H30 年度 基礎化学 レポート課題４（訂正あり）

解答例

学生番号　　　　　　　　　　　　　　　　　　氏　名

- レポート課題４の提出期限は６月 12 日（火）17 時です（提出先：化学教室）。
- 提出の有無は成績評価の対象となります。
- 得られた数値は有効桁数に気をつけて、単位を付けること。数値だけではなく、必ず計算の過程も示すこと。
- スペースが足りない場合は裏面を使ってください。
- 必要であれば、以下の値を使ってください。

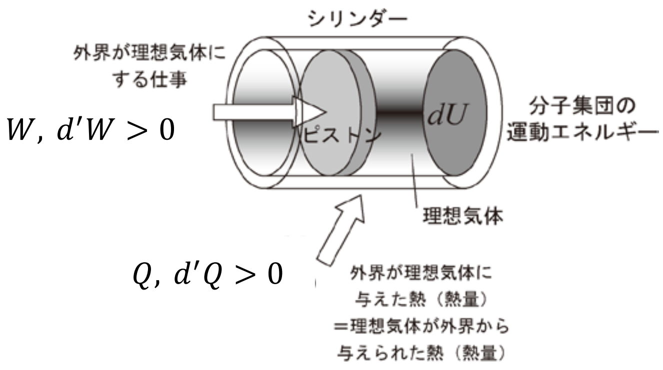
万有引力定数$G = 6.673 \times 10^{-11}\ \mathrm{N \cdot m^2 \cdot kg^{-2}}$　　クーロン定数$k_0 = 8.9876 \times 10^{9}\ \mathrm{N \cdot m^2 \cdot A^{-2} \cdot s^{-2}}$

アボガドロ定数$N_A = 6.022 \times 10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}$　　気体定数$R = 8.314\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$

問題１　熱力学第一法則

以下の各問に答えなさい。

問１　熱力学第一法則　$\Delta U = Q + W = Q - p\Delta V$　の考え方を説明しなさい。



左図のように理想気体がシリンダーに入っている状態を考える。このとき、外界から力を加えてピストンを動かすことで理想気体の体積を変化させて仕事をしたり、シリンダーを加熱して理想気体に熱を与える。このとき、外界が理想気体に加えた仕事や熱は理想気体の内部エネルギーの変化として保存される。これが熱力学第一法則（エネルギー保存則）である。

必要に応じて、模式図を書いて説明してもよい

問２　熱力学第一法則で考えている内部エネルギーとは何か、説明しなさい。

内部エネルギーはシリンダー内に閉じ込められた理想気体の分子の運動エネルギーの総和である。

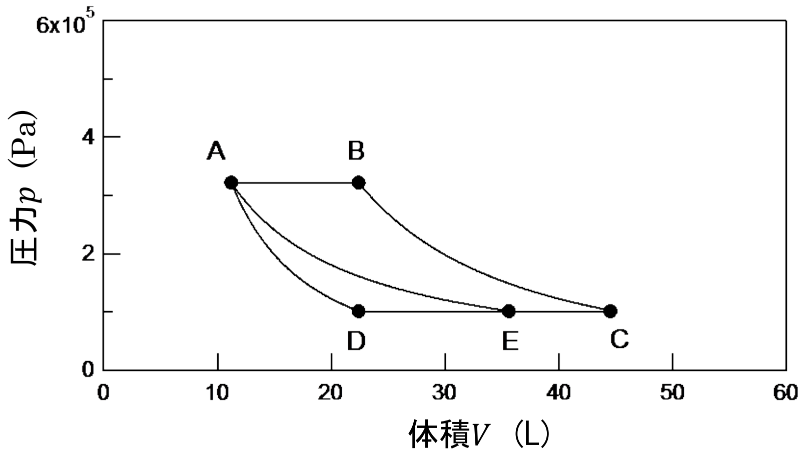
理想気体では分子間の距離に関係なく引力や斥力が作用しないので、運動エネルギーだけを考えればよい。
実在気体では分子間距離に依存して引力が作用するので、内部エネルギーは運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの両方を考えなくてはならない。

