第６章 気体の性質

§１．理想気体

［気体の状態方程式］

$$PV = nRT \qquad (1)$$

［内部エネルギー］

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \qquad (2)$$

［問１］（a）熱力学の基礎方程式から，つぎの関係式があることを示せ。

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V \qquad (\mathrm{A})$$

（b）上式を，温度一定条件下で，体積 V で偏微分し，マックスウェルの式

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \qquad (\mathrm{B})$$

を利用すると，

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \qquad (\mathrm{C})$$

となること示せ。

（c）上式の右辺に，理想気体の状態方程式

$$PV = nRT \qquad (\mathrm{D})$$

を適用すると，

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \qquad (\mathrm{E})$$

となることを示せ。

［エンタルピー］

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = 0 \qquad (3)$$

［問２］（a）熱力学の基礎方程式から，

$$\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}P \qquad (\mathrm{A})$$

となることを示せ。

（b）上式を，温度一定条件下で，圧力 P で偏微分し，マックスウェルの式

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \qquad (\mathrm{B})$$

を利用すると，

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V \qquad (\mathrm{C})$$

となることを示せ。

（c）上式の右辺に，理想気体の状態方程式

$$PV = nRT \qquad (\mathrm{D})$$

を適用すると，

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = 0 \qquad (\mathrm{E})$$

となることを示せ。

［熱容量］

$$c_p - c_v = nR \qquad (4)$$

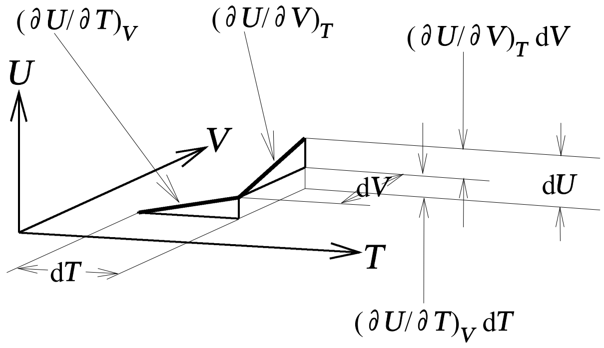
［問３］（ａ）圧力一定条件下で，内部エネルギーの変化は右図より，

$$\mathrm{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V \qquad (A)$$

となる。　この式の両辺を圧力一定条件下でｄ T で割ると，

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

となることを示せ。



（ｂ） $c_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ と $c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$ の関係と，

エンタルピーの定義式 $H \equiv U + PV$ から，

$$c_p - c_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \qquad (C)$$

となることを示せ。

（ｃ）式(B)と式(C)から，

$$c_p - c_v = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left\{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right\} \qquad (D)$$

となることを示せ。

（ｄ）上式の右辺に，理想気体での関係式

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \qquad (E)$$

と，理想気体の状態方程式 $PV = nRT$ を適用すると，

$$c_p - c_v = nR \qquad (F)$$

となることを示せ。

［等温可逆過程］

$$w = -nRT\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \qquad (5)$$

$$q = nRT\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \qquad (6)$$

［問４］等温可逆条件下で，体積が変化する場合には，

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \qquad (A)$$

である。n mol の理想気体を，可逆的に，温度 T の一定温度条件下で，体積 V_1 から V_2 まで変化させたとき，

$$w = -nRT\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \qquad (B)$$

$$q = nRT\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \qquad (C)$$

となることを示せ。

［問５］理想気体の２ mol を２５℃の一定温度条件下で，１ atm から５ atm まで，可逆的に圧縮した。このときの仕事と，系に出入りした熱を求めよ。このとき，正の値は系がエネルギー（仕事や熱）を受け入れた場合を，負の値は放出した場合を表す。
《７．９８ｋＪ，－７．９８ｋＪ》

［断熱可逆過程］

$$P_1(V_1)^{\gamma} = P_2(V_2)^{\gamma} \qquad \left(\gamma = \frac{c_p}{c_v}\right) \qquad (7)$$

