0.1 分子運動論

一辺が l の立方体の系を考えると

$$\begin{aligned}\Delta\langle \boldsymbol{p}\rangle &= \langle \boldsymbol{F}t\rangle \\ &= nN_A \times 2m\langle v_x\rangle \times \frac{\langle v_x\rangle t}{2l} \\ \therefore \langle \boldsymbol{F}\rangle &= \frac{nN_A m\langle v_x^2\rangle}{l}\end{aligned}$$

ゆえに

$$\begin{aligned}P = \frac{\langle F\rangle}{S} &= \frac{nN_A m\langle v_x^2\rangle}{l^3}, \\ \therefore PV &= nN_a m\langle v_x^2\rangle \\ &= \frac{1}{3}nN_A m\langle v^2\rangle\end{aligned}$$

これを理想気体の状態方程式（実験則）と比較すると

$$\begin{aligned}nRT &= \frac{2}{3}nN_A\frac{1}{2}m\langle v^2\rangle \\ \therefore \frac{3RT}{2N_A} &= \frac{1}{2}m\langle v^2\rangle \\ \therefore \frac{3}{2}k_BT &= \frac{1}{2}m\langle v^2\rangle\end{aligned}$$

Def. 0.1 (温度 T の定義)**.**

$$\frac{3}{2}k_bT = \frac{1}{2}m\langle v^2\rangle$$

ここで k_B はボルツマン定数:

$$k_B = \frac{R}{N_A} = 1.38 \times 10^{-23}\,\mathrm{J\,K^{-1}}$$

0.2 内部エネルギー

Def. 0.2 (内部エネルギー)**.**
系の運動エネルギーと位置エネルギーの和を内部エネルギーという.
特に理想気体では以下.

$$U = \frac{1}{2}m\langle v^2\rangle \times N$$

Cor. 0.3 (内部エネルギーの表現)**.**

$$\begin{aligned}U &= \frac{1}{2}m\langle v^2\rangle \times N \\ &= \frac{3}{2}k_B T \times N \\ &= \frac{3}{2}nRT \\ &= \frac{3}{2}PV\end{aligned}$$

これによると内部エネルギーは系の温度によって決まり, 反応の経路によらない.

0.3 モル比熱

	Q =	ΔU	$+W_{out}$
定積変化	$nC_v\Delta T$	$nC_v\Delta T$	0
定圧変化	$nC_p\Delta T$	$nC_v\Delta T$	$P\Delta V$
等温変化	Q	0	W^*
断熱変化	0	$nC_v\Delta T$	$-nC_v\Delta T$
一般変化	Q	$nC_v\Delta T$	(P-V グラフ)

Def. 0.4 (モル比熱)**.**
1 mol の気体を 1 K 上昇させるのに要する熱量をモル比熱という.

$$C = \frac{Q}{n\Delta T}$$

Thm. 0.5 (単原子理想気体の定積モル比熱)**.**

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

単原子理想気体で定積変化を考えると

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

これと

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

を比較して

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

を得る.(単原子理想気体の定積モル比熱)

Thm. 0.6 (Mayer の関係式)**.**

$$C_P = C_V + R$$

定圧変化において, 熱力学第一法則より

$$nC_p\Delta T = nC_v\Delta T + P\Delta V$$

ここで $P\Delta V = nR\Delta T$ の平衡を保つ反応においては上式から $n\Delta T$ を除して

$$C_p = C_v + R$$

を得る.

Thm. 0.7 (Poisson の法則)**.** 平衡を保った断熱変化において, 以下が成り立つ.

$$PV^\gamma = \text{const.}$$
$$TV^{\gamma-1} = \text{const.}$$
$$\frac{P^{\gamma-1}}{T^\gamma} = \text{const.}$$

ここで $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ である

系の変化:$(P, V, T) \to (P + \Delta P, V + \Delta V, T + \Delta T)$ について

$$\frac{\Delta P}{P} + \frac{\Delta V}{V} = \frac{\Delta T}{T}$$

が一次近似的に成り立つ.

$$\because (P + \Delta P)(V + \Delta V) = nR(T + \Delta T)$$

また

$$\frac{dU}{U} = \frac{dT}{T} = -\frac{Rw_{out}}{C_vPV} = -\frac{RdV}{C_vV}$$
$$\therefore \int \frac{dT}{T} = -\frac{R}{C_v}\int \frac{dV}{V}$$
$$\therefore \log TV^{\frac{R}{C_v}} = \text{const.}$$
$$\therefore TV^{\gamma-1} = \text{const.}$$

ほかにも

$$-\frac{RdV}{C_vV} = \frac{dT}{T} = \frac{dP}{P} + \frac{dV}{V}$$
$$\therefore \frac{dP}{P} + \gamma\frac{dV}{V} = 0$$
$$\therefore PV^\gamma = \text{const.}$$

$$\frac{dT}{T} + \frac{RdV}{C_vV} = \gamma\frac{dT}{T} - \frac{R}{C_v}\frac{dP}{P} = 0$$
$$\therefore \frac{T^\gamma}{P^{\gamma-1}} = \text{const.}$$

のようにして得られる.