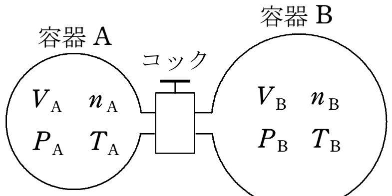
1．

図のように，体積が $V_A$〔m³〕の容器 A と体積が $V_B$〔m³〕の容器 B がコックのついた細い管でつながっている。最初コックは閉じられており，容器Aには圧力 $P_A$〔Pa〕，温度 $T_A$〔K〕の単原子分子理想気体が $n_A$〔mol〕入っており，容器 B には圧力 $P_B$〔Pa〕，温度 $T_B$〔K〕の単原子分子理想気体が $n_B$〔mol〕入っている。このとき気体と容器，細い管，コックとの熱のやりとりはなく，細い管の体積はないものとする。




コックを開くと容器内の気体が混合し，平衡状態に達した。このとき容器内の気体の温度は $T_{AB}$〔K〕，圧力は $P_{AB}$〔Pa〕であった。

(1) コックを開く前後で容器内の気体全体の内部エネルギーは保存される。$T_{AB}$ を $n_A$，$n_B$，$T_A$，$T_B$ を用いて表せ。

(2) $P_{AB}$ を $P_A$，$P_B$，$V_A$，$V_B$ を用いて表せ。

コックを開いた後の容器 A 内には $\frac{1}{6}n_A$〔mol〕，容器 B 内には $3n_B$〔mol〕の気体が存在した。コックを開く前後で，容器 A 内と容器 B 内の気体の物質量の和に変化はない。

(3) $\frac{V_B}{V_A}$ を有効数字 2 桁の数値で示せ。

(4) $T_{AB}$ は $5.4\times10^2$ K，$P_{AB}$ は $2.7\times10^4$ Pa であった。また，コックを開く前，$T_B$ は $T_A$ の 3 倍であったとする。このときの $T_A$，$P_B$ をそれぞれ有効数字 2 桁の数値で示せ。

解答 (1) $\frac{n_AT_A+n_BT_B}{n_A+n_B}$〔K〕 (2) $\frac{P_AV_A+P_BV_B}{V_A+V_B}$〔Pa〕 (3) 7.5

(4) $T_A$：$3.4\times10^2$ K，$P_B$：$1.7\times10^4$ Pa

解説

(1) 単原子分子理想気体の内部エネルギーの式「$U=\frac{3}{2}nRT$」より，気体定数を $R$〔J/(K·mol)〕とおくと，コックを開く前後で容器内の気体全体の内部エネルギーが保存されることから

$$\frac{3}{2}n_ART_A+\frac{3}{2}n_BRT_B=\frac{3}{2}(n_A+n_B)RT_{AB}$$

$$(n_A+n_B)T_{AB}=n_AT_A+n_BT_B$$



よって $T_{AB}=\frac{n_AT_A+n_BT_B}{n_A+n_B}$〔K〕

(2) 理想気体の状態方程式「$pV=nRT$」より，コックを開いた後の状態方程式は

$$P_{AB}(V_A+V_B)=(n_A+n_B)RT_{AB}$$

これに (1) の結果を代入すると

$$P_{AB}(V_A+V_B)=(n_A+n_B)R\cdot\frac{n_AT_A+n_BT_B}{n_A+n_B}$$

$$P_{AB}(V_A+V_B)=R(n_AT_A+n_BT_B) \quad \cdots\cdots①$$

となる。ここで，コックを開く前の容器 A，B の状態方程式を考えると

$$P_AV_A=n_ART_A \quad \cdots\cdots②$$

$$P_BV_B=n_BRT_B \quad \cdots\cdots③$$

① 式の右辺に ② 式，③ 式を代入すると

$$P_{AB}(V_A+V_B)=P_AV_A+P_BV_B$$

よって $P_{AB}=\frac{P_AV_A+P_BV_B}{V_A+V_B}$〔Pa〕

(3) 物質量の和が変化しないことから

$$n_A+n_B=\frac{n_A}{6}+3n_B$$

$$5n_A=12n_B$$

これより $n_A:n_B=12:5$

一方，コックを開いた後の容器 A，B 内の気体の状態方程式より

$$P_{AB}V_A=\frac{1}{6}n_ART_{AB} \quad \cdots\cdots④$$

$$P_{AB}V_B=3n_BRT_{AB} \quad \cdots\cdots⑤$$

よって，⑤ 式÷④ 式と $n_A:n_B=12:5$ より

$$\frac{V_B}{V_A}=\frac{3n_B}{\frac{1}{6}n_A}=\frac{18n_B}{n_A}=\frac{15}{2}=7.5$$

