

第2章 熱力学第1法則

2.1 熱力学的状态量と状態式

2.1.1 熱力学的状态量

熱力学的状态量とは系の状態を表す物理量で、過去の経路には関係なく**現在の状態だけで決まる物理量**です。いろいろな熱力学的过程を経て系が変化しても、**元の状態に戻ればもとの値となり、過去の履歴は残りません**。温度 T 、圧力 P 、体積 V 、内部エネルギー U 、エンタルピー H 、エントロピー S 、自由エネルギー G などがあげられます。

これらの状態量を独立変数として取り扱う場合は**状態変数**、関数として取り扱う場合は**状態関数**と呼んでいます。状態量には体積やエネルギーのような“加算性のある量”と、温度や圧力のような“強さ”を表す量があり、前者を「**示量性状態量**」、後者を「**示強性状態量**」と呼びます。

- **示量性状態量 (extensive variable)**：物質の量によって変化し、加算性がある。

(例) 体積、質量、内部エネルギー、エンタルピー、エントロピー、自由エネルギー、etc

- **示強性状態量 (intensive property)**：圧力、温度、濃度など系内いたるところ一定で、物質の全量とは無関係。(例) 圧力、温度、濃度、電圧、化学ポテンシャル、etc

PV 、 TS のように示強変数と示量変数の積がエネルギーの次元をもつとき、これら2つの量は“互いに共役である”といいます。

状態量は過去の経路に関係しないので、その微小変化は**完全微分**（全微分）で表せます。いま Z なる状態量が別の状態量 X, Y の関数として $Z = f(X, Y)$ で与えられているとすると、 Z の微小変化 dZ は次の完全微分で表せます。

$$\left\{ \begin{array}{l} dZ = PdX + QdY, \quad \text{ただし } P = \left(\frac{\partial Z}{\partial X} \right)_Y, \quad Q = \left(\frac{\partial Z}{\partial Y} \right)_X \\ \text{完全微分の必要十分条件: } \frac{\partial P}{\partial Y} = \frac{\partial Q}{\partial X} \iff \left[\frac{\partial}{\partial Y} \left(\frac{\partial Z}{\partial X} \right)_Y = \frac{\partial}{\partial X} \left(\frac{\partial Z}{\partial Y} \right)_X \right] \end{array} \right. \quad (2.1.1)$$

また、次の偏微分公式もよく使います。

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial Y} \right)_X \left(\frac{\partial Y}{\partial X} \right)_Z \left(\frac{\partial X}{\partial Z} \right)_Y = -1 \quad (2.1.2)$$

2.1.2 熱力学的状态式

熱力学における状態量は $P, V, T, \dots$ 等、多くありますが、これらは互いに関連していて、独立に変化できるものは数個に過ぎません。例えば一定量の純物質が単一相で存在する場合、独立変数は2個となり、この2個が与えられれば他の状態量は全て決まります。

いま、温度 T と圧力 P を独立変数とし、状態関数を例えば体積 V とすれば、

$$V = f(T, P) \quad \text{あるいは} \quad F(T, P, V) = 0 \quad (2.1.3)$$

と表せます。理想気体1モルについての状態式 $V = RT/P$ はその代表例で、状態間の関係式を一般に**状態式**とか**状態方程式**と呼んでいます。

2.2 内部エネルギー U

内部エネルギー U は、物体のもっているすべてのエネルギーの内、系全体としてのマクロな力学的エネルギー（位置エネルギー、運動エネルギー、等）を除く、系自体に内在するエネルギーを指し、現在の状態だけで決まる**状態量**です。温度 T や圧力 P などが決まれば U の値は決まります（絶対値ではなくある基準からの値）。内部エネルギー U は外から仕事や熱を与えたりしない限り変化しません。

内部エネルギー U は一般に圧力、温度、体積のうちのいずれか2つの関数として表せます。

$$U = f_1(P, V), \quad U = f_2(P, T), \quad U = f_3(T, V) \quad (2.2.1)$$

2.2.1 内部エネルギーの本質

分子運動論的ミクロな立場からみると、内部エネルギーとは物体を構成している分子、原子の位置エネルギーや振動、回転、並進運動、等の力学的エネルギーの総和、物質系に内蔵されているエネルギーで、巨視的な物質全体としての力学的エネルギーとは全く異なる性質のものです。

内部エネルギーは熱そのものではありません。熱はその系の状態を定めても決まる量ではなく、物体から物体へ内部エネルギーが移動するときの一種の形態の名称に過ぎません。いったん物体内に入って内部エネルギーになってしまえば、それが熱の吸収によるものか、外からの仕事によるエネルギーの増加によるものであるのか、それはわからなくなってしまいます。

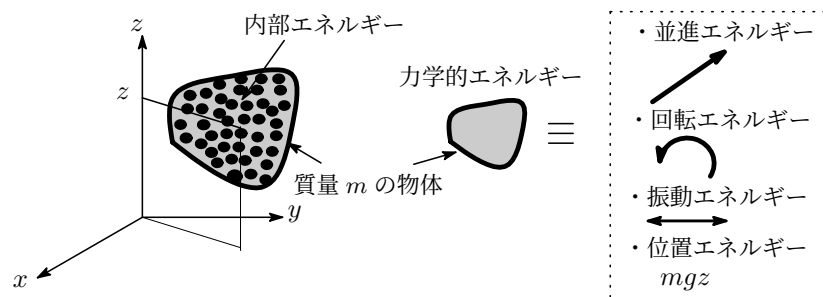


図 2.1: 内部エネルギー

2.2.2 内部エネルギーと比熱

比熱は単位質量の物質の温度を1度上げるに必要な熱量でした。内部エネルギーと比熱の関係を**理想気体**を例にみていきます。理想気体は、質量はあるが大きさはゼロの質点で、分子間の相互作用のない仮想的な気体で、その内部エネルギーはミクロな立場から見れば、次のものから成り立っています。

- (1) 分子全体の運動エネルギー（並進運動）： E_T
- (2) 分子の回転エネルギー： E_R
- (3) 分子内原子の振動エネルギー： E_V
- (4) 電子のエネルギー： E_e

これらの内、電子エネルギー E_e はエネルギー準位差が他に比べて圧倒的に大きく、このエネルギーを励起するにはかなり高い熱エネルギーが必要で相当な高温状態でなければ内部エネルギーに寄与しません。また、振動エネルギー E_V も振動の励起にはかなり高いエネルギーを要し、実質的な熱エネルギーの吸収は起こりにくい、これらのことからこの2つのエネルギーは通常考慮しません（図 2.2 参照）¹。

¹ 身近な例：長波長赤外線は暖かいが、短波長紫外線は暖かくない。

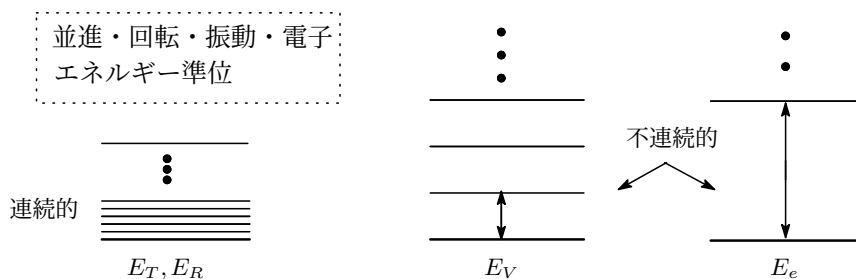


図 2.2: 並進・回転・振動・電子エネルギー準位 (イメージ)

いま He などの単原子分子からなる理想気体を考えます。単原子分子気体の内部エネルギーは並進運動だけを考えればよいので体積一定で温度を 1°C 上げるに必要な熱量 (定積比熱) はそのまま分子運動の増加となります。分子運動論によれば, 単原子理想気体 1 モルについては次の関係式が成立します。ここで R は気体定数, T は絶対温度 [K]。

$$U = \frac{3}{2}RT \quad (R = 1.987 \text{ cal/K} \cdot \text{mol} \text{ or } R = 8.3144 \text{ joule/K} \cdot \text{mol}) \quad (2.2.2)$$

