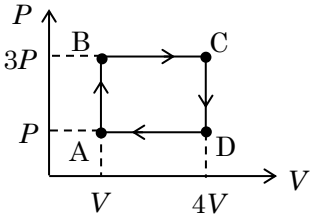
テーマ9 熱サイクルと熱効率

何段階も状態変化をする場合、熱力学第一法則 $Q_{in} = \Delta U + W_{out}$ を表にして追跡するとわかりやすい。これをエネルギー表と名づけよう。

問題8 熱サイクルとエネルギー表

n〔mol〕の単原子分子理想気体を次のように状態変化させたとき、各過程での熱力学第一法則の式を立て、エネルギー表を完成させよ。(P、V の文字を用いて埋めよ)

また、熱効率 e を求めよ。



	Q_{in}	= ΔU	+ W_{out}
A→B			
B→C			
C→D			
D→A			
サイクル合計			

問題8 解説

まず、$P-V$ グラフだけで、どんな状態変化が起きているか考察できるようになろう。

例えば、A→B は体積が V のまま P が増加している。そして温度が高いのは状態 B である。つまり、『定積変化で温度が上昇しているのが A→B』といえる。

では、いよいよエネルギー表を埋めていきたいが、基本的な方針は次のようになる。

① ΔU : $\Delta U = \frac{3}{2}nR\Delta T$（ただし、単原子分子理想気体の場合）

② W_{out} : $W_{out} = \int_{V_1}^{V_2} P\,dV$（$P-V$ グラフの面積ということ）

③ Q_{in} : ΔU と W_{out} を求めたら、熱力学第一法則より求められる。または、断熱変化という条件が与えられ $Q=0$ と決まることがある。基本的に Q_{in} を出す公式はないと考える。

自分で表を書こうとしたときは、最初に ΔU を埋めることから考えよう。状態方程式から T が求まり、T が決まれば ΔU が出せるという流れが多いのだ。

ABCD、4 つの状態での温度をそれぞれ T_A、T_B、T_C、T_D と置き、状態方程式で求める。

A : $PV = nRT_A$ … ①

B : $3PV = nRT_B$ … ②

C : $3P \cdot 4V = nRT_C$ … ③

D : $P \cdot 4V = nRT_D$ … ④

これで準備は OK だ。

$\Delta T =$ ㊙T－㊀T であり、これは、準備で立てた式を辺々引けばでる。

例えば、A→B の変化では $\Delta T = (T_B - T_A)$のデータがほしいが、これは、②式－①式より、

$$2PV = nR(T_B - T_A)$$

$$(T_B - T_A) = \frac{2PV}{nR}$$

と求められる。もちろん、状態方程式から、$T_A =$ ○○　などの形にそれぞれ変形して引き算してもよい、そこまで手間は変わらない。

あとは $\Delta U = \frac{3}{2}nR\Delta T$ の公式を使って表を埋めていく。

	Q_{in}	=	ΔU	+	W_{out}
A→B			$\Delta U = \frac{3}{2}nR(T_B - T_A) = \frac{3}{2}nR \times \frac{2PV}{nR} = 3\boxed{PV}$		
B→C			$\Delta U = \frac{3}{2}nR(T_C - T_B) = \frac{3}{2}nR \times \frac{9PV}{nR} = \frac{27}{2}\boxed{PV}$		
C→D			$\Delta U = \frac{3}{2}nR(T_D - T_C) = \frac{3}{2}nR \times \frac{(-8)PV}{nR} = -\boxed{12PV}$		
D→A			$\Delta U = \frac{3}{2}nR(T_A - T_D) = \frac{3}{2}nR \times \frac{(-3)PV}{nR} = -\boxed{\frac{9}{2}PV}$		
サイクル合計					

これで、ΔU はすべて埋めることができた。

次に W_{out} について考える。W_{out} は $P-V$ グラフの面積で出せることが多い。

A→B などは真上に移動しているので面積なしで、$W_{out} = 0$。

B→C などは縦 $3P$、横 $3V$ の長方形を作るので、$3P \times 3V = 9PV$

という風に W_{out} が出せる。注意したいのは、右向きの状態変化(B→C)は正の仕事で、左向きの状態変化(D→A)は負の仕事となる点だ。

グラフの面積を使って表を埋めていく。

	Q_{in}	=	ΔU	+	W_{out}
A→B			$3PV$		0
B→C			$\frac{27}{2}PV$		$+9PV$
C→D			$-12PV$		0
D→A			$-\frac{9}{2}PV$		$-3PV$
サイクル合計					

これで、ΔU と W_{out} がすべて埋まった。

Q_{in} は ΔU と W_{out} が埋まっていれば熱力学第一法則より、$\Delta U + W_{\text{out}}$ で出せる。

	Q_{in}	=	ΔU	+	W_{out}
A→B	$3PV$	‖	$3PV$		0
B→C	$\frac{45}{2}PV$	‖	$\frac{27}{2}PV$		$+9PV$
C→D	$-12PV$	‖	$-12PV$		0
D→A	$-\frac{15}{2}PV$	‖	$-\frac{9}{2}PV$		$-3PV$
サイクル合計		‖			

これでエネルギー表が完成である。

『サイクル合計』という欄がある。これは、1 周の経路の合計であるが、これを書く価値はものすごく高い。とりあえず埋めてみよう。

	Q_{in}	=	ΔU	+	W_{out}
A→B	$3PV$	‖	$3PV$		0
B→C	$\frac{45}{2}PV$	‖	$\frac{27}{2}PV$		$+9PV$
C→D	$-12PV$	‖	$-12PV$		0
D→A	$-\frac{15}{2}PV$	‖	$-\frac{9}{2}PV$		$-3PV$
サイクル合計	$6PV$ 合計	‖	0 合計		$6PV$ 合計

必ず 0 !!

必ず一緒!!

一周の状態変化を見てみると、A 点からスタートして、A 点に戻ってきている。ということは、**1 周したら元の温度に戻っている**のだ。元の温度に戻っているということは、**トータルでの内部エネルギーの変化 ΔU は必ず 0** となる。

また、$\Delta U_{\text{トータル}}$ が 0 であるならば、熱力学第一法則 $Q_{\text{in}} = \Delta U + W_{\text{out}}$ より

$Q_{\text{in トータル}} = 0 + W_{\text{out トータル}}$

$\boldsymbol{Q_{\text{in トータル}} = W_{\text{out トータル}}}$　　となり、必ず一緒の値になるのだ。

サイクル合計でミスのチェックを!!

