（全体）https://home.hiroshima-u.ac.jp/atoda/Thermodynamics/ 2024/06/26, 2024/5/21

戸田昭彦（広島大学）

（発展8）　一般の変化経路における熱容量と圧縮率：ポリトロープ過程

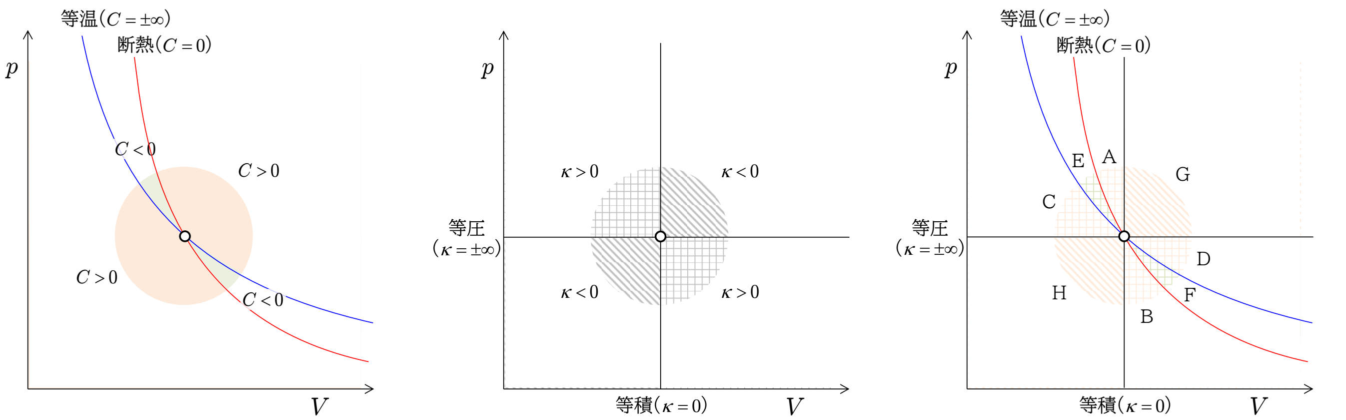
ある状態から別な状態への変化は，基本的には，等積下あるいは等圧下の昇・降温，もしくは断熱下あるいは等温下の昇・降圧の組み合わせにより辿ることができる。これらの過程に関する係数である熱容量 C_V, C_p（圧縮率 κ_S, κ_T）は力学的（熱的）操作を固定した変化経路における熱的（力学的）操作に関する係数であるため作業物体の熱的（力学的）性質を表し，熱力学関数の凸性と関係付けられることで正の値を取る（$0 < C_V \le C_p$, $0 < \kappa_S \le \kappa_T$）。

一方，$q = C\mathrm{d}T$ や $w_\mathrm{r} = -p\mathrm{d}V = pV\kappa\mathrm{d}p$ などの定義式をそのまま当て嵌めると，断熱過程（$q = 0, \mathrm{d}T \neq 0$）は（固定した操作に関する係数としての）比熱が $C = 0$ となる経路，等積過程（$w_\mathrm{r} = 0, \mathrm{d}p \neq 0$）は圧縮率が $\kappa = 0$ となる経路の過程と見做すこともできる。同様に，等温過程（$q \neq 0, \mathrm{d}T = 0$）は $C = \pm\infty$，等圧過程（$w_\mathrm{r} \neq 0, \mathrm{d}p = 0$）は $\kappa = \pm\infty$ となる経路の過程と見做せるであろう。

また，温度と圧力の能動的な同時操作を行えば，変化経路としては，どのような向きの経路でも取ることができる。このとき $C = T\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}T}$ や $\kappa = -\frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}p}$ の正負は，$T(S)$図と$p(V)$図中の経路の勾配で決まる。これら一般経路における比熱（圧縮率）の符号と大きさは，作業物体の熱的（力学的）性質というよりも，力学的（熱的）な外部操作の向きと大きさで決められている。すなわち，負となる C, κ が物体の特別な熱的（力学的）性質を表すわけではない。例えば理想気体を，断熱昇圧により $T + \mathrm{d}T\,(> T)$へと昇温した後に，等温下で昇圧（降圧）することで収縮（膨張）に伴う自発的な排熱 $-q$（吸熱 $+q$）を生じさせれば，これらを無限小操作として繰り返す経路は $C = -q/\mathrm{d}T$ $(+q/\mathrm{d}T)$ の比熱をもつ（参考9C）。

