§A:公式理解問題

1 ≪テーマ≫比熱と熱容量

解答 A>B＞F＞C＞E＞D

解説 比熱 c は 1 g を 1℃温度上昇させるのに必要な熱量。よって m〔g〕の物体を 1℃上昇させるために必要な熱量は、『$m \times c$』となる。熱容量 C は、指定された物体を 1℃上昇させるために必要な熱量である。これは『$m \times c$』のことである。（公式 $C = mc$）

これらの値から、液体が 100℃になるまでの時間を計算する。

A 比熱 $c = 4.2$ なので、この液体 1g が 1℃上昇するのに必要な熱量は 4.2 J と言え、200 g あるので A 全体が 1℃上昇するには、200×4.2 = 840 J 必要だとわかる。
そして、30℃から 100℃にあげるには 70℃上昇させなければいけないので、必要な熱量は 840×70 = 58800 J とわかる。この計算が公式 $Q = mc\Delta t$ のことである。

B A と同様に考えると、必要な熱量は 42000 J

C A と同様に考えると、必要な熱量は 21000 J

D 熱容量 C = 65 ということから、D 全体を 1℃上昇させるのに必要な熱量は 65 J といえる。（D では質量 m と比熱 c はわからないが必要な熱量は計算できるのだ）
20℃上昇させるので、必要な熱量は 65×20 = 1300 J

E D と同様に考えると、必要な熱量は 4550 J

F A と同様に考えると、必要な熱量は 35000 J

必要な熱量が大きいほど、温度上昇に時間がかかるので、解答は A>B＞F＞C＞E＞D

2 ≪テーマ≫状態方程式　熱力学第一法則

解答 (1) $T = 3.00\times10^2$〔K〕　(2) $P = 1.00\times10^5$〔N/m²〕　(3) $T' = 5.99\times10^2$〔K〕
(4) $W_{\mathrm{out}} = 2.49\times10^3$〔J〕　(5) $\Delta U = 3.73\times10^3$〔J〕　(6) $Q_{\mathrm{in}} = 6.22\times10^3$〔J〕

解説　状態Ⅰから状態Ⅱへの変化は『自由に動くピストンが静止している』ということから、『ピストンに働く力がつりあっている。』といえ、容器内の気体の圧力と、外の空気の圧力がつりあっているということになる。まとめると**『容器内の気体の圧力と外気圧は常に等しい。』**ということである。このように圧力一定で状態変化することを等圧変化(定圧変化)という。

(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、

$$T = \frac{PV}{nR} = \frac{1.00\times10^5\times2.49\times10^{-2}}{1.00\times8.31} = 3.00\times10^2\text{〔K〕}$$

(2) 解説の最初に述べたように、滑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外気圧と常に等しい。よって

$P = 1.00\times10^5$〔N/m²〕

(3) 状態Ⅱの圧力、体積、モル数がわかっているので状態方程式で解ける。

$$T' = \frac{PV'}{nR} = \frac{1.00\times10^5\times4.98\times10^{-2}}{1.00\times8.31} = 5.99\times10^2\text{〔K〕}$$

(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。

＊圧力が一定でない場合、$P\Delta V$のPが時々刻々と変化するので、この公式は使えず、$P-V$グラフの面積から求めたりする。

$$W_{\mathrm{out}} = P\Delta V = P(V-V') = 1.00\times10^5\times(4.98-2.49)\times10^{-2} = 2.49\times10^3\text{〔J〕}$$

(5) 内部エネルギーは、$\Delta U = \frac{3}{2}nR\Delta T$ で求まる。

$$\Delta U = \frac{3}{2}nR\Delta T = \frac{3}{2}nR(T'-T) = \frac{3}{2}\times1.00\times8.31\times(599-300) = 3.73\times10^3\text{〔J〕}$$

(6) 気体に加えられた熱（外部から供給された熱）は熱力学第一法則$Q_{\mathrm{in}} = \Delta U + W_{\mathrm{out}}$から考える。(4)(5)の値を使って計算すると、

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

$Q_{\mathrm{in}} = (2.49+3.73)\times10^3 = 6.22\times10^3$〔J〕

§B:概念理解問題

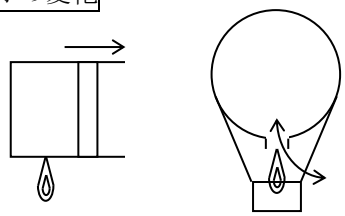
1 ≪テーマ≫等圧変化の見極め

力のつりあいから、等圧変化なのかを見極めることがポイント

解答　ア、ウ、オ

解説　ポイントは『なめらかに動くピストン』と『圧力』の関係である。

ア.オの変化

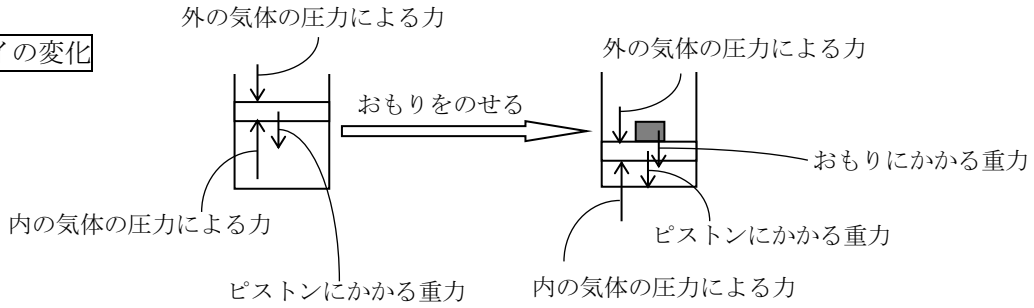


ア.オは、内部の気体が温められる ⇒ 内の圧力が上がる ⇒ 外からの圧力より大きくなるのでピストンを押す or 気体が外に出る ⇒ 体積が大きくなった分、圧力が下がる ⇒ 外気圧と同じ圧力になったところで膨張が止まるというイメージ。定圧変化をしている。

