熱容量と比熱
気体の膨張

復習：　熱力学第１法則のまとめ

熱力学第１法則　…　＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿

使いやすいように変形　↓

熱力学第１基礎式（内部エネルギ）　…　＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿

熱力学第２基礎式（エンタルピー）　…　＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿

１．定容（定積）過程：　「加熱量」＝「　　　　　　　　　　」増加量

２．定圧過程：　　　　「加熱量」＝「　　　　　　　　　　」増加量

空欄箇所を理解の上で記憶すること。

第2基礎式は，エンタルピーHの定義から出発して，導けるように！

$H \equiv$ ＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿

熱力学第一法則と第1･第2基礎式

熱力学第1法則より，　$d'Q = dU + d'W$

圧力 p の動作流体の容積が dV だけ増加するときに，外界に対してする仕事は，準静的過程ならば $d'W = pdV$

これを第1法則に代入して

$$\therefore \quad d'Q = dU + pdV \quad \ldots$$ 熱力学第1基礎式

一方，エンタルピーの定義式より，　$H = U + pV$

H, U, p, V の全ては状態量であるから，これらの微小量（全微分）を考えると，　$dH = dU + d(pV)$

となり，これに　$d(pV) = pdV + Vdp$ を代入すると，

$$dH = dU + (pdV + Vdp) = (dU + pdV) + Vdp$$

$$(dU + pdV) = dH - Vdp$$

これを熱力学第1基礎式に代入すると，

$$\therefore \quad d'Q = dH - Vdp \quad \ldots$$ 熱力学第2基礎式

熱容量と比熱

熱容量と比熱

系（気体など）に熱 d’Q を加え，その温度が dT だけ上昇した場合，その系の　　　　　　　　　　と単位質量あたりの熱容量の　　　　　　　　　　をそれぞれ，$\boxed{}$，$\boxed{}$ と定義する.

注1） 加熱に必要な熱 d’Q は，状態量ではない.

… 加熱の条件や，過程(process)によって異なる

注2） 高校との違い：導関数・微分係数として定義

注3） 熱容量も比熱も状態量であることに注意。

注4） 比熱は「比熱容量(specific heat capacity)」の略語

＜定容熱容量(heat capacity at constant volume)＞ … 容積一定の場合

- 熱力学第1基礎式　　　　　　　　　　　　において，
  容積一定ならば

- これを熱容量の定義式に代入。理想気体では，内部エネルギー U は＿＿＿＿＿＿＿＿だから，定容熱容量 C_{V} は，

＜定容熱容量（heat capacity at constant volume）＞
…　容積一定の場合

$C_V = \mathrm{d}U/\mathrm{d}T$ の両辺を $\mathrm{d}T$ で除す。

すると，内部エネルギーの（有限の）変化量 ΔU は･･･

単位質量あたり，すなわち，定容比熱 c_v についても同様に･･･

＜定圧熱容量（heat capacity at constant pressure）＞

…　圧力一定の場合

熱力学第2基礎式　　　　　　　　　　　　　　において,

圧力一定であるから

理想気体のエンタルピーは温度だけの関数:

ゆえに, 定圧熱容量C_Pは次のようになる.

＜定圧熱容量(heat capacity at constant pressure)＞
… 圧力一定の場合

逆に，エンタルピーの変化量ΔHは次のように計算できる.

$$dH = C_P dT$$

$$\Delta H = \int dH = \int C_P dT$$

さらに，定圧比熱 c_p について同様に考えると次のようになる.

$$c_P = \left(\frac{d'q}{dT} \right)_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p = \frac{dh}{dT}$$

$$dh = c_p dT$$

$$\Delta h = \int c_P dT$$

要導出：マイヤー(Mayer)の関係式 $c_P - c_V = R$

注意1） 理想気体 (ideal gas) に限る。

注意2） 理想気体の状態方程式(equation of state)を使って
誘導するが，その際，「単位質量あたり」に注意を払う。

導出の方針） 定圧比熱と定容比熱の差をとる：

復習）理想気体の状態方程式の諸表現

容積，比容積(specific volume)，質量密度(mass density)の差異

比熱比(ratio of specific heats)

