Q + W$ 』は、

$$\Delta U = Q$$

与えた熱は、そのまま内部エネルギーの増加につながる。

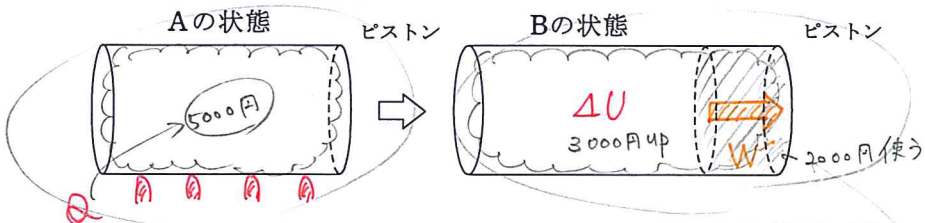
定積変化のポイント

仕事をしない!! $W = 0$



② 定圧変化 (pが一定)

Aの状態から『圧力』を変えずに温めて、Bの状態にすると



熱力学第一法則『 $\Delta U = Q + W$ 』は、

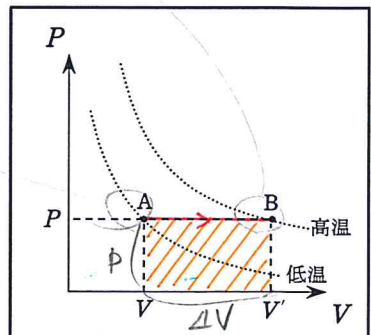
$$\Delta U = Q - p\Delta V$$

与えた熱は、内部エネルギーの増加と、

ピストンを押す仕事にあかわる。

定圧変化のポイント

p-V図の面積は、仕事を表す!! $W' = p\Delta V$



例題 4

なめらかに動くピストンがついた容器に n [mol] の単原子分子理想気体を閉じこめたところ、温度が T_0 [K] になった。この気体に対し次のような操作をしたときの、気体の内部エネルギーの変化 ΔU [J]、気体がされた仕事 W [J]、気体に与えられた熱量 Q [J] をそれぞれ求めよ。気体定数を R [J/(mol·K)] とする。

(1) 体積を一定に保ったまま、温度を T_1 [K] にした。

(2) 圧力を一定に保ったまま、温度を T_1 [K] にした。

(1) 単原子分子理想気体なので、

$$\Delta U = \frac{3}{2} n R \Delta T$$

$$\Delta U = \frac{3}{2} n R (T_1 - T_0)$$

熱力学第一法則より、

$$\Delta U = Q + \underbrace{W}_0$$

$$Q = \Delta U$$

$$\therefore Q = \frac{3}{2} n R (T_1 - T_0)$$

$$\Delta U = \frac{3}{2} n R (T_1 - T_0) \text{ [J]}$$

$$\begin{array}{c} \text{された仕事} \\ W = 0 \end{array} \text{ [J]}$$

$$Q = \frac{3}{2} n R (T_1 - T_0) \text{ [J]}$$

(2) 単原子分子理想気体なので、

$$\Delta U = \frac{3}{2} n R \Delta T$$

$$\Delta U = \frac{3}{2} n R (T_1 - T_0)$$

$$W' = p \Delta V \quad \left. \begin{array}{l} pV = nRT \\ p = nRT/V \end{array} \right\}$$

$$W' = n R \Delta T$$

$$W' = n R (T_1 - T_0)$$

$$W = -W' \text{ より}$$

$$W = -n R (T_1 - T_0)$$

$$\Delta U = \frac{3}{2} n R (T_1 - T_0) \text{ [J]}$$

$$\begin{array}{c} \text{された仕事} \\ W = -n R (T_1 - T_0) \end{array} \text{ [J]}$$

$$Q = \frac{5}{2} n R (T_1 - T_0) \text{ [J]}$$

熱力学第一法則より、

$$\Delta U = Q + W$$

$$\frac{3}{2} n R (T_1 - T_0) = Q - n R (T_1 - T_0)$$

$$Q = \frac{5}{2} n R (T_1 - T_0)$$

類題4

なめらかに動くピストンがついた容器に単原子分子理想気体を閉じこめたところ、気体の圧力が p_0 [Pa], 体積が V_0 [m³] になった。この気体に対し次のような操作をしたときの、気体の内部エネルギーの変化 ΔU [J], 気体がされた仕事 W [J], 気体に与えられた熱量 Q [J] をそれぞれ求めよ。

