77.

気体の変化

定積変化

(1)　定積変化において$W=0$であることを示せ。

(2)　単原子分子の気体の定積モル比熱が$C_v=\frac{3}{2}R$であることを示せ。

(3)　すべての物質において$\triangle U=C_v n\triangle T$が成立することを示せ。

(4)　定積変化において$\varDelta pV=nR\varDelta T$が成立することを示せ。

定圧変化

(5)　定圧変化において$W=P\triangle V=nR\triangle T$であることを示せ。

(6)　単原子分子の気体の定圧モル比熱が$C_p=\frac{5}{2}R$であることを示せ。

(7)　気体において$C_p=C_v+R$が成り立つことを示せ。

(8)　定圧変化はシャルルの法則に従うことを示せ。

等温変化

(9)　等温変化において$W=Q$が成立することを示せ。

(10)　等温変化はボイルの法則に従うことを示せ。

断熱変化

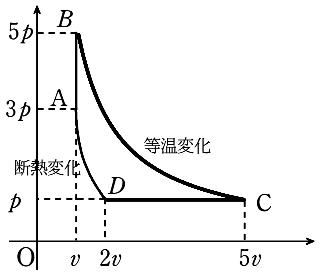
(11)　断熱変化において$W=-\triangle U$が成立することを示せ。

(12)　①　断熱変化において$VC_V\varDelta p+pC_p\varDelta V=0$が成立することを示せ。

②　単原子分子の場合$pV^{\frac{5}{3}}=$一定が成り立つことを示し、断熱変化のpVグラフの概形を描け。

(13)　気体が次のような変化をしたとき、

①　CD間は$Q_{CD}<0$となる。
$Q<0$とはどういう意味か。
Q_{AB}、Q_{BC}で加えた熱との関係を説明し、この気体に外部から加えた熱量が$Q_{AB}+Q_{BC}$であることを示せ。

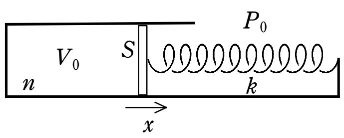


②　$W_{BC}>0$であるが、$W_{CD}<0$、$W_{DA}<0$である。
これを気体にたいするエネルギーの流れで説明し、この気体が外部にした仕事は$W_{BC}+W_{CD}+W_{DA}$で表されることを示せ。

③　この熱機関の熱効率は$\frac{7}{22}$であることを示せ。

等温変化のときの仕事は$8pv$とする。この気体は$1mol$,単原子分子である。

(14)　大気圧と等しい圧力P_0、体積V_0 $n[mol]$の気体が断面積Sのシリンダー内に閉じ込められている。ピストンは滑らかに動き、ばね定数kのばねでつながっている。



この気体に熱を加えた。

①　このとき次の式を導け。

$$\varDelta U=\frac{3}{2}\left(\frac{kx}{S}V_0+P_0Sx+kx^2\right)\qquad W=P_0Sx+\frac{1}{2}kx^2$$

②　PとVの関係式が一次関数であることを示せ。

(解説)

(1)　定積変化とは気体の体積を一定にしたときの状態変化を意味している。
気体が外部にする仕事は$p\varDelta V$であるが、この式はpが一定でなければ使えない。
一定でない場合は積分形にして、$W=\int_0^{\varDelta V}pdV$となる。
どちらにしても体積変化がないわけであるから、$W=0$である。

(2)　$Q=\varDelta U+W$と、$\varDelta U=\frac{3}{2}nR\varDelta T$　、$W=0$により、

$Q=\frac{3}{2}nR\varDelta T$となる。

定積モル比熱とは体積一定の元で$1mol$の気体を$1K$上昇させる熱エネルギーのことである。つまり、$n=1$、$\varDelta T=1$の時のQ（熱を加えて温度を上げるのであるから$\varDelta U$ではない）の値である。

