九 共 大 紀 要
第13巻　第2号
２０２３年２月

[資　　料]

化学熱力学における熱容量CvおよびCpの導出に関する考察（その２）

田中　雄二[1), 2), 3)]

How to Introduce Heat Capacity without Learning Partial Differentials (Part 2)

Yuji TANAKA[1), 2), 3)]

Abstract

When deriving the temperature dependence of the enthalpy change $(\partial H/\partial T)_P$, the temperature dependence of the internal energy (under constant pressure) $(\partial U/\partial T)_P$ is obtained. Compared with the expression for temperature dependence of internal energy (under constant volume) $(\partial U/\partial T)_V$, both derivatives are equal for a monatomic molecular ideal gas. In this paper, two simple methods are presented to derive the equivalence of internal energy between constant pressure and constant volume.

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

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

化学や物理学を学ぶ中で熱力学という単元を取り扱うと，内部エネルギーU，エンタルピーH，熱容量Cv・Cpを取り扱う．高等学校の化学や物理学に始まり，大学初年次の化学や物理学などで頻回に登場し，工学系では当然のように利用するので工学部の学生にとっては切っても切れない関係を持つことになる．筆者は前報[¶]において熱容量の簡便な導出についての一つの提案を行っている．そこでは「割り算と同じように」単純化した式変形によって導かれることを示した．それにより，単原子分子理想気体における内部エネルギーの温度依存性 $\frac{\partial U}{\partial T}$ は体積一定下であれ圧力一定下であれ,等しいということが理解でき易いと考えられる手続きを記している．該当する部分のみを示すと以下の通りである（破線内）．

- -

$dH = dU + PdV + VdP$ なので圧力一定下においてエンタルピーの温度依存性は

$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ と導かれ，教科書には $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ と記してあるので

$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ なのか？　となるが,

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP \tag{1}$$

$$dH = dU + d(PV) = dU + PdV + VdP \tag{2}$$

より，(1)の右辺と(2)の最右辺を結ぶと

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP = dU + PdV + VdP \tag{3}$$

が得られる．(3)の右辺第一項のdUはTとVの関数で示すと

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \tag{4}$$

であり，右辺第二項のdVはPとTの関数で示すと

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP \tag{5}$$

なので，(4)と(5)を(3)に代入すると

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + P\left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP\right] + VdP \tag{6}$$

と変わり，これにdP = 0 (圧力一定) の条件を入れることで,

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT \tag{7}$$

となる．両辺をdTで割ると（P＝一定),

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \tag{8}$$

という結果が得られる．

- -

前報[¶]においては上記のような形で式変形を行う手続きを示してみた．エンタルピーの微小変化dHを２通りの

方法で表現し，両者が等価であることと，dV，dUの偏導関数を代入し，単原子分子理想気体において $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ という条件を加えることで $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ が得られるとした．前報[1]における式の変形で十分に説明は可能であるが，もう少し簡便に導くことができればそれに越したことはない．そこで次の手順を踏んでみる．内部エネルギーの微小変化dUは

$$dU = dq - PdV \tag{9}$$

なので，(4)と結べば

$$dq - PdV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \tag{10}$$

である．(10)において $dV = 0$ ならば，$dq = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$ なので，両辺をdT割ると

$$\left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \equiv C_V \tag{11}$$

となる．またdHは(2)を圧力一定下（dP = 0）においてdTで割ると

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \tag{12}$$

となる．(12)において右辺第二項に $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P$ が登場するならば，dUが温度Tと圧力Pの関数であるとして取り扱うことで

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T dP \tag{13}$$

が得られるので，(4)と(13)を結ぶと

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T dP \tag{14}$$

であるから，(5)を(14)に代入すると

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP\right] = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T dP \tag{15}$$

となり，展開すると

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T dP \tag{16}$$

が得られる．(16)の左辺第三項の偏微分の積 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ は合成関数の微分法を逆適用すると右辺第二項と等しくなるので

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P dT \tag{17}$$

となる．(17)はdPやdVを含む項がないので，dP = 0やdV = 0ということを指定する必要もない．この(17)の両辺からdTを単純消去する（dTで割る）と

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P \tag{18}$$

が得られてくる．この (18)が(12)に代入されることにより，(8)の形が得られる．(18)における$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$は，単原子分子理想気体においてゼロであるから(8)は