- (1) 体積を一定に保ったまま加熱し、圧力を Δp [Pa] 上昇させた。
- (2) 圧力を一定に保ったまま加熱し、体積を ΔV [m³] 増やした。

(1) 定積変化

$$\Delta U = \frac{3}{2} n R \Delta T$$

$$\Delta U = \frac{3}{2} 4 p V_0$$

$$\Delta U = Q + W + 1$$

$$\Delta U = \frac{3}{2} 4 p V_0 \quad [\text{J}]$$

された仕事

$$W = 0 \quad [\text{J}]$$

$$Q = \frac{3}{2} 4 p V_0 \quad [\text{J}]$$

$$\frac{3}{2} 4 p V = Q + 0$$

$$\therefore Q = \frac{3}{2} 4 p V_0$$

(2) 定圧変化

$$\Delta U = \frac{3}{2} n R \Delta T$$

$$\Delta U = \frac{3}{2} p_0 \Delta V$$

$$\Delta U = Q + W$$

$$\Delta U = \frac{3}{2} p_0 \Delta V \quad [\text{J}]$$

された仕事

$$W = -p_0 \Delta V \quad [\text{J}]$$

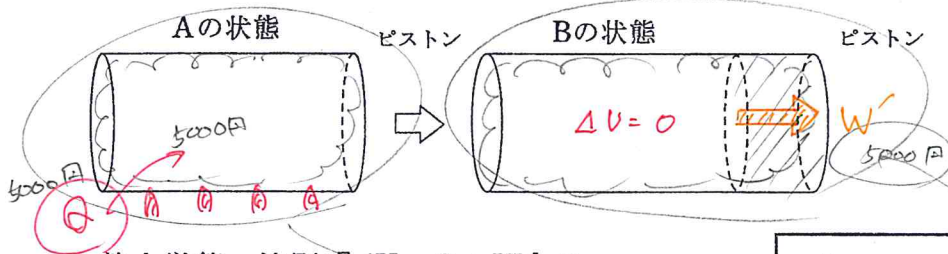
$$Q = \frac{5}{2} p_0 \Delta V \quad [\text{J}]$$

$$\frac{3}{2} p_0 \Delta V = Q - p_0 \Delta V$$

$$Q = \frac{5}{2} p_0 \Delta V$$

③ 等温変化 (T 一定)

Aの状態から『温度』を変えずに温めて、Bの状態にすると



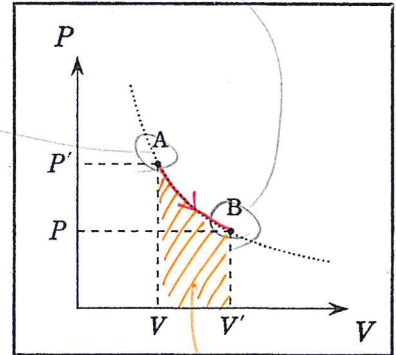
熱力学第一法則『 $\Delta U = Q + W$ 』は、

$$0 = Q + W$$

与えた熱は、全て外に『仕事』になる。

等温変化のポイント

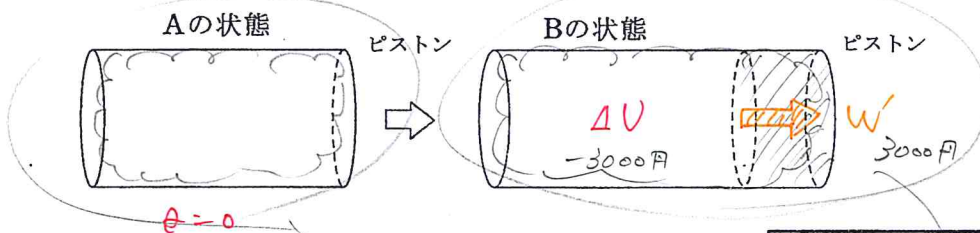
等温だから 内部エネルギーの変化 0!! $\Delta U = 0$



面積は W

④ 断熱変化 ($Q = 0$)

Aの状態から『熱』を与えずに、Bの状態にすると



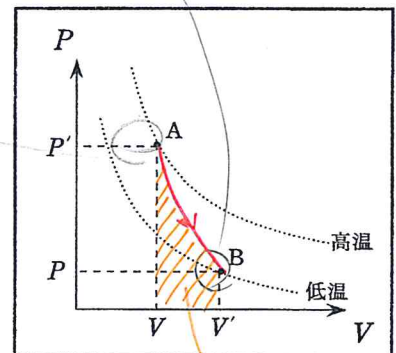
熱力学第一法則『 $\Delta U = Q + W$ 』は、

$$\Delta U = W$$

内部エネルギーを使って仕事をする。

断熱変化のポイント

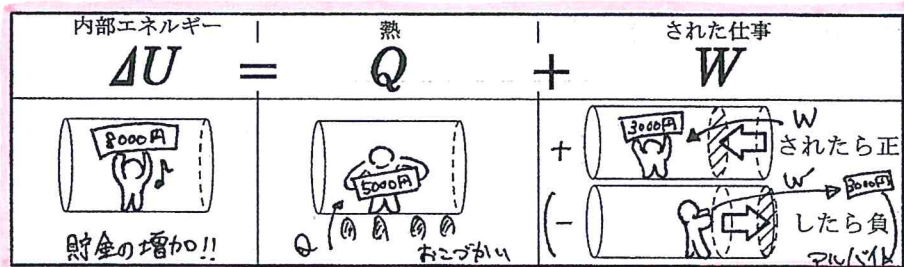
断熱だから $Q = 0$



面積は W

- ・断熱膨張は温度が下がる($Q=0$ かつ仕事をするから、 ΔU はマイナスになるよね。)
- ・断熱圧縮は温度が上がる($Q=0$ かつ仕事をされるから、 ΔU はプラスになるよね。)