☆ 熱効率 e とは

『$P-V$ グラフで 1 周して、もとの状態に戻ること』を熱サイクルといったりする。そして、熱サイクルの問題のゴールは、熱効率 e を出すことである。

たとえば、100 J の熱を与えて、40 J の仕事をして、60 J 余って蓄えるという熱機関があったとする。このとき熱効率は 0.40 (40%)となる。（Q_{in} = 100 J、W_{out} = 40 J、ΔU = 60 J）

『与えた熱のうち、何パーセントを仕事にできるか』を示すのが熱効率 e なのだ。

また、あまって蓄える 60%分をそのままにしておくと、温度が上がり続けてしまうので、たまってしまった分を放熱する過程が必要になる。

実は、先ほどの熱サイクルの問題は、まさにこの動きをしている。
エネルギー表の Q_{in} を見ると、ここにはプラスの値と、マイナスの値が両方あり、これは、機械を動かすため加えた熱がプラスの Q_{in}、あまって蓄えてしまった分をいったん逃がしているのがマイナスの Q_{in} ということなのだ。

まとめると、熱効率 e の公式は、

$$e = \frac{\text{した仕事の合計}}{\text{加えた熱}} = \frac{\text{エネルギー表の}W_{\text{out}}\text{のサイクル合計(+と}-\text{両方の合計)}}{\text{エネルギー表の}+\text{だけをチョイスした}Q_{\text{in}}\text{の合計}}$$

となる。
今回の問題で計算してみると、

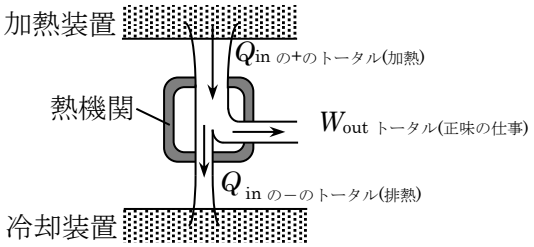
$$e = \frac{\text{エネルギー表の}W_{\text{out}}\text{のサイクル合計(+と}-\text{両方の合計)}}{\text{エネルギー表の}+\text{だけをチョイスした}Q_{\text{in}}\text{の合計}} = \frac{+6PV}{\frac{51}{2}PV} = \frac{12}{51} = 0.235\ \cdots$$

$e = 0.24$

となる。

$$\boxed{\text{熱効率}e = \frac{W_{\text{out}}\text{の合計（}+\text{も}-\text{もあわせて）}}{+\text{だけをチョイスした}Q_{\text{in}}\text{の合計（加熱の合計）}}}$$

熱機関は次のような模式図でエネルギーのやり取りを示すときもある。知っておこう。



ここで、熱効率は、

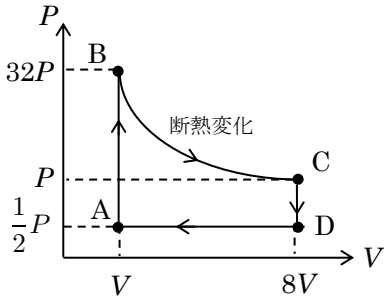
$$e = \frac{W_{\text{out トータル}}}{Q_{\text{in の+のトータル}}}$$

となる。

問題 9 断熱変化を含む熱サイクル

n〔mol〕の単原子分子理想気体を次のように状態変化させたとき、各過程での熱力学第一法則の式を立て、エネルギー表を完成させよ。(P、V の文字を用いて埋めよ)

また、熱効率 e を求めよ。



	Q_{in} =	ΔU +	W_{out}
A→B			
B→C			
C→D			
D→A			
サイクル合計			

問題 9 解説

まずは温度がわかれば求められる ΔU から埋めていく。状態方程式を立てて

A: $\frac{1}{2}PV = nRT_A$ … ①

B: $32PV = nRT_B$ … ②

C: $P \cdot 8V = nRT_C$ … ③

D: $\frac{1}{2}P \cdot 8V = nRT_D$ … ④

②−①をすると、($T_B - T_A$)が求まることなどを利用し、ΔT を求め、$\Delta U = \frac{3}{2}nR\Delta T$ の公式を使って表を埋めていく。

	Q_{in} =	ΔU	+ W_{out}
A→B		$U = \frac{3}{2}nR(T_B - T_A) = \frac{3}{2}nR \times \frac{63PV}{2nR} = \boxed{\frac{189}{4}PV}$	
B→C		$U = \frac{3}{2}nR(T_C - T_B) = \frac{3}{2}nR \times \frac{(-24)PV}{nR} = \boxed{-36PV}$	
C→D		$U = \frac{3}{2}nR(T_D - T_C) = \frac{3}{2}nR \times \frac{(-4)PV}{nR} = \boxed{-6PV}$	
D→A		$U = \frac{3}{2}nR(T_A - T_D) = \frac{3}{2}nR \times \frac{(-7)PV}{2nR} = \boxed{-\frac{21}{4}PV}$	
サイクル合計		0	

ミスのチェック

サイクル合計が 0 にならなければ、どこかで計算を間違えている。チェックに使おう。

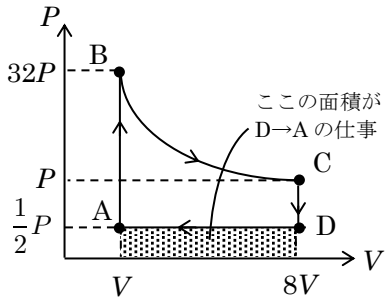
次に W_{out} について考える。曲線の変化をしている C→D は、グラフの面積から求めることはできない。D→A は直線なので、面積から出せるので、そこだけまずは求める。

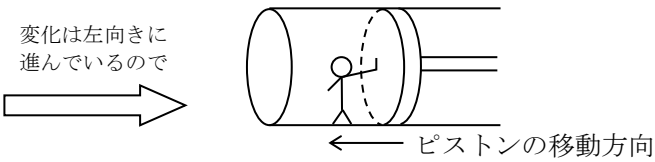
グラフの面積から求めると

A→B：$W_{out} = 0$

C→D：$W_{out} = 0$

D→A：$W_{out} = -(\frac{1}{2}P \times 7V) = -\frac{7}{2}PV$　(変化が縮小の方向なので、仕事は負になる)