急速な変化でなければ、ほんのわずかでも内部の圧力がおおきくなったとき、すぐに圧力を下げる変化(体積が大きくなる)が起きて、一定の圧力で変化しているといえるのだ。

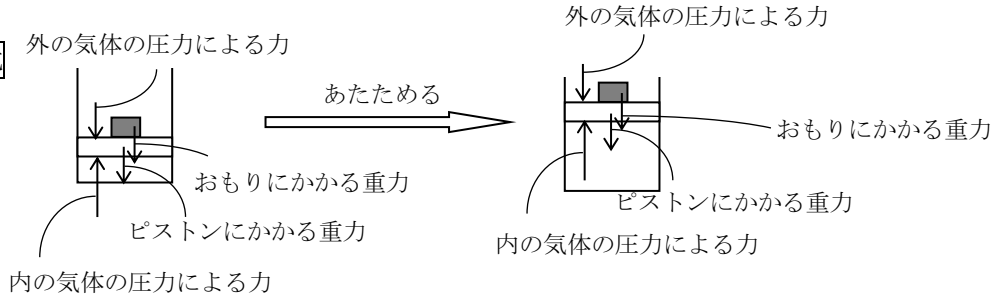
イ　ウ　エを考えるときは、『力のつりあい』を考える。(アも力のつりあいで説明できる)

イの変化



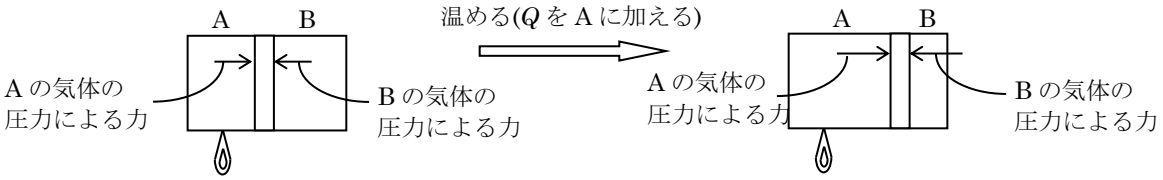
上図のように力を書け、つりあいの式を書くと、おもりをのせ体積が小さくなったときは、おもりにかかる重力の分だけ、内の気体の圧力による力は大きくなっていなければならない。圧力は変化前後で大きくなるのだ。

ウの変化



上図のように力を書け、つりあいの式を書くと、あたためることで体積は大きくなっているが力関係のベクトルは一切変化がないことがわかる。つまり内部の圧力は変わらない。定圧変化である。イメージでいうと、温まり圧力が大きくなる ⇒ ピストンを押し上げる ⇒ 膨張した分、圧力が下がる ⇒ 結果として、圧力一定の変化をする というイメージ。

エの変化



上図のように力を書け、つり合いの関係より、A の気体の圧力と、B の気体の圧力は常に一緒だと考えられる。しかし、B に注目すると、B は熱量のやりとりはなく仕事をされているという状況であるので、温度が上がると考えられ、$PV = nRT$ の状態方程式で計算すると、圧力が大きくなるといえる。B と A の圧力がいつも同じといえるので、B の圧力が上がっているなら、A の圧力も上がっているといえる。定圧変化ではないのだ。

なめらかに自由に動くピストン
気体の出入りが自由な状況
} 外の気体の圧力と常に同じ圧力になる
＊外の気体の圧力が一定なら『等圧変化』となる

2 ≪テーマ≫熱力学第一法則

解答　A：Q_{in}　0 、ΔU：+　W_{out}：－

　　B：Q_{in}　0 、ΔU：+　W_{out}：－

解説　状態変化を熱力学第一法則で説明できるかがポイントになる。

≪Q について≫

『断熱材』という言葉に惑わされないようにしよう。

ポイント①　熱量 Q_{in} とは

『熱量を加える』に関してはイメージしやすい。火を加える、ヒーターで温める。などがこれに当たる。『熱を奪われる』に関してはイメージしづらいが、気体の中に冷えピタとかを置いたときに、気体の熱を冷えピタが奪っていくイメージをしよう。**熱は高温物体から低温物体に移動するエネルギーのこと**なのだ。

ポイント②　断熱材とは

問題中に『断熱材でできている』と書かれているが、断熱材とは熱の移動をさせない素材のことをいう。たとえばマグカップに熱いお湯を入れてしばらくたつと、中のお湯は冷める。これはお湯という高温物体から、空気という低温物体に熱が移動したことを示す。断熱材は、魔法瓶のようなもので、**中の物体と外の気体に温度差があった場合でも、熱の移動を起こさせない物質**のことをいう。