熱力学
第一法則



定積変化

$$W = 0$$

ピストンが動かない
から仕事をしない

定圧変化

$$\text{された仕事 } W = -P\Delta V$$

または

$$\text{した仕事 } W' = P\Delta V$$

P - V 図の面積が仕事

等温変化

$$\Delta U = 0$$

温度が変わらないの
で内部エネルギーの
変化も 0

断熱変化

$$Q = 0$$

熱のやりとりが 0

問 1 5 (定積変化)

$$W = 0$$

理想気体に対し、体積を一定に保った状態で 75 J の熱量を与えた。このとき、気体がされる仕事 W [J] と、内部エネルギーの変化 ΔU [J] を求めよ。

$$W = 0 \text{ [J]}$$

$$\Delta U = Q + 0$$

$$\therefore \Delta U = 75 \text{ [J]}$$

$$W = 0 \text{ [J]}$$

$$\Delta U = 75 \text{ [J]}$$

問 1 6 (定圧変化)

$$W = -P\Delta V$$

理想気体に対し、一定の圧力 $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ のまま、75 J の熱量を与えたところ、気体は $3.0 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ だけ膨張した。このとき、気体がされる仕事 W [J] と、内部エネルギーの変化 ΔU [J] を求めよ。

$$W = -1.0 \times 10^5 \times 3.0 \times 10^{-4}$$

$$= -3.0 \times 10$$

$$= -30 \text{ [J]}$$

$$\Delta U = Q + W$$

$$\Delta U = 75 - 30$$

$$= 45 \text{ [J]}$$

$$W = -30 \text{ [J]}$$

$$\Delta U = 45 \text{ [J]}$$

問 1 7 (等温変化)

$$\Delta U = 0$$

理想気体に対し、温度一定のまま 75 J の熱量を与えた。このとき、気体がされる仕事 W [J] と、内部エネルギーの変化 ΔU [J] を求めよ。

$$\Delta U = 0 \text{ [J]}$$

$$\Delta U = Q + W$$

$$0 = 75 + W$$

$$W = -75 \text{ [J]}$$

$$W = -75 \text{ [J]}$$

$$\Delta U = 0 \text{ [J]}$$

問 1 8 (断熱変化)

$$Q = 0$$

断熱容器に気体を入れ、気体を膨張させた。気体がした仕事が 65 J のとき、内部エネルギーの変化は何 J か。

$$\Delta U = Q + W$$

$$\Delta U = -65$$

$$\Delta U = -65 \text{ [J]}$$

気体のモル比熱

モル比熱

$$C \text{ [J/mol} \cdot \text{K]} \quad \text{--- 1molの物質を1K上げるのに必要な熱量}$$

これを使うと、 n [mol]の気体の温度を ΔT [K]上げるために必要な熱量は、

$$Q = n \text{ [mol]} \times C \text{ [J/mol} \cdot \text{K]} \times \Delta T \text{ [K]}$$

となります。

モル比熱には2種類あります。

【定積モル比熱】

$$Q = n C_v \Delta T$$

C_v --- 定積モル比熱

ここで「定積変化」は、仕事は0なので、熱力学第一法則より、
 $\Delta U = Q + W$

$$\Delta U = n C_v \Delta T$$

(←これはいつでも成り立つ!!)

【定圧モル比熱】

$$Q = n C_p \Delta T$$

C_p --- 定圧モル比熱

ここで「定圧変化」は、仕事は $W = -p\Delta V$ なので、熱力学第一法則より、
 $\Delta U = Q + W$

$$n C_v \Delta T = n C_p \Delta T - p \Delta V$$

$$C_v = C_p - R$$

状態方程式 $pV = nRT$ より、

$$n(C_v) \Delta T = n(C_p) \Delta T - n(R) \Delta T$$

$$C_p = C_v + R$$

$$C_p = C_v + R$$

【マイヤーの関係】

単原子分子理想気体の場合

単原子分子理想気体のときのみ成り立つ内部エネルギーの式は、

$$\Delta U = \frac{3}{2} n R \Delta T$$

でした。これと、 $\Delta U = n C_V \Delta T$ を比較すると、

$$C_V = \frac{3}{2} R$$

【単原子分子理想気体のときのための定積モル比熱】

次に、マイヤーの関係 $C_p = C_V + R$ から

$$C_p = \frac{5}{2} R$$

【単原子分子理想気体のときのための定圧モル比熱】

比熱比

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{\frac{5}{2}}{\frac{3}{2}} = \frac{5}{3}$$

理想気体が断熱変化するときには、次の法則が成り立ちます。

【ポアソンの法則】

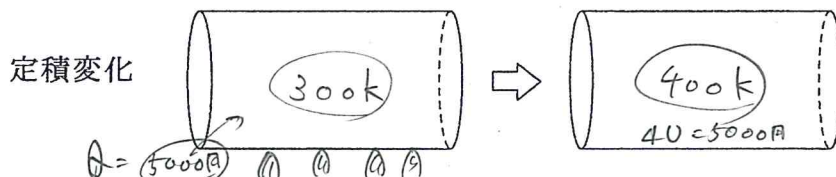
$$p V^\gamma = \text{一定}$$

※これが出題されるときは、だいたい問題文に書いてあるので覚えなくていいです。

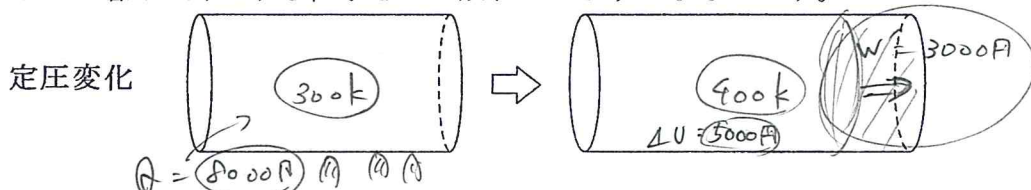
※ 定積・定圧に関係なくいつでも『 $\Delta U = n C_V \Delta T$ 』がなりたつ理由