［問６］理想気体が断熱可逆的に変化した。断熱状態であるから，体積の変化による内部エネルギーの変化（膨張すれば内部エネルギーは減少，圧縮されれば増加）は，その気体の温度の変化（内部エネルギーが減少すれば温度の低下，増加すれば上昇）をもたらす。

（a）断熱可逆変化において，体積の微少変化 $\mathrm{d}V$ による内部エネルギーの変化 $\mathrm{d}U$ は，

$$\mathrm{d}U = -P\,\mathrm{d}V \qquad (\mathrm{A})$$

となることを示せ。

（b）気体の温度の変化による内部エネルギーの変化 $\mathrm{d}U$ は，次式で表わされることを示せ。

$$\mathrm{d}U = c_v\,\mathrm{d}T \qquad (\mathrm{B})$$

（c）式(A)と式(B)は等しいことから，

$$-P\,\mathrm{d}V = c_v\,\mathrm{d}T \qquad (\mathrm{C})$$

となる。この理想気体の 1 mol が，状態"1"から状態"2"に断熱可逆的に変化した。状態"1"の温度は T_1，体積は V_1，圧力は P_1 であり，状態"2"の温度は T_2，体積は V_2，圧力は P_2 であるとする。式(C)を，体積については V_1 から V_2 まで，温度については T_1 から T_2 まで積分すると，体積と温度との関係式が

$$(V_1)^{R}(T_1)^{c_v} = (V_2)^{R}(T_2)^{c_v} \qquad (\mathrm{D})$$

となることを示せ。

（d）理想気体の場合に，1 mol の理想気体では $c_p - c_v = R$ であることから，式(D)を圧力と温度で表わすと，

$$\frac{(T_1)^{c_p}}{(P_1)^{R}} = \frac{(T_2)^{c_p}}{(P_2)^{R}} \qquad (\mathrm{E})$$

となることを示せ。

（e）圧力と体積の関係で表わすと，$\gamma \equiv \dfrac{c_p}{c_v}$ として，

$$P_1(V_1)^{\gamma} = P_2(V_2)^{\gamma} \qquad (\mathrm{F})$$

となることを示せ。

［問７］およそ１万メートル上空を飛行中の航空機の側壁が破損すると，一瞬のうちに，機内は「真っ白」になってしまったという。それは，断熱膨張により室温が低下し，それによる水分の凝縮（霧の発生）が原因だと思われる。そこで，このような条件下で，どの程度の温度まで下がるかを，計算してみよう。実際には，空気中の水分の凝縮熱により，計算した温度までは下がらないが，水分が凝縮するまで，温度は低下する。

２５℃，０.８ atm の空気(理想気体) １０ｄｍ^3 が断熱可逆的に０.４７ atmに膨張したとき，膨張後の気体の温度を求めよ。ただし，この気体の定容モル熱容量は２０.８ＪＫ$^{-1}$ mol^{-1}，定圧モル熱容量は２９.１ＪＫ$^{-1}$ mol^{-1} である。

《－１７.０３℃》

［問８］ある４気筒エンジンのシリンダー内径は８６.０ｍｍ，ストローク長は８５.０ｍｍ，圧縮比２３.０である。このシリンダ内に吸入された気体が圧縮されるとき，エンジンは高速回転しているので，この時間での伝熱量はごく僅かであり，断熱的な過程として取り扱える。２５℃，１ atm の空気(理想気体)が吸入されたとき，この気体の最終温度を求めよ。ただし，この気体の定容モル熱容量は２０.８ＪＫ$^{-1}$ mol^{-1}，定圧モル熱容量は２９.１ＪＫ$^{-1}$ mol^{-1} である。

［ヒント： 下死点での容積は ５１６.２ｃｍ^3，上死点での容積は ２２.４４ｃｍ^3 である。］　《７７１.１℃》

［問９］高空気象を観測するラジオゾンデは，バルーンによって高度３０ｋｍまで上昇する。バルーンにはヘリウムガスが充填されていて，上昇とともにバルーンが膨らむ。２５℃，１ atm のときに放球されたバルーンが，地上３０ｋｍに達したときのヘリウムガスの温度を求めよ。ただし，地上３０ｋｍでの大気圧は０.０１２ atm であり，ヘリウムの定容モル熱容量は １２.５ ＪＫ$^{-1}$ mol^{-1}，定圧モル熱容量は２０.８ＪＫ$^{-1}$ mol^{-1} である。

