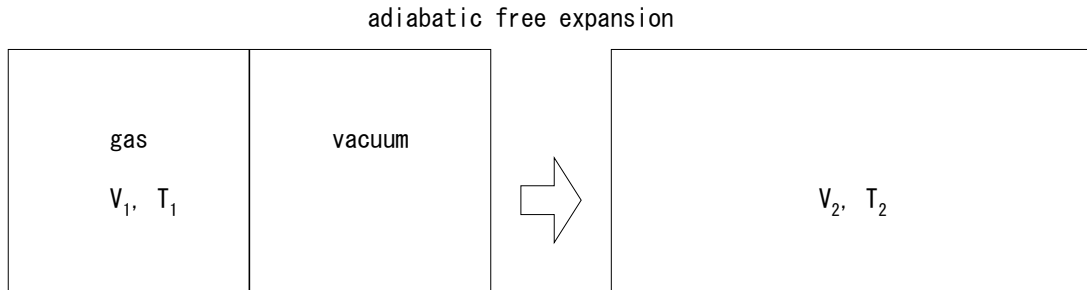


第6回 完全ガスの状態式(後半)

1. ジュールの法則

(1) 完全ガスの自由膨張の実験(ジュールの自由膨張の実験)

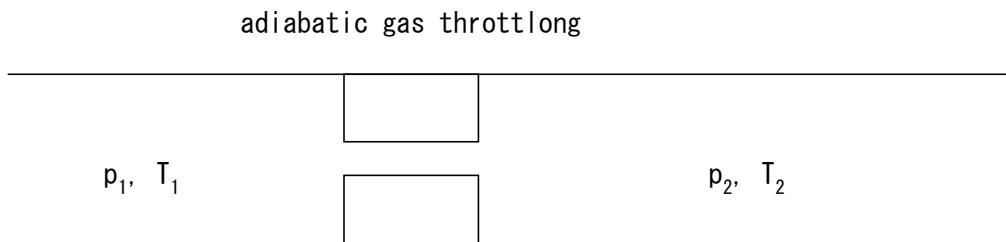


最初: 容器を隔壁で2つに仕切り, 一方に気体, 他方を真空に保つ。  
 隔壁を取り除くと, 容器内は一時的に力学的非平衡, 気体は急速に膨張  
 最後: 全体に均一に広がり, 再び平衡状態となる。温度は変わるか?  
 自由膨張(真空中への膨張) < -- 代表的な非可逆変化

周囲との間の熱の出入りが無視できるとすると,  
 エネルギーの出入りなし, ゆえ, 気体の内部エネルギーは一定  
 一般に,  $u = u(T, v)$  と表すことができる。

実験結果では, 温度はほぼ一定となる。  
 つまり, 上の関係に  $v$  は影響しない。  $u = u(T)$

(2) 絞りによる気体の膨張(ジュール=トムソンの実験)



絞りを通して気体を流す(開いた系の 定常な流れ)。  
 $q = h_2 - h_1 + w^*$  において  $q = w^* = 0$  より,  $h_1 = h_2$  (エンタルピーは一定)  
 このとき, 温度は変わるか? (こちらの方が正確に測れる)

実験結果では, 温度はほぼ一定となる。  
 一般に,  $h = h(T, p)$  と表すことができるが,  
 $p$  が変わっても,  $h$  が変わらなければ  $T$  も変わらない  
 つまり,  $h = h(T)$

また,  $h = u + pv = u + RT$  ゆえ,  $u = h(T) - RT = u(T)$

正確には、気体の種類、圧力に応じて、ある範囲の温度帯で温度が低下し、その外側の温度帯で温度が上昇する。(ジュール=トムソン効果)

十分に希薄な気体(完全ガス)では、ジュール=トムソン効果は生じず、完全ガスの内部エネルギーは(従ってエンタルピーも)温度のみの関数となり、体積または圧力には依存しないことになる。

つまり、

完全ガスの内部エネルギー(およびエンタルピー)は温度だけの関数である。

これをジュールの法則と呼ぶ。

ただし、このことは完全ガスの定義  $pv=RT$  と第一法則、第二法則から導くことができるので、 $pv=RT$  が成立することと、ジュールの法則が成立することとは等価であることになる。

## 2. 完全ガスの比熱

比熱  $c$  は

$$c = \frac{\text{単位質量あたりの加熱量}}{\text{温度上昇}} = \frac{dq}{dT}$$

加熱量は変化の経路に依存するため、上記の比熱は変化の方向に依存する。

(固体や液体: 圧力の影響は小さいので、等圧変化での値で代用)  
気体の場合: 圧力の変化が無視できない。

2種類の変化方向の比熱で、全ての方向の比熱を表す。

通常: 等積変化の比熱(等積比熱, 定積比熱)  $c_v$  と  
等圧変化の比熱(等圧比熱, 定圧比熱)  $c_p$  を用いる。

等積変化では  $dq = du + pdv = du$

Joule の法則より,  $u = u(T)$  であるから

$$c_v = \left( \frac{\partial q}{\partial T} \right)_v = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v = \frac{du(T)}{dT}$$

これより、完全ガスの等積比熱も、温度のみの関数となることが分かる。

$$c_v = c_v(T), \quad du = c_v(T) dT$$

等圧変化では  $dq = dh - v dp = dh$

Joule の法則より,  $h = h(T)$  であるから

$$c_p = \left( \frac{\partial q}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_p = \frac{dh(T)}{dT}$$

これより、完全ガスの等圧比熱も、温度のみの関数となることが分かる。

$$c_p = c_p(T), \quad dh = c_p(T) dT$$

### 3. $c_p$ と $c_v$ の関係

エンタルピーの定義  $h = u + pv$  より,  $dh = du + d(pv)$

つまり,

$$c_p dT = c_v dT + R dT$$

であるから,

$$c_p - c_v = R$$

比熱比(断熱指数):  $\kappa = c_p / c_v$

$\kappa$  の値は, 分子を構成する原子の数に応じて,  $1 \sim 5/3$  の値となる。

	単原子分子気体	2原子分子気体	3原子分子気体	多原子分子気体
$\kappa$ (概略値)	$5/3 = 1.667$	$7/5 = 1.40$	$8/6 = 1.333$	$\sim 1$

これは, あくまで概略値

この規則性は, 分子の並進・回転運動の自由度に起因している。

この規則からずれば, 分子の振動が主な原因となっている。

以上より,  $c_p, c_v$  と  $\kappa, R$  の間に次の関係が成立する。

$$c_p = \frac{\kappa R}{\kappa - 1}, \quad c_v = \frac{R}{\kappa - 1} \quad c_p - c_v = R, \quad \kappa = c_p / c_v$$

比熱に関連した気体の区分

広義の完全ガス $pv = RT$ が成り立つ気体; $c_v = c_v(T), c_p = c_p(T)$		実在ガス
狭義の完全ガス $c_v = \text{const.}, c_p = \text{const.}$	半完全ガス $c_v \neq \text{const.}, c_p \neq \text{const.}$	

すべての気体は, 希薄になれば広義の完全ガスに近づく。

分子構造が単純な気体は狭義の完全ガスに近づく。

分子構造が単純でない気体は半完全ガスに近づく。

狭い温度範囲では狭義の完全ガスとして扱える。