5章　WebにLink！解説

ジュールの実験(p.77)

1845年，ジュールはこの章のとびらに載せている装置を用いて重りの降下によって水中の羽根車を回転させ，摩擦熱によるわずかな温度変化を測定した。重りの降下による力学的仕事と発生した熱量から 1cal = 4.78J の値を得た。その後装置の改良を重ね，また水の他に鯨油を用いた結果も考慮し，1cal = 4.203J の値を 1847年に発表した。この発表の場にいたウィリアム・トムソン（後のケルビン卿）は，当時受け入れられていた熱の総量は不変であるという考えに変革を与えるこのジュールの実験に感銘を受け，立ち上がってこの研究の意義を指摘したとのことである。1849年には，1cal = 4.15J という現在採用されている 1cal = 4.184J にきわめて近い値を得た。その後，仕事と熱は等価なエネルギーの移動形態であることが広く認められた。

マイヤーの関係式の導出(p.81)

定圧熱容量 C_p と定積熱容量 C_V の関係は次式で与えられる。

$$C_p - C_V = [(\frac{\partial U}{\partial V})_T + p](\frac{\partial V}{\partial T})_p \qquad \text{(i)}$$

最初にこの関係式を導いておこう。エンタルピーの定義式 $H = U + pV$ の両辺を p 一定の条件下において T で偏微分すると次式を得る。

$$(\frac{\partial H}{\partial T})_p = (\frac{\partial U}{\partial T})_p + p(\frac{\partial V}{\partial T})_p \qquad \text{(ii)}$$

左辺は C_p と置けるが，右辺の第1項の $(\frac{\partial U}{\partial T})_p$ を C_V と置くためには p 一定の条件を V 一定の条件に変換する必要がある。そこで U を T と V の関数と考えることで以下のように表すことができる。

$$\mathrm{d}U = (\frac{\partial U}{\partial T})_V \mathrm{d}T + (\frac{\partial U}{\partial V})_T \mathrm{d}V \qquad \text{(iii)}$$

式(iii)の両辺を p 一定の条件下において $\mathrm{d}T$ で割ると次式を得る。

$$(\frac{\partial U}{\partial T})_p = (\frac{\partial U}{\partial T})_V + (\frac{\partial U}{\partial V})_T(\frac{\partial V}{\partial T})_p \qquad \text{(iv)}$$

式(ii)の右辺の第1項に式(iv)を代入することで，次式を得る。

$$(\frac{\partial H}{\partial T})_p = (\frac{\partial U}{\partial T})_V + (\frac{\partial U}{\partial V})_T(\frac{\partial V}{\partial T})_p + p(\frac{\partial V}{\partial T})_p \qquad \text{(v)}$$

定圧熱容量と定積熱容量の定義式を式(v)に代入すると，式(i) を得る。

$$C_p - C_V = [(\frac{\partial U}{\partial V})_T + p](\frac{\partial V}{\partial T})_p \qquad \text{(i)}$$

この関係式は仮定なく導かれたため，固体，液体，気体の状態にあるすべての物質において厳密に成り立つ。

理想気体では内部エネルギーは温度のみの関数であるため，次式が成り立つ。

$$(\frac{\partial U}{\partial V})_T = 0 \qquad \text{(vi)}$$

一方理想気体の状態方程式より，$V = \frac{nRT}{p}$であるため次式が得られる。

$$(\frac{\partial V}{\partial T})_p = \frac{nR}{p} \qquad \text{(vii)}$$

式(vi)と式(vii)を式(i)に代入すると，次式のマイヤーの関係式を得る。

$$C_p - C_V = p \times \frac{nR}{p} = nR \qquad \text{(viii)}$$

キルヒホッフの式（式 5-34）の導出(p.85)

図 5-10 に示した経路を考えることで，本文中の式 5-31 $\Delta H_T^{\circ} = \Delta H_1 + \Delta H_{298}^{\circ} + \Delta H_2$を得ることができる。$\Delta H_1$と$\Delta H_2$は本文中の式 5-32 と式 5-33 で与えられる。

$$\Delta H_1 = \int_T^{298.15} [aC_{p,\mathrm{m}}(\mathrm{A}) + bC_{p,\mathrm{m}}(\mathrm{B})]\mathrm{d}T \qquad \text{5-32}$$

$$\Delta H_2 = \int_{298.15}^{T} [cC_{p,\mathrm{m}}(\mathrm{C}) + dC_{p,\mathrm{m}}(\mathrm{D})]\mathrm{d}T \qquad \text{5-33}$$

これらの式を式 5-31 に代入すると次式を得る。

$$\Delta H_T^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} + \int_T^{298.15} [aC_{p,\mathrm{m}}(\mathrm{A}) + bC_{p,\mathrm{m}}(\mathrm{B})]\mathrm{d}T + \int_{298.15}^{T} [cC_{p,\mathrm{m}}(\mathrm{C}) + dC_{p,\mathrm{m}}(\mathrm{D})]\mathrm{d}T$$

$$= \Delta H_{298}^{\circ} + \int_{298.15}^{T} \{[cC_{p,\mathrm{m}}(\mathrm{C}) + dC_{p,\mathrm{m}}(\mathrm{D})] - [aC_{p,\mathrm{m}}(\mathrm{A}) + bC_{p,\mathrm{m}}(\mathrm{B})]\}\mathrm{d}T$$

ここで定圧熱容量の差 $[cC_{p,\mathrm{m}}(\mathrm{C}) + dC_{p,\mathrm{m}}(\mathrm{D})] - [aC_{p,\mathrm{m}}(\mathrm{A}) + bC_{p,\mathrm{m}}(\mathrm{B})]$ を ΔC_Pとおくことでキルヒホッフの式，式 5-34 を得る。

$$\Delta H_T^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} + \int_{298.15}^{T} \Delta C_p \,\mathrm{d}T \qquad \text{5-34}$$