第7回　比熱（熱容量）

本日のゴール　比熱の概念を理解する

先週のおさらい　内部エネルギーの変化量は

$$dU = \pi_T dV + C_V dT$$ であった

圧力一定での内部エネルギーの変化は？

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \pi_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + C_V$$ と表せる

ここで（圧力一定の時）温度1 Kあげたときの体積変化の割合

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$ ，膨張率（ expansion coefficient ）

また温度一定の時，圧力をあげたときの体積変化の割合

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T，$$ 等温圧縮率（isothermal compressibility）

圧縮なのでマイナス

実験的に決められる値

内部エネルギーの変化を**実験的に求められる**

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = \alpha \cdot \pi_T \cdot V + C_V$$

	熱容量	比熱
補足	$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$	$C_{V,m} = \frac{C_V}{n}$
	$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$	$C_{P,m} = \frac{C_P}{n}$

理想気体では$\pi_T = 0$なので

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = C_V$$

元々のC_V定義より

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

となる

つまり理想気体は

定圧の内部エネルギーの温度勾配　定容の内部エネルギーの温度勾配　定容熱容量　が等しい

次にC_P, C_Vの関係を考える

$$C_P - C_V = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

代入

$$= \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P$$

$H = U + PV = U + nRT$ なので

$$C_P - C_V = \cancel{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P} + nR - \cancel{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P}$$

