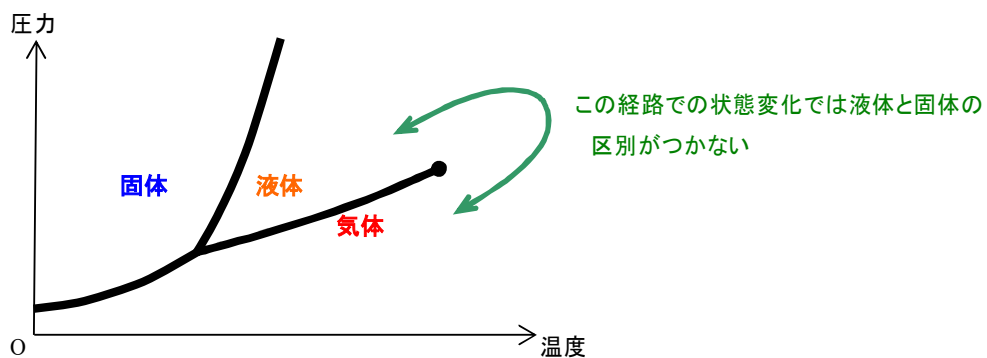


1. 物質の状態

熱力学は、物質の状態と物質に入る(または、物質から出る)仕事やエネルギーの関係性を表した物理の分野の1つである。物質の状態を特徴づける**状態量**として、**体積・圧力・温度・物質質量**がある。これらの状態量を変化させることで、物質の状態として、**固体・液体・気体**となる。この章では、これらの状態についてまとめ、状態量について復習する。

1-1. 固体・液体・気体 (Solid・Liquid・Gas)

物質は多数の原子・分子から成り立っている。多数の原子・分子からなる物体は圧力や温度によって固体(Solid)、液体(Liquid)、気体(Gas)の3つのいずれかの状態をとる。多くの物質では、物質の温度を高くしていくと、固体→液体→気体の順に物質の状態が変化する。例えば、縦軸に圧力 p 、横軸に温度 T をとるとそれらの状態は下の図 1 のように配置する。

