

式(26), (29), (7)より

$$C_p = \left(\frac{d'Q}{dT} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$



$$U = C_v T + W$$

$$pV = RT$$

$$C_p = C_v + R$$

■ 単原子分子と2原子分子の場合

(単原子分子気体) (34)

(二原子分子気体)

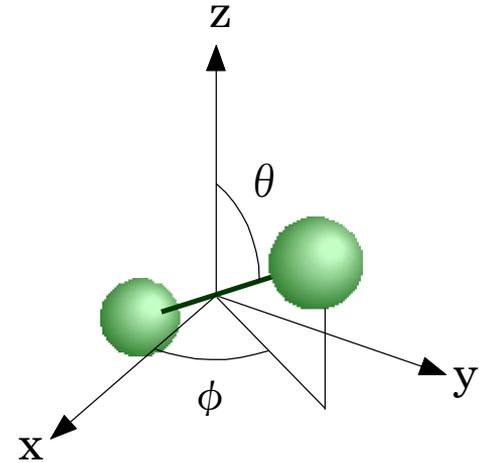
(単原子分子気体) (35)

(二原子分子気体)

(36)

(単原子分子気体) (37)

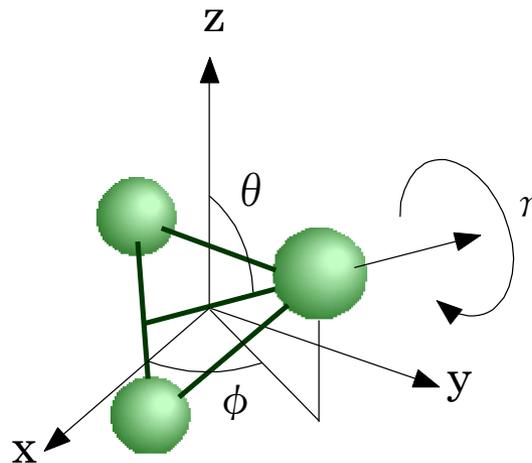
(二原子分子気体)



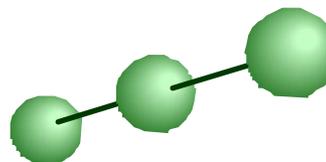
2原子分子の自由度:5

■ 3原子分子以上の場合

運動の自由度: x, y, z , 回転の自由度3



3原子分子の自由度: 6



運動の自由度: 5

6. 気体の断熱過程

$$C_V dT + p dV = 0$$

$$C_V dT + \frac{RT}{V} dV = 0$$

$$pV^\gamma = \text{const}$$

(38) ← (36)

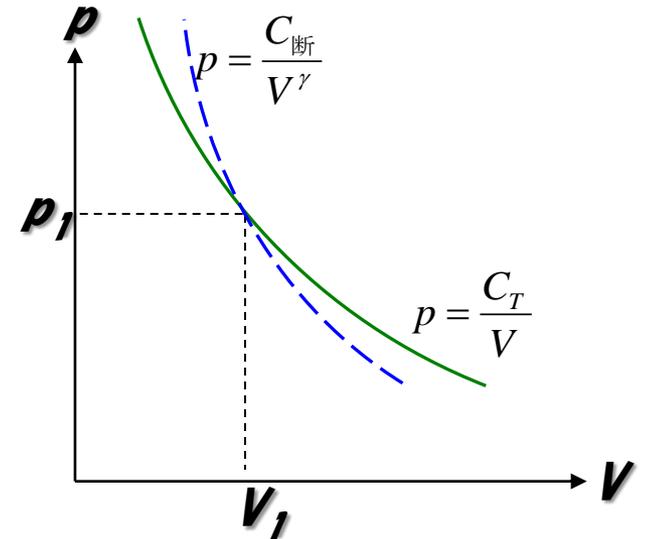
(39) ポアソンの法則

(40) ←

$$pV^\gamma = \text{const} \text{ (断熱)} \quad \longleftrightarrow \quad pV = \text{const} \text{ (等温)}$$

