

## 0.1 分子運動論

一辺が  $l$  の立方体の系を考えると

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

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

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

**Def. 0.1** (温度  $T$  の定義).

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

ここで  $k_B$  はボルツマン定数:

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

## 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).

$$\begin{aligned}
 U &= \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle \times N \\
 &= \frac{3}{2} k_B T \times N \\
 &= \frac{3}{2} n R T \\
 &= \frac{3}{2} P V
 \end{aligned}$$

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 =	$\Delta U$	+ $W_{out}$
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

$$\Delta U = \frac{3}{2} n R \Delta T$$

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.

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

ここで  $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$  である

系の変化:  $(P, V, T) \rightarrow (P + \Delta P, V + \Delta V, T + \Delta T)$  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.

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

また

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

ほかに

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

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

のようにして得られる.