第 3 問

解　説

A　問 1　$\boxed{\ 1\ }$　①

初めの状態と，ピストンを引いて気体の温度が T_0 に戻ったときの状態について，ボイルの法則より

$$P_0V_0=P_1(V_0+v) \qquad \therefore\ v=\frac{\boldsymbol{P_0-P_1}}{\boldsymbol{P_1}}\boldsymbol{V_0}$$

◀ボイルの法則は，温度変化がないとき
　［圧力］×［体積］＝［一定］

問 2　$\boxed{\ 2\ }$　⑥

断熱変化であるので，この間の気体の内部エネルギーの変化量を ΔU とすると，熱力学の第 1 法則より

$$\Delta U+W=0 \qquad \therefore\ W=-\Delta U$$

内部エネルギーの変化量 ΔU は，定積モル比熱 C_V を用いて

$$\Delta U=nC_V(T_1-T_0)$$

と表される。したがって

$$W=-nC_V(T_1-T_0)=\boldsymbol{nC_V(T_0-T_1)}$$

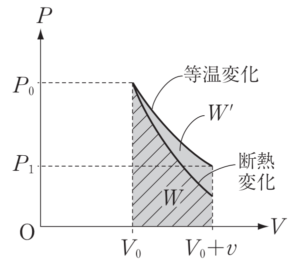
◀熱力学の第 1 法則は，気体が吸収する熱を Q，気体がする仕事を W，気体の内部エネルギーの変化量を ΔU として
　$Q=W+\Delta U$
ここでは，断熱変化なので，$Q=0$ である。

◀定積変化では，気体の温度変化 ΔT を用いて，吸収する熱量は $nC_V\Delta T$ である。このとき気体のする仕事 $W=0$ であるので，熱力学の第 1 法則から，気体の内部エネルギーの変化量 ΔU は
　$\Delta U=nC_V\Delta T$

問 3　$\boxed{\ 3\ }$　②

W' は，気体を等温膨張させたときに気体がする仕事である。P-V 図上に，**問 2** の場合の断熱変化，およびこの場合の等温変化を示すグラフはそれぞれ右図のように表され，等温変化の曲線は断熱変化の曲線より上側になる。気体が外部にする仕事は，グラフの曲線と V 軸に囲まれた面線に等しいから，右図より

$$\boldsymbol{W'>W}$$



補足　気体の圧力を P，体積を V，絶対温度を T，気体定数を R とすると，状態方程式より

$$PV=nRT \qquad \therefore\ P=\frac{nRT}{V}$$

上式より，温度 T が一定の等温変化では，P-V 曲線は P 軸，V 軸を漸近線とする双曲線になる。断熱変化の場合は，体積 V が増加すると気体の温度 T は低下するので，上式より，温度一定の等温変化の場合より圧力 P は小さくなる。よって，断熱変化の P-V 曲線は，等温変化の P-V 曲線より下側になる。

◀断熱変化の場合，気体の体積が増加すると，外部にした仕事の分だけ内部エネルギーが減少して温度が下がる。

B　問 4　$\boxed{\ 4\ }$　②，$\boxed{\ 5\ }$　⑥

ポンプで空気を排出すると，残った空気は膨張する。このとき，断熱変化であれば，膨張によってした仕事の分だけ空気の内部エネルギーは減少し温度は下がる。外部との間の熱の出入りが瞬時に行われるのであれば，空気の温度は外気温まで回復するが，瞬時に熱は流入しないので，温度は**下降して**いく。

測定 2〜8 のシリンダー内の空気の体積を，**測定 1** の温度 21.9 ℃ の場合に換算するので，**測定 2〜8** のシリンダー内の空気の体積を V_0〔m³〕，温度を t〔℃〕とすれば，シャルルの法則から

$$\frac{V_0}{t+273}=\frac{V}{21.9+273} \qquad \therefore\ \frac{\boldsymbol{V_0}}{\boldsymbol{V}}=\frac{\boldsymbol{t+273}}{\boldsymbol{21.9+273}}$$

◀シャルルの法則は，圧力が変化しないとき
$$\frac{[\text{体積}]}{[\text{絶対温度}]}=[\text{一定}]$$
ここでは，各測定時の圧力で温度 21.9 ℃ のときの体積 V〔m³〕を求める。

