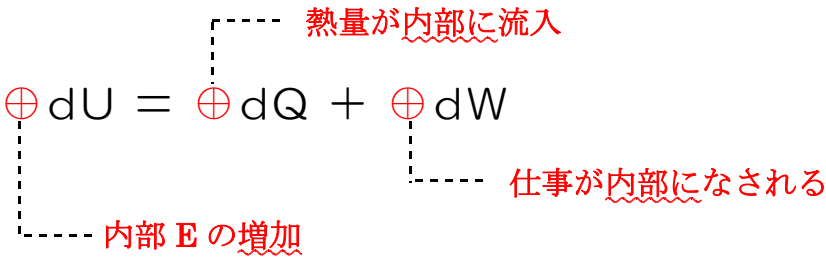


## ★内部エネルギーについて

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。

$$dU = dQ + dW \dots\dots\dots ①$$

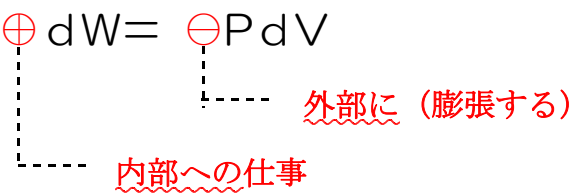
U：内部エネルギー  
Q：熱量      W：仕事



## ★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

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

$$dU = TdS - PdV \dots\dots\dots ④$$

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。

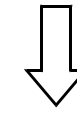
$$\begin{aligned} dU &= TdS - PdV \dots\dots\dots ④ \\ &= TdS + P \cdot \ominus dV \end{aligned}$$

-(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

$$dU = TdS - PdV \dots\dots\dots ④$$

④式より、Uは(S, V)を独立変数とする関数である。



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

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。

【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

$$dU = (dQ + dW) \quad \leftarrow ①$$

$$= dQ + (-PdV) \quad \leftarrow ②を代入$$

$$= TdS - PdV \quad \leftarrow ③を代入$$

$dU = TdS - PdV$

(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。



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

$U(S, V) \dots\dots\dots U$ 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

【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

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

$dU = ( \text{④} )$
---------------------

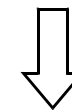
①	$dQ + dW$	②	$-PdV$
③	$TdS$	④	$TdS - PdV$

(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。

$U(S, V) \cdots \cdots U$ 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

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

(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

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

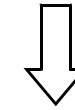
$$dU = ( \text{④} )$$

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。

 $U(S, V) \cdots \cdots U$  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

$$dU =$$