

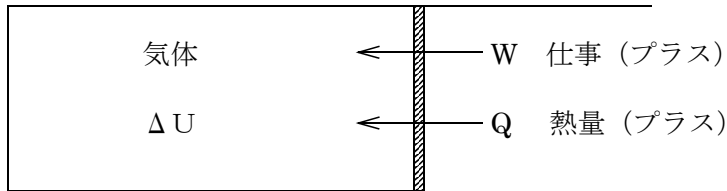
# 内部エネルギー U

物質や場のもつエネルギーからそれらの全体としての運動に関する運動エネルギーを引いた残りの部分。内部エネルギーは、系の状態によって定まる 1 つの状態量。

$$\Delta U = J Q'_{(cal)} + W$$

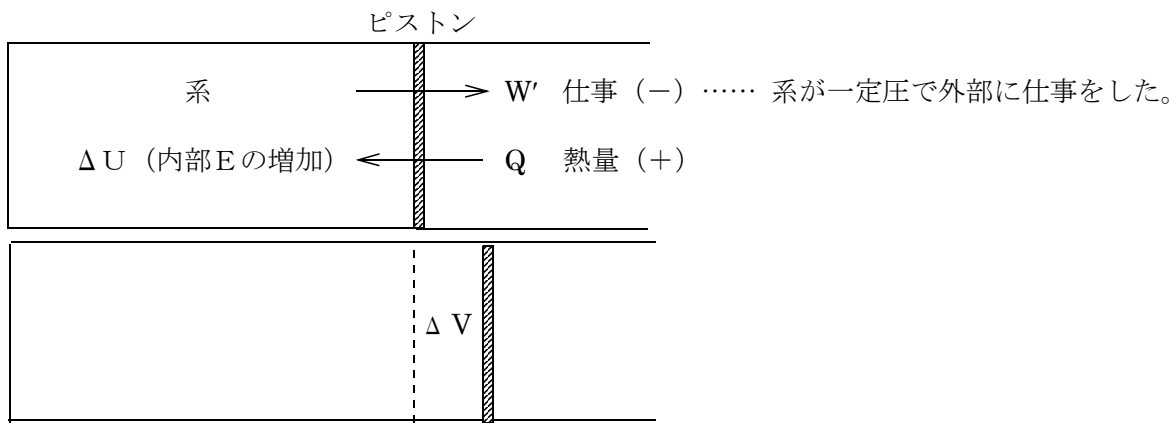
$$= Q_{(J)} + W_{(J)}$$

- $\Delta U$  : 内部エネルギーの増加分
- $Q'$  : cal(カロリー)単位の熱量
- $J$  : 熱の仕事当量(4.1855 =) 4.2 J/cal
- $W$  : 仕事……外部から系(気体)に対しての仕事



熱力学第一法則……内部エネルギー変化  $\Delta U$  は、系が得た熱量  $Q$  と、系に可逆的になされた仕事  $W$  の和 (または差) で表される。

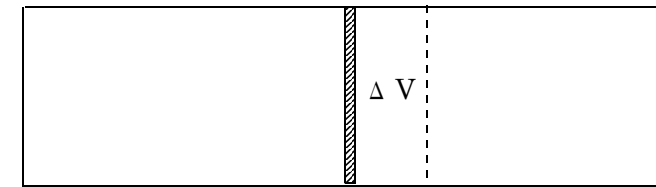
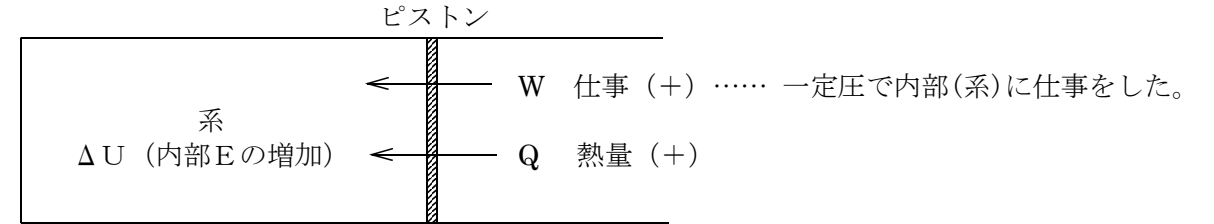
## 一定圧で外部に仕事をした場合



$$\Delta U = Q - W'$$

$$= Q - P|\Delta V|$$

## 一定圧で内部に仕事をした場合



$$\Delta U = Q + W$$

$$= Q + P|\Delta V|$$

仕事の方向は+ ……内部(系)に仕事をした

## エンタルピー変化 ( $\Delta H$ ) と内部エネルギー変化 ( $\Delta U$ ) と仕事 $W$ ( $PV$ ) の関係

外圧を一定として、 $H = U + PV$  を全微分すると

$$\Delta H = \Delta U + \Delta P \cdot V + P \cdot \Delta V \quad \leftarrow \text{積の微分法の公式より}$$

$$\{f(x)g(x)\}' = f'(x)g(x) + f(x)g'(x)$$

定圧状態だから  $\Delta P = 0$   
よって  $\Delta H = \Delta U + P \cdot \Delta V$

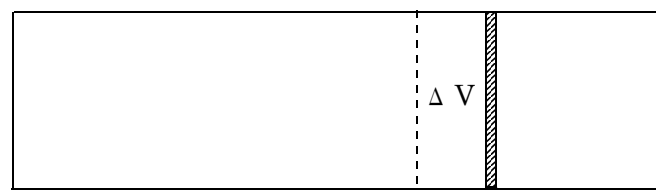
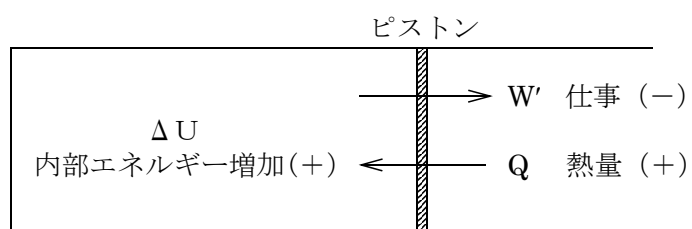
あるいは、 $H = U + PV$  で、 $P$  は定数だから  $\Delta H = \Delta U + P \cdot \Delta V$