問題 A の Q_{in} について

問題 A では、火を加えたり、低温物体を使って内の気体の熱を奪ったりもしていない。

(外気は内の気体に対して低温物体といえるが、断熱材でさえぎられているので熱を奪えない。断熱材でなければ、熱は外に逃げるので Q_{in} = 負　となる。)

よって Q_{in} は 0 であるといえる。

問題 B の Q_{in} について

問題 B では、気体 A に熱を加えているので、気体 A の Q_{in} は正である。しかし、気体 B には熱を加えていない。また、外気との温度差による熱の移動は断熱材によりさえぎられている。よって気体 B の Q_{in} は 0 である。

＊もし容器が断熱材でなかったら？

断熱材でなかったら、なにか変化があって内の温度が上がった時、低温物体である外気に熱が移動し温度が下がる。結果として、ずっと放置をすると外の気体と同じ温度になる。(放置したマグカップと同じ現象!!)

＊しやすい誤解

断熱変化　⇒　温度変化がない　　という勘違いをしやすいが、断熱変化とは『外気との熱のやり取りがない』だけ。『違いがわからん』という人はもう一度『Q について』の解説を読み直そう。(σ・ω・)σ どちらかといえば、断熱材じゃないときの方が、等温変化しやすいはずだ。外気と同じ温度になろうとするから!

≪W_{out} について≫

ΔU の前に W_{out} について考えよう。気体がする仕事 W_{out} は、気体が膨張しているのか、圧縮されているのかで正負が変わる。膨張していたら正、圧縮されていたら負である。

問題 A の W_{out} について

問題 A では、気体は圧縮されている。W_{out} は負である。

問題 B の W_{out} について

問題 B では、気体 A は膨張しているので気体 A の W_{out} は正である。しかし、気体 B は圧縮されている。よって気体 B の W_{out} は負である。

≪ΔU について≫

内部エネルギーの変化 ΔU は、完全なる温度依存である（正確には物質量 n も関わるが閉じ込めた気体であれば n は定数なので変化に関係なくなる）。温度が上がれば正。温度が下がれば負。温度が変わらなければ ΔU は 0 となる。

今回の問題で温度変化をぱっと見抜ける人は、かなり熱力学に慣れている人。慣れていない人は、Q_{in} と W_{out} を考察して、熱力学第一法則を用いて考えてみよう。慣れている人は暗算で熱力学第一法則の式をたてているのだ。

問題 A の ΔU について

ここまでに出した Q_{in}、W_{out} の情報から熱力学第一法則 $Q_{in} = \Delta U + W_{out}$ を立式すると、

$0 = \Delta U +$ 負の値　　となり、ΔU は正の値であるとわかる。

（断熱圧縮が起きているともいう。断熱圧縮では温度は上昇する）

問題 B の ΔU について

ここまでに出した Q_{in}、W_{out} の情報から熱力学第一法則 $Q_{in} = \Delta U + W_{out}$ を立式すると、

$0 = \Delta U +$ 負の値　　となり、ΔU は正の値であるとわかる。

（この変化も断熱圧縮。断熱圧縮では温度は上昇する。ちなみに気体 A は Q_{in} があるので断熱膨張ではない。）

3 ≪テーマ≫内部エネルギーの式

解答　A：イ　　B：ア

解説　単原子分子理想気体の内部エネルギーの大きさは$U=\frac{3}{2}nRT$と計算できる。完全な温度依存である。また状態方程式$PV=nRT$を用いて$U=\frac{3}{2}PV$とも計算できる。

A：温度が変わっていないので、内部エネルギーに変化はない。イ。

B：Vが一定で、Pが2倍になっているので、$U=\frac{3}{2}PV$を用いて考えると、Uは2倍になっているとわかる。ア。(状態方程式でTを求めると、Tが2倍になっているとわかるはず。$U=\frac{3}{2}nRT$で計算しても同じ結果となる。)

4 ≪テーマ≫ $P-V$グラフと温度

解答　B > C > A > D > E

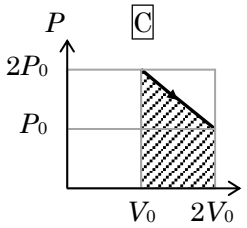
解説　$P-V$グラフのある点での温度は、各軸への垂線をおろしてできる面積の大小で比べることができる。(状態方程式$PV=nRT$が根拠、$P\times V$の値が大きければ、Tの値が大きいといえるのだ。)

面積が大きい順にならべると、B > C > A > D > E

5 ≪テーマ≫ $P-V$グラフと仕事

解答　E > F > C > D > A > B

解説　状態変化のグラフが作る面積は、気体のする仕事を示す。(横軸正の向きの変化だとW_{out}が正、横軸負の向きの変化だとW_{out}が負であることに注意)



左図のような部分の面積がW_{out}となる。この場合は正の向きへの変化なのでW_{out}は正である。

他のグラフでも面積を求めて、大きい順に並べると、E > F > C > D > A > B

6 ≪テーマ≫ 正味の仕事①

解答　c.e

解説　サイクル１周でなるべく大きな仕事をするためには、正の仕事をするときはなるべく大きな仕事をして、負の仕事をするときはなるべく小さな仕事をするサイクルであればよい。