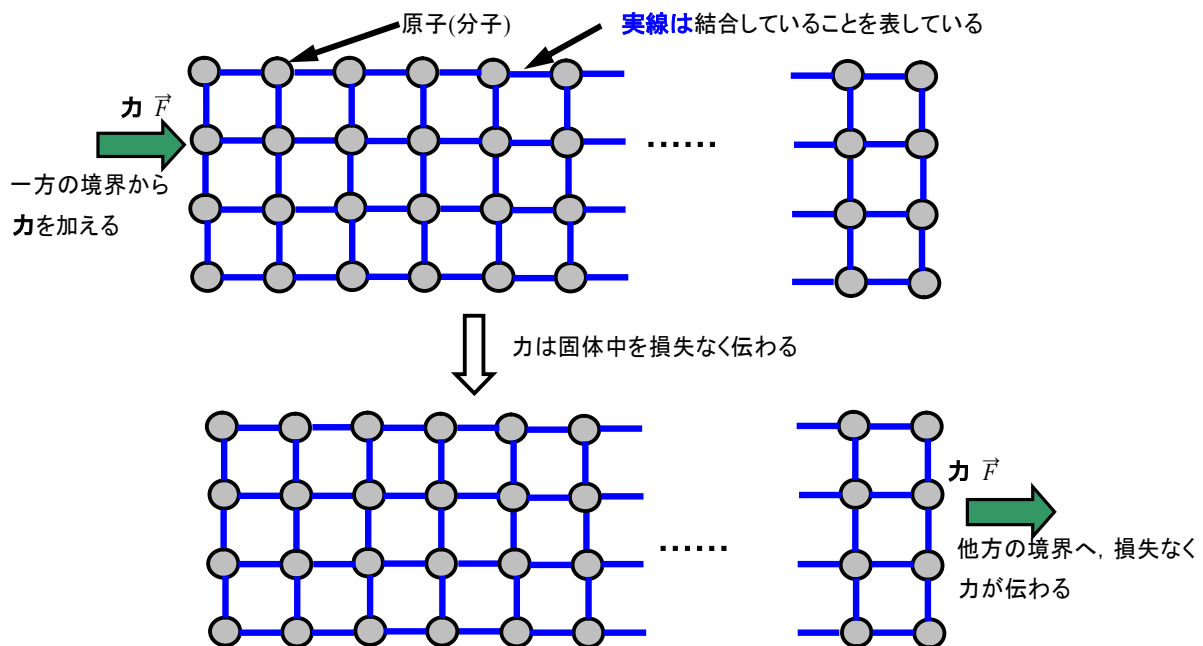


例えば、水は 1 気圧の下で、0 °C で固体(氷)から液体(水)に、100 °C で液体(水)から気体(水蒸気)へ状態が変化する。

3 つの状態を区別するのは、原子・分子の配列や結合の違いによる。以下では、それらの 3 つの状態の違いについて、簡単な図を用いて説明しよう。

・固体

原子・分子同士が結合し、規則的に配置した状態をとる。ある境界から力を加えると、規則的な配列をとった状態を保持して、もう一方の境界へ加えられた力を損失なく² 伝えることができる。

