参考3.3

$$\mathrm{d}U = đQ + đW$$

熱力学第一法則

$$\mathrm{d}U = đQ - P\mathrm{d}V$$

$$(\mathrm{d}U)_V = (đQ)_V$$

V一定

$$\left(\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}T}\right)_V = \left(\frac{đQ}{\mathrm{d}T}\right)_V \equiv C_V$$

理想気体ではC_V一定
定数値

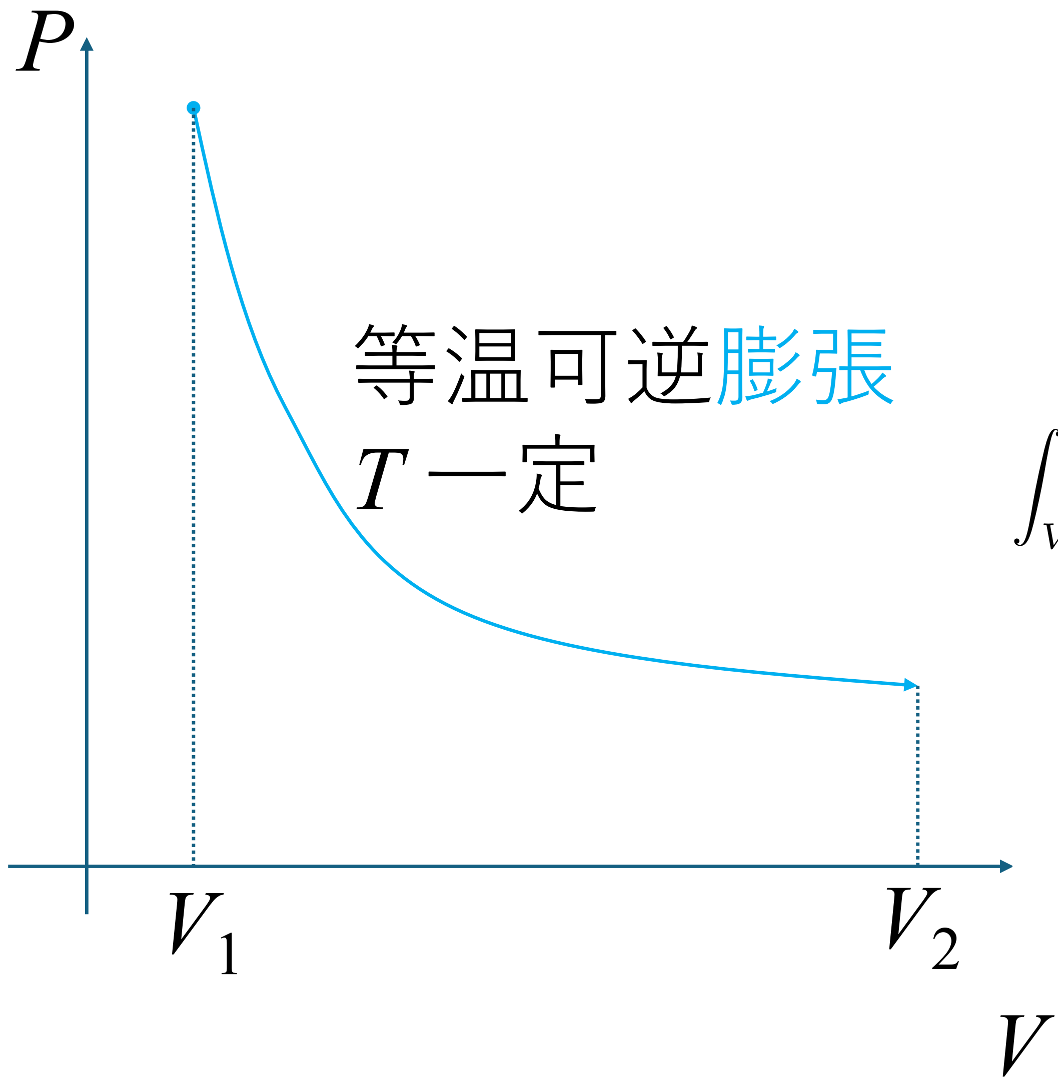
$$(\mathrm{d}U)_V = C_V \mathrm{d}T$$

$$\mathrm{d}U = C_V \mathrm{d}T$$

Uは温度だけの関数

理想気体では，内部エネルギーは気体の運動エネルギーの総和でこれは温度だけの関数$(3/2)nRT$となる

参考3.3



$$PV = nRT$$

$$\text{đ}W = -P\mathrm{d}V = -\frac{nRT}{V}\mathrm{d}V$$