絶対温度 T_1, T_2 における内部エネルギーをそれぞれ U_1, U_2 とすると, 内部エネルギーの差 ΔU は

$$\Delta U = U_2 - U_1 = \frac{3}{2}R(T_2 - T_1) = \frac{3}{2}R\Delta T \quad (2.2.3)$$

いま, $\Delta T = 1^\circ\text{C}$ とおいた場合, 内部エネルギーの増加 ΔU はそのまま定積比熱 C_V とみてよいので, 単原子理想気体の定積モル比熱 C_V は,

$$C_V = 3 \times \frac{1}{2}R = 3 \times \frac{1}{2} \times 1.99 \text{ cal/K} \cdot \text{mol} \approx 2.99 \text{ cal/K} \cdot \text{mol} \quad \left[C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \right]$$

となります (“3” は分子の並進運動の自由度の数)。この値は He の実測値 $C_V = 3.02 \text{ cal/K} \cdot \text{mol}$ (18°C , 1 気圧) とほぼ一致します。H₂ 等の 2 原子分子理想気体では, 系に吸収された ΔT の熱量は分子の並進運動 (自由度 3), 回転運動 (自由度 2) を励起し (振動運動の励起は無視), C_V は

$$C_V \doteq 3 \times \frac{1}{2}R + 2 \times \frac{1}{2}R + E_{vib} \approx \frac{5}{2}R = \frac{5}{2} \times 1.99 \text{ cal/K} \cdot \text{mol} = 4.97 \text{ cal/K} \cdot \text{mol}$$

と得られ, この値も実測値とほぼ一致します (表 2.1 参照)。

表 2.1: 単原子・2 原子・3 原子分子気体の定積モル比熱 [cal/mol·K]

気 体	He	H ₂	N ₂	O ₂	H ₂ O	CO ₂
定積モル比熱	3.02	4.80	4.86	4.98	6.56	6.72

(15°C , 1atm。ただし, He は 18°C , H₂O は 100° での値)

CO₂ のような 3 原子直線分子では並進自由度 3, 回転自由度 2, 振動の自由度は 4 で

$$C_V \doteq 3 \times \frac{1}{2}R + 2 \times \frac{1}{2}R + E_{vib} \approx \frac{5}{2}R = 4.98 \text{ cal/K} \cdot \text{mol}$$

また, H₂O のような 3 原子非直線分子では並進自由度 3, 回転自由度 3, 振動の自由度は 3 で

$$C_V = 3 \times \frac{1}{2}R + 3 \times \frac{1}{2}R + E_{vib} \approx 3R = 5.96 \text{ cal/K} \cdot \text{mol}$$

となり, 少し複雑な分子になると理論値と実測値の不一致がみられます。

2.2.3 気体の定圧比熱と定積比熱との関係

いま 1 モルの気体の温度を 1°C 上げる場合を考えます。気体の体積 V を一定に保ったまま熱すれば, 前節で見たように加えた熱量 Q はその気体の内部エネルギー U の増加にのみ使われます (温度上昇と

して現れる)。もちろんこの場合の気体の圧力は増加します。一方、気体の圧力 P を一定に保ちながら熱を加えると、気体の体積は膨張し外界に対して仕事 $P\Delta V$ をします。このように、同じ温度 1°C 上昇させるにも、 P = 一定の場合と V = 一定の場合を比べると、前者の場合は外界に対する仕事の分 $P\Delta V$ だけ熱量が余分に必要となります。したがって、定圧比熱 C_P と定積比熱 C_V の差は仕事 $P\Delta V$ に相当します。

$$C_P - C_V = P\Delta V \quad (2.2.4)$$

1 モル理想気体の状態式は $PV = RT$ 。いま、圧力 P を一定にしたまま温度を T から 1°C だけ高めたとき、気体の体積が V_1 から V_2 に増加したとすると

$$\begin{aligned} PV_1 &= RT, \quad PV_2 = R(T+1) \\ \therefore P(V_2 - V_1) &= P\Delta V = R, \quad (\Delta V = V_2 - V_1) \end{aligned}$$

これと (2.2.4) から、理想気体の場合には定圧比熱と定積比熱と間には次の関係式

$$C_P - C_V = R \quad (\text{理想気体}) \quad (2.2.5)$$

が成立し、これを**マイヤーの関係式**と呼んでいます。定圧比熱 C_P と定積比熱 C_V の比を**比熱比**とか**断熱係数**といい、通常 γ で表します。

$$\gamma = C_P / C_V \quad (2.2.6)$$

なお、断熱係数という名の由来は 2.3.4 節で明らかになります。

(注) **単位について**：具体的な計算のとき比熱と気体定数の単位は joule なら joule, cal なら cal と合わせないと間違ってしまうので注意！

2.3 熱力学第1法則

2.3.1 エネルギー保存則

熱力学第1法則は、**エネルギー保存の法則**を熱力学系に適用した場合の普遍的な法則です。

いま、一つの系が状態 1 から状態 2 へ変化したとき、外から吸収した熱量を Q [joule]、外へなした仕事を W [joule] とすると、その差 $Q - W$ は系内に貯蔵される内部エネルギー（状態量）となります。 $\Delta U = U_2 - U_1$ とおけば、

$$\Delta U = Q - W \text{ [joule]} \quad (2.3.1)$$

熱量 Q と仕事 W はともに状態量ではないですが、その差 $Q - W$ が一つの状態量となることは第1法則の特長といえます。

1 モルの理想気体をとりあげ、少し詳しくみていくことにします。図 2.3 に示す状態 A から C に至る 2 つの経路 I, II を考えます。なお、2.3.5 節で導出する理想気体 1 モルが断熱的・可逆的に体積変化するとき成立する $PV^\gamma = C$ (定数) の関係式を用います。

- **過程 I ($A \rightarrow B \rightarrow C$)**：系に流入した熱量を ΔQ 、系が外にした仕事を ΔW とすると、 $B \rightarrow C$ は断熱過程 $dQ = 0$ なので

$$\Delta Q_{A \rightarrow B \rightarrow C} = \int_A^C dQ = \int_A^B dQ + \int_B^C dQ = \int_A^B dQ \quad (2.3.2)$$

$A \rightarrow B$ は等温膨張 ($T = T_2$) であるので内部エネルギーの変化はなく

$$dU = dQ - dW \longrightarrow dQ = dW$$

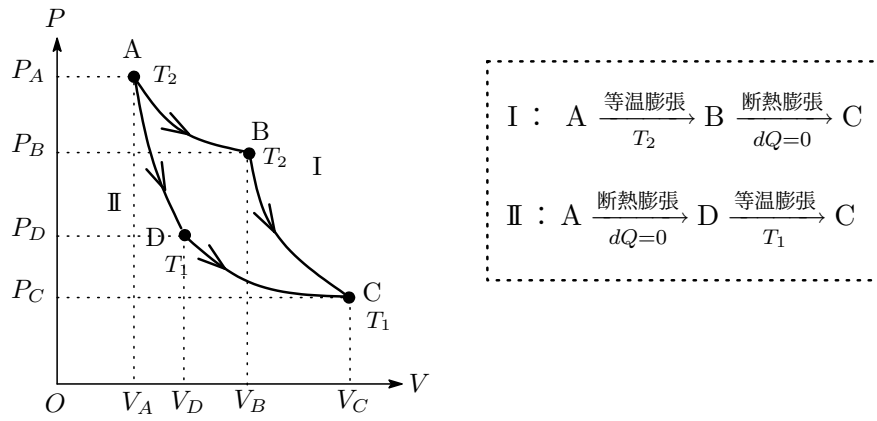


図 2.3: 熱力学的過程

とおけます。したがって、この過程で系が吸収した熱量となした仕事は

$$\begin{aligned}\Delta Q_{A \rightarrow B} &= \int_A^B dQ = \int_A^B dW = \int_{V_A}^{V_B} P dV = RT_2 \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} = RT_2 \ln \frac{V_B}{V_A} \\ \Delta W_{A \rightarrow B \rightarrow C} &= \int_A^B dW + \int_B^C dW = RT_2 \ln \frac{V_B}{V_A} + \int_B^C P dV = RT_2 \ln \frac{V_B}{V_A} + C \int_B^C \frac{dV}{V^\gamma}\end{aligned}\quad (2.3.3)$$

