## まとめ　4. 熱力学第一法則

### 熱力学第一法則：

系の任意のサイクルについて，

$$[Q - W]_{\text{サイクル}} = 0.$$

系の二つの熱平衡状態を，始点と終点として，つなぐような任意の緩和過程 P, P'について

$$[Q - W]_{\text{過程 P}} = [Q - W]_{\text{過程 P}'}.$$

### 第一法則の適用によって得られる理想気体の性質：

**準静的等温過程における Q**

(自由膨張+準静的等温収縮)

$$Q_{\text{準静的等温}} = W_{\text{準静的等温}} = NRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

**マイヤーの関係式**

(自由膨張+準静的定圧収縮+準静的等積加熱)

$$c_p = c_V + R$$

**断熱曲線 (ポワソンの法則)**

(準静的断熱膨張+準静的等積加熱+準静的等温収縮)

$$TV^{\frac{R}{c_V}} = \text{一定} \quad \text{あるいは} \quad pV^{\gamma} = \text{一定}$$

**準静的断熱過程における W**

$$W_{\text{準静的断熱}} = Nc_V T_1 \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{R/c_V}\right] = Nc_V(T_1 - T_2)$$

**内部エネルギー：** 状態量 $U = U(T, V, N)$

任意の熱平衡状態 P $\{T, V, N\}$ および
基準となる熱平衡状態 O $\{T_0, V_0, N\}$ に対して:

$$U(T, V, N) = [Q - W]_{\mathrm{OP}}.$$

熱平衡状態 A から B への緩和過程において，$Q - W$ は，内部エネルギー $U$ の状態 B での値と状態 A での値の差で与えられる:

$$[Q - W]_{\mathrm{AB}} = U(T_{\mathrm{b}}, V_{\mathrm{b}}, N) - U(T_{\mathrm{a}}, V_{\mathrm{a}}, N).$$

**内部エネルギーの全微分** $dU$ **：**

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N} dV$$

任意の準静的なサイクルについて

$$\oint_{[\text{準静的}]} dU = 0$$

熱力学第一法則の"微分形"

$$d'Q - d'W = dU$$

**"熱"と内部エネルギー：**

$$\begin{aligned} d'Q &= dU + d'W \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N} dT + \left\{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N} + p\right\} dV \end{aligned}$$

熱容量

$$C_V = \left.\frac{d'Q}{dT}\right|_{dV=0} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N}$$

$$C_p = \left.\frac{d'Q}{dT}\right|_{dp=0} = C_V + \left\{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N} + p\right\}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N}$$

断熱過程（ d'Q = 0 ）

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N} dT + \left\{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N} + p\right\} dV = 0$$

**内部エネルギーの例：**

理想気体の内部エネルギー:

$$U(T, V, N) = N c_V T + N u_0; \qquad (V \text{ に依存しない})$$