今回の選択肢で正の仕事をしているのは、c.f の２つ、大きな仕事をしているのは c
負の仕事をしているのは、a.b.d.e の４つ、小さな仕事をしているのは e

よって、c と e を通るサイクルが、最も１サイクルでの仕事が大きくなる。

7 ≪テーマ≫ 正味の仕事②

解答　負

解説　サイクル１周で正の仕事をしている部分と、負の仕事をしている部分を見極めよう。グラフの曲線の部分は、負の仕事をしている。　直線で右に移動している部分は正の仕事をしている。垂直の移動では仕事をしていない。

ここで、負の仕事と、正の仕事の大小を、面積を用いて比べると負の仕事の面積の方が大きいことがわかる。

よって、１サイクルでの正味の仕事は負であるとわかる。

§C:実践問題

1 ≪テーマ≫ 気体の混合と状態方程式

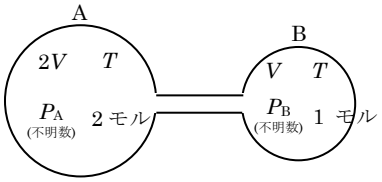
解答 (1) $P_A = \dfrac{RT}{V}$ (2) $P_B = \dfrac{RT}{V}$ (3) $P = \dfrac{3RT}{2V}$ (4) $n_A = \dfrac{3}{2}$ $(=1.5)$ $n_B = \dfrac{3}{2}$ $(=1.5)$

解説 気体の問題を解くときに、習慣にすべき非常に大切なことがある。それは、

容器の絵を書き、体積 V、圧力 P、温度 T、モル数 n、を必ず書き込むこと

である。不明なものがある場合、不明だとしても文字で置いて必ず 4 つ書き込むのだ。

(1) 習慣にすべきこと『4 つの情報を書き込む。』ということをすると以下のようになる。



ここで、容器 A の気体に関して状態方程式をたてると、

$PV = nRT$ に各値を代入し、

$P_A \times 2V = 2 \times R \times T$ P_A について解くと、

$P_A = \dfrac{RT}{V}$

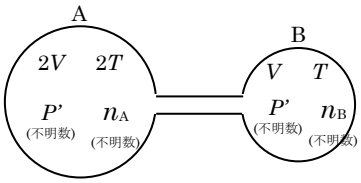
(2) 同様に B について状態方程式を立てると、

$P_B \times V = 1 \times R \times T$ P_B について解くと、$P_B = \dfrac{RT}{V}$

さて、(1) と(2)の答えが同じになった。これはたまたまではない。

自由に気体が行き来できる状況ならば、その両側でいつも P は等しくなる のだ。

(3) さて、この問題では気体に手を加えて、(1)、(2)から状況を変えてしまった。あらためて絵を書き『4 つの情報を書き込む』をしよう。



ここで、問題文中で明らかにされていないものは、自分で文字を置いて、しっかり 4 つ、ぬけがないように書き込むのがコツだ。書き逃しがあると思わぬ失点を招いてしまう。

ここで、気体が自由に行き来できるので圧力は常に等しい。A、B の圧力は共通の文字 P' で置こう。そして、n_A、n_B のモル数だが、自由に行き来できるということは、元の 2 mol、1 mol とは限らない。n_A、n_B と違う文字で置こう。

補足すると A は温められているので、気体の分子の動きは激しくなり圧力は上がるはずだ。圧力が上がるならば、気体は A から B に流れ込むだろう。n_A は元の 2 mol より小さくなっているはずだ。

こういうイメージ力はミスを劇的に減らします(σ・ω・)σ 大事に

ほかの値は問題文で明記されているので、そのデータを書き込む。これで準備は OK である。
さて、不明数は 3 種類だ。3 つ関係式を立てれば連立方程式で解ける。立ててみよう。

① 容器 A での状態方程式　$P' \times 2V = n_A \times R \times 2T$

② 容器 B での状態方程式　$P' \times V = n_B \times R \times T$

気体は容器内に閉じ込められている。よって行き来はあってもその総量は変わらないのだ。
A を加熱する前は、A に 2 mol、B に 1mol の気体が封入されていた。これが加熱後も同じだけあるのだから、

③ $n_A + n_B = 3$　　という式が立てられる。

関係式が 3 つできたので、①、②、③の連立方程式を解けばよい。

$P = \dfrac{3RT}{2V}$　$n_A = \dfrac{3}{2}$ $(=1.5)$　$n_B = \dfrac{3}{2}$ $(=1.5)$　　(4)の答えも同時にでる。

＊連立方程式の解き方の例

①は整理すると、$P'V = n_A RT$　… ①'

①' + ② をして、$2P'V = (n_A + n_B)RT$ …④

③を④に代入して、 $2P'V = 3RT$

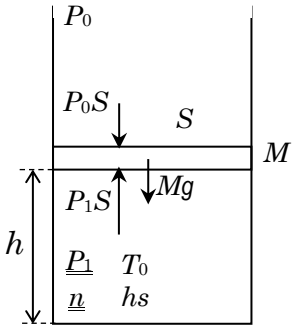
$P' = \dfrac{3RT}{2V}$　　あとはこの P'を①などに代入すれば n_A が出せる。

＊ 気体の混合と言われて、『内部エネルギーの保存』が頭に浮かび、その式を立てようとするとこの問題は解けなくなる。熱 Q を加えて加熱しているので、内部エネルギーは保存しないのだ。コックを開いて、状態の違う 2 つの気体を混合するようなときに内部エネルギーは保存する。