比熱比の定義： $\kappa = \dfrac{c_P}{c_V}$ $\quad\rightarrow\quad$ $c_P = \kappa c_V$

Mayerの関係式 $c_{\mathrm{P}} - c_{\mathrm{V}} = R$ と連立させる。すると，理想気体の定積比熱と定圧比熱を，気体定数R (一般気体定数R_0ではない！)と比熱比だけで表現できる。導けるようにしておく。

（導出）

$$\begin{cases} c_V = \dfrac{1}{\kappa - 1} R \\ c_P = \dfrac{\kappa}{\kappa - 1} R \end{cases}$$

注） 流体力学や気体力学では，比熱比を γ で表すことが多い

注） 分子の構成原子数が増すほど，κ の値は1に近づく

気体の定数表

気体の膨張
ジュール-トムソン実験

気体の膨張実験 ＜ジュールの実験＞

（実験）気体Aと真空Bは同容積。栓Cを開くと，気体はAからBへ膨張。
（結果）断熱自由膨張 ⇒ 膨張前後で温度変化がほぼ無いことを計測した：「ジュール効果」

（考察）準静的変化ではなく複雑な変化だが，十分時間が経てば気体は広がり，熱平衡状態に至る。熱平衡であれば，状態量が定義できる。そこで，状態量の変化を議論する熱力学を適用する。

気体の膨張実験 ＜ジュールの実験＞の意味

「ジュールの実験」は**内部エネルギー定で容積を変える実験**

熱力学第一法則より，$Q=\Delta U+W$

外界と系の間の熱の出入りなし　→　$Q=0$

自由膨張であって，外界に仕事はしない　→　$W=0$

$$\Delta U=0=U_2-U_1 \quad \Longrightarrow \quad \therefore \quad U_1=U_2$$

したがって，膨張の前後で，内部エネルギー U は変化しない。

U を，温度 T と体積 V の関数とみなすと（熱力学の状態量は2つが独立），体積は変化しても，温度は変化しない。

$$U(T, V_A)=U(T, V_A+V_B)$$

（注）　ここまでは，理想気体に限らない。

（理想気体ならば）内部エネルギーが温度のみの関数であることは，分子運動論から既に示した。以上より，**理想気体の内部エネルギーは，温度さえ不変ならば，圧力や体積が変化しても，不変なのである。**

ジュール-トムソンの細孔栓実験

絞り膨張
(throttle expansion)

ゆっくり，ピストン1を押してゆく
→ $p_1 > p_2$

準静的過程 (quasi-static process)
=> 熱平衡状態 (thermal equilibrium)

＊実験結果：
温度低下

ジュール-トムソン効果
(Joule-Thomson effect)

管は断熱壁

細孔栓実験の熱力学的考察

熱力学第一法則より, $d'Q = dU + d'W$

断熱変化(adiabatic change)だから ⇒ $d'Q = 0$

仕事を積分計算(注:ふつうは, 圧力は積分記号の外に出せない):

$$W = \int_{V_1}^{0} p_1 dV + \int_{0}^{V_2} p_2 dV = -p_1 V_1 + p_2 V_2$$

$$0 = \Delta U - p_1 V_1 + p_2 V_2 = U_2 - U_1 - p_1 V_1 + p_2 V_2$$

$$U_1 + p_1 V_1 = U_2 + p_2 V_2$$

$$\therefore \quad H_1 = H_2$$

実際には, 温度低下する場合と, 温度上昇する場合がある

→ **分子間力** (intermolecular force) の効果

「ジュール-トムソンの実験」は, 等エンタルピーで圧力を変える実験

演習問題（5月13日1限: 金川分）

（問1）ある気体(理想気体とは限らない！)の内部エネルギー u [kJ/kg], 温度T [℃], 圧力 p [kPa], 比容積 v [m^3/kg]の間に, 次の関係式が成り立つ。この気体の定容比熱 c_V, および, 定圧比熱 c_Pを計算せよ。

$$u = 0.067T + 127, \quad pv = 0.134(T + 380)$$

ヒント:

$$c_V = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v = \qquad\qquad c_P = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p =$$

