テーマ 5 気体の分子運動論

今からすごく長いストーリーを見ていく。入試本番でもほぼ変化なく出されるストーリーなので、まるっと覚えてもらいたい。また、長いストーリーを見ていくときは、やることがごちゃごちゃして、目的を見失いがちになる。目的をはっきりさせておこう。

大目的 熱力学のパラメーターを、力学のパラメータで示す。

具体的な目的① 気体の圧力P を、分子の質量m、速度vで表す。

具体程な目的② 気体の温度 Tを、分子の質量 m、速度 v で表す。

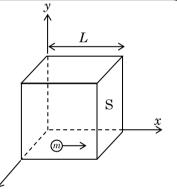
具体的には \rightarrow 温度の正体は分子の運動エネルギー $\frac{1}{2}mv^2$ であることを表す

この目的を忘れずに、入試に出てくる問題に穴埋めしながらやっていこう。

問題 3 気体の分子運動論

次の (1) ~ (9) を埋めよ。

一辺の長さが L の立方体容器に、1 分子の質量 m の単原子分子が n モル入っている。いま、図の壁 S に速度の x 成分が v_x の 1 つの分子が完全弾性衝突をしたとすると、壁 S は I= (1) の大きさの力積を受ける。この分子は、1 秒間に壁 S とは合計 (2) 回衝突するから、壁 S がこの 1 つの分子から平均として受ける力 f は、 (3) となる。



ここで、全分子にわたる v_x^2 の平均を $\overline{v_x^2}$ とし、アボガドロ数を N とすると、壁 S が受ける全分子から受ける力の総和 F は $\boxed{(4)}$ である。一方、分子は、x、y、z 方向にランダムな運動をしているので、分子の速さの 2 乗(v^2)の全分子にわたる平均値を $\overline{v^2}$ とすると、

 $\overline{v_x^2}$ = (5) \times $\overline{v^2}$ と書ける。よって、気体の圧力 P は $\overline{v^2}$ と気体の体積 V= L^3 を用いて、P= (6) と書ける。

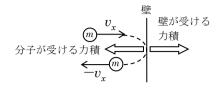
ここで、状態方程式 PV=nRT より、 \underline{O} 子 1 個 あたりのもつ平均の運動エネルギー $\frac{1}{2}m\overline{v^2}$ は

(7) と書け、 $\frac{R}{N}$ をボルツマン定数 k とすると、(8) と書ける。

さらに、気体全体のもつ運動エネルギーUを計算すると $U = \boxed{(9)}$ と書ける。この Uを 気体の内部エネルギーという。

問題3解説 目的を忘れずに1つずつ着実に見ていこう。

(1) 最初に、壁面 S に向かって飛んでいる 1 個の分子に着目してみる。



完全弾性衝突をするならば、速さ vx で壁に衝突した物体は、速さ vx ではね返る。左図のように書いてみると、 壁が外側に押されていることをイメージできる。

『運動量の変化(後) - 前) = 力積』 という式をたててみると、

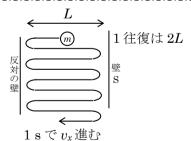
 $(-mv_x)$ $-(+mv_x)$ = 分子が受ける<mark>力積</code> よって、分子が受ける力積 = $-2mv_x$ </mark>

図で見ても、分子が受ける力積は左向きとわかり、符号がマイナスなのは正しいとわかる。そして、作用反作用の法則より、壁が受ける力と、分子が受ける力の大きさは同じなので、壁が受ける力積は、分子が受ける力積と同じ大きさで向きが逆、 $I=2mv_x$ となる。

(2)(3) 目的は、壁が受ける圧力であるから、(1)で求めた『力積』を元に『力』に求めることを考える。力積は、 $\boxed{ 力積 = 運動量の変化 }$ であるとともに $\boxed{ 力積 = 力 imes 時間 }$ でもあったから、 $\mathbb{I}_{\mathbf{S}}$ 当たりの力積』を考えれば『力積 = $\mathbf{D}_{\mathbf{S}}$ となり、 $\mathbb{I}_{\mathbf{S}}$ をりの力積』=『力』といえる。 $\mathbb{I}_{\mathbf{S}}$ 間』がキーポイントになるのだ。

分子は高速移動をしているので、1s間に何度も容器を往復する。1s間に何回壁Sに衝突するかを調べよう。





1sに分子は v_x 進み、2L進むごとに1往復するの

で、 $\frac{v_x}{2L}$ と計算すれば、1s の往復回数、すなわち衝突回数が計算できる。

 $(v_x$ の中に 2L が何個入るか計算している)

1回の衝突で、 $2mv_x$ の力積を壁がうけて、1s に $\left|\frac{v_x}{2L}\right|$ 回衝突しているのだから、(2)

 $2mv_x imesrac{v_x}{2L}=oxed{mv_x^2}$ の力積を1s間に受けているといえ、これが壁の受ける力fである。 (1s間の力積)=(力)の関係がキーである。

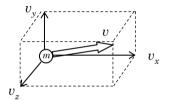
(4) ある特定の分子が壁に与える力を(3)で求めることができたが、全分子を考えたとき、すべての分子が同じ大きさの力を壁に与えるかというと少し違う。 v_x 成分が大きい分子もあれば、少ない分子もあるのだ。極論、真上に動いている分子は $v_x = 0$ である。そこで、全分子の平均をとる必要があり、問題文で与えられている $\overline{v_x}^2$ が v_x の 2 乗の平均値である。(読み:ブイ エックス 2 乗 バー)

