

エンタルピーの意義

白井光雲

August 24, 2022

熱力学ではエンタルピー H という量が出てくる。言うまでもなく

$$H = U + PV \quad (1)$$

で定義され、少し熱力学を学習したものにとっては何も難しいことはないだろう。しかしそれがくせ者で、ある教科書ではこのような解釈で教えられそれで納得しても、他の教科書を読むと別の解釈がなされており、教える方でも混乱する。問題はどの解釈が正しいのかではない。本当に幾つもの解釈ができるのである。その応用に則した考え方をしなければならない。

U との違いは PV 項であるから、この項の意味だけを考察する。

$$\Delta(PV) = P\Delta V + V\Delta P \quad (2)$$

であるから、右辺の二つに分解して考えることができる。以下、これに従って分類する。

1) 一定圧力

一定圧力の条件下では PV 項の変化は $P\Delta V$ となる。これは系になされる仕事が $-P\Delta V$ であるから、系の外部になす仕事と解釈することができる。 ΔU とを併せると、 $P = \text{一定}$ では $\Delta H = Q$ であるから、熱測定だけで状態変化を記述するのに便利である。比熱や熱膨張係数の測定はほとんどの場合一定圧力の条件下で行なう。氷の溶けるときの潜熱 L は内部エネルギー変化 ΔU だけでなく体積膨張の寄与 $P\Delta V$ も含まれるが、 ΔU を求めようとする ΔV も測定しなければならない。化学反応ではほとんどが一定圧力下で行う。そのとき測定される反応熱にはやはり $-P\Delta V$ の寄与が入っている。ここにエンタルピーという状態量のありがたみがある。熱 Q というものは状態量でない。化学反応や、熱膨張係数の測定で我々が知りたいのは、対象物質の物性値という状態量である。本来状態量でない量 Q によって状態量が得られるのは、 $P = \text{一定}$ という特殊な条件があるからであり、その得られる状態量は H である。

2) 一定体積

一定体積の下では、 $\Delta H = Q + V\Delta P$ であるが、それがどういう意味を持つだろうか。工業応用では、仕事をするポテンシャル、能力と解釈される。一定体積のポンベに詰められた気体は体積変化はしないが圧力を高めることで外部に仕事をする能力が高まる。筆者も「現代の熱力学」でそう書いた。ただしポンベに気体を詰めるとき気体の量が変化していることに注意が必要である。圧力が N 倍になるということはモル数が N 倍になったということである。このときは PV は容器側から見た（モル数が変わる）気体の持つポテンシャルを表す。

標準圧 P_0 にある体積 $V =$ の理想気体を考える． V は V_0 の容積のポンベの N 倍とする： $V = NV_0$ ．この気体を等温過程によりポンベの中に圧縮し詰め込む．その経路に沿って $\int VdP$ を計算すると $NRT \ln(P_1/P_0)$ となり，これは $-NRT \ln(V_1/V_0) = W$ と等しい．したがって VdP を，体積 V の容器に外部の気体を押し込み圧力を dP だけ増加させるために要する仕事と解釈することができる．

3) 一定量の流体

今度は，1)，2) と違って，一定量の流体側から見たときのエネルギーという観点で見よう．これはある量の流体が動き回るプラントなどの記述に有用である．いろいろな配管，機関を移動する一般的過程では P や V どれも一定とするわけにはいかない．このときは内部エネルギーに PV を足したものが，正味我々の興味ある外部仕事 W_{ext} と移動熱 Q の和となる．すなわち，

$$\Delta H = Q + W_{\text{ext}} \quad (3)$$

ただし W_{ext} には気体を詰め込むあるいは押し出す仕事は含まない．この良い例がジュール・トムソン過程で， Q ， W_{ext} とも 0 なのでエンタルピーは変わらない．

<https://www.m-therm.info> 「議論の広場」