補足 空気を排出する過程では，空気の温度が上昇することはあり得ないので，「上昇」を含む選択肢は排除される。さらに，仮に温度が一定だとしたら，ボイルの法則から $PV_0=$[一定]となるので，V_0 は $1/P$ に比例するが，表1からこのような関係は成り立っていない。すなわち，空気の温度は下降している。

なお，計算で求めた V の値から，温度 t〔℃〕を逆算してみると，**測定2〜8**のときの値は，順に次のようになる。

$t=20.6,\ 19.4,\ 18.4,\ 16.5,\ 15.0,\ 14.6,\ 13.4$ ℃

◀ PV_0〔$\mathrm{Pa \cdot m^3}$〕の値は，測定1と測定8ではそれぞれ，2.00 $\mathrm{Pa \cdot m^3}$，1.95 $\mathrm{Pa \cdot m^3}$ と異なっている。

問5 $\boxed{6}$ ①

シリンダー内の空気を n〔mol〕として，状態方程式より

$$V=nRT\times\frac{1}{P}$$

となるので，図3は原点を通る傾き nRT の直線である。容器内の空気の温度が高くなったときには，絶対温度 T が高くなった場合であるので，直線の傾きだけが大きくなる。

問6 $\boxed{7}$ ②

題意より，理想気体1 mol について，状態方程式から

$$1.013\times10^5\ \mathrm{Pa}\times22.4\times10^{-3}\ \mathrm{m^3}$$
$$=1\ \mathrm{mol}\times R\,〔\mathrm{J/mol\cdot K}〕\times273\ \mathrm{K}$$
$$\therefore\quad R=\frac{(1.013\times10^5)\times(22.4\times10^{-3})}{1\times273}\,〔\mathrm{J/mol\cdot K}〕$$

図3の直線の傾きは，**問5**より nRT に等しく，2.0 $\mathrm{Pa\cdot m^3}$ と読み取れるので

◀ 図3の直線は，(1.00，20.0)の点を通ると考えてよい。

$$nRT=2.0\ \mathrm{Pa\cdot m^3}$$
$$\therefore\quad n=\frac{2.0\ \mathrm{Pa\cdot m^3}}{R\,〔\mathrm{J/mol\cdot K}〕\cdot T\,〔\mathrm{K}〕}\,〔\mathrm{mol}〕$$
$$=\frac{2.0\times(1\times273)}{(1.013\times10^5)\times(22.4\times10^{-3})\times(21.9+273)}\,〔\mathrm{mol}〕$$
$$\fallingdotseq \mathbf{8.2\times10^{-4}}\ \mathrm{mol}$$

◀ 計算の際は，有効数字2桁で計算し，最も近い値を選べばよい。

別解 0 ℃，1.013×10^5 Pa のときのシリンダー内の空気の体積を v_0〔$\mathrm{m^3}$〕とすると，測定1の値を用いて，ボイル・シャルルの法則より

$$\frac{(1.013\times10^5)\times v_0}{273}=\frac{(1.0022\times10^5)\times(20.0\times10^{-6})}{21.9+273}$$
$$\therefore\quad v_0=\frac{(1.0022\times10^5)\times(20.0\times10^{-6})\times273}{(1.013\times10^5)\times(21.9+273)}\,〔\mathrm{m^3}〕$$

◀ ボイル・シャルルの法則

$$\frac{[\text{圧力}]\times[\text{体積}]}{[\text{絶対温度}]}=[\text{一定}]$$

0 ℃，1.013×10^5 Pa で，空気1 mol あたりの体積は 22.4×10^{-3} $\mathrm{m^3/mol}$ なので，シリンダー内の空気の物質量は

$$n=\frac{v_0\,〔\mathrm{m^3}〕}{22.4\times10^{-3}\ \mathrm{m^3/mol}}$$
$$=\frac{(1.0022\times10^5)\times(20.0\times10^{-6})\times273}{(1.013\times10^5)\times(21.9+273)\times(22.4\times10^{-3})}\,〔\mathrm{mol}〕$$
$$\fallingdotseq 8.2\times10^{-4}\ \mathrm{mol}$$