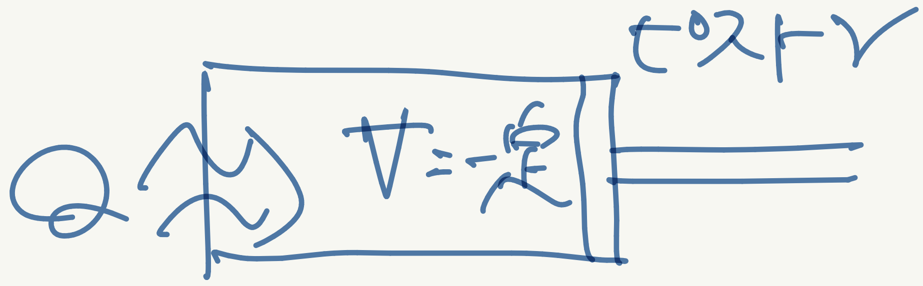
$Q = \Delta U + W$　　W：した仕事

定積変化のとき

体積が変わらないから気体は仕事をしない。



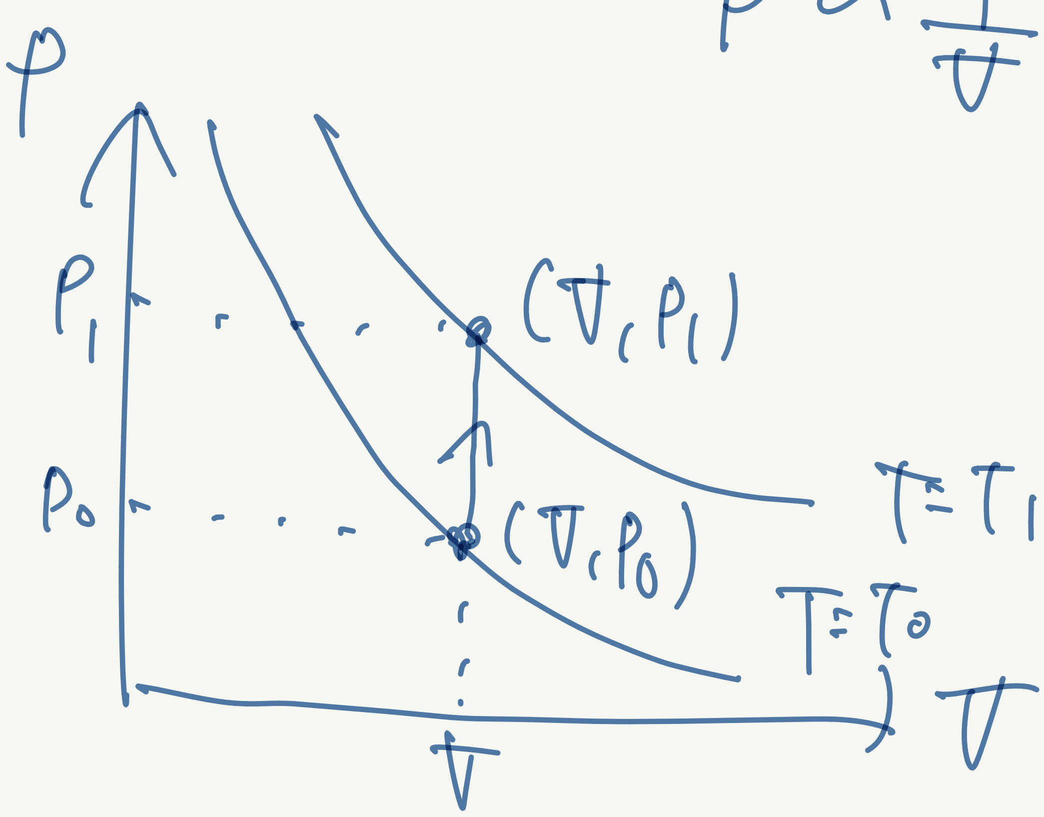
$W = 0$ となる。

$\therefore Q = \Delta U$

理想気体の場合 $pV = nRT$

nR＝一定より $pV \propto T$

$$p \propto \frac{T}{V}$$



仕事は

$W = \int p\,dV$ なので

確かに $dV = 0$ より

$W = 0$

とわかる。

単原子分子の場合 $U = \frac{3}{2}nRT$ だった。

よって

$$Q = \Delta U$$
$$= U_1 - U_0$$
$$= \frac{3}{2}nRT_1 - \frac{3}{2}nRT_0$$
$$= \frac{3}{2}nR(T_1 - T_0)$$
$$= \frac{3}{2}nR\Delta T \quad \therefore \frac{Q}{n\Delta T} = \frac{3}{2}R.$$

