

分子間距離が分子直径のはんの2,3倍程度の中間的な圧力では、引力が反発力を上回る。この場合、引力は分子を互いに引き寄せるので、気体は完全気体よりも圧縮性に富む。高圧では平均の分子間距離が小さく、反発力が優勢である。このとき、反発力は分子の互いを引き離す手助けをするので、気体の圧縮性は低下する。

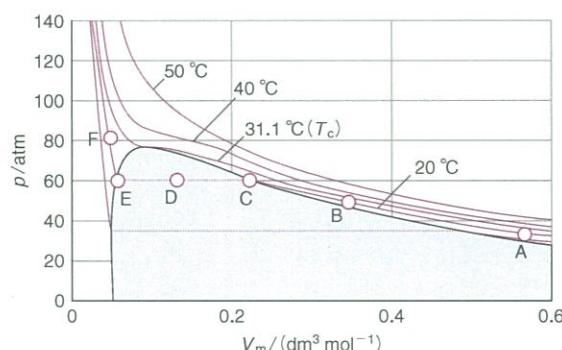


図1C・2 いくつかの温度で得られた二酸化炭素の実験による等温線。臨界温度( $31.1^{\circ}\text{C}$ )における等温線は“臨界等温線”である。

最初、図1C・2のAの状態にある気体を、温度一定の条件でピストンを押して圧縮する(体積を減少する)。このとき何が起こるかを考えよう。Aの近くでは、気体の圧力がボイルの法則にほぼ従って上昇する。体積がBまで減少すると、ボイルの法則からのずれが現れはじめる。

Cでは、完全気体の振舞いとのすべての類似性が失われる( $20^{\circ}\text{C}$ の二酸化炭素ではおよそ60 atm)。そして突然、圧力がそれ以上に上昇することなく、体積が減少する。この変化は、水平線CDEで表される。容器の内容物を調べるとCのすぐ左側で液体が出現し、明確な表面(界面)で隔てられた二つの相が存在するのがわかる。体積が、CからDを経てEまで減少すると、液体の量が増加する。このとき、気体が凝縮するので、ピストンに抵抗は働かない。平衡において液体と気体の両方が存在しているとき、CDEの線に対応する圧力を、実験温度における液体の蒸気圧<sup>1)</sup>という。

Eでは試料全部が液体となる。このとき、ピストンは液体表面にとどまる。体積のさらなる減少は、Eの左側での急激な等温線の上昇が示すように、非常に大きな圧力の附加を要する。EからFへの体積の小さな減少さえ、非常に大きな圧力の増加が必要である。

### (a) 圧縮因子

体積の圧縮を定量的に観測するための第一歩として、圧縮因子<sup>2)</sup>  $Z$ を導入する。 $Z$ は同温同圧において測定された

気体のモル体積、 $V_m = V/n$ と完全気体のモル体積、 $V_m^{\circ}$ との比である。

$$Z = \frac{V_m}{V_m^{\circ}} \quad \text{定義 圧縮因子} \quad (1C\cdot1)$$

完全気体のモル体積は  $RT/p$  に等しいので、 $Z = pV_m/RT$  である。これは、

$$pV_m = RTZ \quad (1C\cdot2)$$

と書くことができる。完全気体ではすべての条件で  $Z=1$  である。したがって、 $Z$ の1からのずれは完全気体の振舞いからのずれの目安となる。

$Z$ のいくつかの実験値を図1C・3にプロットする。非常に低い圧力ではすべての気体が  $Z \approx 1$  をとり、近似的に完全気体として振舞う。高圧ではすべての気体が  $Z > 1$  をとる。これは気体が完全気体よりも大きなモル体積をもつことを意味し、分子間力は反発力が優勢である。中間的な圧力ではほとんどの気体が  $Z < 1$  をとる。これは引力によってモル体積が完全気体より小さくなっていることを示している。

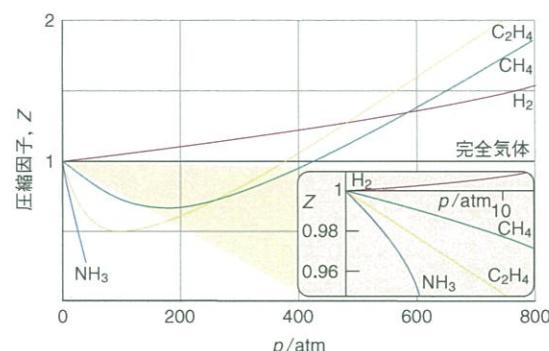


図1C・3 いくつかの気体の $0^{\circ}\text{C}$ における圧縮因子  $Z$  の圧力変化。完全気体はすべての圧力で  $Z=1$  である。曲線は  $p \rightarrow 0$  のとき 1 に近づくが、それらは異なる傾きを示すことに注意せよ。

### 具体例 1C・1 圧縮因子

500 K, 100 barにおける完全気体のモル体積は  $V_m^{\circ} = 0.416 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$  である。同じ条件における二酸化炭素のモル体積は  $V_m = 0.366 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$  である。これより 500 Kにおいて、

$$Z = \frac{0.366 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}}{0.416 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}} = 0.880$$