$\therefore C_P - C_V = nR$ **"マイヤーの関係式"**が得られた

実在気体もふくめて一般化すると　　　証明はレポートで

$$C_P - C_V = \frac{\alpha^2 TV}{\kappa_T}$$ となる

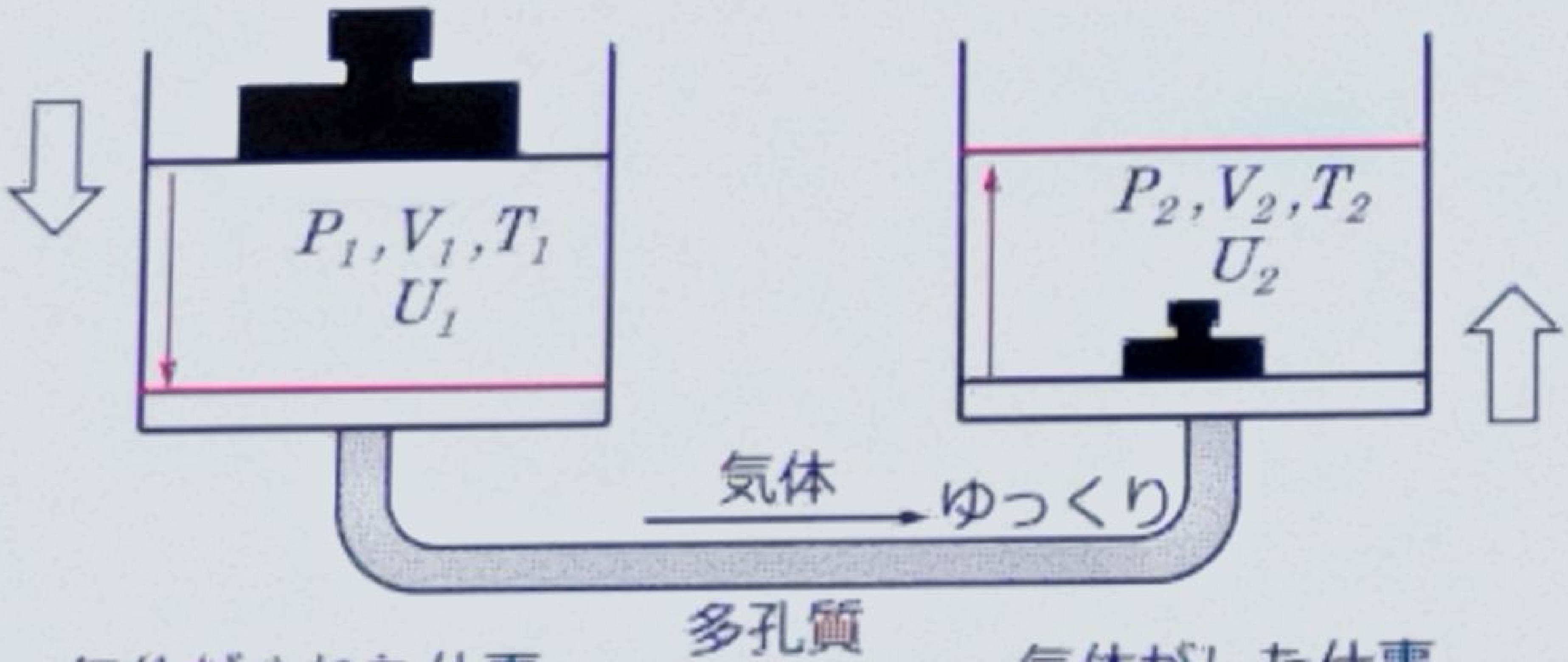
任意の物質で成立（普遍的に真）

ジュール－トムソン効果 (Joule–Thomson effect)

状態関数のここがスゴイ！

「冷却」を司る効果　　圧力変化 → 温度変化

ex）冷蔵庫，クーラー，スプレー缶　実験デモ



気体がされた仕事

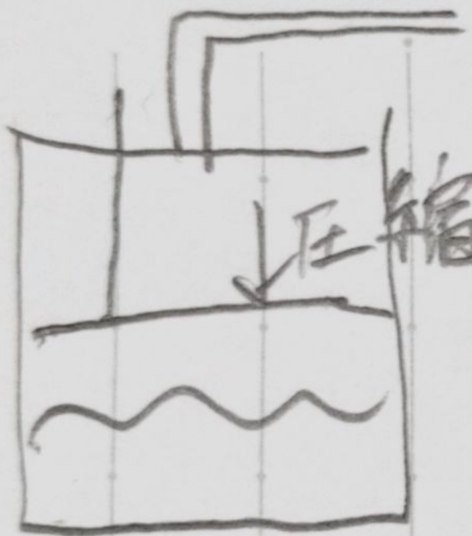
P_1V_1

気体がした仕事

P_2V_2

（気体がされた仕事 $-P_2V_2$）

スプレー



・気化熱

・ジュールトムソン

で熱が奪われる

温度低下

気体全体がされた仕事Wは？

$$W = P_1V_1 - P_2V_2$$

Wは内部エネルギーの変化に等しいので

$$\Delta U = U_2 - U_1 = P_1V_1 - P_2V_2$$

$$U_1 + P_1V_1 = U_2 + P_2V_2$$

$$H_1 = \mathrm{H}_2$$

"エンタルピーは一定"

等エンタルピー変化

エンタルピー一定の際，どれだけの温度が変化するか？

冷却の効率

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \mu \quad \text{“ジュールトムソン係数”}$$

エンタルピー固定で気体を変化、現実的には困難

もう少し変形してみる。

T, P, H は状態関数なのでオイラーの関係式より

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H \left(\frac{\partial P}{\partial H}\right)_T \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = -1$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P} = -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T}{C_P}$$

$$\mu = -\frac{\mu_T}{C_P}$$

“等温ジュールトムソン係数”

測れる量で冷却効率を定められる

ここで

膨張率　$\alpha = \dfrac{1}{V}\left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_P$　を使うと

