

【12 熱力学】

・ボイルの法則

$$pV = \text{一定}$$

・シャルルの法則

$$\frac{V}{T} = \text{一定}$$

・ボイル・シャルルの法則

$$\frac{pV}{T} = \text{一定}$$

・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

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

・気体がした仕事

した仕事 された仕事

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

・熱力学第一法則

$$\Delta U = Q + W$$

・定積変化

・定圧変化

・等温変化

・断熱変化

$$W = 0 \quad W' = p\Delta V \quad \Delta U = 0 \quad Q = 0$$

・定積変化の場合の熱量 と 定圧変化の場合の熱量

$$Q = nC_V\Delta T \quad Q = nC_p\Delta T$$

・内部エネルギー (いつでもなりたつ)

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

・マイヤーの関係

$$C_p = C_V + R$$

・単原子分子理想気体のときの 定積モル比熱 と 定圧モル比熱

$$C_V = \frac{3}{2} R \quad C_p = \frac{5}{2} R$$

・熱効率

$$e = \frac{W'}{Q_{in}} = \frac{Q_{in} - Q_{out}}{Q_{in}}$$

()年 ()科 ()組 ()番 名前()

第2章

気体のエネルギーと状態変化

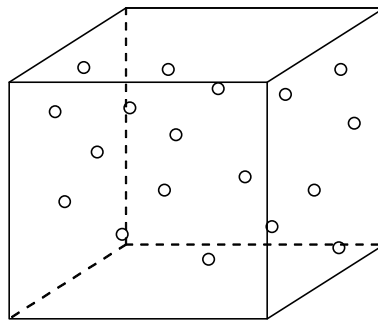
1 気体の法則 A 気体の圧力

そもそも圧力とは、「」のことです。

【圧力】

[]

それでは、次に気体の圧力について考えてみます。下の図のように四角い箱の中に気体が入っているとします。



気体の圧力の正体は壁に対する「気体分子の体当たり」です。分子は知っての通り、ものすごく小さな存在のため、1つ1つが壁に与える力もものすごく小さいです。しかし、その数というものは逆に多いため、全体としては大きな力になります。そして、ランダムに壁に当たるので、全ての面に対して同じ力がはたらくと考えることができます。結果、先ほどの圧力の式と同じになります。

【気体の圧力】

[]

また、圧力から力を求める場合には式を変形すればよいですね。 $S[\text{m}^2]$ を忘れないように。

【気体の圧力による力】

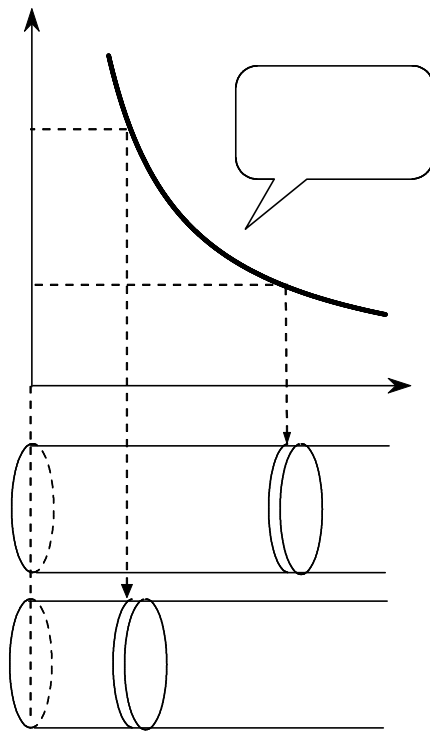
[]

<重要>

- ・注射器のように、ある面だけ可動できるものをピストンと言います。
- ・ピストンが静止するためには、ピストンにはたらく力のつりあいを考えます。
- ・大気圧がある場合には、大気圧による力も作図する必要があります。

B ボイル・シャルルの法則

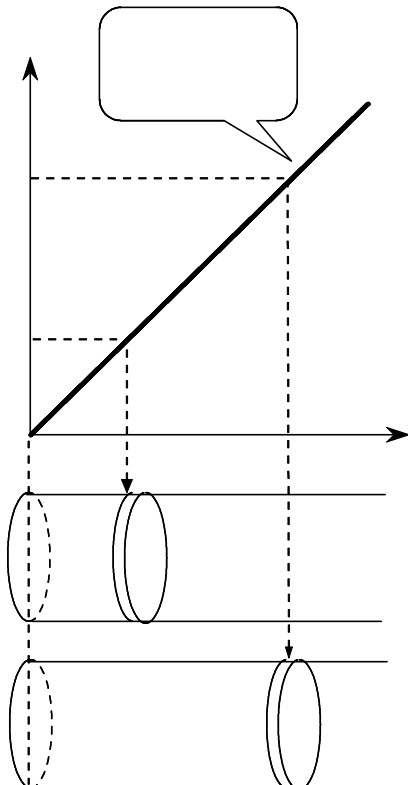
①ボイルの法則 が一定のとき、一定質量の気体の は に する



【ボイルの法則】

問題を解くときは

②シャルルの法則 が一定のとき、一定質量の気体の は に する



【シャルルの法則】

問題を解くときは

③ボイル・シャルルの法則

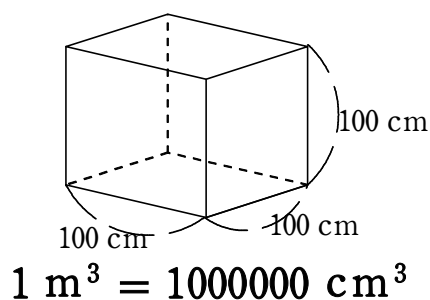
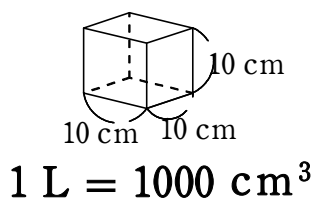
問題を解くときは

【ボイル・シャルルの法則】

C 理想気体の状態方程式

0℃ (273K)で1気圧 (1.013×10⁵Pa) 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 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× 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 m³ 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。



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、

$$\frac{pV}{T} = \frac{\left(\quad \right) \times \left(\quad \right) \times \left(\quad \right)}{\quad}$$

↑この部分を計算すると、約 8.31 になります。

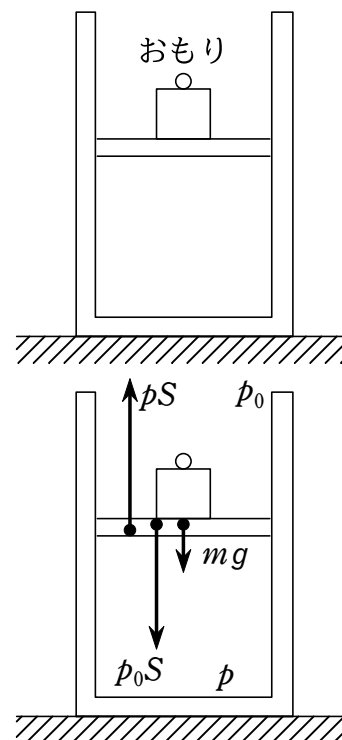
そしてこの点線内を 気体定数 $R = 8.31 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ と定義して、 T を右辺に移行すると、

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

- 1 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。



気体の圧力を p [Pa]、大気圧を p_0 [Pa]、おもりの質量を m [kg]、ピストンの断面積を S [m^2]、重力加速度の大きさを g [m/s^2] とすると、ピストンにはたらく力のつりあいより

$$pS - mg - p_0S = 0$$

$$p = p_0 + \frac{mg}{S} = (1.0 \times 10^5) + \frac{10 \times 9.8}{4.9 \times 10^{-3}}$$

$$= (1.0 \times 10^5) + (2.0 \times 10^4) = 1.2 \times 10^5 \text{ Pa}$$

- 2 圧力 $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、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。

求める圧力を p [Pa] とすると、「 $pV = \text{一定}$ 」より $(1.0 \times 10^5) \times 0.55 = p \times 0.50$

$$\text{よって } p = \frac{0.55}{0.50} \times (1.0 \times 10^5) = 1.1 \times 10^5 \text{ Pa}$$

- 3 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。

求める体積を V [m^3] とすると、「 $\frac{V}{T} = \text{一定}$ 」より

$$\frac{1.0}{300} = \frac{V}{360} \quad \text{よって } V = \frac{360}{300} = 1.2 \text{ m}^3$$

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

求める圧力を p [Pa] とすると、「 $\frac{pV}{T} = \text{一定}$ 」より

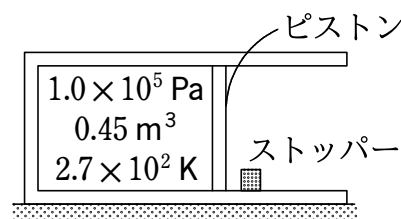
$$\frac{(1.0 \times 10^5) \times 1.5}{300} = \frac{p \times 1.0}{320} \quad \text{よって } p = \frac{(1.0 \times 10^5) \times 1.5 \times 320}{1.0 \times 300} = 1.6 \times 10^5 \text{ Pa}$$

- 5 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 $8.3 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$ とする。

求める体積を V [m^3] とすると、「 $pV = nRT$ 」より

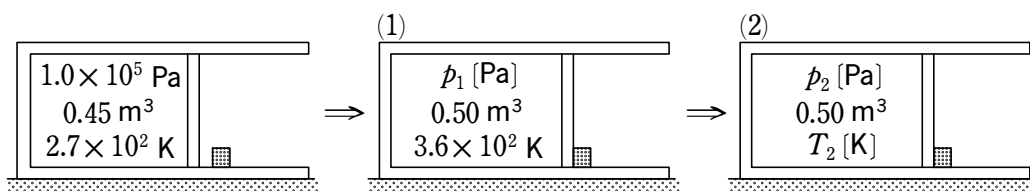
$$(1.66 \times 10^5) \times V = 0.20 \times 8.3 \times 300 \quad \text{よって } V = \frac{0.20 \times 8.3 \times 300}{1.66 \times 10^5} = 3.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

- 6 なめらかに動くピストン付きの容器に理想気体を閉じこめ、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。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状態になった。



温めた後の気体の体積は 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。ピストンが動き始めたときの気体の圧力 p_2 [Pa] と温度 T_2 [K] を求めよ。



$$(1) \text{ ボイル・シャルルの法則より } \frac{(1.0 \times 10^5) \times 0.45}{2.7 \times 10^2} = \frac{p_1 \times 0.50}{3.6 \times 10^2}$$

$$\text{よって } p_1 = \frac{(1.0 \times 10^5) \times 0.45}{2.7 \times 10^2} \times \frac{3.6 \times 10^2}{0.50} = 1.2 \times 10^5 \text{ Pa}$$

- (2) 気体の圧力がもとの値にもどったとき、ピストンは動き始める。

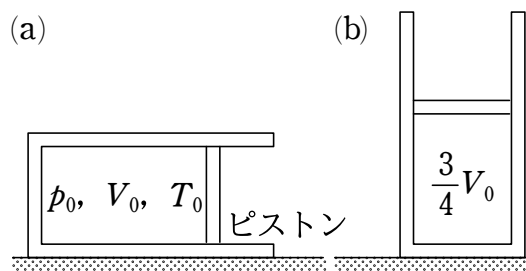
$$\text{よって } p_2 = 1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$$

