内部エネルギーの定圧変化とエンタルピーの定容変化

4.4 節で仕事の生じない定容過程における系への熱の出入りは系の内部エネルギー変化に，一定の外圧に対する仕事を生じる定圧過程における熱の出入りは系のエンタルピー変化に相当することを学んだ. これを微分形式で表記すれば,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V \tag{4w-1}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P \tag{4w-2}$$

となる．

　では，変化の条件を逆にして，定圧過程における内部エネルギー変化と，定容過程におけるエンタルピー変化はどのように表されるのであろうか，以下に示していきたいと思う．微分に関する知識が必要となるので，本書の付録および数学の教科書を片手に眺めてもらいたい.

　２つの変数 x と y の関数 $f(x, y)$の全微分[*1]は

$$\mathrm{d}f(x,y) = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y \mathrm{d}x + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \mathrm{d}y \tag{4w-3}$$

と表される．今，定圧過程を考えるときに内部エネルギーU は体積 V と温度 T の関数と考えることができるので，U の全微分は(4w-3)式より

$$\mathrm{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T \tag{4w-4}$$

となる．ここで，右辺第２項の $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ は(4w-1)式そのものなので，定容熱容量 C_V に等しい．一方，右辺第１項の $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ は温度一定で系の体積を変化させたときの内部エネルギーの変化の割合であり，系を構成する分子間に働く力に基づく量となる． $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \pi_T$ と書き直すと，π_T は圧力と同じ単位をもつことと

なり，内圧(internal pressure)と呼ばれる量である．

内部エネルギーの定圧変化を考えるには，系の温度を微小量変化させたときの内部エネルギーの変化の割合を考えれば良い．従って，(4w-4)式を定圧条件で微小温度変化で割ってやれば，

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = \pi_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + C_V \tag{4w-5}$$

となる．さて，理想気体を考えた場合は，分子間力は存在しないので $\pi_T = 0$ であり，

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = C_V \tag{4w-6}$$

となる．

一方，定容過程のエンタルピー変化では，(4w-4)式と同様に

$$\mathrm{d}H = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \mathrm{d}P + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \mathrm{d}T \tag{4w-7}$$

と書くことができる．この右辺第２項は，(4w-2)式より，$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P$ である．

数学の証明までこの場で行うと煩雑になるので，詳細は省略するが，独立でない３変数の関数の偏導関数の性質から，(4w-7)式右辺の第１項に現れる項

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T &= -\frac{1}{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_H \left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_P} \\ &= -\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \\ &= -\mu\, C_P\end{aligned} \tag{4w-8}$$

となる．ここで，$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H$ はジュール-トムソン係数と呼ばれる物理量で，気体の圧力を変化させたときの温度変化を表す．μ も内圧と同じく分子間力によ

って生じる項であるので，理想気体では$\mu = 0$であり，定容過程におけるエンタルピーの温度変化は,

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V = C_P \qquad (4w\text{-}9)$$

となる．

結局，(4w-6)式，(4w-9)式から理想気体の場合には定容過程であろうが定圧過程であろうが，内部エネルギーの温度変化は定容熱容量，エンタルピーの変化は定圧熱容量によって表されることがわかる．これら結果から，理想気体の内部エネルギーやエンタルピーは温度のみの関数であり，体積にも圧力にも依存しないことが窺える．

*1　全微分は多変数関数の任意の微小変化をある１つの変数のみを変化させて他の変数はすべて固定したときの変化分（偏微分）を使ってそれぞれの和で表すことを表している．これは，空間内の任意のベクトルがある特定の軸方向に固定された単位ベクトルの組で表すことができるのと同じことである．