★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。

$$\boxed{dU = dQ + dW \cdots\cdots\cdots\cdots ①}$$

U：内部エネルギー
Q：熱量　　W：仕事

$$\oplus dU = \oplus dQ + \oplus dW$$

熱量が内部に流入

仕事が内部になされる

内部 E の増加

★気体の仕事について

$$\boxed{dW = -PdV \cdots\cdots\cdots\cdots ②}$$

P：圧力　　V：体積

$$\oplus dW = \ominus PdV$$

外部に（膨張する）

内部への仕事

★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)

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

Δ：デルタ……変化量

よって

$$\boxed{dQ = TdS \cdots\cdots\cdots\cdots ③}$$

d：微小変化(量)

★内部エネルギーの微小変化量

$$dU = dQ + dW \cdots\cdots\cdots\cdots ①$$

$$dW = -PdV \cdots\cdots\cdots\cdots ②$$

$$dQ = TdS \cdots\cdots\cdots\cdots ③$$

①，②，③より

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

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

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を乗じたものから、
圧力に体積の微小変化量(微小膨張量)を乗じたものを引いたもの(量)に等しい。

$$dU = TdS - PdV \cdots\cdots\cdots\cdots Ⓐ$$

$$= TdS + P\cdot(-)dV$$

－(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

$$\boxed{dU = TdS - PdV \cdots\cdots\cdots\cdots Ⓐ}$$

Ⓐ式より、U は（S，V）を独立変数とする関数である。

⇩

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

∂：(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

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

Ⓑ式とⒶ式を対比すると、

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

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：微小内部ｴﾝﾄﾛﾋﾟｰ変化(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）………… ①

dW ＝（－PdV）………………②

dQ ＝（ TdS ）………………③

①，②，③より

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

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

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。

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

Ｔ(Ｐ,Ｖ)……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)……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：微小内部ｴﾝﾄﾛﾋﾟｰ変化(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 ＝（　①　）

dW ＝（　②　）

dQ ＝（　③　）

①，②，③より

dU ＝（　①　）
＝　dQ　＋（　②　）
＝（　③　）－　PdV

∴ $\boxed{\text{dU ＝（　④　）}}$ …………… Ⓐ

Ⓐ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)……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

$$\boxed{dU =}$$

（２）の解

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

∂：(ラウンド・ディー)