理解できたものに，☑チェックをつけよう。

☐ 単原子分子は $U=\dfrac{3}{2}nRT$〔J〕の内部エネルギーをもつ。

☐ 熱力学第1法則 $Q_{\mathrm{in}}=\Delta U+W_{\mathrm{out}}$ を覚えた。

☐ 熱力学第1法則において，熱量を放出したか吸収したか，仕事をしたかされたかによって，Q_{in} と W_{out} の正負を判断することができる。

☐ 定積変化では，$W_{\mathrm{out}}=0$ なので，$Q_{\mathrm{in}}=\Delta U$ が成り立つ。

☐ 定圧変化では，$p\Delta V=nR\Delta T$ が成り立つ。

☐ モル比熱の定義を理解し，Q_{in} をモル比熱を用いて表せる。

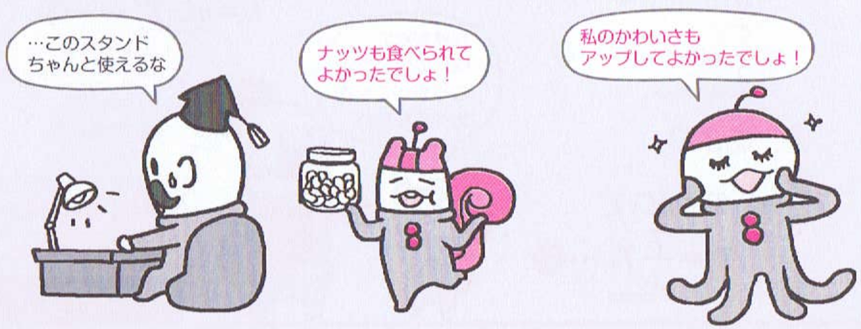
☐ 等温変化では $\Delta U=0$ なので，$Q_{\mathrm{in}}=W_{\mathrm{out}}$ となる。

☐ 断熱変化では $Q=0$ なので，$0=\Delta U+W_{\mathrm{out}}$ となる。

☐ p-Vグラフから，定積変化・定圧変化・等温変化・断熱変化を判断できる。

☐ 熱効率は $e=\dfrac{W}{Q_{\mathrm{in}}}$ と表され，W はした仕事もされた仕事も含め，Q_{in} は吸収した熱量のみを含む。

☐ 気体の混合において，コックが開いていれば左右の圧力が等しく，モル数の総和は左右で不変という条件を理解した。



Chapter

11

熱力学の法則と気体の変化

Chapter 11

熱力学の法則と気体の変化

はじめに

このChapterでは気体のエネルギーや仕事について見ていきます。

気体を人間と同じように考えるとわかりやすいですよ。
人は食料を食べてエネルギーを得ますが，そのエネルギーを体内に蓄えたり，
エネルギーを使って活動したりしますね。
それと同じことが気体でも起こります。

気体の食料にあたるものは“熱”です。
気体は外部から熱をもらって，それを内部に蓄えたり，仕事をしたりするのです。

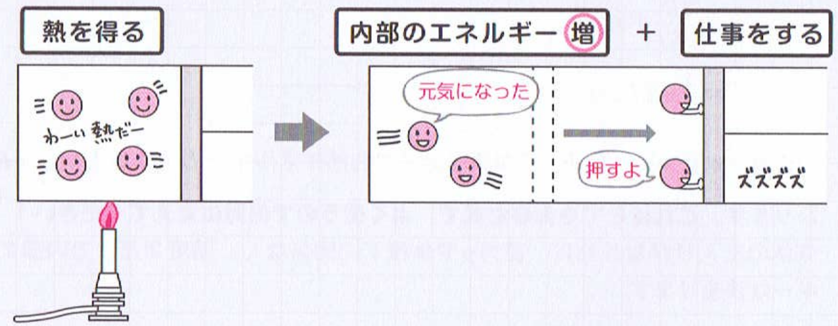
わかりやすく，かつ物理としてのイメージを崩さないように教えていきますよ！

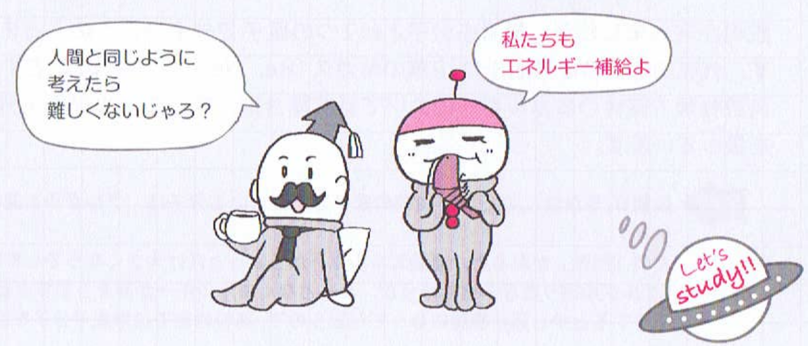
この章で勉強すること

まず，気体の内部エネルギーとは何か，気体の仕事とは何かを紹介します。
そして，熱力学第1法則を中心に据えて，定積変化等の状態変化を考えていきます。
最後に混合気体についても扱います。

[人間(リス)の場合]

[気体の場合]





11-1 気体の内部エネルギー

ココをおさえよう！

単原子分子がもつ内部エネルギー Uは　$U=\frac{3}{2}nRT$〔J〕

理想気体の分子たちの運動エネルギーの総和を**内部エネルギー**といいます。
p.366で出てきた $\frac{1}{2}m\overline{v^2}=\frac{3R}{2N_A}T$は，1つの分子のもつ運動エネルギーでした。
これを容器に入った分子たちの数の分だけ，掛け算すればよいのです。
そうすると容器に入った気体のエネルギーになりますね。

容器にn〔mol〕，T〔K〕の単原子分子の気体が入っています。
この気体のもつ内部エネルギー Uを求めてみましょう。
n〔mol〕ということは，アボガドロ数をN_Aとすると，分子の数はnN_A個なので

$$
\begin{aligned}
U&=\frac{1}{2}m\overline{v^2}\times nN_A\\
&=\frac{3R}{2N_A}T\times nN_A\\
&=\frac{3}{2}nRT\text{〔J〕}
\end{aligned}
$$

つまり，n〔mol〕，T〔K〕の単原子分子の内部エネルギー U〔J〕は $U=\frac{3}{2}nRT$となります。**これはとても大事な式で，よく使うので絶対に覚えてください！**
気体の出入りがなければ，圧力pや体積Vに関係なく，温度Tだけで内部エネルギーは決まります。

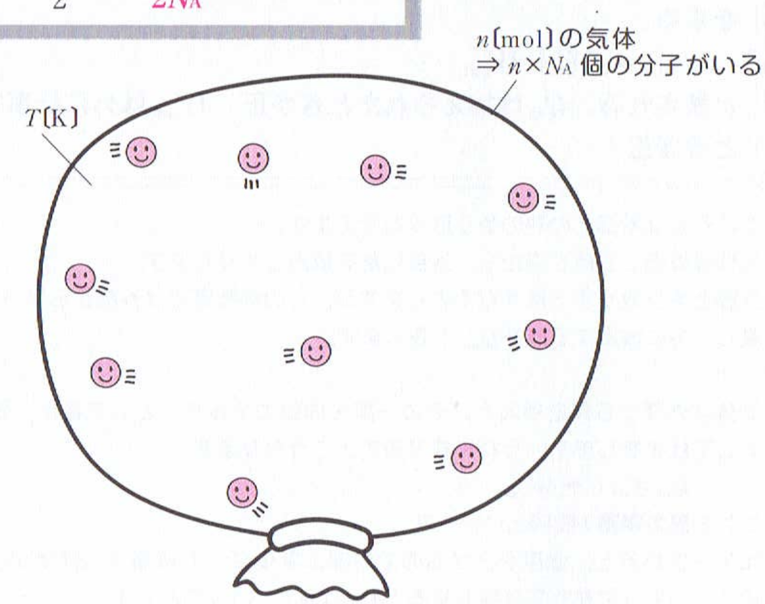
説明が遅れましたが，単原子分子とは1つの原子で分子のようにふるまうものです。代表的なものは周期表の18族の希ガス（He，Ne，Ar，Krなど）です。
高校物理で気体のエネルギーについて話す場合は，すべてこの単原子分子の気体を扱っています。

補足 酸素O_2や水素H_2などの，複数の原子でできている分子は，グルグルと回転してしまいます。
この「回転」があると，運動エネルギーがちょっとだけ大きくなってしまいます。
（グルグル回りながら進むほうが，なんとなくエネルギーが高そうですよね）
そうすると少し話が複雑になってしまうので，高校物理では単原子分子を扱うのです。