最初の状態と比較すると、2つの状態で圧力が等しいので、シャルルの法則より

$$\frac{0.45}{2.7 \times 10^2} = \frac{0.50}{T_2}$$

$$\text{よって } T_2 = (2.7 \times 10^2) \times \frac{0.50}{0.45} = 3.0 \times 10^2 \text{ K}$$

- 7 なめらかに動くピストン付きの容器に理想気体を閉じこめる。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]



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) の状態では、大気圧と容器内の気体の圧力 (p_0 [Pa]) がつりあっている。よって、大気圧は p_0 [Pa] である。(b) の状態では、ピストンにはたらく力のつりあいより

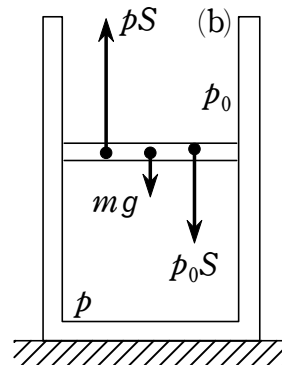
$$pS - mg - p_0S = 0$$

$$\text{よって } p = p_0 + \frac{mg}{S} \text{ [Pa]}$$

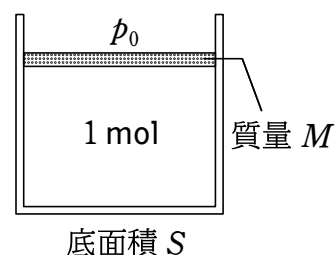
また、ボイル・シャルルの法則より

$$\frac{p_0 V_0}{T_0} = \frac{p \times \frac{3}{4} V_0}{T}$$

$$\text{よって } T = \left(p_0 + \frac{mg}{S} \right) \times \frac{3}{4} V_0 \times \frac{T_0}{p_0 V_0} = \frac{3(p_0 S + mg)}{4 p_0 S} T_0 \text{ [K]}$$



- 8 なめらかに動く質量 M [kg] のピストンをそなえた底面積 S [m²] の円筒形の容器に、1 mol の理想気体が入っている。重力加速度の大きさを g [m/s²]、大気圧を p_0 [Pa]、気体定数を R [J/(mol·K)] とする。



- (1) 気体の温度が T_0 [K] のとき、容器の底からピストンまでの高さ l_0 はいくらか。
 (2) 加熱して気体の温度を T_0 [K] から T [K] にした。気体の体積の増加 ΔV はいくらか。

指針 ピストンが自由に移動できるから、気体の圧力 p は一定である。

解説 (1) 気体の圧力を p [Pa] とすると、力のつりあいより $pS - p_0S - Mg = 0$

$$pS = p_0S + Mg \quad \dots\dots ①$$

「 $pV = nRT$ 」より

$$p(Sl_0) = RT_0$$

① 式を代入して

$$(p_0S + Mg)l_0 = RT_0$$

$$\text{よって } l_0 = \frac{RT_0}{p_0S + Mg} \text{ [m]}$$

(2) 加熱の前後で「 $pV = nRT$ 」を立てて

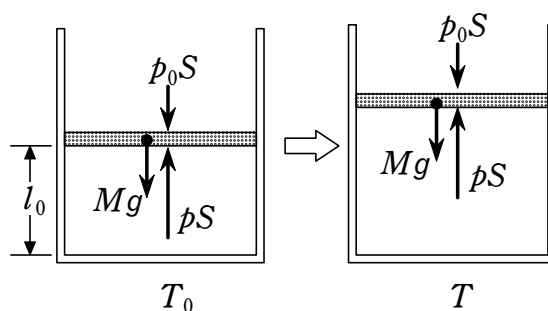
$$\text{前： } p(Sl_0) = RT_0 \quad \dots\dots ②$$

$$\text{後： } p(Sl_0 + \Delta V) = RT \quad \dots\dots ③$$

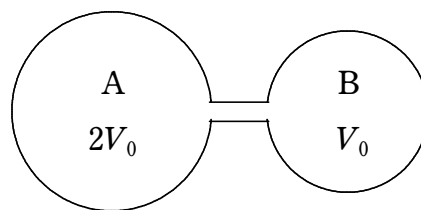
③ 式－② 式より

$$p\Delta V = R(T - T_0)$$

$$\Delta V = \frac{R(T - T_0)}{p} = \frac{RS(T - T_0)}{pS} = \frac{RS(T - T_0)}{p_0S + Mg} \text{ [m}^3\text{]}$$



- 9 容積 $2V_0$ の容器 A と、容積 V_0 の容器 B が細い管で連結され、 4.5 mol の理想気体が温度 300 K で密閉されている。



- (1) 容器 B の中には何 mol の気体があるか。
- (2) 次に、容器 B の気体の温度を 300 K に保ったまま、容器 A の温度を 400 K まで上昇させたところ、2 つの容器の気体の圧力が等しい状態でつりあった。どちらからどちらの容器へ、何 mol の気体が移動したか。

- 指針** (1) 理想気体の状態方程式「 $pV = nRT$ 」より、「 $n = \frac{pV}{RT}$ 」となるので、物質質量 n は体積 V に比例する。
- (2) 気体が容器の内部で移動しても全体の物質質量は変わらない。また、容器 A と容器 B の気体の圧力は等しい。

- 解説** (1) 理想気体の状態方程式「 $pV = nRT$ 」より、物質質量は体積に比例する。

よって、容器 B 内の気体の物質質量 n_B は

$$n_B = 4.5 \times \frac{V_0}{2V_0 + V_0} = 4.5 \times \frac{1}{3} = 1.5 \text{ mol}$$

- (2) 移動後の容器 A, B 内の物質質量を n_A' , n_B' とする。また、2 つの容器の圧力は等しいので、その圧力を p とする。容器 A, B 内の気体それぞれについて理想気体の状態方程式を立てると、気体定数を R として

$$p \cdot 2V_0 = n_A' R \times 400 \quad \text{よって} \quad n_A' = \frac{2pV_0}{400R} = \frac{pV_0}{200R} \quad \dots\dots ①$$

$$pV_0 = n_B' R \times 300 \quad \text{よって} \quad n_B' = \frac{pV_0}{300R} \quad \dots\dots ②$$

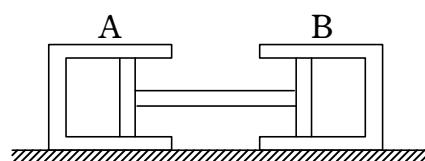
$$①, ② \text{ 式より } n_A' : n_B' = \frac{pV_0}{200R} : \frac{pV_0}{300R} = 3 : 2$$

全体の物質質量は 4.5 mol であるから

$$n_A' = 4.5 \times \frac{3}{5} = 2.7 \text{ mol}, \quad n_B' = 4.5 \times \frac{2}{5} = 1.8 \text{ mol}$$

よって、容器 A から容器 B へ $1.8 - 1.5 = 0.3 \text{ mol}$ 移動した。

- 10 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 [Pa] を求めよ。
- (2) それぞれの気体の体積 V_A, V_B [m^3] を求めよ。
- (3) B 内の気体の温度 T_B [K] を求めよ。

- (1) ピストンは A, B 両方の気体から同じ大きさの力で逆向きに押されている。ピストンの断面積は等しいので, A 内の気体の圧力 p_A [Pa] は B 内の気体の圧力に等しい。よって
- $$p_A = 1.2 \times 10^5 \text{ Pa}$$

- (2) B 内の気体の膨張した体積を ΔV [m^3] とすると, A の体積 V_A は $(V_0 - \Delta V)$ [m^3], B の体積 V_B は $(V_0 + \Delta V)$ [m^3] である (ただし $V_0 = 0.60 \text{ m}^3$)。A 内の気体についてボイルの法則「 $pV = \text{一定}$ 」より

$$(1.0 \times 10^5) \times 0.60 = (1.2 \times 10^5) \times (0.60 - \Delta V)$$

$$\text{これより } \Delta V = 0.10 \text{ m}^3$$

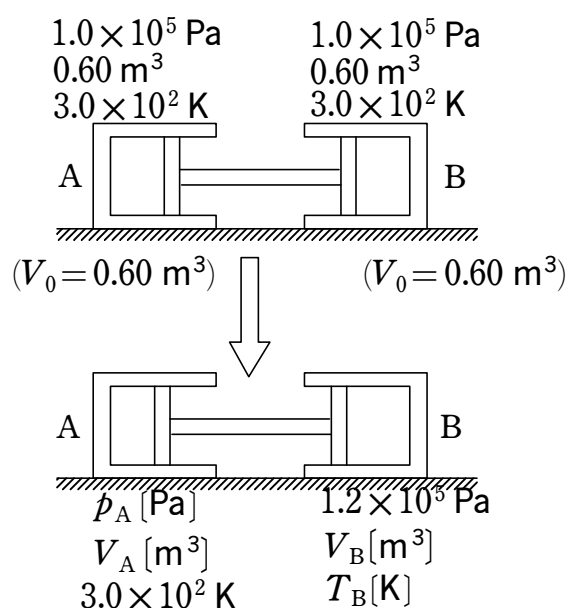
$$\text{よって } V_A = 0.60 - 0.10 = 0.50 \text{ m}^3$$

$$V_B = 0.60 + 0.10 = 0.70 \text{ m}^3$$

- (3) B 内の気体についてボイル・シャルルの法則「 $\frac{pV}{T} = \text{一定}$ 」より

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

$$\text{よって } T_B = 4.2 \times 10^2 \text{ K}$$



2 気体分子の運動

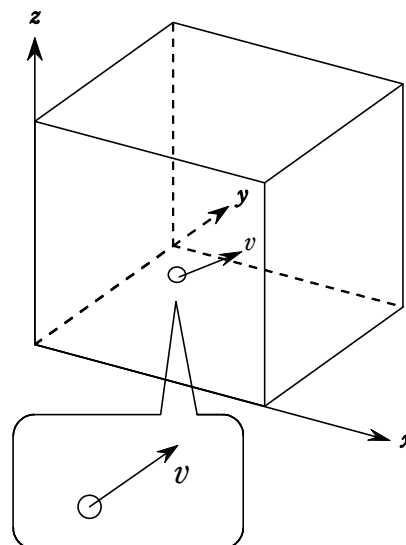
A 分子運動と圧力

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)な視点へと発展させていきます。

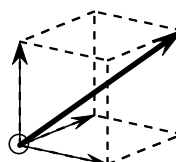
1 辺の長さが L である立方体の容器について考えます。立方体なので、6 面ありますが、とりあえず右図の色を塗った 1 面だけに注目していきます。