よって、$C_v=Q=\frac{3}{2}R$

(3)　定積モル比熱がC_vということは定積変化のとき、$n=1$、$\varDelta T=1$の時の熱エネルギーがC_vであるということである。$n[mol]$、$\varDelta T[K]$の時はn倍の$\varDelta T$倍の熱が必要であるから、$Q=\varDelta U+W=C_v n\varDelta T$、ここで$W=0$であるから、$\triangle U=C_v n\triangle T$が成立。
この式には定積変化であるかどうかの要素はないので、すべての物質ですべての変化において使用可能である。（定積変化かどうかは$W=0$で満たされている）

(4)　定積変化において$\varDelta V=0$であるため、$(p+\varDelta p)V=nR(T+\varDelta T)$が成立する。
これと状態方程式$pV=nRT$より、$\varDelta pV=nR\varDelta T$が成立する。

(5)　気体の圧力が$\varDelta p$上昇し、温度が$\varDelta T$上昇したとき、体積が$\varDelta V$増えたとすると、
状態方程式より、$(p+\varDelta p)(V+\varDelta V)=nR(T+\varDelta T)$
これを展開して$\varDelta p\varDelta V$の項を無視し、状態方程式$PV=nRT$を用いると、
$p\varDelta V+V\varDelta p=nR\varDelta T$が成立。定圧変化であるから、ここで$\varDelta p=0$となる。
よって、$W=P\triangle V=nR\triangle T$

(6)　$Q=\varDelta U+W=\frac{3}{2}nR\varDelta T+p\varDelta V=\frac{3}{2}nR\varDelta T+nR\varDelta T=\frac{5}{2}nR\varDelta T$

よって、$C_p=\frac{5}{2}R$である。

(7)　一般の気体において、定圧変化の場合
$Q=C_p n\varDelta T$　であり、
$Q=\varDelta U+W=C_v n\varDelta T+p\varDelta V=C_v n\varDelta T+nR\varDelta T=(C_v+R)n\varDelta T$　である。
よって、$C_p=C_v+R$

(8)　定圧変化は圧力が一定であるためシャルルの法則に従う。

(9)　$\varDelta U=C_v n\varDelta T$　と等温変化が$\varDelta T=0$であることから、$\varDelta U=0$
$Q=\varDelta U+W$より、$W=Q$となる。

(10)　等温変化は温度が一定であるため、ボイルの法則が使える。
等温変化は極めてゆっくりとした変化のときに起こる。気体の変化がゆっくりのときはシリンダー内の気体は常に外気と同じ温度と考えてよいからである。

(11)　断熱変化は外部との熱の出入りがない状態での変化である。よって、$Q=0$
これと、$Q=\varDelta U+W$より、$W=-\triangle U$

(12)　①　熱力学第一法則より　$0=\varDelta U+W=C_V\varDelta T+p\varDelta V$…①
状態方程式より　$(p+\varDelta p)(V+\varDelta V)=R(T+\varDelta T)$
これより、$p\varDelta V+V\varDelta p=R\varDelta T$　…②
$R=C_p-C_v$　…③
これを連立させて　$VC_V\varDelta p+pC_p\varDelta V=0$

②　微小変化にすると、$C_VVdp+C_PpdV=0$

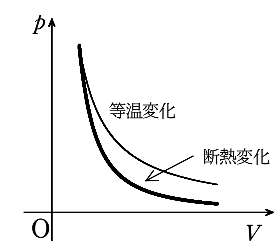
単原子分子の場合　　$\frac{3}{2}RVdp+\frac{5}{2}RpdV=0$

これは　　$3Vdp+5pdV=0$

両辺にp^2V^4をかけると、　　$3p^2V^5dp+5V^4p^3dV=0$

これは　　$(p^3V^5)'=0$　　積分して　$pV^{\frac{5}{3}}=$一定　これは$p=\frac{C}{V^{\frac{5}{3}}}$（Cは定数）