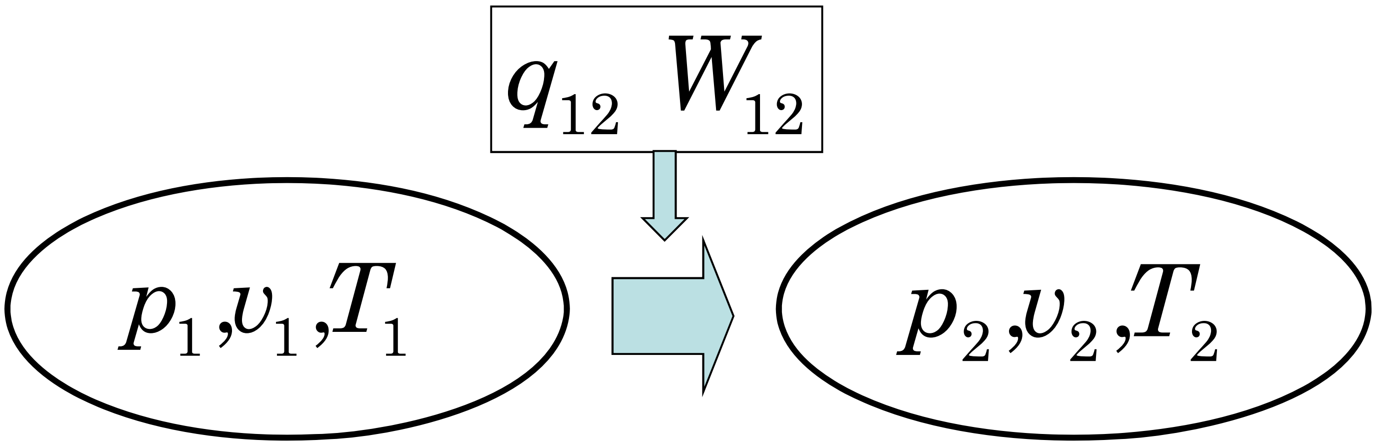
解答： $c_v = 0.067$ kJ/(kg・K), $c_p = 0.201$ kJ/(kg・K)

