

<例> 気体の状態方程式

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP$$

気体の場合: $PV = nRT \Leftrightarrow V = \frac{nRT}{P}$

従って $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{nR}{P}$, $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{nRT}{P^2}$

$$\therefore dV = \frac{nR}{P} dT - \frac{nRT}{P^2} dP$$

$$= \frac{1}{T} dT - \frac{1}{P} dP$$

$$\frac{\partial^2 V}{\partial P \partial T} = \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right) = -\frac{nR}{P^2}$$

$$\frac{\partial^2 V}{\partial T \partial P} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right) = -\frac{nR}{P^2}$$

ヤコビ行列 //



$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV$$

$$= \frac{nR}{V} dT - \frac{nRT}{V^2} dV \quad \left(\because \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V}, \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{nRT}{V^2} \right)$$

$$= \frac{1}{T} dT - \frac{1}{V} dV$$

$$= \frac{1}{T} dT - \frac{1}{V} dV \quad \left. \vphantom{\frac{1}{T} dT - \frac{1}{V} dV} \right\} dV = \frac{V}{T} dT - \frac{V}{P} dP \quad (\text{式変形})$$

$$= \frac{P}{T} dT - \frac{P}{V} dV$$

2-4 定積熱容量と定圧熱容量

熱容量

熱容量の定義より、この式は成立する。

加えた熱量 $\rightarrow \Delta Q = C \Delta T$

熱容量

この条件で、温度変化させるから、

C の値は異なる。

そこで、熱力学第一法則より、微小変化に対し、

$$dQ = dU + dpV \quad (\text{2.3.1より})$$

V は (T, V) の関数だとおくと、

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial V}{\partial V}\right)_T dV \quad \text{このT, Vは } dU \text{ へ代入して}$$

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right) dV \quad (2.4.1)$$

という式が成立する。

これより、体積Vが一定で温度Tを変化させる時の熱容量は、

定積熱容量

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad (2.4.2)$$

とかける。

圧力一定のもとで、熱容量を求めるには dV を dT, dp を用いて書き直す必要がある。

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP \quad \text{を代入すると}$$

$$dQ = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right) \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right] dT + \left(P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right) \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP$$

圧力一定の場合 (dp = 0) の熱容量は定圧熱容量といふ。

$$C_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right) \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad \text{とかける。}$$

||
Cv

$$\therefore C_P - C_V = \left(P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right) \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (2.4.4)$$

前回の復習

偏微分

$$U(T, V)$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

定圧熱容量

$$C_p = C_v + \left(p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right) \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

定積熱容量

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

$p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_T$: 圧力一定で膨張によって外界にした仕事

$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$: 体積変化に伴う内部エネルギーの変化

エンタルピー (enthalpy)

$$H = U + pV \quad (2.4.3)$$

(エンタルピー)

U , pV は状態量なので、エンタルピーも状態量

H の微分形

$$\begin{aligned} dH &= dU + d(pV) \\ &= dU + p dV + V dp \\ &\quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \quad \left(\frac{\partial pV}{\partial p}\right)_T \end{aligned}$$

第一法則の変形

$$dQ = dU + p dV$$

$$= dH - V dp$$

H は (T, p) の関数とすると、 $dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp$

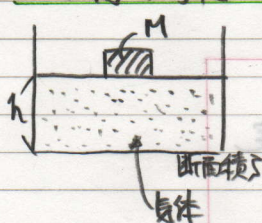
とあるので、 $=$ より

$$dQ = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(-V + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T\right) dp$$

圧力一定の下では ($dp = 0$)

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \quad (2.4.7)$$

H の物理的意味



おもり の 位置エネルギー

$$Mgh = pS \cdot h = pV$$

よって

$$H = U + pV \text{ は}$$

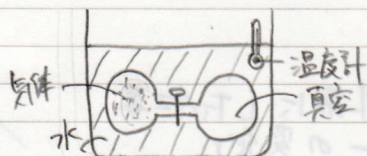
気体の内部エネルギー と おもりの位置エネルギー の和 に等しい。

2-5 (理想) 気体の法則

状態方程式: $PV = nRT$

→ 内部エネルギーに関する情報が無い。

ジュールの実験 ~ 気体の自由膨張



気体の真空への自由膨張による温度変化を測定。

→ 温度変化なし!!

・ 自由膨張: 外界への仕事なし ($W = 0$)・ 温度変化なし: 熱の移行なし ($Q = 0$)よって熱力学第一法則より $\Delta U = 0$

⇒ 変化しているのは、気体の体積のみ!

ジュールの気体の法則

 $T = \text{一定}$ で体積が変化しても、 U は変化しない

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (2.5.1)$$

気体の場合

$$C_p - C_v = \left(p + \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\right) \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

$$= p \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

$$PV = nRT \rightarrow V = \frac{nRT}{p} \quad \text{なので}$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{p}$$

$$= \text{これより} \quad C_p - C_v = p \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

$$= p \times \frac{nR}{p}$$

$$= nR$$

マセーの関係式

$$C_p - C_v = nR \quad (2.5.2)$$

ルニョーの法則

気体の定積熱容量 C_v $C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v$ は温度によらずほぼ一定

$$U(T) = C_v T_0 + U_0 \quad (2.5.3)$$

(U_0 : 積分定数)

$$U_0 = 0 \text{ とおく}$$

ジュール・トムソン過程 (Joule-Thomson process)



上図のように、左側のシリンダーに入った気体を細孔栓を通して右側のシリンダーに移す時、体積は $V_1 \rightarrow V_2$ に変化した。

<問> 温度はどう変化するか?

・断熱過程なので、 $Q=0$

・内部エネルギーの変化 = コストンが気体にした仕事

$$U_2 - U_1 = P_1 V_1 - P_2 V_2$$

$$\rightarrow U_1 + P_1 V_1 = U_2 + P_2 V_2$$

$$\rightarrow H_1 = H_2$$

$H = U + pV$ が一定であるので、 $\Delta H = 0$

(ジュールの実験 $\Delta U = 0$)

温度が変化しなければ、 H を (T, P) の関数として、

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = 0 \quad \left(\leftarrow \frac{\partial U}{\partial V} = 0\right)$$

$$H = C_V T + U_0 \text{ とみて、}$$

$$H = U + pV$$

$$= C_V T + U_0 + nRT$$

$$= (C_V + nR) T + U_0$$

$$= C_P T + U_0$$

$$\text{よって } \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = 0 \quad \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P$$