2 ≪テーマ≫ 気体の混合と状態方程式

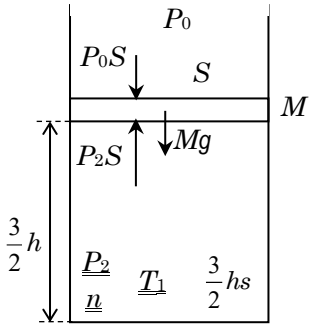
解答 (1) $P_1 = P_0 + \dfrac{Mg}{S}$ (2) $T_1 = \dfrac{3}{2}T_0$ (3) $m = \dfrac{M}{2} + \dfrac{P_0 S}{2g}$

解説 気体の問題は、『力学+熱学』。状態方程式の前に、まずは力学なのだ。力を書きだし、運動方程式（つりあいの式）を立てよう。



(1) 習慣にすべき『4 つの情報を書き出す』は忘れずに行い、その後、ピストンに働く力を書きだす。
始めの圧力を $\underline{P_1}$、モル数は $\underline{n}$ と仮定し(下線は未知数の印)、
体積は hS、温度は T_0 だ。
ピストンに働く力は、『まず重力、そして周りをなぞって触れてるもの』と書き出す。まずは重力 Mg、それに加え、上下にある空気と触れているので、空気から受ける力を書き込む。
(圧力と力の関係は $F=PS$ となる。)
(熱力学だと作用点はあまり重要ではない、大小関係がわかりやすい位置に書くといいだろう。)

今、ピストンは静止しているので、力はつりあっている。つり合いの式をたてると、
$P_0S + Mg = \underline{P_1}S$
よって、$P_1 = P_0 + \dfrac{Mg}{S}$ n は不明のままだけど答えが出せたね(σ・ω・)σ



(2) 状況が変わったので、例のごとく『4 つの情報を書き出す』からスタート。そして働く力を書きだそう。(下線は未知数の印)
圧力を $\underline{P_2}$、温度を $\underline{T_1}$ と文字を置く。モル数は $\underline{n}$ のままである。
まずは力学。力のつりあいの式をたてると、
$P_0S + Mg = \underline{P_2}S$ $P_2 = P_0 + \dfrac{Mg}{S}$ … ①
なんと(1)と同じである。圧力は変化しなかったのだ。

力学の分析が終わったら、次は状態方程式である。
$\underline{\underline{P_2}} \times \dfrac{3}{2}hs = \underline{\underline{n}}R\underline{\underline{T_1}}$ … ②

不明数が 3 種で、まだ関係式は①、②で 2 つしかない。まだ 1 つ足りないが、ここで持ってくるのは(1)状態 A での状態方程式だ。

(1)の状態 A での状態方程式を立てると、
$\underline{\underline{P_1}} \times hs = \underline{\underline{n}}RT_0$ …③
これで式は 3 種できたので連立方程式を解く。

②と③で辺々②÷③をすると、

$\frac{P_2}{P_1}\times\frac{3}{2}=\frac{T_1}{T_0}$　　$P_1=P_2$ なので、 $\frac{3}{2}=\frac{T_1}{T_0}$　　よって、 $T_1=\frac{3}{2}T_0$

別解　ボイル・シャルルの法則を使ってもよい。(物理っぽいのは状態方程式を立てる方だけど(っ・ω・)っ)

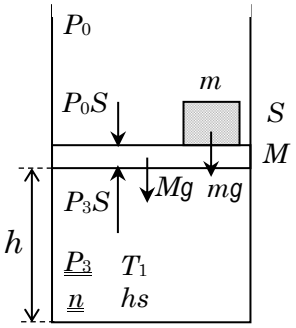
(1) の状態 A と 、(2)の状態 B で、『n が一定なので』ボイル・シャルルの法則が使える。

$\frac{PV}{T}=\frac{P'V'}{T'}$ の式を立てると、

$\frac{P_1hs}{T_0}=\frac{P_2\frac{3}{2}hs}{T_1}$　　$P_1=P_2$ を用いて、T_1 について解くと、 $T_1=\frac{3}{2}T_0$ となる。

＊この式は状態方程式をたてた後、n を消すように連立した式であり、考え方は解説と同じでそんなに別解な感じではないのだ。

(3) やることは同じ、『4 つ情報を書き込み』『力学の式をたて』『状態方程式をたてる』である。



圧力を P_3、体積は hs、モル数は n のまま、温度は T_1 のまま。

さて、つりあいの式をたてると、

$P_0S+Mg+mg=P_3S$

よって、 $P_3=P_0+\frac{M+m}{S}g$

状態方程式をたてると、

$P_3\times hs=nRT_1$　…⑤

⑤と③で辺々⑤÷③をすると、

$\frac{P_3}{P_1}=\frac{T_1}{T_0}$　　これに、いままでの求めた、P_3、T_1 を代入して、m について解くと、$m=\frac{M}{2}+\frac{P_0S}{2g}$

別解 ボイル・シャルルの法則を使うと状態 A と、状態 C を比べて、

$\frac{P_1hs}{T_0}=\frac{P_3hs}{T_3}$　　これは、連立方程式で解いた⑤÷③の結果と同じである。ここからは同じく、P_3、T_1 を代入して m について解けばよい。

基本は『4 つの情報』『力学』『状態方程式』の流れ。
モル数が不変ならボイルシャルルも使える!!

