

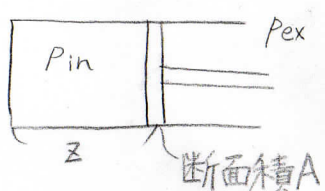
定積変化、定圧変化

★ 熱力学第一法則

$$dU = dq + dw$$

内部エネルギー 熱量 仕事

系が外界へする仕事 $-dw$



仮定
力は釣り合いながら
仕事をした。
 $P_{in} = P_{ex} = P$

$$-dw = \underbrace{p \times A}_{\text{力}} \times \underbrace{dz}_{\text{移動距離}}$$

体積変化 dV

$$dV = A(z+dz) - Az = Adz$$

$$-dw = pdV$$

• 系がされた仕事 dw

$$dw = -pdV$$

• 系に与えられた熱量 dq

$$dU = dq + \underbrace{dw}_{-pdV}$$

$$dq = dU + pdV$$

★ 定積変化 V -一定
(定容) $(dV=0)$
(等積)

$$(dq)_V = (dU)_V + \underbrace{pdV}_0 = (dU)_V$$

熱容量を定義

$$C \equiv \frac{dq}{dT}$$

単位温度分だけ温度上昇させる
ために必要な熱量
(大きいほど、温度は変わりにくい)

定積変化における熱容量 \rightarrow 定積熱容量 C_V

$$dq = dU \text{ より}$$

$$C_V = \frac{dq}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

★ 定圧変化 P -一定
(等圧) $(dp=0)$

$$(dq)_P = (dU)_P + pdV$$

$$d(PV)_P = pdV + \underbrace{Vdp}_0 \text{ より } pdV = d(PV)_P$$

$$(dq)_P = d(U + PV)_P$$

定圧熱容量 C_P

$$C_P = \left[\frac{\partial (U + PV)}{\partial T} \right]_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$$

エンタルピー H の定義
 $H \equiv U + PV$

$$(dq)_p = d(U + pV) = (dH)_p$$

圧力一定下でのエンタルピー変化は、系に与えられた熱量と等しい

(化学反応の多くは温度と圧力一定条件下で行われるため、そこで発生する熱量はエンタルピーの変化量となる)