たとえば、300Kから400Kに気体の温度を上げるとします。

定積の場合、与えた熱がそのまま内部エネルギーの増加になります。つまり、100K上げるためにはその熱量さえあればいいということを示しているのです。「温度の変化のみで内部エネルギーの変化は決まるのです!!」



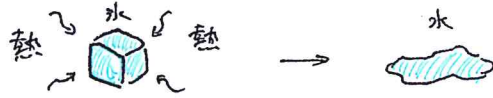
なぜ C_p ではダメかというと、定圧変化の場合、与えられた熱が内部エネルギーの増加 + 外にする仕事として別れてしまうからなんです。



何変化だろうと、同じ温度上げるために必要なエネルギーは同じ!!

不可逆変化

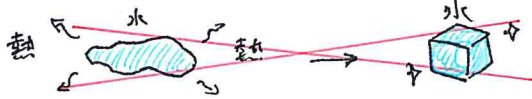
こおりが周りの熱を吸収して勝手に水に解けることはあっても、



○ ありえど、

不可逆!!

水が周りに熱を放出しながら勝手にこおりになることはありえませんが、



X ありえない!!

これを「不可逆変化」といって、基本的に熱がからむと不可逆です。

熱機関と熱効率

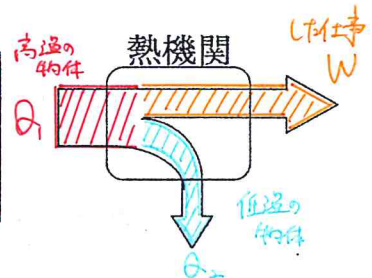
熱機関とは、

高温の物体から熱を取り出して、その熱の一部を仕事に変換し、残りの熱を低温の物体に放出する装置のことです。詳しくは「例題5」「類題5」でやりましょう。

熱機関の性能のよさは、「熱効率： e 」という次の式で表されます。

【熱効率】

$$e = \frac{W'}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$$



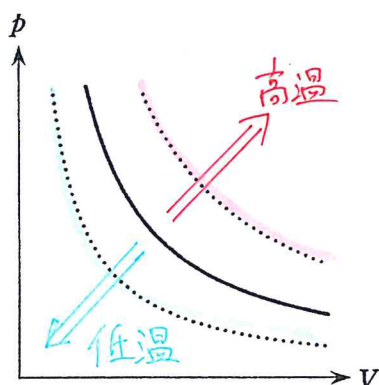
また、元の状態に戻ることを「1サイクル」といって、そのときの内部エネルギーの変化は「 $\Delta U = 0$ 」になります。

問21

熱機関が、高温の物体から熱量 500 J を吸収し、低温の物体に熱量 425 J を放出した。得られた仕事 W' [J] と、熱効率 e を求めよ。

$$e = \frac{500 - 425}{500} = \frac{75}{500} = \underline{\underline{0.15}}$$

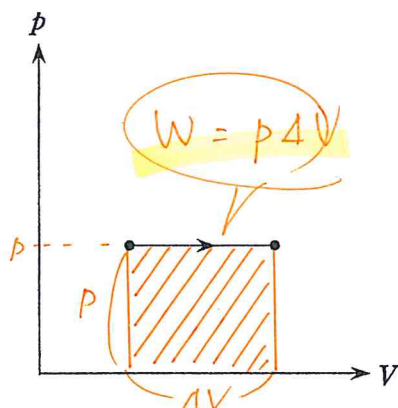
$p-V$ 図の見方



$$pV = nRT$$

p と V の値が大きいと T も大きくなる。

$p-V$ 図の右上ほど温度が高く、
左下ほど温度は低くなります。



グラフが右向きに変化しているときは
「気体がした仕事」

グラフが左向きに変化しているときは
「気体がされた仕事」

$p-V$ 図上の変化のグラフと V 軸と
がつくる面積は仕事になります。

問A

理想気体に対して次のいずれかの操作をし、その体積を2倍にしたい。

操作1 圧力を一定に保ったまま膨張させる

操作2 温度を一定に保ったまま膨張させる

操作3 外部との熱のやりとりを遮断して膨張させる

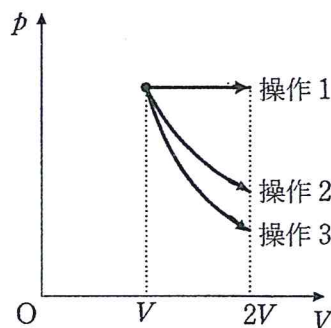
(1) 操作後の理想気体の温度をそれぞれ T_1 , T_2 , T_3 と

するとき、これらの大小関係を求めよ。

(2) 操作中に理想気体をする仕事をそれぞれ W_1' , W_2' , W_3' と

するとき、これらの大小関係を求めよ。

(3) 操作中に理想気体が吸収する熱量をそれぞれ Q_1 , Q_2 , Q_3 とするとき、これらの大小関係を求めよ。



(1) $T_1 > T_2 > T_3$

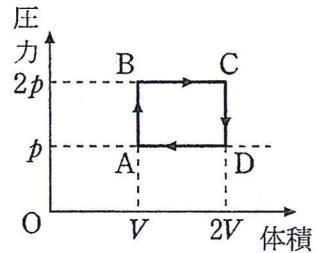
(2) $W_1' > W_2' > W_3'$

(3) $Q_1 > Q_2 > Q_3$

例題 5

単原子分子理想気体 n [mol] に対して、図の 4 つの過程をくり返して状態を変化させた。
 状態 A の気体の温度を T_A [K]、気体定数を R [J/(mol·K)] として、次の各量を n , R , T_A を用いて表せ。

