

熱化学の基本的な公式

no.1

<熱力学第1法則>

$$Q = U + W$$

$$d'Q = dU + d'W$$

$$d'Q = dU + PdV \quad \dots (*) \quad \left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} d'W = PdV$$

$$d'Q = dH - VdP \quad \dots (**)$$

▷ (**)に(*)を代入して得られる式

<エンタルピー>

$$H = U + PV$$

$$dH = dU + PdV + VdP \quad \dots (**)$$

<熱容量> ▷ 系の温度を1℃上昇させるのに必要な熱量

基本的には $\frac{d'Q}{dT}$ と考えればよい。

定容熱容量 C_V

(*)において、 $dV=0$ とおけるから、 $d'Q = dU$

$$C_V = \frac{d'Q}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

定圧熱容量 C_P

(**)において、 $dP=0$ とおけるから、 $d'Q = dH$

$$C_P = \frac{d'Q}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$$

参考) C_V と C_P の関係式 (詳しくは現代化学入門P174・175参照)

no.2

$$C_P - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

<反応熱>

定容反応熱 ΔU ▷ 生成物と反応物の内部エネルギーの差

定圧反応熱 ΔH ▷ " エンタルピーの差

例) $H_2(g) + (1/2)O_2(g) \rightarrow H_2O(g)$ の反応

$$\Delta U = U_{H_2O,m} - U_{H_2,m} - \frac{1}{2}U_{O_2,m} \quad (U_{x,m} \text{ は } X \text{ のモル内部エネルギー})$$

$$\Delta H = H_{H_2O,m} - H_{H_2,m} - \frac{1}{2}H_{O_2,m} \quad (H_{x,m} \text{ は } X \text{ のモルエンタルピー})$$

定容反応熱と定圧反応熱の関係

$$\Delta H = \Delta(U + PV) = \Delta U + \Delta(PV) \quad \triangleleft \text{定圧条件では } P \text{ は定数だから。}$$

$$= \Delta U + P\Delta V \quad \dots (***)$$

生成物、反応物ともに理想気体だとすると、 $PV = nRT$ において P と T は一定だから

$$P\Delta V = (\Delta n)RT$$

これを(***)に代入して、

$$\Delta H = \Delta U + (\Delta n)RT$$

Δn は反応後のモル数の増分。 ($\Delta n = \underbrace{1}_{H_2O} - \underbrace{1}_{H_2} - \underbrace{\frac{1}{2}}_{O_2} = -\frac{1}{2}$)