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

気体分子は速度 v で運動しているとします。



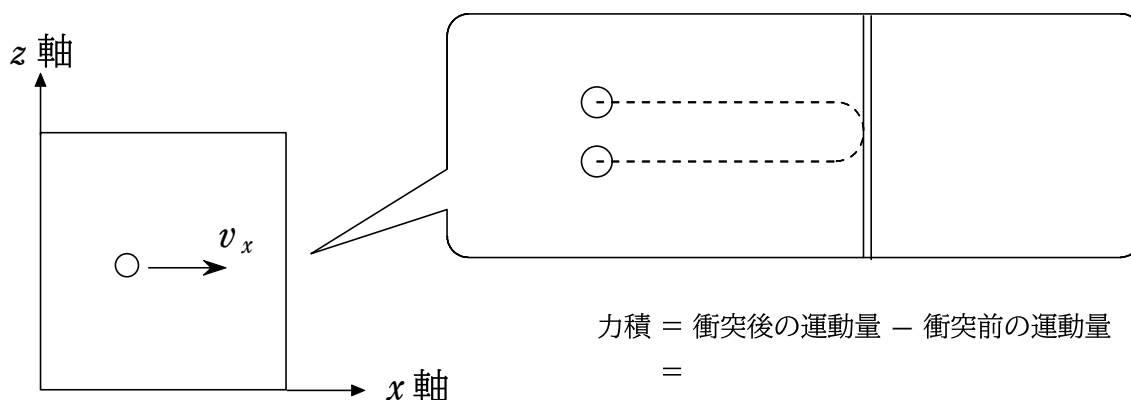
さらに、気体分子はランダムな方向の速度を持っているので x, y, z の軸に沿った方向に速度を分解します。



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 の運動だけを考えます。

気体分子 1 個の質量を m [kg] として、気体分子が壁に弾性衝突するときにかかる力積を求めると、



気体分子が受けた力積 =

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 =

となります。

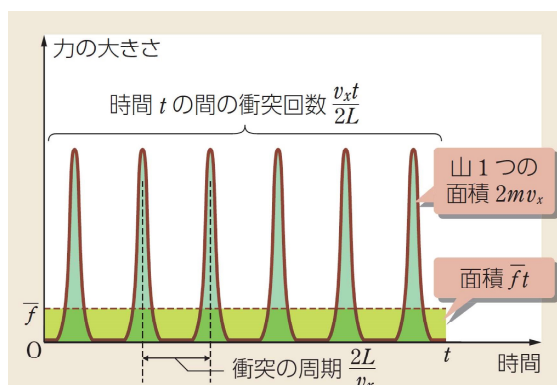
次に $t[s]$ の間に同じ壁に衝突する回数を求めます。気体分子は $t[s]$ の間に「 」進み、一度壁に衝突してから、もう一度同じ壁に衝突するまでに進む距離は「 」であるので、

$t[s]$ 間の衝突回数＝

すると、先ほど求めた通り、気体分子1個が1回の衝突で壁に与える力積は「 」なので、 $t[s]$ 間に壁に与える力積の合計は、

$t[s]$ の間に壁が1つの分子から受ける力積の合計＝

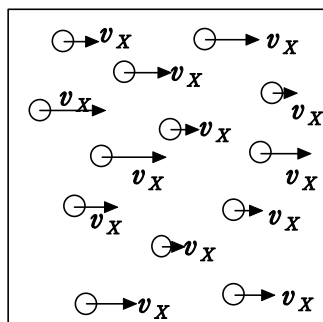
このようすを $f-t$ グラフで表すと、下の図のようになります。分子が壁に当たっているときもあれば当たっていないときもあるのでこのような形になっています。 $f-t$ グラフの面積は力積を表します。つまり、この柔毛のようなグラフの面積の値が先ほど求めた力積になります。そこで、壁が受ける平均の力を $\bar{f}$ として、柔毛部分の面積と一致するような面積 $\bar{f} \times t$ を考えると、



$\bar{f} t =$

$\bar{f} =$

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、気体分子ってものすごくたくさんあります。全部で N [個] あるとします。さらに、その1つ1つは異なる v_x を持っているのです、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、



$F =$

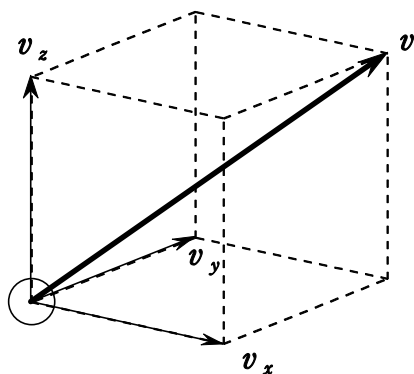
ここで $P = \frac{F}{S}$ という圧力の関係より、壁の面積は $L^2 [\text{m}^2]$ ですから、

$$P = \boxed{}$$

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

$$P = \boxed{}$$

ここまで、 v_x のことだけについて調べてきましたが、ここからはもとの v に戻して考えます。また、特にある方向で分子が速いとか遅いとかないはずなので、 $\overline{v_x}$ と $\overline{v_y}$ と $\overline{v_z}$ は物理的には同等と考えます。



=

=

=

$$\overline{v_x^2} = \boxed{}$$

すると、圧力の式は

$$P = \boxed{}$$

ここで、アボガドロ定数を N_A 個とすると、物質 $n [\text{mol}]$ というのは、気体分子の総数が N 個なのを考えると、

$$n = \boxed{}$$

以上のことを、状態方程式 $pV = nRT$ を代入すると、

=

=

両辺に $\frac{3}{2}$ をかけて、

=

左辺は見慣れた運動エネルギーですね。これを分子の平均運動エネルギーといいます。

【分子の平均運動エネルギー】

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、

また、分子の平均運動エネルギーの式の左辺を $\overline{v^2}$ だけ残すように式変形すると、

この両辺に平方根をかぶせて、

ここで「 mN_A 」は分子1個の質量×アボガドロ定数なので1molあたりの質量です。つまり、分子量(原子量) M [kg/mol] を意味します。これを二乗平均速度といいます。

【二乗平均速度】

C 単原子分子と二原子分子

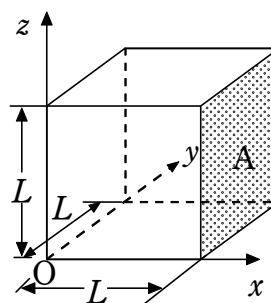
族 周期	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H																	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr

貴ガスは単原子分子

単原子分子：

二原子分子：

- 1 一辺の長さ L の立方体の容器に、質量 m (kg 単位) の気体分子が N 個入っている。図のように座標軸をとるとき、以下の文中の に適当な式を入れよ。



- (1) 1 個の分子が図のなめらかな壁面 A に x 方向の速度成分 v_x で弾性衝突したとき、分子の運動量の変化は

ア イ

なので、壁面 A に与える力積は イ エ である。
この分子は時間 t の間に ウ 回壁面 A と衝突するので、この分子によって壁面 A が受ける平均の力の大きさは $f = \text{ エ}$ である。

- (2) 全分子の速度の 2 乗の平均値 $\overline{v^2}$ を三平方の定理を用いて各成分の 2 乗の平均値で表すと $\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}$ であり、等方性より全分子は平均的に $\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2}$ なので、 エ を用いて N 個の分子が、壁面 A に与える力を $\overline{v^2}$ を用いて表すと $F = \text{ オ}$ となる。したがって、壁面 A にはたらく圧力は $p = \text{ カ}$ である。

- (3) 状態方程式 $pV = nRT$ と カ を比較すると、分子 1 個の平均運動エネルギー $\overline{E}$ はアボガドロ定数 N_A (物質質量 $n = N/N_A$)、気体定数 R 、絶対温度 T を用いて表すと $\overline{E} = \text{ キ}$ となる。ここで N_A 個の分子の質量が分子量 M_0 (g 単位) であることを考慮すれば、 キ より分子の二乗平均速度は、 M_0 、 R 、 T を用いて $\sqrt{\overline{v^2}} = \text{ ク}$ と表される。

【解答】 (1) (ア) $-2mv_x$ (イ) $2mv_x$ (ウ) $\frac{v_x t}{2L}$ (エ) $\frac{mv_x^2}{L}$

(2) (オ) $\frac{Nm\overline{v^2}}{3L}$ (カ) $\frac{Nm\overline{v^2}}{3L^3}$

(3) (キ) $\frac{3R}{2N_A}T$ (ク) $\sqrt{\frac{3R}{M_0 \times 10^{-3}}T}$

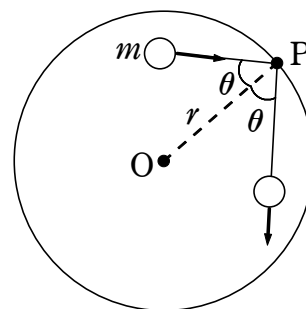
- 2 理想気体とみなすことのできる He ガスがある。温度が 273°C のときの He 1 原子当たりの平均運動エネルギーは、温度が 0°C のときに比べて何倍になるか。

平均運動エネルギーは $\frac{1}{2}m\overline{v^2} = \frac{3R}{2N_A}T$ より、 T に比例するので

$\frac{273 + 273}{273} = 2$ ゆえに 2 倍

- 3 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 の角をなして衝突した。
- (a) 1 回の衝突で分子が壁に与える力積の大きさ I [N・s] を求めよ。
- (b) この分子が時間 t [s] の間に壁に衝突する回数 n [回] を求めよ。
- (c) この分子が時間 t の間に壁に与える力積の大きさの和 nI を、 r 、 m 、 v 、 t で表せ。
- (2) 容器内の分子の速さはすべて v だとする。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) 図 a より、衝突前後で気体分子の法線方向の速度は $2v\cos\theta$ 変化する。その運動量の変化の大きさが、分子が壁に与える力積の大きさ I と等しいので

$$I = 2mv\cos\theta \text{ [N・s]}$$

- (b) 時間 t の間に進む距離は vt となり、気体分子が 1 回の衝突で進む距離は $2r\cos\theta$ である。

したがって、時間 t の間に器壁に衝突する回数 n は

$$n = \frac{vt}{2r\cos\theta} \text{ [回]}$$

- (c) (1) (a) の結果と (b) の結果から

$$nI = \left(\frac{vt}{2r\cos\theta} \right) \times (2mv\cos\theta) = \frac{mv^2}{r} t \text{ [N・s]}$$

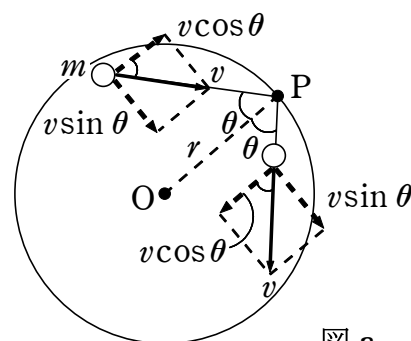


図 a

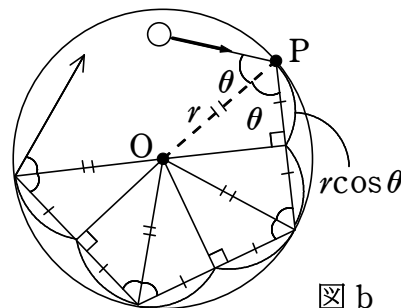


図 b

- (2) 気体分子の速さがすべて v であるため、(c) の結果より、 N 個の気体分子が単位時間当たりに壁に与える力積の大きさ (すなわち力の大きさ) は $\frac{Nmv^2}{r}$ で表される。半径 r の球 (容器) の表面積は $4\pi r^2$ であるから

$$\text{圧力 } p = \frac{\text{力}}{\text{面積}} = \frac{\frac{Nmv^2}{r}}{4\pi r^2} = \frac{Nmv^2}{4\pi r^3}$$

