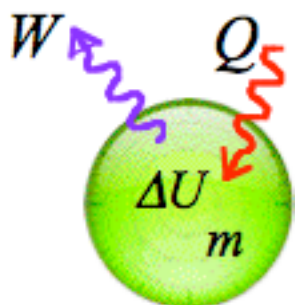


## 熱力学第一法則と内部エネルギー



熱力学第一法則から直ちに得られる概念に**内部エネルギー** Internal Energy,  $U$ がある. 質量  $m$  kg の物質を包含する系について, 外界から与えられた熱エネルギー  $\delta Q$  と外界になした仕事  $\delta W$  との差は, 差が 0 でない限り, 物質の内部に残っているはずである. この関係は左図のようで,

$$Q - W = U_2 - U_1$$

$$dU = \delta Q - \delta W, \quad du = \delta q - \delta w$$

と書ける. すなわち内部エネルギー  $U$  は系に蓄えられているエネルギーであって, 系全体の運動エネルギーや位置エネルギーを除いた熱エネルギーである.  $u$  は単位質量あたりの内部エネルギーで, 厳密には比内部エネルギーと呼ぶ. ここで注意しておかねばならないことは, 外界から与えられた熱エネルギー  $\delta Q$ , 外界になした仕事  $\delta W$  は共に, その精度はともかくも, 外側から観測可能な量であることである. 系に入れた熱と系から出した仕事と同じ大きさでないなら, その差は中に残っているはずというように考え, それを内部エネルギーとしたのである. \* 機械工学関連の熱力学では, 熱エネルギー  $\delta Q$  は外界から与えられるときに正, 仕事  $\delta W$  は外界へ出ていくときに正とする. 化学熱力学では, 仕事  $\delta W$  も外界から入ってくるときに正としている. 内部エネルギー  $U$  の定義式で  $+$ ,  $-$  が逆転するので教科書を読むときには注意が要る.

準静的な可逆変化過程においては, 外力は圧力によって釣り合っているので, そこでなされる仕事は  $p \cdot dV$  で表され,

$$dU = \delta Q - p dV, \quad du = \delta q - p dv$$

である. これらを**熱力学の第一基礎式**という.

別稿で述べた Joule による仕事当量の実験では, 力学的仕事  $W$  と熱量  $Q$  との関係と説明したが, 厳密には  $Q$  という表現は正しくない. このとき, 与えられた熱エネルギー  $Q$  は 0, 外界になした仕事  $W$  は負であり, 流体は液体の水で, 幸いにもその比熱が既知であったから, 内部エネルギーという概念の成立とは別に, 内部エネルギー変化  $\Delta U$  を水の温度上昇から見積もることができたのであ

る. 流体が気体であったなら観測可能な量でなかったかもしれないし, 仕事と熱の等価性とはいうものの,  $\delta W$  と  $\delta Q$  との等価性を証明した実験ではなかった.

### 内部エネルギーは状態量である

内部エネルギー変化  $dU$  が状態量として表現されている理由を以下に述べる. 簡単のために系は断熱されているとする. 状態 A から状態 B へと変化するとき, 直接 A→B と行く場合と, 途中で状態 C を経由して A→C→B と行く場合を較べる. 各変化過程ではそれぞれ外部に仕事  $W_{ad}$  をして次の状態になるのだから,

$$U_A - W_{ad(A \rightarrow B)} = U_B \quad \text{これは} \quad U_A - U_B = W_{ad(A \rightarrow B)}$$

それゆえ, 状態 C を経由したときには,

$$W_{ad(A \rightarrow C)} + W_{ad(C \rightarrow B)} = (U_A - U_C) + (U_C - U_B) = U_A - U_B$$

となって, 道筋に依存しない. すなわち  $dU$  は完全微分であり, 内部エネルギー  $U$  は状態量である. ここでは断熱の場合で説明したが, 等容で仕事を 0 として同じようにすればやはり道筋に依存しないことがわかるはずであり, 断熱でない場合にも内部エネルギー  $U$  は状態量であることに変わりはない.