C_V の定義は $C_V = \frac{Q}{n\Delta T}$ より

$$= \frac{3}{2}R$$

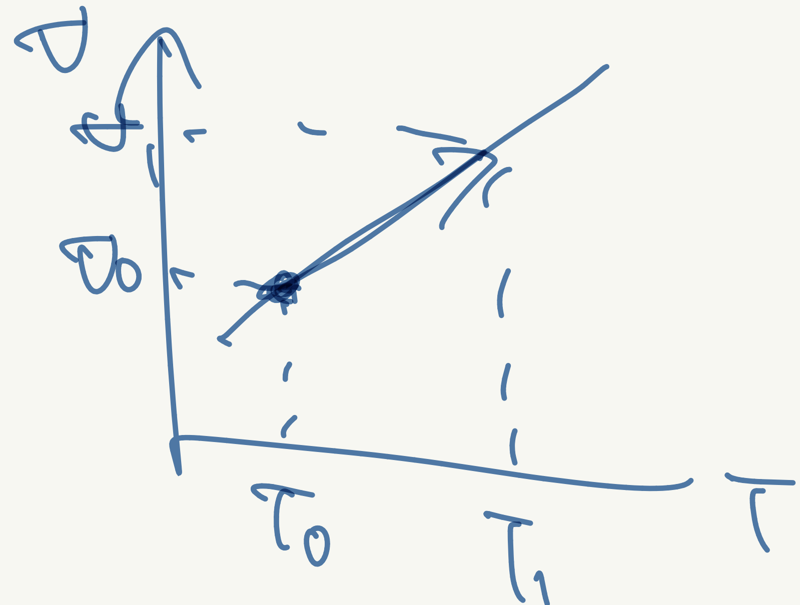
よって 定積モル比熱は $C_V = \frac{3}{2}R$

定圧変化

$$Q = \Delta U + W$$

$$= \Delta U + \int p\,dV$$

$V_0 \to V_1$へ変化したとすれば、



$$W = \int_{V_0}^{V_1} p\,dV$$

$$= p(V_1 - V_0)$$

$$= pV_1 - pV_0$$

（今 $pV_1 = nRT_1$, $pV_0 = nRT_0$ より）

$$= nRT_1 - nRT_0$$

$$= nR(T_1 - T_0)$$

$$= nR\Delta T \quad \text{—①}$$

今単原子分子の場合 $U = \frac{3}{2}nRT$ より

$$\Delta U = \frac{3}{2}nR\Delta T \quad \text{—②}$$

①,②より

$$Q = \Delta U + \int p\,dV$$

$$= \frac{3}{2}nR\Delta T + nR\Delta T$$

$$= \frac{5}{2}nR\Delta T$$

よって定圧変化の時

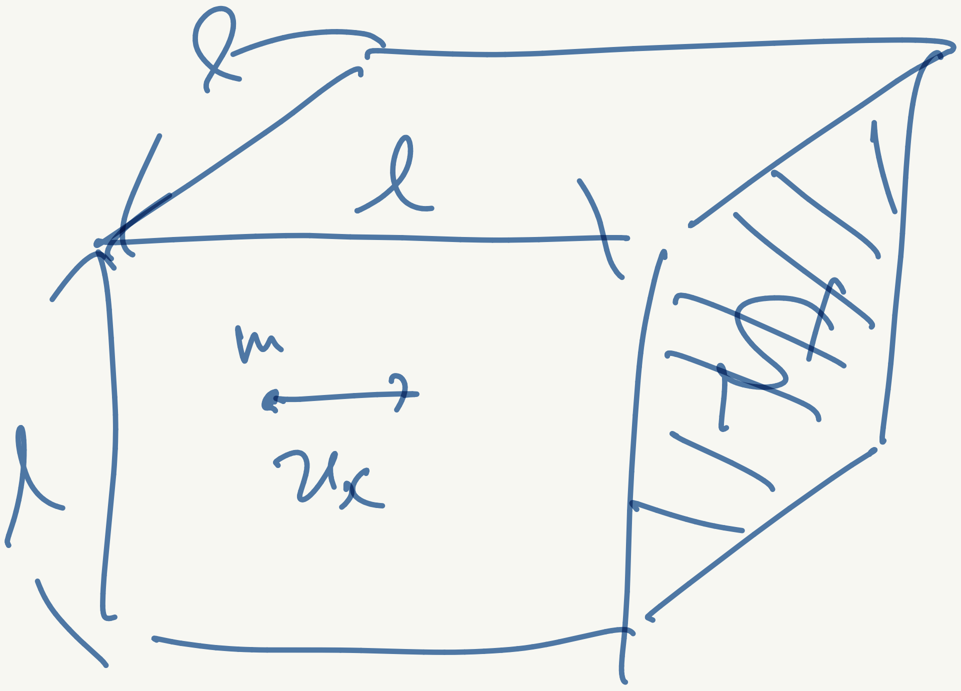
$$Q = \frac{5}{2} nR\Delta T \Rightarrow \frac{Q}{n\Delta T} = \frac{5}{2}R$$

