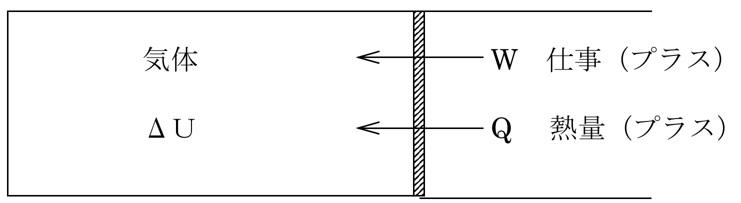
内部エネルギーU

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。

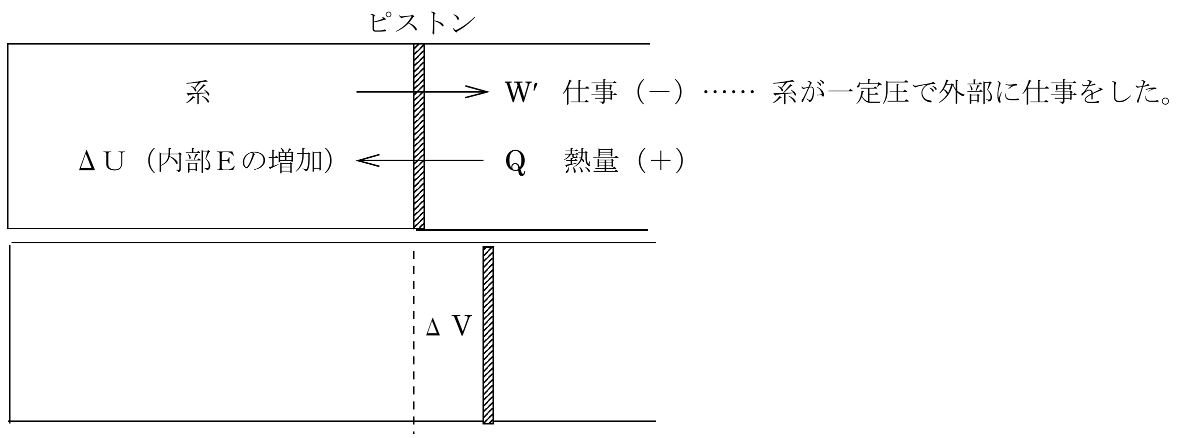
$$\Delta U = J Q'_{(cal)} + W$$
$$= Q_{(J)} + W_{(J)}$$

ΔU ：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



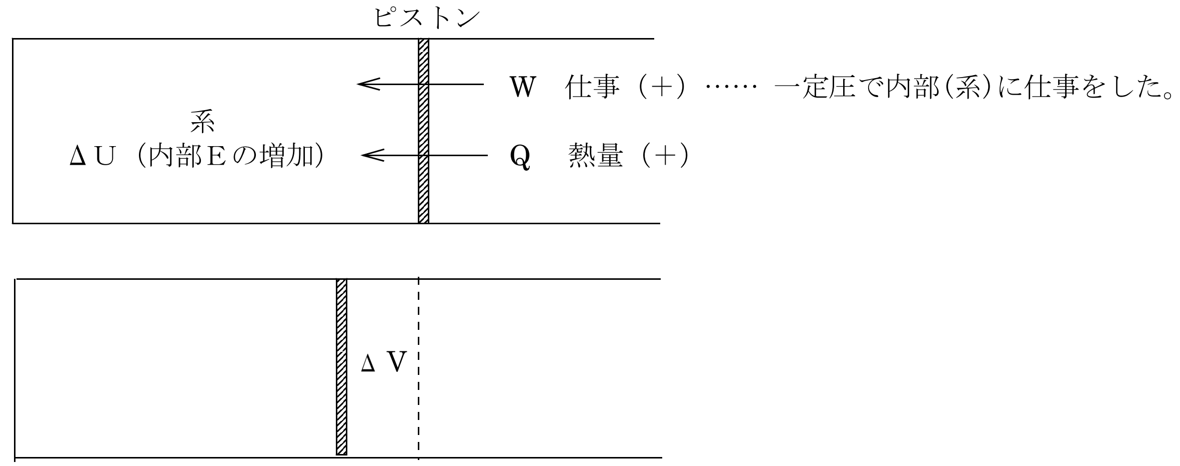
熱力学第一法則………内部エネルギー変化ΔU は, 系が得た熱量Qと,系に可逆的になされた仕事W の和（または差）で表される。

