式(26), (29), (7)より

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

$$\Downarrow$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \frac{dU}{dT} = C_V$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{RT}{p}\right)_p = \frac{R}{p}$$

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

$$\boxed{C_p = C_V + R}$$

■ 単原子分子と2原子分子の場合

$$C_V = \frac{3}{2}R$$ （単原子分子気体）

$$C_V = \frac{5}{2}R$$ （二原子分子気体）

(34)

$$C_p = \frac{5}{2}R$$ （単原子分子気体）

$$C_p = \frac{7}{2}R$$ （二原子分子気体）

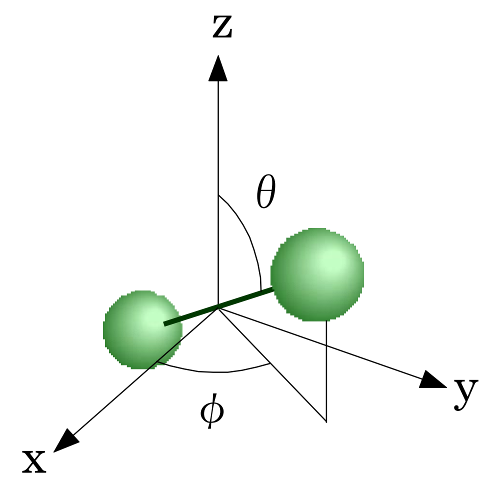
(35)

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{C_V + R}{C_V} = 1 + \frac{R}{C_V} > 1 \qquad (36)$$

$$\gamma = \frac{5}{3}$$ （単原子分子気体）

$$\gamma = \frac{7}{5}$$ （二原子分子気体）

(37)



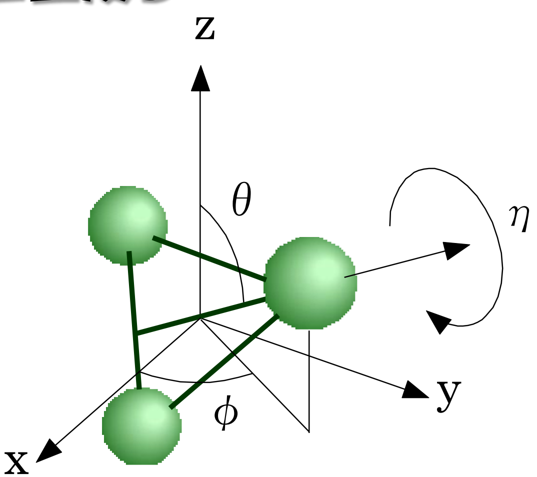
2原子分子の自由度：5

■ 3原子分子以上の場合

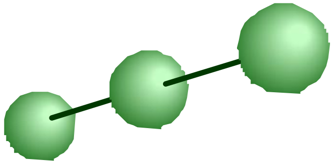
運動の自由度：x, y, z, 回転の自由度3

$$C_V = \frac{6}{2}R = 3R$$

$$C_p = 4R$$



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

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

$$\frac{dT}{T} + \frac{R}{C_V}\frac{dV}{V} = 0 \qquad \ln T + \frac{R}{C_V}\ln V = const$$

$$TV^{\frac{R}{C_V}} = const$$

$$TV^{\gamma-1} = const$$ (38) ← (36)

$$pV^{\gamma} = const$$ (39) **ポアッソンの法則**

$$\frac{T}{p^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}} = const$$ (40) ← $pV^{\gamma} = p\left(\frac{RT}{p}\right)^{\gamma} = \left(\frac{RT}{p^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}}\right)^{\gamma} = const$

$$\therefore \quad \frac{T}{p^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}} = const$$

$pV^{\gamma} = const$（断熱） ⟷ $pV = const$（等温）

■ 交点でのpV曲線の傾き

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

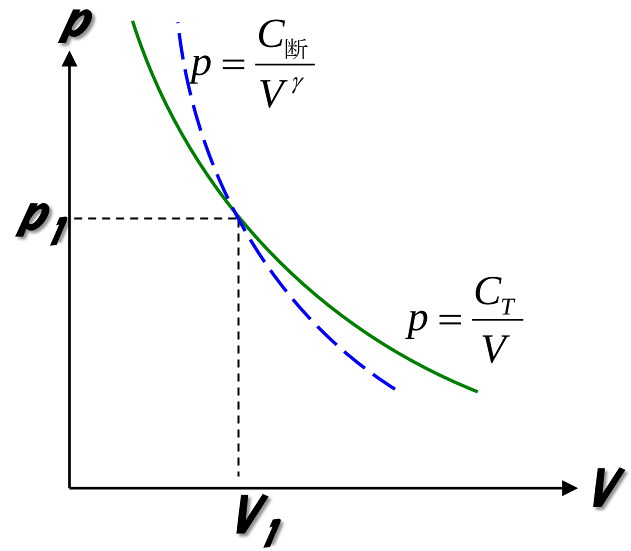
$$pV = C_T \qquad \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{C_T}{V^2}$$

