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。

$$dU = dQ + dW \quad \cdots\cdots\text{①}$$

$$dW = -PdV \quad \cdots\cdots\text{②}$$

U：内部エネルギー
Q：熱量　　W：仕事
P：圧力　　V：体積

熱力学第二法則：　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。

$$dQ = TdS \quad \cdots\cdots\text{③}$$

S：エントロピー
T：絶対温度

エントロピーの定義　　$S = \frac{Q}{T}$

①，②，③より

$$dU = dQ + dW$$
$$= TdS - PdV$$

$$dU = TdS - PdV \quad \cdots\cdots\text{Ⓐ}$$

Ⓐ式より、Uは（S，V）を独立変数とする関数である。

Uを全微分して

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

よって、

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

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。

エンタルピーについて

$$H = U + PV$$

H：エンタルピー

$$dH = dU + d(PV)$$
$$= dU + (PdV + VdP)$$

Ⓐ式　$dU = TdS - PdV$　を代入して、

$$= (TdS - PdV) + (PdV + VdP)$$
$$= TdS + VdP$$

$$\therefore\ dH = TdS + VdP \quad \cdots\cdots\text{Ⓑ}$$

Ⓑ式より、Hは（S，P）を独立変数とする関数である。

Hを全微分して

$$dH = H(S+dS,\ P+dP) - H(S,\ P)$$
$$= \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S dP$$
$$= TdS + VdP$$

よって、

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P \quad , \qquad V = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S$$

Tは、（Pが一定のとき）HをSで微分したもの
『温度とは、(圧力が一定ならば)エンタルピーをエントロピーで微分したもの』である。

Vは、（Sが一定のとき）HをPで微分したもの
『気体分子の飛び回る空間(気体の体積)は、(エントロピーが一定ならば)エンタルピーを圧力で微分したもの』である。

ヘルムホルツの自由エネルギーについて

$$\boxed{F = U - TS}$$

F：ヘルムホルツの自由エネルギー

$$dF = dU - d(TS)$$
$$= dU - (TdS + SdT)$$

Ⓐ式　$dU = TdS - PdV$　を代入して、

$$= (TdS - PdV) - TdS - SdT$$
$$= -SdT - PdV$$

$$\boxed{\therefore\ dF = -SdT - PdV}$$

Fは（T，V）を独立変数とする関数である。

Fを全微分して

$$dF = F(T+dT, V+dV) - F(T, V)$$
$$= \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV$$
$$= -SdT - PdV$$

よって、

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

Sは、（Vが一定のとき）FをTで微分したもの

『エントロピーとは、(体積が一定ならば)ヘルムホルツの自由エネルギーを絶対温度で微分したもの』である。

Pは、（Tが一定のとき）FをVで微分したもの

『圧力とは、(温度が一定ならば)ヘルムホルツの自由エネルギーを体積で微分したもの』である。

ギブスの自由エネルギーについて

$$\boxed{G = H - TS}$$

G:ギブスの自由エネルギー

$$dG = dH - d(TS)$$
$$= dH - (TdS + SdT)$$

Ⓑ式　$dH = TdS + VdP$　を代入して、

$$= (TdS + VdP) - TdS - SdT$$
$$= -SdT + VdP$$

$$\boxed{\therefore\ dG = -SdT + VdP}$$

Gは（T，P）を独立変数とする関数である。

Gを全微分して

$$dG = G(T+dT, P+dP) - G(T, P)$$
$$= \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP$$
$$= -SdT + VdP \quad \cdots\cdots\cdots ©$$

よって、

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \quad , \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$$

Sは、（Pが一定のとき）GをTで微分したもの

『エントロピーとは、(圧力が一定ならば)ギブスの自由エネルギーを絶対温度で微分したもの』である。

Vは、(Tが一定のとき）GをPで微分したもの

『気体分子の飛び回る空間(気体の体積)は、(温度が一定ならば)ギブスの自由エネルギーを圧力で微分したもの』である。