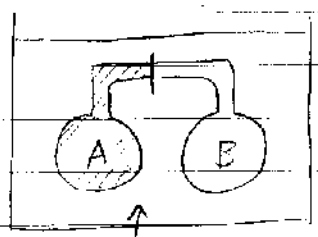


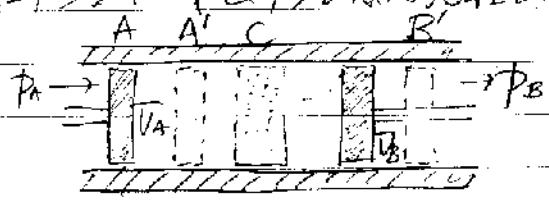
§3.4 内部エネルギーとエンタルピー
(1) 自由膨張の実験



気体を真空中に膨張させても外に仕事をせず
($W=0$) 熱の出入りもない ($Q=0$)。よって、
内部エネルギーは不変 ($U_1=U_2$)
この実験より温度も不変。ゆえに

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \quad \text{ジュールの法則} \quad (3.26)$$

(2) ジョージ・トムソンの多孔栓の実験



断熱壁で作ったピストンの中に気体を入れ、間に多孔栓 (じわじわと
気体が流れるようなもの) を置く。元々 A 側を V_A 押し
気体を B 側に押し出すことを考える。

このときピストン A が V_A に、ピストン B が V_B に動いたとすると、
AA' 間 (体積 V_A) の気体が BB' 間 (体積 V_B) に移動したと
考えられる。このとき気体が外部から与えた仕事は、

$$W = p_A V_A - p_B V_B \quad (3.27)$$

この間の熱の出入りがないので $Q=0$ 。従ってこの仕事は、気体の
内部エネルギーの増加 $U_B - U_A$ に等しい。

$$U_B - U_A = p_A V_A - p_B V_B \quad (3.28)$$

$$U_A + p_A V_A = U_B + p_B V_B \quad (3.29)$$

すなわち

$$H = U + pV \quad (3.30)$$

これは、 H は p_A, p_B の値によらず一定である。この H を「ジュールの熱関数」
あるいは「エンタルピー」と呼ばれる状態量である。

ジョージ・トムソンの実験は H 一定の状態で $p_A - p_B = \Delta p$ に対する温度変化
 $T_A - T_B = \Delta T$ を調べる実験である、と云える。

*実験の結果 (ジョルジュン効果)

$p_A > p_B$ の条件で左から右に気体を流し、流し方が定常になるところで p と ΔT を測定した。すると、空気、 O_2 、 N_2 、 CO_2 では温度が低くなった ($\Delta T > 0$) が、 H_2 では上昇した ($\Delta T < 0$)。また温度変化が Δp に比例した。この現象を「ジョルジュン効果」といふ。更にどんな気体でも密度が小さくなると ΔT は小さくなる。

理想気体では密度が小さいので $\Delta T = 0$ 。するとボイルの法則に従うので、 $p_A V_A = p_B V_B$ 。ゆえに (3.28) より

$$U_A = U_B \quad (3.31)$$

これは、気体の内部エネルギーが体積に依存しないことを意味する。(自由膨張実験の結果と同じ。)
すなわち「ジョルジュン効果」は理想気体からのずれによる現象。

圧力一定で熱量 Q が加わった場合を考える。

$$p, U_A, V_A \rightarrow p, U_B, V_B$$

(3.7) より $d'Q = dU + p dV$ となる。

$$Q = \int_{U_A}^{U_B} dU + p \int_{V_A}^{V_B} dV = (U_B - U_A) + p(V_B - V_A)$$

$$= (U_B + pV_B) - (U_A + pV_A) \quad (3.32)$$

$$= H_B - H_A$$

これは、「圧力一定の場合では、発熱量 ($-Q$) は気路の始点と最後の状態の H の差に等しい」(ハズの法則) ことを意味する。
無限小変化を考えると、

$$d'Q = dH \quad (3.34)$$

よって定圧モル比熱は、

$$C_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (3.35)$$

と書ける。

「同様に μ の van der Waals 気体に対する Joule-Thomson 効果

van der Waals の状態方程式は,

$$p = \frac{NRT}{V-bN} - \frac{aN^2}{V^2}$$

変形して,

$$\frac{NRT}{p} = V \left\{ \left(1 - \frac{bN}{V}\right)^{-1} - \frac{aN}{RTV} \right\}^{-1}$$

$$V = \frac{NRT}{p} - \frac{aN}{p} + bN$$

3次方程式より,

$$\frac{NRT}{p} \approx V \left\{ 1 - \frac{bN}{V} + \frac{aN}{RTV} \right\} = V - bN + \frac{aN}{RT}$$

