

12. 熱力学の第一法則とエンタルピー

数式的に表現すると、 $\Delta U = \Delta Q - \Delta W$

系の内部エネルギーの変化は、この系に加えられる熱の総量 ΔQ から

この系におこなわれた仕事の量 ΔW を引いたものに等しい。つまり、エネルギーの保存則と系にあり、化学エネルギー、放射エネルギー、等から熱エネルギーへの変換をしてもエネルギー量は全体は保存され（逆もあり）と云うことはなっている。

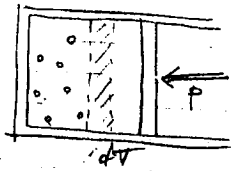
エンタルピー (enthalpy) 定義: $H = U + PV$

定圧下の反応において便利な量。

P, V は初2状態間数であるから、定義より H を系の状態のみの関数。また、単位はエネルギーと同じ。

def. $H = U + PV$ なら、 $dH = dU + PdV$ — ①

圧一定下において、以下の様な状態に存在するとき



$dW = -PdV$
 $dU = dQ - PdV$ (定圧下の第一法則)

したがって①は、 $dH = (dQ - PdV) + PdV = dQ$

つまり、エンタルピー = 定圧下の系に与えられたエネルギー

したがって (P, V, T) の状態関数である方程式から2つの変数を決定すれば状態が決定される。

$\begin{cases} U = U(P, T) \\ H = H(P, T) \end{cases}$ と仮定する

つまり、 $\int dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$
 $\begin{cases} dH = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT \end{cases}$

つまり、 $dQ = dU + PdV$ であつた

また、エンタルピーの定義から $N = \int_A^B \frac{dQ}{T}$ であることは、

$dQ = dU + PdV = TdS$

同様にしてエンタルピーについても

$dH = dU + PdV = TdS$ である。

結果、 $\begin{cases} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P, & \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \\ \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V, & \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T \end{cases}$ である

また、 $dQ = dH$ がある、定圧下のエンタルピー変化 = 遷移した熱量と云える。