定圧モル比熱の定義は

$$C_p = \frac{Q}{n\Delta T} \text{より}$$

$$= \frac{5}{2}R$$

気体分子運動論



ある分子が壁Sとの衝突により受ける力積は、
弾性衝突だとすると、逆向きに mu_x でかえってくるから

$$-2mu_x$$

一方 壁がこの分子から受ける力積は

$$+2mu_x$$

分子が $2l$ すすんだ時に必ず1回衝突するので、
時間 t の間にこの分子が衝突する回数は

$$\frac{u_x t}{2l}$$

つまり、分子が時間 t の間にSに与える力積は

$$2mu_x \times \frac{u_x t}{2l} = \frac{m u_x^2}{l} t$$

全分子がこの間にSに与える力積は

$$I = \sum \frac{m v_x^2}{l} t = \frac{mt}{l} \sum v_x^2$$

$$= \frac{mt}{l} \cdot N \cdot \frac{1}{N} \sum v_x^2$$

（今, $\frac{1}{N} \sum v_x^2 = \overline{v_x^2}$ より）

$$= \frac{mt}{l} \cdot N \cdot \overline{v_x^2}$$

$$= \frac{N \cdot m\overline{v_x^2}}{l} \cdot t$$

Sがうける平均の力は.

$$F = \frac{I}{t} = \frac{\frac{N m \overline{v_x^2}}{l} \cdot t}{t} = \frac{N m \overline{v_x^2}}{l}$$

圧力は $p = \frac{F}{l^2} = \frac{N m \overline{v_x^2}}{l^3}$

今 $V = l^3$ より

$$p = \frac{N m \overline{v_x^2}}{V}$$

$$\therefore pV = N m \overline{v_x^2}$$

$$\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2} = 3\overline{v_x^2} \quad (\because v_x = v_y = v_z)$$

$$\therefore \overline{v_x^2} = \frac{1}{3}\overline{v^2}$$

今 $pV = Nm\overline{v_x^2}$ より

$$= N \cdot m \cdot \frac{1}{3}\overline{v^2}$$

$$\therefore pV = \frac{1}{3}Nm\overline{v^2}$$

ところで理想気体のとき

$pV = nRT$ であるから

$$\frac{1}{3}Nm\overline{v^2} = nRT$$

アボガドロ定数を N_A とすると　$nN_A = N$ より

$$\frac{1}{3}nN_A m\overline{v^2} = nRT$$

$$m\overline{v^2} = \frac{3RT}{N_A}$$

$$\frac{1}{2}m\overline{v^2} = \frac{3}{2}\frac{R}{N_A}T$$

今、ボルツマン定数 $k_B\left(=\frac{R}{N_A}\right)$ より

$$\frac{1}{2}m\overline{v^2} = \frac{3}{2}k_BT$$

大事なことがわかった

気体分子運動論より

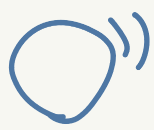
内部エネルギーのこと ⇒ $\frac{1}{2}m\overline{v^2} = \frac{3}{2}k_BT$

これはつまり、粒子1この平均の運動エネルギーは
温度がTのとき $\frac{3}{2}k_BT$ となることがわかった。

1つの粒子には x, y, z 方向の3つの自由度
があるので、これは あたかも、1自由度あたり
$\frac{1}{2}k_BT$ があたえられたものと解釈できる。