また、箱の中にある分子の数は全部で何個かというと、

『アボガドロ数 N』 が『 $1 \mod$ あたり $N \mod$ の分子がある』という意味なので、 $n \pmod$ の分子が含まれるこの箱の中には、nN 「個〕入っているといえる。

1 つあたりが、平均 $\frac{m\overline{v_x^2}}{L}$ の力を壁に与えていて、全部で nN [個] 分子があるのだから、 $F = \boxed{\frac{m\overline{v_x^2}}{L}} \times nN$ と、全分子の合計の力が出せる。

(5) 分子は四方八方に動いており、向きによりx成分、y成分、z成分の大きさが違っている。元の速度をvとして成分ごとに分解した場合、全分子を平均すればx成分、y成分、z成分が均等に散らばりそうである。

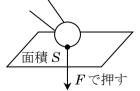


いままで、x成分をベースに話をしてきたので、式には v_x が使われているが、これを元の速度vを用いて示したい。各速度成分ベクトルと、実際の速度ベクトルvの関係は、三平方の定理より以下のようになる。

$$\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}$$

そして、全分子で平均をとると、 v_x 、 v_y 、 v_z は均等になるはずなので $\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2}$ といえる。よって、 $\overline{v_x^2} = \boxed{\frac{1}{3} \ \overline{v^2}}$ といえる。

(6) そろそろ『目的』を忘れてしまったころではないだろうか。目的の1つは『圧力Pをm、vで表すこと』であった。ここで圧力の定義を思い出してみよう。



左図のように面を押した場合、 $P = \frac{F}{S}$ となる。

つまり、 $F \, egin{aligned} S \, & \text{が決まれば圧力} \, P \, & \text{が出せるのだ}. \end{aligned}$

いま、壁Sを押す力は(4)で求めた通り $F=\frac{m\overline{v_x^2}}{L} \times nN$ であり、(5)で求めた $\overline{v_x^2}=\frac{1}{3}$ $\overline{v^2}$ を代入すると、力Fを、分子の元の速度の平均 $\overline{v^2}$ を用いて $F=\frac{m\overline{v^2}}{3L} \times nN$ と表せる。

そして、壁の面積は一辺の長さがLの正方形なので、 $S = L^2$ である。よって、

圧力
$$P = \frac{F}{S} = \frac{\overline{mv^2} \times nN}{L^2} = \frac{\overline{mv^2} \times nN}{3L^3} = \boxed{\overline{mv^2} \times nN}$$
 (6)

といえるのだ。(L3は体積 V)

これで、『圧力Pをm、vで表す』という目的①を達成した!!

(7) ここでいきなり PV = nRT が出てきて話に突然感があるが、最初に立てた目的を忘れなければ、意外と自然な流れと思えるはずだ。

目的の2つ目は『温度Tをmとvで表す』である。ここまででPをm、vで表すことができているので、PとTの関係式があれば、それに代入して、Tをm、vで示すことができる。その関係式というのが、まさにPV=nRTなのだ。

PV = nRT に(6)の式を代入すると、

$$\frac{m\overline{v^2} \times nN}{3V} \times V = nRT$$

これをTについて整理すると、

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

これで、目的②『T ϵ m ϵ v で表す』が達成されたのである。

また、このことから『分子の運動エネルギーと温度Tの関係』を導ける。

式を変形すると

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

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

$$\frac{1}{2}m\overline{v^2} = \boxed{\frac{3R}{2N}T}$$
(7)
m、 v を分離
$$\frac{1}{2}$$
m で 立 に $\frac{1}{2}$ をかける

となり、運動エネルギーが温度 Tに比例しているという関係が示せる。

(8) R は気体定数、N はアボガドロ数で、どちらも定数であるので、 $\frac{R}{N}$ も定数である。 これを新たにボルツマン定数と呼び、式を簡単にすると、

$$\frac{1}{2}m\overline{v^2} = \boxed{\frac{3}{2}kT} \underset{(8)}{\text{$\not =$}} \text{$\not =$} \text{$\not =$}$$

*ボルツマン定数が何かについては、次ページ、補足参照。

(9) ここで、気体が持つエネルギーの合計を『内部エネルギーU』といい、それは全ての分子の運動エネルギーの合計となる。

前問(7)でだした $\frac{1}{2}m\overline{v^2}$ という運動エネルギーは、分子 1 個の運動エネルギーなので、ここから気体全体の運動エネルギーU を求めるためには、全個数分を掛け算すればよい。容器内に気体分子は nN 個あるので、

$$U = \frac{1}{2}m\overline{v^2} \times nN = \frac{3R}{2N}T \times nN = \boxed{\frac{3}{2}nRT}_{(9)}$$

となる。

気体の内部エネルギーを、力学のパラメータで示そうと思ったら、

$$U = \frac{1}{2}m\overline{v^2} \times nN$$

となり、熱学のパラメータで示そうと思ったら、

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

となるのである。分子の個数nと絶対温度Tが、気体の持つエネルギーに関わるのだ。

補足 気体の分子運動論

① ボルツマン定数とは何か

先ほどの問題 201(8)でボルツマン定数というものが出てきたが、これが何を意味するのかは問題内で説明されていない。ボルツマン定数は、気体定数 R の仲間であると認識しよう。アボガドロ数を N としたとき $\frac{R}{N}$ をボルツマン定数 k としているので、 $\frac{R}{N}$ = k とかけることに注意して、状態方程式をたてると、

$$PV = \underline{n} R T$$
 \Rightarrow $PV = \underline{n} N k T$ \longrightarrow 物質量 (mol) \longrightarrow 分子の個数 (個)