$$\int_{V_1}^{V_2} \text{đ}W = W(V_2) - W(V_1) \equiv \Delta W_{\mathrm{rev,exp}}$$

$$\begin{aligned}\int_{V_1}^{V_2} -\frac{nRT}{V}\mathrm{d}V &= -nRT\int_{V_1}^{V_2}\frac{1}{V}\mathrm{d}V \\ &= -nRT\int_{V_1}^{V_2}\frac{\mathrm{d}\ln V}{\mathrm{d}V}\mathrm{d}V \\ &= -nRT(\ln V_2 - \ln V_1) \\ &= -nRT\ln\frac{V_2}{V_1} < 0\end{aligned}$$

気体は外界に仕事をした

参考3.3

T一定では内部エネルギーUも一定

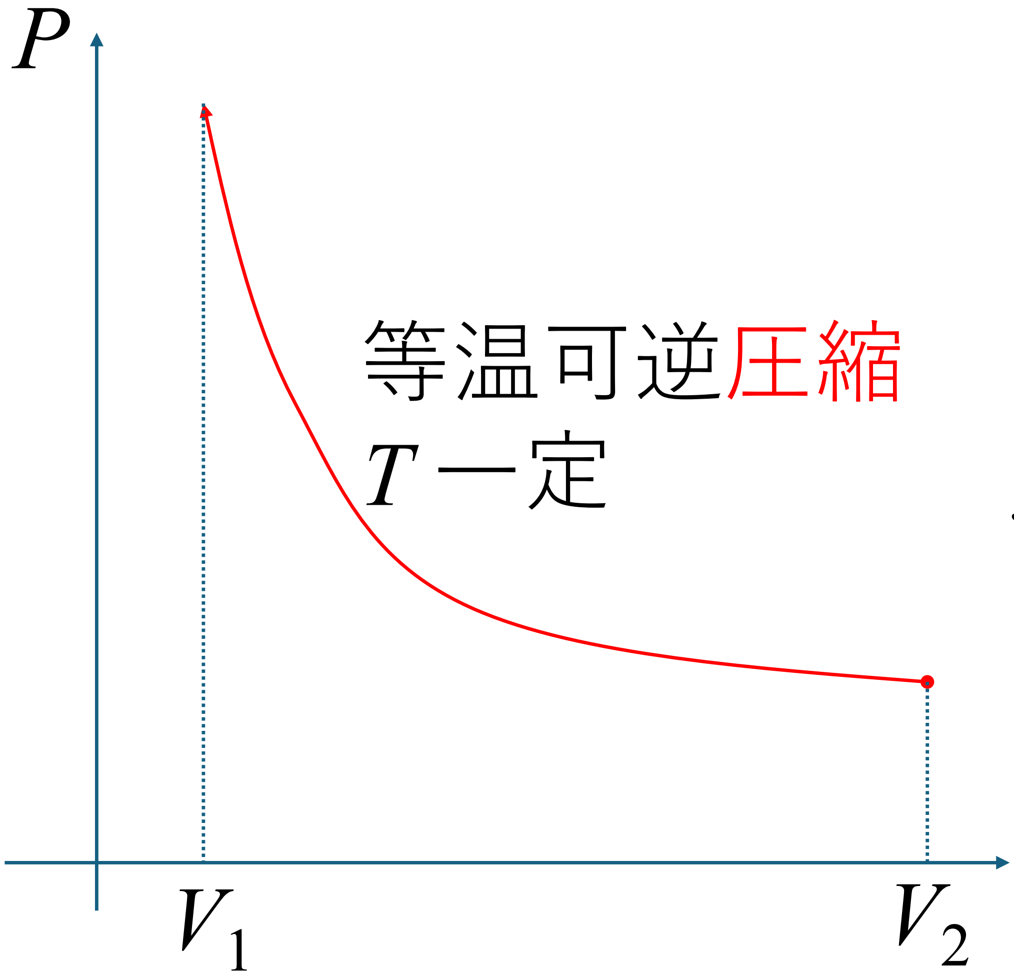
$$0 = \mathrm{d}U = \text{đ}Q + \text{đ}W$$