ピストンの移動は上図のようになる。
これは負の仕事で、気体はサボっている。

これを表にまとめると

	Q_{in}	=	ΔU	+	W_{out}
A→B			$\frac{189}{4}PV$		0
B→C			$-36PV$		
C→D			$-6PV$		0
D→A			$-\frac{21}{4}PV$		$-\frac{7}{2}PV$
サイクル合計			0		

となる。

B→C の W_{out} はグラフから求められないので、他の情報を探す。

B→C は断熱変化と書いてあるので、Q_{in} が 0 ということがわかり、そこから熱力学第一法則を用いて W_{out} が求められる。

	Q_{in}	=	ΔU	+	W_{out}
B→C	0		$-36PV$		$+36PV$

↑ ここが 0 と決まって　　↑ ここが$+36PV$ と逆算できる

これでエネルギー表が完成する。

	Q_{in}	=	ΔU	+	W_{out}
A→B	$\frac{189}{4}PV$		$\frac{189}{4}PV$		0
B→C	0		$-36PV$		$36PV$
C→D	$-6PV$		$-6PV$		0
D→A	$-\frac{35}{4}PV$		$-\frac{21}{4}PV$		$-\frac{7}{2}PV$
サイクル合計	$\frac{130}{4}PV$ 合計		0		$\frac{130}{4}PV$ 合計

絶対 0 になる

絶対一緒になる

エネルギー表が完成したら熱効率を計算しよう。

$$e = \frac{\text{エネルギー表の}W_{\mathrm{out}}\text{のサイクル合計(+と − 両方の合計)}}{\text{エネルギー表の + だけをチョイスした}Q_{\mathrm{in}}\text{の合計}} = \frac{\frac{130}{4}PV}{\frac{189}{4}PV} = \frac{130}{189} = 0.687\cdots \fallingdotseq 0.69$$

ConcepTest2 熱サイクル

以下のことを根拠も含めて議論せよ。

(1) $P-V$ グラフで熱サイクルを示したとき、サイクルに囲まれている部分の面積は何を示すか。

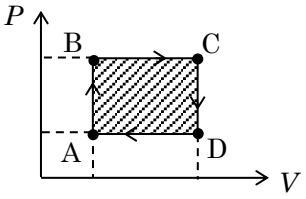
(2) 熱機関の $\Delta U_{\text{トータル}}$ は

ア.常に正である　イ. 常に負である　ウ. 常に 0 である

エ. $Q_{\text{トータル}}$ に等しい　オ. $W_{\text{トータル}}$ に等しい

ConcepTest2 解答例

(1) P－V グラフで囲まれている部分の面積は、$W_{\text{out トータル}}$を示している。例えば、右図のような熱サイクルの場合、B→C の変化での面積から、D→A の変化での面積を引き算したものが、囲まれた部分の面積といえる。
B→C では正の仕事をしていて、D→A では負の仕事をしており、その差は $W_{\text{out トータル}}$を示している。



(2) ウ
熱サイクルは、1 周で最初の状態に戻ってきているので、1 周での温度変化 ΔT が 0 であるといえる。トータルで温度変化がないということは、トータルでの内部エネルギー ΔU の変化は 0 であるといえる。

コラム　熱力学第二法則

熱力学第二法則は式で示されるものではなく、概念的な法則である。以下の 2 つがそれにあたる。教養として知っておこう。

Ⅰ. 熱効率 100%の熱機関は作ることができない。これは永久機関を作ることはできないことを意味する。

Ⅱ. 自然な熱の移動は、高温物体から低温物体の向きにしか起きない。低温物体から高温物体に熱を移動させるには仕事を経由する必要がある。

⇒系が低温だったとき、系からさらに熱を移動させる仕事の例としては、
①はじめに圧縮し系の温度をあげる→②環境のほうが温度が低くなり、環境に熱が逃げる→③熱が逃げた後、元の体積まで膨張させることにより最初の温度より低い温度になる
などがある。これに気化熱などの状態変化も組み合わせたものが冷蔵庫やエアコンの原理となる。

テーマ 10 モル比熱

『単原子分子理想気体』という記述がない問題では、$\Delta U = \frac{3}{2}nR\Delta T$ が使えない。こういった場合は、たいてい『モル比熱』という値が与えられ、それを用いて解く。すでに習っている『比熱』と比較して、定義を理解しよう。

定義

比熱 c … 1g の 1℃分の熱量 Q

モル比熱 C … 1mol の 1℃分の熱量 Q

⇒ 定積モル比熱 C_V … 定積変化をさせたときのモル比熱

定圧モル比熱 C_P … 定圧変化をさせたときのモル比熱

1g を 1K 温めるために必要な熱量 Q が c〔J〕であるので、仮に質量が m〔g〕なら m 倍、温度上昇が Δt〔K〕なら Δt 倍必要といえる。式にすると次のようになる。

$$Q = mc\Delta t$$

これをモル比熱 C で同様に考えると、

1mol を 1K 温めるために必要な熱量 Q が C〔J〕なので、n〔mol〕を ΔT〔K〕上昇させるのに必要な熱量 Q は次のようになる。

$$Q = nC\Delta T$$

ConcepTest3 単原子分子理想気体のモル比熱

以下の誘導に従い、単原子分子理想気体の定積モル比熱の大きさを答えよ。ただし、気体定数を R とする。

(1) 定積変化を想定すると、温度上昇に伴う気体の仕事 W_{out} は［ア］である。

(2) 気体の物質量を n、温度上昇を ΔT とすると内部エネルギーの上昇量は［イ］である。

(3) 定積モル比熱を C_V として熱量 Q_{in} を C_V の定義通りに計算すると、［ウ］となる。

(4) 前問［ウ］の式を用いて熱力学第一法則を立式すると、C_V は［エ］と求まる。

ConcepTest4 定積モル比熱と定圧モル比熱

以下のことを根拠とともに議論せよ。

同一の気体において、定積モル比熱 C_V と定圧モル比熱 C_P は

ア. C_V のほうが大きい　イ. C_P のほうが大きい　ウ. 気体により大小関係は異なる

＊ヒント：エネルギー収支（熱力学第一法則）をベースに考えてみよう

ConcepTest3 解答　ア. 0　イ. $\frac{3}{2}nR\Delta T$　ウ. $nC_V\Delta T$　エ. $C_V = \frac{3}{2}R$

