

学籍番号_____ 氏名_____ :

エンタルピー H は $H = U + PV$ のように定義される量である。系が定圧のもとにあつて膨張の仕事だけができるならば、エンタルピー変化 ΔH は、系に加えられた熱量 q に等しい。 H を定圧条件下、温度 T で偏微分したものを定圧熱容量 C_P と呼び、内部エネルギー U を定容条件下、 T で偏微分したものを定容熱容量 C_V と呼ぶ。多くの場合、 $C_P > C_V$ であるが、特に完全気体(1 mol)においては $C_P - C_V = R$ という関係が成立する。

完全気体(1 mol)が体積 V_i から V_f まで等温変化する場合の q , ΔU , w を求めてみよう。内部エネルギー変化 ΔU は等温過程なので0であり、かつ $\Delta U = q + w$ なので $q = -w$ となる。 $w = -\int PdV$ であり、これに $P = RT/V$ を代入して解くことで $w = RT \ln(V_f / V_i)$ が得られる。従つて $q = RT \ln(V_f / V_i)$ となる。

定容熱容量 C_V で温度 T_1 の完全気体1 molを、温度が T_2 になるまで断熱可逆圧縮した場合の q , ΔU , w を考えてみよう。まず、断熱過程であるから $q = 0$ は自明である。また定義より $\Delta U = C_V(T_2 - T_1)$ であることより、 w は $\Delta U = q + w$ および $q = 0$ の関係式から $w = C_V(T_2 - T_1)$ と求められる。