- (1) 状態 B, C, D の温度 T_B , T_C , T_D [K]
- (2) $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow A$ の変化で、気体が吸収する熱量 Q_1 [J] と、放出する熱量 Q_2 [J]
- (3) このサイクルを熱機関とみなしたときの熱効率 e (分数で答えてよい)



(1). 各状態において状態方程式を立てて

$$A: pV = nRT_A \rightarrow T_A = \frac{pV}{nR}$$

$$B: 2p \times V = nRT_B \rightarrow T_B = \frac{2pV}{nR} = 2T_A \text{ [K]}$$

$$C: 2p \times 2V = nRT_C \rightarrow T_C = \frac{4pV}{nR} = 4T_A \text{ [K]}$$

$$D: p \times 2V = nRT_D \rightarrow T_D = \frac{2pV}{nR} = 2T_A \text{ [K]}$$

(2). $A \rightarrow B$ 定積変化

$$Q_{A \rightarrow B} = n C_V \Delta T$$

$$= n \times \frac{3}{2} R \times (2T_A - T_A)$$

$$Q_{A \rightarrow B} = \frac{3}{2} nRT_A$$

$B \rightarrow C$ 定圧変化

$$Q_{B \rightarrow C} = n C_p \Delta T$$

$$= n \times \frac{5}{2} R \times (4T_A - 2T_A)$$

$$Q_{B \rightarrow C} = 5nRT_A$$

$C \rightarrow D$ 定積変化

$$Q_{C \rightarrow D} = n C_V \Delta T$$

$$= n \times \frac{3}{2} R \times (2T_A - 4T_A)$$

$$Q_{C \rightarrow D} = -3nRT_A$$

$D \rightarrow A$ 定圧変化

$$Q_{D \rightarrow A} = n C_p \Delta T$$

$$= n \times \frac{5}{2} R \times (T_A - 2T_A)$$

$$Q_{D \rightarrow A} = -\frac{5}{2} nRT_A$$

$$\therefore Q_1 = \frac{13}{2} nRT_A \text{ [J]}$$

$$Q_2 = \frac{11}{2} nRT_A \text{ [J]}$$

(3)

$$e = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$$

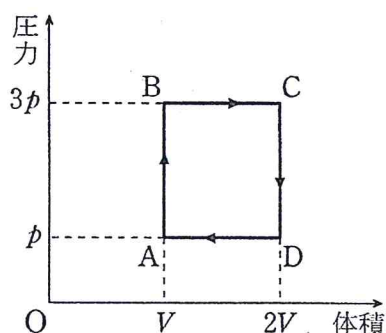
$$= \frac{\frac{13}{2} nRT_A - \frac{11}{2} nRT_A}{\frac{13}{2} nRT_A}$$

$$= \frac{\frac{2}{2}}{\frac{13}{2}}$$

$$e = \frac{2}{13}$$

類題 5

単原子分子理想気体に対して、図の4つの過程をくり返して状態を変化させた。このサイクルを熱機関とみなしたとき、1サイクルで気体が吸収する熱量 Q_1 [J]、放出する熱量 Q_2 [J]、気体が外部にする仕事 W' [J] を p , V で表せ。また、熱効率 e を求めよ (e は分数で答えてよい)。



$$Q_{A \rightarrow B} = n C_V \Delta T$$

$$= n \frac{3}{2} R (T_B - T_A)$$

$$= \frac{3}{2} n R \left(\frac{3pV}{nR} - \frac{pV}{nR} \right)$$

$$Q_{A \rightarrow B} = 3pV$$

$$Q_{B \rightarrow C} = n C_p \Delta T$$

$$= n \frac{5}{2} R (T_C - T_B)$$

$$= \frac{5}{2} n R \left(\frac{6pV}{nR} - \frac{3pV}{nR} \right)$$

$$Q_{B \rightarrow C} = \frac{15}{2} pV$$

$$Q_{C \rightarrow D} = n C_V \Delta T$$

$$= n \frac{3}{2} R (T_D - T_C)$$

$$= \frac{3}{2} n R \left(\frac{2pV}{nR} - \frac{6pV}{nR} \right)$$

$$Q_{C \rightarrow D} = -6pV$$

$$Q_{D \rightarrow A} = n C_p \Delta T$$

$$= n \frac{5}{2} R (T_A - T_D)$$

$$= \frac{5}{2} n R \left(\frac{pV}{nR} - \frac{2pV}{nR} \right)$$

$$Q_{D \rightarrow A} = -\frac{5}{2} pV$$

$$\therefore Q_1 = Q_{A \rightarrow B} + Q_{B \rightarrow C} = \underline{\underline{\frac{21}{2} pV \text{ [J]}}}$$