■ 交点での pV 曲線の傾き

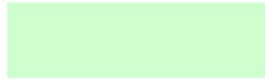
$$pV^\gamma = C_{\text{断}} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{\text{断熱}} = \left(\frac{\partial}{\partial V} C_{\text{断}} V^{-\gamma} \right)_{\text{断熱}} = -\gamma \frac{C_{\text{断}}}{V^{\gamma+1}}$$



@交点

交点では断熱過程の pV 曲線の傾きの絶対値は等温過程の傾きの絶対値より、必ず大きくなる。

■ 断熱膨張の応用—大気の温度が海面からの高さによって、どのように変わるか？



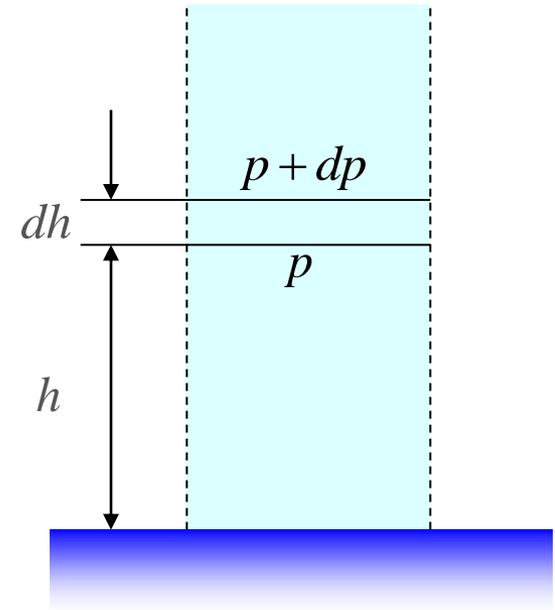
ρ : 空気の密度
 g : 重力加速度

空気の受ける上向きの圧力

空気の受ける重力

(41)

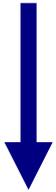
← (8)



式(40)より

$$\frac{T}{p^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}} = C$$

(42)



$$\begin{aligned}\gamma &= 1.4 \\ g &= 9.807 \text{ m/s}^2 \\ M &= 28.88 \\ R &= 8.315 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}\end{aligned}$$

空気は断熱膨張のため、1km上昇すると9.7℃温度が下がる。

第III章 熱力学第二法則

7. 熱力学第二法則の表現

熱源: 一様な温度 T の熱を供給する物体. 周囲とは熱を交換するが仕事は交換しない. 自身の温度は一定に保たれる. 十分大きな熱容量をもつ物体で近似的に実現される.

第一種永久機関:

第二種永久機関: 熱力学第一法則に反しない永久機関.

・仕事 L を全て熱 Q に変換することは可能だが,



■ **ケルヴィンの原理:**
(トムソンの原理)

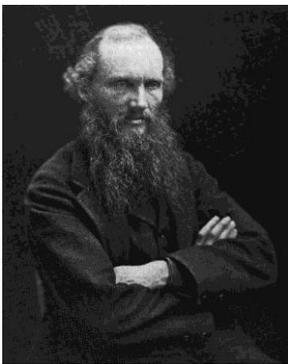


■ **クラウジウスの原理:**



■ **ケルヴィンの原理とクラウジウスの原理の
等価性**

→ **後で証明**



Lord Kelvin
(1822-1907)



R. J. E. Clausius
(1822-1888)

8. カルノーサイクル

熱機関:

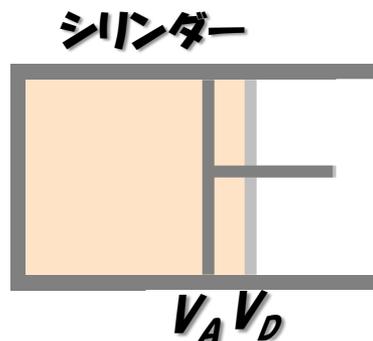
カルノーサイクル:

1. $A \rightarrow B$: 等温膨張 (温度: T_2) (V_A, p_A) \rightarrow (V_B, p_B)