§２．気体分子の運動

［気体分子のエネルギー］

$$E = \frac{3}{2}kT \quad \left(\frac{3}{2}RT \;:\; 1\ \mathrm{mol}\ で\right) \qquad (単原子分子) \qquad (8)$$

$$E = \frac{5}{2}kT \quad \left(\frac{5}{2}RT \;:\; 1\ \mathrm{mol}\ で\right) \qquad (二原子分子) \qquad (9)$$

［問１０］（ａ）定容モル熱容量は，１ mol での気体分子のエネルギーを温度で微分することにより得られる。単原子分子と二原子分子の場合について，理論的な定容モル熱容量を求めよ。

（ｂ）定圧モル熱容量は，$c_p - c_v = R$ の関係から得られる。単原子分子と二原子分子の場合について求めよ。

（ｃ）定容モル熱容量と定圧モル熱容量の実測値を示す。理論値と比較せよ。

	定容モル熱容量／Ｊ K^{-1} mol^{-1}	定圧モル熱容量／Ｊ K^{-1} mol^{-1}
Ｈｅ	１２．５	２０．８
Ａｒ	１２．５	２０．８
H_2	２０．４	２８．７
O_2	２１．０	２９．４
N_2	２０．８	２９．１
Cl_2	２５．７	３４．７

［平方根平均二乗速度（ｒｏｏｔ－ｍｅａｎ－ｓｑｕａｒｅ　ｓｐｅｅｄ）］

$$v = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \qquad m：分子１個の質量（単位はｋｇ） \qquad (10)$$

$$v = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \qquad M：分子のモル質量（単位はｋｇ\ mol^{-1}） \qquad (11)$$

［問１１］２５℃におけるつぎの分子の平方根平均二乗速度を求めよ。ただし，原子量は，Ｈ：１．００８，Ｎ：１４．０１，Ｏ：１６．００，Ｃｌ：３５．４５ である。

（ａ）水素
（ｂ）窒素
（ｃ）酸素
（ｄ）塩素

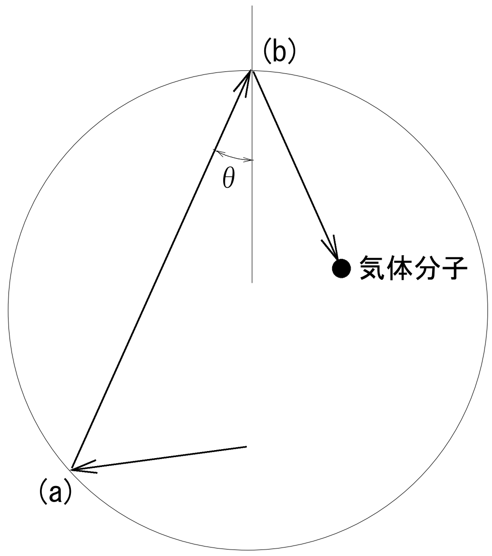
《１９２１ｍｓ$^{-1}$，５１５ｍｓ$^{-1}$，４８２ｍｓ$^{-1}$，３２４ｍｓ$^{-1}$，》

［気体の圧力］

［問１２］（ａ）右図に示す半径 r の球状容器に，１個の気体分子がある。この気体分子は速度 v，衝突角 θ で動いている。この分子は，（ａ）点，（ｂ）点，・・・・・ と，次々にこの容器の壁に衝突する。τ 秒間に衝突する回数 ν は，

$$\nu = \frac{v}{2\,r\cos\theta}\,\tau \qquad (\mathrm{A})$$

であることを示せ。



（ｂ）この気体分子１個の質量を m とすると，一回の衝突で容器壁への力積（質量×速度の変化量）は，衝突角 θ であることを考慮すると，$2\,m\,v\cos\theta$ であることを確かめよ。