よって 以下がわかる。

単原子分子の場合 (N個)　x, y, z の3自由度



$$\text{エネルギー } U = 3\cdot\frac{1}{2}k_BT\cdot N$$
$$= \frac{3}{2}k_BT\cdot nN_A \qquad (N = nN_A)$$
$$= \frac{3}{2}n\cdot k_BN_AT$$
$$= \frac{3}{2}nRT \qquad (k_BN_A = R)$$

二原子分子の場合

単純に2粒子の場合 3自由度×2粒子=6自由度

だけれども ◎—◎ のようにつながっているので、矢印の方向にはうごくことができなくて、1自由度失う。

よって

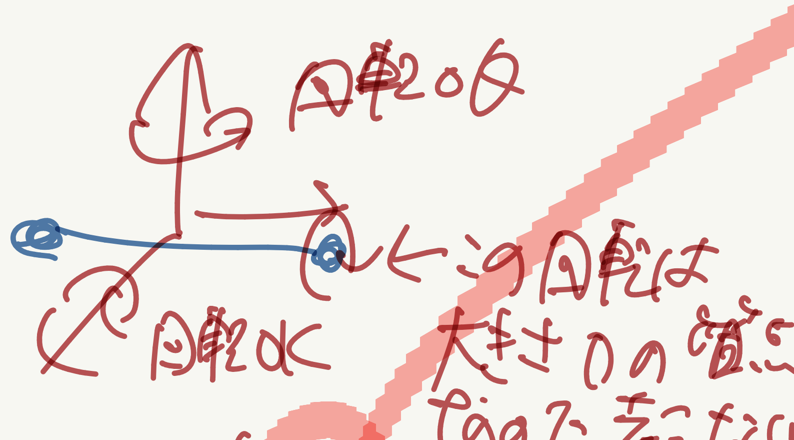
自由度 $2\times3-1=5$。

ゆえに $\frac{5}{2}k_BT$ のエネルギーを二原子分子はもつので、

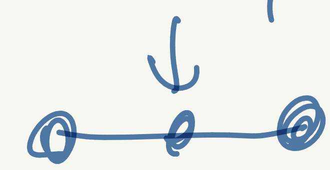
$$U=\frac{5}{2}k_BT\cdot N$$
$$=\frac{5}{2}k_BT\cdot nN_A$$
$$=\frac{5}{2}nRT$$

足して $2+3=5$ 自由度

もしくは次のように考えてもよい。



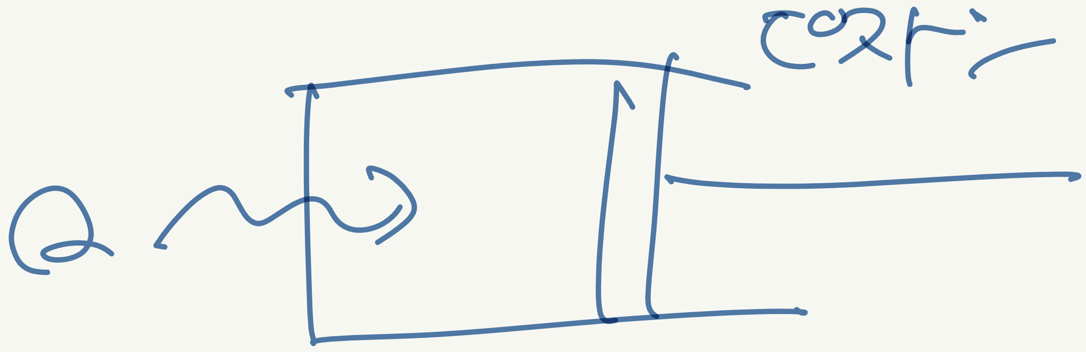
回転の自由度2



このように複合の場合は重心の運動で全体をとらえる。

重心の自由度は3。

通常次のように考えるのが素直でよい。



ピストンの中に気体があるとして、
外から熱Qをもらった。
すると、内部エネルギーUが変化。
また、気体がピストンの壁を押してピストンをうごかし、仕事Wをした。
つまりQは内部エネルギーの変化分と、
仕事につかわれたとみる。
これを式にすると