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（ΔH）と内部エネルギー変化（ΔU）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
$\Delta H = \Delta U + \Delta P \cdot V + P \cdot \Delta V$　　←　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　$\Delta H = \Delta U + P \cdot \Delta V$

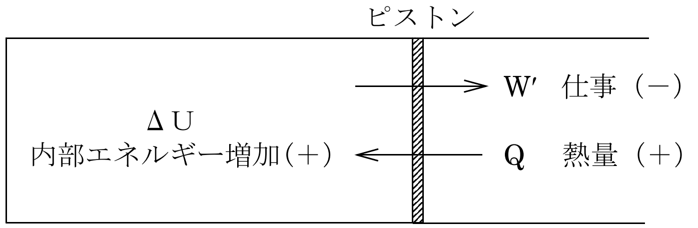
あるいは、$H = U + PV$ で，P は定数だから $\Delta H = \Delta U + P \cdot \Delta V$

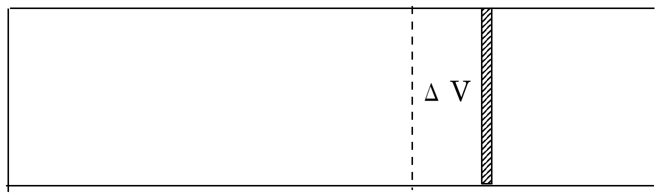
$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V \quad \text{（定圧）} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots ①$$

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 Δ H 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　ΔU　内部エネルギー変化（増加）は

$$\boxed{\Delta U = Q_P - P\Delta V \quad \cdots\cdots ②}$$

（定圧状態の系）

エンタルピー変化 Δ H は、

$\Delta H = \Delta U + P\Delta V$　　← ①より
$= (Q_P - P\Delta V) + P\Delta V$　　← ②を代入
$= Q_P$

$$\boxed{Q_P = \Delta H \quad \cdots\cdots ③}$$

別解

$\Delta U = Q_P - P\Delta V$　　← ②より

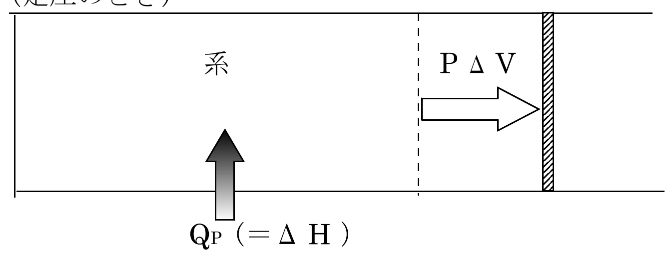
$U_2 - U_1 = Q_P - P(V_2 - V_1)$

$\therefore \quad Q_P = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$

$= H_2 - H_1$　　← エンタルピーの定義より

$= \Delta H$

（定圧のとき）



P Δ V　⇒　圧力　× 体積変化

力／面積　×　体積　＝　力　× 距離
＝　仕事

N／m^2　×　m^3　＝　N　×　m
＝　J（ジュール）

（参考）

定積状態の系では

$\Delta V = 0$　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，ΔUは

$\Delta U = Q_V$　　　（ Q_V ：定積反応熱 ）

内部エネルギーU　とモル比熱C（cal/K・mol）

$$C = \frac{Q}{\Delta T} \quad \cdots\cdots\cdots ⑤$$

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。

$$\Delta U = JQ'_{(cal)} + W \quad \cdots\cdots ④' \quad \text{より}$$

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

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

⑤に代入して

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

体積を一定（Δ 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。

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

圧力を一定（Δ 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。

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

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

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

$$PV = RT \quad \cdots\cdots ⓐ$$

$$P(V + \Delta V) = R(T + \Delta T) \quad \cdots\cdots ⓑ$$

ⓐ、ⓑより

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

$$\therefore \quad P\frac{\Delta V}{\Delta T} = R$$

これを⑧に代入して

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

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。