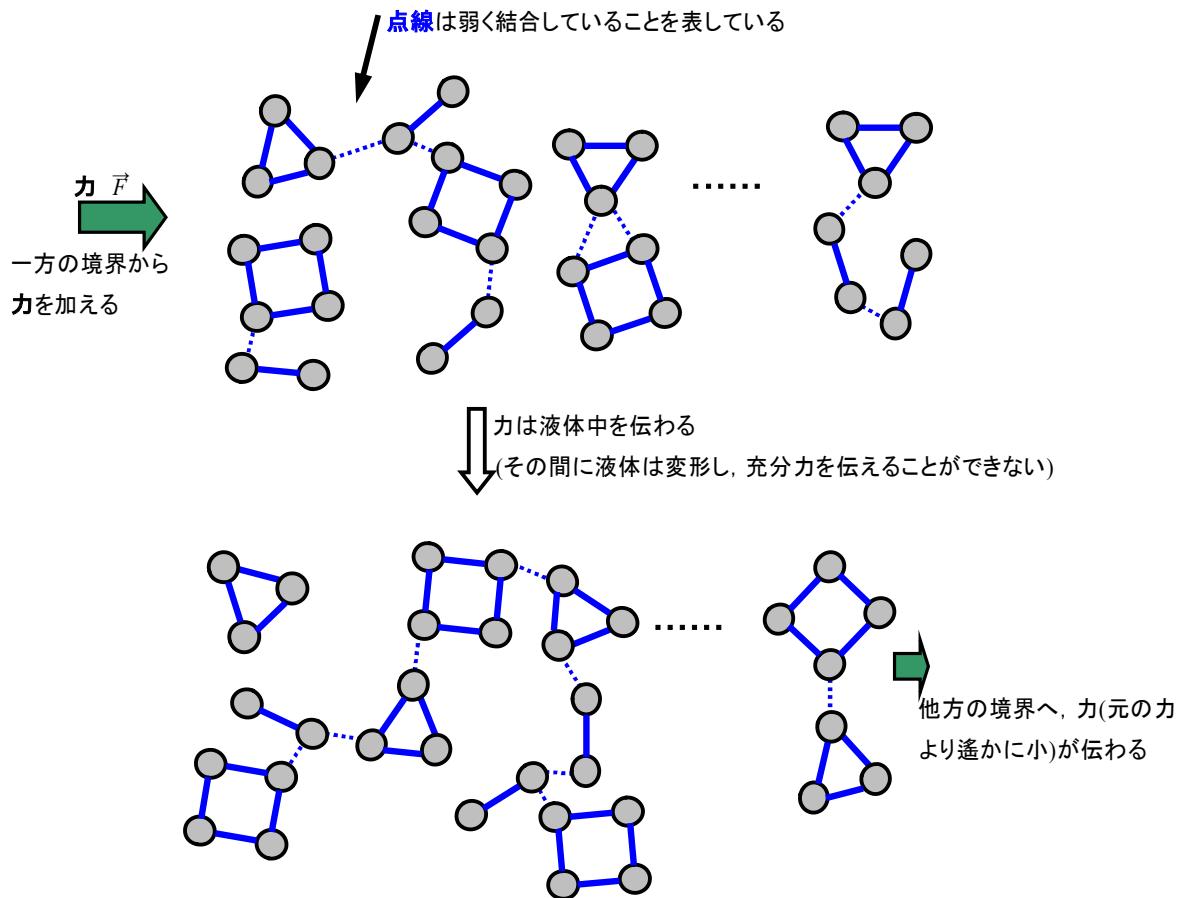


¹ この図を「状態図」、あるいは「相図」と呼ぶ。また、固体の状態を固相、液体の状態を液相、気体の状態を気相と呼ぶ。

² もちろん、理想的な場合での話。

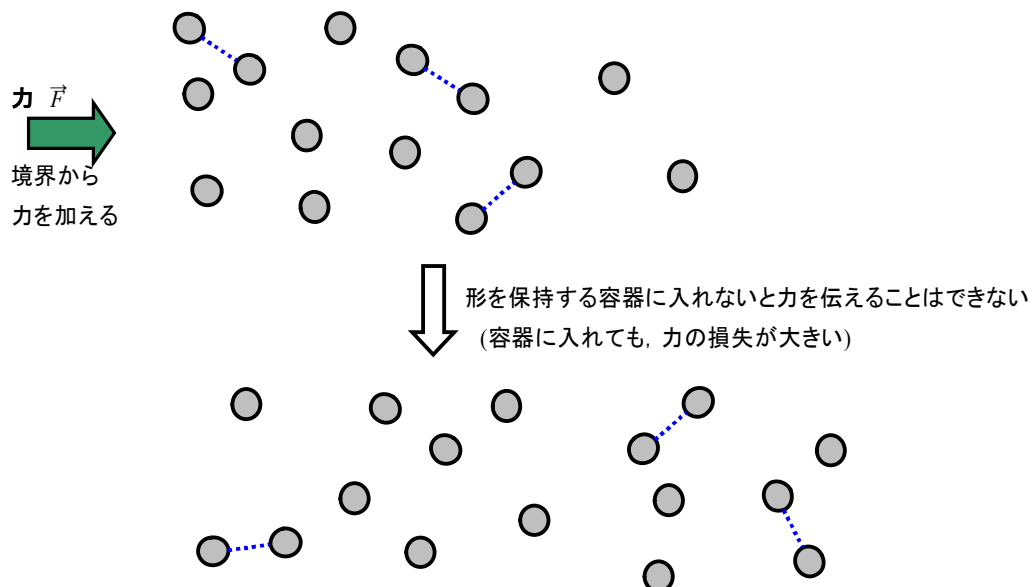
・液体

原子・分子間どうしの結合が緩やかである。しかしながら、物質全体がまとまった(凝縮した)状態を保持しようとする力が働いている。ある境界から力を加えると、形が変形し、加えられた力の一部が失われ、もう一方の境界に伝わる。



・気体

原子・分子間どうしの結合がほとんどなく、自由に動くことができる状態。容器に入れないとその形を保持できなくて、遠方にまで分子が拡がっていく。容器に入れない状態で、ある境界から力を加えると、(形が保持できないので)反対方向の境界へ力を伝えることができない。



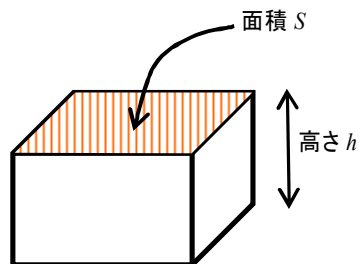
固体中においても、原子・分子は振動(動いている)しているが、液体、気体と状態が変化するに従って、原子・分子の動きがより活発になり、原子・分子間の結合による束縛から逃れて自由に運動する。

1-2. 体積(Volume) V

物質は空間のある領域を占有する。その占有した空間の量を体積 V と呼ぶ。例えば、直方体では、体積 V は「底辺の面積 $S \times$ 高さ h 」とする。ここで、底辺の面積 S は、底辺における長方形の「縦の長さ \times 横の長さ」である。

$$V = S h$$

(1-2-1)