$$Q_2 = Q_{C \rightarrow D} + Q_{D \rightarrow A} = -\frac{17}{2} pV$$

$$\therefore \underline{\underline{\frac{17}{2} pV \text{ [J]}}}$$

$$W' = Q_1 - Q_2 = \underline{\underline{2pV}}$$

$$e = \frac{W'}{Q_1}$$

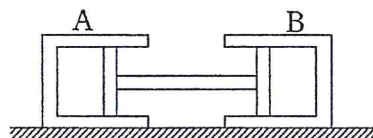
$$= \frac{2pV}{\frac{21}{2} pV}$$

$$\underline{\underline{e = \frac{4}{21}}}$$

演習問題

1. ボイル・シャルルの法則

断面積が等しく、なめらかに動くピストン付き容器 A, B 内に等量の理想気体を入れ、A, B を図のように水平な床の上に固定し、ピストンどうしをつなぐ。このとき、両気体とも圧力は



$1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、体積は 0.60 m^3 、温度は $3.0 \times 10^2 \text{ K}$ であった。次に、A 内の気体の温度を $3.0 \times 10^2 \text{ K}$ に保ったまま、B 内の気体の温度を上げたところ、B 内の気体の圧力が $1.2 \times 10^5 \text{ Pa}$ になったとする。

- (1) A 内の気体の圧力 $p_A [\text{Pa}]$ を求めよ。
- (2) それぞれの気体の体積 $V_A, V_B [\text{m}^3]$ を求めよ。
- (3) B 内の気体の温度 $T_B [\text{K}]$ を求めよ。

(1). $p_A = 1.2 \times 10^5 [\text{Pa}]$

(2) ボイル・シャルルの法則より

$$A: \frac{1.0 \times 10^5 \times 0.60}{3.0 \times 10^2} = \frac{1.2 \times 10^5 \times V_A}{3.0 \times 10^2}$$

$$\underline{\underline{V_A = 0.50 [\text{m}^3]}}$$

$$B: V_B = 0.6 + 0.1 = \underline{\underline{0.70 [\text{m}^3]}}$$

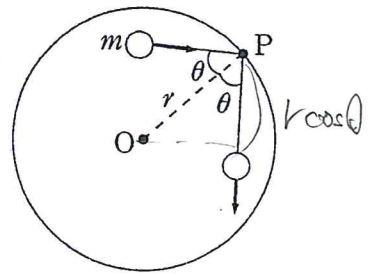
(3) ボイル・シャルルの法則より

$$\frac{1.0 \times 10^5 \times 0.60}{3.0 \times 10^2} = \frac{1.2 \times 10^5 \times 0.70}{T_B}$$

$$T_B = \frac{1.2 \times 0.70 \times 3.0 \times 10^2}{0.60} = \underline{\underline{4.2 \times 10^2 [\text{K}]}}$$

2. 気体分子の運動

半径 r [m] の球形の中空容器の中に、質量 m [kg] の分子 N 個からなる気体を入れる。気体分子は器壁と弾性衝突をする。



(1) 1 個の気体分子が速さ v [m/s] で器壁の点 P に、点 P と球の中心 O とを結ぶ線 (法線) と θ の角度をなして衝突した。

(a) 衝突による気体分子の運動量の変化の向きと大きさを求めよ。

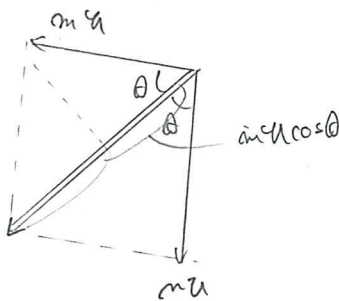
(b) この気体分子が単位時間に壁に衝突する回数を求めよ。

(2) 容器内の気体分子の速さがすべて v だとして、全気体分子が器壁に与える力の大きさ F [N] を求めよ。

(3) 容器内の気体の圧力 p [Pa] を、容器の体積を V [m³] として、 r を用いずに求めよ。

(1).

(a).



$$p \rightarrow 0 \text{ の向き}$$

$$2mv \cos \theta$$

(b)

$$\frac{v}{2r \cos \theta}$$

(2)

$$F = N \times \cancel{4\pi r \cos \theta} \times \frac{v}{\cancel{r \cos \theta}}$$

$$F = \frac{N m v^2}{r} \quad [N]$$

(3)

$$P = \frac{F}{S}$$

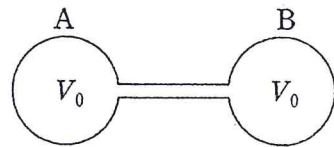
$$= \frac{\frac{N m v^2}{r}}{4\pi r^2}$$

$$= \frac{N m v^2}{4\pi r^3}$$

$$P = \frac{N m v^2}{3V} \quad [Pa] \quad \left(V = \frac{4}{3}\pi r^3 \right)$$

3. 理想気体の内部エネルギー

同じ容積 $V_0 [\text{m}^3]$ をもつ容器 A, B を細管でつなぎ、単原子分子理想気体 $n_0 [\text{mol}]$ を入れる。初め、気体の温度は $T_0 [\text{K}]$ であった。細管の体積は無視し、気体定数を $R [\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})]$ とする。