$$\text{đ}Q = -\text{đ}W$$

$$\Delta Q_{\mathrm{rev,exp}} = -\Delta W_{\mathrm{rev,exp}} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} > 0$$

気体に外界から熱が入った

参考3.3



$$PV = nRT$$

$$đW = -P\mathrm{d}V = -\frac{nRT}{V}\mathrm{d}V$$

$$\int_{V_2}^{V_1} đW = W(V_1) - W(V_2) \equiv \Delta W_{\mathrm{rev,comp}}$$

$$\begin{aligned}\int_{V_2}^{V_1} -\frac{nRT}{V}\mathrm{d}V &= -nRT\int_{V_2}^{V_1}\frac{1}{V}\mathrm{d}V \\ &= -nRT\int_{V_2}^{V_1}\frac{\mathrm{d}\ln V}{\mathrm{d}V}\mathrm{d}V \\ &= -nRT(\ln V_1 - \ln V_2) \\ &= nRT\ln\frac{V_2}{V_1} > 0\end{aligned}$$

気体は外界から仕事をされた

参考3.3

T一定では内部エネルギーUも一定

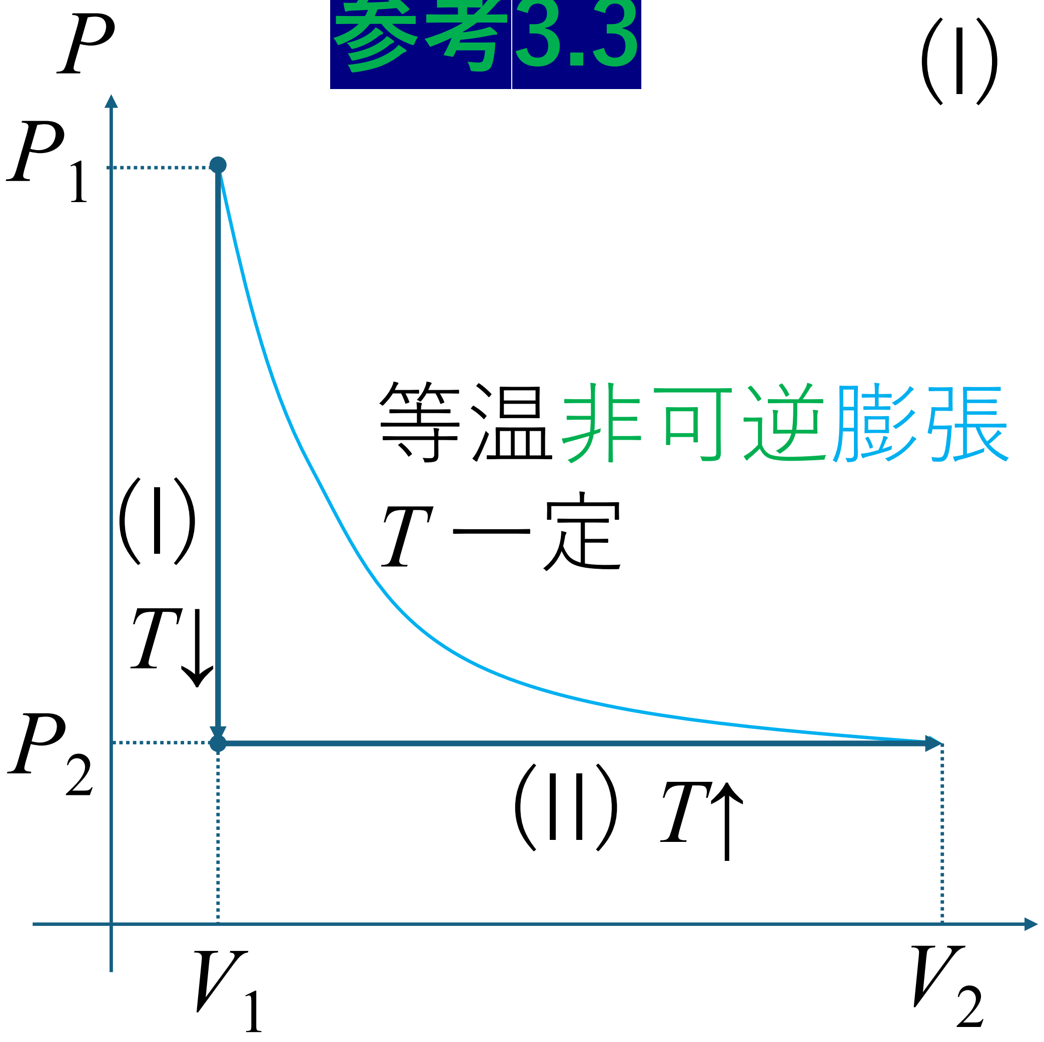
$$0 = \mathrm{d}U = đQ + đW$$

$$đQ = -đW$$

$$\Delta Q_{\mathrm{rev,comp}} = -\Delta W_{\mathrm{rev,comp}} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} < 0$$