$Q = \Delta U + W$ となる。

Wは気体がした仕事を正としているので注意。
もし、気体がされた仕事をW'とすると、これは
$W' = -W$ のことなので、

$Q = \Delta U + W$

$Q - W' = \Delta U$

$Q + W' = \Delta U$

$\therefore \Delta U = Q + W'$

となる。

通常は、した仕事をWとするので、

$Q = \Delta U + W$ とするのがよいと思うが、

セミナー問題集はされた仕事Wとしているので、

注意。

$Q + W = \Delta U$ となっている。

モル比熱の定義、

n mol の気体を温度 ΔT 上げたとき

吸熱量が Q であった。

$$C = \frac{1}{n} \cdot \frac{Q}{\Delta T}$$ 定義式

これの物理的意味は1分子あたり、1°C上げるのにいくらの熱が必要であったかを表す。

熱力学の代表的な変化を以下にまとめる。

① 定積変化

ポイントは定積、つまり体積一定なのでピストンは動いておらず、$\Delta V=0$であるということ。

つまり $W=0$ (した仕事$=0$)

状態方程式 $pV_0=nRT$ (初期 $V=V_0$ とする)

エネルギー保存 $Q=\Delta U+W$

$Q=\Delta U+0=\Delta U$

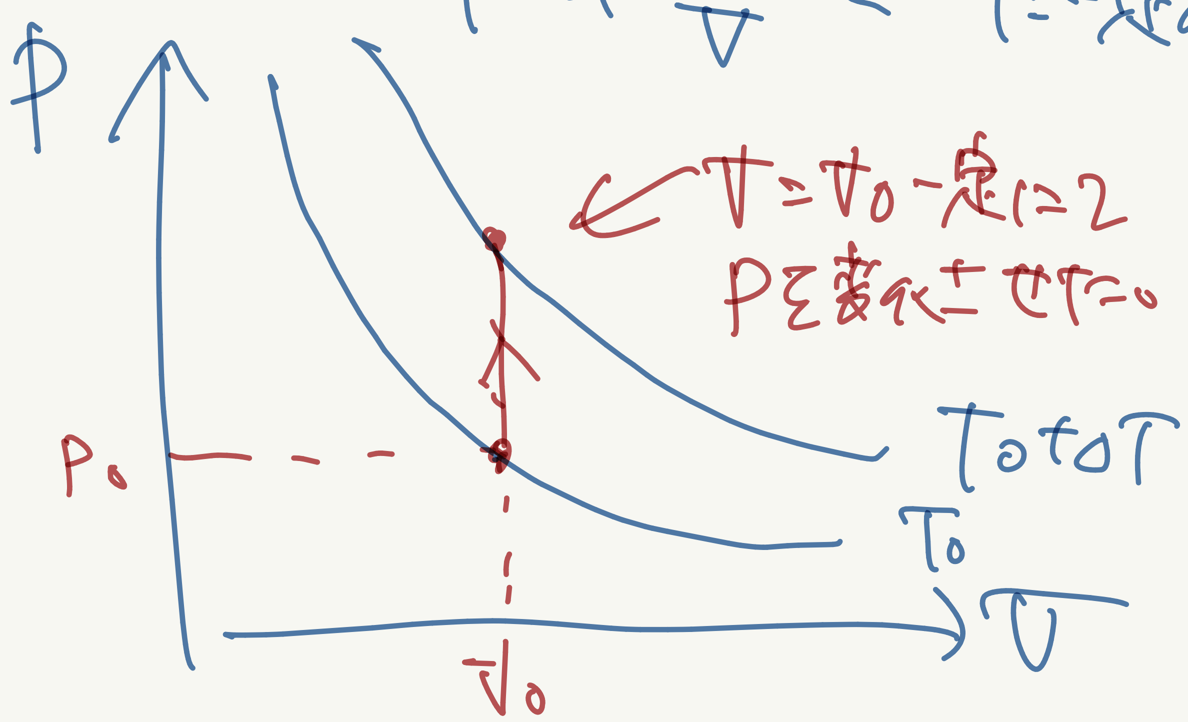
$\therefore Q=\Delta U$

もしpV図でかくと、

$pV=nRT$ ($nR=$一定より)