となる。気体分子を〔mol〕で数えたときの気体定数がRで、気体分子を〔個〕で数えたときの気体定数がボルツマン定数kなのである。

② 問題に向かうコツ

先ほどの問題 201 はかなり誘導が丁寧な部類である。なので、この問題を完璧にしても、 誘導が細かくない問題には対応できない場合がある。そこで、こんな対策をしておこう。

誘導が細かくなくても、ゴールが見えていれば解けることがある。そこで、

(7)
$$\frac{1}{2}m\overline{v^2} = \frac{3R}{2N}T$$
 (9) $U = \frac{3}{2}nRT$

という結果を覚えてしまう。ゴールから逆算していけば、誘導がない場所も自分で考える ことができるかもしれない。分子運動論の問題のゴールは大抵これなのだ。

テーマ 6] 内部エネルギー

テーマ 5 で n [mol] の気体は、 $U = \frac{3}{2}nRT$ の内部エネルギーを持つことを導いたが、これには厳しい条件がある。それは『単原子分子理想気体』であることだ。

理想気体じゃないといけない理由

理想気体の条件に『分子間力がはたらかない』というものがあるが、分子間力は保存力であり、保存力ということは位置エネルギーがあることになる。つまり、分子の運動エネルギーだった $\frac{3}{5}nRT$ に加えて、位置エネルギーも加味しなければならなくなるのだ。

単原子分子じゃないといけない理由

単原子分子は He や Ar など原子 1 つの気体である。 H_2 、 O_2 などは二原子分子という。 二原子分子の場合、分子自体が持つ速度に加えて、分子の回転に伴うエネルギーを持つの で、 $\frac{3}{2}nRT$ 以上のエネルギーを持つのだ。

単原子	二原子	
70	回転 で (分子全体の) この分エネ多い)速度) 導出はないし、出題もない
$U = \frac{3}{2}nRT$	$U = \frac{5}{2}nRT$	けれど、頭の片隅に入れて おいて損はない式。

少しズルいテクニックとして、問題文中に**『気体は単原子分子理想気体である』と注意が** あったら、 $U=\frac{3}{2}nRT$ をどこかで使うと思ってよい。逆に問題文中に**『単原子分子理想気** 体』という説明がなかったら、 $U=\frac{3}{2}nRT$ を使ったら間違いになるのだ。

*PV=nRT という状態方程式から、 $U=\frac{3}{2}nRT$ は $U=\frac{3}{2}PV$ とも書ける。覚えておこう。 *内部エネルギーの変化 ΔU は、n が固定だった場合、T のみに依存する。 式で示すと、 $\Delta U=\frac{3}{2}nR\Delta T$ といえる。

Point

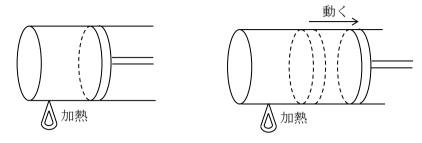
気体の内部エネルギー $U = \frac{3}{2}nRT$ の式を暗記しよう。

問題文中に『単原子分子理想気体』という文字が出てきたら要チェック!!

テーマ7 熱力学第一法則

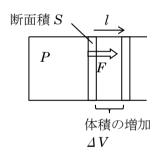
≪気体のする仕事 Wout≫

下図のようにピストンが動く装置を考える。ピストンは気体に押されており、気体がピストンを押す仕事をしたといえる。



このとき、気体はどれくらい仕事をするだろうか。

気体の圧力をPとし、ピストンの断面積をS、動いた距離をIとしてモデルを書いてみる。



ここで、封入された気体がピストンを押す力Fは、

$$F = PS$$

そして『仕事 W= 力 $F \times$ 距離 x』という定義から

$$W = F \times l = PSl$$

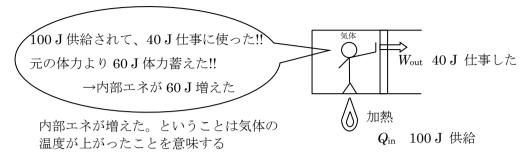
となる。ここで、 $S \times l$ は体積の増加分 ΔV といえるので、気体が外にする仕事 W_{out} は、

 $W_{\text{out}} = P\Delta V$ と言えるのだ。

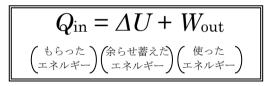
*圧力Pが時間変化する場合は、Fも時間変化するので、この計算を行うことができない。 その場合はP-Vグラフの面を求める(積分する)ことで、時間変化する $P\times V$ を計算でき、仕事 W_{out} が求められる。

☆ 熱力学第一法則のイメージ

熱力学第一法則は『エネルギーの受け渡し』の式である。下図のようにエネルギーのやりとりをイメージしよう。



このエネルギーの流れを式にすると以下のようになる。

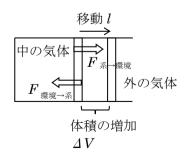


in や out などは、『系』と『環境』を区別してどちら向きへのエネルギーの移動かを示している。in は環境→系、out は系→環境の向きを示す。

重要 Woutと Win =

中の気体を『系』、ピストンや外の気体などを『環境』と呼ぶ。

ピストンがゆっくり移動しているなら、 $F_{\mathbb{R}\to \mathbb{R}^{\sharp}}$ と $F_{\mathbb{R}^{\sharp}\to \mathbb{R}}$ の2力でつりあいを保って移動しているので、 W_{out} と W_{in} が同時に発生していることになる。 W_{out} は $W_{\mathbb{R}\to \mathbb{R}^{\sharp}}$ 、 W_{in} は $W_{\mathbb{R}}$ $\mathbb{R}^{\sharp}\to \mathbb{R}$ と書いた方がイメージしやすいかもしれない。下図で言葉のイメージをしよう。