気体から外界に熱がでた

参考3.3



(I) 体積一定V_1で温度Tを急冷

$$\mathrm{d}V = 0, đW_{\mathrm{I}} = 0$$

(II) 圧力一定P_2でV_1からV_2まで一気に膨張し元の温度Tに

$$đW_{\mathrm{II}} = -P_2 \mathrm{d}V$$

$$\Delta W_{\mathrm{II}} = -P_2(V_2 - V_1)$$

$$\Delta W_{\mathrm{irrev,exp}} = -P_2(V_2 - V_1)$$

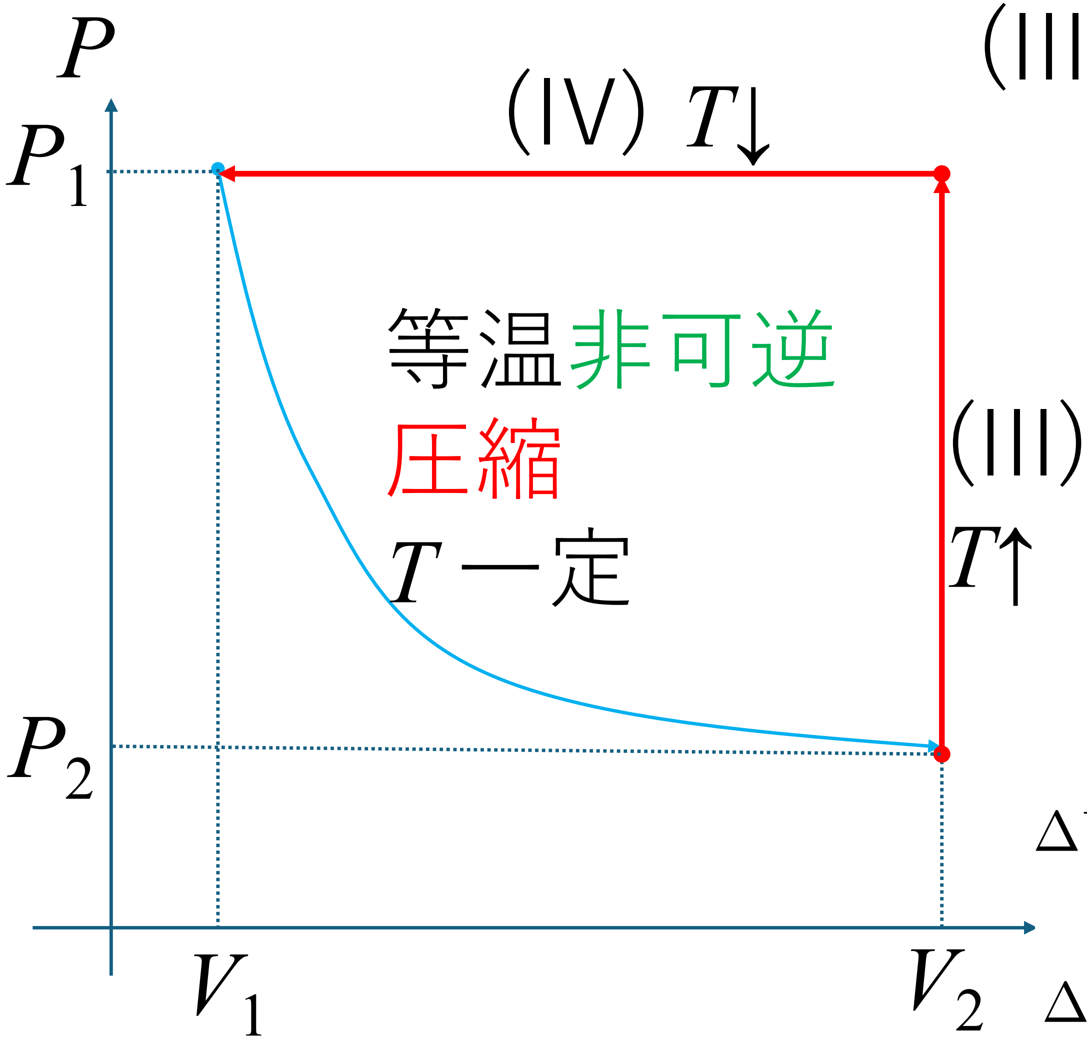
$$0 = \Delta Q_{\mathrm{irrev,exp}} + \Delta W_{\mathrm{irrev,exp}}$$

$$\Delta Q_{\mathrm{irrev,exp}} = P_2(V_2 - V_1) > 0$$

参考3.3

積分した面積の比較により，膨張では

$$\Delta Q_{\mathrm{rev,exp}} > \Delta Q_{\mathrm{irrev,exp}} > 0$$



(III)体積一定V_2で温度Tを
急加熱 $\mathrm{d}V = 0, đW_{\mathrm{III}} = 0$

(IV) 圧力一定P_1でV_2からV_1まで 一気に圧縮し元の温度Tに

$$đW_{\mathrm{IV}} = -P_1 \mathrm{d}V$$

$$\Delta W_{\mathrm{IV}} = -P_1(V_1 - V_2)$$

$$\Delta W_{\mathrm{irrev,comp}} = P_1(V_2 - V_1)$$

$$0 = \Delta Q_{\mathrm{irrev,comp}} + \Delta W_{\mathrm{irrev,comp}}$$

$$\Delta Q_{\mathrm{irrev,comp}} = -P_1(V_2 - V_1) < 0$$

積分した面積の比較により，圧縮では

$$\Delta Q_{\mathrm{irrev,comp}} < \Delta Q_{\mathrm{rev,comp}} < 0$$

全部をあわせると

$$\Delta Q_{\mathrm{rev,exp}} > \Delta Q_{\mathrm{irrev,exp}} > 0 > \Delta Q_{\mathrm{rev,comp}} > \Delta Q_{\mathrm{irrev,comp}}$$