ConcepTest3 解説

(1) ア　定積変化なので気体は仕事をしないので、$W_{out} = 0$

(2) イ　単原子分子理想気体なので、$\Delta U = \frac{3}{2}nR\Delta T$

(3) ウ　定積モル比熱 C_V は 1 mol の 1K 分が C_V〔J〕という意味なので、n〔mol〕の ΔT〔K〕の熱量 Q は $Q_{in} = nC_V\Delta T$ となる。

(4) エ　前問ウの Q_{in} を用いて、熱力学第一法則 $Q_{in} = \Delta U + W_{out}$ を立式すると、

$$nC_V\Delta T = \frac{3}{2}nR\Delta T + 0$$

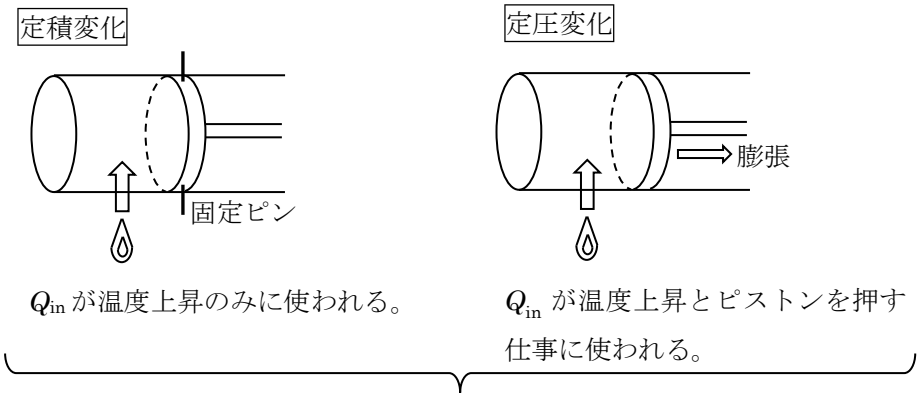
C_V について解いて

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

ConcepTest4 解答　イ. C_P のほうが大きい

ConcepTest4 解説

温度を 1 K あげるのに必要な熱量を考える。



熱力学第一法則で説明すると、

$$Q_{in} = \frac{3}{2}nR\Delta T + W_{out}$$

定圧変化では、温度上昇と仕事の両方に Q_{in} が使われるので、たくさん必要となる。

このことより、定圧モル比熱 C_P は定積モル比熱 C_V より大きいといえる。

重要　問題を解くときのモル比熱の使い方

定積モル比熱は、熱が全て温度上昇に使われたときの比熱といえるので、加えた熱と温度上昇の純粋な関係を示す係数といえる。これは、次のように言い換えることができる。

定圧変化でも他の変化でも、内部エネルギーの変化 ΔU は $nC_V\Delta T$ と計算ができる。

例えば、n〔mol〕の気体が、定圧変化で ΔT〔K〕上昇した際の熱力学第一法則の立式は次のように書ける。

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

定圧変化で必要な熱量（定義）　　純粋な温度上昇に必要な熱量

$$nC_P\Delta T = nC_V\Delta T + W_{out}$$

W_{out} の分だけ、定圧変化のときは多めに Q_{in} が必要というイメージと結びつけよう。

定圧変化でも、どんな変化でも $\Delta U = nC_V\Delta T$

問題 10　マイヤーの関係式

n〔mol〕の理想気体に Q〔J〕の熱を加えて定圧変化させたところ、温度が ΔT〔K〕上昇した。気体定数を R〔J/mol・K〕とする。

(1) この気体の定圧モル比熱はいくらか。

(2) 熱力学第一法則を立式して、この気体の定圧モル比熱 C_P と定積モル比熱 C_V の関係式を気体定数 R を用いて表せ。

問題 10 解答　(1) $C_P = \dfrac{Q}{n\Delta T}$　(2) $C_P = C_V + R$

問題 10 解説　単原子分子と書いていないので、$\Delta U = \dfrac{3}{2}nR\Delta T$ が使えないことに注意。

(1) モル比熱の定義が『1mol の 1K 分の熱量』なので、物質量と温度変化で割る。$C_P = \dfrac{Q}{n\Delta T}$

＊ 単純に $Q = nC_P\Delta T$ の定義式を変形してもよい。

(2) 加えた熱量 Q は、定圧モル比熱を用いて $nC_P\Delta T$

内部エネルギーの変化 ΔU は、定積モル比熱を用いて $nC_V\Delta T$

気体のした仕事 W_{out} は、圧力を P、体積の変化量を ΔV としたら $W_{out} = P\Delta V$

これらより、熱力学第一法則 $Q_{in} = \Delta U + W_{out}$ を立式すると、

$$nC_P\Delta T = nC_V\Delta T + P\Delta V$$

理想気体なので状態方程式が成り立ち、$P\Delta V = nR\Delta T$ といえる。これを代入して、

$$nC_P\Delta T = nC_V\Delta T + nR\Delta T$$

$\therefore C_P = C_V + R$　　＊この式を『マイヤーの関係式』という。

モル比熱　説明できるようにしたいこと

・モル比熱は 1mol の 1K 分の熱量 Q を示す。（定義）

定積変化　$Q_{in} = nC_V \Delta T$　　定圧変化　$Q_{in} = nC_P \Delta T$

・定圧変化など、他のどんな変化でも、定積モル比熱を用いて $\Delta U = nC_V \Delta T$（最重要）

＊定積モル比熱 C_V を使っているのに、定積変化限定の式ではなく、すべての変化で使えることがポイント。断熱変化とかでも使える。

・単原子分子理想気体であれば $\Delta U = \frac{3}{2}nR\Delta T$ なので、$C_V = \frac{3}{2}R$

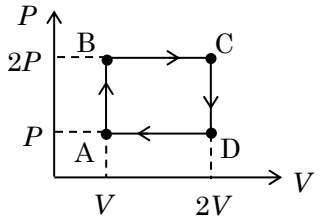
＊問題文に単原子分子理想気体と書いていない場合でも $C_V = \frac{3}{2}R$ とあったら単原子分子理想気体であるということを示している。

・マイヤーの関係式　$C_P = C_V + R$（状態方程式が成立すれば成立→理想気体なら成立）

各項目を暗記ではなく説明できるようになりましょう。

問題 11　モル比熱と熱サイクル

なめらかなピストンを備えたシリンダーに n〔mol〕の理想気体を入れ、図のように気体の状態を A→B→C→D→A の順に変化させた。この気体の定積モル比熱を C_V、状態 A における絶対温度を T、気体定数を R として、次の問いに答えよ。