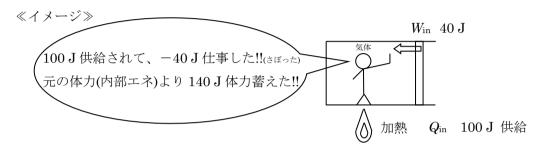


- ・ $F_{\mathcal{A}\to \mathbb{B}^{\sharp}}$ と $F_{\mathbb{B}^{\sharp}\to \mathbb{A}}$ でつりあってピストンは移動。
- ・左図だと、 $W_{{\scriptscriptstyle {\rm A}}\to {\scriptscriptstyle {
 m R}}\dot{\rm R}}$ が正の仕事、 $W_{{\scriptscriptstyle {
 m R}}\dot{\rm R}}$ が負の仕事となっている。
- ・負の仕事は、仕事をサボってエネルギーを受け取っているイメージ。
- ・力のつりあいより、 $F_{\mathcal{R}\to \mathbb{R}^{\sharp}}=F_{\mathbb{R}^{\sharp}\to \mathbb{R}}$ であり、仕事の正負は逆なので、 $W_{\mathrm{out}}=-W_{\mathrm{in}}$ という関係がある。
- ・物理的には W_{out} の方が重要になるので、最初のうちは W_{out} を中心に考えるようにしよう。

イメージの練習

外から40J仕事をされて、熱を100J供給された。このとき内部エネルギーの変化を考える。

『外から $40~\rm{J}$ 仕事をされた』というのは、 $W_{\rm in}=40~\rm{J}$ いうことである。しかし、 $W_{\rm out}$ を中心に考えた方が後々の問題を解きやすくなるので、これを『中の気体が $-40~\rm{J}$ の仕事をした(仕事をさぼった)』と考える。 $W_{\rm out}=-40~\rm{J}$ と読みかえよう。



熱力学第一法則 $Q_{\rm in}=\Delta U+W_{\rm out}$ の式をたてると、 $100=\Delta U+(-40)$ という関係だ。 ΔU は+140 となり、増加しているといえる。

また、**内部エネルギー***U* は、温度 *T* に依存するということも重要。

Uが大きくなると、Tが高くなる。

Uが小さくなるとTが小さくなる。

Tが変わらなければ、Uは変わらない。 $U \geq T$ は一心同体なのだ。

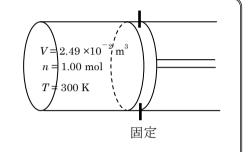
テーマ8 様々な状態変化

熱力学の基本原理はここまでで終わりである。 テーマ8 では様々な変化を分析して、基本原理活用できるようになることを目指す。

① 定積変化 … 体積が変わらない変化

問題 4 定積変化

なめらかに動くことができるピストンのついたシリンダー容器がある。容器、およびピストンは断熱材(熱を漏らさない)でできている。いま、容器内に 1.00 mol の単原子分子理想気体を閉じ込め、気体の体積が 2.49×10^{-2} m 3 になるようにして、



ピストンを動かないよう固定する。気体の温度は

27 $^{\circ}$ $^{\circ}$ であった。このときの気体の状態を状態 I とする。状態 I からヒーターで気体を加熱し、 1.25×10^3 J の熱を加えた。このときの気体の状態を状態 II とする。気体定数の値を8.31J/mol·k として、以下の問いに答えよ。

- (1) 状態 I における気体の圧力は何 N/m²か。
- (2) 状態 I から状態 I の変化において、気体がした仕事は何 J か。
- (3) 状態Ⅰから状態Ⅱにおいて、気体の内部エネルギーは何J増加したか。
- (4) 状態Ⅱにおける気体の絶対温度は何 K か。

問題 4 解答 (1) 1.00 ×10⁵ N/m² (2) 0 (3) 1.25×10³ J (4) 400 K

問題 4 解説 熱力学を考える際の柱は、つりあいの式、状態方程式、単原子分子の内部エネルギーの公式、熱力学第一法則となる。困ったらこれらの式かも?と考えてとりあえず立式する意識を持とう。

(1) 状態方程式で解ける。

PV = nRT に代入するが、T には絶対温度を代入しなければならない、気をつけよう。

$$27 \text{ °C} \rightarrow 27 + 273 = 300 \text{ K}$$

にして各値を代入する。

また、最初に、目的のPについて解いてから代入してもよいだろう。

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{1.00 \times 8.31 \times 300}{2.49 \times 10^{-2}} = 1.00 \times 10^5 \text{ N/m}^2$$

- (2) 気体がした仕事 W_{out} を考える問題だが、キーワードは、『ピストンを固定』である。ピストンを動かせないなら、『仕事 = 力×距離』の距離の部分は必ず 0 になってしまう。よって仕事は 0 だ。
 - * 気体のする仕事の式 $W = P\Delta V$ で考えても、ピストンを固定したら $\Delta V = 0$ なので W = 0 となる。

他にUが出てくる式は、熱力学第一法則 $Q_{\rm in} = \Delta U + W_{\rm out}$ だ。これを使う。 今、 $Q_{\rm in}$ は、 1.25×10^3 $\rm J$ と問題文に明記され、 $W_{\rm out}$ は $\rm O$ であると前問(2)で出した。これを用いて、

$$Q_{\text{in}} = \Delta U + W_{\text{out}}$$
$$1.25 \times 10^3 = \Delta U + 0$$
$$\therefore \Delta U = 1.25 \times 10^3 \text{ J}$$