(問2) 講義の感想を書いてください。

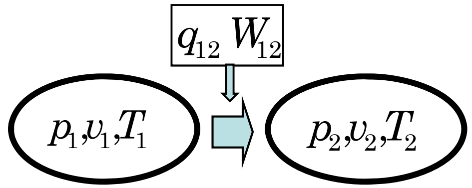
等温過程と断熱過程

等温過程（isothermal process）

☆　状態１から状態２へ等温的に膨張仕事をする場合



外部にした仕事



状態方程式より　$p_1 v_1 = RT_1$,　$p_2 v_2 = RT_2$

等温過程だから　$T_1 = T_2$　よって　$p_1 v_1 = p_2 v_2$

外部にした仕事 w_{12} は

ここで　$pv = RT$

より

これを代入して

供給された熱

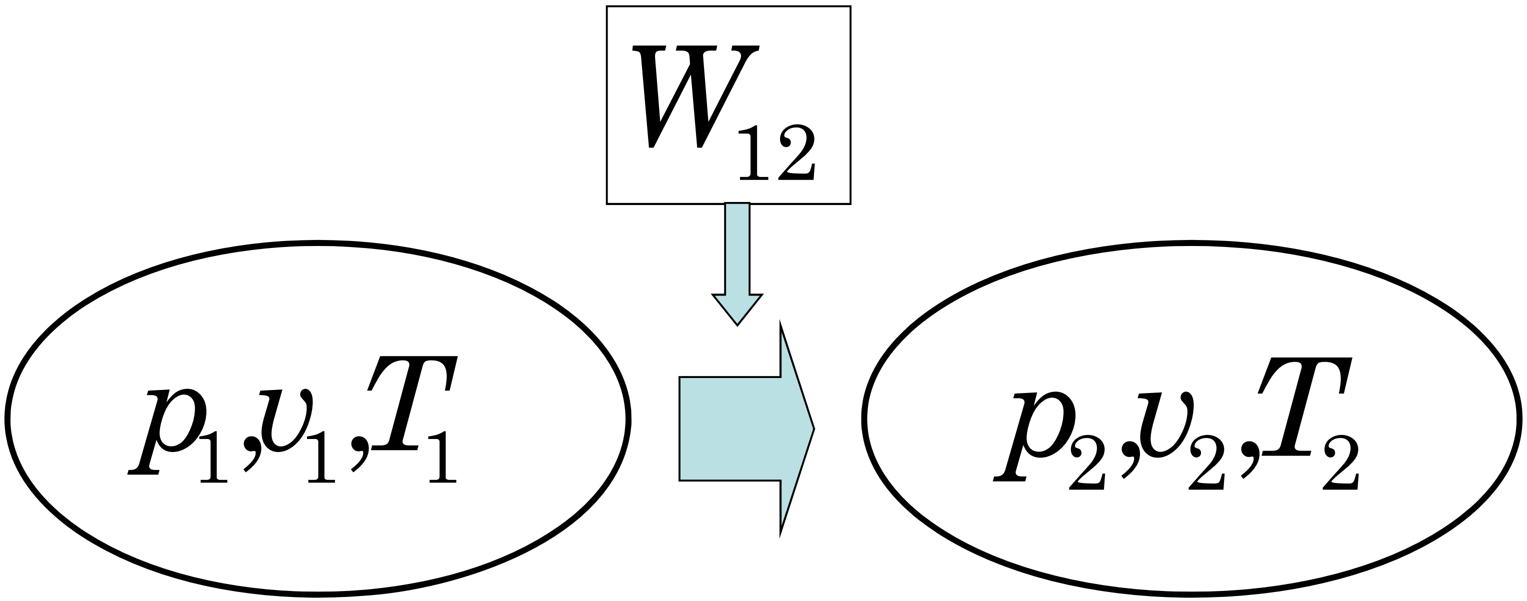
$$p_1, v_1, T_1 \xrightarrow{q_{12}\ W_{12}} p_2, v_2, T_2$$

熱力学第1基礎式より,

単位質量当たりでは,

断熱過程（adiabatic process）

☆　状態１から状態２へ断熱的に膨張仕事をする場合



断熱過程（adiabatic process）

$$W_{12}$$

$$p_1, v_1, T_1 \Rightarrow p_2, v_2, T_2$$

☆　状態1から状態2へ断熱的に膨張仕事をする場合

＜p, v, Tの関係＞

熱力学第1基礎式より　$d'q = du + pdv$

断熱変化だから　$d'q = 0$

さらに　$du = c_V dT$

これらを上式に代入して　$0 = c_V dT + pdv$　…　①

次に状態方程式　$pv = RT$　の全微分をとると

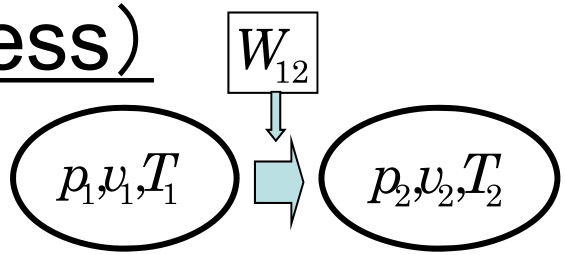
$$pdv + vdp = RdT \quad \therefore dT = \frac{1}{R}(pdv + vdp)$$　…　②

さらに　$c_V = \frac{1}{\kappa - 1} R$　…　③

②と③を①に代入して整理すると　$vdp + \kappa pdv = 0$

$$\therefore \frac{dp}{p} + \kappa \frac{dv}{v} = 0$$

断熱過程（adiabatic process）



$$\frac{dp}{p} + \kappa \frac{dv}{v} = 0$$

これを積分して

$$\ln p + \kappa \ln v = C$$

（Cは定数）

$$\ln pv^{\kappa} = C$$

$$\therefore pv^{\kappa} = C_1$$

（C_1は定数）

状態方程式 $pv = RT$ と連立させてをv 消去すると

$$\therefore T \cdot p^{\frac{1-\kappa}{\kappa}} = C_2$$

（C_2は定数）

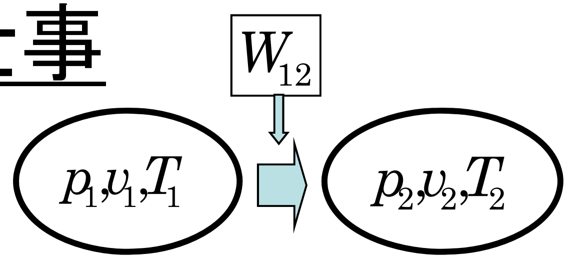
また, pを消去すると

$$\therefore T \cdot v^{\kappa - 1} = C_3$$

（C_3は定数）

これらの関係式を**ポアッソン(Poisson)の式**と呼ぶ

断熱過程において外部にした仕事



$$w_{12} = \int_1^2 p\,dv = \int_1^2 C_1 v^{-\kappa} dv = \frac{C_1}{\kappa - 1}\left(\frac{1}{v_1^{\kappa-1}} - \frac{1}{v_2^{\kappa-1}}\right)$$