（ｃ）時間 τ 秒間にこの１個の気体分子が容器壁に与える力積の合計は，

$\dfrac{m\,v^2\,\tau}{r}$ となるから，単位時間，単位面積（球の表面積は $4\,\pi\,r^2$）当たりの力積である圧力 p は，この球の体積を V とすると，

$$p = \frac{m\,v^2}{3\,V} \qquad (\mathrm{B})$$

となることを示せ。

（ｄ）この気体分子の速度 v が次式

$$v = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

で表わされるとすると，圧力 p は，

$$p = \frac{k\,T}{V} \qquad (\mathrm{C})$$

となることを示せ。

（ｅ）気体分子が n mol 存在するとき，その圧力を P とすると，

$$P\,V = n\,R\,T$$

となることを確かめよ。

［衝突回数］

$$N_\mathrm{c} = \sqrt{2}\,\pi\,d^2\,N\,v \qquad (１２)$$

$$n_\mathrm{c} = \frac{\sqrt{2}\,\pi\,d^2\,N^2\,v}{2} \qquad (１３)$$

［問１３］（ａ）気体分子が空間中に，一様に，単位体積あたり N 個の割合で存在している。この空間を，直径 d の球状分子が速度 v で進んでいる。この分子が，単位時間に他の分子と衝突する回数は，他の分子が静止しているとすると，半径 d，長さ v の円筒（体積：$\pi\,d^2\,v$）の内部に存在する分子の数である $\pi\,d^2\,N\,v$ になることを確かめよ。

（ｂ）実際には，他の分子も動いているから，上で求めた値の $\sqrt{2}$ 倍となるので，１個の分子が単位時間あたりに衝突する回数 N_c は，

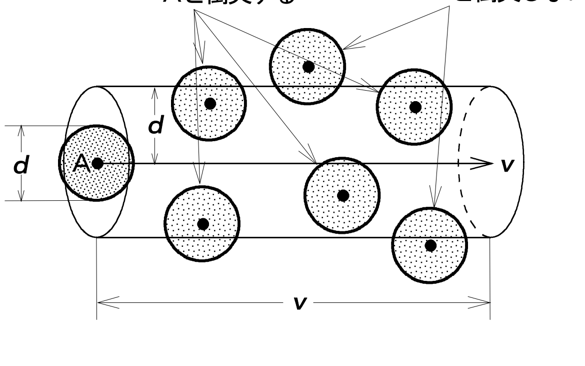
$$N_\mathrm{c} = \sqrt{2}\,\pi\,d^2\,N\,v$$

である。

（ｃ）単位時間あたりに，単位体積中に存在する分子（N 個の分子）全体が衝突する回数 n_c は，

$$n_\mathrm{c} = \frac{\sqrt{2}\,\pi\,d^2\,N^2\,v}{2}$$

となることを確かめよ。



［問１４］１個の分子が単位時間あたりに衝突する回数や，分子全体が衝突する回数は，分子の衝突によって起きる化学反応の速度を，理論的に解釈するときの基礎的なデータを提供してくれる。２５℃，１ atm の状態の１ m^3 の水素がある。

（ａ）１個の水素分子（直径を０．２ｎｍと仮定）の衝突回数を求めよ。
（ｂ）この水素分子全体の衝突回数を求めよ。　《9.8×10^{9}回s^{-1}，1.2×10^{35}回s^{-1}》

［平均自由行程（ｍｅａｎ　ｆｒｅｅ　ｐａｔｈ）］

$$L = \frac{1}{\sqrt{2}\,\pi d^2 N} \qquad (14)$$

［問１５］（ａ）気体分子が空間中に，一様に，単位体積あたりN個の割合で存在している。この空間を，直径dの球状分子が速度vで進んでいる。この分子が単位時間に他の分子と衝突する回数は，$\sqrt{2}\,\pi d^2 N v$ である。衝突してから，再度衝突するまでに進む距離Lは，この分子の速度がvであることから，次式で表されることを確かめよ。

$$L = \frac{1}{\sqrt{2}\,\pi d^2 N}$$

［問１６］質量分析計は，分子（イオン）を高真空の空間を飛ばして分析する装置である。そのとき，その分子（イオン）が，装置内部に残存する他の気体分子と衝突することは許されない。すなわち，この装置内部では，分子同士の衝突がほとんど起こらない程度に，高度に減圧されていなければならない。この分子（イオン）の平均自由行程が１ｍであれば，この装置の大きさから，分子同士の衝突がほとんど起こらないとするとき，この装置内部の圧力を決めよ。ただし，温度は２５℃で，これらの気体（理想気体）の分子直径は，いずれも０．３ｎｍであるとする。　《1.02×10^{-7} atm》

