

1/3 熱容量

熱容量 = 物質の温度を1度上げるに必要の熱量

体積一定での熱容量:  $C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V$

体積一定時、外部からの仕事=0.  $\therefore dW=0$

熱力学第一法則より  $dU = dQ \quad \therefore C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$

圧力一定での熱容量:  $C_P = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_P$

圧一定の時  $\Delta H = dU + PdV$   
 $= (dQ - PdV) + PdV = dQ$

より  $dH = dQ \quad \therefore C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$

理想気体の熱容量は

内部エネルギー  $U = \frac{3}{2} nRT$

エンタルピー  $H = U + PV = U + nRT = \frac{5}{2} nRT$

より 1mol 当たり

$C_{Vm} = \frac{3}{2} R$

$C_{Pm} = \frac{5}{2} R$

14. ヘルムホルツの自由エネルギー

(系内部エネルギー  $U$ , 温度  $T$ , 体積  $V$ , エンタルピー  $S$ )

熱力学第一法則及び第二法則より、中々の熱平衡に近い状態の連続的かつ可逆的、逆方向に起これる平衡過程のみについて

$dU = TdS - PdV$  となる

自由エネルギーは化学反応の駆動力の便利な指標と与える熱力学上の便利

より  $A = U - TS$  と定義したとき  $A$  はヘルムホルツの自由エネルギーとなる

~~定圧過程~~  
 一定温度の場合

$dA = dU - SdT - TdS = (TdS - PdV) - SdT - TdS$  (1)

より  $dA = -PdV - SdT$

等温過程のとき

$dA = -PdV = dU - TdS$  (2)

より 熱力学第二法則より、閉系に於いて  $dS \geq 0$  となる

$dS_A + dS_B \geq 0$

熱の出入  $Q = TdS$

$dQ_A = -dQ_B = -TdS$

$\therefore dS = dS_A - \frac{dQ_A}{T}$

より  $dQ_A - TdS_A \leq 0$  となる

$dA \leq 0$  となる自発的方向のみ

ヘルムホルツの自由エネルギーは減少量が系がとり得る最大の仕事を表す

等温過程