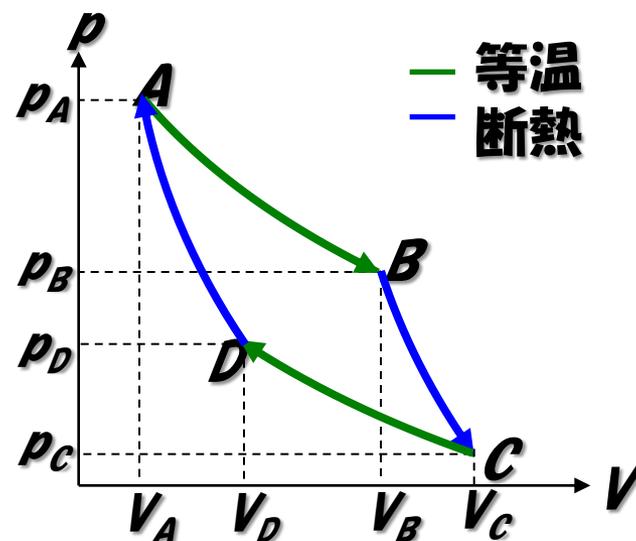
2. $B \rightarrow C$: 断熱膨張 (V_B, p_B) \rightarrow (V_C, p_C)

3. $C \rightarrow D$: 等温圧縮 (温度: T_1) (V_C, p_C) \rightarrow (V_D, p_D)

4. $D \rightarrow A$: 断熱圧縮 (V_D, p_D) \rightarrow (V_A, p_A)



N.L. Sadi Carnot
(1796-1832)

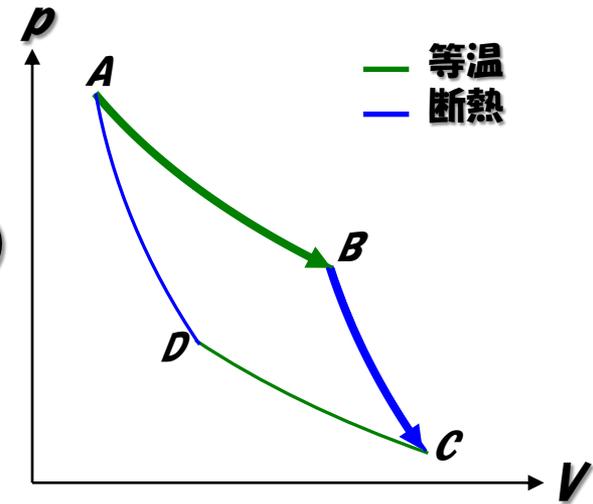


1. $A \rightarrow B$: 等温膨張 (温度: T_2) (V_A, p_A) \rightarrow (V_B, p_B)

(系のエネルギー変化)

(系のする仕事)

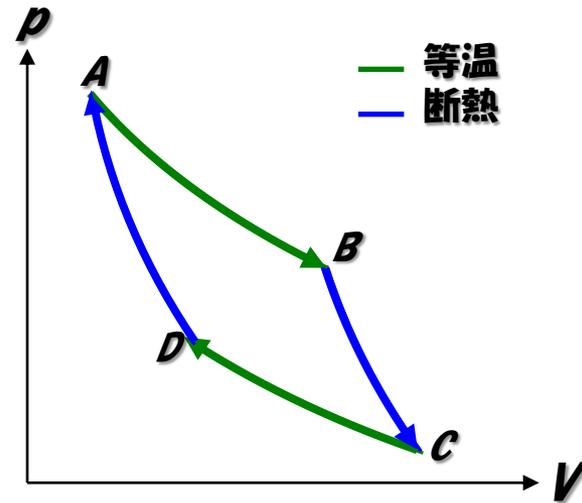
(系に与えられた熱量)



2. $B \rightarrow C$: 断熱膨張 (V_B, p_B) \rightarrow (V_C, p_C), $T_2 \rightarrow T_1$

3. $C \rightarrow D$: 等温压缩 (温度: T_1) ($V_C, p_C \rightarrow V_D, p_D$)