$\mu_T = V(1 - T\alpha)$　となり，μ_Tを実験的に決められる

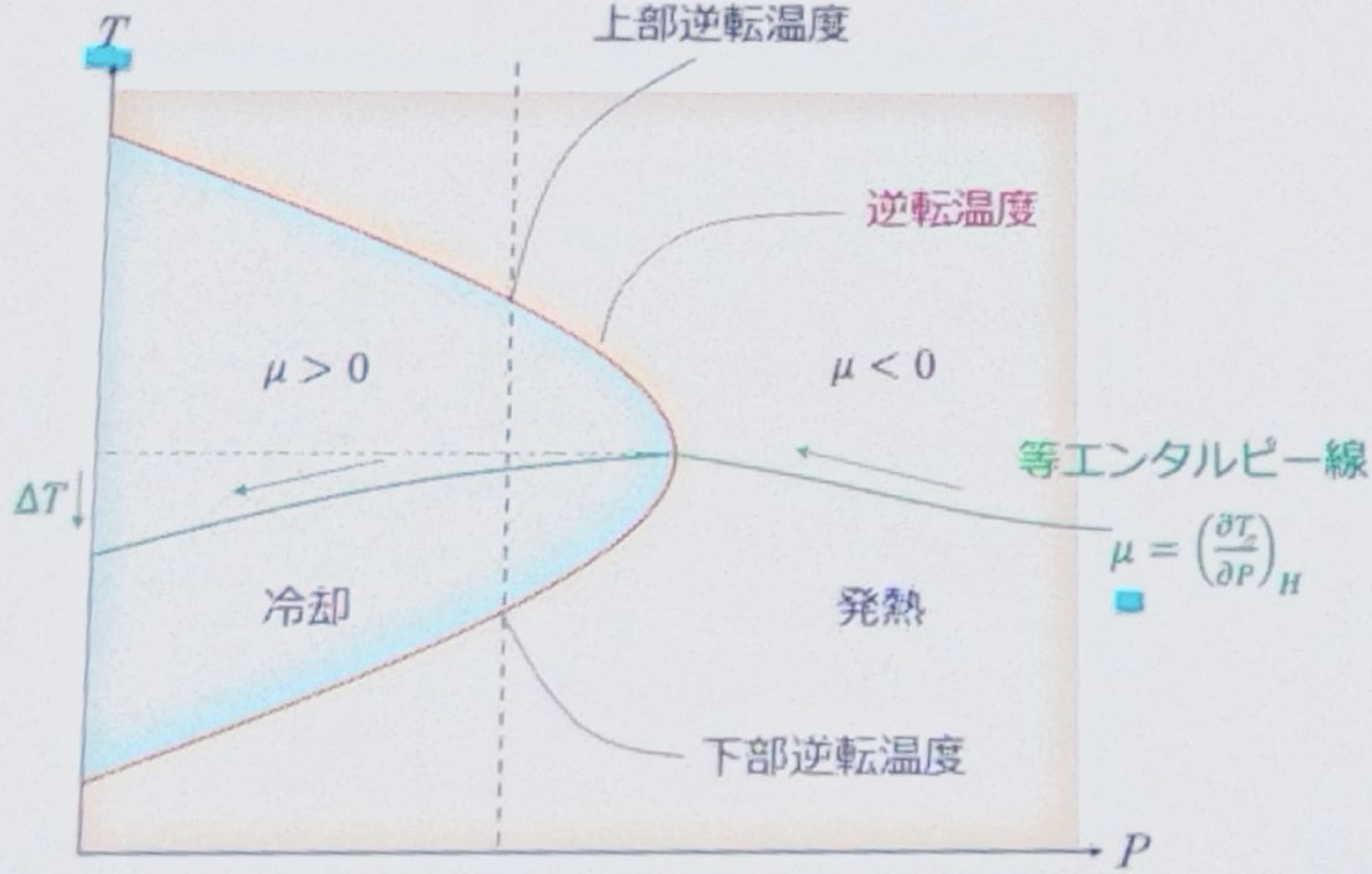
さらに

$\mu > 0$　冷却

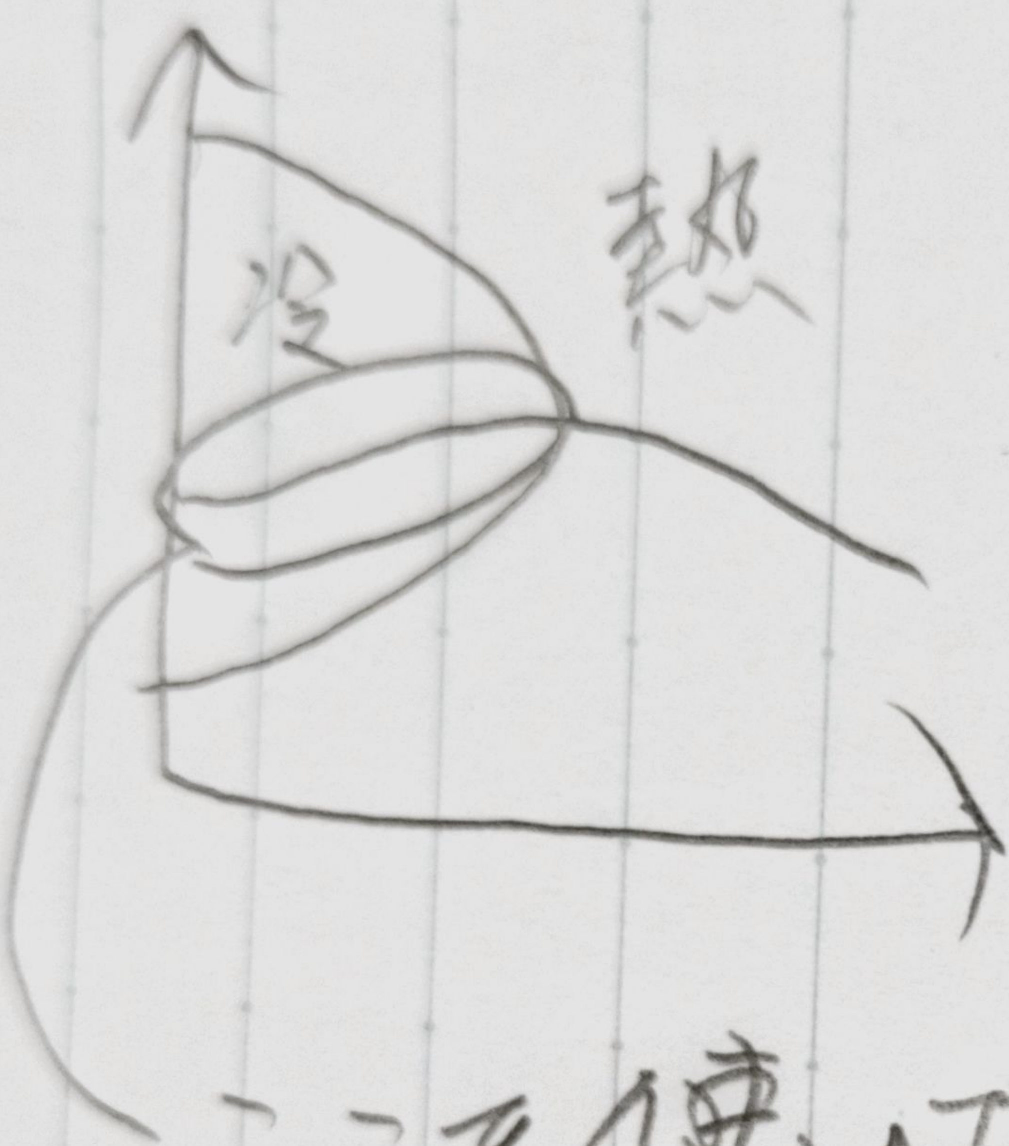
$\mu < 0$　昇温　　となる

($\mu = 0$　理想気体)

ジュールトムソン係数



T
上部逆転温度
逆転温度
$\mu > 0$
$\mu < 0$
等エンタルピー線
ΔT
$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H$
冷却
発熱
下部逆転温度
P



ここを使いたい、冬中すてき。

分子論的解釈

気体分子の運動エネルギー

$$E = \frac{1}{2}N_A m\bar{v}^2 = \frac{3}{2}RT$$ 温度に比例

気体分子の平均速度の減速 → 温度冷却

等エンタルピー条件下，また$\mu > 0$の下で
圧力を下げる（内部エネルギーを解放） ➡ 温度が下がる