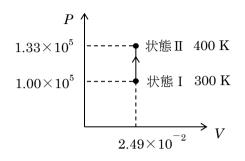
(4) 前問(3)で ΔU がわかったので $\Delta U = \frac{3}{2} nR \Delta T$ を使えば ΔT を求められる。公式を解いてから代入すると、

$$\Delta T = \frac{2\Delta U}{3nR} = \frac{2 \times 1.25 \times 10^3}{3 \times 1.00 \times 8.31} = 100$$

元の温度が 300K だったので、300 + 100 = 400 K

☆ P-Vグラフでみる状態変化

問題4のように体積が一定の変化を定積変化というが、これを P-V グラフで見てみる。



問題 202 の状態 I から状態 II への変化は、左図 のようにかける。

Vが一定なので、横軸方向にはずれないので、 まっすぐ上に移動するのが定積変化の特徴だ。

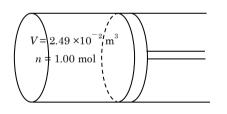
各点から下ろした垂線で作る面積 $P \times V$ と温度が比例していることから、状態 I よりも状態 I の方が温度が高いこともわかる。

グラフだけをみて、このような変化をしていると思考できるようになっておきたい。

② 等圧変化 (定圧変化ともいう) … 圧力が変わらない変化

問題 5 等圧変化

なめらかに動くことができるピストンのついたシリンダー容器が水平に置かれている。容器、およびピストンは断熱材でできている。容器の外の空気の圧力は常に 1.00×10⁵ N/m² である。いま、容器内に 1.00 molの単原子分子理想気体を入れたところ、気体の体積が



 $2.49 \times 10^{-2} \, \text{m}^3$ の状態でピストンが静止した。このときの気体の状態を状態 I とする。気体定数の値を $8.31 \, \text{J/mol} \cdot \mathbf{k}$ として、以下の問いに答えよ。

(1) 状態 I における気体の絶対温度は何 K か。

次に、ヒーターで加熱したところ、ピストンが動いて気体は膨張し、体積が $4.98\times10^{-2}\,\mathrm{m}^3$ になった。このときの気体の状態を状態 II とする。

- (2) 状態Ⅱにおける、気体の圧力は何 N/m²か。
- (3) 状態Ⅱにおける、気体の絶対温度は何 K か。
- (4) 状態 I から状態 II への変化において、気体がした仕事は何 J か。
- (5) 状態 I から状態 II への変化において、気体の内部エネルギーの増加は何I か。
- (6) 状態 I から状態 II への変化において、気体に与えられた熱量は何 J か。

問題 5 解答 (1) $T = 3.00 \times 10^2 \text{ K}$ (2) $P = 1.00 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ (3) $T' = 5.99 \times 10^2 \text{ K}$

(4) $W_{\text{out}} = 2.49 \times 10^3 \text{ J}$ (5) $U = 3.73 \times 10^3 \text{ J}$ (6) $Q_{\text{in}} = 6.22 \times 10^3 \text{ J}$

問題 5 解説 『自由に動くピストンが静止している』ということは、『ピストンにはたらく力がつりあっている』ということで『容器内の気体の圧力と、外気圧がつりあっている』といえる。変化の前後で、このつりあいの関係が変わっていないので、**圧力一定で状態変化している**といえるのだ。このように、圧力が一定のままの状態変化を等圧変化(定圧変化)という。

- * 鉛直に置かれたピストンだと、ピストンにかかる重力も考慮する。しかし、おもりを足すなどをしなければ、変化の前後でつりあいの関係は変わらないので、やはり状態変化における圧力の変化はない。『なめらかに動くピストン』→『等圧変化』という発想は持っておこう。
- (1) 状態方程式でとける。Tについて解いてから数字を代入すると、

$$T = \frac{PV}{nR} = \frac{1.00 \times 10^5 \times 2.49 \times 10^{-2}}{1.00 \times 8.31} = 3.00 \times 10^2 \text{ K}$$

(2) 解説の最初に述べたように、なめらかに動くピストンの場合は等圧変化で、水平ピストンであるから容器内の圧力は、力のつりあいより外気圧と常に等しい。よって $P=1.00\times10^5~{
m N/m^2}$

(3) 状態Ⅱの圧力、体積、物質量がわかっているので状態方程式で解ける。

$$T' = \frac{PV'}{nR} = \frac{1.00 \times 10^5 \times 4.98 \times 10^{-2}}{1.00 \times 8.31} = 5.99 \times 10^2 \text{ K}$$

(4) 等圧変化なので、気体がする仕事は $P\Delta V$ で計算できる。

$$W_{\text{out}} = P \Delta V = P(V - V) = 1.00 \times 10^5 \times (4.98 - 2.49) \times 10^{-2} = 2.49 \times 10^3 \text{ J}$$

- *圧力が一定でない場合、 $P\Delta V$ のPが時間変化するので、この公式は使えないので注意。 その場合は、エネルギー収支から逆算したり、P-Vグラフの面積から求めたりする。
- (5) 内部エネルギーといえば $\Delta U = \frac{3}{2} nR \Delta T$ である。

$$\Delta U = \frac{3}{2}nR\Delta T = \frac{3}{2}nR(T' - T) = \frac{3}{2} \times 1.00 \times 8.31 \times (599 - 300) = 3.73 \times 10^3 \text{ J}$$

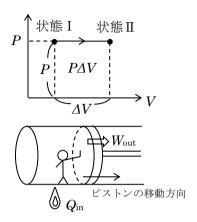
(6) 熱力学第一法則 $Q_{\text{in}} = \Delta U + W_{\text{out}}$ のうち 2 つがわかっているので、残りが逆算できる。 このような考え方を『エネルギー収支』といったりする。

$$Q_{\rm in} = \Delta U + W_{\rm out}$$

 $Q_{\rm in} = 3.73 \times 10^3 + 2.49 \times 10^3$
 $\therefore Q_{\rm in} = 6.22 \times 10^3 \,\mathrm{J}$