内部エネルギー …気体分子たちの運動エネルギーの総和。

1つの気体分子の運動エネルギー

$$\frac{1}{2}m\overline{v^2}=\frac{3R}{2N_A}T\text{〔J〕}$$



n〔mol〕の気体分子の運動エネルギー（内部エネルギー）

$$\underbrace{\frac{3R}{2N_A}T}_{\text{1つ分}}\times\underbrace{nN_A}_{N_A\text{ 個が }n\text{ セット}}=\frac{3}{2}nRT\text{〔J〕}$$

11-2 熱力学第1法則

ココをおさえよう！

外から熱量 Q_{in} を加えられると，内部エネルギーが変化し，仕事をする。

$$Q_{in} = \varDelta U + W_{out}$$

と表される。Q_{in} は加えられたときが正，W_{out} は外に仕事をしたときが正！

ここからは外部との熱のやり取りを考えます。
気体は外部から熱を得たり，外部に熱を放出したりします。
外部とやり取りする熱を Q で表しますが，この参考書では外部から得る熱を Q_{in} と表し，外に放出する熱を Q_{out} と表します。

気体は外部から熱を得ると，その一部を内部エネルギーとして蓄え，残りを外に対して仕事をします。それを式で表すとこうなります。

$$Q_{in} = \varDelta U + W_{out}$$

これを**熱力学第1法則**といいます。
加熱をされると，温度が上がるので内部エネルギー U は増え（$\varDelta U$ が正），体積が増えるので外に対して仕事をする（W_{out} は正）ということです。
このやり取りを，基本の形として理解しておきましょう。
（体積が増えたときに気体は仕事をするというのはp.342でお話ししましたね）

「ドングリをもらったリスのはたらき度合い」でイメージするとよいでしょう。
リスは外からドングリを5個もらい，食べました（Q_{in} = 5ドングリ）。
元気がいっぱいになり，ドングリ3個分の仕事をしました（W_{out} = 3ドングリ）。
リスの体内には，ドングリ2個分のエネルギーが残ります（$\varDelta U$ = +2ドングリ）。
簡単ですよね。

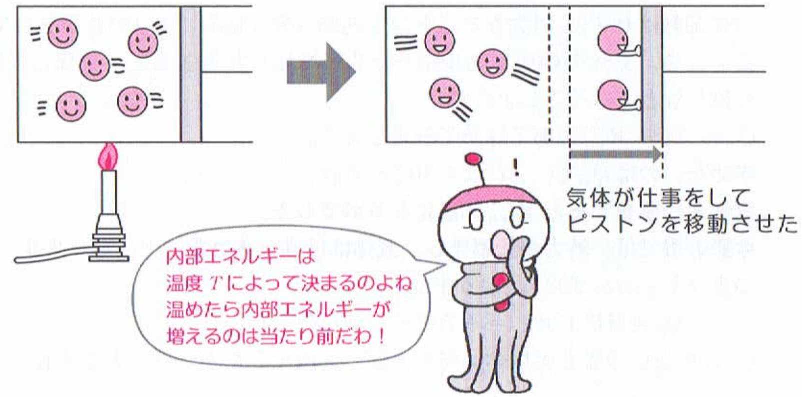
仕事 W は外にするときの仕事を W_{out} とし，これを基本の形としますが，気体は外部から仕事をされることもあります。そんな場合は"W_{out} が負"ということです。
外部からされた仕事を W_{in} とすると $W_{in} = -W_{out}$ ということですね。

熱力学第1法則

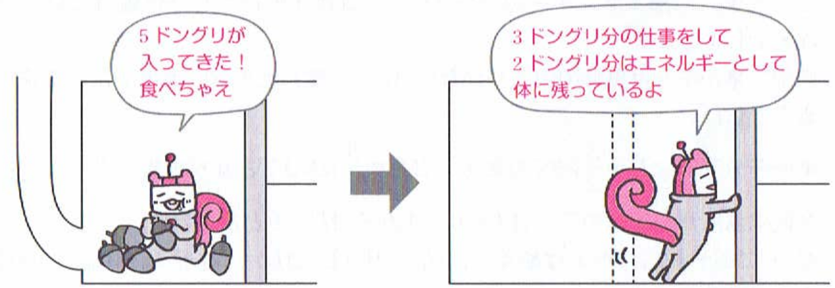
$$Q_{in} = \varDelta U + W_{out}$$

Q_{in} = $\varDelta U$ + W_{out}

熱を得ると… | 内部エネルギーが増えたり | 外に対して仕事をしたりする



[リスの場合]



Q_{in} = $\varDelta U$ + W_{out}

5ドングリ分のエネルギーを得た | 2ドングリ分の体内に残ったエネルギー | 3ドングリ分の仕事を外にした

$Q_{in}=\Delta U+W_{out}$をちょっと練習してみましょう。

① シリンダーを加熱したところ，気体は100 Jのエネルギーを得たとします。
また，加熱によって気体はふくらみ，ピストンを押し出しました。
この気体のした仕事を30 Jとします。
このとき，気体に蓄えられた内部エネルギーはいくらでしょうか？

$\Delta U=100-30=70$〔J〕ですね。

② 次に加熱はせずに，外力がピストンを内側へ押し込み，100 Jの仕事をしました。
このとき，気体の内部エネルギーが70 J増加したとすると，外部との熱のやり取りはどうなるでしょうか？
$Q_{in}=\Delta U+W_{out}$にあてはめてみましょう。
求めたいのはQ_{in}で，ΔUは$+70$ Jですね。
気体が仕事をするとW_{out}は正になるのでした。
今回の例では，外力が仕事をし，気体は仕事をされたことになります。
つまり$W_{out}=-100$ Jとなります。

$Q_{in}=\Delta U+W_{out}=+70\ \mathrm{J}-100\ \mathrm{J}=-30\ \mathrm{J}$

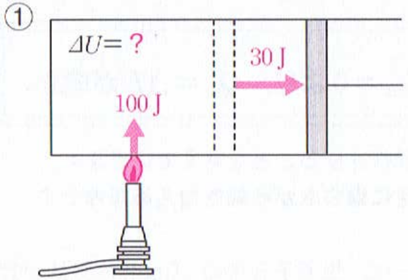
Q_{in}が負ということは気体は熱を外部へと放出したということですね。

③ 最後に，シリンダー内の温度を一定になるように調節しながら，
シリンダーを加熱し，気体が100 Jの熱量を得たとします。
このとき，内部エネルギーの変化ΔUと，気体が外部へした仕事W_{out}はどうなるでしょうか？
内部エネルギーは気体の出入りがない（nが一定）ときは，温度Tだけで決まるのでした。
単原子分子では$U=\frac{3}{2}nRT$なので，$\boldsymbol{\Delta U=\frac{3}{2}nR\Delta T}$となります。
今回は温度が一定なので，$\Delta T=0$ですから$\Delta U=0$となります。
$Q_{in}=\Delta U+W_{out}$にあてはめると，$Q_{in}=100$ J，$\Delta U=0$なので，$W_{out}=100$ Jとなります。

いろいろな例が出てきましたが，どれも$Q_{in}=\Delta U+W_{out}$にあてはめれば解けましたね。そのときどきでQ_{in}，ΔU，W_{out}の正負が変わることに注意しましょう。

$Q_{in}=\Delta U+W_{out}$の練習

①

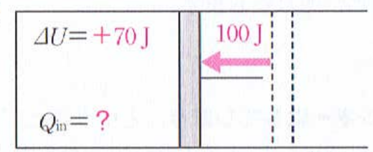


$Q_{in}=100$ J，$W_{out}=30$ Jより

$100\ \mathrm{J}=\Delta U+30\ \mathrm{J}$

$\Delta U=70\ \mathrm{J}$

②



気体は外力に仕事をされたので

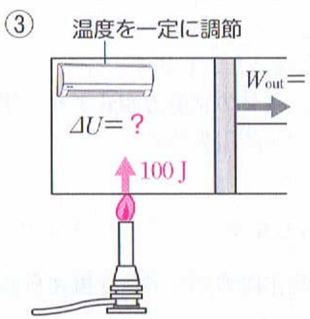
$W_{out}=-100$ J

また，$\Delta U=+70$ Jなので

$Q_{in}=+70\ \mathrm{J}+(-100\ \mathrm{J})$
$=-30\ \mathrm{J}$

よって，外へ熱を30 J放出した。

③



内部エネルギーUは温度によるものなので，温度変化$\Delta T=0$なら

$\Delta U=0$

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

$100\ \mathrm{J}=0+W_{out}$

$W_{out}=100\ \mathrm{J}$

ここまでやったら
別冊 P. 90へ

11-3 定積変化

ココをおさえよう！

定積変化では仕事をしないため $W_{out}=0$ より，$Q_{in}=\Delta U$ が成立。

ここからは，気体にさまざまな条件の下で操作をすることを考えていきます。
まずは，**定積変化**という，**気体の体積を一定に保ちながら熱を加える操作**です。

ピストンが固定されて体積一定のシリンダーに，単原子分子の n〔mol〕の気体が封入されています。
このシリンダーに Q_{in}〔J〕の熱量を加えたところ，温度が ΔT〔K〕上昇しました。
気体の体積は一定ですから，気体は，ピストンに仕事はしません（$W_{out}=0$）。
したがって，$Q_{in}=\Delta U+W_{out}$ より，次の関係が成り立ちます。