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V \quad (\text{定圧}) \quad \text{……①}$$

定圧の開放系での物質変化は、体積変化と同時に外界との間でエネルギーのやり取りを行う。

## 反応熱 Q とエンタルピー変化 ΔH の関係

熱力学第一法則より  $\Delta U = Q - W'$   
 $= Q - P|\Delta V|$



Q は定圧反応熱だから  $Q_P$  とすると  $\Delta U$  内部エネルギー変化 (増加) は

$$\Delta U = Q_P - P \Delta V \dots\dots ② \quad (\text{定圧状態の系})$$

エンタルピー変化  $\Delta H$  は、

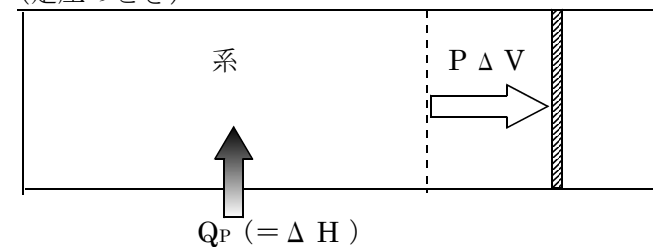
$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta U + P \Delta V && \leftarrow ① \text{より} \\ &= (Q_P - P \Delta V) + P \Delta V && \leftarrow ② \text{を代入} \\ &= Q_P \end{aligned}$$

$$Q_P = \Delta H \dots\dots ③$$

別解

$$\begin{aligned} \Delta U &= Q_P - P \Delta V && \leftarrow ② \text{より} \\ U_2 - U_1 &= Q_P - P(V_2 - V_1) \\ \therefore Q_P &= (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) \\ &= H_2 - H_1 && \leftarrow \text{エンタルピーの定義より} \\ &= \Delta H \end{aligned}$$

(定圧のとき)



$$\begin{aligned} P \Delta V &\Rightarrow \text{圧力} \times \text{体積変化} \\ &\quad \text{力/面積} \times \text{体積} = \text{力} \times \text{距離} \\ &\quad \text{=} \text{仕事} \\ &\quad \text{N/m}^2 \times \text{m}^3 = \text{N} \times \text{m} \\ &\quad \text{=} \text{J (ジュール)} \end{aligned}$$

(参考)

定積状態の系では

$$\Delta V = 0 \text{ だから } \Delta U = Q - P \Delta V = Q$$

Q は定積反応熱だから  $Q_V$  とすると,  $\Delta U$  は

$$\Delta U = Q_V \quad (Q_V : \text{定積反応熱})$$

内部エネルギー  $U$  とモル比熱  $C$  (cal/K·mol)

$$C = \frac{Q}{\Delta T} \dots\dots\dots ⑤$$

モル比熱  $C$  (cal/K·mol) ……物質 1 mol の温度を 1 K 上昇させるのに要する熱量  
モル比熱を、熱容量と表現している場合もある。

$$\Delta U = J Q'_{(cal)} + W \dots\dots ④' \text{ より}$$

$$Q' = \frac{1}{J} (\Delta U - W) = \frac{1}{J} \{ \Delta U - P (-\Delta V) \}$$

$$= \frac{1}{J} (\Delta U + P \Delta V)$$

⑤に代入して

$$C = \frac{1}{J} \left( \frac{\Delta U}{\Delta T} + P \frac{\Delta V}{\Delta T} \right) \dots\dots\dots ⑥$$

体積を一定 ( $\Delta V = 0$ ) に保って、温度を上げるときのモル比熱が 定積モル比熱  $C_V$  である。

$$C_V = \frac{1}{J} \frac{\Delta U}{\Delta T} \dots\dots\dots ⑦$$

圧力を一定 ( $\Delta P = 0$ ) に保って、温度を上げるときのモル比熱が 定圧モル比熱  $C_P$  である。  
①' に⑦を代入して、⑧を得る。

$$C_P = \frac{1}{J} \left( \frac{\Delta U}{\Delta T} + P \frac{\Delta V}{\Delta T} \right) \dots\dots\dots ⑥' \quad (P \text{ は一定})$$

$$= C_V + \frac{1}{J} \cdot P \cdot \frac{\Delta V}{\Delta T} \dots\dots\dots ⑧$$

1 モルの気体で、圧力は一定・温度が  $\Delta T$  (K) 上昇したとき、体積は  $\Delta V$  変化したとする。

$$PV = RT \dots\dots\dots ①$$

$$P(V + \Delta V) = R(T + \Delta T) \dots\dots\dots ②$$

①、②より

$$P \Delta V = R \Delta T$$

$$\therefore P \frac{\Delta V}{\Delta T} = R \quad \text{これを⑧に代入して}$$

$$C_P = C_V + \frac{R}{J} \dots\dots\dots ⑨$$

マイヤーの式  
(カルノーの式)

$C_P, C_V$  の単位を (J / K·mol) とすると、⑨式は、

$$C_P - C_V = R$$

となる。