1) vapour pressure 2) compression factor

ここで  $k_f$  は定数である。(2A・4)式から、 $x$ からの微小変化  $x+dx$  に対して、仕事は  $dw = -k_f x dx$  である。 $x=0$  から  $l$  までの全仕事は、

$$w = - \int_0^l k_f x dx = -\frac{1}{2} k_f l^2$$

となる。

**自習問題 2A・4** 弹性体を伸張すると復元力が弱められ、 $k_f(x)=a-bx^{1/2}$  であるとしよう。 $l$  まで伸張するときの仕事を求めよ。[答:  $w = -\frac{1}{2} al^2 + \frac{2}{5} bl^{5/2}$ ]

表 2A・1 いろいろな仕事<sup>a)</sup>

仕事の タイプ	$dw$	注	単位 <sup>b)</sup>
膨張	$-p_{ex} dV$	$p_{ex}$ は外圧 $dV$ は体積変化	$\text{Pa m}^3$
表面拡張	$\gamma d\sigma$	$\gamma$ は表面張力 $d\sigma$ は面積変化	$\text{N m}^{-1} \text{m}^2$
伸張	$f dl$	$f$ は張力 $dl$ は長さの変化	$\text{Nm}$
電気	$\phi dQ$ $Q d\phi$	$\phi$ は電気ボテンシャル $dQ$ は電荷の変化 $d\phi$ は電位差 $Q$ は移動した電荷	$\text{VC}$

a) 一般に、系にされた仕事は  $dw = -|F|dz$  で表すことができる。ここで、 $|F|$  は“一般化された力”的大きさであり、 $dz$  は“一般化された変位”である。

b) 仕事の単位はジュール(J)である。 $1 \text{ N m} = 1 \text{ J}$ 、また  $1 \text{ VC} = 1 \text{ J}$  あることに注意せよ。

### (b) 一定圧力に逆らう膨張

膨張の間、外部の圧力は一定であるとしよう。たとえば、ピストンが膨張する際、大気は同じ圧力を及ぼし続けるであろう。この場合の化学的な例は、膨張可能な容器内で化学反応によって生成した気体の膨張である。外部の圧力を一定とみなすと  $p_{ex}$  を積分の外に出すことができ、(2A・5b)式を計算することができる。

$$w = -p_{ex} \int_{V_i}^{V_f} dV = -p_{ex}(V_f - V_i)$$

そこで、体積変化を  $\Delta V = V_f - V_i$  と書くと、

$$w = -p_{ex} \Delta V \quad \text{一定の} \quad \text{外部圧力} \quad \text{膨張の仕事} \quad (2A \cdot 6)$$

となる。この結論は、積分が面積であることを使って図

2A・6 のように説明できる。 $w$  の大きさ  $|w|$  は、始めの体積から終わりの体積までの  $p=p_{ex}$  の水平線の下の面積に等しい。膨張の仕事を説明するために用いた  $p$ - $V$  図を指示図<sup>1)</sup> という。ワット<sup>2)</sup>は蒸気機関の操作特性を示すために最初にこれを用いた。

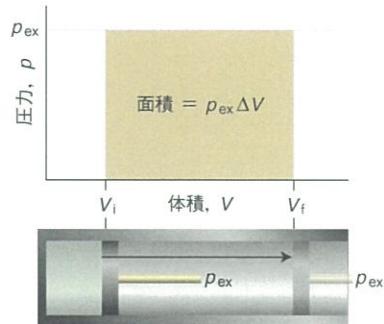


図 2A・6 気体が一定の外部圧力  $p_{ex}$  に逆らって膨張するとき、気体によってなされる仕事はこの指示図の色をつけた面積に等しい。

自由膨張<sup>3)</sup>は抗力が0での膨張であり、 $p_{ex}=0$  のときに起こる。(2A・6)式によれば、

$$w = 0 \quad \text{自由膨張の仕事} \quad (2A \cdot 7)$$

である。つまり、系が自由に膨張するとき、系は何も仕事を行わない。この種の膨張は気体が真空中に向けて膨張するときに起こる。

### 例題 2A・1 気体生成の仕事の計算

25 °Cにおいて50 gの鉄と塩酸とを反応させて  $\text{FeCl}_2(\text{aq})$  と水素が生成した。それが(a) 体積が一定の閉じた容器内、(b) 開放したビーカーで起こること、なされる仕事を計算せよ。

**解法** 体積変化の大きさを知る必要がある。そのためにはこの過程がどのように起こるかを判断する必要がある。体積変化がないなら、この過程が起こっても膨張は起こらない。一定の外部の圧力に逆らって系が膨張するなら、仕事は(2A・6)式から計算できる。凝縮相が気体に変化する過程の一般的な特徴は、前者(凝縮相)の体積が生成する気体の体積に比べて無視できることである。

**解答** (a) では体積変化がないので、膨張の仕事は行われない。したがって、 $w=0$  である。(b) では発生した気体が大気を押しのける。それゆえ  $w = -p_{ex} \Delta V$  である。(気体が発生した後の) 終わりの体積は非常に大