(1) 状態 B、C、D における気体の絶対温度、T_B、T_C、T_D はいくらか。T を用いて表せ。

(2) 状態変化 A→B、B→C、C→D、D→A において、気体が吸収した熱量 Q_{AB}、Q_{BC}、Q_{CD}、Q_{DA} はいくらか、C_V を含む式で表せ。

(3) このサイクルを熱機関とみなし、気体が単原子分子であったとすると、熱効率は何%になるか。整数で答えよ。

問題 11 解答 (1) $T_B = 2T$　$T_C = 4T$　$T_D = 2T$

(2) $Q_{AB} = nC_VT$、$Q_{BC} = 2n(C_V+R)T$、$Q_{CD} = -2nC_VT$、$Q_{DA} = -n(C_V+R)T$　(3) 15 %

問題 11 解説　単原子分子理想気体という文字がない。よって $\Delta U = \frac{3}{2}nR\Delta T$ が使えない。

しかし、モル比熱が与えられている。$\Delta U = nC_V\Delta T$ を使おう。

この式は『定積変化限定の式』ではなく『すべての変化で使える式』であることが最重要ポイントとなる。

(1) 熱学ではとりあえず最初に状態方程式を立てよう。各状態で立式すると、

A : $PV = nRT$・・・①　　B : $2PV = nRT_B$・・・②

C : $4PV = nRT_C$・・・③　　D : $2PV = nRT_D$・・・④

①÷②より、

$$\frac{PV}{2PV} = \frac{nRT}{nRT_B}$$

$$\therefore T_B = 2T$$

同様に、①÷③で、$T_C = 4T$、①÷④で、$T_D = 2T$ と求められる。

(2) 熱サイクルの問題では情報量が多くなって整理できなくなってしまうことが多いので、必ずエネルギー表を書くようにしよう。

③ $Q_{in} = \Delta U + W_{out}$ で求まる

① 公式 $\Delta U = nC_V\Delta T$ で求める

② グラフの面積から求める

	Q_{in} =	ΔU +	W_{out}
A→B（定積変化）	nC_VT	$nC_V\Delta T = nC_V(T_B - T_A) = nC_VT$	0
B→C（定圧変化）	$2n(C_V+R)T$	$nC_V\Delta T = nC_V(T_C - T_B) = 2nC_VT$	$+2PV \Rightarrow +2nRT$（①式で変形）
C→D（定積変化）	$-2nC_VT$	$nC_V\Delta T = nC_V(T_D - T_C) = -2nC_VT$	0
D→A（定圧変化）	$-n(C_V+R)T$	$nC_V\Delta T = nC_V(T_A - T_D) = -nC_VT$	$-PV \Rightarrow -nRT$（①式で変形）
サイクル合計	$+nRT$	0	$+nRT$

ミスのチェック

それぞれの変化 Q_{AB}、Q_{BC}、Q_{CD}、Q_{DA} をエネルギー表から読みとると

$Q_{AB} = nC_VT$、$Q_{BC} = 2n(C_V+R)T$、$Q_{CD} = -2nC_VT$、$Q_{DA} = -n(C_V+R)T$

$\boxed{*\text{別解}}$

今回はエネルギー表を用いて Q_{in} を求めたが、定義から直接求めることも可能である。

A→B は定積変化なので、定積モル比熱 C_V を用いて、$Q_{\mathrm{AB}} = nC_V\Delta T \quad \Rightarrow \quad nC_VT$

B→C は定圧変化なので、定圧モル比熱 C_P を用いる。マイヤーの関係式から $C_P = C_V + R$ であることに注意して、$Q_{\mathrm{BC}} = nC_P\Delta T = n(C_V + R)\Delta T \quad \Rightarrow \ 2n(C_V + R)T$

ただし、定圧、定積以外の変化ではこの解法は使えないし、W_{out} を用いて熱効率を出すことが多いので、結局エネルギー表を完成させることが必要になることが多い。別解の方をメインの解き方にはしないようにしよう。

(3) 熱効率は

$$e = \frac{\text{エネルギー表の}W_{\mathrm{out}}\text{のサイクル合計(+と}-\text{両方の合計)}}{\text{エネルギー表の}+\text{だけをチョイスした}Q_{\mathrm{in}}\text{の合計}}$$

エネルギー表の情報からそれぞれの値を求め代入すると、

$$e = \frac{nRT}{nC_VT + 2n(C_V + R)T} = \frac{R}{3C_V + 2R}$$

単原子分子理想気体であれば、$C_V = \dfrac{3}{2}R$ なので、これを代入して、

$$e = \frac{R}{3\cdot\frac{3}{2}R + 2R} = \frac{2}{13} = 0.153\cdots \fallingdotseq 15\%$$

ここまでで、熱力学の基本は全て終わりである。ここから先は、基本から少し外れた典型問題を網羅していく。

テーマ 11 ポアソンの式（断熱変化の式）の活用

問題 12 ポアソンの式

物質量 n の単原子分子理想気体があり、はじめ圧力 P_0、体積 V_0、温度 T_0 の状態 A にあった。この気体を断熱膨張させ体積を $8V_0$ にする。この状態を状態 B とする。ただし、気体定数を R とし、単原子分子理想気体が断熱変化する際、気体の圧力と体積の間には $P \times V^{\frac{5}{3}}$ = (一定)の関係があるとする。

(1) この気体を断熱膨張させ $8V_0$ の体積になったときの圧力を求めよ。

(2) この気体を断熱膨張させ $8V_0$ の体積になったときの温度を求めよ。

(3) 状態 A から状態 B に変化させたときの気体のした仕事を求めよ。

問題 12 解答 (1) $P' = \frac{1}{32}P_0$ (2) $T' = \frac{1}{4}T_0$ (3) $W_{out} = \frac{9}{8}nRT_0$

問題 12 解説

(1) $P \times V^{\frac{5}{3}}$ = (一定)という関係が、断熱変化だけで成立するポアソンの式といわれるものである。具体的に使う際は、