・体積の単位

体積の単位は、「(面積の単位) \times (長さ)」なので、「(長さの単位)³」となる。長さの単位として「m(メートル)」を採用すると、体積の単位は下の式のように「m(メートル)を3回かけた、立法メートル(cubic meter)」で表す。

$$\text{体積の単位} = \text{m}^3$$

(1-2-2)

他の体積の単位としては、 cm^3 や L (小文字で「ℓ」とも書くときもある) (「リットル」と呼ぶ) がある。1 L の体積は1辺の長さが10 cm の立方体の体積と等しい。

$$1 \text{ m}^3 = (1 \text{ m})^3 = (100 \text{ cm})^3 = (10^2 \text{ cm})^3 = 10^{2 \times 3} (\text{cm})^3 = 10^6 \text{ cm}^3$$

(1-2-3)

$$\rightarrow 1 \text{ cm}^3 = 10^{-6} \text{ m}^3$$

$$1 \text{ L} = (10 \text{ cm})^3 = 1000 \text{ cm}^3 = 10^3 \text{ cm}^3 = 10^3 \times 10^{-6} \text{ m}^3 = 10^{3-6} \text{ m}^3 = 10^{-3} \text{ m}^3$$

(1-2-4)

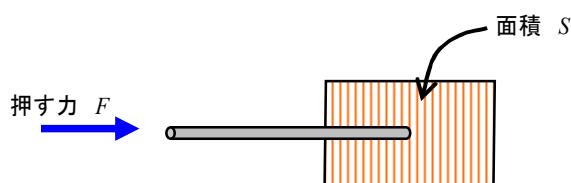
水 1 g(グラム)の体積はおおよそ、 $1 \text{ cm}^3 = 1 \text{ cc}$ (「cubic centimeter の略」) であり、水 1 kg の体積はおおよそ 1 L である。

1-3. 圧力(Pressure) p

面積 S の平板を垂直に、力の大きさ F で押すとしよう。そのとき、圧力 p は下の式のように「単位面積(1 m^2)あたりに働く力」として定義する。

$$p \equiv \frac{F}{S}$$

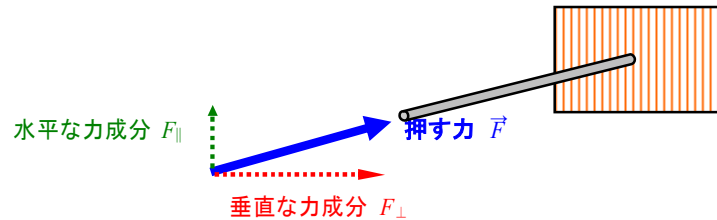
(1-3-1)



* 圧力の一般化 (難しいので、初学者は省略すること)

一般には、力を加えて面を押す際、必ずしも「加える力は面に対して垂直になる」とは限らない。
 その場合、「面に対して垂直な力」と「面に対して平行な力」の2つに分類する。

押す力 \vec{F} について、下の図のように面と垂直となる力 F_{\perp} と面と水平になる力 F_{\parallel} に分けて考えよう。



一般に、単位面積あたりに働く力のことを、「応力(Stress)」と呼ぶ。応力は2つに分類できる。

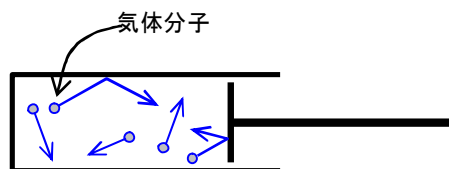
$$\text{応力} \rightarrow \begin{cases} \text{① 法線応力(圧力と同じ)} & \leftarrow \text{面の法線方向(垂直方向)に働く応力} \\ & = F_{\perp}/S \\ \text{② 剪断(せん断)応力} & \leftarrow \text{面と同じ向き(平行)に働く応力} \\ & = F_{\parallel}/S \end{cases}$$

面の法線方向(面に対して垂直方向)が i 方向 (i 方向 = x , y または z 方向)とし、
 力の向きが j 方向 (j 方向 = x , y または z 方向)を向いた力 F_j の時、応力 σ_{ij} は

$$\sigma_{ij} = \frac{F_j}{S_i}$$

と定義される(添え字の i と j が等しい時は法線応力、異なる時が剪断応力となる)。

気体が持つ圧力も同様に考える。気体を体積 V の容器に閉じこめると、容器内の気体分子は激しく運動し、容器の壁にぶつかり跳ね返る。気体分子が壁に衝突し跳ね返る際、気体分子は壁を押し、壁に力を与えている。