容器の体積は $V = \frac{4}{3}\pi r^3$ なので

$$p = \frac{Nmv^2}{3\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right)} = \frac{Nmv^2}{3V} \text{ [Pa]}$$

3 気体の状態変化

A 内部エネルギー

気体分子が持つエネルギーには、

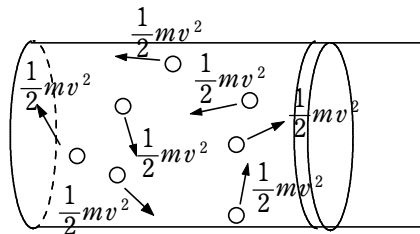
- ・運動エネルギー
- ・位置エネルギー

があります。

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

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(分子間力)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よくなります。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ていいのです。



気体分子1個が持っている分子の平均運動エネルギーは、

でしたね。ということは、ある気体の中に含まれている N 個すべての分子の運動エネルギーの和は、

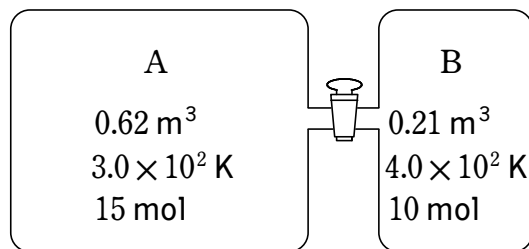
となります。この左辺を、気体を持っている『内部エネルギー： U 』と名づけると、

【単原子分子理想気体の内部エネルギー】

また、内部エネルギー U が変化すると、温度 T も変化するので、

【単原子分子理想気体の内部エネルギーの変化】

- 1 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 には温度が $3.0 \times 10^2 \text{ K}$, 物質量が 15 mol , B には温度が $4.0 \times 10^2 \text{ K}$, 物質量が 10 mol の単原子分子理想気体を入れる。コックを開いて十分な時間がたったときの温度 $T[\text{K}]$ 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。



【指針】 気体の混合で、外部と熱のやりとりがなければ全体の内部エネルギーは保存される。単原子分子理想気体とあることから、「 $U = \frac{3}{2} nRT$ 」式を用いてよい。

【解答】 内部エネルギー「 $U = \frac{3}{2} nRT$ 」の合計が一定であるから

$$\frac{3}{2} \times 15 \times 8.3 \times (3.0 \times 10^2) + \frac{3}{2} \times 10 \times 8.3 \times (4.0 \times 10^2) = \frac{3}{2} \times (15 + 10) \times 8.3 \times T$$

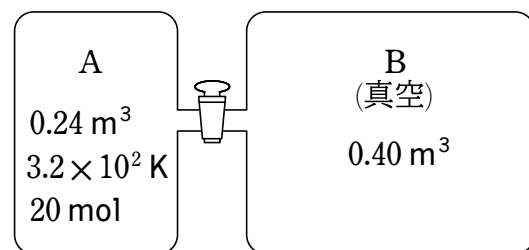
$$\text{よって } T = \frac{15 \times (3.0 \times 10^2) + 10 \times (4.0 \times 10^2)}{15 + 10} = 3.4 \times 10^2 \text{ K}$$

混合後の気体の状態方程式「 $pV = nRT$ 」は

$$p \times (0.62 + 0.21) = (15 + 10) \times 8.3 \times (3.4 \times 10^2)$$

$$\text{よって } p = \frac{(15 + 10) \times 8.3 \times (3.4 \times 10^2)}{0.62 + 0.21} = 8.5 \times 10^4 \text{ Pa}$$

- 2 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 には温度が $3.2 \times 10^2 \text{ K}$, 物質量が 20 mol の単原子分子理想気体を入れ、B は真空にする。コックを開いて十分な時間がたったときの温度 $T[\text{K}]$ 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。

気体の内部エネルギーの合計が一定であるから

$$\frac{3}{2} \times 20 \times 8.3 \times (3.2 \times 10^2) = \frac{3}{2} \times 20 \times 8.3 \times T$$

$$\text{よって } T = 3.2 \times 10^2 \text{ K}$$

また、気体の状態方程式より

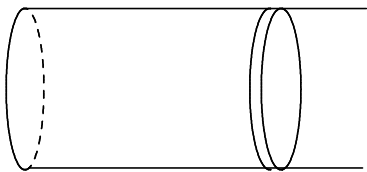
$$p \times (0.24 + 0.40) = 20 \times 8.3 \times (3.2 \times 10^2)$$

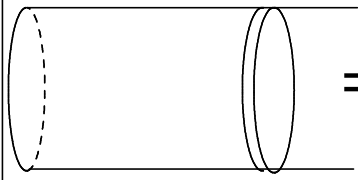
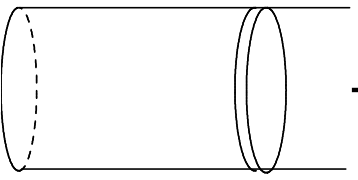
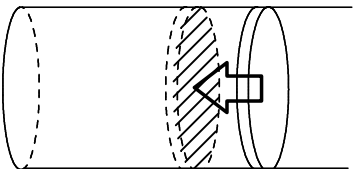
$$p = \frac{20 \times 8.3 \times (3.2 \times 10^2)}{0.64} = 8.3 \times 10^4 \text{ Pa}$$

B 熱力学第一法則

気体に与えた熱量 Q [J]と、気体がされた仕事 W [J] の和は、気体の内部エネルギーの変化 ΔU に等しい、という法則を「」といいます。

【熱力学第一法則】



内部エネルギーの変化 ΔU	=	吸収した熱 Q	+	された仕事 W
	=		+	 

ΔU は貯金の増減、 Q はおこづかい、 W はアルバイトまたは遊び と考えてみると $\Delta U = Q + W$ の意味が分かってくると思います。例えば、おこづかいが5,000円で、アルバイトで3,000円稼いだとしたら、貯金は8000円のプラスになりますね。また、おこづかいが0円なのに、遊びで4,000円使ってしまったら、貯金から4,000円を切り崩す必要がありますよね。

熱力学第一法則において、熱を与えると温度が上がるのは理解できますが、仕事をするとう温度が上がるとは一体どういうことでしょうか。

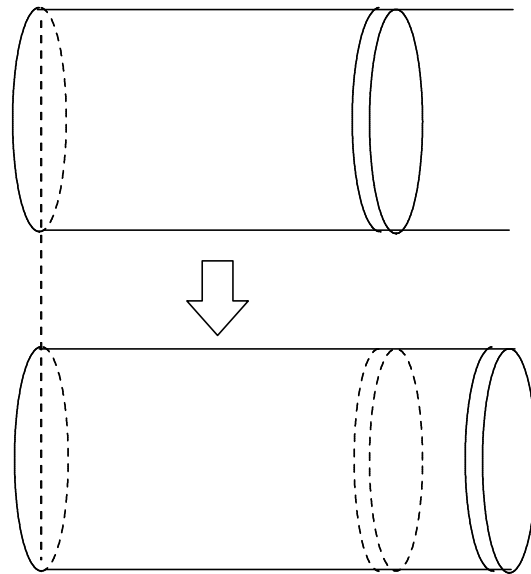
気体は、圧縮されると熱くなります。気体が圧縮や膨張するためには、ピストンに力を加えて移動させなければなりません。力×距離、いわゆる仕事です。

つまり仕事とは、『ピストンを動かすこと』をいいます。

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 $S[\text{m}^2]$ のピストンを中の気体が圧力一定で $\Delta l[\text{m}]$ だけ右向きに押すとします。

仕事は『力×距離』なので
気体とする仕事 W' とすると、



‘(ダッシュ)がつくと「した仕事」という意味になる

【気体^{・・・}がした仕事】

【気体^{・・・}がされた仕事】

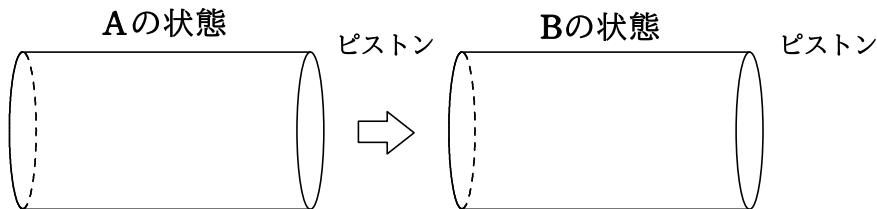
【した仕事とされた仕事^{・・・}の関係式】

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	

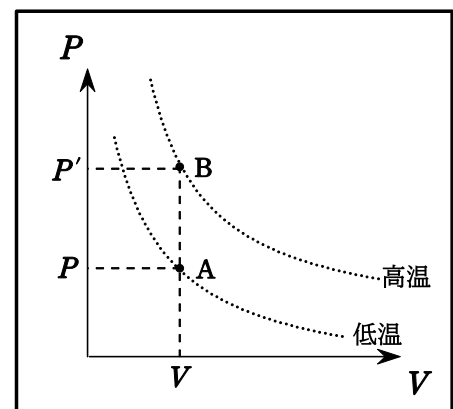
① 定積変化 ()

Aの状態から『体積』を変えずに Bの状態にすると



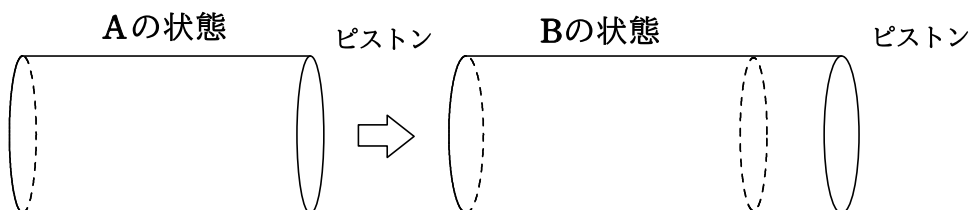
熱力学第一法則『 $\Delta U = Q + W$ 』は、

定積変化のポイント



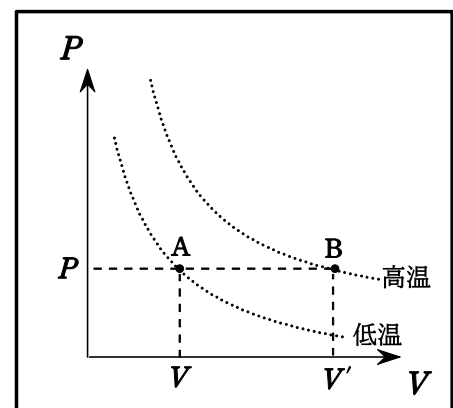
② 定圧変化 ()