前 $P \times V^{\frac{5}{3}}$ = 後 $P' \times V'^{\frac{5}{3}}$ という関係式を作るとよい。今回の場合は、

$$P_0 \times V_0^{\frac{5}{3}} = P' \times (8V_0)^{\frac{5}{3}}$$

となる。$\frac{5}{3}$乗が $8V_0$ にかかっているので、8 にはかかっていて、P にはかかっていない。

$$P_0 \times V_0^{\frac{5}{3}} = P' \times (8V_0)^{\frac{5}{3}}$$
$$P_0 \times V_0^{\frac{5}{3}} = P' \times 8^{\frac{5}{3}} \times V_0^{\frac{5}{3}}$$
$$P_0 = P' \times 8^{\frac{5}{3}}$$
$$P_0 = P' \times (2^3)^{\frac{5}{3}}$$
$$P_0 = P' \times 2^5$$
$$\therefore P' = \frac{1}{32}P_0$$

(2) 状態 A と状態 B の状態方程式を連立して解く。

状態 A $P_0V_0 = nRT_0$ … ①

状態 B $\frac{1}{32}P_0 \times 8V_0 = nRT'$ … ②

①÷②より

$$\frac{P_0V_0}{\frac{1}{32}P_0 \times 8V_0} = \frac{nRT_0}{nRT'}$$
$$\therefore T' = \frac{1}{4}T_0$$

(3) 断熱変化なので $Q_{\text{in}} = 0$ であり、これと熱力学第一法則 $Q_{\text{in}} = \Delta U + W_{\text{out}}$ より

$$W_{\text{out}} = -\Delta U$$

また、単原子分子理想気体なので$\Delta U = \frac{3}{2}nR\Delta T$と計算できるので

$$W_{\text{out}} = -\left(\frac{3}{2}nR\Delta T\right)$$

$$W_{\text{out}} = -\left\{\frac{3}{2}nR\left(\frac{1}{4}T_0 - T_0\right)\right\}$$

$$\therefore W_{\text{out}} = \frac{9}{8}nRT_0$$

＊ポアソンの式$P \times V^{\gamma}$ = (一定)　の『γ（読み：ガンマ)』は比熱比といわれる値で、

$\frac{\text{定圧モル比熱}C_P}{\text{定積モル比熱}C_V}$の値である。単原子分子理想気体の場合は、$\frac{\text{定圧モル比熱 }\frac{5}{2}R}{\text{定積モル比熱 }\frac{3}{2}R} = \frac{5}{3}$

となるので、$P \times V^{\frac{5}{3}}$ = (一定)　という式になる。

＊ポアソンの式は状態方程式を使って変形し、T と V の関係として示されるときもある。

$$P \times V^{\gamma} = \left(\text{一定}\right)$$

状態方程式より、$P = \frac{nR}{V}T$ となるので

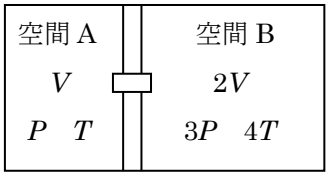
$$\frac{nR}{V}T \times V^{\gamma} = \left(\text{一定}\right)$$

$$T \times V^{\gamma-1} = \frac{\left(\text{一定}\right)}{nR} = (\text{一定})$$

テーマ 12 内部エネルギーの保存・断熱自由膨張

問題 13 内部エネルギーの保存・断熱自由膨張

図のように、断熱容器の中央にピストンを固定し、体積 V、体積 $2V$ の 2 つの空間に分けた。空間 A には圧力 P、絶対温度 T の単原子分子理想気体が、空間 B には圧力 $3P$、絶対温度 $4T$ の単原子分子理想気体がそれぞれ入れられている。



(1) コックを開けて気体が平衡状態になったとき、気体の絶対温度と圧力はいくらになるか。

次に、空間 A には最初と同じように、圧力 P、絶対温度 T の単原子分子理想気体を入れ、空間 B は真空にした。

(2) コックを開けて気体が平衡状態になったとき、気体の絶対温度と圧力はいくらになるか。

問題 13 解答 (1) 絶対温度：$\frac{14}{5}T$　圧力：$\frac{7}{3}P$　(2) 絶対温度：T　圧力：$\frac{1}{3}P$

問題 13 解説

(1) 自由に動くピストンではないので、力のつりあいは立てられない。状態方程式などから求める形になる。混合後の圧力を P'、絶対温度を T'とし、混合後の体積は $3V$、物質量が n_A+n_B になることに注意して立式する。（下線は不明数の目印。）

空間 A：$P\times V=\underline{n_A}\times\underline{R}\times T$　　空間 B：$3P\times 2V=\underline{n_B}\times\underline{R}\times 4T$

$\Rightarrow PV=\underline{n_A}\underline{R}T$ …①式　　$\Rightarrow 3PV=2\underline{n_B}\underline{R}T$ …②式

混合後：$\underline{P'}\times 3V=(\underline{n_A}+\underline{n_B})\underline{RT'}$

$\Rightarrow 3\underline{P'}V=(\underline{n_A}+\underline{n_B})\underline{RT'}$ …③式

不明数に対して式の数が足りないので、もう 1 つ関係式を見つける必要がある。

ここで、『断熱容器での気体の混合』では『内部エネルギーが変化の前後で保存する』ことを用いる。外に熱が漏れたり、ピストンの移動による仕事があったりすると内部エネルギーは保存しないので注意しよう。

前内部エネ ＝ 後内部エネ を立式すると、

$$\frac{3}{2}n_A R\times T+\frac{3}{2}n_B R\times 4T=\frac{3}{2}(n_A+n_B)RT'$$

ただし、これだと不明数が多い立式になるので、内部エネ U を$\frac{3}{2}nRT$ ではなく$\frac{3}{2}PV$ で立式した方が解きやすい。

㊀内部エネ　＝　㊁内部エネ

$$\frac{3}{2}\times P\times V+\frac{3}{2}\times 3P\times 2V=\frac{3}{2}P'\times 3V$$