グラフにすると、
断熱膨張の場合等温変化よりも温度が下がるために圧力が等温変化よりも小さくなる。



(13)　①　Qは気体に加えた熱を意味している。それが負であるということは気体が熱を放出したことを意味する。この場合、Q_{AB}、Q_{BC}で気体に加えられた熱が放出されたと解釈する。よって、この気体に外部から加えた熱量は$Q_{AB}+Q_{BC}$である。

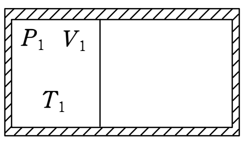
②　この場合の仕事は気体が外部にした仕事、すなわち、気体が仕事として外部に放

（　　）組（　　）番　名前（　　　　　　　　　　）

78.

気体の混合

(1)　体積Vの断熱材でできた密閉容器に仕切りを入れ、その左側にP_1、V_1、T_1、n_1の気体を入れた。



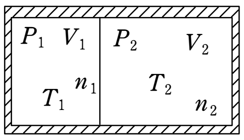
A　右側が真空のとき

①　仕切りを取り去った後、その気体の温度に変化がないことを説明せよ。

②　このとき、ボイルの法則が成立することを示せ。

③　仕切りを取り去った後の圧力は$P=\dfrac{V_1}{V}P_1$で表されることを示せ。

B　右側がP_2、V_2、T_2、n_2の気体の時、



④　仕切りを取り去った後の圧力が$P=\dfrac{P_1V_1+P_2V_2}{V}$であることを示せ。

⑤　同じとき温度は$T=\dfrac{n_1T_1+n_2T_2}{n}$であることを示せ。

出したエネルギーを現している。それが負であることはエネルギーを仕事として吸収したことを意味する。よって、この場合はBC間で放出したエネルギーをCD、DA間で吸収している。よって、この気体が真に外部にした仕事はその残りで、$W_{BC}+W_{CD}+W_{DA}$で表される。

③

	P	V	T
A	$3p$	v	$\dfrac{3pv}{R}$
B	$5p$	v	$\dfrac{5pv}{R}$
C	p	$5v$	$\dfrac{5pv}{R}$
D	p	$2v$	$\dfrac{2pv}{R}$

	Q	ΔU	W	
AB	$3pv$	$3pv$	0	定積変化
BC	$8pv$	0	$8pv$	等温変化
CD	$-\dfrac{15}{2}pv$	$-\dfrac{9}{2}pv$	$-3pv$	定圧変化
DA	0	$\dfrac{3}{2}pv$	$-\dfrac{3}{2}pv$	断熱変化
計	$\dfrac{7}{2}pv$	0	$\dfrac{7}{2}pv$	$\Delta U=0, Q=W$

上のような表にまとめて考えると間違いが少ない。

熱機関では1周する。1周すると、元と同じ気体の状態になるため、ΔUの和は必ず０となる。その結果、Qの和とWの和は必ず等しくなる。これは検算に使うと良い。

$$熱効率=\frac{仕事}{加えた熱}=\frac{8pv-3pv-\frac{3}{2}pv}{3pv+8pv}=\frac{7}{22}$$

(14)　①　気体の状態変化では定積変化、定圧変化、等温変化、断熱変化の4種類が定番であるが、どれにも従わない例としてこの問題の出題率が高い。

最初の気体の状態方程式は　$P_0V_0=nRT_0$　…(ｱ)

熱を加えた後の状態方程式は　$P(V_0+Sx)=nR(T_0+\Delta T)$　…(ｲ)

ピストンの力のつりあいは、$PS=P_0S+kx$　…(ｳ)

(ｲ)は　$PV_0+PSx=nRT_0+nR\Delta T$

(ｱ)より、　$PV_0+PSx=P_0V_0+nR\Delta T$

(ｳ)よりPを消すと、

$$\frac{kx}{S}V_0+P_0Sx+kx^2=nR\Delta T$$

$$\Delta U=\frac{3}{2}nR\Delta T=\frac{3}{2}\left(\frac{kx}{S}V_0+P_0Sx+kx^2\right)$$