第2式左辺第2項の断熱膨張仕事は、関係式 $P_B V_B^\gamma = P_C V_C^\gamma = C$ (一定) を使えば

$$C \int_B^C \frac{dV}{V^\gamma} = \frac{C}{\gamma-1} \left(\frac{1}{V_B^\gamma} - \frac{1}{V_C^\gamma} \right) = \frac{1}{\gamma-1} (P_B V_B - P_C V_C) = \frac{R}{\gamma-1} (T_2 - T_1) \quad (2.3.4)$$

となるので過程Iの全仕事は

$$\Delta W_{A \rightarrow B \rightarrow C} = RT_2 \ln \frac{V_B}{V_A} + \frac{R}{\gamma-1} (T_2 - T_1) \quad (2.3.5)$$

一方、内部エネルギーは

$$\begin{aligned}\Delta U_{A \rightarrow B \rightarrow C} &= \Delta Q - \Delta W = RT_2 \ln \frac{V_B}{V_A} - \left(RT_2 \ln \frac{V_B}{V_A} + \frac{R}{\gamma-1} (T_2 - T_1) \right) \\ &= -\frac{R}{\gamma-1} (T_2 - T_1)\end{aligned}\quad (2.3.6)$$

ΔQ も ΔW も途中経路の状態Bの体積 V_B に依存する項を含みますが、 ΔU は始状態Aと終状態Cの温度 T_1, T_2 だけで決まります。

・過程II (A $\rightarrow$ D $\rightarrow$ C) : A $\rightarrow$ D は断熱過程, D $\rightarrow$ C は等温過程 ($T = T_1$) であるので

$$\Delta Q_{A \rightarrow D \rightarrow C} = \int_A^C dQ = \int_A^D dQ + \int_D^C dQ = \int_D^C dQ = RT_1 \int_{V_D}^{V_C} \frac{dV}{V} = RT_1 \ln \frac{V_C}{V_D} \quad (2.3.7)$$

仕事は

$$\begin{aligned}\Delta W_{A \rightarrow D \rightarrow C} &= \int_A^D dW + \int_D^C dW = RT_1 \ln \frac{V_C}{V_D} + \int_D^C P dV = RT_1 \ln \frac{V_C}{V_D} + C \int_D^C \frac{dV}{V^\gamma} \\ &= RT_1 \ln \frac{V_C}{V_D} + \frac{R}{\gamma-1} (T_2 - T_1)\end{aligned}\quad (2.3.8)$$

内部エネルギーの変化は

$$\begin{aligned}\Delta U_{A \rightarrow D \rightarrow C} &= \Delta Q - \Delta W = RT_1 \ln \frac{V_C}{V_D} - \left(RT_1 \ln \frac{V_C}{V_D} + \frac{R}{\gamma-1} (T_2 - T_1) \right) \\ &= -\frac{R}{\gamma-1} (T_2 - T_1)\end{aligned}\quad (2.3.9)$$

この過程においても $\Delta Q, \Delta W$ と ΔU の状態依存性は過程 I と同じです。

以上、 $A \rightarrow C$ の過程を I と II の2つの過程に分けて仕事と内部エネルギーの変化を見ましたが、結局、熱量 Q と仕事 W は経路に関係するので状態量ではなく、内部エネルギー U は経路に関係しない状態量であることがわかります。

さて、後々の展開のために、(2.3.1) を微分式で表しておきます。一つの系が微小な熱量 dQ を得て微小な仕事 dW をなしたときの内部エネルギーの増加を dU とすると

$$dU = dQ - dW \quad (2.3.10)$$

Q や W は完全微分で表される状態量ではないので、状態量 dU と同じように dQ, dW と表すのは厳密には正しくなく、非状態量の微分を d' や δd など使って状態量と区別するテキストもありますが、ここでは煩雑を避けるために普通の微分記号 d を使っていることに留意しておいてください。

●第1法則と第1種永久機関：

外からエネルギー（あるいは熱）を与えないでもいつまでの仕事をするような装置は『第1種永久機関』と呼ばれ、18世紀の科学者、技術者はこの永久機関の実現に向けて心血を注ぎましたがすべて徒労に終わりました。熱力学第1法則の観点からすれば、このような永久機関は実現不可能と結論されます。第1法則 $\Delta U = Q - W$ において、外から熱の供給を受けなければ $Q = 0$ 、また“機関”であるので1サイクルのプロセスが完了すれば装置は完全に元の状態に戻っていなければなりません。状態量である内部エネルギーは1サイクル終了後 $\Delta U = 0$ となります。つまり、 $W = 0$ となり外へ仕事をすることはできない。ただ1回だけ仕事をするのなら外から熱をもらわなくても必ずしも不可能ではないものの、内部エネルギーはその分減少するので機関はもとの状態ではなくなります。第1種永久機関は不可能、これが熱力学第1法則から導かれる結論です。

- ・ ex.0： シリンダーに 1atm の気体を入れ、圧力を一定に保ちながら 200 cal の熱を加えたところ、滑らかにピストンが動いて気体の体積が 0.5ℓ 増加した。気体が外になした仕事と内部エネルギーの増加を求めよ。

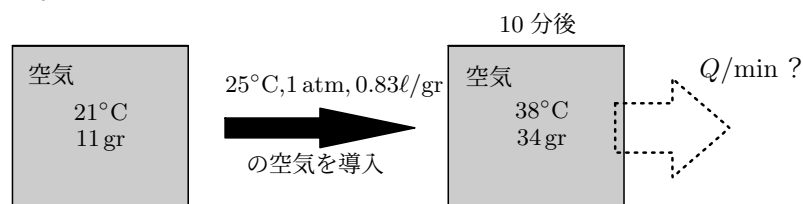
- ・ ans.0： 気体が外になした仕事は

$$\Delta W = P\Delta V = 1 \times 0.5 [\ell \cdot \text{atm}] = 0.5 \times 101.32 = 50.7 [\text{joule}]$$

したがって、内部エネルギーの増加は

$$\Delta U = \Delta Q - \Delta W = 200 \times 4.184 - 50.7 = 786.1 [\text{joule}]$$

- ・ ex.1： 一定容積のタンクに 21°C の空気が 11 gr 入っている。これに同温度、1atm、比容 0.83 ℓ/gr の空気を導入したところ 10 分後に空気の全量が 34 gr になり、温度は 38°C になった。タンクから外界への平均伝熱速度を求めよ。ただし空気の内部エネルギーは 0°C での内部エネルギーを U_0 、温度を t として $U = U_0 + 0.172t$ [cal/gr] で与えられるとする。



- ・ ans.1： タンクに入る空気の量は $34 - 11 = 23$ gr で、体積換算すると $V = 23 \times 0.83 = 19.1$ ℓ。容器内の空気を一つの系と考えると、外から入ってくる空気によってなされる仕事は

$$W = -P\Delta V = -1 \times 19.1 [\ell \cdot \text{atm}] = -1 \times 19.1 \times 24.2 = -462 [\text{cal}]$$

系の内部エネルギーの増加は、空気 34 gr について

$$\Delta U = (U_0 + 0.172 \times 38) \times 34 - (U_0 + 0.172 \times 21) \times 34 = 99.4 [\text{cal}]$$