［問１７］蛍光灯の中では，電子が水銀蒸気に衝突して，そのエネルギーが電磁波(紫外線)となっている。この場合にも，電子と水銀蒸気（気体状態の水銀原子）との衝突であるから，気体分子間の衝突と同様な取り扱いができる。

（ａ）電子の速度に比べて，水銀原子の移動速度は非常に小さいから，電子のみが移動していて，電子が水銀原子に衝突すると仮定できる。水銀原子の半径を r，単位体積に存在する水銀原子の数を N，電子の移動速度を v としたとき，１個の電子が水銀原子と単位時間に衝突する回数，および電子の平均自由行程を求めよ。
（ｂ）電子が電位差 V の空間を移動すると，その電子は eV のエネルギーを得る。この電子のエネルギーは，水銀原子との衝突によって水銀原子に渡され，水銀原子はそのエネルギーを光（エネルギー＝ $h\nu$，h：プランク定数）にかえるから，$eV = h\nu$ の関係がある。
（ｃ）水銀原子から出る紫外線の波長が２５４ｎｍで，蛍光灯の両端に印加される最低電圧が７１Ｖであると仮定したとき，１個の電子が陰極から陽極まで移動する間に起こる水銀原子との衝突回数は，最大限何回まで許されるか。
（ｄ）水銀原子の半径が１．５５Åとして，蛍光灯の管長が７０ｃｍのとき，水銀蒸気がどれだけの圧力になるようにつくられているか。　《$\pi r^2 N v$，$1/(\pi r^2 N)$，１４回，1.2×10^{-5} atm》

§３．非理想気体

［実在気体の状態方程式］

$$\left(P + \frac{a n^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \qquad \text{(van der Waals)} \qquad (15)$$

$$PV = RT\left(1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3} + \cdots\right) \qquad \text{(virial)} \qquad (16)$$

$$P = \frac{RT}{V-b}\exp\left(-\frac{a}{RTV}\right) \qquad \text{(Dieterici)} \qquad (17)$$

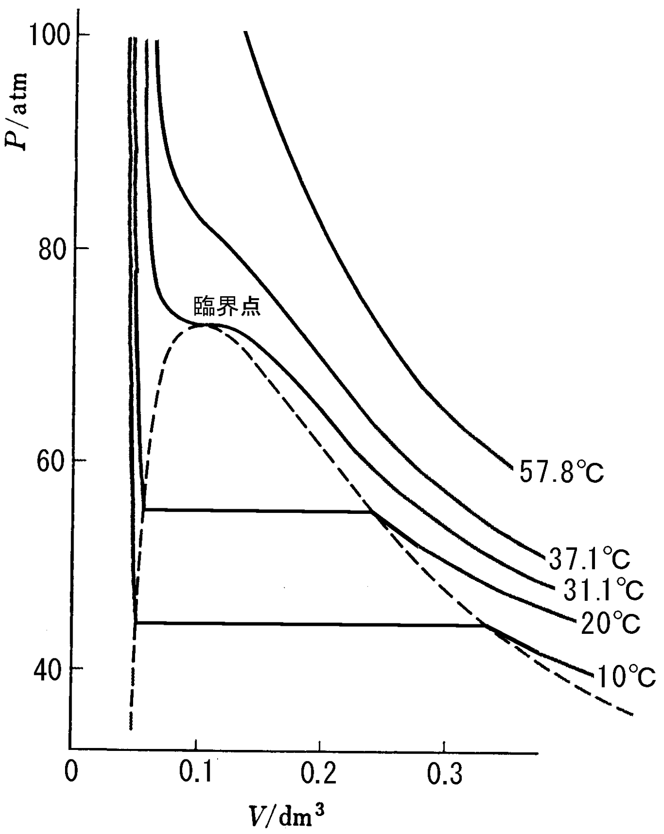
$$\left(P + \frac{a}{TV^2}\right)(V - b) = RT \qquad \text{(Berthelot)} \qquad (18)$$