$$\left|\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{断熱, V_1}\right| / \left|\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T, V_1}\right| = \left(\gamma \frac{C_{断}}{V_1^{\gamma+1}}\right) / \left(\frac{C_T}{V_1^2}\right) = \gamma \frac{C_{断}}{C_T} V_1^{1-\gamma}$$

$$= \gamma V_1^{\gamma-1} V_1^{1-\gamma} \quad \Leftarrow \quad p_1 = \frac{C_{断}}{V_1^{\gamma}} = \frac{C_T}{V_1} \quad \text{@交点}$$

$$= \gamma \quad > 1$$

$$\left|\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{断熱}\right| > \left|\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\right| \quad \text{@交点}$$



<u>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.</u>

■ 断熱膨張の応用ー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？

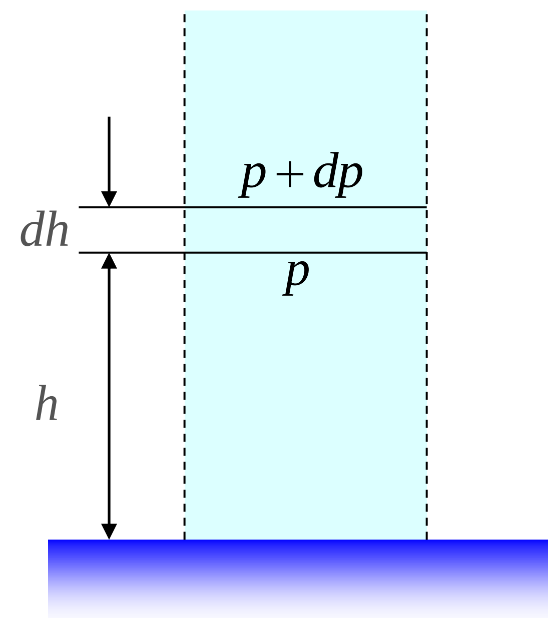
・空気は熱の不導体なので，上昇時断熱的に変化すると考える．

・単位断面積の空気の柱を考え，海面からの高さhでの体積dhの空気に注目する

$$\underbrace{p-(p+dp)}_{\text{空気の受ける上向きの圧力}}=\underbrace{mg=(\rho \mathrm{d}h)g}_{\text{空気の受ける重力}}$$

ρ ：空気の密度

g ：重力加速度



$$\mathrm{d}p=-\rho g \mathrm{d}h \qquad (41)$$

$$\mathrm{d}p=-\frac{gM}{R}\frac{p}{T}\mathrm{d}h \quad \Leftarrow \quad (8)\ \rho=\frac{Mp}{RT}$$

式(40)より

$$\frac{T}{p^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}}=C \qquad \mathrm{d}T = Cd\left(p^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}\right)=C\frac{\gamma-1}{\gamma}p^{-\frac{1}{\gamma}}\mathrm{d}p \qquad \frac{\mathrm{d}T}{T}=\frac{\gamma-1}{\gamma}\frac{\mathrm{d}p}{p}$$

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}h}=\left(\frac{\gamma-1}{\gamma}\frac{T}{p}\mathrm{d}p\right)\Big/\left(-\frac{RT}{gMp}\mathrm{d}p\right)=-\frac{\gamma-1}{\gamma}\frac{gM}{R} \qquad (42)$$

$\gamma = 7/5$
$g = 9.807$ m/s^2
$M = 28.88$
$R = 8.315$ J/(mol·K)

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}h}=-9.73\times10^{-3}\ [mol\cdot K/m]=-9.73\ [mol\cdot K/km]$$

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Ⅱ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：熱力学第一法則（エネルギー保存則）に反するような機関

第二種永久機関：熱力学第一法則に反しない永久機関．ただ一つの熱源から熱を取り，これを仕事に変えるのみで，他に何の変化も外界に残さない機関．ある温度の熱エネルギーを仕事に変換し，仕事を無限に供給する永久機関．

・仕事 L を全て熱 Q に変換することは可能だが，熱 Q を全て仕事 L に変換することは不可能

↓

熱力学第二法則は第二種永久機関作製の可能性を否定する．