だけ増加します。熱力学第1法則 $Q = \Delta U + W$ より

$$Q = 99.4 - 462 = -362.6 [\text{cal}]$$

Q に負号が付いているのでその分の熱量が外界に放熱し、伝熱速度は $362.6/10=36.26 \text{ cal/min}$ //

2.3.2 熱力学第1法則とマイヤーの関係式

先程の理想気体で成り立つ (2.2.5) の **マイヤーの関係式** を熱力学第1法則から導出しておきます。内部エネルギー U は一般に T, V の関数であるので状態関数 $U = f(T, V)$ とおけます。微小変化 dU は

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (2.3.11)$$

理想気体の内部エネルギー U は (2.2.2) で示したように体積 V に関係しないので $(\partial U / \partial V)_T = 0$ 、また、 $C_V = (\partial U / \partial T)_V$ 、 $dW = PdV$ とおけば (2.3.10) より

$$dQ = C_V dT + PdV \quad (2.3.12)$$

P を一定として両辺を dT で割り、定圧比熱の定義式 $C_P = (\partial Q / \partial T)_P$ を用いれば

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_P = C_P = C_V + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

が得られます。 P 一定として理想気体の状態方程式 $PV = RT$ を T で偏微分すると

$$P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = R$$

これを上式に入れるとマイヤーの関係式が得られます。

$$C_P - C_V = R \quad (2.3.13)$$

- **ex.2** : ある系が $Q = 887 [\text{cal}]$ の熱を吸収し。外部へ $W = 1200 [\text{joule}]$ の仕事をしたとき、系の内部エネルギーの変化を求めよ。

- **ans.2** : 内部エネルギーの変化を $\Delta U [\text{joule}]$ とすると以下の分だけ増加する。

$$\Delta U = JQ - W = 4.2 \times 887 - 1200 = 2525 [\text{joule}]$$

- **ex.3** : 1 気圧のもとで気体の体積が 20cc 膨張したときの仕事量を求めよ。また、これは何カロリーに相当するか (単位換算は表 1.1 参照)

- **ans.3** : $P = 1 [\text{atm}] = 1.033 [\text{Kg/cm}^2] = 1.013 \times 10^6 [\text{dyne/cm}^2]$, $\Delta V = 20 [\text{cm}^3]$

$$W = P\Delta V = 1.013 \times 10^6 \times 20 = 2.026 \times 10^7 [\text{erg}] = 2.026 [\text{joule}] = 0.484 [\text{cal}]$$

- **ex.4** : $15 [^\circ\text{C}]$, $9 [\text{atm}]$ の理想気体 2 モルが等温膨張して $1 [\text{atm}]$ になったとき、外部になす仕事を求めよ。

- **ans.4** 理想気体 n モルの状態式は $PV = nRT$ 。理想気体が $T = \text{一定}$ の等温膨張により (P_1, V_1) から (P_2, V_2) となったときの外部にする仕事は

$$W = \int_{V_1}^{V_2} PdV = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (\because \text{等温膨張: } P_1 V_1 = P_2 V_2)$$

この式に $n = 2$, $R = 1.987 [\text{cal/mol} \cdot ^\circ\text{C}]$, $P_1 = 1$, $P_2 = 9 [\text{atm}]$ を代入して

$$W = 2 \times 1.98 \times (15 + 273) \times \ln(9/1) = 2506 [\text{cal}] = 10525 [\text{joule}]$$

- **ex.5** : 温度 $T=15^{\circ}\text{C}$ 、体積 $V=1\text{m}^3$ の空気を $P=1$ 気圧のもとで体積が2倍になるまで熱した。このとき空気の温度は何度になるか。また、供給した全熱量 Q の内、何%が外部に対する仕事となったか。空気は理想気体とする。
- **ans.5** 空気 1m^3 の気体定数を R' とすると状態式 $PV = R'T$ が成立する。いま P を一定とすると体積が2倍になった時の温度は

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{T_2}{T_1} \longrightarrow \frac{2}{1} = \frac{T_2}{273+15}, \quad \therefore T_2 = 576\text{K} (303^{\circ}\text{C})$$

P 一定下で供給した熱量を Q とすると、空気 1m^3 の質量を m とし、熱力学第1法則より

$$dQ = dU + PdV = mC_V dT + PdV = mC_P dT \quad \left[\because C_P = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_P \right]$$

これから外部になした仕事は

$$dW = PdV = m(C_P - C_V)dT$$

で与えられます。したがって供給した熱量と外部になした仕事の割合を ζ とすると

$$\zeta = \frac{dW}{dQ} = \frac{m(C_P - C_V)}{mC_P} = 1 - \frac{1}{\gamma}$$

となります。これは体積増加量には無関係となることに注意！標準状態での空気の比熱比は $\gamma \doteq 1.4$ であるので、この値を代入すると $\zeta = 0.285 = 28.5\%$ と得られます。 //

2.3.3 エンタルピー H

ある気体が一定圧力のもとで状態1から状態2へ変化するとき、内部エネルギーと体積がそれぞれ U_1 から U_2 へ、 V_1 から V_2 へと変化したとします。この変化で吸収した熱量を Q_p とすると、気体が外部になした仕事は $W = P(V_2 - V_1)$ であるので、熱力学第1法則より

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q_p - P(V_2 - V_1) \quad (2.3.14)$$

これから熱量 Q_p は次式で表せます。

$$Q_p = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) \quad (2.3.15)$$

この式の右辺 ($U + PV$) はいうまでもなく内部エネルギー U と体積膨張の仕事に必要なエネルギー PV の和です。この式を注意深く見ると圧力変化の際の吸収する熱量 Q_p は、**初めと終わりの状態での ($U + PV$) の差として表せる**ことがわかります。したがって、($U + PV$) は定圧下での熱変化を表す**状態量**とみなすことができ、これを**エンタルピー**²と呼んで、記号 H が用いられます。

$$H = U + PV \quad \dots (\text{状態量}) \quad (2.3.16)$$

エンタルピーの単位は熱量と同様に通常 [cal] または [kcal] が用いられます。エンタルピーを用いれば熱量 Q_P は

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (2.3.17)$$

と表せます。また、定圧比熱 C_P は次式で与えられます。

$$C_P = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (2.3.18)$$

²エンタルピーの語源はギリシャ語の「en (中へ)」と「thalpein (温める・熱する)」に由来し、「内部で温める」「中に抱えた熱」という意味を持つとされます。それまで熱含量と呼ばれていたのオランダの物理学者 Heike Kamerlingh Onnes がエントロピーという名称を提案し、それが定着しました。

内部エネルギー U の絶対値は直接測定できないため、エンタルピー H の絶対値も測定できません。このため、通常ある決めた基準（基準点 0 のとり方は任意）からの相対値が使われます。

- **ex.6** : 1 気圧, 100°C における水のモル蒸発熱は $9730 [\text{cal/mol}]$ である。1 モルの水蒸気と水との内部エネルギーの差を求めよ。ただし、この温度、圧力における水蒸気のモル体積を 29700cc とする。
- **ans.6** : 1 atm, 100°C における水と蒸気の内部エネルギーと体積をそれぞれ (U_1, V_1) , (U_2, V_2) とし、エンタルピーを H_1, H_2 とすると

$$\begin{aligned}\Delta H &= H_2 - H_1 = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) = (U_2 - U_1) + P(V_2 - V_1) \\ &= \Delta U + P\Delta V\end{aligned}$$

ΔH は蒸発潜熱であるので、 $\Delta H = 9730 \text{ cal/mol}$ とおける。水の体積は $V_1 \ll V_2$ として V_1 を無視すると

$$\Delta H = \Delta U + PV_2 \longrightarrow 9730 = \Delta U + 1 \times 24.216 \times 29700/1000 = \Delta U + 719 \quad (\because 1 \text{ l} \cdot \text{atm} = 24.216 \text{ cal})$$

$$\therefore \Delta U = 9010.8 [\text{cal/mol}] = 37845 [\text{joule/mol}] \quad //$$