Joule-Thomson 係数 μ_{JT} を $\Delta T / \Delta p$ で定義すると, $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$ と

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \Delta T + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \Delta p = 0 \quad (H(T-\Delta T, p-\Delta p) = H(T, p) \text{ より})$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad \leftarrow \text{Maxwell の関係より}$$

$$\therefore \mu_{JT} = \frac{1}{C_p} \left\{ T \frac{\partial V}{\partial T} - V \right\}$$

よって van der Waals 気体の場合は

$$\mu_{JT} = \frac{N}{C_p} \left\{ \frac{2a}{RT} - b \right\}$$

となる。逆転温度を $T_{inv} = \frac{2a}{bR}$ と定義すると, $T > T_{inv}$ なら
操作後に van der Waals 気体の温度は上昇し, $T < T_{inv}$ なら低下する。

§3.5 第一法則の理想気体への応用

(1) 理想気体の比熱

理想気体の準静的変化をいえる場合は第一法則(3.7)より

$$d'Q = dU + p dV \quad (3.36)$$

(4.26)よりモル比熱は

$$C = \frac{d'Q}{dT} = \frac{dU}{dT} + p \frac{dV}{dT} \quad (3.37)$$

定積モル比熱を求めるときは $dV=0$ より、

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (3.38)$$

定圧モル比熱は(3.37)より

$$C_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (3.39)$$

(= 2.24より §3.3Eより)

1 mol の理想気体の状態方程式 $pV = RT$ より

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{R}{P} \quad (3.40)$$

これから、これを(3.39)に代入して

$$C_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + R = C_V + R \quad (3.41)$$

これはマセーの関係式(2.24)と同じものである。

ルニョーの法則(理想気体の C_V は温度によらない)より、(3.38)を積分して

$$U = C_V T + \underbrace{U_0}_{\substack{\text{ } \\ \rightarrow T=0 \text{ のときの内部エネルギー}}} \quad (3.42)$$

以上より理想気体の条件は、

(1) 状態方程式が $pV = nRT$ であること

(2) ルニョーの法則

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$$

を満たすこと。

(3) ルニョーの法則を満たすこと、

(2) 理想気体の等温変化と断熱変化

① 等温変化: ある系の温度を一定に保ち、外部との力合いを保ち、行う準静的変化のこと。

理想気体 1mol について $pV = RT$ なので、等温では

$$pV = \text{一定} \quad (3.43) \quad \text{: ボイルの法則}$$

第1法則は(3.7)より

$$d'Q = dU + pdV \quad (3.44)$$

等温変化では内部エネルギーは一定なので $dU = 0$ より

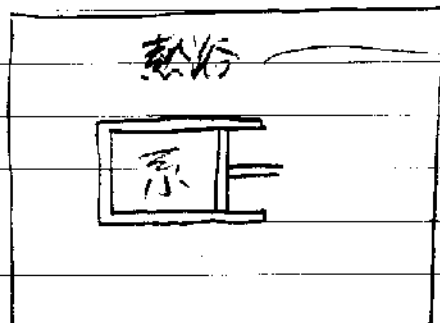
$$d'Q = pdV \quad (3.45)$$

外部から吸収した熱量 \rightarrow 外部に対する仕事

体積が V_1 から V_2 まで準静的等温変化する時に物体から吸収する熱量は、

$$Q = \int_1^2 d'Q = \int_{V_1}^{V_2} pdV = RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = RT \log \frac{V_2}{V_1} \quad (3.46)$$

$V_2 > V_1$: 等温的膨張, 吸熱
 $V_2 < V_1$: 等温圧縮, 発熱



\rightarrow 熱量が大
 系との熱のやりかたも
 温度変化はほとんどなし

② 断熱変化: 外部と熱のやり取りを行わない場合

第一法則より

$$d'Q = dU + p dV$$

断熱変化の場合に $d'Q = 0$ となる。

$$dU = -p dV \quad (3.47)$$

(3.38) より

$$dU = C_v dT \quad (3.48)$$

よって $d'Q = 0$ より

$$C_v dT + p dV = 0 \quad (3.49)$$

$pV = RT$ と $C_p - C_v = R$ より

$$p = \frac{RT}{V} = (C_p - C_v) \frac{T}{V} \quad (3.50)$$

これを (3.49) に代入すると

$$C_v dT + (C_p - C_v) \frac{T}{V} dV = 0 \quad (3.51)$$

両辺を $C_v T V$ で割ると、比熱比 $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ を用いて

$$\frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \frac{dV}{V} = 0 \quad (3.52)$$