$pV \propto T$

$p \propto \frac{T}{V}$ ← $T=$一定の時反比例の式



$W=\int p\,dV$ より

$dV=0$だから

確かに $W=0$

×=ヒチなし

体積モル比熱 C_v は定義式より

$$C_v = \frac{1}{n} \cdot \frac{Q}{\Delta T}$$

$$= \frac{1}{n} \cdot \frac{\Delta U}{\Delta T} \quad (\because Q = \Delta U)$$

$$\therefore \Delta U = nC_v \Delta T \qquad \therefore U = nC_v T$$

$$\left(\because \int \Delta U = U, \quad \int \Delta T = T\right)$$

今、単原子分子の場合

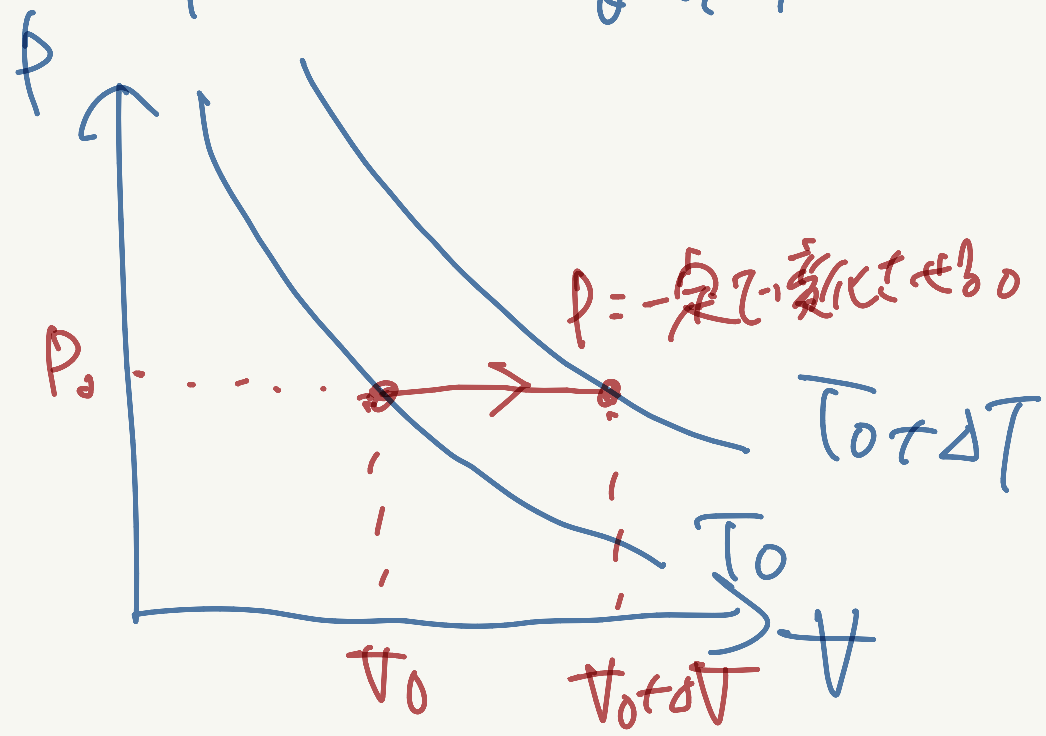
$U = \frac{3}{2}nRT$ であるので、

と比較すると、

$$C_v = \frac{3}{2}R$$

② 定圧変化。

pV 図に書くと、



状態方程式 $p_0 V = nRT$

エネルギー 定積比熱 C_V を用いると

$$\Delta U = nC_V\Delta T$$