Aの状態から『圧力』を変えずに Bの状態にすると



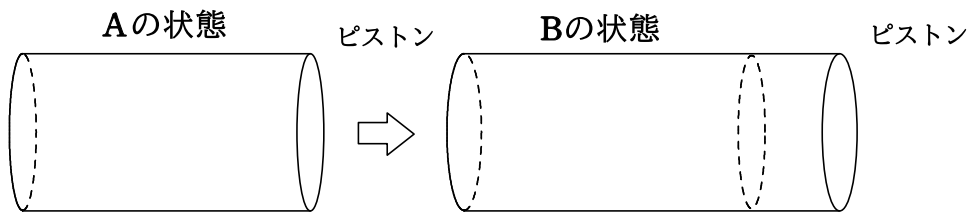
熱力学第一法則『 $\Delta U = Q + W$ 』は、

定圧変化のポイント



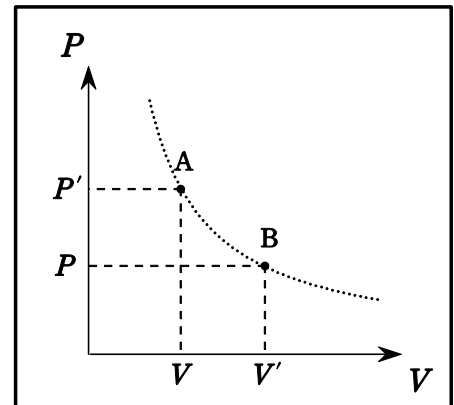
③ 等温変化 ()

Aの状態から『温度』を変えずに Bの状態にするとき



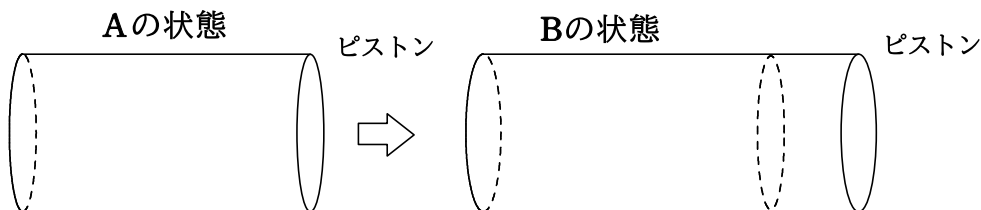
熱力学第一法則『 $\Delta U = Q + W$ 』は、

等温変化のポイント



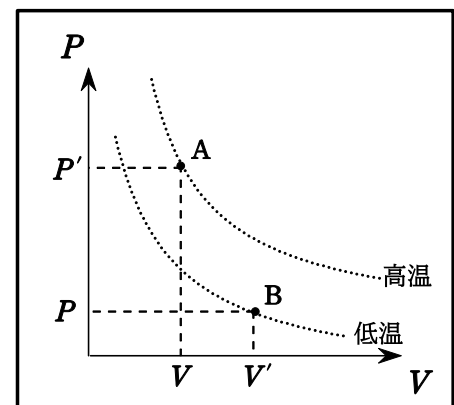
④ 断熱変化 ()

Aの状態から『熱』を与えずに Bの状態にするとき



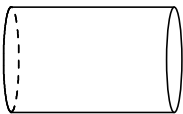
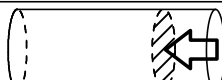
熱力学第一法則『 $\Delta U = Q + W$ 』は、

断熱変化のポイント



- ・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。)

4つの変化のまとめ

内部エネルギー ΔU	=	熱 Q	+	された仕事 W
				 されたら正  したら負

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

$\Delta U = 0$

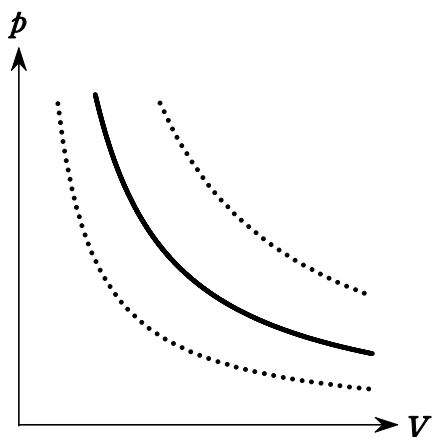
温度が変わらないの
で内部エネルギーの
変化も 0

断熱変化

$Q = 0$

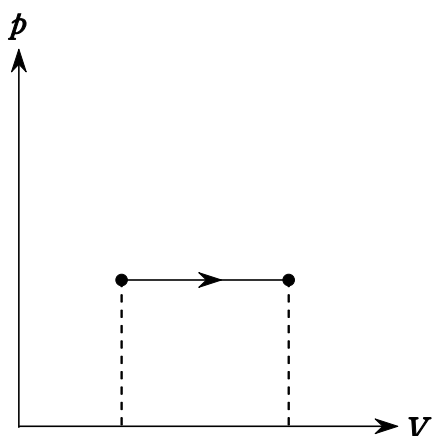
熱のやりとりが 0

$p-V$ 図の見方



$pV = nRT$

$p-V$ 図の右上ほど温度が高く、
左下ほど温度は低くなります。



$p-V$ 図のグラフと V 軸に囲まれる面積は
仕事を表します。

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」

- 1 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、気体がされた仕事 W [J] と、内部エネルギーの変化 ΔU [J] を求めよ。

定積変化なので $W=0$ J

$$\Delta U = Q = 75 \text{ J}$$

- 2 気体に対し、一定の圧力 1.0×10^5 Pa のまま、75 J の熱量を与えたところ、気体は 3.0×10^{-4} m³ だけ膨張した。このとき、気体がされた仕事 W [J] と、内部エネルギーの変化 ΔU [J] を求めよ。

定圧変化では、気体が行う仕事は「 $W' = p\Delta V$ 」で与えられるので

$$W' = (1.0 \times 10^5) \times (3.0 \times 10^{-4}) = 30 \text{ J}$$

よって $W = -W' = -30$ J

$$「\Delta U = Q + W」より \quad \Delta U = 75 + (-30) = 45 \text{ J}$$

- 3 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、気体がされた仕事 W [J] と、内部エネルギーの変化 ΔU [J] を求めよ。

等温変化なので $\Delta U = 0$ J

$$W = -Q = -75 \text{ J}$$

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

断熱変化なので $Q = 0$ J である。これと、気体がされた仕事 $W = -65$ J を

$$「\Delta U = Q + W」に代入して \quad \Delta U = 0 + (-65) = -65 \text{ J}$$

- 5 気体の状態変化に関する次の会話を読み、空欄に当てはまる適切な文章または語句を下の選択肢から選べ。ただし、同じものをくり返し選んでもよい。

A さん 自転車の空気入れで、レバーを一気に押しこむと、空気入れの根元が少し温くなりました。

B さん 一気に押しこむので、押しこんでいる間には熱の出入りがなく、 変化とみなせますね。

このとき、気体(空気)の内部エネルギーはと考えられるので、気体の温度が上がったのではないのでしょうか。ところで、レバーを十分にゆっくりと押しこむ場合はどうなるのでしょうか？

A さん 内部の気体は十分にゆっくり変化しているので、温度は一定に保たれ、 変化とみなせます。このとき、気体の内部エネルギーはので、気体がされた仕事はすべて熱として外部に放出されます。

[選択肢]

① 定積 ② 定圧 ③ 等温 ④ 断熱 ⑤ 増加する ⑥ 減少する ⑦ 変わらない

(ア) レバーを一気に押しこんだとき、熱の出入りがないので、気体は断熱変化していると考えられる。…… ④

(イ) 断熱圧縮のとき、熱力学第一法則「 $\Delta U = Q + W$ 」において、 $Q = 0$ 、 $W > 0$ であるから、 $\Delta U > 0$ 、つまり、内部エネルギーは増加する。…… ⑤

(ウ) レバーを十分にゆっくりと押しこむ場合は、温度が一定に保たれるので、気体は等温変化していると考えられる。…… ③

(エ) 等温変化では、気体の内部エネルギーならびに温度は変化しない。…… ⑦

- 6 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]、気体が受け取った熱量 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] に変化させた。

(2) 圧力を一定に保ったまま、温度を T_1 [K] に変化させた。

(1) 定積変化であるので、気体と外部の間に仕事のやりとりはない。 $W=0$ J

単原子分子理想気体であるから、「 $\Delta U = \frac{3}{2} n R \Delta T$ 」より $\Delta U = \frac{3}{2} n R (T_1 - T_0)$ [J]

熱力学第一法則「 $\Delta U = Q + W$ 」より $Q = \Delta U - W = \frac{3}{2} n R (T_1 - T_0)$ [J]

(2) 気体の圧力を p_0 [Pa]、変化前後での気体の体積を V_0, V_1 [m³] とすると、状態方程式より、

$$\text{変化前: } p_0 V_0 = n R T_0 \quad \dots\dots \text{①}$$

$$\text{変化後: } p_0 V_1 = n R T_1 \quad \dots\dots \text{②}$$

$$「W = -p\Delta V」より W = -p_0(V_1 - V_0) \quad \text{これに①, ②式を代入して } W = -nR(T_1 - T_0) \text{ [J]}$$

温度変化は(1)と同じなので、 ΔU も等しい。 $\Delta U = \frac{3}{2} n R (T_1 - T_0)$ [J]

熱力学第一法則「 $\Delta U = Q + W$ 」より $Q = \Delta U - W = \frac{5}{2} n R (T_1 - T_0)$ [J]

- 7 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]、気体が受け取った熱量 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) 変化前、変化後のそれぞれについて状態方程式を立てると

$$p_0 V_0 = n R T_0 \quad \dots\dots \text{①}$$

$$(p_0 + \Delta p) V_0 = n R (T_0 + \Delta T) \quad \dots\dots \text{②} \quad \text{②式}-\text{①式より} \quad \Delta p V_0 = n R \Delta T$$

気体の内部エネルギーの変化は $\Delta U = \frac{3}{2} n R \Delta T = \frac{3}{2} \Delta p V_0$ [J]

気体がされた仕事 $W = 0$ J

気体が受け取った熱量は $Q = \Delta U = \frac{3}{2} \Delta p V_0$ [J]

(2) 変化前、変化後のそれぞれについて状態方程式を立てると

$$p_0 V_0 = n R T_0 \quad (\text{①式})$$

$$p_0 (V_0 + \Delta V) = n R (T_0 + \Delta T) \quad \dots\dots \text{③} \quad \text{③式}-\text{①式より} \quad p_0 \Delta V = n R \Delta T$$

気体の内部エネルギーの変化は $\Delta U = \frac{3}{2} n R \Delta T = \frac{3}{2} p_0 \Delta V$ [J]

気体がされた仕事 $W = -p_0 \Delta V$ [J]

気体が受け取った熱量は $Q = \Delta U - W = \frac{3}{2} p_0 \Delta V - (-p_0 \Delta V) = \frac{5}{2} p_0 \Delta V$ [J]

D 気体のモル比熱

物質 1molのモルの温度を1K上げるために必要な熱量を「 」といいます。

 []