2.3.4 換算熱量とエントロピー

●換算熱量 (reduced heat)

1.8.1 節で、状態量でない熱量 Q と仕事 W との差 $Q - W$ が一つの状態量を表すことは第1法則の特長と述べました。繰り返しになりますが、系が状態1から状態2へ変化した場合、熱量 Q や仕事 W は変化の道筋によって異なった値をとりますが、内部エネルギー U の変化は

$$\int_1^2 dU = \int_1^2 dQ - \int_1^2 dW$$

と表され、これは状態量であるので過去の道筋には全く関係しません。熱量 Q は状態量ではないですが、それに代わるものとして**換算熱量**というものを定義するとそれは**状態量**になります。

いま、絶対温度 T において系が ΔQ なる熱量を吸収したとします。 ΔQ をその時の絶対温度 T で割った $\Delta Q/T$ を**換算熱量** (reduced heat) といい、これを ΔS とすると次式で定義されます。

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} \quad [\text{joule/K}] \quad (2.3.19)$$

絶対温度 T の系が外界より ΔQ の熱量を吸収すると、換算熱量は $\Delta S = \Delta Q/T$ 増えます。“換算”の意味は、 ΔS は熱量 ΔQ をその時の温度 T で割って換算したものという意味です³。

さて、換算熱量 ΔS は**状態量**となることを次に確認しておきます。 n モルの理想気体を取りあげ、その状態変化の過程 I, II, III (図 2.4 参照) を調べてみましょう。

- **過程 I (A→B : 定積過程)** $dQ = nC_V dT$ より

$$\Delta S_I = \int_A^B \frac{dQ}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_V}{T} dT = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1}$$

- **過程 II (B→C : 等温過程)** $dU = 0, dQ = dW, PV = nRT$ より

$$\Delta S_{II} = \int_B^C \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T_2} \int_B^C dQ = \frac{1}{T_2} \int_{V_1}^{V_2} P dV = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

- **過程 III (C→A : 定圧過程)** $dQ = nC_P dT$ より

$$\Delta S_{III} = \int_C^A \frac{dQ}{T} = \int_C^A \frac{nC_P}{T} dT = -nC_P \ln \frac{T_2}{T_1}$$

³換算熱量を考える場合は、可逆変化でも不可逆変化でも差し支えありません。熱力学第2法則のエントロピーとごっちゃにしないこと。

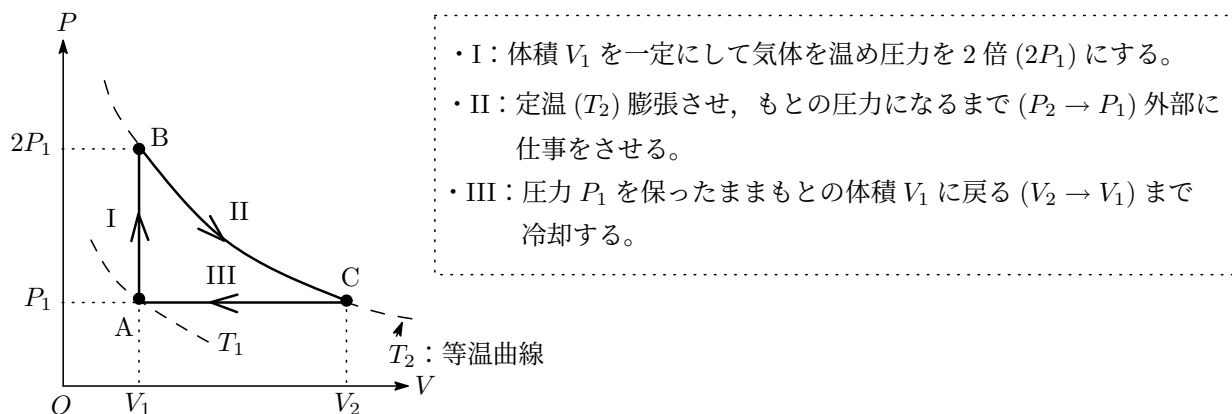


図 2.4: 熱力学過程 I, II, III

I, II, III の過程を一周すると、換算熱量の総和はマイヤーの関係式を用いて整理すれば

$$\begin{aligned}
 \Delta S_I + \Delta S_{II} + \Delta S_{III} &= \oint \frac{dQ}{T} dt = \int_A^B \frac{dQ}{T} + \int_B^C \frac{dQ}{T} + \int_C^A \frac{dQ}{T} \\
 &= n(C_V - C_p) \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} \\
 &= nR \left(\ln \frac{V_2}{V_1} - \ln \frac{T_2}{T_1} \right) = 0
 \end{aligned} \tag{2.3.20}$$

となります。状態 A では $P_1 V_1 = nRT_1$ 、状態 C では $P_1 V_2 = nRT_2$ が成り立ち、これから $V_2/V_1 = T_2/T_1$ となるので、換算熱量の総和は 0 となり、換算熱量は元に戻れば元のままという状態量の性質をもつことが確認できます。

●可逆過程とエントロピー S

第1章の冒頭で述べたように、ある系が状態1から状態2に変化したとき、この変化を逆に進めて系の状態を元の1に戻しても外界に何の変化も残さないなら、この1→2の変化を**可逆変化**、**可逆過程**といい、何らかの変化が残ってしまう場合を**不可逆変化**、**不可逆過程**といました。

状態1から状態2に系が**可逆的に変化した場合の換算熱量**の和を S とおき、これをその系の**エントロピー**⁴と呼んで、次式で定義します。

$$\text{エントロピー: } dS = \frac{dQ}{T} \xrightarrow{\text{可逆変化}} \Delta S = \int_1^2 \frac{dQ}{T} \quad [\text{joule/K}] \tag{2.3.21}$$

エントロピーは**示量性状態量**で**加成性**があり、不可逆変化ではエントロピー必ず増加 ($dS > 0$) します (不可逆過程は熱の無駄使いが多い)。

●Maxwell の関係式

可逆過程における内部エネルギーとエントロピーの関係をみていきます。熱力学第1法則より

$$dU = dQ - PdV = TdS - PdV \tag{2.3.22}$$

U を S, V の関数 $U = U(S, V)$ とすると、その完全微分は

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV \tag{2.3.23}$$

⁴エントロピーという語は、ギリシャ語の「変化・向きを表す語根 trope (τ ρ ο π ?)」に由来し、「エネルギー (energy)」と語感をそろえるためにドイツの物理学者 R.J.E Clausius が造語したとされます。

この2式の dS, dV の各係数を比較することで

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P \quad (2.3.24)$$

が得られます。また、 dU は完全微分なので (2.1.1) より次の関係式が成立します。

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \quad (2.3.25)$$

次に、状態量であるエンタルピー $H = U + PV$ の完全微分は

$$\begin{aligned} dH &= dU + PdV + VdP = TdS + VdP \\ &= \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S dP \end{aligned} \quad (2.3.26)$$

これから

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V \quad (2.3.27)$$

が得られ、 dH は完全微分であることから次式が成立します。

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \quad (2.3.28)$$

(2.3.25), (2.3.28) は温度、圧力、エントロピー、体積という4つの状態量の間に成り立つ関係式の一部で **Maxwell の関係式** と呼ばれます。Maxwell の関係式は次の4つの式からなり、上の式はその内の2つです (第4章で残り2つの式を導出します)。

$$\text{Maxwell の関係式} \quad \left\{ \begin{array}{l} \bigcirc \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \\ \bigcirc \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \\ \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \\ \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \end{array} \right. \quad (2.3.29)$$