$$W = \int_{V_0}^{V_0+\Delta V} p_0\, dV$$

$$= p_0\Delta V$$

$$= nR\Delta T \quad (\because p_0V = nRT \text{より})$$

よって $Q = \Delta U + W$

$$= nC_V\Delta T + nR\Delta T$$

$$= n(C_V+R)\Delta T$$

$\therefore Q = n(C_V + R)\Delta T$

モル比熱の定義式より定圧モル比熱を C_P とすると、

$$C_P = \frac{1}{n}\frac{Q}{\Delta T}$$

$$= C_V + R$$

$$\therefore \underline{C_P = C_V + R}$$

Mayerの関係という

よって C_V がわかれば Mayerの関係から

$C_P = C_V + R$ を計算すれば C_P が求められる

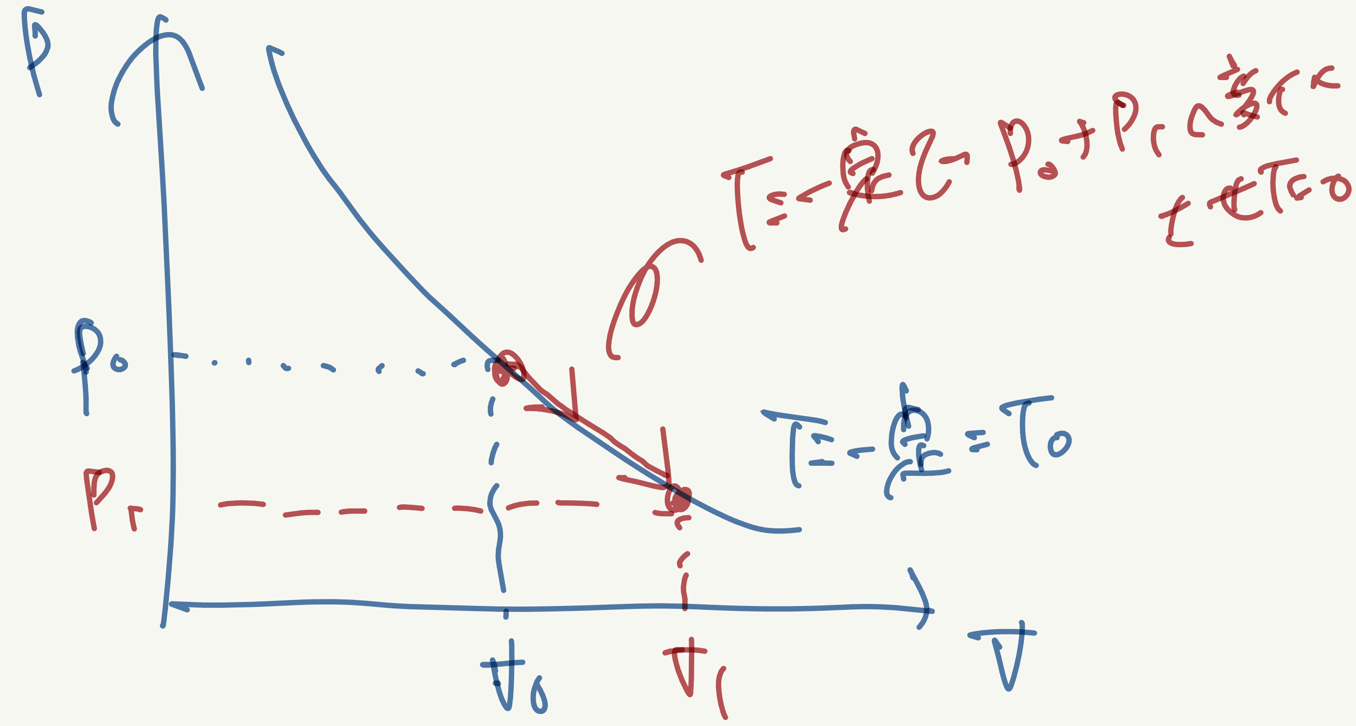
ことがわかった。

したがって以下の表を得る。

	C_V		C_P
単	$\frac{3}{2}R$	$\xrightarrow{+R}$	$\frac{5}{2}R$
二原子分子	$\frac{5}{2}R$	$\xrightarrow{+R}$	$\frac{7}{2}R$

これ大切!!