$Q_{in}=\Delta U$ ……①

つまり，**受け取った熱量をすべて内部エネルギーにしてしまう**，ということです。
ドングリとリスの例でいうと，食べさせてもらったドングリでパワーがみなぎったけど，仕事をしていないということですね。

p.376で説明した通り，単原子分子で n〔mol〕の気体が ΔT〔K〕上昇したときの内部エネルギーの変化は $\Delta U=\frac{3}{2}nR\Delta T$ で表されますね。

よって，①式より　$Q_{in}=\frac{3}{2}nR\Delta T$

定積変化では温度変化がわかれば加えられた熱量がわかるのですね。見かたを変えると，**ΔT〔K〕上昇するのに，Q_{in}〔J〕必要だった**ということになります。
この変化を p-V グラフで表すと右ページの図のようになったとします。
加熱前がA，加熱後がBなので $\Delta T=T_B-T_A$ ですね。気体の状態方程式より，状態Aについては $p_AV=nRT_A$，状態Bについては $p_BV=nRT_B$ なので

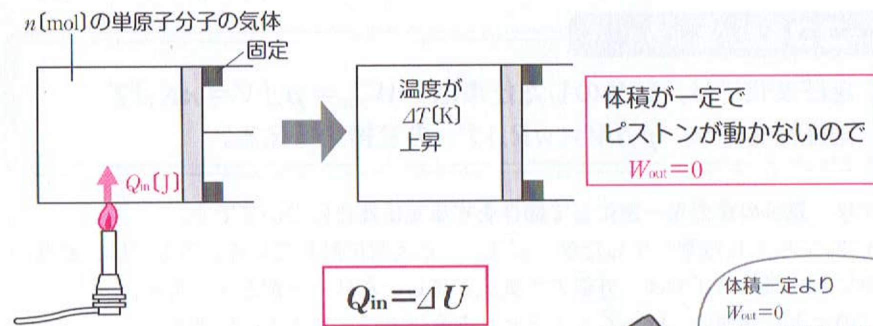
$p_BV-p_AV=nRT_B-nRT_A=nR\Delta T$

よって，$Q_{in}=\Delta U=\frac{3}{2}nR\Delta T=\frac{3}{2}(p_BV-p_AV)$　となります。

p-V グラフが与えられたら $nR\Delta T$ を（変化後の pV − 変化前の pV）で置き換えられるのです。

11

定積変化 …気体の体積を一定に保ってする変化。



$Q_{in}=\Delta U$

$\Delta U=\frac{3}{2}nR\Delta T$ より　$Q_{in}=\frac{3}{2}nR\Delta T$

［p-V グラフと定積変化］

気体の状態方程式より

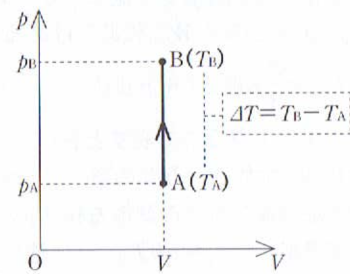
$p_AV=nRT_A$

$p_BV=nRT_B$

よって

$p_BV-p_AV=nR(T_B-T_A)$

$=nR\Delta T$



$nR\Delta T$ は（変化後の pV − 変化前の pV）で置き換えられる！

ゆえに，定積変化では

$$Q_{in}=\Delta U=\frac{3}{2}nR\Delta T=\frac{3}{2}(p_BV-p_AV)$$

11-4 定圧変化

ココをおさえよう！

定圧変化では，気体のした仕事は $W_{out}=p\varDelta V=nR\varDelta T$
定圧変化では $p\varDelta V=nR\varDelta T$ の変換を行える。

次は，**気体の圧力を一定にして操作をする定圧変化**についてです。
p.334でも少し説明しましたが，ピストンが大気に触れているときなどは，容器の中にある気体の圧力は，外部の大気圧と等しいため，一定となります。
このような状態で，ゆっくりと行われる変化を定圧変化といいます。

ピストンが自由に動くシリンダーを加熱し，Q_{in}の熱を与えたとします。
このとき，容器内の気体はn〔mol〕の単原子分子で，圧力はpで一定とします。
温度も体積も増加しますが，温度の変化を$\varDelta T$，体積の変化を$\varDelta V$とすると，
内部エネルギーの変化$\varDelta U$，気体がする仕事W_{out}はどのように表せるでしょうか？

$\varDelta U$は温度の変化$\varDelta T$を使い，$\varDelta U=\frac{3}{2}nR\varDelta T$と表されますね。

そしてW_{out}は圧力がpで一定なので，$W_{out}=p\varDelta V$となります（p.342）。
ゆえに，$Q_{in}=\varDelta U+W_{out}$にあてはめると

$$Q_{in}=\frac{3}{2}nR\varDelta T+p\varDelta V \quad \cdots\cdots ①$$

この変化をp-Vグラフで表すと右ページの図のようになったとします。
加熱前がA，加熱後がBなので，$\varDelta T=T_B-T_A$，$\varDelta V=V_B-V_A$ですね。
加熱前と加熱後で気体の状態方程式$pV=nRT$を考えると

加熱前：$pV_A=nRT_A$　　加熱後：$pV_B=nRT_B$

となりますね。加熱後の式から加熱前の式を引くと

$$p(V_B-V_A)=nR(T_B-T_A)$$

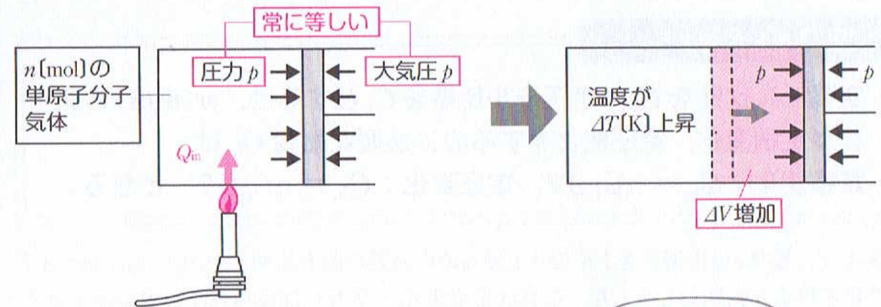
となります。つまり定圧変化においては$p\varDelta V=nR\varDelta T$が成立するのです。
これより①式は，次の2つの式のどちらかの形で表すことができます。

$$Q_{in}=\frac{3}{2}nR\varDelta T+\underline{p\varDelta V}=\frac{3}{2}nR\varDelta T+\underline{nR\varDelta T}=\frac{5}{2}nR\varDelta T$$

または $$Q_{in}=\frac{3}{2}\underline{nR\varDelta T}+p\varDelta V=\frac{3}{2}\underline{p\varDelta V}+p\varDelta V=\frac{5}{2}p\varDelta V$$

定圧変化における$p\varDelta V=nR\varDelta T$の変換は覚えましょう。$\varDelta V$，$\varDelta T$のどちらかしか与えられない場合は，与えられたほうの文字で表します。

定圧変化 …気体の圧力を一定に保ってする変化。

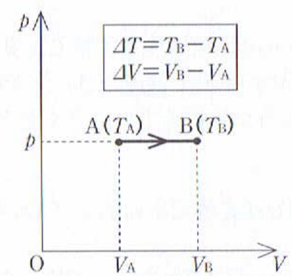


$$\varDelta U=\frac{3}{2}nR\varDelta T,\quad W_{out}=p\varDelta V \text{ より}$$

$$\boxed{Q_{in}=\underbrace{\frac{3}{2}nR\varDelta T}_{\varDelta U}+\underbrace{p\varDelta V}_{W_{out}}}$$

［p-Vグラフと定圧変化］

気体の状態方程式より
$$pV_A=nRT_A$$
$$pV_B=nRT_B$$
よって
$$p(V_B-V_A)=nR(T_B-T_A)$$
$$\boxed{p\varDelta V=nR\varDelta T}$$



ゆえに，定圧変化では

$$\boxed{\begin{aligned}Q_{in}&=\varDelta U+W_{out}\\&=\frac{3}{2}\underbrace{nR\varDelta T}_{p\varDelta V}+\underbrace{p\varDelta V}_{nR\varDelta T}=\frac{5}{2}nR\varDelta T=\frac{5}{2}p\varDelta V\end{aligned}}$$

ここまでやったら
別冊 P. 91へ

11-5 定積モル比熱，定圧モル比熱

ココをおさえよう！

定積モル比熱を C_V，定圧モル比熱を C_p とすると，n〔mol〕の気体が定積変化，定圧変化をするのに必要な熱量 Q_{in} は
定積変化：$Q_{in}=nC_V\Delta T$，定圧変化：$Q_{in}=nC_p\Delta T$ となる。