容器内の気体の持つ圧力 = 気体分子が単位面積あたりに容器の壁を押す力

・圧力の単位

1 m² (平方メートル)の面に垂直に、1 N(ニュートン)の力を加えたときの圧力を 1 Pa(パスカル³)と定義する。したがって、(1-3-1)式より、圧力の単位 Pa は下のように他の単位を用いて表すことができる。

$$\begin{aligned} \text{圧力の単位} &= \text{力の単位} / \text{面積の単位} = \text{N(ニュートン)} / \text{m}^2 (\text{平方メートル}) = \frac{\text{N}}{\text{m}^2} = \text{kg} \frac{\text{m}}{\text{s}^2} / \text{m}^2 = \frac{\text{kg}}{\text{m s}^2} \\ \rightarrow \quad \text{Pa} &= \text{N/m}^2 \end{aligned} \quad (1-3-2)$$

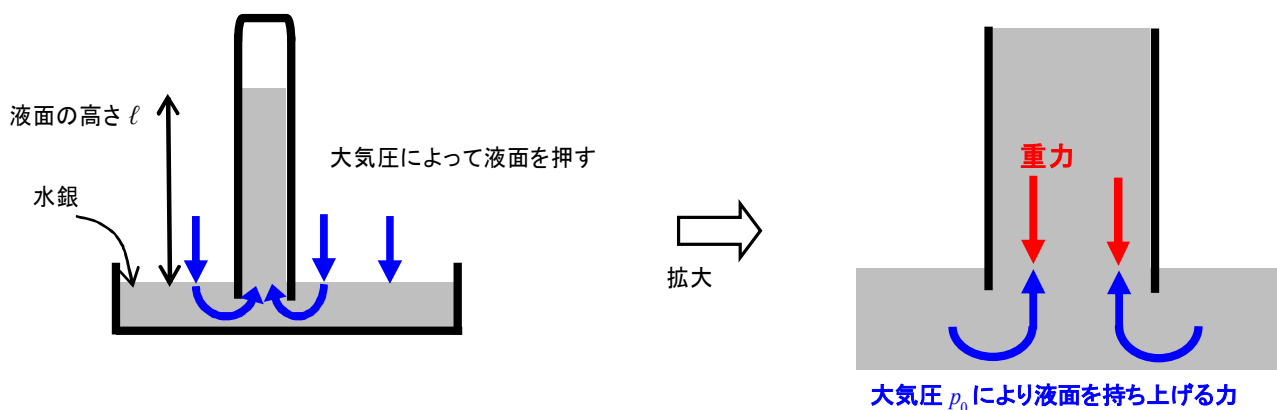
・その他の圧力の単位

地上(海拔 0 m)での空気のもつ平均の圧力を 1 気圧(1 atm⁴)と定義する。

$$\text{地上での大気圧} = 1 \text{ 気圧} = 1 \text{ atm} \quad (1-3-3)$$

また、水銀(元素記号: Hg)を細長い筒に入れて下の図のようにすると、細長い管内の水銀の液面は 1 atm の下では 76 cm = 760 mm まで上昇することができる。これより上の空間は真空⁵となる。この現象は起こる理由は、「下にある水銀の液面を大気圧による力が押すため、管内の水銀の液面が持ち上がり、大気圧による力と液面が持ち上がった水銀にかかる重力がつりあっている」からである。管内にある水銀の液面が 760 mm まで持ち上がる圧力を 760 mmHg と定める。

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ Torr (トル)}^6 \quad (1-3-4)$$