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、

となります。モル比熱には2種類あります。

【定積モル比熱】

 []

【定積モル比熱】

 []

① 定積モル比熱

【定積変化の場合の熱量】

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

【内部エネルギー】

これは何変化だろうと
成り立ちます。

② 定圧モル比熱

【定圧変化の場合の熱量】

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 $\Delta U = Q + W$ より、

また、状態方程式 $pV = nRT$ より、

この関係式を「マイヤーの関係」といいます。

【マイヤーの関係】

③ 単原子分子理想気体の場合

単原子分子理想気体のときに成り立つ内部エネルギーの変化の式は、

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

【単原子分子理想気体のときの定積モル比熱】

次に、マイヤーの関係 $C_p = C_V + R$ から

【単原子分子理想気体のときの定圧モル比熱】

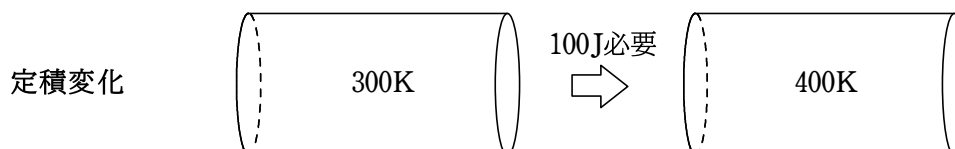
④ 比熱比

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。

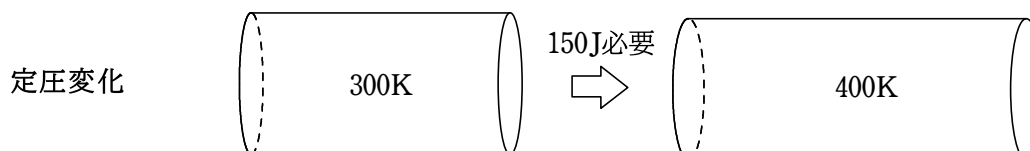
【ポアソンの法則】

【定積変化・定圧変化に関係なく、何変化でも『 $\Delta U = nC_V\Delta T$ 』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。そのとき100Jのエネルギーが必要だとします。定積変化の場合、与えられ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100Jの熱量があればいいことを示しているのです。「定積変化では与えられた熱が温度を上げる(内部エネルギーを上げる)ことのみに使われる」ということがミソなのです。だから、定積モル比熱 C_V は、いつでも使っていいのです



それでは、定圧変化の場合だとどうでしょうか。こちらも同様に、300Kから400Kに気体の温度を上げるとします。定圧変化の場合は、与えられた熱が「内部エネルギーの増加+ピストンを動かす仕事」の両方にエネルギーが使われることになります。しかし、100K上げるためには100Jの熱量が必要ということに変わりはないのです。そこにプラスでピストンを動かす50Jが必要となり、計150Jのエネルギーが必要ということになります。



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！！

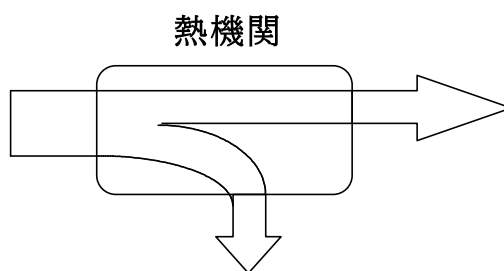
E 不可逆変化

氷が周りの熱を吸収して勝手に水にとけることはあっても、水が周りに熱を放出しながら勝手に氷になることはありえませんよね。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。

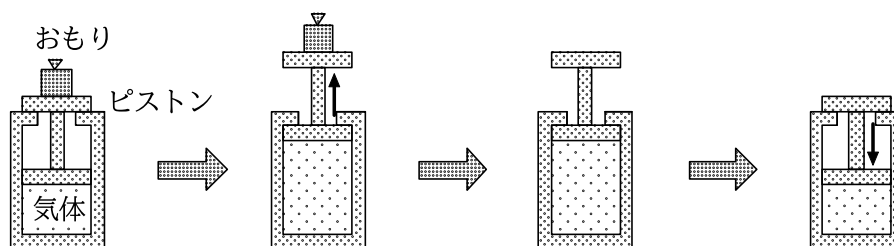
F 熱機関と熱効率

熱機関

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を熱機関といいます。



熱サイクルの模式図



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】

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。

G 熱力学第二法則

熱は、高温の物体から低温の物体へ移動し、自然に低温の物体から高温の物体へ移動することはありません。これを熱力学第二法則といいます。熱力学第二法則の意味するところは「熱をすべて仕事に変える、すなわち、熱効率が1の熱機関(第二種永久機関)は存在しない」ということ表しています。

- 1 ある理想気体 1.5 mol に、体積一定のもとで熱量 75 J を与えたところ、温度が 4.0 K 上昇した。この気体の定積モル比熱は何 J/(mol・K) か。

定積モル比熱を C_V [J/(mol・K)] とすると、「 $Q = nC_V\Delta T$ 」より

$$75 = 1.5 \times C_V \times 4.0 \quad C_V = \frac{75}{1.5 \times 4.0} \doteq 13 \text{ J/(mol・K)}$$

- 2 ある理想気体 1.5 mol に、圧力一定のもとで熱量 63 J を与えたところ、温度が 2.0 K 上昇した。この気体の定圧モル比熱 C_p [J/(mol・K)] と定積モル比熱 C_V [J/(mol・K)] を求めよ。気体定数を 8.3 J/(mol・K) とする。

$$\text{「}Q = nC_p\Delta T\text{」より } 63 = 1.5 \times C_p \times 2.0 \quad C_p = \frac{63}{1.5 \times 2.0} = 21 \text{ J/(mol・K)}$$

マイヤーの関係 「 $C_p = C_V + R$ 」より

$$C_V = C_p - R = 21 - 8.3 \doteq 13 \text{ J/(mol・K)}$$

- 3 理想気体を断熱圧縮し、体積を $\frac{1}{n}$ 倍にしたとき、気体の圧力は何倍になるか。比熱比を γ とする。

ポアソンの法則「 $pV^\gamma = \text{一定}$ 」より、圧力 p は $\frac{1}{V^\gamma}$ (V は体積) に比例する。

$$\text{体積を } \frac{1}{n} \text{ 倍にすると } \frac{\left(\frac{V}{n}\right)^\gamma}{\frac{1}{V^\gamma}} = n^\gamma \quad \text{よって } n^\gamma \text{ 倍}$$

- 4 圧力 p_0 [Pa]、温度 T_0 [K] で n [mol] の理想気体がある。この気体の定積モル比熱を C_V [J/(mol・K)]、気体定数を R [J/(mol・K)] とする。

- (1) この気体の体積を一定に保って、温度を T_0 [K] から T [K] まで上げたとき、内部エネルギーの増加 ΔU は何 J か。また、このときの圧力 p は何 Pa になったか。
- (2) 初めの状態 (p_0 [Pa], T_0 [K]) から、圧力を一定に保って、温度を T_0 [K] から T [K] まで上げた。このとき、気体が外部にした仕事 W' は何 J か。
- (3) (2) の状態変化に要した熱量 Q は何 J か。
- (4) 定圧モル比熱 C_p [J/(mol・K)] を C_V , R を用いて表せ。

解説 (1) 定積変化では、気体がした仕事 $W' = 0$ なので、熱力学第一法則

「 $\Delta U = Q + W = Q - W'$ 」より、 $\Delta U = Q$, $Q = nC_V\Delta T$ なので

$$\Delta U = nC_V\Delta T = nC_V(T - T_0) \text{ [J]}$$

$$\text{ボイル・シャルルの法則より } \frac{p_0 V_0}{T_0} = \frac{p V_0}{T} \quad \text{よって } p = \frac{T}{T_0} p_0 \text{ [Pa]}$$

$$(2) \text{ 気体が外部にした仕事 } W' \text{ は } W' = p_0 \Delta V = nR\Delta T = nR(T - T_0) \text{ [J]}$$

$$(3) \text{ 熱力学第一法則「}\Delta U = Q + W = Q - W'\text{」より、状態変化に要した熱量は}$$

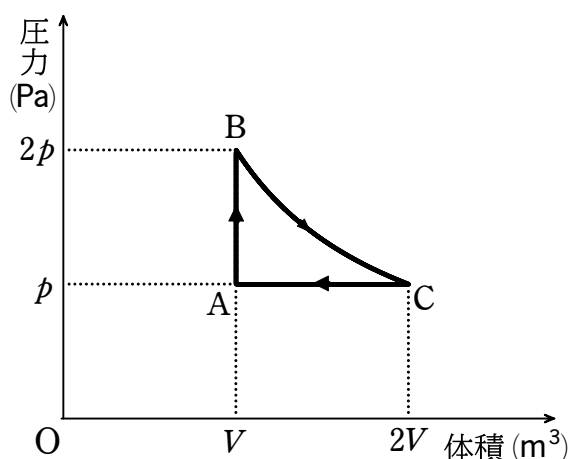
$$Q = \Delta U + W' = nC_V(T - T_0) + nR(T - T_0) = n(C_V + R)(T - T_0) \text{ [J]}$$

$$(4) \text{ 熱量 } Q \text{ を定圧モル比熱 } C_p \text{ を用いて表すと、「}Q = nC_p\Delta T\text{」より}$$

$$Q = nC_p(T - T_0) \text{ [J]}$$

$$(3) \text{ の結果と比較すると } C_p = C_V + R \text{ [J/(mol・K)]}$$

- 1 単原子分子理想気体 n [mol] に対して、
図の 3 つの過程をくり返して状態をゆっくり変化させた。状態 A の気体の温度を T [K]、気体定数を R [J/(mol·K)] とする。
 $B \rightarrow C$ は等温変化であり、その際、気体は外部から $1.4nRT$ [J] の熱量を吸収した。
次の各量を n , R , T を用いて表せ。



- (1) 状態 B の温度 T_B [K]
- (2) $A \rightarrow B$ で、気体がされた仕事 W_{AB} [J]
と気体が吸収した熱量 Q_{AB} [J]
- (3) $C \rightarrow A$ で、気体がされた仕事 W_{CA} [J] と気体が吸収した熱量 Q_{CA} [J]
- (4) このサイクルを熱機関とみなしたときの熱効率 e (有効数字 2 桁)

【指針】 $A \rightarrow B$ は定積変化, $B \rightarrow C$ は等温変化, $C \rightarrow A$ は定圧変化である。

【解答】 (1) ボイル・シャルルの法則より $T_B = 2T$ [K]

(2) $A \rightarrow B$ は定積変化であるから $W_{AB} = 0$ J, $Q_{AB} = \Delta U_{AB} = \frac{3}{2}nRT$ [J]

(3) $C \rightarrow A$ は定圧変化であるから、状態 A での状態方程式 $pV = nRT$ を用いると、気体が外部にした仕事 W_{CA}' [J] は

$$W_{CA}' = p(V - 2V) = -pV = -nRT$$

よって、気体がされた仕事は $W_{CA} = -W_{CA}' = nRT$ [J]