9-1 で，物体1 gの温度を1 Kだけ上げるのに必要な熱を比熱 c といい，$Q=mc\Delta T$ で表されるとお話ししました。これは温度変化 ΔT から加えられた熱量 Q がわかる式ですね。

気体でも温度変化 ΔT だけで，加えられた熱量 Q_{in} がわかると便利ですね。
気体のした仕事を，測ったり計算したりしなくてよくなりますから。
そこで1 molの気体の温度を1 Kだけ上げるのに必要な熱量を**モル比熱**としました。
定積変化をする気体におけるモル比熱を**定積モル比熱**といい C_V で表し，
定圧変化をする気体におけるモル比熱を**定圧モル比熱**といい C_p で表します。

こうすると n〔mol〕の気体が定積で温度が ΔT〔K〕変化したときは $Q_{in}=nC_V\Delta T$，
n〔mol〕の気体が定圧で温度が ΔT〔K〕変化したときは $Q_{in}=nC_p\Delta T$ と表せます。
この定義をしっかり覚えておいてくださいね。

さて，p.378では定積変化において $Q_{in}=\frac{3}{2}nR\Delta T$ となり，p.380では定圧変化において $Q_{in}=\frac{5}{2}nR\Delta T$ となると説明しましたね。見比べると

定積変化：$Q_{in}=nC_V\Delta T=\frac{3}{2}nR\Delta T$　　よって　$C_V=\frac{3}{2}R$

定圧変化：$Q_{in}=nC_p\Delta T=\frac{5}{2}nR\Delta T$　　よって　$C_p=\frac{5}{2}R$

したがって，**単原子分子の気体においては $C_V=\frac{3}{2}R$，$C_p=\frac{5}{2}R$ になるのです。**

せっかく $Q_{in}=\Delta U+W_{out}$ に慣れてきたのに，「定積変化では $Q_{in}=nC_V\Delta T$，定圧変化では $Q_{in}=nC_p\Delta T$」なんていうのが増えてしまい，少し面倒ですよね。
でもこれも覚えないとダメですよ。理由をp.384から説明していきます。

モル比熱

1 molの気体の温度を1 Kだけ上げるのに必要な熱量。
定積変化のときのモル比熱 ⇒ C_V（定積モル比熱）
定圧変化のときのモル比熱 ⇒ C_p（定圧モル比熱）

n〔mol〕の気体の温度を ΔT〔K〕だけ上げるのに必要な熱量 Q_{in} は？
定積変化では …… $Q_{in}=C_V\times n\times\Delta T=nC_V\Delta T$〔J〕
定圧変化では …… $Q_{in}=C_p\times n\times\Delta T=nC_p\Delta T$〔J〕

⇩

単原子分子の場合
定積変化では …… $Q_{in}=\frac{3}{2}nR\Delta T$　（→ p.378）
定圧変化では …… $Q_{in}=\frac{5}{2}nR\Delta T$　（→ p.380）

⇩

単原子分子の場合は
$nC_V\Delta T=\frac{3}{2}nR\Delta T$ より　$C_V=\frac{3}{2}R$
$nC_p\Delta T=\frac{5}{2}nR\Delta T$ より　$C_p=\frac{5}{2}R$

なぜわざわざC_VやC_pという新たなものを設けるのかというと，
高校物理においては気体は単原子分子であることが多いですが，まれに単原子分子ではない場合や「単原子分子」という記述がない場合があるためです。

単原子分子でない場合は$U \neq \frac{3}{2}nRT$なので，定積変化（$W_{out}=0$）において

$$Q_{in}=\Delta U \neq \frac{3}{2}nR\Delta T$$

となりますが，C_Vが与えられれば定積変化では$Q_{in}=\Delta U=nC_V\Delta T$となるのです。

この$\Delta U=nC_V\Delta T$は，単原子分子の場合の$\Delta U=\frac{3}{2}nR\Delta T$と同じように扱えます。

定積変化のとき以外でも$\Delta U=nC_V\Delta T$となりますし，$\Delta U=nC_V\Delta T$ということは，$U=nC_VT$となるということです。
C_Vは内部エネルギーを表すのにも使う，大事なものだとわかりましたね。

定圧変化においては$W_{out}=p\Delta V=nR\Delta T$となるのでした（p.380）。
ΔUはC_Vを用いると，$\Delta U=nC_V\Delta T$と表せるので，定圧変化において

$$Q_{in}=\Delta U+W_{out}=nC_V\Delta T+nR\Delta T=n(C_V+R)\Delta T$$

定圧モル比熱の定義より

$$Q_{in}=nC_p\Delta T$$

よって，$C_p=C_V+R$となります。これを**マイヤーの関係式**といいます。

単原子分子では$C_V=\frac{3}{2}R$，$C_p=\frac{5}{2}R$なのでマイヤーの関係式が成立するのが確認できますね。

C_V や C_p を理解しなければならない理由

気体が「単原子分子」ではない場合があるから。

→ $U=\frac{3}{2}nRT$，$\Delta U=\frac{3}{2}nR\Delta T$ が使えない！

C_Vを与えられると，定積変化において

$$Q_{in}=nC_V\Delta T$$

また定積変化では，$Q_{in}=\Delta U$ より

$$\Delta U=nC_V\Delta T$$

（これは定積変化以外でも成立する）

よって $U=nC_VT$

（定圧変化では…）

$W_{out}=p\Delta V=nR\Delta T$ より

$$Q_{in}=\Delta U+W_{out}=nC_V\Delta T+nR\Delta T=n(C_V+R)\Delta T$$

定圧モル比熱を C_p とすると

$$Q_{in}=nC_p\Delta T$$

ゆえに $\boxed{C_p=C_V+R}$

↑ マイヤーの関係式

ここまでやったら 別冊 P. 92へ

11-6 等温変化・断熱変化

ココをおさえよう！

等温変化のポイント
・$\varDelta U=0$なので，外から加えられた熱量と気体がした仕事は等しくなる。
断熱変化のポイント
・$Q=0$なので，外にした仕事の分だけ，内部エネルギーは減る。

次は等温変化と断熱変化の2つを扱います。
この2つの変化を混同してしまう人もいますので，ちゃんと違いを理解しましょう。

まずは，**容器内の気体の温度を一定に保って状態を変化させる等温変化**です。
熱量Qを外部から与えられたり，外部に放出したりして，温度を一定に保つので，
Qは0ではありません。
温度が一定なので，$\varDelta T=0$となります。

シリンダー内にn〔mol〕の単原子分子の理想気体を入れて，シリンダー内の温度が一定になるように調節しながら，熱量Q_{in}を加えました。

気体の温度変化$\varDelta T=0$なのでつまり，内部エネルギーの変化は　$\varDelta U=\frac{3}{2}nR\varDelta T=0$

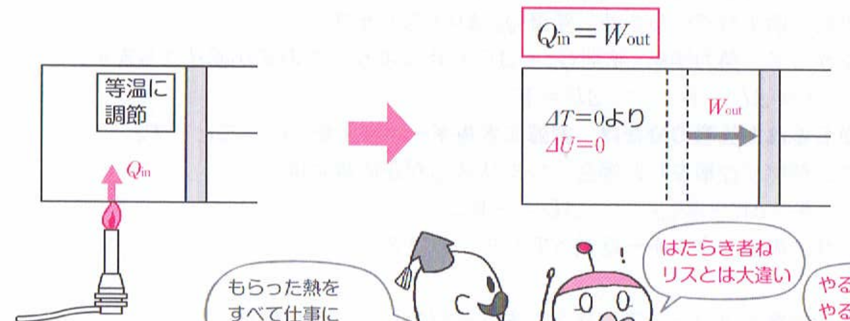
よって，熱力学第1法則$Q_{in}=\varDelta U+W_{out}$より，次の関係が成り立ちます。

$Q_{in}=W_{out}$　……①

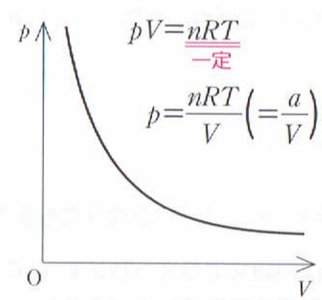
つまり，**等温変化では，もらった熱量をそのまま仕事として使う**，ということです。

等温変化をp-Vグラフで表すと，右ページのように反比例のグラフになります。
これはp.344でも説明しましたが，等温変化ではTが一定なので気体の状態方程式$pV=nRT$において，右辺のnRTが定数になります。$nRT=a$とすると
$p=\frac{nRT}{V}=\frac{a}{V}$となるので，$p$と$V$は反比例になるのですね。

等温変化 …温度を一定に保ちながらの変化($\varDelta T=0$)。



[等温変化のp-Vグラフ]



