

★内部エネルギーについて

熱力学第一法則： 熱力学でもエネルギー保存の法則は成り立つ。

$$dU = dQ + dW \dots\dots\dots ①$$

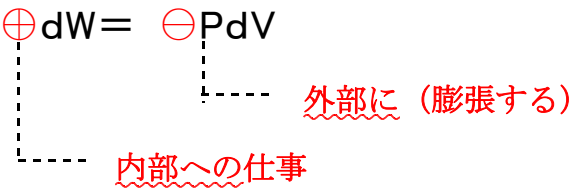
U: 内部エネルギー
Q: 熱量 W: 仕事



★気体の仕事について

$$dW = -PdV \dots\dots\dots ②$$

P: 圧力 V: 体積



★エントロピーについて

一般に、エントロピー小からエントロピー大の方向へ進む

力学的エネルギーから熱エネルギーへの変化は一般に不可逆である。(熱力学第二法則)

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$$

ΔS : エントロピー変化(量) (J/K)
 ΔQ : 熱量 (J)
T: 絶対温度 (K)

$$\therefore \Delta Q = T \Delta S$$

Δ : デルタ……変化量

よって

$$dQ = TdS \dots\dots\dots ③$$

d : 微小変化(量)

★内部エネルギーの微小変化量

$$dU = dQ + dW \dots\dots\dots ①$$

$$dW = -PdV \dots\dots\dots ②$$

$$dQ = TdS \dots\dots\dots ③$$

①, ②, ③より

$$\begin{aligned} dU &= dQ + dW && \leftarrow ① \\ &= dQ + (-PdV) && \leftarrow ②を代入 \\ &= TdS - PdV && \leftarrow ③を代入 \end{aligned}$$

$$\therefore dU = TdS - PdV \dots\dots\dots ④$$

内部エネルギーの微小変化(量)は、絶対温度にエントロピーの微小変化量に乗じたものから、圧力に体積の微小変化量(微小膨張量)に乗じたものを引いたもの(量)に等しい。

$$dU = TdS - PdV \dots\dots\dots ④$$

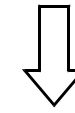
$$= TdS + P \cdot \ominus dV$$

-(マイナス) → 外部に(膨張する)

★内部エネルギーとエントロピー、体積の関係

$$dU = TdS - PdV \dots\dots\dots ④$$

④式より、Uは (S, V) を独立変数とする関数である。



$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV \dots\dots ⑤$$

∂ : (ラウンド・ディー)

内部エネルギーとエントロピー、体積の関係は

$$\begin{aligned} dU &= U(S+dS, V+dV) - U(S, V) && \leftarrow Uを全微分 \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV && \leftarrow ⑤式 \\ &= T \cdot dS - P \cdot dV && \leftarrow ④式 \end{aligned}$$

⑤式と④式を対比すると、

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V, \quad P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S$$

Tは、(Vが一定のとき) UをSで微分したもの
『温度とは、(体積が一定ならば)内部エネルギーをエントロピーで微分したもの』である。

Pは、(Sが一定のとき) UをVで微分したもの
『圧力とは、(エントロピーが一定ならば)内部エネルギーを体積で微分したもの』である。

∂ : (ラウンド・ディー)

【問題】

(1)

下記の (1), (2), (3) に適する式を、 dU , dQ , dW , dV , dS , P , V , S , U , Q , T 等の文字を用いて示せ。ただし、各文字は次の通りである。

- | | | |
|----------------|-----------------------|----------------------|
| d : 微小変化(量) | dU : 微小内部エネルギー変化(量) | dQ : 微小熱(変化)量 |
| dW : 微小仕事(量) | dV : 微小体積変化(量) | dS : 微小エントロピー変化(量) |
| P : 気体の圧力 | V : 気体の体積 | S : エントロピー |
| U : 内部エネルギー | Q : 熱量 | T : 絶対温度 |

$$dU = (dQ + dW) \dots\dots\dots ①$$

$$dW = (-PdV) \dots\dots\dots ②$$

$$dQ = (TdS) \dots\dots\dots ③$$

①, ②, ③より

$$\begin{aligned} dU &= (dQ + dW) && \leftarrow ① \\ &= dQ + (-PdV) && \leftarrow ②を代入 \\ &= TdS - PdV && \leftarrow ③を代入 \end{aligned}$$

$$\therefore \boxed{dU = TdS - PdV}$$

U は (S, V) を独立変数とする関数である。

(2) 【例】を参考して、 U (内部エネルギー) について全微分して得られる式を書け。

【例】気体の状態方程式を T (絶対温度) について全微分して得られる式を書きなさい。

$$PV = (nR)T \quad \therefore T = \left(\frac{1}{nR} \right)_{一定} PV$$

$T(P, V) \dots\dots\dots T$ は P, V の関数

T は (P, V) を独立変数とする関数である。

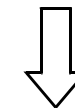


$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V dP + \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P dV$$

∂ : (ラウンド・ディー)

$U(S, V) \dots\dots\dots U$ は S, V の関数

U は (S, V) を独立変数とする関数である。



$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV$$

U (内部エネルギー) について全微分して得られる式

∂ : (ラウンド・ディー)

【問題】

(1)

下記の (①), (②), (③), (④) に適する式を、 dU , dQ , dW , dV , dS , P , V , S , U , Q , T 等の文字を用いて示せ。ただし、各文字は次の通りである。

- d : 微小変化(量) dU : 微小内部エネルギー変化(量) dQ : 微小熱(変化)量
 dW : 微小仕事(量) dV : 微小体積変化(量) dS : 微小エントロピー変化(量)
 P : 気体の圧力 V : 気体の体積 S : エントロピー
 U : 内部エネルギー Q : 熱量 T : 絶対温度

$$dU = (\text{①})$$

$$dW = (\text{②})$$

$$dQ = (\text{③})$$

①, ②, ③より

$$\begin{aligned}
 dU &= (\text{①}) \\
 &= dQ + (\text{②}) \\
 &= (\text{③}) - PdV
 \end{aligned}$$

$$\therefore \boxed{dU = (\text{④})} \dots\dots\dots \text{①}$$

①式より、 U は (S , V) を独立変数とする関数であることがわかる。よって、④式には dS , dV が含まれる。

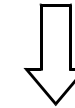
①	$dQ + dW$	②	$-PdV$
③	TdS	④	$TdS - PdV$

(2) U (内部エネルギー) について全微分して得られる式を書け。

ただし、内部エネルギーはエントロピーと気体の体積を独立変数とする関数である。

$U(S, V) \dots\dots U$ は S, V の関数

U は (S , V) を独立変数とする関数である。



(2) U について全微分して得られる式

$$dU =$$

(2) の解

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV$$

∂ : (ラウンド・ディー)