☆ 等圧変化の P-V グラフ

何度も言うが、なめらかにピストンが動き、つりあいの関係が変化しない場合、気体の圧力は一定だ。そういうときの変化をP-Vグラフで見てみよう。



問題 203 の状態変化を *P-V*図で示すと、左図のようになる。圧力が一定なので、真横に移動し、体積が増加しているので右への移動になる。

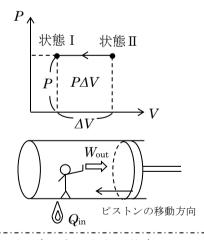
温度判断テクより、状態 I よりも状態 II の方が温度が高いことも判断できる。

ここで気体のする仕事 W_{out} は正になる。これは体積増加ということからの気体棒人間がピストン押し出しているイメージをして関連づけよう。

もう一つ、等圧変化のP-Vグラフには大きな特徴があり、 $W_{\rm out}$ をグラフの面積から求めることができるのだ。圧力が一定なので、 $W=P\Delta V$ でもとめることができるが、これはまさに、グラフの面積の部分である。

『 W_{out} はP-Vグラフの面積』

*仕事の正負

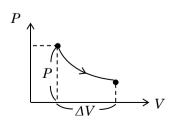


体積が ΔV 減少する場合、グラフ内の変化の矢印が左向きになる。このときの仕事 $P\Delta V$ について重要なポイントがある。

この場合、ピストンの動く向きは、体積が小さくなる 向きで、気体棒人間がサボってる状況になり、負の仕 事となるのだ。

グラフを左向きに移動しているとき Wout は負

*Pが一定でないときの仕事



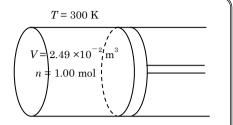
次ページ問題 204 で扱うような、P が一定でないときの仕事を考える。例えば、体積が広がることで、圧力が下がっていってしまう場合のグラフは左図のようになる。

このときの仕事を考えると、面積は曲線を描く図形になり単純計算できなくなってしまうので、エネルギー収支で逆算するか、積分で求めることになる。

③ 等温変化 … 温度が変わらない変化

問題 6 等温変化

なめらかに動くことができるピストンのついたシリンダー容器がある。容器は温度 27℃の外気の中に置かれ、容器とピストンは熱の出入りが自由な材質でできており、外気の温度は常に一定に保たれているとする。いま、この容器内に 1.00 mol の単原子分子理想



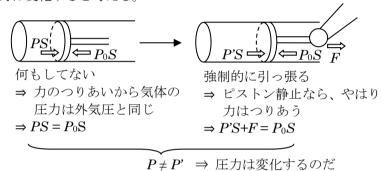
気体をいれたところ、気体の体積が $2.49 \times 10^{-2} \text{ m}^3$ の状態でピストンが静止した。このときの気体の状態を状態 I とする。

- (1) 外気の圧力は何〔N/m²〕か。
- (2) 状態 II における気体の圧力は何〔N/m²〕か。
- (3) 状態 I から状態 II への変化において、気体の内部エネルギーは何〔J〕増加したか。
- (4) 状態 I から状態 II への変化において、気体がした仕事は何〔J〕か。

問題 6 解答 (1) $P = 1.00 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ (2) $P' = 5.01 \times 10^4 \text{ N/m}^2$ (3) $\Delta U = 0$ (4) $W_{\text{out}} = 1.80 \times 10^3 \text{ J}$

問題 6 解説 この問題のポイントは『容器が熱を自由に通す』という点である。これは、容器内の気体が温まったときに、外に熱が漏れて**外側と内側がいつも同じ温度に調整される**ことを示す。逆に冷えたときは外部から貰う。つまり、外気が 300 K で一定ならば、容器内も常に 300 K になる、ということなのだ。問題 203 のように『断熱材でできた容器』だった場合はそのやりとりができない。

また、ピストンを引っ張るという動作をしているので、つりあいの状態が変わり、圧力は変化すると考える。



これを踏まえて、問題を解いていこう。

(1) 状態方程式より、

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{1.00 \times 8.31 \times 300}{2.49 \times 10^{-2}} = 1.00 \times 10^5 \text{ N/m}^2$$

(2) これも状態方程式

$$P' = \frac{nRT}{V'} = \frac{1.00 \times 8.31 \times 300}{4.98 \times 10^{-2}} = 5.01 \times 10^4 \text{ N/m}^2$$

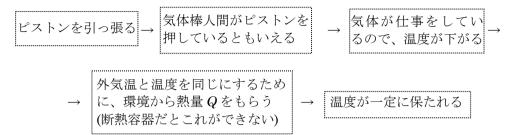
(3) 内部エネルギーを $\Delta U = \frac{3}{2}nR\Delta T$ で考えてみる。実はこの問題が問題 204 で**一番重要な問題**。内部エネルギーは絶対温度 T と一心同体のパラメータであり、T が一定だったら内部エネルギーの変化はないのだ。

よって、 $\Delta U = 0$ と即答になる。

$$T$$
が一定 \Rightarrow ΔU = 0

問題6解説続き

(4) 解く前に物理現象を少しイメージしよう。



ピストンを引っ張ったというのは、気体棒人間が、もともと持っていた体力(=内部エネ) を消費してピストンを外に押しだした、という風にも考えられる。環境と系のエネルギー のやりとりとして状態変化を分析できるようにしよう。