次に，**外との熱のやり取りがない断熱変化**を紹介します。
外との熱のやり取りがないので$Q=0$ですが，**容器内の気体の温度Tは変化します。**

断熱材で囲まれたシリンダー内に，n〔mol〕の単原子分子の理想気体が入っています。
外力が仕事Wをし，気体を圧縮した場合，Q，$\varDelta U$，Wの関係はどうなるでしょうか？
気体は仕事をされたので$W_{in}=W$，$W_{out}=-W$です。
断熱材で囲まれているため，熱量Q_{in}は0となります。
したがって，熱力学第1法則$Q_{in}=\varDelta U+W_{out}$より，次の式が成り立ちます。

$$0=\varDelta U-W \qquad \varDelta U=W$$

外からされた仕事の分だけ，内部エネルギーが増えたということです。
逆に，気体が仕事をした場合，つまりW_{out}が正の場合は

$$0=\varDelta U+W_{out} \qquad \varDelta U=-W_{out}$$

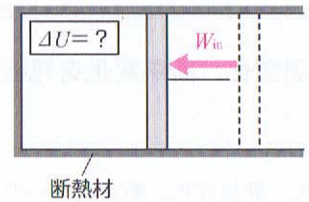
となり，内部エネルギーは減ってしまうのです。

断熱変化をp-Vグラフで表すと，右ページのようになります。
等温変化の反比例のグラフとよく似ていますが，等温変化よりも少しだけ急になっていますね。p-Vグラフについては，p.390でもう少しくわしく見ていきますよ。

実は断熱変化のときにのみ成立する関係があります。
気体の定積モル比熱C_Vと定圧モル比熱C_pの比を比熱比といい，$\gamma=\dfrac{C_p}{C_V}$で表しますが，断熱変化では$pV^{\gamma}=$**(一定)**という関係が常に成り立つのです。これをポアソンの法則といいます。

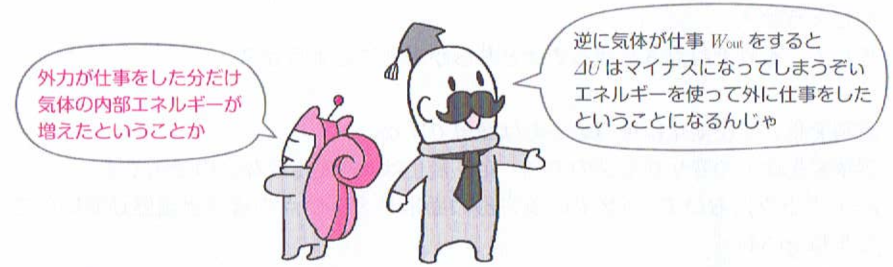
単原子分子の気体の場合，$C_V=\dfrac{3}{2}R$，$C_p=\dfrac{5}{2}R$なので，
比熱比は$\gamma=\left(\dfrac{5}{2}R\right)\div\left(\dfrac{3}{2}R\right)=\dfrac{5}{3}$となるため，「$pV^{\frac{5}{3}}=$(一定)」が成り立ちます。
この内容は難易度が高いので，問題で使うときは問題文で与えられます。「こういう関係もあるんだな」と頭の片隅に入れておく程度の理解でかまいませんよ。

断熱変化 …外との熱のやり取りがない変化($Q=0$)。

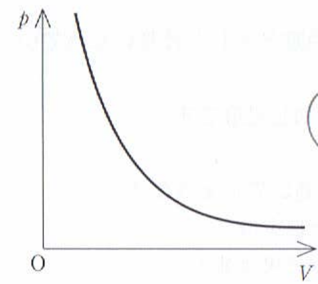


$Q=0$，$W_{out}=-W_{in}$より
$Q_{in}=\varDelta U+W_{out}$にあてはめると
$0=\varDelta U-W_{in}$

$$\boxed{\varDelta U=W_{in}(=-W_{out})}$$



[断熱変化のp-Vグラフ]



$\gamma=\dfrac{C_p}{C_V}$とすると
“$pV^{\gamma}=$(一定)”という式が成立する。

11-7 p-Vグラフと４つの変化

ココをおさえよう！

p-Vグラフから定積変化，定圧変化，等温変化，断熱変化を見極められるようになろう。

右ページの図の(ア)〜(エ)の変化は定積変化，定圧変化，等温変化，断熱変化のどれでしょうか？
そして，それぞれ点Aと点Bではどちらが高温でしょうか？

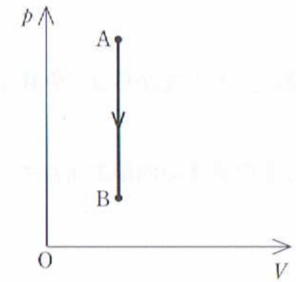
定積変化と定圧変化は見極めるのは簡単ですね。
定積変化はVの変化がないので(ア)，定圧変化はpの変化がないので(イ)です。
p-Vグラフにおいて，$p\times V$の長方形の面積が大きい点のほうが温度が高いのでしたね(p.344)。
(ア)ではA点のほうがB点より温度が高く，(イ)ではB点のほうがA点より温度が高くなります。

(ウ)と(エ)では，どちらも曲線になっていますが，曲線が少しだけ急になっている(エ)が断熱変化で，(ウ)は等温変化です。
(ウ)は等温変化なので，A点からB点までどこでも同じ温度です。

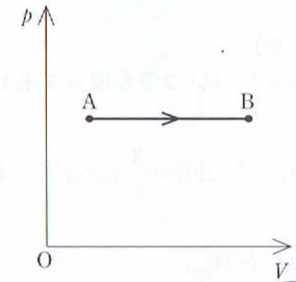
(エ)の断熱変化では，A点とB点のどちらが温度が高いでしょうか？
p-Vグラフの面積では，少し見分けがつきにくいですね。
そんな場合は，熱力学第1法則$Q_{in}=\Delta U+W_{out}$から考えましょう。
断熱変化では$Q=0$なので$\Delta U=-W_{out}$となるのでしたね。
A点とB点ではB点のほうがVが大きくなるので，A→Bの変化ではW_{out}は正です。
よってA→BではΔUは負になるので，B点のほうが温度が低くなるのです。

質問 (ア)〜(エ)は何変化？　点A，点Bで高温はどっち？

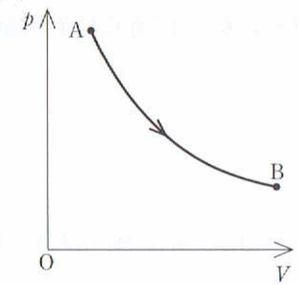
(ア)



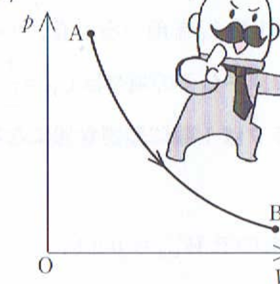
(イ)



(ウ)



(エ)



答え

(ア)　定積変化，高温はA
(イ)　定圧変化，高温はB
(ウ)　等温変化，AとBは等温
(エ)　断熱変化
$Q_{in}=\Delta U+W_{out}$において
$Q_{in}=0$なので
$\Delta U=-W_{out}$
気体が仕事をする（Vが増える）とΔUが減る，
つまり温度が下がるので，高温はA

では，ここまでに学んだ気体の変化と特徴について以下にまとめておきますね。

【熱の基本式】

・$pV=nRT$ （いつでも成立する状態方程式。この式からΔUやW_{out}を求めることも）

・$U=\frac{3}{2}nRT$，$\Delta U=\frac{3}{2}nR\Delta T$ （単原子分子の気体の内部エネルギー，またはその変化）

・$Q_{in}=\Delta U+W_{out}$

【定積変化】

・Vが一定なので$W_{out}=0$，よって　$Q_{in}=\Delta U\left(=\frac{3}{2}nR\Delta T\right)$

・定積モル比熱C_Vを用いると$Q_{in}=nC_V\Delta T$として，ΔTから与えた熱量Q_{in}がわかる。$\left(単原子分子の場合は C_V=\frac{3}{2}R\right)$

・p-VグラフはV軸に垂直な線になる。

【定圧変化】

・pが一定なので$W_{out}=p\Delta V$，よって　$Q_{in}=\Delta U+W_{out}=\frac{3}{2}nR\Delta T+p\Delta V$

・$p\Delta V=nR\Delta T$より　$Q_{in}=\frac{5}{2}nR\Delta T\left(または Q_{in}=\frac{5}{2}p\Delta V\right)$

・定圧モル比熱C_pを用いると$Q_{in}=nC_p\Delta T$として，ΔTから与えた熱量Q_{in}がわかる。$\left(単原子分子の場合は C_p=\frac{5}{2}R\right)$