3 ≪テーマ≫ 気体の状態変化と熱サイクル

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。

A→B は体積が V のまま P が増加している。よって、定積変化。
また、原点から座標までの面積の関係から、温度が高いのは状態 B である。
このように読みとれるようになりたい。

では、いよいよエネルギー表を埋めていく。問題によって埋められる順番は異なるが、一般的に埋まりやすい順は以下の順だ。

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

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

③ Q_{in} : ΔU と W_{out} が出て、それを足し算ででる。出ない場合は断熱変化という条件が与えられ $Q = 0$ となる問題だったりする。さらにマイナーな問題ではモル比熱が与えられそれで計算することになったりするものもある。

自分で表を書こうとしたときは、ぜひ ΔU を埋めることから挑戦してほしい。T が決まればそれだけで決まってしまう値だからだ。
T が決まれば決まる値なので、最初に T を求めよう。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、状態方程式を書き出して求める。

A : $PV = nRT_A$ … ①
B : $3PV = nRT_B$ … ②
C : $3P \cdot 4V = nRT_C$ … ③
D : $P \cdot 4V = nRT_D$ … ④

$\Delta T =$ ㊋T − ㊀T であり、これは、上で立てた式を辺々引けばでる。
例えば、A→B は($T_B - T_A$)のデータがほしいが、これは、②−①より、
$2PV = nR(T_B - T_A)$
$(T_B - T_A) = \dfrac{2PV}{nR}$ と求められる。
もちろん、T_A、T_B をそれぞれ $T_A =$ ～ などの形に変形して引き算してもよい、そこまで手間は変わらない。

公式を使って表を埋めていく。

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

ΔU はすべて埋めることができた。次に W_{out} について考えよう。W_{out} は PV グラフの面積だ。真上に移動している A→B などは面積なしなので、$W=0$。B→C などは縦 $3P$、横 $3V$ の大きい長方形を作るので、$3P\times3V=9PV$ 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。気体が膨張するとき、Wout は正になるのだ。

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 $\Delta U+W_{out}$ で出せそうである。

	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は完成である。

＊エネルギー表をかいたら、やっておきたいこと

『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	$6PV$	0	$6PV$

必ず 0 !!

必ず一緒!!

熱サイクルを見てみると、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 0** なのだ。

ΔU のサイクル合計が 0 になっていなかったら、どこかで計算を間違えてしまっているのだ。

また、$\Delta U_{トータル}$が 0 であるならば、$Q_{in} = \Delta U + W_{out}$ の式から

$Q_{in\,トータル} = \Delta U_{\,トータル} + W_{out\,トータル}$

$Q_{in\,トータル} = 0 + W_{out\,トータル}$ となり、$Q_{in\,トータル} = W_{out\,トータル}$とならなければいけないのだ。

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』を熱サイクルと言ったりするが、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。

熱効率 e とは、たとえば、100 J の熱を与えて($Q_{in} = 100$)、40 J の仕事をして($W_{out} = 40$ J)、60 J 余って蓄える($\Delta U = 60$ J)という熱機関があったとしよう。こういうとき、熱機関の熱効率は 40 パーセント(0.40)だ。といったりする。

『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 である。

少し現実での話をすると、熱効率 40 パーセントの機械に熱を加え動かし続けていたら、あまって蓄える 60 パーセン分がたまり続け、ものすごく熱くなり機械は壊れてしまう。
たまってしまった分放熱する必要があるのだ。

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のだ。
エネルギー表の Q_{in} を見てほしい。ここにはプラスの値と、マイナスの値が両方あるが、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、

$$e = \frac{\text{した仕事の合計}}{\text{加えた熱}} = \frac{\text{エネルギー表の}W_{out}\text{の全合計(+も－もあわせて)}}{\text{エネルギー表の+だけをチョイスした}Q_{in}\text{の合計}}$$ となる。

今回の問題で計算してみると、

$$e = \frac{\text{エネルギー表の}W_{out}\text{の全合計(+も－もあわせて)}}{\text{エネルギー表の+だけをチョイスした}Q_{in}\text{の合計}} = \frac{+6PV}{\frac{51}{2}PV} = \frac{12}{51} = 0.235\cdots$$

$e = 0.24$　　と言えるのだ。

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

熱サイクルの問題で、断熱変化や、等温変化、が出てきたら、この問題と、エネルギー表の埋まり方が異なってくる。

断熱変化 ⇒ $Q = 0$	これと ΔU から W_{out} を逆算
等温変化 ⇒ ΔU が 0 であり、問題文に Q か W が書いてある ⇒ 書いてない方を逆算	

となることが多いので、頭に入れておこう。

4 ≪テーマ≫ 単原子分子理想気体と宣言がない場合

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 %

解説 熱サイクルの問題だが、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。よって $\Delta U = nC_V\Delta T$ が使える。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』であることがポイントである。

(1) とりあえず、温度は状態方程式で解いていこう。各状態で状態方程式を立てると、

A : $PV = nRT$　・・・①

B : $2PV = nRT_B$　・・・②

C : $4PV = nRT_C$　・・・③

D : $2PV = nRT_D$　・・・④

①÷②より、$\frac{PV}{2PV} = \frac{nRT}{nRT_B}$

よって、$T_B = 2T$

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

(2) 状態変化を熱力学第一法則で追って行くときは、エネルギー表を書いてしっかりと情報を整理しよう。もしサイクルしていない問題でも、情報を整理するという意図でエネルギー表は書いていった方がよい。