下図のような $p(V)$ 図中の白丸点から始まる変化については，断熱・等温，等積・等圧の経路により区切られた各領域で，C と κ の符号の正負が交代する。

A-B, C-D：$C > 0$，$\kappa > 0$　　E-F：$C < 0$，$\kappa > 0$　　G-H：$C > 0$，$\kappa < 0$



補）断熱・等温，等積・等圧以外の一般の経路を辿ろうとするとき，温度と圧力の同時操作が必要になるが，気液共存状態が保たれた断熱（等積）変化では，系全体としては断熱（等積）下で，各相は断熱（等積）とは別の経路（飽和蒸気線はE-F，飽和液線はG-H）を自発的に辿る（発展7）。

これら一般の経路の分類は，熱容量 C が定数となる多方向変化を表せることで工学的記述によく利用されているポリトロープ過程の分類に一致している。例えば，$\gamma = C_p/C_V$ が定数となる完全気体では pV^n一定がポリトロープ過程となり，異なる指数 n で多方向の変化を表す：$n = 0$（等圧），1（等温），γ（断熱），$\pm\infty$（等積），また $n < 0$（G-H），$0 < n < 1$（C-D），$1 < n < \gamma$（E-F），$n > \gamma$（A-B）となる（下記補参照）。このうち断熱に近い過程の記述に利用されるとのことである $1 < n < \gamma$（E-F）では，熱容量 C_n が負となる。

補）$\gamma = C_p/C_V$ が定数となる1モルの完全気体（$pV = RT$）の pV^n一定とするポリトロープ過程
$(\frac{\partial U}{\partial V})_T = 0$，$C_V$ 定数となる完全気体では第1法則より $q = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V = C_V\mathrm{d}T + p\mathrm{d}V$ であり，ポリトロープ指数 n による pV^n 一定の経路における伝熱量 Q は以下となる。

$$Q = C_V(T_2 - T_1) + \int_{V_1}^{V_2} p\mathrm{d}V = C_V(T_2 - T_1) - \frac{p_2V_2 - p_1V_1}{n-1} = C_V(T_2 - T_1) - \frac{R(T_2 - T_1)}{n-1}$$

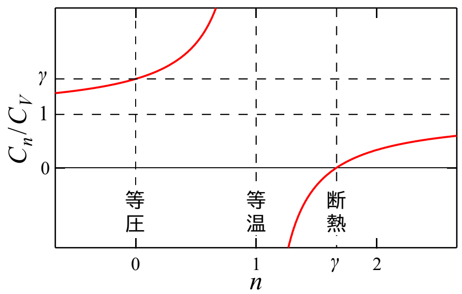
そこでマイヤーの関係式 $C_p - C_V = R$（$\therefore R = (\gamma - 1)C_V$）により $Q = \frac{n-\gamma}{n-1}C_V(T_2 - T_1)$，すなわちポリトロープ比熱 C_n については確かに n 一定の変化経路上で定数となり，以下のように表される。

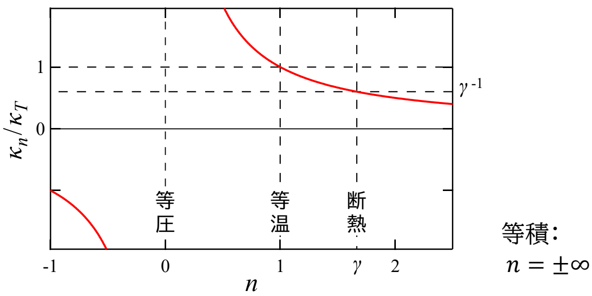
$$C_n = \frac{n-\gamma}{n-1}C_V$$

一方，ポリトロープ圧縮率 κ_n については，pV^n 一定より，以下となる。

$$\kappa_n = -\frac{1}{V}(\frac{\partial V}{\partial p})_n = -\frac{1}{V}/(\frac{\partial p}{\partial V})_n = \frac{1}{np} = \frac{1}{n}\kappa_T$$

すなわち下図のように，上記の n による分類に対応して C_n, κ_n の正負が交代する。





また，$\mathrm{d}S = C_n\frac{\mathrm{d}T}{T}$ より $S - S_0 = C_n\ln(\frac{T}{T_0})$ および $\frac{p}{p_0} = (\frac{V}{V_0})^{-n}$ であり，(S_0,T_0)，(V_0,p_0)を通る曲線は下図となる。