問３　外界が理想気体にする微小仕事$dW = -pdV$の考え方を説明しなさい。

外界がピストンを押して圧力pの理想気体の体積を減少させた微小仕事をしたとき、正の微小仕事（$dW > 0$）をしたと考える。このとき、微小な体積変化dVをする前と後の圧力はpで一定と考える。したがって、微小仕事dWの大きさはpdVに等しい。ただし、理想気体は圧縮されたためdVは負の値である。正の仕事の定義にあわせて$dW > 0$とするために、右辺にマイナス（－）の符号を付けてつじつまを合わせている。このため、$dW = -pdV$という関係式となる。

模式図を書いてもよい

問題２　**図１**は$p-V$図上に理想気体（$n = 1.00$ mol）を複数の変化の過程で変化させた経路を示している。**図１**中の A~E の各状態の条件を**表１**にまとめた。以下の各問に答えなさい。計算では気体定数$R = 8.314$ J/(mol· K)、$\gamma = C_p/C_V = 1.67$を用いなさい。$C_V = (3/2)nR$と$C_p = (5/2)nR$はそれぞれ定積熱容量と定圧熱容量である。



考え方：
斜めの経路は等温過程か断熱過程かはすぐに判断できないので、温度を求めて比較する。

図１　$p-V$図上における理想気体が辿った経路

表１　A~E の各状態の圧力pと体積V

状態	圧力p (Pa)	体積V (L)
A	3.223×10^5	11.2
B	3.223×10^5	22.4
C	1.013×10^5	44.5
D	1.013×10^5	22.4
E	1.013×10^5	35.6

考え方：
$pV = nRT$から求めた$T\ (K)$を書いておくと分かりやすい
434 K
868 K
542 K
273 K
434 K

問１　以下の６過程はそれぞれ何過程か、答えなさい。p-V 図から変化の過程を理解することを目的とした問題である。

A→B：圧力一定なので、定圧過程（定圧膨張）、または等圧膨張である。

B→C：等温過程か断熱過程のどちらかである。B と C の温度を状態方程式から求めると、それぞれ 868K、542 K であるので、断熱過程（もしくは断熱膨張）である。

C→D：圧力一定なので、定圧過程（または定圧膨張）である。等圧膨張でも可。

D→A：等温過程か断熱過程のどちらかである。D と A の温度を状態方程式から求めると、それぞれ 273 K、434 K であるので、断熱過程、または断熱圧縮である。

A→E：等温過程か断熱過程のどちらかである。E の温度は状態方程式から 434 K と求められるので、A の温度 434 K と等しい。したがって、等温過程、または等温膨張である。

E→C：圧力一定なので、定圧過程、または定圧膨張である。等圧膨張でも可。

問２　A→B→C、A→D→C、A→E→C の各経路における内部エネルギー変化ΔUを求め、得られた値の大小関係を比較しなさい。計算では必ず途中の過程も示しなさい。得られた数値の有効桁数は３桁とすること。

以下の２つの解答例を比較し、ΔUが経路に依存せずに最初と最後の温度差になることを確認すること。

その１：いずれの経路も初期状態は A、最終状態は C であることに注目すると、A と C の温度差だけを考えればよい。内部エネルギー変化ΔUは以下のようになる。

$$\Delta U = \frac{3}{2}nR(T_C - T_A) = \frac{3}{2} \times 1.00 \times 8.314 \times (542 - 434) = +1.35 \times 10^3\ \mathrm{J}$$

３つの経路における内部エネルギー変化ΔUは等しい。

その２：経路毎に計算する。

経路 A→B→C の場合

経路 A→B（定圧過程）の内部エネルギー変化ΔU_{AB}は

$$\Delta U_{AB} = \frac{3}{2}nR(T_B - T_A) = \frac{3}{2} \times 1.00 \times 8.314 \times (868 - 434) = +5.412 \times 10^3 \mathrm{J}$$