また、気体が吸収した熱量は、熱力学第一法則より

$$Q_{CA} = \Delta U_{CA} - W_{CA} = -\frac{3}{2}nRT - nRT = -\frac{5}{2}nRT$$
 [J]

(4) $B \rightarrow C$ は等温変化であるから、気体が外部にした仕事 W_{BC}' [J] は

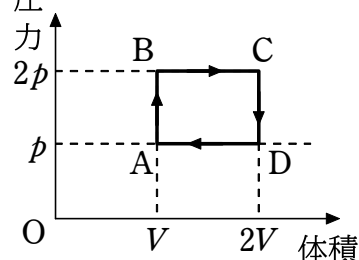
$$W_{BC}' = Q_{BC} = 1.4nRT$$
 [J]

よって、熱効率の式「 $e = \frac{W'}{Q_{in}}$ 」より

$$e = \frac{W_{AB}' + W_{BC}' + W_{CA}'}{Q_{AB} + Q_{BC}} = \frac{0 + 1.4nRT - nRT}{(3/2)nRT + 1.4nRT} = \frac{4}{29} \approx 0.14$$

- 2 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_{in} [J] と、放出する熱量 Q_{out} [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) ボイル・シャルルの法則より、温度は、定積変化では圧力に比例し、定圧変化では体積に比例する。

$$T_B = 2T_A \text{ [K]}$$

$$T_C = 2T_B = 4T_A \text{ [K]}$$

$$T_D = \frac{1}{2}T_C = 2T_A \text{ [K]}$$

- (2) 各過程で気体が得る熱量を $Q_{A \rightarrow B}$ [J] のように表す。

$A \rightarrow B, C \rightarrow D$ は定積変化であるから、定積モル比熱「 $C_V = \frac{3}{2}R$ 」を用いて

$$Q_{A \rightarrow B} = \frac{3}{2}nR(T_B - T_A) = \frac{3}{2}nRT_A$$

$$Q_{C \rightarrow D} = \frac{3}{2}nR(T_D - T_C) = -3nRT_A$$

$B \rightarrow C, D \rightarrow A$ は定圧変化であるから、定圧モル比熱「 $C_p = \frac{5}{2}R$ 」を用いて

$$Q_{B \rightarrow C} = \frac{5}{2}nR(T_C - T_B) = 5nRT_A$$

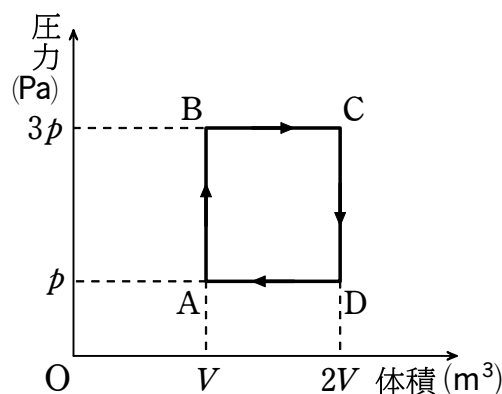
$$Q_{D \rightarrow A} = \frac{5}{2}nR(T_A - T_D) = -\frac{5}{2}nRT_A$$

$$\text{以上より } Q_{in} = Q_{A \rightarrow B} + Q_{B \rightarrow C} = \frac{13}{2}nRT_A \text{ [J]}$$

$$Q_{out} = -(Q_{C \rightarrow D} + Q_{D \rightarrow A}) = \frac{11}{2}nRT_A \text{ [J]}$$

$$(3) \text{ 「} e = \frac{Q_{in} - Q_{out}}{Q_{in}} \text{」 より } e = \frac{\frac{13}{2} - \frac{11}{2}}{\frac{13}{2}} = \frac{2}{13}$$

- 3 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サイクルでの熱効率 e を有効数字2桁で求めよ。



気体定数を R [J/(mol·K)], 気体の物質量を n [mol] とする。状態 A, B, C, D での温度をそれぞれ T_A , T_B , T_C , T_D [K] として状態方程式をそれぞれ立てると

$$A: pV = nRT_A \quad \text{より} \quad T_A = \frac{pV}{nR} \text{ [K]}$$

$$B: 3pV = nRT_B \quad \text{より} \quad T_B = \frac{3pV}{nR} \text{ [K]}$$

$$C: 3p \times 2V = nRT_C \quad \text{より} \quad T_C = \frac{6pV}{nR} \text{ [K]}$$

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

各過程で気体を得る熱量を $Q_{A \rightarrow B}$ [J] のように表す。

A $\rightarrow$ B, C $\rightarrow$ D は定積変化であるから

$$Q_{A \rightarrow B} = \frac{3}{2} nR(T_B - T_A) = \frac{3}{2} nR \left(\frac{3pV}{nR} - \frac{pV}{nR} \right) = 3pV$$

$$Q_{C \rightarrow D} = \frac{3}{2} nR(T_D - T_C) = \frac{3}{2} nR \left(\frac{2pV}{nR} - \frac{6pV}{nR} \right) = -6pV$$

B $\rightarrow$ C, D $\rightarrow$ A は定圧変化であるから

$$Q_{B \rightarrow C} = \frac{5}{2} nR(T_C - T_B) = \frac{5}{2} nR \left(\frac{6pV}{nR} - \frac{3pV}{nR} \right) = \frac{15}{2} pV$$

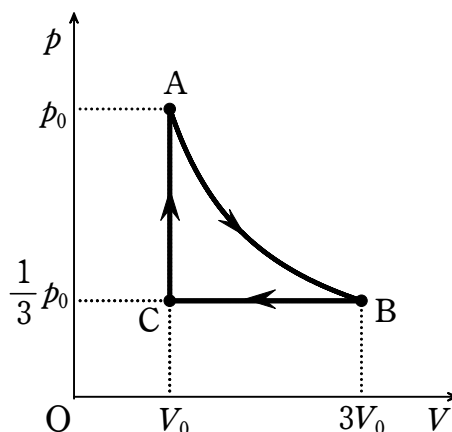
$$Q_{D \rightarrow A} = \frac{5}{2} nR(T_A - T_D) = \frac{5}{2} nR \left(\frac{pV}{nR} - \frac{2pV}{nR} \right) = -\frac{5}{2} pV$$

$$\text{以上より} \quad Q_{\text{in}} = Q_{A \rightarrow B} + Q_{B \rightarrow C} = \frac{21}{2} pV \text{ [J]}$$

$$Q_{\text{out}} = -(Q_{C \rightarrow D} + Q_{D \rightarrow A}) = \frac{17}{2} pV \text{ [J]}$$

$$e = \frac{Q_{\text{in}} - Q_{\text{out}}}{Q_{\text{in}}} = \frac{4}{21} \div 0.19$$

- 4 単原子分子理想気体を容器の中に封入し、圧力 p と体積 V を図の $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow A$ の順序でゆっくり変化させた。 $A \rightarrow B$ は等温変化であり、その際気体は外部から熱量 Q_0 を吸収した。次の量を、 p_0 , V_0 , Q_0 のうち必要なものを用いて表せ。



- (1) $A \rightarrow B$ の過程で気体が外部にした仕事 W_{AB}
- (2) $B \rightarrow C$ の過程で気体が外部にした仕事 W_{BC} と気体が吸収した熱量 Q_{BC}
- (3) $C \rightarrow A$ の過程で気体が外部にした仕事 W_{CA} と内部エネルギーの変化 ΔU_{CA}
- (4) 1 サイクル ($A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow A$) の熱効率 e

解説 (1) $A \rightarrow B$ は等温変化なので、内部エネルギーの変化 $\Delta U_{AB} = 0$ である。

熱力学第一法則「 $\Delta U = Q + W = Q - W'$ 」(W' : 気体がした仕事) より

$$0 = Q_0 - W_{AB} \quad \text{よって} \quad W_{AB} = Q_0$$

- (2) $B \rightarrow C$ は定圧変化である。気体がした仕事は「 $W' = p\Delta V$ 」より

$$W_{BC} = \frac{1}{3} p_0 \times (V_0 - 3V_0) = -\frac{2}{3} p_0 V_0$$

次に、単原子分子理想気体の内部エネルギーの式「 $U = \frac{3}{2} nRT$ 」を、「 $pV = nRT$ 」

を用いて書きかえると「 $U = \frac{3}{2} pV$ 」と表すことができる。

$$\text{この式より} \quad \Delta U_{BC} = \frac{3}{2} \times \frac{1}{3} p_0 \times V_0 - \frac{3}{2} \times \frac{1}{3} p_0 \times 3V_0 = -p_0 V_0$$

熱力学第一法則「 $\Delta U = Q + W = Q - W'$ 」より

$$-p_0 V_0 = Q_{BC} - \left(-\frac{2}{3} p_0 V_0\right) \quad \text{よって} \quad Q_{BC} = -\frac{5}{3} p_0 V_0$$

- (3) $C \rightarrow A$ は定積変化なので、気体がした仕事 $W_{CA} = 0$ である。

$$\text{内部エネルギーの変化は、} \quad U = \frac{3}{2} pV \quad \text{より} \quad \Delta U_{CA} = \frac{3}{2} \times p_0 \times V_0 - \frac{3}{2} \times \frac{1}{3} p_0 \times 3V_0 = p_0 V_0$$

- (4) $C \rightarrow A$ において、熱力学第一法則「 $\Delta U = Q + W = Q - W'$ 」より

$$p_0 V_0 = Q_{CA} - 0 \quad \text{よって} \quad Q_{CA} = p_0 V_0 \quad \text{以上の結果をまとめると次のようになる。}$$

1 サイクルで、気体がした正味の仕事 W' は

$$W' = W_{AB} + W_{BC} + W_{CA} = Q_0 - \frac{2}{3} p_0 V_0 \quad \text{①}$$

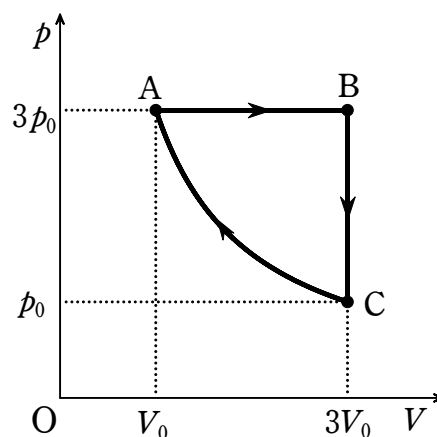
気体が吸収した熱量 Q_{in} は

$$Q_{in} = Q_{AB} + Q_{CA} = Q_0 + p_0 V_0 \quad \text{②}$$

$$\text{よって} \quad e = \frac{W'}{Q_{in}} = \frac{Q_0 - \frac{2}{3} p_0 V_0}{Q_0 + p_0 V_0} = \frac{3Q_0 - 2p_0 V_0}{3(Q_0 + p_0 V_0)}$$

	Q	$= \Delta U$	$+ W'$
A→B (等温)	Q_0	0	Q_0
B→C (定圧)	$-\frac{5}{3} p_0 V_0$	$-p_0 V_0$	$-\frac{2}{3} p_0 V_0$
C→A (定積)	$p_0 V_0$	$p_0 V_0$	0
一周	$Q_0 - \frac{2}{3} p_0 V_0$	0	$Q_0 - \frac{2}{3} p_0 V_0$

