

[資 料]

化学熱力学における熱容量 C_v および C_p の導出に関する考察

田中 雄二^{1),2),3)}

How to Introduce Heat Capacity without Learning Partial Differentials

Yuji TANAKA^{1),2),3)}

Abstract

In the first year of university, most of the student in engineering study thermodynamics in chemistry. Despite of not learning partial derivatives, differentials are used to lead heat capacity in this section. For those who do not have knowledge of partial differentials, this paper suggests how to easy treatment the differentials like a transformation of multiplication and division.

KEY WORDS : Thermodynamics, Heat Capacity, Partial Differentials

1) 九州共立大学スポーツ学部
2) 九州共立大学共通教育センター
3) 九州共立大学附属図書館

1) Faculty of Sports Science, Kyushu Kyoritsu University
2) Career and General Education Center, Kyushu Kyoritsu University
3) Kyushu Kyoritsu University Library

大学の教養教育として初年次に配当されている化学では、内容の一部として熱力学を学ぶ。そこでは定容熱容量 C_V や定圧熱容量 C_P が登場する。2つの熱容量については高等学校の物理や化学で既習済みであり、理想気体の場合には $C_V = \frac{3}{2}R$, $C_P = \frac{5}{2}R$ として用いられている (R は気体定数)。この段階において熱容量の定義は学ぶが、熱容量を定義する導きについては学ばない。熱容量の導出は大学の化学や物理学における熱力学の領域で知ることとなる。その際に全微分や偏微分が登場するが、熱力学を学ぶ大学初年次において2変数関数の全微分や偏微分についての学びがない(少ない)ため、記号の理解に苦しむことも少なくない。教養教育の化学や物理学を学ぶための教科書用書籍は多数出版されており、その中では「割り算や掛け算のごとく取り扱う」説明によって、相当する式の変形がなされている。

全微分や偏微分の式における式変形の理解については学習者の努力に委ねざるを得ないのであるが、 C_V は体積一定の条件における内部エネルギー変化 dU の温度依存性であり、 C_P は圧力一定の条件におけるエンタルピー変化 dH の温度依存性であると簡単に説明がなされている。これらの関係式の導出については書籍に詳しく書かれてあるが、今一度ここで熱容量を定義するための式誘導を示すと次のようになる。ここで P, V, T はそれぞれ圧力、体積、温度であり、 q は熱量を示す。

定容熱容量 C_V は次の通りである。内部エネルギー変化 dU は

$$dU = dq - PdV \quad (1)$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad (2)$$

であるから、(1), (2) より $dq = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + PdV$ が導かれる。ここで定容条件である $dV = 0$ を入れると、 $dq = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$ となり、両辺を dT で割ることで、

$$\left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \equiv C_V \quad (3)$$

と定義される。

また定圧熱容量 C_P は次のように示される。エンタルピー変化 dH は

$$\begin{aligned} dH &= dU + d(PV) = dU + PdV + VdP \\ &= dq - PdV + PdV + VdP \\ &= dq + VdP \end{aligned} \quad (4)$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP \quad (5)$$

であるから、(4), (5) より $dq = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP - VdP$ が導かれる。ここで定圧条件である $dP = 0$ を入れると、 $dq = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT$ となり、両辺を dT で割ることで、

$$\left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \equiv C_P \quad (6)$$

と定義される.