(1) で求めた $T_A = T$　$T_B = 2T$　$T_C = 4T$　$T_D = 2T$ を用いていく。

今回の場合は、エネルギー表を埋める手順は以下の通りになる。見比べながら見てほしい。

① $\Delta U = nC_V\Delta T$ で ΔU を計算する。**『定圧変化』の場合も ΔU は $nC_V\Delta T$ となる**のに注意は必要だ。

② W_{out} をグラフの面積から計算する。仕事の正負に注意する。右への変化はプラス、左への変化はマイナス。

③ 求めた ΔU と W_{out} を足し算し、Q_{in} が求まる。

④ サイクル合計でミスのチェックをする。

	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 (等圧変化)	$2n(C_V + R)T$	$nC_V\Delta T = nC_V(T_C - T_B)$ $= 2nC_VT$	$+2PV = +2nRT$ （状態 A 時の状態方程式で変形）
C→D (定積変化)	$-2nC_VT$	$nC_V\Delta T = nC_V(T_D - T_C)$ $= -2nC_VT$	0
D→A (等圧変化)	$-n(C_V + R)T$	$nC_V\Delta T = nC_V(T_A - T_D)$ $= -nC_VT$	$-PV = -nRT$ （状態 A 時の状態方程式で変形）
サイクル合計	$+nRT$	0	$+nRT$

さて、問題で聞かれている Q_{AB}、Q_{BC}、Q_{CD}、Q_{DA} は、エネルギー表の通り、

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

＊別解

今回エネルギー表を書き、Q_{in} は $\Delta U + W_{out}$ から求めたが、もっと短く求める方法もある。

A→B は定積変化、ということは $Q_{in} = nC_V\Delta T$

B→A は定圧変化、ということは $Q_{in} = nC_P\Delta T$　　となる。これがモル比熱の定義ですね(つ・ω・)っ

それぞれ ΔT を計算し、代入するといきなり Q_{in} を求めることができる。
C_P はマイヤーの関係式より、$C_P = C_V + R$ と言え、等圧変化の Q_{in} はそこから計算する。

最短で出せる方法なので、覚えておいて損はないだろう。(ΔU をだすときにはいつも C_V を使うので、こんがらがらないようにしよう。)

(3) 熱効率は、$e = \dfrac{\text{エネルギー表の}W_{out}\text{の全合計(+も−もあわせて)}}{\text{エネルギー表の + だけをチョイスした }Q_{in}\text{の合計}}$

エネルギー表の情報から立式すると、

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

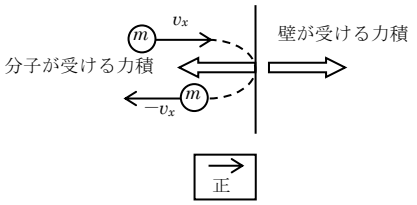
単原子分子理想気体と宣言されればば、$C_V = \frac{3}{2}R$　これを代入し計算すると、

$e = \frac{2}{13} = 0.153\cdots$　　よって 15%

5 ≪テーマ≫ 気体分子運動論

解説　典型的な流れなので、完璧に書き下せるようにしておこう。

(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、速度 v_x で壁に衝突した物体は、速度 v_x で跳ね返る。左図のように書いてみると、右向きに飛んできた分子が左向きに跳ね返るのだから、壁に左向きに押されているはずだ。

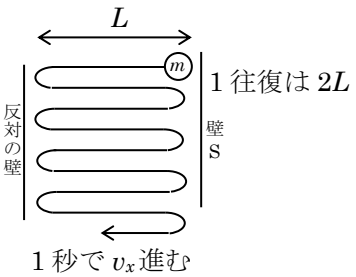
『運動量の変化(後－前) = 力積』　という式をたててみると、

$(-mv_x)$ $-(+mv_x)$ = 分子が受ける力積　　よって、分子が受ける力積 = $-2mv_x$

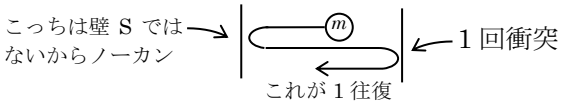
図で見ても、分子が受ける力積は左向きと予測できるので、符号がマイナスなのは正しい。そして、作用反作用の法則により、壁が受ける力と、分子が受ける力の大きさは同じなので、結局壁が受ける力積は、分子が受ける力積と同じ大きさで向きが逆、$\boxed{I = 2mv_x}$ となる。(1)

(2)(3) さて、目的は、壁が受ける圧力であるから、(1) で求めた『力積』を『力』に戻すことを考えなければいけない。力積は、$\boxed{\text{力積 = 運動量の変化}}$ であるとともに $\boxed{\text{力積 = 力×時間}}$ でもあったから、『1 秒当たり』を考えれば、『力積 = 力×1』、『力積 = 力』となるのだ。つまり『1 秒当たりの力積』は『力』となる。『1 秒間』が鍵なのだ。

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



分子が 1 往復すると、壁 S に 1 回衝突している



1 秒に分子は v_x 進み、$2L$ 進むごとに 1 往復するので、

$\dfrac{v_x}{2L}$ と計算すれば、1 秒の往復回数(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、1 秒に $\boxed{\dfrac{v_x}{2L}}$ (2) 回衝突しているのだから、