この式を元に，外部にした仕事は，以下のように様々な形式で表現できる.

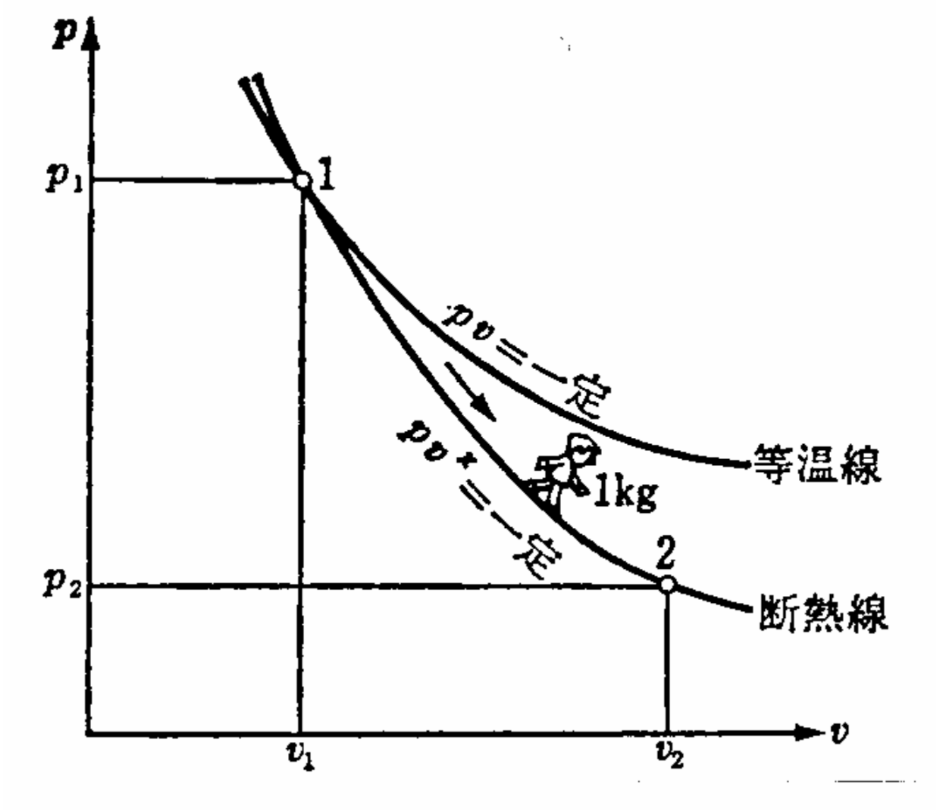
断熱変化と等温変化：　供給された熱

断熱過程の場合：　$q_{12} = 0$

$$pv^{\kappa} = 一定$$

$$p \cdot \kappa v^{\kappa-1} \cdot dv + dp \cdot v^{\kappa} = 0$$

$$\therefore \frac{dp}{dv} = -\left(\frac{p \cdot \kappa v^{\kappa-1}}{v^{\kappa}} \right) = -\kappa \cdot \left(\frac{p}{v} \right)$$



等温過程の場合：　$dT = 0$

$$pv = RT(一定)$$

$$dp \cdot v + p \cdot dv = 0$$

$$\therefore \frac{dp}{dv} = -\left(\frac{p}{v} \right)$$

例題8-1

圧力0.1 MPa，温度300K，比熱比1.4の空気を0.001 m^3のシリンダに充填し，容積が1／5になるまでピストンで**断熱的**に圧縮した．このときの圧力と温度を求めよ．

例題8-2

断熱変化において，外部になされる仕事を現す式を導きなさい．