この (3) と (6) を導く流れの中で, 「割り算と同じように・・・」と考えていくと (1) と (4) を直接 dT で割るという考え方で導くことも可能である. そうすると (1), (4) はそれぞれ

$$\frac{dU}{dT} = \frac{dq}{dT} - P \frac{dV}{dT} \quad (1)'$$

$$\frac{dH}{dT} = \frac{dq}{dT} + V \frac{dP}{dT} \quad (4)'$$

となり, (1)' は体積一定条件により $dV = 0$, (4)' は圧力一定条件により $dP = 0$ なので

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_V \quad (3)'$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_P \quad (6)'$$

と導かれる. このような流れで定容熱容量や定圧熱容量の導出を行わせることができるのであるが, 次のような考え方で式変形を進めると, ある問題が生じる. (1) と (4) において,

$$dU = dq - PdV \quad (1)$$

$$dH = dU + PdV + VdP \quad (4)$$

(1) と (4) をそれぞれ体積一定, 圧力一定で両辺を dT で割ることにより (1)" , (4)" になる.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_V \quad (1)''$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (4)''$$

(1)" においては (3), (3)' と同じであるが (4)" は (6), (6)' にはならない. この (4)" は教科書的には次のように式変形がなされていく. 内部エネルギー変化 dU を示す (2) の両辺を, 圧力一定として dT で割ると,

$$\left(\frac{dU}{dT}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (8)$$

が得られ, これを (4)" に代入することで

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P &= \left(\frac{dU}{dT}\right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \\ \rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P &= \left(\frac{dU}{dT}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \end{aligned} \quad (9)$$

が得られてくる。(9)における $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ は、理想気体においてJouleの実験結果から、ゼロになるので、(9)は次のようになる。

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{dU}{dT}\right)_V + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (9)'$$

この結果、(4)''と(9)'が等価であると導かれるものの、講義において一部の学生からは「 $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P$ と $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ は等しいのか」という疑問をぶつけられる。

全微分や偏微分を学んでいない中での関係式(9)'の導出には無理があると感じる部分もある。前述のように「割り算のように式変形を行う」を基本として導出を試みることで、多少なりとも「腑に落ちる」ことになる。そこで圧力P、体積V、温度Tはそれぞれが互いに2変数関数であることを用いて(10)～(12)式を利用する。

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV \quad (10)$$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP \quad (11)$$

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV \quad (12)$$

(2)、(4)、(5)を用いてdHおよびdUを消去し、上記の3式を適用すると次のように導かれてくる。

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP &= dU + PdV + VdP \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + P \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP \right] + V \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV \right] \end{aligned}$$

これにdP = 0 (圧力一定) の条件を入れることで、

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT$$

となる。両辺をdTで割ると

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

となるので、(9)が導かれてくる。この方法であれば、全微分や偏微分を学んでいなくても「ルール」としての「割り算」として手続きを進めさせることで、すんなりと導いていくことができると考えられる。

また、次のような質問を受けることもある。「 $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P$ と $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ は等しいならば、(4)''と(9)の差になる $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ は何を意味するのか」である。この項は「内部圧」としての説明がなされてあるが、それだけの記

述にとどまっている。ここに van der Waals の状態方程式との関連性を記しているものが少ない。(9)' において「 P は理想気体の状態方程式であり、ここに van der Waals の実在気体の圧力である $(P + a \frac{n^2}{V^2})$ が入り、 $(\frac{\partial U}{\partial V})_T$ は $a \frac{n^2}{V^2}$ に相当する」と導けば、学習内容のつながりが図られるものと思われる。

参考文献

- Alberty, R. A. 著, 妹尾学・黒田晴雄訳: アルバーティ物理化学 (上) 第7版, 東京化学同人 (1991) .
Atkins, P. W. 著, 千原秀昭・中村亘男訳: アトキンス物理化学 (上) 第4版, 東京化学同人 (1993) .
Barrow, G. M. 著, 大門寛・堂免一成訳: バーロー物理化学 (上) 第6版, 東京化学同人 (1999) .
Moore, W. J. 著, 藤代亮一訳: 物理化学 (上) 第4版, 東京化学同人 (1974) .
小出昭一郎, 兵藤申一, 阿部龍蔵: 物理概論 (上), 裳華房 (1987) .
鈴木啓三, 蒔田薫, 原納淑郎: 応用物理化学 II エネルギーと平衡, 培風館 (1985) .

Received date 2021年1月6日

Accepted date 2021年1月22日