- (1) 気体の圧力 $p_0 [\text{Pa}]$ と内部エネルギー $U_0 [\text{J}]$ を求めよ。
- (2) A 内の気体の温度を T_0 に保ったまま B を加熱し、B 内の気体の温度を $2T_0 [\text{K}]$ に上げた。
 - (a) A, B 内にある気体の物質質量 $n_A, n_B [\text{mol}]$ をそれぞれ求めよ。
 - (b) 気体の圧力 $p [\text{Pa}]$ を求めよ。
 - (c) 加熱による内部エネルギーの増加 $\Delta U [\text{J}]$ を求めよ。

$$(1) \quad p_0 \times 2V_0 = n_0 R T_0$$

$$p_0 = \frac{n_0 R T_0}{2V_0} \quad [\text{Pa}]$$

$$U_0 = \frac{3}{2} n_0 R T_0$$

$$(2) \quad \begin{cases} A: p' V_0 = n_A R T_0 \quad \text{--- ①} \\ B: p' V_0 = n_B R 2T_0 \quad \text{--- ②} \\ n_A + n_B = n_0 \quad \text{--- ③} \end{cases}$$

① と ② より

$$n_A R T_0 = 2 n_B R T_0$$

$$n_A = 2 n_B$$

これを ③ に代入して

$$3 n_B = n_0$$

$$\therefore n_B = \frac{1}{3} n_0 \quad [\text{mol}]$$

$$\therefore n_A = \frac{2}{3} n_0 \quad [\text{mol}]$$

(b) ① より

$$p' \times V_0 = \frac{2}{3} n_0 R T_0$$

$$\therefore p' = \frac{2 n_0 R T_0}{3 V_0} \quad [\text{Pa}]$$

(c)

$$\Delta U = \frac{3}{2} n_A R T_0 + \frac{3}{2} n_B R 2T_0 - \frac{3}{2} n_0 R T_0$$

$$= n_0 R T_0 + n_0 R T_0 - \frac{3}{2} n_0 R T_0$$

$$\Delta U = \frac{1}{2} n_0 R T_0 \quad [\text{J}]$$

4、気体の状態変化

なめらかに動くピストンがついた容器に理想気体を閉じこめたところ、気体の圧力、体積、温度がそれぞれ p_1 [Pa], V_1 [m³], T_1 [K] であった。この状態を状態 1 とし、気体を次のように変化させるとする。

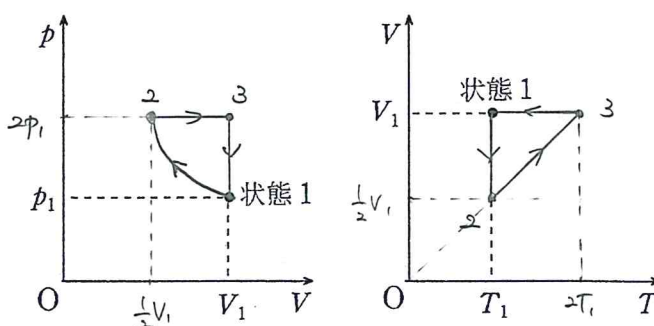
過程 I 状態 1 から温度を一定に保ったまま、ピストンをゆっくりと押しこむと、気体の体積が $\frac{1}{2}V_1$ [m³] となった (状態 2)。

過程 II 次に、ピストンを押す力を一定に保ったまま、ヒーターで気体を温めて膨張させ、体積を V_1 [m³] にもどした (状態 3)。

過程 III 状態 3 でピストンを固定してヒーターを切り、しばらくすると、気体の温度が T_1 [K] になり、状態 1 にもどった。

(1) 状態 2 での気体の圧力 p_2 [Pa], 状態 3 での気体の温度 T_3 [K] を求めよ。

(2) 過程 I → II → III の変化を、横軸に体積 V 、縦軸に圧力 p をとったグラフと、横軸に温度 T 、縦軸に体積 V をとったグラフに示せ。なお、グラフには変化の向きを示す矢印を入れよ。



(1) ボイルの法則より

$$p_1 V_1 = p_2 \times \frac{1}{2} V_1$$

$$\therefore p_2 = 2 p_1 \text{ [Pa]}$$

シャルルの法則より

$$\frac{\frac{1}{2} V_1}{T_1} = \frac{V_1}{T_3}$$

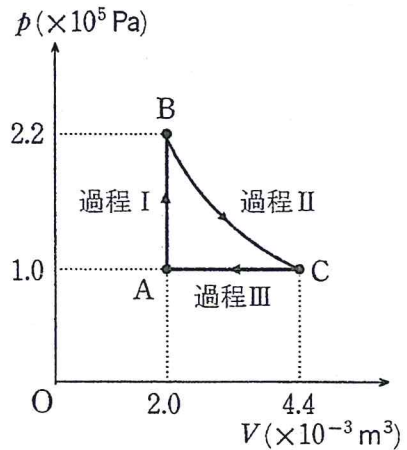
$$T_3 = 2 T_1 \text{ [K]}$$

(2) 上図

5. 気体の状態変化・熱効率

円筒容器にピストンで単原子分子理想気体を封じたとき、容器内外の圧力は $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、気体の温度は $3.0 \times 10^2 \text{ K}$ 、体積は $2.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ であった。このときの気体の状態を A として、右の p - V 図で示すように気体の状態を変化させた。