気体のした仕事は　大気圧への仕事とばねへの仕事の和となる。圧力が変化するため$P\Delta V$は使えないが大気圧に対しては圧力が一定のために使える。

$$W=P_0Sx+\frac{1}{2}kx^2$$

②　$PS=P_0S+kx$と$V=V_0+Sx$より、xを消すと、

$$PS=P_0S+k\frac{V-V_0}{S}\qquad よって、P=\frac{k}{S^2}(V-V_0)+P_0$$

これは一次関数である。

(解説)

(1)　①　気体がする仕事は$p\Delta V$であるが、右側が真空であるため、$p=0$である。
よって、仕事$W=0$となる。　また、断熱材で囲まれているからこの変化は断熱変化であり、$Q=0$。熱力学第一法則より、$\Delta U=C_vn\Delta T=0$が成立。
よって、$\Delta T=0$となり、温度変化が無いことになる。

<別解>　温度は気体分子1個あたりの運動エネルギーを意味しているが仕切りをとっただけでは分子速度に変化がおきないため、温度は一定となる。

②　温度が一定であるため、ボイルの法則が成立する。

③　仕切りをとる前後でボイルの法則に当てはめると、$P_1V_1=PV$

よって、$P=\dfrac{V_1}{V}P_1$が成立する。

④　仕切りを取り去ることは両方の気体を混ぜたのと同じであり、一方の気体だけのときは片方が真空と考えた時の気体の変化と同じである。よって、②により、ボイルの法則が成立する。

左側の気体の場合　$P_1V_1=P_1'V$　よって、$P_1'=\dfrac{V_1}{V}P_1$

右側の気体の場合　$P_2V_2=P_2'V$　よって、$P_2'=\dfrac{V_2}{V}P_2$

この2式より、$P=P_1'+P_2'=\dfrac{P_1V_1+P_2V_2}{V}$

⑤　状態方程式より、各気体は

$P_1V_1=n_1RT_1$　　$P_2V_2=n_2RT_2$

気体が混ざって温度が一様になったとすると、

$PV=(n_1+n_2)RT$

$$T=\frac{PV}{(n_1+n_2)R}=\frac{P_1V_1+P_2V_2}{(n_1+n_2)R}=\frac{n_1T_1+n_2T_2}{n}$$

<別解１>

(　　)組(　　)番　名前(　　　　　　　　　　　　)

$\frac{1}{2}m\overline{v^2}=\frac{3}{2}kT$より、温度は分子1個あたりの平均運動エネルギーを示している。そのため全体の運動エネルギーの平均値を求めればよい。

　左側の気体のモル数はn_1であるから、アボガドロ数をN_0とすると、この気体の全運動エネルギーは$\frac{3}{2}kT_1\cdot n_1N_0$である。同様にして左側は$\frac{3}{2}kT_2\cdot n_2N_0$である。全体の平均値は全体の分子数$n_1N_0+n_2N_0$で割ればよいことになる。よって、全体の分子1個あたりの平均運動エネルギーは

$$\frac{3}{2}kT=\frac{\frac{3}{2}kT_1\cdot n_1N_0+\frac{3}{2}kT_2\cdot n_2N_0}{n_1N_0+n_2N_0}=\frac{3}{2}k\frac{n_1T_1+n_2T_2}{n}$$

よって、

$$T=\frac{n_1T_1+n_2T_2}{n}$$

＜別解２＞

気体の分子1個あたりの平均運動エネルギーは$\frac{3}{2}kT$　[J/個]であるが、kは定数であるからJ単位でなければT　[K]とあらわしてもよい。

そうすると、単純に平均運動エネルギーを求めることができる。モル数を乗じたnTは気体の全運動エネルギーをあらわしている。よって、その平均値が絶対温度となる。

$$T=\frac{n_1T_1+n_2T_2}{n}$$

(　　)組(　　)番　名前(　　　　　　　　　　　　　)