大気圧による持ち上げる力 F と水銀柱に働く重力 Mg が釣り合っているので、大気圧(1 気圧)は下のようにして求めることができる。

$$F = Mg$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{大気圧} = p_0 \quad \rightarrow \quad \text{大気圧による力} = F = p_0 S \\ \text{水銀柱の断面積} = S [\text{m}^2], \text{水銀柱の高さ} = \ell [\text{m}], \text{水銀の密度} = \rho_{\text{Hg}} [\text{kg/m}^3] \\ \text{水銀柱の質量 } M = \text{密度} \times \text{水銀柱の体積} = \rho_{\text{Hg}} V = \rho_{\text{Hg}} (S \ell), \text{水銀柱にかかる重力 } Mg = \rho_{\text{Hg}} (S \ell) g \\ \text{また, 水銀の密度 } \rho_{\text{Hg}} = 13.6 \text{ g/cm}^3 = 1.36 \times 10^4 \text{ kg/m}^3 \end{array} \right.$$

$$p_0 = \rho_{\text{Hg}} \ell g$$

³ パスカル(Blaise Pascal)は 17 世紀、フランスの数学者・物理学者・哲学者・思想家で、天才の誉れが高い。機械式計算機を作り、思想書「パンセ(フランス語で瞑想録)」を著したとして有名。

⁴ atm(アトム)は「atmospher(大気)」に由来する。

⁵ 正しくは、水銀が蒸発した気体が入る。

⁶ 「Torr」は 17 世紀イタリアの物理学者のトリチェリ(Evangelista Torricelli; ガリレオの弟子)にちなんだ圧力の単位である。真空工学などで用いられる。

$$\rightarrow 1 \text{ 気圧} = 1.36 \times 10^4 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \times 0.76 \text{ m} \times 9.8 \frac{\text{m}}{\text{s}^2} = 1.013 \times 10^5 \left[\frac{\text{kg}}{\text{m s}^2} = \frac{\text{N}}{\text{m}^2} = \text{Pa} \right] = 1013 \text{ hPa} \quad (1-3-5)$$

「1 hPa(ヘクトパスカル)= 100 Pa」と定義する。

1-4. 温度(Temperature) T

温度としてよく使われるものとして、セルシウス温度(摂氏温度)と絶対温度⁷がある。セルシウス⁸温度(摂氏温度)の単位は $^{\circ}\text{C}$ で、1気圧の下で水の凝固点(水から氷になる温度)を 0°C 、水の沸点(水から水蒸気になる温度)を 100°C とし、それらの間を100等分した温度を 1°C として温度を決めた⁹。絶対温度の単位は K (ケルビン¹⁰)で、物体の絶対温度は必ず正(プラス)の値をとる。摂氏温度 $t[^{\circ}\text{C}]$ と絶対温度 $T[\text{K}]$ との間の換算関係は下の式から求めることができる。

$$T = t + 273.15 \quad (1-4-1)$$

絶対零度 $T = 0 \text{ K}$ は、摂氏温度 $t = -273.15^{\circ}\text{C}$ である。なお、「温度」については、4章「分子運動論」も参照すること。上の式から、絶対温度の変化 ΔT と摂氏温度の変化 Δt は等しい。

$$\Delta T = \Delta t \quad (1-4-2)$$

1-5. 物質としてのモル数(mol) n

物質1 mol(モル)は、「質量数12の炭素 ^{12}C の質量が12 gとなる量」と定義する。炭素 ^{12}C は陽子数6ヶ、中性子数6ヶからなる原子で質量数は12である。炭素は同位体がほとんど存在せず¹¹、原子量は質量数とほぼ同じ「12.011 \div 12」である。他の元素では、同位体が自然界に存在する割合が高い元素もあり、原子量は一般には小数となる。例えば、塩素 Cl の原子量は35.5(^{35}Cl の存在比が0.75、 ^{37}Cl の存在比が0.25なので、塩素の原子量 $= 35 \times 0.75 + 37 \times 0.25 = 35.5$)である。