4. $D \rightarrow A$: 断热压缩 ($V_D, p_D \rightarrow V_A, p_A$)



■ 1サイクルで系に与えられる熱量の総量

← ポアソンの式を使う

■ 1サイクルで系が行う仕事の総量

← 1サイクルの曲線で囲まれた面積に対応

一方、1サイクルに熱力学第一法則を適用すると

$$(43)$$

T_2 の熱源から吸収する熱量 T_1 の熱源へ放出する熱量

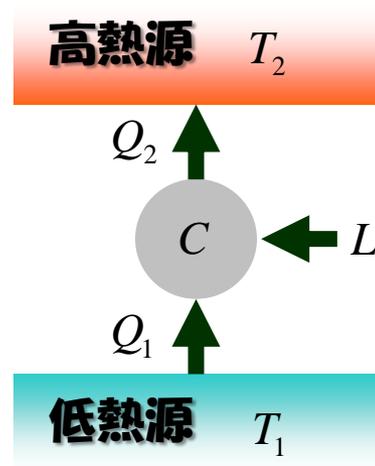
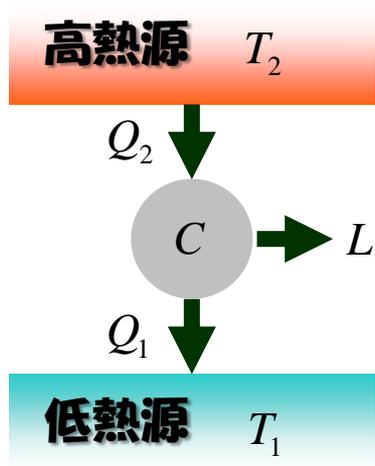
■ カルノーサイクルの効率

高熱源から吸収する熱量 $Q_2 (> 0)$ 、外部に対して $L (> 0)$ の仕事を行うときの熱効率は、

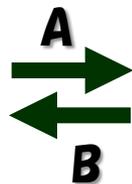
(44)

で定義する。

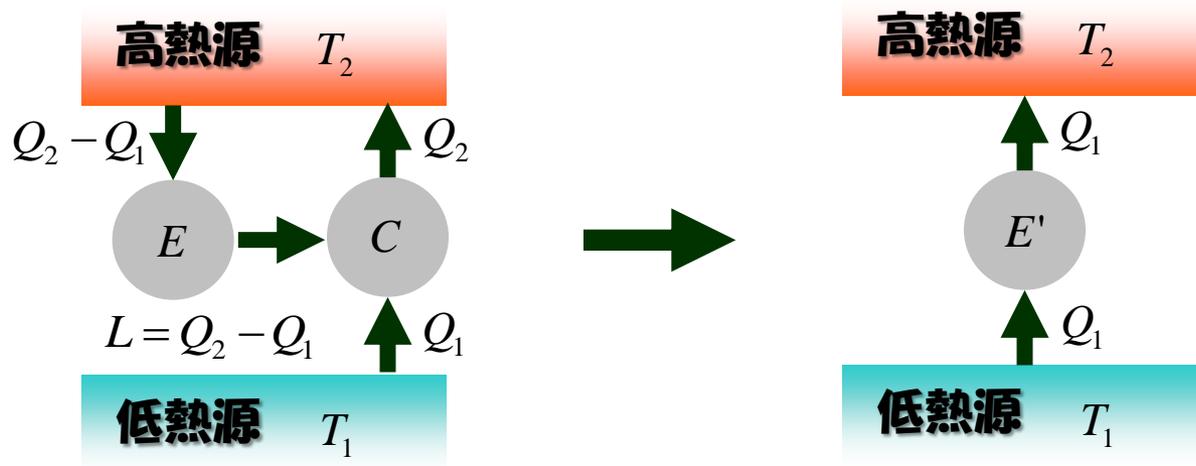
■ カルノーサイクル(可逆過程)の逆操作



■ ケルヴィンの原理とクラウジウスの原理の等価性



●A



●B