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{dU}{dT}\right)_V + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \tag{19}$$

となり，(12)と(19)を対比すると

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \tag{20}$$

が導かれてくる．

二変数関数の偏微分の表現方法さえ知っていれば，(20)を簡便に誘導することができるということを示した．前報[¶]においてはdVを圧力一定下でdTによって割る，という手続きを踏んでいるため，偏微分を学んでない学生としては「 $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ の部分はこの表記でいいのか？」と感じても不思議ではない．それは(7)から(8)を導く手続きの部分であるが，(8)の右辺第二項の表記を導く手立てが入っていない．それに対して今回の誘導方法はdVを代入する（書き換えるだけ），合成関数の微分法を使う（高等学校数学Ⅱの単元『微分法』を適用），そして最後にdTで割る（単純に右辺左辺からdTを約分するだけ）という手続きなので，単純な式変形の範疇に収めることができている．

今回dUが温度と圧力の二変数関数でもある，という点に着目して(20)を誘導する手続きを行ってみた．この手法であれば，前回示した(1)～(8)の手続きにおける式変形でdVを圧力一定下でdTによって割った結果としての $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ が登場することもなく，代入の結果としての $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ が登場するということが平易な理解を促すポイントであると考えている．それならば，前回示した(6)の段階ですべてのdVに(5)を代入すれば同様なことができるので，(6)を改めて変形していくと次のようになる．

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

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP\right] + P\left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP\right] + VdP \tag{6'}$$

となり，圧力一定下(dP = 0)では

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT \tag{21}$$

と表される．得られた(21)の両辺をdTで割ると(8)にたどり着く．この手順であれば，$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ の部分は「代入によって登場した」ので式変形に対する違和感はなくなる．これによって式変形の流れを理解しやすくなると思われる．

他方で，内部エネルギーの微小変化の式から直接導くことも可能であるから，以下のような手続きでも理解を促しやすいと思われる．その手順は(10)に(5)を代入することで

$$dq - PdV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$ は

$$dq - P\left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP\right] = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP\right] \quad (10)'$$

となるので，圧力一定下(dP = 0)では，

$$dq - P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT \quad (22)$$

が得られ，左辺第二項を右辺に移項し，（P = 一定で）両辺をdTで割ると

$$\left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (23)$$

が導かれる．(23)の左辺である $\left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_P$ は，$\left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$ より

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (23)' = (8)$$

となるので，(21)の両辺をdTで割ったもの，すなわち(8)になる．

偏微分を学んでいない，学んでいる途上の学生たちにとって，偏導関数の変換手続きが単純作業(代入や割り算，同一項消去）によって導かれるならば，初等中等教育における算数数学の復習（応用）であるから，単元の本質理解を妨げる数式変形（変形手続きの理解）の努力を緩和できるものと思われる．今回示した内部エネルギーの温度依存性を表す式誘導に関する項目について，直近の書籍(Atkins, 2017 & Atkins, 2020) を参照してみると(8)式そのものを示していない．膨張率や等温圧縮率を用いた導き方による偏微分の理解を促し，完全気体（単原子分子理想気体）において $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ ということを示している．このことは，エンタルピーの温度依存性を導く過程の指導方法は，完全微分や偏微分の理解を土台とした手法から，高等学校数学＋αの領域での数式理解にとどめ置いてもよい，その範囲でも十分な学習ができるということを意味する．本報告における「単純な代入と割り算で導かれてよい」という方法は初等中等教育の算数・数学の力のみでの誘導化であることから，大学初年次学生の当該分野の理解の一助になると思われる．

参考文献

¶田中雄二：化学熱力学における熱容量CvおよびCpの導出に関する考察，九州共立大学研究紀要，第11巻 第2号，81-85 (2021).

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).

Atkins, P. W., Paula, J.著，中野元裕・上田貴洋・奥村光隆・北河康隆訳：アトキンス物理化学（上）第10版，東京化学同人 (2017).

Atkins, P. W., Paula, J.著，千原秀昭・稲葉章・鈴木晴訳：アトキンス物理化学要論　第7版，東京化学同人 (2020).

Received date 2023年1月6日
Accepted date 2023年1月6日