過程 I (A→B) は定積変化、過程 II (B→C) は等温変化、過程 III (C→A) は定圧変化である。過程 II では、気体の温度を一定に保つようにピストンを操作しながら、気体に $3.5 \times 10^2 \text{ J}$ の熱量を与えた。



- (1) 状態 B, C の温度 $T_B [\text{K}]$, $T_C [\text{K}]$ を求めよ。
- (2) 各過程での気体の内部エネルギーの変化 $\Delta U_I [\text{J}]$, $\Delta U_{II} [\text{J}]$, $\Delta U_{III} [\text{J}]$ を求めよ。
- (3) 各過程で気体がされる仕事 $W_I [\text{J}]$, $W_{II} [\text{J}]$, $W_{III} [\text{J}]$ を求めよ。
- (4) 過程 I と III で気体が外部から吸収する熱量 $Q_I [\text{J}]$, $Q_{III} [\text{J}]$ を求めよ。
- (5) この 1 サイクルにおける熱効率を求めよ (分数で答えてよい)。

(1) ボイル・シャルルの法則より

$$\frac{p_A V_A}{T_A} = \frac{p_B V_B}{T_B}$$

$$\frac{1.0 \times 10^5 \times 2.0 \times 10^{-3}}{3.0 \times 10^2} = \frac{2.2 \times 10^5 \times 2.0 \times 10^{-3}}{T_B}$$

$$T_B = 6.6 \times 10^2 [\text{K}]$$

$$\frac{p_A V_A}{T_A} = \frac{p_C V_C}{T_C}$$

$$\frac{1.0 \times 10^5 \times 2.0 \times 10^{-3}}{3.0 \times 10^2} = \frac{1.0 \times 10^5 \times 4.4 \times 10^{-3}}{T_C}$$

$$T_C = 6.6 \times 10^2 [\text{K}]$$

(2)

$$\Delta U_I = \frac{3}{2} n R \Delta T$$

$$= \frac{3}{2} n R T_B - \frac{3}{2} n R T_A$$

$$= \frac{3}{2} p_B V_B - \frac{3}{2} p_A V_A$$

$$= 6.6 \times 10^2 - 3.0 \times 10^2$$

$$\Delta U_I = 3.6 \times 10^2 [\text{J}]$$

$$\Delta U_{II} = 0 [\text{J}]$$

$$\Delta U_{III} = -3.6 \times 10^2 [\text{J}]$$

(3) 定積変化の功

$$W_I = 0 \text{ [J]}$$

熱力学第1法則より

$$\Delta U = Q + W$$

$$0 = 3.5 \times 10^2 + W_I$$

$$\therefore W_I = -3.5 \times 10^2 \text{ [J]}$$

$$W_{II} = -p \Delta V$$

$$= -1.0 \times 10^5 \times (2.0 \times 10^{-3} - 4.4 \times 10^{-3})$$

$$W_{II} = 2.4 \times 10^2 \text{ [J]}$$

(4) 熱力学第1法則より

$$\Delta U = Q + W$$

$$3.6 \times 10^2 = Q_I + 0$$

$$Q_I = 3.6 \times 10^2 \text{ [J]}$$

$$\Delta U = Q + W$$

$$-3.6 \times 10^2 = Q_{II} + 2.4 \times 10^2$$

$$Q_{II} = -6.0 \times 10^2 \text{ [J]}$$

(5)

	$\Delta U = Q + W$
A $\rightarrow$ B	$3.6 \times 10^2 = 3.6 \times 10^2 + 0$
B $\rightarrow$ C	$0 = 3.5 \times 10^2 + -3.5 \times 10^2$
C $\rightarrow$ A	$-3.6 \times 10^2 = -6.0 \times 10^2 + 2.4 \times 10^2$

$$e = \frac{3.5 \times 10^2 - 2.4 \times 10^2}{3.6 \times 10^2 + 3.5 \times 10^2}$$

$$= \frac{1.1 \times 10^2}{7.1 \times 10^2}$$

$$e = \frac{11}{71}$$

定積変化

$$W = 0$$

ピストンが動かない
から仕事をしない

定圧変化

された仕事

$$W = -P\Delta V$$

または

した仕事

$$W' = P\Delta V$$

P - V 図の面積が仕事

等温変化

$$\Delta U = 0$$

温度が変わらないの
で内部エネルギーの
変化も0

断熱変化

$$Q = 0$$

熱のやりとりが0

・定積モル比熱

$$Q = nC_V\Delta T$$

定圧モル比熱

$$Q = nC_p\Delta T$$

・マイヤーの関係

$$C_p = C_V + R$$

・内部エネルギーの変化（どんなときでも使える）

$$\Delta U = nC_V\Delta T$$

・単原子分子理想気体のときだけ使える式

$$C_V = \frac{3}{2}R \quad C_p = \frac{5}{2}R \quad \Delta U = \frac{3}{2}nR\Delta T$$

・熱効率

$$e = \frac{W_{\text{正味のした仕事}}}{Q_{\text{吸収}}} = \frac{Q_{\text{吸収}} - Q_{\text{放出}}}{Q_{\text{吸収}}}$$