経路 B→C（断熱過程）の内部エネルギー変化ΔU_{BC}は

$$\Delta U_{BC} = \frac{3}{2}nR(T_C - T_B) = \frac{3}{2} \times 1.00 \times 8.314 \times (542 - 868) = -4.066 \times 10^3 \mathrm{J}$$

よって、経路 A→B→C での内部エネルギー変化ΔU_{ABC}は

$$\Delta U_{ABC} = \Delta U_{AB} + \Delta U_{BC} = +5.412 \times 10^3 \mathrm{J} - 4.066 \times 10^3 \mathrm{J} = 1.346 \times 10^3 \mathrm{J} = 1.35 \times 10^3 \mathrm{J}$$

一番最後に有効桁数を合わせた

経路 A→D→C の場合

経路 A→D（断熱過程）の内部エネルギー変化ΔU_{AD}は

$$\Delta U_{AD} = \frac{3}{2}nR(T_D - T_A) = \frac{3}{2} \times 1.00 \times 8.314 \times (273 - 434) = -2.008 \times 10^3 \mathrm{J}$$

経路 D→C（定圧過程）の内部エネルギー変化ΔU_{AD}は

$$\Delta U_{DC} = \frac{3}{2}nR(T_C - T_D) = \frac{3}{2} \times 1.00 \times 8.314 \times (542 - 273) = +3.355 \times 10^3 \mathrm{J}$$

よって、経路 A→D→C での内部エネルギー変化ΔU_{ADC}は

$$\Delta U_{ADC} = \Delta U_{AD} + \Delta U_{DC} = -2.008 \times 10^3 \mathrm{J} + 3.355 \times 10^3 \mathrm{J} = 1.347 \times 10^3 \mathrm{J} = 1.35 \times 10^3 \mathrm{J}$$

一番最後に有効桁数を合わせた

経路 A→E→C の場合

経路 A→E（等温過程）の内部エネルギー変化ΔU_{AE}は

$$\Delta U_{AE} = \frac{3}{2}nR(T_E - T_A) = \frac{3}{2} \times 1.00 \times 8.314 \times (434 - 434) = 0.000 \mathrm{J}$$

経路 E→C（定圧過程）の内部エネルギー変化ΔU_{EC}は

$$\Delta U_{EC} = \frac{3}{2}nR(T_C - T_E) = \frac{3}{2} \times 1.00 \times 8.314 \times (542 - 434) = +1.347 \times 10^3 \mathrm{J}$$

よって、経路 A→E→C での内部エネルギー変化ΔU_{ADC}は

$$\Delta U_{AEC} = \Delta U_{AE} + \Delta U_{EC} = 0.000 \mathrm{J} + 1.347 \times 10^3 \mathrm{J} = 1.35 \times 10^3 \mathrm{J}$$

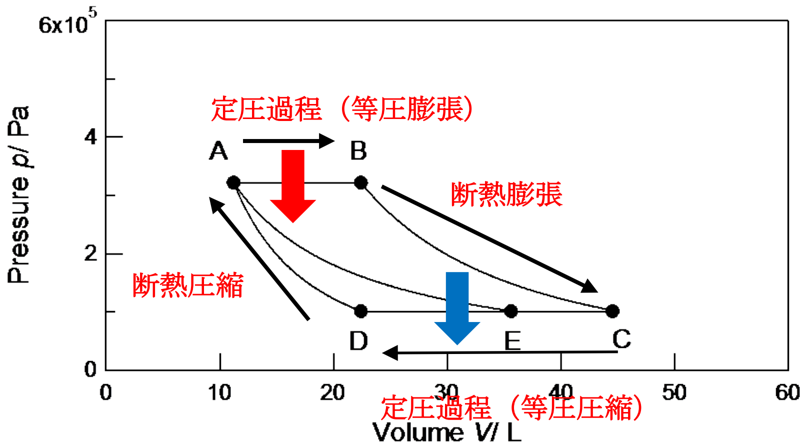
一番最後に有効桁数を合わせた

上記では経路の一番最後の計算値を有効数字にした。途中の段階の計算で有効数字にしてもよいが、誤差が生じやすい。その場合は誤差範囲内で 3 つの経路の内部エネルギー変化は等しいことになる。どこで有効数字にそろえるかによって最後の桁の数字が変わる。上記の問題では途中の段階の計算で有効桁数を合わせると最終的な値が$1.34 \times 10^3 \mathrm{J}$となる過程がある。