(4) 問題文より，$T_B=3T_A$ である。また，$n_A:n_B=12:5$ より $k>0$ として $n_A=12k$，$n_B=5k$ とおける。よって，(1) の結果から

$$5.4\times10^2=\frac{12k\cdot T_A+5k\cdot 3T_A}{12k+5k}=\frac{27}{17}T_A$$

ゆえに $T_A=\frac{17}{27}\times5.4\times10^2=3.4\times10^2$ K

また，② 式÷③ 式より

$$\frac{P_\mathrm{A}}{P_\mathrm{B}}\cdot\frac{V_\mathrm{A}}{V_\mathrm{B}}=\frac{n_\mathrm{A}}{n_\mathrm{B}}\cdot\frac{T_\mathrm{A}}{T_\mathrm{B}}$$

これに(3)の結果と，$T_\mathrm{B}=3T_\mathrm{A}$，$n_\mathrm{A}=12k$，$n_\mathrm{B}=5k$ を代入して

$$\frac{P_\mathrm{A}}{P_\mathrm{B}}\times\frac{2}{15}=\frac{12k}{5k}\cdot\frac{T_\mathrm{A}}{3T_\mathrm{A}}$$

整理して　$P_\mathrm{A}=6P_\mathrm{B}$

これと(2)，(3)の結果より

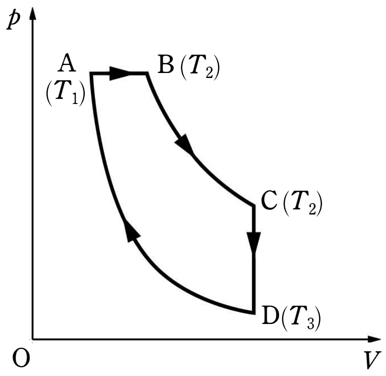
$$2.7\times10^4=\frac{6P_\mathrm{B}\cdot V_\mathrm{A}+P_\mathrm{B}\cdot 7.5V_\mathrm{A}}{V_\mathrm{A}+7.5V_\mathrm{A}}=\frac{13.5}{8.5}P_\mathrm{B}$$

よって　$P_\mathrm{B}=1.7\times10^4$ Pa



２.

物質量 $n$ の単原子分子理想気体の状態を，図の圧力 $p$ と体積 $V$ のグラフ（$p$-$V$ 図）に示すように，A→B→C→D→A と変化させた。状態変化 A→B は定圧変化，状態変化 B→C は等温変化，状態変化 C→D は定積変化，状態変化 D→A は断熱変化である。状態 A の絶対温度を $T_1$，状態 B と C の絶対温度を $T_2$，状態 D の絶対温度を $T_3$ とする。気体定数を $R$ として，次の問いに答えよ。




(1)　状態変化 A→B において，気体の内部エネルギーの増加量を求めよ。

(2)　状態変化 A→B において，気体が外部にした仕事を求めよ。

(3)　状態変化 A→B において，気体が吸収した熱量を求めよ。

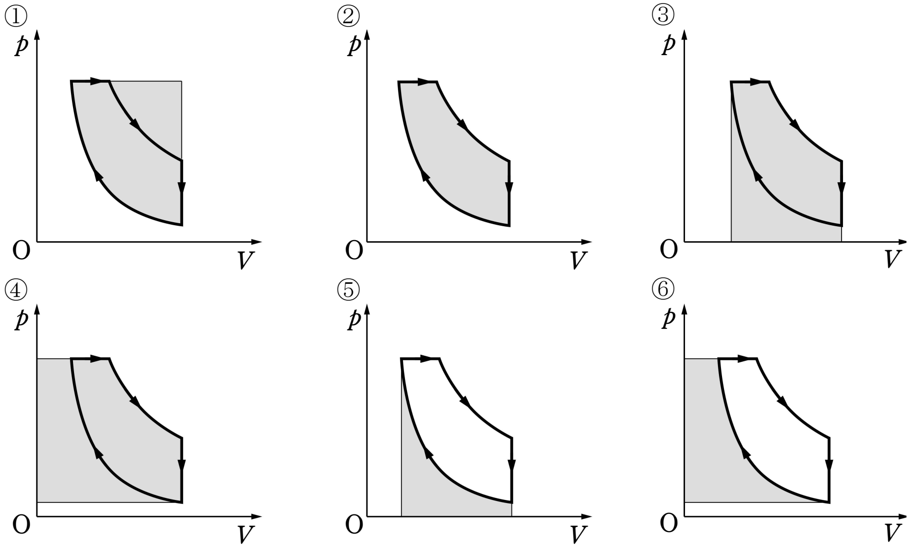
(4)　$T_1$，$T_2$，$T_3$ の大小関係を正しく示したものを次の選択肢から選べ。