［圧縮係数］

$$z = \frac{PV}{nRT} \qquad (19)$$

［臨界状態（ｃｒｉｔｉｃａｌ ｓｔａｔｅ）］

［問１８］ある気体の状態図を右に示す。破線の右側が気体，左側が液体である。



（ａ）臨界点では，曲線の傾きは水平であり，

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0 \qquad \text{(A)}$$

さらに，臨界点は変曲点になっていることから，

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0 \qquad \text{(B)}$$

である。その気体が，ファン・デァ・ワールスの式

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \qquad \text{(C)}$$

に従うとする。式(C)を，式(A)，(B)に代入すると，

$$\frac{RT}{(V-b)^2} = \frac{2a}{V^3} \qquad \text{(D)}$$

$$\frac{2RT}{(V-b)^3} = \frac{6a}{V^4} \qquad \text{(E)}$$

となる。式(D)，(E)中の温度 T，体積 V は，臨界点での値である。臨界点での温度を T_c，体積を V_c，及び，圧力を P_c とすると，

$$V_c = 3b \qquad \text{(F)}$$

$$T_c = \frac{8a}{27bR} \qquad \text{(G)}$$

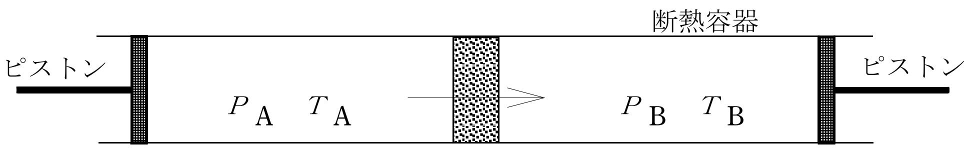
$$P_c = \frac{a}{27b^2} \qquad \text{(H)}$$

であることを示せ。

（ｂ）二酸化炭素（CO_2）では，臨界温度 T_c＝３１．１℃，臨界圧力 P_c＝７３．０ atm である。ファン・デァ・ワールスの式の定数 a，b の値を求めよ。

《a＝３．６０ dm^6 atm，b＝０．０４２７ dm^3》

［ジュールートムソンの実験］



［問１９］断熱容器の真ん中に気体が通過できる栓をおく。この栓の左側では，温度 T_A，圧力 P_A（ピストンによって，常に，一定圧力に保っている）であり，右側では，温度 T_B，圧力 P_B（ピストンによって，常に，一定圧力に保っている）である。$P_A > P_B$ とすると，気体は，栓を通って右側に流れる。

気体の流出による容器の左半分でのエンタルピーの微少変化 $\mathrm{d}H_A$ は

$$\begin{aligned} \mathrm{d}H_A &= \mathrm{d}U_A + \mathrm{d}(P_A V_A) \\ &= \mathrm{d}q_A + \mathrm{d}w_A + \mathrm{d}(P_A V_A) \end{aligned}$$

であり，気体の流入による容器の右半分でのエンタルピーの微少変化 $\mathrm{d}H_B$ は

$$\begin{aligned} \mathrm{d}H_B &= \mathrm{d}U_B + \mathrm{d}(P_B V_B) \\ &= \mathrm{d}q_B + \mathrm{d}w_B + \mathrm{d}(P_B V_B) \end{aligned}$$

