

P.104 [例題1]

ボイル・シャルルの法則

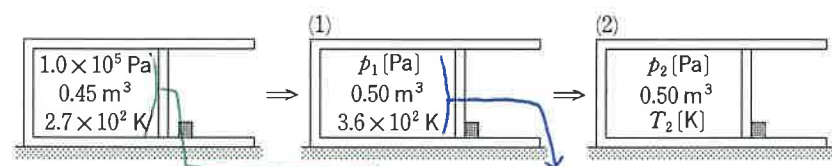
なめらかに動くピストン付きの容器に気体を閉じこめ、図のように水平な床の上に置く。このときの気体の圧力は $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、体積は 0.45 m^3 、温度は $2.7 \times 10^2 \text{ K}$ であった。

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状態になった。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 $p_1 [\text{Pa}]$ 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 $p_2 [\text{Pa}]$ と温度 $T_2 [\text{K}]$ を求めよ。

解説



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

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

(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。

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

ボイル・シャルルの法則より

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

$$\text{よって } T_2 = (1.0 \times 10^5) \times \frac{3.6 \times 10^2}{1.2 \times 10^5} = 3.0 \times 10^2 \text{ K}$$

※ 初め容器内にあった気体の圧力が $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ でピストンは止まっていた。このとき、容器内の気圧と大気圧は等しいことになるので、大気圧の大きさは $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ である。
(1) のとき、容器内の気圧は $1.2 \times 10^5 \text{ Pa}$ と大気圧より大きい。このときは、ストッパーがピストンを押さえている。気体を放置し、熱が放出され容器内の圧力が小さくなっていき、大気圧の大きさと等しくなったとき、ピストンはストッパーから離れ、動き始める。

P.112 [例題2]

理想気体の内部エネルギー

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

解説

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

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

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

※ 例題2において、Bは真空(気体が存在しない)なので、内部エネルギーは0

P.117 [例題3]

定積変化・定圧変化

なめらかに動くピストンがついた容器に $n [\text{mol}]$ の単原子分子理想気体を閉じこめたところ、温度が $T_0 [\text{K}]$ 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 $\Delta U [\text{J}]$ 、気体がされた仕事 $W [\text{J}]$ 、気体が受け取った熱量 $Q [\text{J}]$ をそれぞれ求めよ。気体定数を $R [\text{J/(mol} \cdot \text{K)}]$ とする。

(1) 体積を一定に保ったまま、温度を $T_1 [\text{K}]$ にした。

(2) 圧力を一定に保ったまま、温度を $T_1 [\text{K}]$ にした。

解説

(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。

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

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

熱力学第一法則「 $\Delta U = Q + W$ 」より

$$Q = \Delta U - W = \frac{3}{2} nR(T_1 - T_0) [\text{J}]$$

(2) 気体の圧力を $p_0 [\text{Pa}]$ 、変化前後での気体の体積をそれぞれ V_0 、 $V_1 [\text{m}^3]$ とすると、

理想気体の状態方程式「 $pV = nRT$ 」より

$$\begin{aligned} \text{変化前: } p_0 V_0 &= nRT_0 \quad \cdots \cdots \textcircled{1} \\ \text{変化後: } p_0 V_1 &= nRT_1 \quad \cdots \cdots \textcircled{2} \end{aligned}$$

「 $W = -p\Delta V$ 」より

$$W = -p_0(V_1 - V_0)$$

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。

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

熱力学第一法則「 $\Delta U = Q + W$ 」より

$$Q = \Delta U - W = \frac{3}{2} nR(T_1 - T_0) - \{-nR(T_1 - T_0)\} = \frac{5}{2} nR(T_1 - T_0) [\text{J}]$$

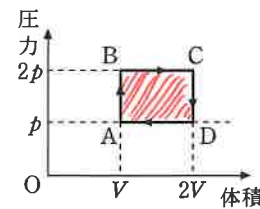
※1 この問題の場合、圧力や体積 V について問題文で与えられていないため、解答に用いることはできない。
このようなときは状態方程式「 $pV = nRT$ 」を用いて、※2のような文字を交換する必要がある。

P.123 [例題4]

気体の状態変化・熱効率

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、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)



解説

- (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、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

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

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

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

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

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

$Q > 0$ は熱を吸収した
 $Q < 0$ は熱を放出した
と考えている。

<別解>

図の $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow A$ の1サイクルに囲まれた面積は、
熱機関が1サイクルでした仕事に等しい。(図の赤い部分)

$$W' = (2p - p) \times (2V - V) = pV$$

$$\because pV = nRT_A \text{ なのだから、 } W' = nRT_A \text{ [J]}$$

$$e = \frac{W'}{Q_{in}} = \frac{nRT_A}{\frac{13}{2}nRT_A} = \frac{2}{13}$$

→ ボイル・シャルルの法則も適用し、地道に計算しても良い。

$$\begin{array}{l} (A) \frac{pV}{T_A} = \frac{(B) 2pV}{T_B} \quad (B) \frac{2pV}{2T_A} = \frac{(C) 2p \cdot 2V}{T_C} \quad (C) \frac{2p \cdot 2V}{4T_A} = \frac{p \cdot 2V}{T_D} \\ T_B = 2T_A \text{ [K]} \quad T_C = 4T_A \text{ [K]} \quad T_D = 2T_A \text{ [K]} \end{array}$$

モル比熱を用いた式「 $Q = nC_V \Delta T$ 」も適用している。

つまり、

$$Q_{A \rightarrow B} = n \cdot C_V \cdot (T_B - T_A) \quad \Delta T \text{ は温度変化である。}$$

$C_V = \frac{3}{2}R$ なのだから、

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

(1) より $T_B = 2T_A$ なのだから、

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

$$= \frac{3}{2}nRT_A$$

である。