$\Rightarrow$ $7PV=3\underline{P'}V$…④式

④式を P'について解いて、

$$P'=\frac{7}{3}P \quad \cdots \boxed{答}$$

ここまでの式を連立して V'を求める。

①式を変形して、

$$n_{\mathrm{A}}=\frac{PV}{RT} \quad \cdots ①'式$$

②式を変形して、

$$n_{\mathrm{B}}=\frac{3PV}{2RT} \quad \cdots ②'式$$

③式を変形して、

$$n_{\mathrm{A}}+n_{\mathrm{B}}=\frac{3P'V}{RT'} \quad \cdots ③'式$$

③'式に①'式と②'式を代入して、n_{A}、n_{B}を消去する。ついでに R も消える。

$$\frac{PV}{RT}+\frac{3PV}{2RT}=\frac{3P'V}{RT'}$$

整理して、

$$\frac{P}{T}+\frac{3P}{2T}=\frac{3P'}{T'}$$

$$\frac{5P}{2T}=\frac{3P'}{T'}$$

この式に$P'=\frac{7}{3}P$ を代入してP'を消去

$$\frac{5P}{2T}=\frac{3\times\frac{7}{3}P}{T'}$$

$$\frac{5P}{2T}=\frac{7P}{T'}$$

T'について解いて

$$T'=\frac{14}{5}T \quad \cdots \boxed{答}$$

(2) 膨張しているので、温度が下がりそうなイメージなのだが、今回の場合は膨張しても温度が下がらない。よって T のままとなる。… 答

膨張したときに温度が下がるのは、ピストンを押すという仕事をして、気体の内部エネルギーを消費してしまうからである。しかし、真空に膨張するときにはピストンを押したりしていないので、エネルギーの消費はないのだ。

＊前問(1)のような気体の混合では、別空間の気体とエネルギーのやりとりをするので、気体の温度は変化する。(2)で内部エネルギーの保存の式を立てても、温度が変わらないことは説明できる。

温度 T が変わらないことに注意し、膨張後の圧力を P' として、状態方程式を立てると、

初期状態　　膨張後

$PV = nRT$ …⑤式　　$P' \times 3V = nRT$ …⑥式

⑤式÷⑥式で辺々を割り算して、

$$\frac{P \times V}{P' \times 3V} = \frac{nRT}{nRT}$$

$$\therefore P' = \frac{1}{3}P \quad \cdots \text{答}$$

＊ (2)のように、真空へ膨張することを『自由膨張』といい、W_{out} が 0 であることがポイントなる。さらに断熱状態での膨張の場合は『断熱自由膨張』となり、Q_{in} も 0 となり、気体の温度は変わらないのだ。

テーマ 13 液体の圧力

出題頻度は低いが、知ってないと解けないタイプの問題なので、練習しておこう。

問題 14 発展 U 字管に閉じ込められた気体

図 1 のように、3 つの栓 A、B、C がついている一様な太さの U 字管が圧力 P_0 の大気中に鉛直に置かれている。U 字管内の気体は自由に熱を外部とやりとりでき、常に外気と同じ温度を保つ。U 字管の底から測って栓 A と C は同じ高さの位置についており、栓 B は U 字管の底部中央についている。はじめ、栓 B のみを閉じておき、密度が ρ の水銀を左右の口から U 字管に注入し、左側の気柱 X の長さを h_1、右側の気柱 Y の長さを h_2 にした。ただし、$h_2>h_1$ とする。また、水銀の蒸発は無視できるものとし、重力加速度の大きさを g とする。

(1) この状態で、栓 B の両側面にかかる圧力の差を求めよ。

(2) 次に、図 2 のように、栓 A、C を閉じて栓 B を開いたところ、ガラス管内の液面の高さが変化し、気柱 X の長さは l_1 となり、気柱 Y の長さは l_2 となった。この状態のとき、気柱 X、Y の圧力はそれぞれ p_1、p_2 であったとする。p_1、p_2 はそれぞれ P_0 の何倍か。

(3) 気柱の長さ h_1、h_2、l_1、l_2 を測定して、大気の圧力を求めたい。大気圧 P_0 はどのように表されるか。

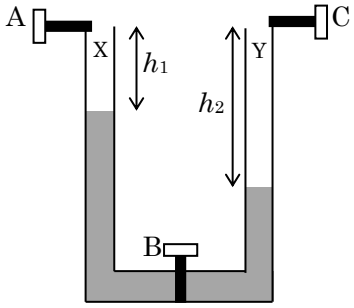


図 1

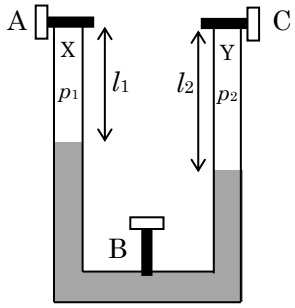


図 2

⇒セミナーP143 282

問題 14 解答 (1) $\rho(h_2-h_1)g$ (2) p_1 : $\dfrac{h_1}{l_1}$ 倍 、 p_2 : $\dfrac{h_2}{l_2}$ 倍 (3) $\dfrac{\rho(l_2-l_2)l_1l_2g}{h_2l_1-h_1l_2}$

問題 14 解説

(1) 液体の圧力を出す公式を思い出そう。

公式

(液体の圧力) = $P_0 + \rho hg$

＊『(大気の重さ＋液体の重さ)÷面積』から導出する。
導出方法を確認しておこう。P_0 を忘れがちなので注意。

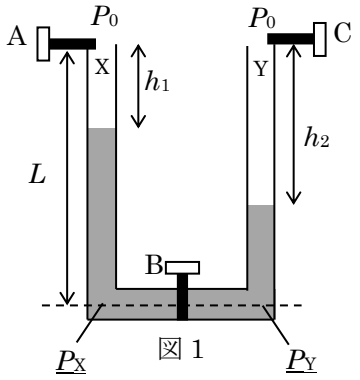


図 1

左図のように、U 字管の高さを L とし、X 側と Y 側それぞれの栓 B の深さでの水圧 P_X、P_Y を求める。

気柱 X

深さが $L-h_1$ なので、水圧 P_X は公式 $P_0 + \rho hg$ より、

$$P_X = P_0 + \rho(L-h_1)g$$

気柱 Y

深さが $L-h_2$ なので、水圧 P_Y は公式 $P_0 + \rho hg$ より、

$$P_Y = P_0 + \rho(L-h_2)g$$

これらを用いて P_X と P_Y の圧力の差 ΔP を計算すると、

$$\Delta P = P_X - P_Y$$

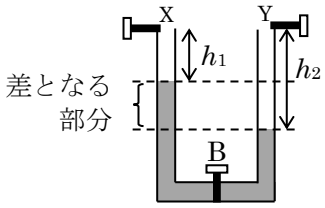
$$\Delta P = P_0 + \rho(L-h_1)g - \{P_0 + \rho(L-h_2)g\}$$

