

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，つなく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-サイクルより)

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

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-サイクルより)

$$c_p = c_v + R$$

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-サイクルより)

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

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:

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

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:

$$[Q - W]_{AB} = U(T_b, V_b, N) - U(T_a, V_a, N).$$

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

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

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:

$$U(T, V, N) = Nc_V T + Nu_0; \quad (V \text{ に依存しない})$$