

5. 内部エネルギー U を V, T の関数とすれば、

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \dots ①$$

一方、

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP \dots ②$$

②を①に代入して整理すると、

$$dU = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right] dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP \dots ③$$

一方、 U を T, P で展開すると、

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T dP \dots ④$$

③と④は同値である。従って、それぞれの右辺の第1項、 dT の項を比較すると、

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \dots ⑤$$

ここで、熱力学第1法則 $dU + PdV = d'Q$ において
定容の場合、すなわち、 $dV = 0$ の場合を考えると、

$$\underbrace{C_V}_{\text{定義}} = \frac{d'Q}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \dots ⑥$$

∴ ⑤に⑥を代入して、

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

よって、 $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P$ を測定するには、 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ と $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ を
測定すれば良い。 //

6. $PV = nRT = \text{一定}$ より、膨張後の体積 V' は、
 $20 \cdot 1 = 2 \cdot V' \quad \therefore V' = \underline{10 (\text{dm}^3)}$ //

又、系が吸収した熱量 Q は、

$$\begin{aligned} Q &= \int_1^{10} P dV = \int_1^{10} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{10}{1} \\ &= 20 \cdot 1 \cdot \ln 10 \quad (\because nRT = PV = 20 \cdot 1) \\ &= \underline{46 (\text{J})} // \end{aligned}$$

更に、エンタルピー変化 ΔH は、

$$\begin{aligned} \Delta H &= (U_2 + P_2 V_2) - (U_1 + P_1 V_1) \\ &= U_2 - U_1 \quad (\because P_1 V_1 = nRT = P_2 V_2) \\ &= nC_V T_2 - nC_V T_1 \\ &= \underline{0 (\text{J})} // \quad (\because T_1 = T_2 = 300 (\text{K})) \end{aligned}$$