$$\therefore \Delta P = \rho(h_2-h_1)g \quad \cdots \text{答}$$

補足

＊ $h_2 > h_1$ という関係から、$P_X > P_Y$ とわかるので、引き算の順番を $P_X - P_Y$ とした。

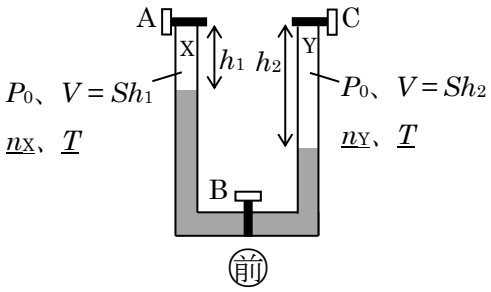
＊ 水圧による力は『その面よりも上にある流体の重さだけ力を受ける』と考えられので、上にある流体の量の差だけ、水圧にも差が出ていると考えることもできる。今回の場合、右図の『差となる部分』の水銀分だけ X の総量が多く、その重さは、$\rho S(h_2-h_1)g$ である。この重さの差を面積 S で割ったものが圧力の差であり、$\rho(h_2-h_1)g$ と答えを出せる。

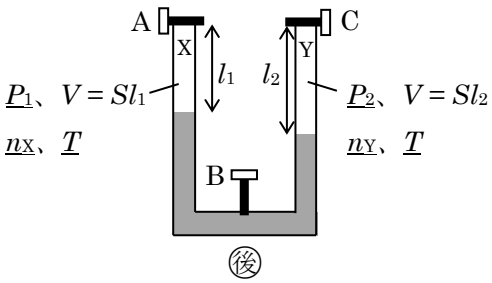


正確には、(差となる部分の X の水銀の重さ)－(差となる部分の Y の空気の重さ) が差になるが、この長さ程度の空気だと、とても軽いので無視してしまう。このことは、気柱 X と気柱 Y の気圧を、両方とも P_0 とおいてよい根拠となっている。

＊ 栓 B での圧力を求める際に、気柱 X や気柱 Y の真下 L の地点で圧力を計算している。実際は真下 L からいくらか横に進んだ場所が栓 B であるにも関わらず。これは、『同じ高さの場所では同じ圧力となる』という流体力学の基本原理を用いている。水圧は高さのみで決まるのだ。

(2) 前問(1)で出したように、栓 B の左右で圧力の差があるので、栓 B を開くと流体が移動してしまう。栓 B を開ける前後を図にして情報を整理してみる。
栓 A、C を閉じているので気体の物質量が前後で変化しないこと、熱を外部とやりとりできるので温度は常に外部の大気と同じになること、に注意して文字をおく。（未知数には下線の目印をつけている。）





状態方程式を立てると、P_0 と P_1、P_2 の関係が導ける。

前の状態方程式

気柱 X：$P_0Sh_1 = n_XRT$ … ①式

気柱 Y：$P_0Sh_2 = n_YRT$ … ②式

後の状態方程式

気柱 X：$P_1Sl_1 = n_XRT$ … ③式

気柱 Y：$P_2Sl_2 = n_YRT$ … ④式

①÷③で辺々を割り算し、n_XRT を消去

$$\frac{P_0Sh_1}{P_1Sl_1} = \frac{n_XRT}{n_XRT}$$

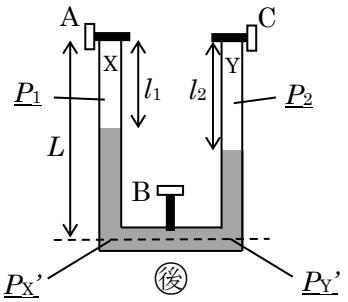
$$\therefore P_1 = \frac{h_1}{l_1}P_0 \qquad \text{よって}\ \frac{h_1}{l_1}\ \text{倍}$$ …答

②÷④で辺々を割り算し、n_YRT を消去

$$\frac{P_0Sh_2}{P_2Sl_2} = \frac{n_YRT}{n_YRT}$$

$$\therefore P_2 = \frac{h_2}{l_2}P_0 \qquad \text{よって}\ \frac{h_2}{l_2}\ \text{倍}$$ …答

(3) 水銀による水圧の関係式を立てることで、P_0 と ρ や l の関係を導ける。



栓 B を開けたあとの水銀の移動は、栓 B の両端で圧力が同じになるまで行われることがポイント。後の状態で前問(1)と同様に栓 B の両端で圧力を計算すると、それは等しくなるのだ。

U 字管の高さを L とし、X 側の水圧 P_X'、Y 側の水圧 P_Y'を計算し、関係式を立てると

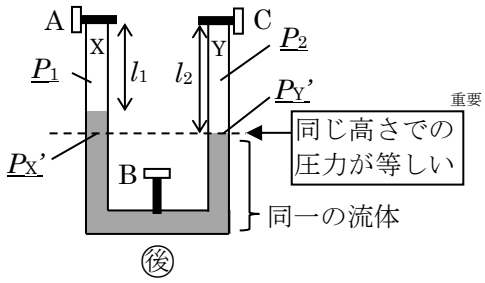
$$P_X' = P_Y'$$

$$\Rightarrow P_1 + \rho (L - l_1) g = P_2 + \rho (L - l_2) g$$

$$\Rightarrow P_1 + \rho (l_2 - l_1) g = P_2 \quad \cdots ⑤式$$

重要な補足

⑤式は、以下のように立てることの方が多い。



矢印の高さでの水圧を P_X'、P_Y' として計算すると、

$$P_X' = P_1 + \rho (l_2 - l_1) g$$

$$P_Y' = P_2$$

$P_X' = P_Y'$ なので、

$$P_1 + \rho (l_2 - l_1) g = P_2 \cdots ①式$$

⑤式に、前問(2)で求めた P_1、P_2 を代入すると、

$$P_1 + \rho (l_2 - l_1) g = P_2$$

$$\Rightarrow \frac{h_1}{l_1} P_0 + \rho (l_2 - l_1) g = \frac{h_2}{l_2} P_0$$

P_0 について解いて、

$$\left(\frac{h_2}{l_2} - \frac{h_1}{l_1}\right) P_0 = \rho (l_2 - l_1) g$$

$$\left(\frac{h_2 l_1 - h_1 l_2}{l_1 l_2}\right) P_0 = \rho (l_2 - l_1) g$$

$$\therefore P_0 = \frac{\rho (l_2 - l_1) l_1 l_2 g}{h_2 l_1 - h_1 l_2} \quad \cdots \boxed{答}$$