炭素 ^{12}C を12 g集めた時、 ^{12}C の原子の全個数をアボガドロ定数¹² N_{Av} と呼ぶ。したがって、原子(分子)をアボガドロ定数の数だけ集めた量がその原子(分子)の1 molに相当する。アボガドロ数 N_{Av} は、実験により、 $N_{\text{Av}} = 6.02 \times 10^{23} \text{ 個/mol}$ と測定されている。ある原子(分子)の個数を N とすると、モル数 n は、下の式で表すことができる。

$$n = \frac{N}{N_{\text{Av}}} \quad (1-5-1)$$

原子(分子)の原子量(分子量)を M 、その物質の質量を m とすると、物質のモル数 n は下の式のようにも表すことができる。

$$n = \frac{m}{M} \quad (1-5-2)$$

⁷ その他にファーレンهایت温度(華氏温度)がある。ファーレンهایت温度は英米での一般生活によく用いられる。ファーレンهایت温度の単位は $^{\circ}\text{F}$ と表される(Mr. Fahrenheit; Gabriel Fahrenheit)を中国語で「華氏」と書くことにちなむ。

⁸ 18世紀のスウェーデンの物理学者(Mr. Celsius; Anders Celsius)を中国語で「摂氏」と書くことにちなむ。

⁹ 例えば、1気圧の下で、ある気体(0°C から 100°C の間は気体として存在する気体)をシリンダーに閉じこめ、 0°C と 100°C の時のシリンダーにつけたピストンの位置に目印をつけて、それを100等分して温度計にする。普通に使われる温度計(例えば、水銀温度計)は液体を用いて、温度上昇に従って、体積も膨張するので、体積膨張に対応した目盛りをつけ、温度を測定することが多いが、体積の膨張する割合が温度上昇に単純に比例するとは限らない。

¹⁰ 19世紀のイギリスの物理学者でケルビン男爵(Lord Kelvin, 本名はウィリアム・トムソン(William Thomson))にちなむ。

¹¹ 天然には、放射性同位元素 ^{13}C は1.07%、 ^{14}C は微量、存在する。放射性同位体 ^{14}C の半減期は5730年で年代測定等に用いられる。

¹² アボガドロ定数(アボガドロ(Amedeo Avogadro))は18世紀後半から19世紀前半のイタリアの物理学者・化学者で、単位は「個/mol = 1/mol」(数の単位「個」は単位として省略できる)である。1モルの分子の数を求めるときにモル数にアボガドロ定数を掛けて求める。

1-6. 理想気体の状態方程式 - ボイル・シャルルの法則 -

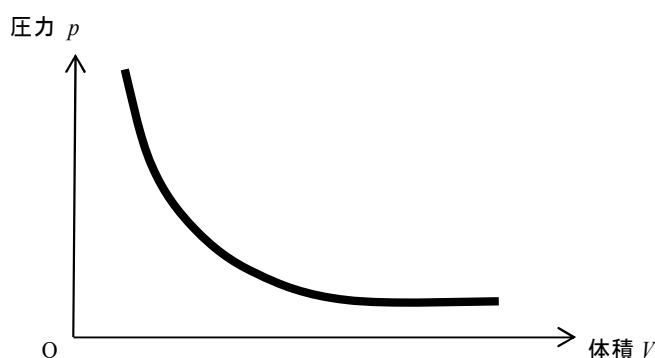
気体には、その性質の違いから「理想気体」と「実在気体」がある。下で示すボイルの法則、およびシャルルの法則が成立する気体のことを理想気体と呼ぶ。現実の気体を実在気体と呼ぶ。実在気体では、理想気体で成立するこれら 2 つの法則から、少しずれる。その理由として、実在気体では、理想気体と違い、気体分子の大きさや気体分子間に働く力の影響を受けるためであると考えられている。

・ボイル¹³の法則

17 世紀のイギリスの物理学者のボイルは下の式のように、温度が一定となる気体において、気体の圧力 p と体積 V の積がほぼ一定となることを発見した(または、圧力 p と体積 V は反比例の関係)。