さて、そんなイメージをしたところで問題をみると、問題文に、 \mathbb{F} 外部から入り込んだ熱量は 1.80×10^3 \mathbb{F} と与えられている。これが気体の吸熱した \mathbb{F} のことである。熱力学第一法則を立てると、

$$Q_{\text{in}} = \Delta U + W_{\text{out}}$$
$$1.80 \times 10^3 = 0 + W_{\text{out}}$$
$$\therefore W_{\text{out}} = 1.80 \times 10^3 \text{ J}$$

*等圧変化ではないので、 $W = P \Delta V$ という関係式は成立しない。

☆ 等温変化のグラフ

温度一定ということは、状態方程式 PV = nRT の nRT 部分が定数ということになる。 nRT の部分を定数 k と置き、P-V グラフの式を考えると、

$$PV=k$$
 $\Rightarrow P=\frac{1}{V}k$ となり、グラフは反比例のグラフになる。

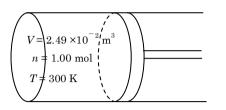


ここで、P-Vグラフの面積から $W_{\rm out}$ を考えると、曲線をふくんだ部分であることがわかる。積分をしない限りこれを直接計算することができないので、今回の問題ではエネルギー収支を使うこととなった。また、温度判断テクを使うと、原点から遠いグラフの方が温度の高い等温変化だということになる。

④ 断熱変化 … 環境との熱量 Qのやりとりがない変化

問題 7 断熱変化

なめらかに動くことができるピストンのついたシリンダー容器がある。いま、この容器内に 1.00~mol の単原子分子理想気体を閉じ込め、気体の体積を $2.49~\times10^{-2}~\text{m}^3$ になるようにピストンの位置を調整 する。このときの気体の温度は 27% であった。この



気体の状態を状態 I とする。次に、ピストンを**すばやく**動かして、気体の体積を $4.98\times10^{-2}\,\mathrm{m}^3$ まで膨張させたところ気体の温度は 0° になった。このときの気体の状態を状態 II とする。 気体定数の値を $8.31\,\mathrm{J/mol}\cdot\mathrm{k}$ として、以下の問いに答えよ。

- (1) 状態 I から状態 I への変化において、内部エネルギーの変化は何 J か。
- (2) 状態Ⅰから状態Ⅱへの変化において、気体がした仕事は何Jか。
- *『すばやく動かした』がポイント

- 問題 7 解答 (1) $\Delta U = -3.37 \times 10^2$ (2) $W_{\text{out}} = 3.37 \times 10^2 \text{ J}$

問題7解説 問題文の『すばやく』が重要な言葉になる。すばやく変化させると仮に容器が

問題6のように外部と熱のやり取りをするものであっても、外部から熱をもらう暇な ど与えない、よってその瞬間は熱量Qのやりとりのない変化をする、という意味なの だ。このような変化を断熱変化、という。

断熱材でできた容器でヒーターや冷却装置を使わなければ、ゆっくり動かしても断熱 変化となる。『すばやく』という条件以外でも断熱変化の場合があるので気をつけよう。

(1) 内部エネルギーは完全に温度依存。温度の変化を追って行けばよい。

$$\Delta U = \frac{3}{2} nR \Delta T = \frac{3}{2} nR \left(T' - T\right) = \frac{3}{2} \times 1.00 \times 8.31 \times (273 - 300) = -3.37 \times 10^2 \text{ J}$$

温度が下がっているので当然符号は負になる。

(2) 仕事を $W = P\Delta V$ で求められるのは Pが一定の場合のときのみ。今回は無理である。熱 力学第一法則を使いエネルギー収支から逆算しよう。今回、熱の出入りはないので、 $Q_{\rm in} = 0$ である。

$$Q_{\rm in} = \Delta U + W_{\rm out}$$

$$0 = -3.37 \times 10^2 + W_{\text{out}}$$

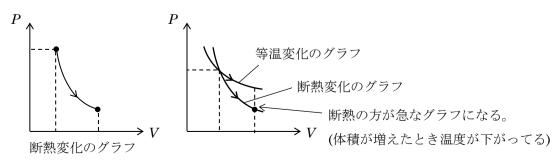
$$\therefore W_{\text{out}} = 3.37 \times 10^2 \text{ J}$$

☆ 断熱変化のグラフ

断熱変化では、気体が外に仕事をすることで温度が下がっていく。グラフにすると、等温 変化とすごく似た形のグラフになるので、『どちらが等温変化のグラフか』などを聞かれる ことがある。ただの暗記ではなくしっかり道筋をたてたイメージで頭に入れよう。

等温変化は、膨張しても温度は変化しない。断熱変化は、膨張したときに温度が下がる。

グラフを見極める際、Vが膨張したときを考え、温度を示す $P \times V$ の面積が小さくなるよ うな変化をするのが断熱変化であり、それはより急に傾いている方のグラフだとわかる。



☆ ポアソンの式

温度変化のイメージでグラフを見極める以外に、グラフの式を知っておくことでも見極められる。

等温変化は状態方程式 PV = nRT で、nRT が定数となるので、定数を k としたら、

$$PV = k$$

$$P = \frac{1}{V}k$$

断熱変化の場合は、実験から以下のような法則が見つかった。定数をkとして

$$PV^{\gamma} = k$$

これをポアソンの式という。そして、単原子分子理想気体であるなら $\gamma = \frac{5}{3}$ ということがわかっており

$$P = \frac{1}{V^{\frac{5}{3}}}k$$

となる。この式を比べれば、断熱変化の方が等温変化よりも急なグラフになることがわかる。

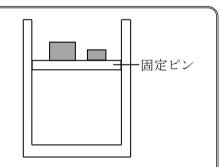
補足 比熱比γ (読み:ガンマ)