③ 等温変化。



(式) $pV = nRT$

(I) 等温なので温度が変化しないので内部エネルギーは変化しない。

$$\Delta U = 0$$

$$\therefore\ Q = \Delta U + W = 0 + W$$

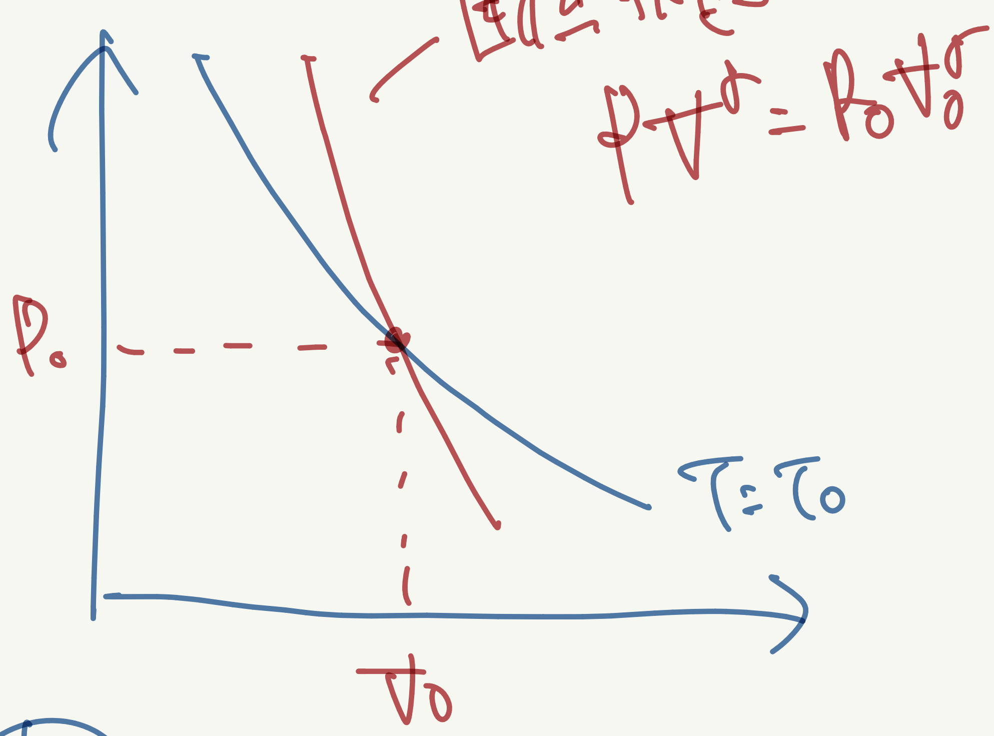
$$\therefore\ Q = W = \int_{V_0}^{V_1} p\,dV = nRT_0 \int_{V_0}^{V_1} \frac{dV}{V}$$

$$\left(pV = nRT,\quad p = \frac{nRT}{V} \right)$$

$$\boxed{\int \frac{1}{x}\,dx = \log x + C} \longrightarrow = nRT_0 \cdot \log \frac{V_1}{V_0}$$

$p_0V_0 = nRT_0$
$p_1V_1 = nRT_0$ $\longrightarrow$ $= nRT_0 \log \frac{p_0}{p_1}$

④ 断熱変化



(ア) $pV = nRT$

(イ) 断熱なので $Q = 0$ となる

$Q = \Delta U + W$ より

$0 = \Delta U + W$

なんとなくの大小で考える(定性的にギロンする)

$V\uparrow \Rightarrow W > 0 \Rightarrow \Delta U < 0 \Rightarrow T\downarrow$

↑は上がるとイミする。

仕事をするので

$0 = \Delta U + W$ より

内部エネルギー変化が負なので Tは下がる

次に定量的に求めてみる。

状式 $PV=nRT$ ——①

Ⅰ $0=\Delta U+W$

$0=nC_v dT+PdV$ ——②

①より $P=\dfrac{nRT}{V}$ 、これを②に代入して、

$$nC_v\,dT+\frac{nRT}{V}dV=0$$

両辺をT、n、C_vで割る。

$$\frac{dT}{T}+\frac{R}{C_v}\frac{dV}{V}=0$$

両辺を積分する

$$\int\frac{dT}{T}+\frac{R}{C_v}\int\frac{dV}{V}=\mathrm{const}\ (=一定)$$

$$\log T+\frac{R}{C_v}\log V=\mathrm{const}$$

$$\log T+\log V^{\frac{R}{C_v}}=\mathrm{const}$$

$$\log T\cdot V^{\frac{R}{C_v}}=\mathrm{const}$$

↓次へ

$$\log T\cdot V^{\frac{R}{C_v}} = const.$$

今 $\gamma = \dfrac{C_p}{C_v}$ とおくと、

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{C_v+R}{C_v} = 1+\frac{R}{C_v}$$

$\uparrow$
mayer

$$\therefore \frac{R}{C_v} = \gamma - 1$$

よって $\log T\cdot V^{\frac{R}{C_v}} = const$

$$\log T\cdot V^{\gamma-1} = const$$

$$\therefore T V^{\gamma-1} = const$$ poissonの式

今 $PV = nRT$ より

$$T = \frac{PV}{nR}$$

よって $T\cdot V^{\gamma-1} = const$

$$\frac{PV}{nR}\cdot V^{\gamma-1} = const$$

$$\therefore P\cdot V^{\gamma} = const \quad \left(\because \frac{1}{nR} = 一定\right)$$

$$V = \frac{nRT}{P} \quad 5y$$

$$P^{1-\gamma} \cdot T^{\gamma} = \text{const} \in u2).$$