である。この系は断熱容器でできていることを考慮すると，左右全体でのエンタルピーの微少変化 $\mathrm{d}H$ は，

$$\mathrm{d}H = 0$$

となることを示せ。

この結果は，ジュールートムソンの実験が，エンタルピー一定条件下での気体の移動であることを示している。

［ジュールートムソン効果］

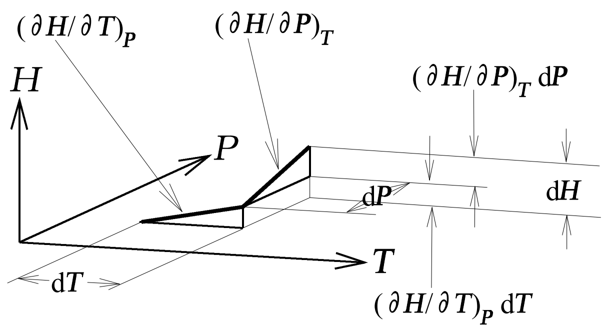
$$\mu \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H \qquad \text{（ジュールートムソン係数）} \qquad (20)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = -\frac{1}{c_{\mathrm{p}}}\left\{V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right\} \qquad (21)$$

［問２０］（ａ）エンタルピーの微小変化は，右図から，

$$\mathrm{d}H = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \mathrm{d}P \qquad \text{(A)}$$

であらわされる。



（ｂ）この式をエンタルピー一定条件下で温度 T で偏微分すると，

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_H = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_H \qquad \text{(B)}$$

（ｃ）ジュールートムソン係数（$\mu \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H$）を求めると，

$$\mu = -\frac{1}{c_{\mathrm{p}}}\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \qquad \text{(C)}$$

となることを示せ。

（ｄ）式(C)の右辺のエンタルピー H を，基本的な式をもちいて変形すると，

$$\mu = -\frac{1}{c_{\mathrm{p}}}\left\{V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right\} \qquad \text{(D)}$$

となることを示せ。

［問２１］理想気体のジュールートムソン係数を求めよ。ただし，ジュールートムソン係数は次式で表わされる。

$$\mu = -\frac{1}{c_{\mathrm{p}}}\left\{V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right\}$$

［問２２］（ａ）ある実在気体の状態方程式が，

$$PV = RT\left\{1 + \frac{9}{128}\,\frac{P}{P_{\mathrm{c}}}\,\frac{T_{\mathrm{c}}}{T}\left[1 - 6\left(\frac{T_{\mathrm{c}}}{T}\right)^2\right]\right\}$$

で表わされる（Berthelot の状態方程式）。ただし，T_{c} は臨界温度，P_{c} は臨界圧力である。このとき，ジュールートムソン係数 μ は

$$\mu = -\frac{1}{c_{\mathrm{p}}}\left\{V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right\}$$

で表わされることから，次式となることを示せ。

$$\mu = -\frac{9RT_{\mathrm{c}}}{128\,c_{\mathrm{p}}P_{\mathrm{c}}}\left(1 - \frac{18(T_{\mathrm{c}})^2}{T^2}\right)$$

（ｂ）二酸化炭素は Berthelot の状態方程式に従う気体とする。０℃でのジュールートムソン係数を求めよ。ただし二酸化炭素（気体）の定圧モル熱容量 c_{p} は２９．１ J　K^{-1} mol^{-1}，臨界温度 T_{c} は３１．１℃，臨界圧力 P_{c} は７３．０ atm である。

（ｃ）二酸化炭素を－７８．５℃まで冷却すると，固体の二酸化炭素（ドライアイス）になる。高圧状態で０℃の二酸化炭素を細孔を通して１ atm の状態にする。ドライアイスができる温度まで下げるためには，高圧側の圧力はどれだけか？

（ｄ）水素は Berthelot の状態方程式に従う気体とする。０℃でのジュールートムソン係数を求めよ。ただし水素（気体）の定圧モル熱容量 c_{p} は２９．１ J　K^{-1} mol^{-1}，臨界温度 T_{c} は－２３９．９℃，臨界圧力 P_{c} は１２．８０ atm である。

（ｅ）０℃での水素のジュールートムソン係数は負の値である。すなわち，低圧側の温度は，高圧側の温度（０℃）よりも高くなることを示す。では，高圧側の温度を何度以下にすれば，ジュールートムソン係数が正の値になるか？

《1.76×10^{-5} K Pa^{-1}（1.78 K atm^{-1}），４４ atm，
-3.78×10^{-7} K Pa^{-1}（-0.038 K atm^{-1}），－１３２℃以下》