・p-Vグラフはp軸に垂直な線になる。

【等温変化】

・$\Delta T=0$なので$\Delta U=0$，よって　$Q_{in}=W_{out}$

・p-Vグラフは反比例のグラフになる。

【断熱変化】

・断熱なので$Q=0$，よって　$0=\Delta U+W_{out}$ （W_{out}が正ならΔUは負，W_{out}が負ならΔUは正）

・p-Vグラフは等温変化より少し変化が急になる。

ここまでのまとめ

<table>
<tr><td colspan="2">【熱の基本式】
・$pV=nRT$ （いつでも成立。ここからΔUやW_{out}を求めることも）
・$U=\frac{3}{2}nRT$，　$\Delta U=\frac{3}{2}nR\Delta T$ （ただし単原子分子のときのみ）
・$Q_{in}=\Delta U+W_{out}$</td></tr>
<tr><td>【定積変化】
・$W_{out}=0$　よって　$Q_{in}=\Delta U$
・$Q_{in}=nC_V\Delta T$
$\left(単原子分子では C_V=\frac{3}{2}R\right)$
・p-VグラフはV軸に垂直</td><td>【定圧変化】
・$W_{out}=p\Delta V$
・$p\Delta V=nR\Delta T$より
$Q_{in}=\underbrace{\frac{3}{2}nR\Delta T}_{\Delta U}+\underbrace{p\Delta V}_{W_{out}}$
$=\frac{5}{2}nR\Delta T\left(=\frac{5}{2}p\Delta V\right)$
・$Q_{in}=nC_p\Delta T$
$\left(単原子分子では C_p=\frac{5}{2}R\right)$
・p-Vグラフはp軸に垂直</td></tr>
<tr><td>【等温変化】
・$\Delta T=0$より　$\Delta U=0$
よって　$Q_{in}=W_{out}$
・p-Vグラフは反比例のグラフ</td><td>【断熱変化】
・$Q=0$より
$0=\Delta U+W_{out}$
・p-Vグラフは急な曲線</td></tr>
</table>

ここまでやったら
別冊 P. 93へ

11-8 熱効率

ココをおさえよう！

Q_{in}〔J〕を受け取り，Q_{out}〔J〕を捨て，W_{out}〔J〕の仕事をする熱機関の熱効率eは $e=\dfrac{W}{Q_{in}}=\dfrac{Q_{in}-Q_{out}}{Q_{in}}$

蒸気機関車や自動車のエンジンなどは，高温の熱源から熱エネルギーをもらい，仕事をし，元の状態に戻るために，あまったエネルギーを低温の熱源へ排出します。このように熱を使って仕事をする装置を**熱機関**といいます。

高温の熱源からもらった熱をすべて仕事に使えればよいのですが，どうしても外に放出してしまう分が出てしまいます。その「熱のムダ遣い」が少ないほうが，効率よく仕事ができるわけです。この**熱機関の効率を表す指標**を**熱効率**といいます。

ハカセはクラゲとリスに，お遣いを頼みました。
「この5000円で街へ出て，電気スタンドを買ってきておくれ」
街へ出たクラゲとリスですが，街には誘惑が多く，4000円をムダ遣いしてしまいました。そして買ってきたのは残りの1000円で買える電気スタンドです。
クラゲとリスは，もらったお金の $\dfrac{1}{5}$ の仕事しかしてくれなかったわけですね。

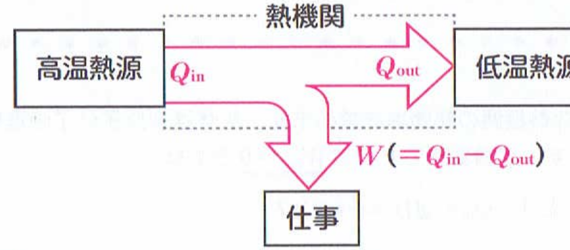
熱効率は，これと同じことです。
ある熱機関が，Q_{in}〔J〕の熱量を受け取って，W〔J〕の仕事をしています。
その際，Q_{out}〔J〕の熱量を，外に捨ててしまいました。熱のムダ遣いです。
すると，熱効率eはクラゲとリスの例と同じように考えて，次のようになります。

$$e=\frac{W}{Q_{in}}$$

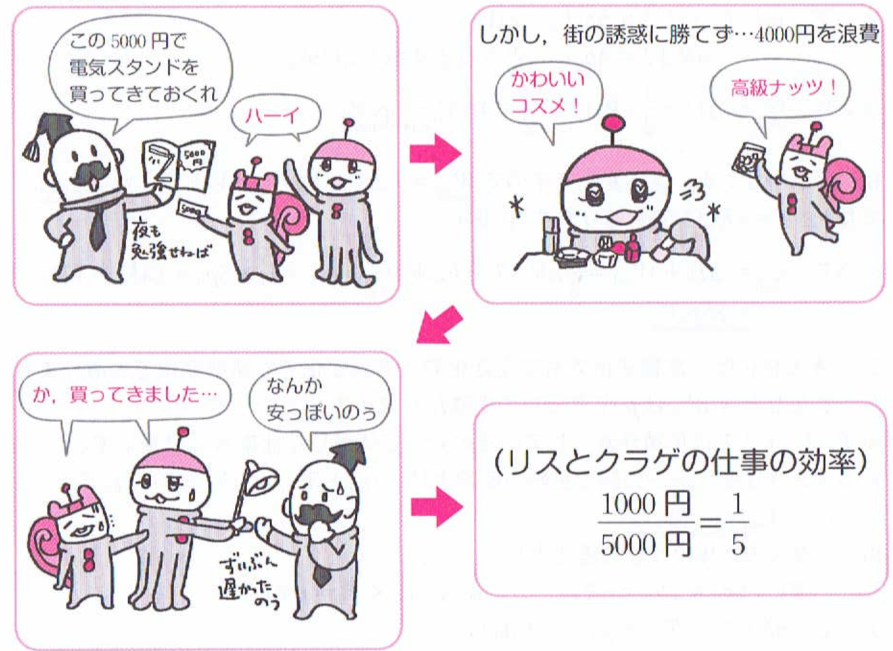
また，先ほどの例で，クラゲとリスが何円分の仕事をしたかが直接わからなくとも，$\underbrace{\text{(もらったお金)}}_{5000円}-\underbrace{\text{(ムダ遣い代)}}_{4000円}$を計算すれば，仕事量がわかりますね。

つまり，$W=Q_{in}-Q_{out}$ ですので，熱効率eは次のようにも表せます。

$$e=\frac{W}{Q_{in}}=\frac{Q_{in}-Q_{out}}{Q_{in}}$$



イメージ



熱効率

$$\frac{W}{Q_{in}}\left(=\frac{Q_{in}-Q_{out}}{Q_{in}}\right)$$

右ページのような熱機関の熱効率を求めます。気体は単原子分子の理想気体です。
まずはA→Bです。定積変化ですので $W_{out}=0$ ですね。

$Q_{in}=\varDelta U+W_{out}$ より　$Q_{in}=\varDelta U=\dfrac{3}{2}nR\varDelta T$

ここで点Aと点Bの気体の状態方程式より

点A：$p_0V_0=nRT_A$　　点B：$5p_0\times V_0=nRT_B$

よって　$nR(T_B-T_A)=5p_0V_0-p_0V_0$

$nR\varDelta T=4p_0V_0$　となりますね（p.378）。

ゆえに　$Q_{in}=\varDelta U=\dfrac{3}{2}nR\varDelta T=\dfrac{3}{2}\times 4p_0V_0=6p_0V_0$

続いてB→Cです。定圧変化ですので $W_{out}=p\varDelta V=5p_0\times(3V_0-V_0)=10p_0V_0$
また $p\varDelta V=nR\varDelta T$ でもあります（p.380）。

よって　$Q_{in}=\varDelta U+W_{out}=\dfrac{3}{2}nR\varDelta T+p\varDelta V=\dfrac{5}{2}p\varDelta V=\dfrac{5}{2}\times 5p_0\times(3V_0-V_0)$
$=25p_0V_0$

C→Aの変化は，定積変化でも定圧変化でも等温変化でも断熱変化でもありません。こんなとき W_{out} は p-V グラフの面積から求めましょう。
まず，C→Aでは体積が減少しているので，気体がした仕事 W_{out} は負です。
その大きさは右ページの図の台形の面積より　$(p_0+5p_0)\times 2V_0\div 2=6p_0V_0$
ゆえに　$W_{out}=-6p_0V_0$
点Cと点Aの気体の状態方程式より

点C：$5p_0\times 3V_0=nRT_C$　　点A：$p_0\times V_0=nRT_A$

よって　$nR(T_A-T_C)=p_0V_0-15p_0V_0$

$nR\varDelta T=-14p_0V_0$

ゆえに　$\varDelta U=\dfrac{3}{2}nR\varDelta T=\dfrac{3}{2}\times(-14p_0V_0)=-21p_0V_0$

よって　$Q_{in}=\varDelta U+W_{out}=-27p_0V_0$
Q_{in} が負になるのでこれは吸収した熱量ではなく，放出した熱量となります。

