

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
P：圧力 V：体積

$$dW = -PdV \dots\dots\dots ②$$

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。

$$dQ = TdS \dots\dots\dots ③$$

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

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

$$dU = TdS - PdV \dots\dots\dots ④$$

④式より、Uは (S, V) を独立変数とする関数である。

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、

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

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

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

④式 $dU = TdS - PdV$ を代入して、

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

$$\therefore dH = TdS + VdP \dots\dots\dots ⑤$$

⑤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、

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

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

$$F = U - TS$$

F: ヘルムホルツの自由エネルギー

$$\begin{aligned}dF &= dU - d(TS) \\ &= dU - (TdS + SdT)\end{aligned}$$

①式 $dU = TdS - PdV$ を代入して、

$$\begin{aligned}&= (TdS - PdV) - TdS - SdT \\ &= -SdT - PdV\end{aligned}$$

$$\therefore dF = -SdT - PdV$$

Fは (T, V) を独立変数とする関数である。

Fを全微分して

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

よって、

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

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

$$G = H - TS$$

G: ギブスの自由エネルギー

$$\begin{aligned}dG &= dH - d(TS) \\ &= dH - (TdS + SdT)\end{aligned}$$

②式 $dH = TdS + VdP$ を代入して、

$$\begin{aligned}&= (TdS + VdP) - TdS - SdT \\ &= -SdT + VdP\end{aligned}$$

$$\therefore dG = -SdT + VdP$$

Gは (T, P) を独立変数とする関数である。

Gを全微分して

$$\begin{aligned}dG &= G(T+dT, P+dP) - G(T, P) \\ &= \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP \\ &= -SdT + VdP \quad \dots\dots\dots\text{③}\end{aligned}$$

よって、

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

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。