Maxwell 関係式は、物理的意味のつかみにくい $(\partial P/\partial S)_V, (\partial S/\partial V)_T$ などの量を物理的意味が明確で測定可能な量で置き換えられるというメリットがあります。例えば、(2.3.22) を T を一定にして dV で割ると

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P$$

となります。右辺第1項はその物理的な意味がつかみにくいですが、Maxwell 関係式の第3式を使えば $(\partial S/\partial V)_T$ は $(\partial P/\partial T)_V$ であるので上式は

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \quad (2.3.30)$$

と表わせ、物理的意味が明瞭な式となります。この式はエネルギー方程式と呼ばれます。

• **ex.7:** ファンデルワールスの状態方程式

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (a: \text{分子間引力に関係する量}, b: \text{分子の大きさに比例する量})$$

を満たす1モルの気体の内部エネルギー U とエントロピー S を求めよ。

• ans.7: 上式より

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \xrightarrow[T \text{ で微分}]{V \text{ を一定にして}} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V-b} \quad (2.3.31)$$

(2.3.11) と (2.3.30) より

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right] dV$$

これに定積比熱 $C_V = (\partial U / \partial T)_V$ と (2.3.31) を入れて

$$\begin{aligned} dU &= C_V dT + \left(\frac{RT}{V-b} - P \right) dV = C_V dT + \frac{a}{V^2} dV \\ \therefore U &= C_V T - \frac{a}{V} + \text{const.} \quad (C_V \text{一定とする}) \end{aligned} \quad (2.3.32)$$

を得ます。ファンデルワールス気体の内部エネルギーは理想気体の場合と異なり、分子間引力のエネルギー項 a/V が含まれます。また、エントロピーは

$$\begin{aligned} dS &= \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} (dU + PdV) = \frac{1}{T} \left(C_V dT + \frac{a}{V^2} dV \right) + \frac{1}{T} \left(\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \right) dV \\ &= C_V \frac{dT}{T} + \frac{R}{V-b} dV \\ \therefore S &= C_V \ln T + R \ln(V-b) + \text{const.} \quad // \end{aligned} \quad (2.3.33)$$

2.3.5 気体の断熱変化

断熱変化（断熱過程）とは、外界と熱の出入りが無い $dQ=0$ の下、膨張または圧縮変化する過程をいい、熱力学第1法則より (2.3.12) で $dQ=0$ とおけば次式が成立します。

$$0 = C_V dT + PdV \quad (2.3.34)$$

理想気体が**準静的過程**によって断熱変化する場合、状態方程式 $PV = RT$ より上式から P を消去すると

$$C_V dT + \frac{RT}{V} dV = 0 \longrightarrow \frac{dT}{T} + \frac{R}{C_V} \frac{dV}{V} = 0 \quad (2.3.35)$$

マイヤーの関係式 $C_P - C_V = R$ を用いて上式を整理すると次式となります。

$$\frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \frac{dV}{V} = 0 \quad (\gamma = C_P / C_V > 1)$$

これを積分して次式を得ます。

$$\begin{aligned} \int \frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \int \frac{dV}{V} &= \ln T + (\gamma - 1) \ln V = \text{constant} \\ \therefore TV^{\gamma-1} &= \text{const} \quad (\gamma > 1) \end{aligned} \quad (2.3.36)$$

これが理想気体が準静的に断熱変化するときの T と V の関係式です。

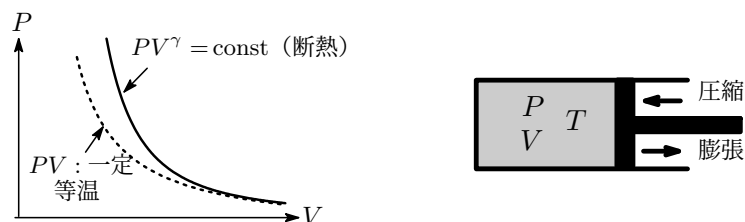


図 2.5: 断熱変化と等温変化

この式に $T = PV/R$ を入れると次式となります。

$$PV^\gamma = \text{const} \quad (2.3.37)$$

この式は**ポアソンの式**と呼ばれ、 γ を**断熱係数**といい、その値は気体によって異なります。

温度 T が一定のとき、圧力 P と体積 V の間にはボイルの法則 $PV = \text{const}$ が成立し等温過程での P と V の関係は直角双曲線となるのに対し、断熱過程では $\gamma > 1$ のため、もっと急になります (図 2.5 参照)。そのため同じ気体を同じ体積だけ圧縮するとき、断熱圧縮では等温圧縮より大きな圧力が必要となります。

• **ex.8** : ファンデルワールズ気体の断熱過程の式を求めよ。

• **ans.8** : $dQ=0$ であるので $dS=dQ/T=0$ より S を一定とおけば (2.3.33) より

$$\ln T + \frac{R}{C_V} \ln(V-b) = \text{const.} \rightarrow \ln [T(V-b)^{R/C_V}] = \text{const.}$$

これから

$$T(V-b)^{R/C_V} = \text{一定} \quad (2.3.38)$$

理想気体の断熱過程の式 (2.3.36) と非常によく似ています。

(※) 断熱過程で体積が $V_1 \rightarrow V_2$ 、温度が $T_1 \rightarrow T_2$ になったとすると (2.3.33) より

$$\begin{aligned} \frac{dT}{T} &= -\frac{R}{C_V} \frac{1}{V-b} dV \rightarrow \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = -\frac{R}{C_V} \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V-b} \rightarrow \ln \frac{T_2}{T_1} = \ln \left(\frac{V_2-b}{V_1-b} \right)^{R/C_V} \\ \therefore \frac{T_2}{T_1} &= \left(\frac{V_2-b}{V_1-b} \right)^{\gamma-1} \end{aligned}$$

• **ex.9** : 圧力 P 、体積 V_1 で $t^\circ\text{C}$ の理想気体が断熱変化で V_2 の体積に膨張させた場合、理想気体の外にした仕事および温度変化を求めよ。

• **ans.9** 理想気体のなした仕事を W とすると $W = \int PdV$ 。理想気体の最初の状態と終わりの状態をそれぞれ (P_1, V_1, T_1) , (P_2, V_2, T_2) とし、途中の圧力・体積・温度を (P, V, T) するとポアソンの式より $P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma = PV^\gamma = C$: 定数。したがって、仕事 W は

$$\begin{aligned} W &= \int_{V_1}^{V_2} \frac{C}{V^\gamma} dV = -\frac{C}{\gamma-1} \left(\frac{1}{V_2^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_1^{\gamma-1}} \right) = -\frac{P_1 V_1^\gamma}{\gamma-1} \left(\frac{1}{V_2^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_1^{\gamma-1}} \right) \\ &= \frac{P_1 V_1}{\gamma-1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right] < 0 \end{aligned} \quad (2.3.39)$$

$W < 0$ となるので、これは外から気体になされた仕事となります。次に温度変化は (2.3.36) より

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}, \quad \therefore \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \equiv \alpha \quad \left[\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{(1-\gamma)/\gamma} \right] \quad (2.3.40)$$

$\Delta T = T_2 - T_1$ とすると

$$\Delta T = (\alpha - 1)T_1 = -T_1 \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right] < 0$$

と得られ、断熱膨張では温度が下がります。 //

2.3.6 ジュール・トムソン効果 (等エンタルピー過程)

断熱壁で囲まれたシリンダーの途中に細孔性物質からなる多孔栓 C を固定し、左のピストンをゆっくり押し温度 T_1 の気体を多孔栓 C を通して定常的に流します (図 2.6 参照)。 C を通過した気体は圧力