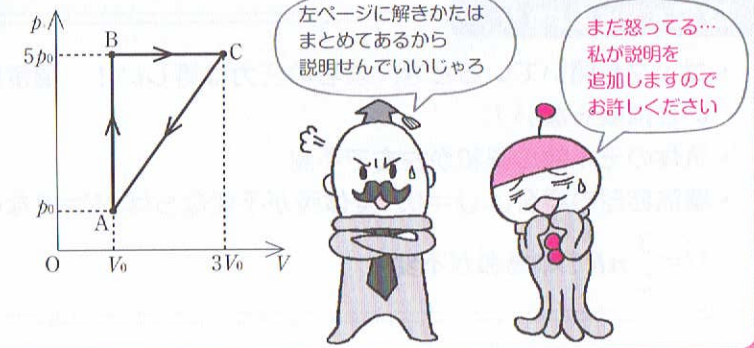
よって，熱効率　$e=\dfrac{W}{Q_{in}}=\dfrac{0+10p_0V_0+(-6p_0V_0)}{6p_0V_0+25p_0V_0}=\dfrac{4}{31}$

分母の Q_{in} は吸収した熱量だけ，分子の W はした仕事もされた仕事も含めます。
また，失った熱量を使って求めると

$$e=\frac{W}{Q_{in}}=\frac{Q_{in}-Q_{out}}{Q_{in}}=\frac{(6p_0V_0+25p_0V_0)-27p_0V_0}{6p_0V_0+25p_0V_0}=\frac{4}{31}$$

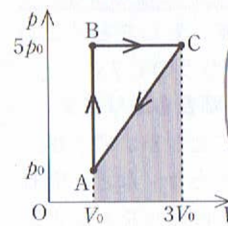
11

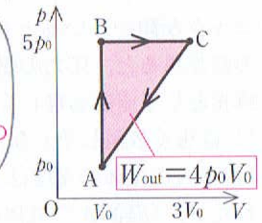
質問 この熱機関の熱効率は？



[C→A の説明]

V が減っているので W_{out} は負。





C→A 間でされた仕事の大きさ
$\underbrace{(p_0+5p_0)}_{\text{(上底+下底)}}\times\underbrace{(3V_0-V_0)}_{\text{高さ}}\div 2=6p_0V_0$

1サイクルでした仕事の大きさ
$\underbrace{(5p_0-p_0)}_{\text{底辺}}\times\underbrace{(3V_0-V_0)}_{\text{高さ}}\div 2=4p_0V_0$

[熱効率]

$e=\dfrac{W}{Q_{in}}$　← した仕事とされた仕事の総和 ／ ← 吸収した熱量だけ

ここまでやったら 別冊 P. 96 へ

11-9 気体の混合

ココをおさえよう！

- コックが開いているとき，左右の圧力は等しい！ 温度は等しいとは限らない！
- 気体のモル数の総和が左右で不変
- 断熱容器の場合は $Q=0$，全体積が不変ならば $W=0$ なので，$U=\dfrac{3}{2}nRT$ の総和が不変

ここでは，気体を混ぜる問題の考えかたをまとめていきますね。

① コックが開いているとき，左右の圧力は等しいが，温度は等しいとは限らない！

コックが開いているとき，左右の気体の圧力は等しくなります。もし左右で圧力の差があると，圧力の弱いほうへと気体が流れ込み，結局つり合うのです。

感覚として温度も等しくなりそうですが，**温度は左右で異なる場合もあります**。

「しばらく放置した」などとある場合は，温度は左右で等しいことが多いですが，「容器Aの気体の温度は T であった。容器Bの気体の温度はいくらか」などと問われたり，「容器Aの気体の温度を T，容器Bの気体の温度を $2T$ に保った」などとある場合もあります。**問題文から見抜かないといけない**ので注意が必要です。

② 気体のモル数の総和が左右で不変

気体は消えてなくならないので，コックを開ける前後で気体のモル数は不変です。

もともと n〔mol〕あった気体が左右に散らばったら，左右の容器の気体のモル数を n_A，n_B などとおき，$n_A+n_B=n$ としましょう。

③ 断熱容器の場合は $Q=0$，全体積が不変ならば $W=0$ なので，$U=\dfrac{3}{2}nRT$ の総和が不変

コックを開放する前後での熱力学第1法則 $Q_{in}=\varDelta U+W_{out}$ を容器全体で考えると，断熱なので $Q=0$

また，容器全体で体積は不変なので $W_{out}=0$

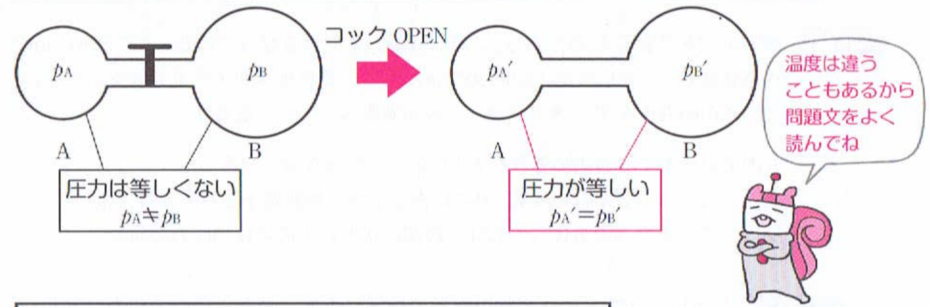
よって，$\varDelta U=0$ となりますから，断熱容器の場合はコックの開閉前後で

$U=\dfrac{3}{2}nRT$ の総和が不変となります。

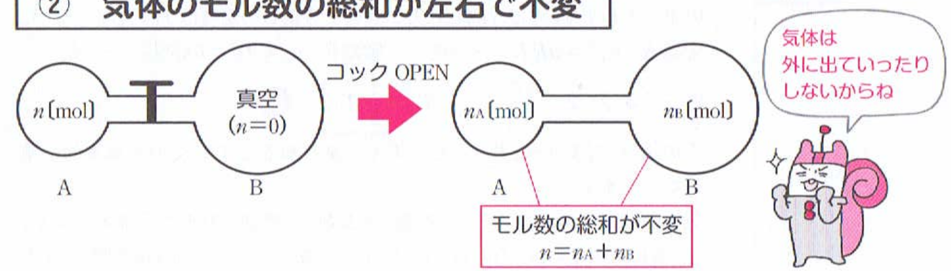
右ページの例を確認しておいてくださいね。

気体の混合

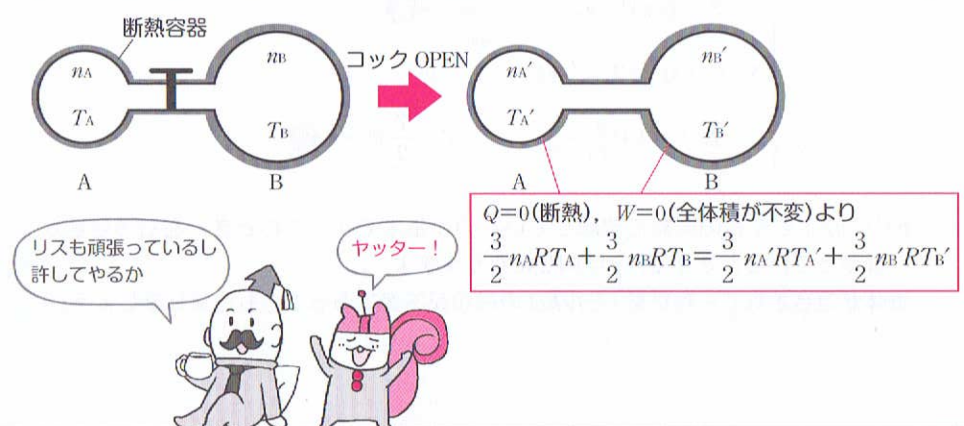
① コックが開いているとき，左右の圧力は等しい！温度は等しいとは限らない！



② 気体のモル数の総和が左右で不変



③ 断熱容器では $Q=0$，全体積が不変ならば $W=0$ なので，$U=\dfrac{3}{2}nRT$ が不変



では，実際に問題を解いていきますが，気体の混合の問題についての大きな方針は「**$pV=nRT$をそれぞれの容器で常に確認していく**」ということです。

問11-1 容積V，$2V$の容器A，Bがあり，これらは細い管でつながっている。Aにはn〔mol〕の気体があり，Bには$6n$〔mol〕の気体がある。気体は単原子分子であるとする。

(1) A内の温度をT_0とするとき，B内の温度はいくらになるか。

A内の温度をT_0，B内の温度を$2T_0$に保つと気体が混ざり合った。

(2) A内にある気体の物質量，B内にある気体の物質量をそれぞれ答えよ。

(3) このときのAの気体の圧力は，最初の状態のAの気体の圧力の何倍か。

解きかた

(1) $pV=nRT$をそれぞれの容器で確認します。左右の容器で圧力は等しいのでp_0とします。温度を問われているので容器Bの温度はT_Bとしましょう。

容器A：$p_0V=nRT_0$ ……①　容器B：$p_0\times 2V=6nRT_B$ ……②

②÷①より　$2=\dfrac{6T_B}{T_0}$　　$T_B=\dfrac{1}{3}T_0$ …答

このように$pV=nRT$の式を立てて，割り算をしていくのが基本的な解きかたですよ。

(2) 気体の混合があったので，物質量（モル数）も最初の状態から変わります。A，Bにそれぞれn_A〔mol〕，n_B〔mol〕があったとし，左右の容器の圧力をp'としましょう。

