

エンタルピーと比熱

[1] 1気圧のもとでアンモニア1モルの温度を300Kから600Kに上げるとき、エンタルピーの変化を求めよ。ただし、1気圧のもと温度 T (K) での定圧モル比熱は近似的に

$$C_P = 26 + 33 \times 10^{-3}T - 31 \times 10^{-7}T^2 \quad (\text{J/K})$$

で与えられるとしてよい。

[2] 2原子分子理想気体一モルについて、図の温度 T_1 の状態 a から温度 T_2 の状態 b に至る三つの準静的過程をおこなう。

過程 I : $a \rightarrow c \rightarrow b$

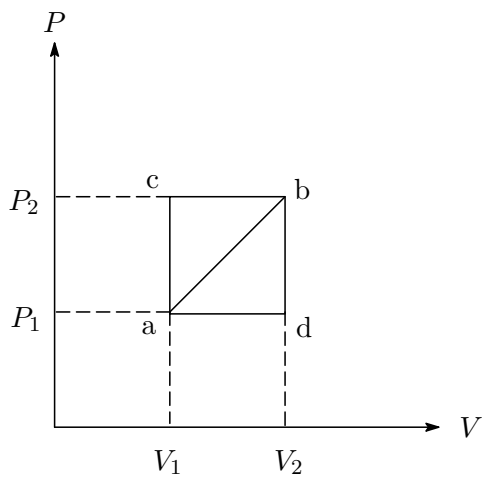
過程 II : $a \rightarrow d \rightarrow b$

過程 III : $a \rightarrow b$ (傾き 45° の線分に沿って)

(1) それぞれの過程において、気体に与えられた熱量 Q と仕事 W を求めよ。

(2) 過程 III における比熱 C を求めよ (これは定圧比熱でも定積比熱でもない)。

結果は R と T_1 で表せ。但し、 $P_2 = 2P_1$, $V_2 = 2V_1$ とする。



解答例

[1]

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

であった。P を一定値 (今の場合は 1 気圧) にする定圧過程ではこの式を定積分して

$$\text{エンタルピーの変化} = \int_{300K}^{600K} C_P dT$$

即ちエンタルピー変化は吸収する熱に等しい。定積分を実行して答えは $1.21 \times 10^4 \text{J}$ 。

[2]

(1) 状態方程式 $P_i V_i = RT_i$ ($i = 1, 2$) と $U = \frac{5}{2} RT$ から

$$T_2 = 4T_1, \quad T_c = T_d = 2T_1, \quad U_a = \frac{5}{2} RT_1, \quad U_c = U_d = 5RT_1, \quad U_b = 10RT_1.$$

まず仕事を計算すると

$$W_{ac} = W_{db} = 0, \quad W_{ad} = -P_1(V_2 - V_1) = -RT_1, \quad W_{cb} = -P_2(V_2 - V_1) = -2RT_1, \\ W_{ab} = -(ab \text{ を一辺とする台形の面積}) = -\frac{1}{2}(P_1 + P_2)(V_2 - V_1) = -\frac{3}{2}RT_1.$$

ゆえに各過程において気体がなされた仕事は

$$W_I = W_{ac} + W_{cb} = -2RT_1, \quad W_{II} = W_{ad} + W_{db} = -RT_1, \quad W_{III} = W_{ab} = -\frac{3}{2}RT_1.$$

各過程に第一法則 $Q = (\text{内部エネルギーの増分}) - W$ を適用して

$$Q_I = U_b - U_a - W_I = \frac{19}{2}RT_1, \\ Q_{II} = U_b - U_a - W_{II} = \frac{17}{2}RT_1, \\ Q_{III} = U_b - U_a - W_{III} = 9RT_1.$$

(2) $C = Q_{III}/(T_2 - T_1) = 3R$. あるいは次のように考えてもよい。

線分 ab 上で $P = P_1 V/V_1$ なので、この線分上に限ると状態方程式は $RT = P_1 V^2/V_1$. 両辺の微分をとって $RdT = 2P_1 V dV/V_1 = 2PdV$. 第一法則から

$$d'Q = dU + PdV = d\left(\frac{5}{2}RT\right) + \frac{1}{2}RdT = 3RdT.$$

したがって ab 上の過程 III では $C = d'Q/dT = 3R$.