 γ は後ほど登場する定積モル比熱 C_V 、定圧モル比熱 C_P という物理量を用いた $\frac{C_P}{C_V}$ という値で、『比熱比』という。気体により異なる数値となる。

ConcepTest1 気体の状態変化

なめらかに動くピストンのついた容器に気体を 閉じ込めた。この容器には次のような操作ができる。

- a. 固定ピンを用いて、ピストンを固定する
- b. ピストンにおもりを追加で乗せる
- c. ピストンに乗ったおもりを取り除く
- d. 容器全体を熱い液体の中に入れる
- e. 容器全体を冷たい液体の中に入れる



次の(1)~(4)の変化をさせるには、a~e のどの操作をすればよいか。必要なら複数の操作を組み合わせよ。ただし、d、e の操作をしないとき、外部と熱のやりとりはないとする。

- (1) 圧力を変えることなく、体積を減らす
- (2) 温度を変えることなく、体積を減らす
- (3) 温度を変えることなく、圧力を減らす
- (4) 体積を変えることなく、圧力を減らす

ConcepTest1 解答 (1) e (2) b、e (3) c、d (4) a、e *c、eでも可

ConcepTest1 解説 前半で定性的な理解、後半で式を用いた理解の2通りの解説を読もう。

(1) ピストンの上のおもりを変えなければ、圧力は一定に保たれる。その上で体積を減らすには、気体の温度を下げればよい。気体の温度を下げるために冷たい液体の中に容器を入れる(e)の操作が必要である。

式で分析すると、状態方程式 PV=nRT より、P を変えずに V を小さくすると、T が小さくなることが説明できる。一方で、熱力学第一法則 $Q_{\rm in}=\Delta U+W_{\rm out}$ でエネルギー収支を考えると、T が小さくなるということは ΔU は負、体積 V が小さくなっているので $W_{\rm out}$ も負、結果 $Q_{\rm in}$ は負とわかるので、冷たい液体に入れる(e)が必要とわかる。

(2) 体積を減らすということは、ピストンを押し込むということで、ピストンの上におもり をのせる(b)の操作が必要である。また、ピストンを押し込むと温度は上がる。しかし、 温度は変えたくないので、冷たい液体の中に入れる(e)の操作が必要になる。

式で分析すると、状態方程式 PV=nRT より、T を変えずに V を小さくすると、P が大きくなるとわかるので、おもりをのせる(b)の操作が必要であることを説明できる。また、熱力学第一法則 $Q_{\rm in}=\Delta U+W_{\rm out}$ でエネルギー収支を考えると、温度を変えていないので ΔU は 0、体積が減るということは $W_{\rm out}$ は負、結果として $Q_{\rm in}$ は負とわかり、冷たい液体の中に入れる(e)が必要とわかる。

(3) 圧力を減らすためには、おもりを取り除く(c)が必要である。するとピストンが持ち上がり、体積が増える。体積が増えると温度が下がってしまうが、温度を変えたくないので、熱い液体に入れる(d)が必要とわかる。

式で分析すると、状態方程式 PV=nRT より、T を変えずに P を減らすと、V が増えるということがわかる。これと、熱力学第一法則 $Q_{\rm in}=\Delta U+W_{\rm out}$ でエネルギー収支を考えると、体積が増えるので $W_{\rm out}$ は正、温度を変えていないので ΔU が 0、結果として $Q_{\rm in}$ が正ということがわかり、熱い液体に入れる (\mathbf{d}) が必要とわかる。

(4) 体積を変えないためには固定ピンを入れればよい(a)。その上で圧力を減らしたいので温度を下げて、分子の運動エネルギーを減らせばよい。よって、冷たい液体の中に入れる(e)が必要とわかる。

式で分析すると、状態方程式 PV=nRT より、Vを変えずに Pを減らすと、Tが下がるとわかる。これと熱力学第一法則 $Q_{\rm in}=\Delta U+W_{\rm out}$ でエネルギー収支を考えると、体積が変わっていないので $W_{\rm out}$ は 0、温度が下がっているので ΔU が負、結果として $Q_{\rm in}$ が 負とわかるので、冷たい液体の中に入れる(e)が必要と説明できる。

(別解) ピンを使わなくても、おもりを減らす(c)操作で圧力は減らせる。しかし、おもりを減らすと膨張してしまう。膨張するだけで温度は下がるが、そこからさらに温度を下げ体積を小さくすることで、元の体積を維持できる。そのために冷たい液体の中に入れる(e)が必要とわかる。

コラム 断熱膨張・断熱圧縮

 $Q_{\rm in}$ = 0 の変化を断熱変化というが、それをさらに細かく分類し、断熱膨張、断熱圧縮、と呼ぶことがある。

断熱膨張 $Q_{in} = 0$ で気体の体積を大きくすること。現実世界ではすばやく膨張するような変化がこれにあたる。

膨張しているので、 W_{out} が正で温度は下がる。(気体が仕事をしている) スプレー缶で気体を噴出した後、缶がひんやりするのは断熱膨張によるもの。

断熱圧縮 \cdots $Q_{in}=0$ で気体の体積を小さくすること。現実世界ではすばやく圧縮するような変化がこれにあたる。

圧縮しているので、Wout が負で温度は上がる。(気体がサボっている)

大気圏突入時、隕石やロケットが燃えるのは断熱圧縮によるもの。空気との摩擦熱、というのは誤り。

自転車のタイヤに空気を入れた後、空気入れの根元が高熱になるのも断熱圧縮 によるもの。