- 5 1 mol の単原子分子理想気体を容器の中に封入し、圧力 p と体積 V を図の $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow A$ の順序でゆっくり変化させた。 $C \rightarrow A$ は温度 T_0 の等温変化であり、その際気体は外部へ熱量 Q_0 を放出した。次の量を、 T_0 、 Q_0 、および、気体定数 R のうち必要なものを用いて表せ。また、問いに答えよ。



- (1) 状態 B の温度 T_B
- (2) $A \rightarrow B$ の過程で気体が外部にした仕事 W_{AB} と気体が吸収した熱量 Q_{AB}
- (3) $B \rightarrow C$ の過程で気体が外部にした仕事 W_{BC} と気体が吸収した熱量 Q_{BC}
- (4) $C \rightarrow A$ の過程で気体が外部にした仕事 W_{CA}

問 $Q_0 = 1.1RT_0$ のとき、1 サイクルの熱効率 e を有効数字 2 桁で求めよ。

(1) 状態 A と B とでシャルルの法則を用いると $\frac{V_0}{T_0} = \frac{3V_0}{T_B}$ よって $T_B = 3T_0$

(2) A での状態方程式より $3p_0V_0 = RT_0$ …… ①

$A \rightarrow B$ は定圧変化である。気体がした仕事は「 $W' = p\Delta V$ 」より $W_{AB} = 3p_0 \times (3V_0 - V_0) = 6p_0V_0$

① 式を用いて $W_{AB} = 2RT_0$

このときの内部エネルギーの変化

ΔU_{AB} は「 $\Delta U = \frac{3}{2}nR\Delta T$ 」より $\Delta U_{AB} = \frac{3}{2} \times 1 \times R(3T_0 - T_0) = 3RT_0$

熱力学第一法則「 $\Delta U = Q + W$ 」と「 $W = -W'$ 」より「 $Q = \Delta U + W'$ 」(W' : 気体がした仕事) なので $Q_{AB} = 3RT_0 + 2RT_0 = 5RT_0$

- (3) $B \rightarrow C$ は定積変化なので、気体が外部にした仕事 $W_{BC} = 0$ である。このときの内部

エネルギーの変化 ΔU_{BC} は $\Delta U_{BC} = \frac{3}{2} \times 1 \times R(T_0 - 3T_0) = -3RT_0$

「 $Q = \Delta U + W'$ 」より $Q_{BC} = -3RT_0 + 0 = -3RT_0$

【注】 $Q_{BC} < 0$ であるから、実際には気体は熱を放出したことがわかる。

- (4) $C \rightarrow A$ は等温変化なので、内部エネルギーの変化 $\Delta U_{CA} = 0$ である。また、問題文より、気体が放出した熱量は Q_0 である (吸収した熱量は $-Q_0$)。「 $Q = \Delta U + W'$ 」より $-Q_0 = 0 + W_{CA}$ よって $W_{CA} = -Q_0$ 以上の結果を下の表にまとめる。

(問) 気体がした正味の仕事 W' は

$W' = W_{AB} + W_{BC} + W_{CA} = 2RT_0 - Q_0$

気体が吸収した熱量 Q_{in} は $Q_{in} = 5RT_0$

【注】 放出した熱量を含めてはいけない。

よって $e = \frac{W'}{Q_{in}} = \frac{2RT_0 - Q_0}{5RT_0}$

ここで、 $Q_0 = 1.1RT_0$ を代入すると $e = \frac{2RT_0 - 1.1RT_0}{5RT_0} = \frac{0.9}{5} = 0.18$

	$Q = \Delta U + W'$		
A $\rightarrow$ B (定圧)	$5RT_0$	$3RT_0$	$2RT_0$
B $\rightarrow$ C (定積)	$-3RT_0$	$-3RT_0$	0
C $\rightarrow$ A (等温)	$-Q_0$	0	$-Q_0$
一周	$2RT_0 - Q_0$	0	$2RT_0 - Q_0$

- 6 円筒容器にピストンで単原子分子理想気体を封じ、容器内外の圧力を $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、気体の温度を $3.0 \times 10^2 \text{ K}$ 、体積を $2.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ とした。このときの気体の状態を A として、次の手順で気体の状態を変化させた。

過程Ⅰ ピストンを固定したまま気体に熱量を与えたところ、気体の圧力は $2.2 \times 10^5 \text{ Pa}$ になった(状態 B)。

過程Ⅱ 次に、容器を断熱材で囲み、熱の出入りがないようにしてピストンをゆっくりと操作したところ、気体の圧力は $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ にもどり、体積は $3.2 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ になった(状態 C)。

過程Ⅲ 断熱材を外し、状態 C で気体を放置したところ、気体はゆっくりと収縮し、状態 A にもどった。

- (1) 過程Ⅰ → Ⅱ → Ⅲの変化を、横軸に体積 V 、縦軸に圧力 p をとったグラフに示せ。なお、グラフには変化の向きを示す矢印を入れ、状態 A～C での横軸と縦軸の値を明記せよ。
- (2) 各過程での気体の内部エネルギーの変化 $\Delta U_{\text{Ⅰ}} [\text{J}]$ 、 $\Delta U_{\text{Ⅱ}} [\text{J}]$ 、 $\Delta U_{\text{Ⅲ}} [\text{J}]$ を求めよ。
- (3) 各過程で気体がされた仕事 $W_{\text{Ⅰ}} [\text{J}]$ 、 $W_{\text{Ⅱ}} [\text{J}]$ 、 $W_{\text{Ⅲ}} [\text{J}]$ を求めよ。
- (4) 各過程で気体が外部から吸収した熱量 $Q_{\text{Ⅰ}} [\text{J}]$ 、 $Q_{\text{Ⅱ}} [\text{J}]$ 、 $Q_{\text{Ⅲ}} [\text{J}]$ を求めよ。
- (5) この 1 サイクルにおける熱効率を有効数字 2 桁で求めよ。

- (1) A → B は定積変化、B → C は断熱変化、C → A は定圧変化であることから p - V 図をかくと、図 a のようになる。

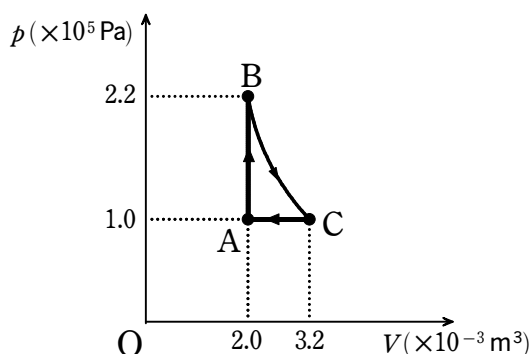


図 a

- (2) 内部エネルギーの変化 ΔU は

$$\Delta U = \frac{3}{2} n R \Delta T \quad \dots\dots ①$$

また、状態方程式 $pV = nRT$ において、定積変化(過程Ⅰ)では、温度が $\Delta T [\text{K}]$ 変化したときに圧力が $\Delta p [\text{Pa}]$ 変化したとすると

$$\Delta p V = n R \Delta T \quad \dots\dots ②$$

①, ② 式より $\Delta U = \frac{3}{2} \Delta p V$

$$\Delta U_{\text{Ⅰ}} = \frac{3}{2} (2.2 - 1.0) \times 10^5 \times (2.0 \times 10^{-3}) = 3.6 \times 10^2 \text{ J}$$

状態 A について、状態方程式 $pV = nRT$ より

$$nR = \frac{pV}{T} = \frac{(1.0 \times 10^5) \times (2.0 \times 10^{-3})}{3.0 \times 10^2}$$

また、状態 B のときの気体の温度 T_B は、ボイル・シャルルの法則より

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

よって $T_B = 6.6 \times 10^2 \text{ K}$

状態 C のときの気体の温度 T_C は、ボイル・シャルルの法則より

$$\frac{(1.0 \times 10^5) \times (2.0 \times 10^{-3})}{3.0 \times 10^2} = \frac{(1.0 \times 10^5) \times (3.2 \times 10^{-3})}{T_C}$$

よって $T_C = 4.8 \times 10^2 \text{ K}$

これらを ① 式に代入して

$$\begin{aligned} \Delta U_{\text{II}} &= \frac{3}{2} nR(T_C - T_B) \\ &= \frac{3}{2} \times \frac{(1.0 \times 10^5) \times (2.0 \times 10^{-3})}{3.0 \times 10^2} \times (4.8 - 6.6) \times 10^2 = -1.8 \times 10^2 \text{ [J]} \end{aligned}$$

定圧変化(過程 III) では、温度が $\Delta T[\text{K}]$ 変化したときに体積が $\Delta V[\text{m}^3]$ 変化したとする

と $p\Delta V = nR\Delta T$ が成り立つから $\Delta U = \frac{3}{2} p\Delta V$ となる。よって

$$\Delta U_{\text{III}} = \frac{3}{2} \times (1.0 \times 10^5) \times (2.0 - 3.2) \times 10^{-3} = -1.8 \times 10^2 \text{ J}$$

(3) $W_{\text{I}} = 0 \text{ J}$

熱力学第一法則より $\Delta U_{\text{II}} = Q_{\text{II}} + W_{\text{II}}$

過程 II は断熱変化であり、 $Q_{\text{II}} = 0 \text{ J}$ なので

$$W_{\text{II}} = \Delta U_{\text{II}} = -1.8 \times 10^2 \text{ J}$$

$$W_{\text{III}} = -p\Delta V = -1.0 \times 10^5 \times (2.0 - 3.2) \times 10^{-3} = 1.2 \times 10^2 \text{ J}$$

(4) 過程 I : $\Delta U_{\text{I}} = Q_{\text{I}} + W_{\text{I}}$ より

$$Q_{\text{I}} = \Delta U_{\text{I}} - W_{\text{I}} = 3.6 \times 10^2 - 0 = 3.6 \times 10^2 \text{ J}$$

過程 II : $Q_{\text{II}} = 0 \text{ J}$

過程 III : $\Delta U_{\text{III}} = Q_{\text{III}} + W_{\text{III}}$ より

$$Q_{\text{III}} = \Delta U_{\text{III}} - W_{\text{III}} = -1.8 \times 10^2 - 1.2 \times 10^2 = -3.0 \times 10^2 \text{ J}$$

(5) 1 サイクルの間に気体が外から得た熱量 $Q[\text{J}]$ は

$$Q = Q_{\text{I}} = 3.6 \times 10^2 \text{ J}$$

1 サイクルの間に気体が外に対してした仕事 $W[\text{J}]$ は

$$W = -(W_{\text{I}} + W_{\text{II}} + W_{\text{III}}) = -\{0 + (-1.8 \times 10^2) + 1.2 \times 10^2\} = 60 \text{ J}$$

熱効率 e は

$$e = \frac{W}{Q} = \frac{60}{3.6 \times 10^2} = \frac{1}{6} \approx 0.17$$



「不屈不撓の物理」