★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。

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

U：内部エネルギー
Q：熱量　　W：仕事

熱量が内部に流入

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

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

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

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

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

d：微小変化(量)

★内部エネルギーの微小変化量

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

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

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

①，②，③より

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

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

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。

$$\begin{aligned} dU &= TdS - PdV \cdots\cdots\cdots\cdots Ⓐ \\ &= TdS + P \cdot (-) dV \end{aligned}$$

－(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。

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

内部エネルギーとエントロピー、体積の関係は

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

Ⓑ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。

【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

$$dU = (dQ + dW) \quad \cdots\cdots\cdots\cdots ①$$

$$dW = (-PdV) \quad \cdots\cdots\cdots\cdots ②$$

$$dQ = (TdS) \quad \cdots\cdots\cdots\cdots ③$$

①，②，③より

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

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

（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。

⇩

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

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。

⇩

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

Ｕ（内部エネルギー）について全微分して得られる式

【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

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

$$\boxed{dU = (\ ④\ )}$$

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

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

【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

dU ＝（　④　）

①		②	
③		④	

（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

ｄＵ ＝