$2mv_x \times \dfrac{v_x}{2L} = \boxed{\dfrac{mv_x^2}{L}}$ (3) の力積を 1 秒間にうけているといえ、これが壁の受ける力 f である。

1 秒間の力積=力だね(σ・ω・)σ

(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、全分子で考えたとき、すべての分子がこの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、少ない分子もいる）。なので、全分子の平均をとる必要があり、それが$\overline{v_x}$だ（読み：ブイエックスバー）。今求めた力には v_x^2 が入っているので、問題文では$\overline{v_x^2}$が与えられている。そして、箱の中にある分子の数は全部で何個かというと、

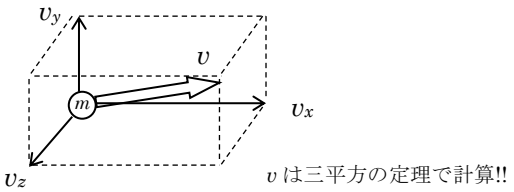
アボガドロ数 N ← 1 mol あたり N 個の分子がある、という意味の数

なので、n〔mol〕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、$\dfrac{m\overline{v_x^2}}{L}$の力を壁に与えていて、全部で nN 個分子があるのだから、

$F = \boxed{\dfrac{m\overline{v_x^2}}{L} \times nN}$ と、全分子の合計の力が出せる。(4)

(5) 実際には、分子は x 方向にだけ動いていることなんてありえない。x 成分の速度と y 成分の速度と z 成分の速度を持っていて、それを合計すると元の速度 v になっているはずだ。いままで、x 成分のみの話をしてきたので、それをもとの実際の速度 v での話にかえるため、v_x を v に変換しよう。各速度成分ベクトルと、実際の速度 v の関係は、三平方の定理より以下のようになる。



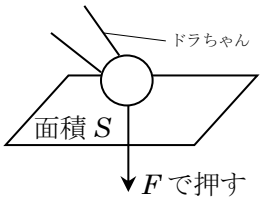
$$\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}$$

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。（v_x が大きい分子もあれば、v_y が大きい分子もあるはずだが、全分子で平均とれば均等になる!!）

よって、$\overline{v_x^2} = \boxed{\dfrac{1}{3}\overline{v^2}}$ といえる。(5)（もちろん $\overline{v_y^2} = \dfrac{1}{3}\overline{v^2}$、$\overline{v_z^2} = \dfrac{1}{3}\overline{v^2}$ である。）

(6) そろそろ『目的』を忘れてしまうころである。この問題の目的の 1 つは『圧力 P を m、v で表すこと』である。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、$P = \dfrac{F}{S}$ となる。

F と S が決まれば圧力 P が出せるのだ。

いま、壁Sを押す力は、(4) で求めた通り、$F=\dfrac{m\overline{v_x^2}}{L}\times nN$であり、(5)で求めた$\overline{v_x^2}=\dfrac{1}{3}\overline{v^2}$を代入すると、力$F$を、分子の実際の速さの平均$\overline{v^2}$を用いて$F=\dfrac{m\overline{v^2}}{3L}\times nN$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$P=\dfrac{\dfrac{m\overline{v^2}}{3L}\times nN}{L^2}=\dfrac{m\overline{v^2}\times nN}{3L^3}=\boxed{\dfrac{m\overline{v^2}\times nN}{3V}}_{(6)}$といえるのだ。（$L^3$は体積$V$）

これで、『圧力Pをm、vで表す』という目的を達成した。気体のパラメーターを力学のパラメーターで示すことができたのである。

(7) ここで突然 $PV=nRT$ がでてきて、理論がぶっ飛んでるように思えるが、目的の2つ目として、『温度Tをmとvで表す』ということをしたく、この式を引っ張ってきているのだ。今、Pをm、vで表すことができたのだから、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、

$\dfrac{m\overline{v^2}\times nN}{3V}\times V=nRT$　　これをTについて整理すると、

$\dfrac{m\overline{v^2}N}{3R}=T$　　これで、『Tをmとvで表す』ができた。気体のパラメーターを力学のパラメーターで示せたのだ。

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、vを孤立

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

両辺に $\dfrac{1}{2}$ をかける

$$\frac{1}{2}m\overline{v^2}=\boxed{\frac{3R}{2N}T}_{(7)}$$

(8) また、Rは気体定数、Nはアボガドロ数、どちらも定数であるので、$\dfrac{R}{N}$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、$\dfrac{1}{2}m\overline{v^2}=\boxed{\dfrac{3}{2}kT}_{(8)}$となる。

(9) ここで出した関係から気体の温度の正体は、分子の速度の大きさであるといえる（m は変わりようがなく、v が大きいほど T が大きいという関係だね(σ･ω･)σ）。つまり、気体の持つ熱エネルギーというのは、分子の持つ運動エネルギーの総和だといえるのだ。これを、気体の内部エネルギーU という。

(7)でだした $\frac{1}{2}m\overline{v^2} = \frac{3R}{2N}T$ は、分子 1 個分の運動エネルギーの平均なので、ここから気体全体の運動エネルギーU を求めるために、全個数分掛け算する。容器内に気体分子は nN 個あるので、

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