基礎化学のレポート課題では考え方を確認して理解することを目的としている。そのため、有効桁数の揃え方に起因する軽微な間違いは認めるが、完全に無視してはならない（評価の対象となります）。

問３　A→B→C→D→A のサイクルを考えるとき、外界が理想気体に熱を与える過程はどの過程かこたえなさい。また、そのときの熱Qを求めなさい。計算では必ず途中の過程も示しなさい。得られた数値の有効桁数は３桁とすること。

断熱過程以外の定圧過程、等温過程、定積過程で外界と理想気体の間で熱の出入りがある。
理想気体への熱の出入りを図で示すと以下のようになる。



外界が理想気体に熱を与えるのは A→B である。
定圧過程の条件における熱力学第一法則から過程 A→B で外界が理想気体に与える熱Q_{AB}（定圧なのでH_{AB}）は以下のようになる。

$$Q_{AB} = H_{AB} = \Delta U_{AB} + p\Delta V = C_p\Delta T = \frac{5}{2}nR\Delta T = \frac{5}{2}nR(T_B - T_A) = \frac{5}{2} \times 1.00 \times 8.314 \times (838 - 434) = +8.40 \times 10^3 \text{ J}$$

問４　A→B→C→D→A のサイクルにおいて、理想気体が外界に行う仕事W'と熱効率ηを求めなさい。計算では必ず途中の過程も示しなさい。得られた数値の有効桁数は３桁とすること。

過程 A→B（等圧膨張）で理想気体が外界にする仕事W'_{AB}

$$W'_{AB} = \int_A^B dW' = \int_A^B pdV = p_A(V_B - V_A) = 3.223 \times 10^5 \times (22.4 \times 10^{-3} - 11.2 \times 10^{-3}) = +3.61 \times 10^3 \text{J}$$

過程 B→C（断熱膨張）で理想気体が外界にする仕事W'_{BC}

$$W'_{BC} = \int_B^C pdV = \int_B^C k'V^{-\gamma}dV = \frac{nR}{\gamma - 1}(T_B - T_C) = \frac{1.00 \times 8.314}{1.67 - 1}(868 - 542) = +4.07 \times 10^3 \text{J}$$

過程 C→D（等圧圧縮）で理想気体が外界にする仕事W'_{BC}

$$W'_{BC} = \int_C^D dW' = \int_C^D pdV = p_C(V_D - V_C) = 1.013 \times 10^5 \times (22.4 \times 10^{-3} - 44.5 \times 10^{-3}) = -2.24 \times 10^3 \text{J}$$

過程 D→A（断熱圧縮）で理想気体が外界にする仕事W'_{DA}

$$W'_{DA} = \int_D^A pdV = \int_D^A k'V^{-\gamma}dV = \frac{nR}{\gamma - 1}(T_A - D) = \frac{1.00 \times 8.314}{1.67 - 1}(273 - 434) = -2.00 \times 10^3$$

以上から、経路 A→B→C→D→A を１周したときのW'は

$$W' = 3.61 \times 10^3 \text{J} + 4.07 \times 10^3 \text{J} - 2.24 \times 10^3 \text{J} - 2.00 \times 10^3 \text{J} = +3.44 \times 10^3 \text{J}$$

熱効率ηは

$$\eta = \frac{W'}{Q_{AB}} = \frac{+3.44 \times 10^3 \text{J}}{+8.40 \times 10^3 \text{ J}} = 0.410 = 41.0\ \%$$