

§4.3 熱力学の第一法則と応用

P.85 16 シリンダーに閉じ込められた気体を平均圧力 $2.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ で圧縮したところ、体積が $3.0 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ だけ減った。気体になされた仕事を求めなさい。

(解) $\Delta W_{\text{外界}} \equiv -P\Delta V$
 $= -(2.0 \times 10^5 \text{ Pa}) \times (-3.0 \times 10^{-4} \text{ m}^3)$
 $= +6.0 \times 10^1 \text{ J}$
 気体になされた仕事 = 外界が気体にする仕事。
 $\text{Pa} \cdot \text{m}^3 = \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \cdot \text{m}^3 = \text{N} \cdot \text{m} = \text{J}$

P.86 17 体積を一定にしたまま、300 K の単原子分子理想気体 1 モルの温度を 400 K にするためには、どれだけの熱を加えなければならないか。J と cal の単位で答えよ。

(解) $\Delta V = 0$ であるから (4.24) @ p. 86
 $Q_{AB} = n \times \frac{f}{2} \cdot R(T_B - T_A)$ において、 $n = 1 \text{ mol}$, $f = 3$, $R = \frac{8.3 \text{ J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$ より

$$Q_{AB} = 1 \text{ mol} \times \frac{3}{2} \times \frac{8.3 \text{ J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \times (400 - 300) \text{ K}$$

$$\doteq 1245 \text{ J}$$

$$\Rightarrow \frac{1245}{4.2} \text{ cal} = 296 \text{ cal}$$

備考: ; 「1 cal \doteq 4.2 J」という換算式を用いると、上記の式変形は不思議に思われるかも知れない。正しくは次のとおりである:
 熱量 Q と仕事 (等価な仕事量 W) は $W = J_{\text{eq}} \cdot Q$ と表わせる
 (← ジュールの実験)。ここで $J_{\text{eq}} \doteq 4.2 \text{ J/cal}$ を、熱の仕事当量という。

$Q_{AB} = 1245 \text{ J}$ と記しているが、実は $W_{AB} = 1245 \text{ J}$ の意味であり、

$$Q = \frac{W}{J_{\text{eq}}} = \frac{1245 \text{ J}}{4.2 \text{ J} \cdot \text{cal}^{-1}} \doteq 296 \text{ cal}$$

となる。

P.86 18 水素ガスの場合、自由度は 5 である。定積モル比熱 C_V を求めなさい。

(解) 水素ガスは 2 原子分子からなるので、 $f = 3$ (並進) + 2 (回転) = 5 である。

定積モル比熱 C_V の定義より

$$C_V \equiv \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_{V=\text{定}} \stackrel{\leftarrow}{=} \frac{\Delta U}{\Delta T}$$

$$= \frac{5}{2} R$$

第一法則より $\Delta U = \Delta Q + \Delta W_{\text{外界}} \downarrow \Delta W_{\text{外界}} = -P\Delta V = 0$
 $= \Delta Q$

(4.23) $\Delta U = n \frac{f}{2} R \Delta T$
 $n = 1 \text{ mol}$

(正しくは $C_V = \frac{5}{2} \times R \cdot \text{mol} = \frac{5}{2} \times 8.3 \frac{\text{J}}{\text{K}}$)

p.87 19 圧力を一定にしたまま、1 モル 300 K の単原子分子理想気体の温度を 400 K にするためには、
 どれだけの熱を加えなければならないか。J と cal の単位で答えよ。

(解) $\Delta p = 0$ のとき ← c2.

$$\Delta Q = n \cdot \left(\frac{f}{2} + 1\right) \cdot R \cdot \Delta T$$

または

$$Q_{AB} = n \cdot \left(\frac{f}{2} + 1\right) \cdot R \cdot (T_B - T_A) \leftarrow (4.30) @ p. 87$$

$n = 1 \text{ mol},$
 $f = 3$ (単原子分子)

$$= 1 \text{ mol} \times \left(\frac{3}{2} + 1\right) \times \frac{8.3 \text{ J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \times 100 \text{ K}$$

$$= 2075 \text{ J}$$

$$\rightarrow \frac{2075 \text{ J}}{4.2 \text{ J} \cdot \text{cal}^{-1}} \doteq 494 \text{ cal.}$$

p.87 20 定圧モル比熱 C_p と定積モル比熱 C_v の差を求めなさい。

(解) $C_p \equiv \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T}\right)_{p, \text{一定}} = n \cdot \left(\frac{f}{2} + 1\right) R, \leftarrow (4.23) @ p. 85$

$$C_v \equiv \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T}\right)_{V, \text{一定}} = n \cdot \frac{f}{2} R \leftarrow (4.30) @ p. 87$$

$$\rightarrow C_p - C_v = R.$$

p.89 21 温度 0°C 、圧力 $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、体積 $2.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ のヘリウムガスを断熱圧縮して、体積を $1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ としたときの圧力を求めなさい。ただし、ヘリウムは単原子分子の気体であるから、 $\gamma = 5/3$ である。

(解) 断熱変化の場合

$$pV^\gamma = \text{一定} \quad (\gamma: \text{比熱比})$$

状態 $(p_1, V_1), (p_2, V_2)$ に対して

$$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma \rightarrow p_2 = p_1 \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^\gamma$$

$\gamma = 5/3$

$$= 1.0 \times 10^5 \text{ Pa} \times \left(\frac{2.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3}\right)^{5/3}$$

$$\doteq 3.2 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$2^{5/3} = 3.1748$