両辺を積分すると

$$\int \frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \int \frac{dV}{V} = \text{const}$$

$$\log T + (\gamma - 1) \log V = \text{const}$$

$$\log T V^{\gamma-1} = \text{const}$$

よって

$$T V^{\gamma-1} = C_1 (\text{const}) \quad (3.54)$$

気体の断熱変化するときの T と V の関係

状態方程式を用いると、 $T = pV/R$ より

$$\frac{pV}{R} V^{\gamma-1} = C_1 \quad \therefore p V^\gamma = C_1 R = C_2 (\text{const}) \quad (3.55)$$

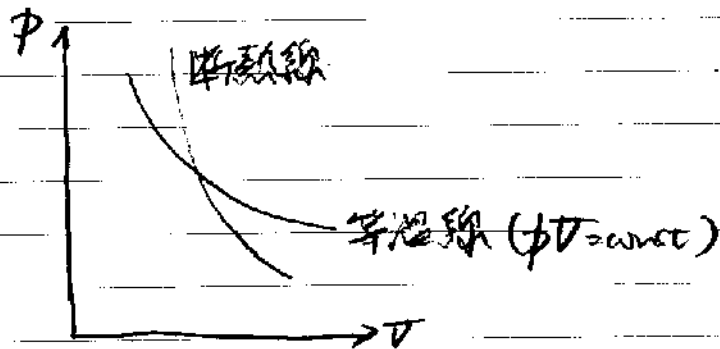
同様にして $V = RT/p$ より、

$$T \left(\frac{RT}{p} \right)^{\gamma-1} = C_1, \quad \therefore \frac{T^\gamma}{p^{\gamma-1}} = C_2 \text{ (const)} \quad (3.56)$$

これを (3.54)(3.55)(3.56) を併用しての状態方程式といふ
 $\because C_1, C_2, C_3$ は最初の状態で決まる定数。

* 断熱圧縮

圧縮すると温度が上昇 \rightarrow 等温圧縮 ($pV = \text{const}$) より p は大きい
 膨張すると温度が低下 \rightarrow 等温膨張 より p は小さい



等温の場合には $pV = RT$ より $p dV + V dp = 0$ より、

$$\frac{dp}{p} = -\frac{dV}{V} \quad (3.57)$$

一方断熱変化の場合には、(3.55) の両辺を微分して、

$$V^\gamma dp + \gamma p V^{\gamma-1} dV = 0$$

$$\therefore \frac{dp}{p} = -\gamma \frac{dV}{V} \quad (3.58)$$

$\gamma > 1$ であるので、断熱線の傾きの絶対値は等温線の傾きの絶対値より大きい

[例題2]

圧力 p , 体積 V , 温度 t の理想気体に断熱変化を行って、 V_2 の体積に膨張させた時に気体が受ける仕事と温度変化は?

圧力中の気体を dV だけ膨張させた時の仕事は

$$dW = -pdV$$

よって全仕事は

$$W = -\int pdV$$

断熱変化なので、全過程においてポアソンの関係式が成り立つ。

$$pV^\gamma = C$$

よって体積 $V_1 \rightarrow V_2$ の変化であることから、

$$\begin{aligned} W &= -\int_{V_1}^{V_2} pdV = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{C}{V^\gamma} dV \\ &= \frac{C}{\gamma-1} \left(\frac{1}{V_2^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_1^{\gamma-1}} \right) \\ &= \frac{p_1 V_1}{\gamma-1} \left[\left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} - 1 \right] \end{aligned}$$

一方、膨張前と後の温度を T_1, T_2 とするとポアソンの関係式より、

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \quad \therefore \frac{T_1}{T_2} = \frac{V_2^{\gamma-1}}{V_1^{\gamma-1}}$$

この式の逆数

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{V_1^{\gamma-1}}{V_2^{\gamma-1}}$$

この両方から1を引くと、

$$\frac{T_2 - T_1}{T_1} = \frac{V_1^{\gamma-1} - V_2^{\gamma-1}}{V_2^{\gamma-1}}$$

$$T_1 - T_2 = T_1 \left(1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right)$$

摄氏で表すために $T_1 = t_1 + 273$ 等とすると、

$$t - t_1 = (273 + t_1) \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right]$$