1) indicator diagram 2) James Watt 3) free expansion

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\frac{(\partial V/\partial T)_p}{(\partial V/\partial p)_T} = \frac{\alpha}{\kappa_T}$$

のように書ける。この関係を上の  $C_p - C_V$  の式に代入すると、(2D・11) 式になる。

### 2D・3 ジュールートムソン効果

エンタルピー  $H = U + pV$  についても一連の同様な操作ができる。 $U, p, V$  はすべて状態関数である。したがって、 $H$  もまた状態関数であり、 $dH$  は完全微分である。圧力が制御できる場合には、 $H$  は便利な熱力学関数であることがわかる。その兆候はすでに  $\Delta H = q_p$  「トピック 2B」の(2B・2b) 式] の関係で見ている。そこで  $H$  を  $p$  と  $T$  の関数とみなせば、 $U$  の変化に対する §2D・2 と同じ要領で定容における  $H$  の温度変化の式を求めることができる。以下の「根拠」で示すように、組成が一定の閉鎖系に対しては、

$$dH = -\mu C_p dp + C_p dT \quad (2D・12)$$

である。ここでジュールートムソン係数<sup>1)</sup>  $\mu$  (ミュー) は、

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \quad \text{定義} \quad \text{ジュールー  
トムソン係数} \quad (2D・13)$$

と定義される。この関係は定容と定圧の熱容量の間の関係を導いたり、気体の液化を論じたりするのに役立つことがわかる。

#### 根拠 2D・2 圧力と温度によるエンタルピー変化

$H$  は  $p$  と  $T$  の関数なので、これら二つの量が無限小の変化をすると、エンタルピーは、

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT$$

のように変化する。2番目の偏導関数は  $C_p$  である。ここでの課題は、 $(\partial H/\partial p)_T$  を意味のわかる量で表すことである。もし、エンタルピーが一定なら  $dH = 0$  である。そうすると、この式は、

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp = -C_p dT \quad H \text{ が一定}$$

となる。両辺を  $dp$  で割ると、

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -C_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -C_p \mu$$

が得られる。これから (2D・13) 式が直ちに得られる。

#### (a) ジュールートムソン効果の観測

ジュールートムソン係数の解析は、気体の液化に関する技術的な諸問題の中心をなす。ジュールートムソン係数の物理的側面について説明できるとともに、それを測定できる必要がある。次の「根拠」で示すように、エンタルピー一定の条件を実現するための巧妙な仕方(つまり等エンタルピー<sup>2)</sup>過程)は、ジュールとトムソン<sup>3)</sup>(のちのケルビン卿<sup>4)</sup>)によって提供された。彼らはある一定圧力から別の一定圧力へ気体を多孔質の障壁を通して膨張させ、この膨張から生じる温度差を監視した(図 2D・6)。この過程が断熱的になるように装置全体を熱的に絶縁した。低圧側では温度がより低下し、その温度差は一定に保った圧力差に比例した。等エンタルピー膨張によるこの冷却をジュールートムソン効果<sup>5)</sup>といいう。

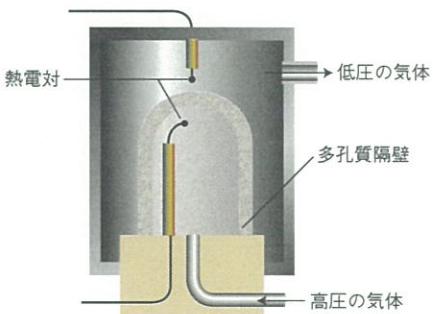


図 2D・6 ジュールートムソン効果を測るための装置。気体はスロットルの役目をする多孔質障壁を通って膨張し、装置全体は熱的に絶縁されている。本文で説明したように、この配置は等エンタルピー膨張(エンタルピー一定で起こる膨張)に相当する。膨張の結果、気体が温まるか冷えるかは条件による。

#### 根拠 2D・3 ジュールートムソン効果

ここで、エンタルピー一定の条件で膨張が起こる実験装置を示す。気体に対するすべての変化は断熱的なので、 $q = 0$  より  $\Delta U = w$  となる。次に、気体が障壁を通過するときになされる仕事を考える。高圧側から流入する一定量の気体に注目する。ここで、高圧側の圧力を  $p_i$ 、温度を  $T_i$ 、気体が占める体積を  $V_i$  とする(図 2D・7)。

気体は低圧側に出てくる。このとき、同じ量の気体は圧力  $p_f$ 、温度  $T_f$  で体積  $V_f$  を占める。左側の気体は、上流側の気体がピストンとして作用することで等温圧縮される。作用する圧力は  $p_i$  であり、体積は  $V_i$  から 0 まで変化する。それゆえ、気体になされた仕事は、

$$w_1 = -p_i(0 - V_i) = p_i V_i$$

1) Joule-Thomson coefficient 2) isenthalpic 3) William Thomson 4) Lord Kelvin 5) Joule-Thomson effect