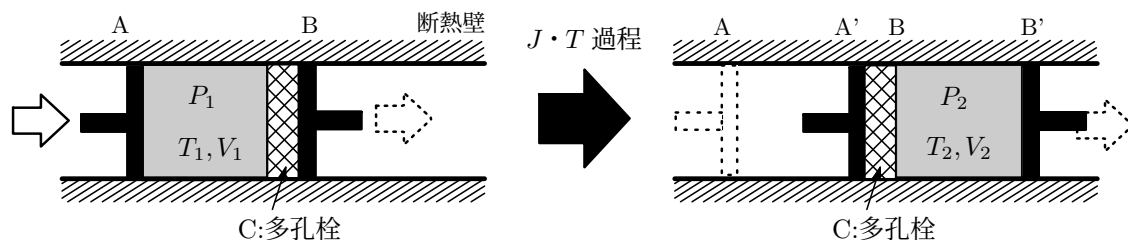


図 2.6: ジュール・トムソンの実験

$P_2 (< P_1)$ の定常流になるとともに C を通ることで少し膨張（断熱膨張）するので、C の通過前後で温度差 $\Delta T = T_1 - T_2$ が生じます。このような定常流気体の変化過程、つまり C の左側で温度 T_1 、圧力 P_1 、体積 V_1 であった気体が、C の右側で温度 T_2 、圧力 P_2 、体積 V_2 に変化する過程を**ジュール・トムソン過程**または**断熱膨張過程**といいます。1 モルの気体について考えると、AA' では外部から $W_1 = -P_1 V_1$ の仕事を受け、BB' では $W_2 = P_2 V_2$ の仕事をするので、結局気体は外部から $W = W_1 + W_2$ なる仕事をされたことになります（仕事 W は外部へなす仕事を正、外部からなされる仕事を負とする）。ジュール・トムソン過程は断熱過程 $Q = 0$ であるので熱力学第1法則より内部エネルギーはこの仕事の分だけ増加し、この増加量を ΔU とすれば

$$\begin{aligned} \Delta U &= U_2 - U_1 = Q - W = -(W_1 + W_2) = P_1 V_1 - P_2 V_2 \\ \therefore U_1 + P_1 V_1 &= U_2 + P_2 V_2 \end{aligned} \quad (2.3.41)$$

ここで $H_1 = U_1 + P_1 V_1$, $H_2 = U_2 + P_2 V_2$ とおけば

$$H_1 = H_2, \quad \Delta H = H_2 - H_1 = 0 \quad (2.3.42)$$

ジュール・トムソン過程はエンタルピーが保存される**等エンタルピー過程**であることがわかります。

トムソンとジュールは共同で気体膨張の際に温度が低下する現象を調べ次の結果を得ています。

$$\text{空気: } \Delta T / \Delta P = 0.26^\circ\text{C/気圧} \quad (\Delta T = T_2 - T_1, \Delta P = P_2 - P_1)$$

$$\text{CO}_2: \Delta T / \Delta P = 1.15^\circ\text{C/気圧}$$

その後、 H_2 , He を除く多くの気体はジュール・トムソン過程で $\Delta T = T_1 - T_2 > 0$ と温度が下がることが確認され、このような気体の定常流における温度変化を**ジュール・トムソン効果**と呼んでいます。なお、理想気体ではこのような温度変化はありません（後述）。

※**補足**：ジュール・トムソン過程は断熱変化過程なので $dQ = 0$ とおくので、ついつい $dS = dQ/T = 0$ とやりそうですが、エントロピーの定義 $dS = dQ/T$ の等号はあくまで**可逆過程**で成立することに注意ください。(2.3.26) よりエンタルピー H 一定 ($dH = 0$) とするとエントロピーの変化 dS は

$$dH = TdS + VdP \xrightarrow[H=0]{H \text{ 一定}} dS = -\frac{V}{T}dP (> 0)$$

となり、いま $V \uparrow$, $P \downarrow$ で $dP < 0$ (2.3.5 節の「気体の断熱変化」とは状況が違うことに注意!)。したがって $dS > 0$ で エントロピーは増加 します。ジュール・トムソン過程は、系が平衡状態を保ちながら準静的に変化するのではなく、急激に圧力が変化する**不可逆過程**で、 $dS = 0$ ではなくエントロピーは増加します。

・ジュール・トムソン係数

状態関数エンタルピー H を T, P の関数 $H = H(T, P)$ としてその完全微分をとれば

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP \quad (2.3.43)$$

等エンタルピー変化では $dH=0$ であるので、上式から

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT &= - \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP \\ \therefore \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H &= - \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T / \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = - \frac{1}{C_P} \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T \end{aligned} \quad (2.3.44)$$

を得ます。ここで

$$\mu_J = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H \quad \left[\mu_J = - \frac{1}{C_P} \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T \right] \quad (2.3.45)$$

とおけば、 μ_J は圧力を少し変えたときの温度変化を表し、 μ_J を**ジュール・トムソン係数**と呼ばれ、 $\mu_J > 0$ の場合を**正のジュール・トムソン効果**、 $\mu_J < 0$ の場合を**負のジュール・トムソン効果**といいます。

$$\left\{ \begin{array}{l} \mu_J > 0: \text{断熱膨張・圧力低下で温度が下がる (冷却)} \\ \mu_J < 0: \text{断熱膨張・圧力低下で温度が上がる (加熱)} \\ \mu_J = 0: \text{この時の温度を「逆転温度」という。気体が逆転温度より高ければ、膨張は加熱を引き起こし、低ければ冷却を引き起こす。} \end{array} \right.$$

(1) **理想気体とジュール・トムソン効果**：1モルの理想気体は $H = U + PV = U + RT$ とおけるので、 H を T を一定のもと P で偏微分すると

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T$$

理想気体の内部エネルギー U は T のみの関数で P には関係しないので $(\partial U / \partial P)_T = 0$ 。したがって、理想気体ではジュール・トムソン過程で温度変化はありません。

$$\mu_J = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = 0 \quad (\text{理想気体}) \quad (2.3.46)$$

(2) **実在気体とジュール・トムソン効果**：ジュール・トムソン係数は

$$\begin{aligned} \mu_J &= \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = - \frac{1}{C_P} \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T \\ &= - \frac{1}{C_P} \left[\frac{\partial(U + PV)}{\partial P} \right]_T = - \frac{1}{C_P} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T + \left(\frac{\partial(PV)}{\partial P} \right)_T \right] \\ &= - \frac{1}{C_P} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T + \left(\frac{\partial(PV)}{\partial P} \right)_T \right] \end{aligned} \quad (2.3.47)$$

実在の気体では $(\partial U / \partial V) > 0$, $(\partial V / \partial P) < 0$ であるので右辺第1項は常に負の値となりますが、第2項の $[\partial(PV) / \partial P]_T$ は複雑な値をとるので、 μ_J はその時の温度、圧力によって正負いずれにもなり得ます (図 2.7・左参照)。 $\mu_J < 0$ となれば断熱膨張により温度が上がり、 $\mu_J > 0$ となれば温度が下がります。さらに、 $\mu_J = 0$ となることもあり、このときは、気体の膨張によって温度変化は生じません。この時の温度は上昇と下降が入れ替わる温度という意味で**逆転温度**と呼ばれ

ます。例えば二酸化炭素 (CO_2) の逆転温度 (正確には臨界温度) は約 31°C で、 31°C 以上の温度では、 CO_2 は圧力をいくら上げても液化しませんが、 31°C 以下の温度では、 CO_2 を圧縮して液体にすることができます。また水素 H_2 の逆転温度は約 -80°C で、通常的环境下 (逆転温度以上) 取り扱う場合、水素を減圧すると温度が上昇します。