①　$T_1<T_2<T_3$　　②　$T_1<T_3<T_2$　　③　$T_2<T_1<T_3$

④　$T_2<T_3<T_1$　　⑤　$T_3<T_1<T_2$　　⑥　$T_3<T_2<T_1$

(5)　状態変化 D→A において，気体が外部からされた仕事を求めよ。

(6)　A→B→C→D→A の 1 サイクルで，気体が吸収した正味の熱量(吸収した全熱量から放出した全熱量を差し引いたもの)は，$p$-$V$ 図のある部分の面積と等しくなる。次の ①〜⑥ の灰色で示した部分の中で，上記の熱量に相当するものを選択せよ。




解答　(1)　$\frac{3}{2}nR(T_2-T_1)$　(2)　$nR(T_2-T_1)$　(3)　$\frac{5}{2}nR(T_2-T_1)$　(4)　⑤

(5)　$\frac{3}{2}nR(T_1-T_3)$　(6)　②

解説

(1)　求める気体の内部エネルギーの増加量を $\Delta U_{\mathrm{A\to B}}$ とする。単原子分子理想気体の内部エネルギーの変化の式「$\Delta U=\frac{3}{2}nR\Delta T$」より

$$\Delta U_{\mathrm{A\to B}}=\boldsymbol{\frac{3}{2}nR(T_2-T_1)}$$

(2)　状態変化 A → B は定圧変化なので，求める気体が外部にした仕事を $W'_{\mathrm{A\to B}}$ として，気体がした仕事の式「$W'=p\Delta V$」と理想気体の状態方程式「$pV=nRT$」より

$$W'_{\mathrm{A\to B}}=p\Delta V=nR\Delta T=\boldsymbol{nR(T_2-T_1)}$$

(3)　熱力学第一法則「$\Delta U=Q+W$」より，気体が吸収した熱量を $Q_{\mathrm{in\ A\to B}}$ とすると

$$\Delta U_{\mathrm{A\to B}}=Q_{\mathrm{in\ A\to B}}-W'_{\mathrm{A\to B}}$$

よって

$$Q_{\mathrm{in\ A\to B}}=\Delta U_{\mathrm{A\to B}}+W'_{\mathrm{A\to B}}=\frac{3}{2}nR(T_2-T_1)+nR(T_2-T_1)=\boldsymbol{\frac{5}{2}nR(T_2-T_1)}$$

(4)　状態変化 A → B に着目する。この過程は定圧変化となるので，シャルルの法則「$\frac{V}{T}=$一定」が成りたつ。この過程で体積 $V$ が増加していることから

$T_1<T_2$　…… (a)

状態変化 C → D に着目する。この過程は定積変化となるので，ボイル・シャルルの法則「$\frac{pV}{T}=$一定」を用い，体積 $V$ が一定で圧力 $p$ が下がることから

$T_3<T_2$　…… (b)

一方，状態変化 D → A に着目すると，この過程は断熱圧縮となっている。よって，気体がされた仕事は正である。このとき，熱力学第一法則「$\Delta U=Q+W$」において $Q=0$ であることから，内部エネルギーの変化 $\Delta U$ も正となる。

ゆえに，この過程で気体の温度は上昇し

$T_3<T_1$　…… (c)

となる。以上，(a) 式～(c) 式から，$\boldsymbol{T_3<T_1<T_2}$ となる。…… ⑤

(5)　求める仕事を $W_{\mathrm{D\to A}}$ とする。断熱圧縮であることから，気体が外部からされた仕事は正であり，熱力学第一法則「$\Delta U=Q+W$」において，$Q=0$ であることから

$$W_{\mathrm{D\to A}}=\Delta U_{\mathrm{D\to A}}=\boldsymbol{\frac{3}{2}nR(T_1-T_3)}$$

(6)　1 サイクルで気体がした仕事は，グラフの内部の面積となる。一方，1 サイクルでみたとき内部エネルギーの変化は 0 となる。よって，熱力学第一法則から，気体が吸収した正味の熱量は気体がした仕事に等しい。…… ②