容器A：$p'V=n_ART_0$ ……③　容器B：$p'\times 2V=n_BR\times 2T_0$ ……④

④÷③より　$2=\dfrac{2n_B}{n_A}$　よって　$n_A=n_B$ ……⑤

また，気体の混合前後で物質量は不変なので　$n+6n=n_A+n_B$ ……⑥

⑤，⑥より　$n_A=n_B=\dfrac{7}{2}n$ …答

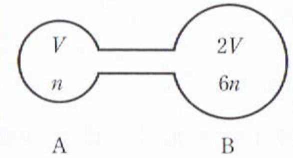
(3) ③より，$p'V=\dfrac{7}{2}nRT_0$ ……③′

③′÷①より$\dfrac{p'}{p_0}=\dfrac{7}{2}$　よって　$\dfrac{7}{2}$倍 …答

$pV=nRT$を左右の容器で確認していくのが基本です。このとき，左右の容器がつながっているときは圧力pは同じになりますよ。
気体が混合されても物質量（モル数）の総和が不変であることも注意しましょう。

気体の混合の大方針	**$pV=nRT$をそれぞれの容器で常に確認！**

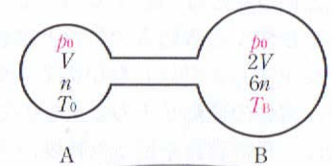
問11-1



(1)

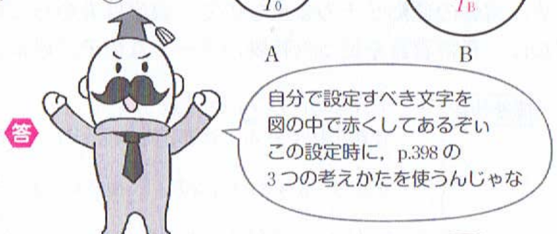
容器A：$p_0V=nRT_0$ ……①

容器B：$2p_0V=6nRT_B$ ……②



②÷①より　$2=\dfrac{6T_B}{T_0}$

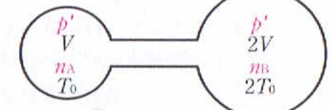
ゆえに　$T_B=\dfrac{1}{3}T_0$ …答



(2)，(3)

容器A：$p'V=n_ART_0$ ……③

容器B：$2p'V=2n_BRT_0$ ……④



④÷③より　$2=\dfrac{2n_B}{n_A}$　　$n_A=n_B$ ……⑤

混合前後でモル数の総和は不変なので

$n+6n=n_A+n_B$ ……⑥

⑤，⑥より　$n_A=n_B=\dfrac{7}{2}n$ …答

③に代入して　$p'V=\dfrac{7}{2}nRT_0$ ……③′

③′÷①より　$\dfrac{p'}{p_0}=\dfrac{7}{2}$　　$\dfrac{7}{2}$倍 …答

問11-2 断熱材でできた2つの容器が，細い管でつながれてコックが閉められている。容器Aは体積Vで，温度T_0，n〔mol〕の気体が入っている。容器Bは体積$2V$で，真空である。気体定数をRとする。
閉められていたコックを開いて，しばらく放置した。
(1) このときの，気体の温度，圧力を求めよ。
(2) 容器A，Bに入っている気体はそれぞれ何molか。

コックを閉め，容器Bを$3T_0$まで加熱した。その後コックを開け，しばらく放置した。
(3) このときの，気体の温度を求めよ。

真空ということは"無"というイメージです。
コックが開くと容器Aの気体と容器Bの"無"が混ざるのですが，"無"は気体の運動をジャマしたりはしないので，気体の運動は容器Aにあったときのままになります。気体の運動がそのままなので，温度は変わらずにT_0と同じになるのです。
これは，断熱容器を使った特殊パターンなので，頭に入れておきましょう。

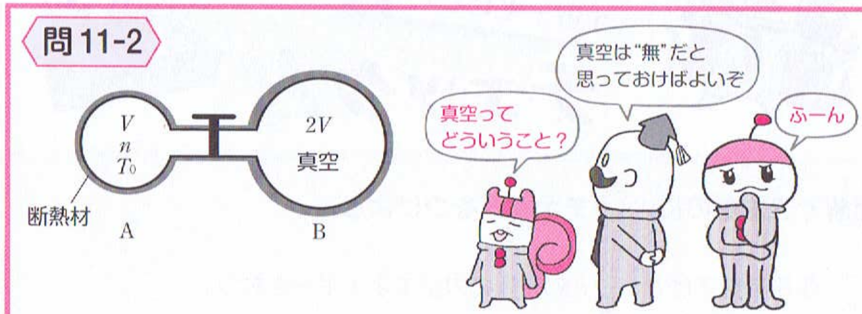
解きかた
(1) 気体の温度は $\boldsymbol{T_0}$ …答
容器全体で見ると体積$3V$，n〔mol〕，温度がT_0なので，気体の状態方程式より $p\times 3V=nRT_0$ ゆえに $p=\dfrac{\boldsymbol{nRT_0}}{\boldsymbol{3V}}$ …答

(2) 圧力はp，容器Aにある気体をn_A〔mol〕，容器Bにある気体をn_B〔mol〕として，各容器で気体の状態方程式を立てると
容器A：$pV=n_ART_0$ ……①　容器B：$p\cdot 2V=n_BRT_0$ ……②
また，気体の物質量は変わらないので $n_A+n_B=n$ ……③
①～③式より $n_A=\dfrac{\boldsymbol{n}}{\boldsymbol{3}}$〔mol〕，$n_B=\dfrac{\boldsymbol{2}}{\boldsymbol{3}}\boldsymbol{n}$〔mol〕 …答

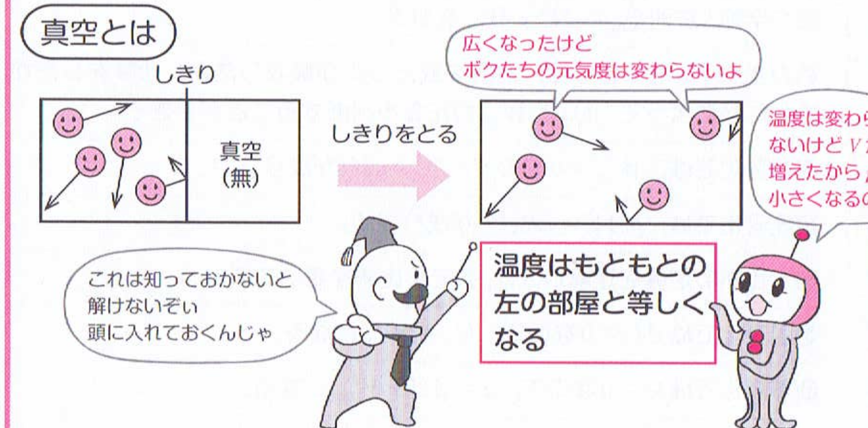
(3) この問題は，「しばらく放置した」とあり，各容器の温度についての記述がないので，容器A，容器Bの温度も等しくT'になっていると考えます。断熱容器なので，コックを開く前の容器A，Bの内部エネルギーとコックを開いたあとの容器A，Bの内部エネルギーは等しくなります。
$$\frac{n}{3}C_VT_0+\frac{2}{3}nC_V\cdot 3T_0=nC_VT' \qquad T'=\frac{7}{3}T_0 \;\text{…答}$$

今回は「単原子分子」とはいわれていないので$U=\dfrac{3}{2}nRT$ではなく，$U=nC_VT$とおきました (p.384)。結局は消えますが，この表しかたも覚えておきましょう。

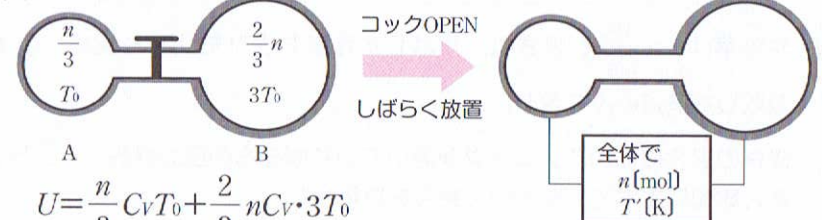
問11-2



真空とは



(3)



$$U=\frac{n}{3}C_VT_0+\frac{2}{3}nC_V\cdot 3T_0$$
$$=\frac{7}{3}nC_VT_0 \;\cdots\cdots④$$
$$U=nC_VT' \;\cdots\cdots⑤$$

④，⑤より
$$\frac{7}{3}nC_VT_0=nC_VT'$$
$$T'=\frac{7}{3}T_0 \;\text{…答}$$

ここまでやったら 別冊 P.98へ