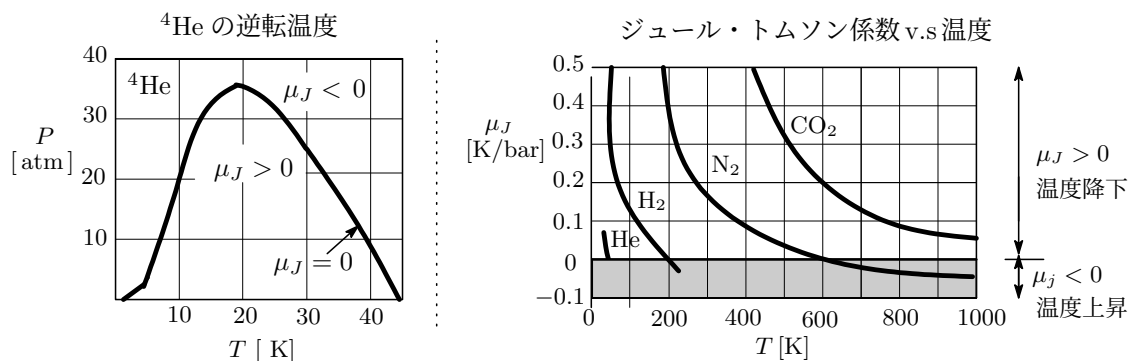


図 2.7: He の逆転曲線 (<http://accwww2.kek.jp/oho/oho08/>)

・ファンデルワールズ気体のジュール・トムソン係数

実在気体にファンデルワールズ状態方程式 (1 モル)

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (2.3.48)$$

を適用し、ジュール・トムソン係数を求めます。 a は分子間引力に関係し、 b は分子の大きさに比例する量でファンデルワールズ定数と呼ばれ、主な気体の値を下表に示します。

表 2.2: 主な気体のファンデルワールズ定数

	a [atm·(cm ³ /mol) ²]	b [cm ³ /mol]
He	0.0341×10^6	23.7
H ₂	0.244×10^6	26.6
N ₂	1.349×10^6	39.1
CO ₂	3.59×10^6	42.7

出典：藤代亮一訳「ムーア物理化学・上」, 東京化学同人, 2002

さて, (2.3.26) より

$$dH = TdS + VdP \quad (2.3.49)$$

これを P で偏微分し, (2.3.25) の関係式を用いれば

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V$$

したがってジュール・トムソン係数は次式で与えられます。

$$\mu_J = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = -\frac{1}{C_p}\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{C_p}\left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V\right] \quad (2.3.50)$$

ファンデルワールズ方程式を展開して

$$PV + \frac{a}{V} - bP - \frac{ab}{V^2} = RT \longrightarrow V = \frac{RT}{P} - \frac{a}{PV} + b + \frac{abP}{P^2V^2}$$

ここで近似的に $PV \doteq RT$ とおくと

$$V \doteq \frac{RT}{P} - \frac{a}{RT} + b + \frac{abP}{R^2T^2} \quad (2.3.51)$$

と書け、これから

$$T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{RT}{P} + \frac{a}{RT} - \frac{2abP}{R^2T^2} \quad (2.3.52)$$

が得られます。また、(2.3.51) より

$$\frac{RT}{P} \doteq V + \frac{a}{RT} - b - \frac{abP}{R^2T^2}$$

であるので、これを (2.3.52) に代入して整理すれば

$$\begin{aligned} T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - V &= \frac{2a}{RT} - b - \frac{3abP}{R^2T^2} \\ \therefore \mu_J &= \frac{1}{C_p} \left(\frac{2a}{RT} - b - \frac{3abP}{R^2T^2} \right) \end{aligned} \quad (2.3.53)$$

を得ます。圧力 P が極めて低いとき（理想気体近似）、右辺第3項は無視できるので

$$\mu_J = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H \doteq \frac{1}{C_p} \left(\frac{2a}{RT} - b \right) \quad (2.3.54)$$

とおけます。表 2.2 にみるように、普通の気体では定数 a は b に比べてかなり大きいので $\mu_J > 0$ となり、圧力降下・体積膨張で温度は下がります（冷却）。分子量の小さい気体では a は小さい値で $\mu_J < 0$ となり、圧力降下・体積膨張で温度は上がります（加熱）。しかし、非常に低温では $2a/RT > b$ となり、温度降下が起こります。このように、同一の気体についてもその時の状態によりジュール・トムソン効果は「正」のときも「負」のときもあります（図 2.7・右参照）。

C. 逆転温度： (2.3.53) で $\mu_J = 0$ となる温度を T_i とすると

$$\frac{2a}{RT_i} - b - \frac{3abP}{R^2T_i^2} = 0 \rightarrow T_i^2 - \frac{2a}{bR}T_i + \frac{3aP}{R^2} = 0$$

一定圧力 P について T_i は次の2根をもち、逆転温度の上限と下限になります。

$$T_i = \frac{a}{bR} \left(1 \pm \sqrt{1 - (3b^2/a)P} \right)$$

圧力 P が極めて低いときは $P \approx 0$ において逆転温度は

$$T_i = \frac{2a}{bR} \quad (2.3.55)$$

と得られます。理想気体では $PV = RT$ より $P(\partial V/\partial T)_P = R$, $T(\partial V/\partial T)_P = RT/P = V$ となり、これを (2.3.50) に代入すると $\mu_J = 0$ となり、すでに述べたようにどんな場合でも温度変化はありません。

表 2.3: 主な気体の逆転温度

逆転温度	He	H ₂	N ₂	O ₂
T_i [K] 1atm	40	202	623	761

窒素 (N₂) の逆転温度は約 350°C、酸素 (O₂) の逆転温度は約 488°C と相当高い温度なので、常温の作業下では減圧に伴って温度は低下します。一方、水素 (H₂) の逆転温度は約 -80°C と低いので常温で減圧すると温度が上昇します。

-
- **ex.10**：空気は海面から圧の低い上方へ上昇すれば、空気は熱の不良導体であるのでほとんど熱の出入りは起こらず断熱膨張し温度は下がる。高さ h と温度 T の関係を与える式を求めよ。
 - **ans.10** 単位断面積の空気の柱を考え、海面から高さ h のところに下面をもつ高さ dh の薄い空気層に注目します。 P を下面の圧力とすると上面の圧力は $P + dP$ で、 dP はこの薄層に含まれる空気の重さによる圧力

の変化で、高さが増すと減少します。空気の密度を ρ 、重力加速度を g とすれば dP は次式で与えられます

$$dP = -\rho g dh$$

いま、空気は理想気体とすると、分子量 M の気体の密度は状態方程式より $\rho = MP/RT$ で与えられるので、上式は

$$dP = -\frac{gM}{R} \frac{P}{T} dh \quad (2.3.56)$$

理想気体の状態方程式 $PV = nRT$ とポアソンの式 $PV^\gamma = \text{const.}$ を結びつけると、 nR は一定なので定数項 C の中にまとめると

$$\frac{T^\gamma}{P^{\gamma-1}} = C \quad (\text{一定})$$

が得られます。この対数をとって P で微分すると

$$\gamma \ln T - (\gamma - 1) \ln P = C'$$

$$\frac{1}{T} \frac{dT}{dP} = \frac{\gamma - 1}{\gamma} \frac{dP}{P} = -\frac{\gamma - 1}{\gamma} \frac{gM}{R} \frac{dh}{T}$$

これを整理して

$$\frac{dT}{dh} = -\frac{\gamma - 1}{\gamma} \frac{gM}{R}$$

を得ます。空気の断熱係数を $\gamma = 1.4$ 、分子量 $M = 0.029 \text{ kg/mol}$ 、 $g = 9.8 \text{ m/s}^2$ 、 $R = 8.314 \text{ joule/mol}\cdot\text{K}$ を上式に入れると

$$\frac{dT}{dh} = -9.8 \times 10^{-3} \text{ [K/m]}$$

実際の気温の観測値は標高が 1km 上がるごとに平均約 6.5°C 下がるとされるので、上の結果はこれより温度の下がりの方が大きいですが、この差の要因として、断熱膨張で空気の温度は下がって水蒸気は凝縮し潜熱を発生しますが、この効果を無視したことにあります。 //