$$pV = \text{一定} \quad (1-6-1)$$

縦軸に圧力 p を、横軸に体積 V をとった p - V グラフは、反比例のグラフとなる。

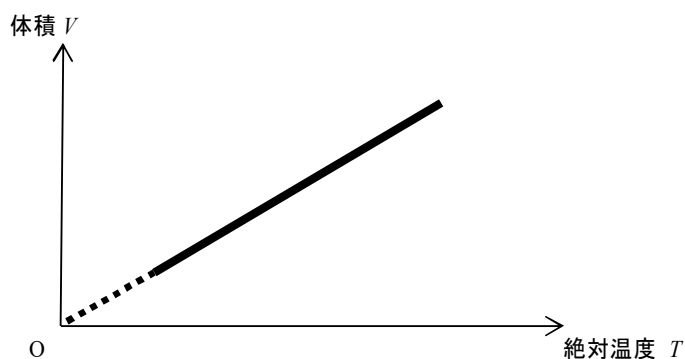


・シャルル¹⁴の法則

18 世紀のフランスの物理学者のシャルルは下の式のように、圧力が一定となる気体において、気体の体積 V と絶対温度 T の比がほぼ一定となることを発見した。

$$\frac{V}{T} = \text{一定} \quad (1-6-2)$$

縦軸に体積 V を、横軸に絶対温度 T をとった V - T グラフは、比例のグラフとなる。また、現在、存在する物質は絶対零度付近では気体でなく液体か固体となるので、絶対零度の近くではシャルルの法則は適用できない。



¹³ ボイル(Robert Boyle)は 17 世紀のイギリスの物理学者で、ボイルの法則は 1661 年に発見された。

¹⁴ シャルル(Jacques Charles)18 世紀中頃から 19 世紀初頭のフランスの物理学者で、シャルルの法則は 18 世紀末ごろシャルルが発見したが、ゲイ・リュサックによって 1802 年に発表された。歴史的にはシャルルの法則から、絶対温度を導入した。

・ボイル・シャルルの法則

ボイルの法則とシャルルの法則を組み合わせた法則で、下の式のように 1 mol の気体の圧力 p と体積 V の積に対して絶対温度 T の比が一定値 R となる。

$$\frac{pV}{T} = \text{一定} = R \quad (1-6-3)$$

(1-6-3)式において、絶対温度 T が一定となる場合はボイルの法則を表し、(1-6-1)式を満たし、一方、圧力 p が一定となる場合はシャルルの法則を表す(1-6-2)式を満たすことがわかる。

・理想気体の状態方程式

ボイル・シャルルの法則より、 n mol の理想気体では、圧力 p 、体積 V 、絶対温度 T の間に下の「**理想気体の状態方程式**」が成立する。この式によって、理想気体では上に上げた 3 つの物理量のうち、2 つの物理量が与えられれば、他のもう 1 つの物理量は自動的に決まる。

$$pV = nRT \quad (1-6-4)$$

ここで、 R は気体定数で、 $R = 8.31 \text{ J/(mol K)} = 0.082 \text{ atm/(mol L)}$ と与えられている。实在気体の中では、高温、低圧、単原子分子となる場合に、实在気体は理想気体に近づき、理想気体の状態方程式が近似的に成り立つ。

理想気体にある操作をして、ある状態(圧力 p 、体積 V 、温度 T)から別の状態(圧力 $p' = p + \Delta p$ 、体積 $V' = V + \Delta V$ 、温度 $T' = T + \Delta T$)に微小変化させたとき、2 つの状態方程式($p'V' = nRT'$ 、 $pV = nRT$)の差から、2 次の微量 $\Delta p \Delta V$ を無視すると、下の関係式が得られる。

$$p \Delta V + V \Delta p = nR \Delta T \quad (1-6-5)$$

上の式で、圧力 $p = \text{一定}$ となる場合は、圧力変化 $\Delta p = 0$ となるので、体積変化 ΔV と温度変化 ΔT は比例する($\Delta V \propto \Delta T$)。したがって、この条件で、理想気体の体積変化を測定すると、温度変化¹⁵ も間接的に測定することができる。

・理想気体の標準状態

気体の標準状態とは、「気体のセルシウス温度 $t = 0^\circ\text{C}$ (絶対温度 $T = 273 \text{ K}$)、圧力 $p = 1 \text{ atm}$ 」となる状態のことである。この標準状態において、理想気体 1 mol の体積 V は、体積 $V = 22.4 \text{ L}$ となる。これらの値を理想気体の状態方程式(1-6-4)式に代入すると、気体定数 $R = 0.082 \text{ atm/(mol L)}$ の値が得られる。

¹⁵ 温度の基準点を設定すると、温度を測定することができる。すなわち、温度計を作ることができる。

2. 熱平衡と熱量保存則

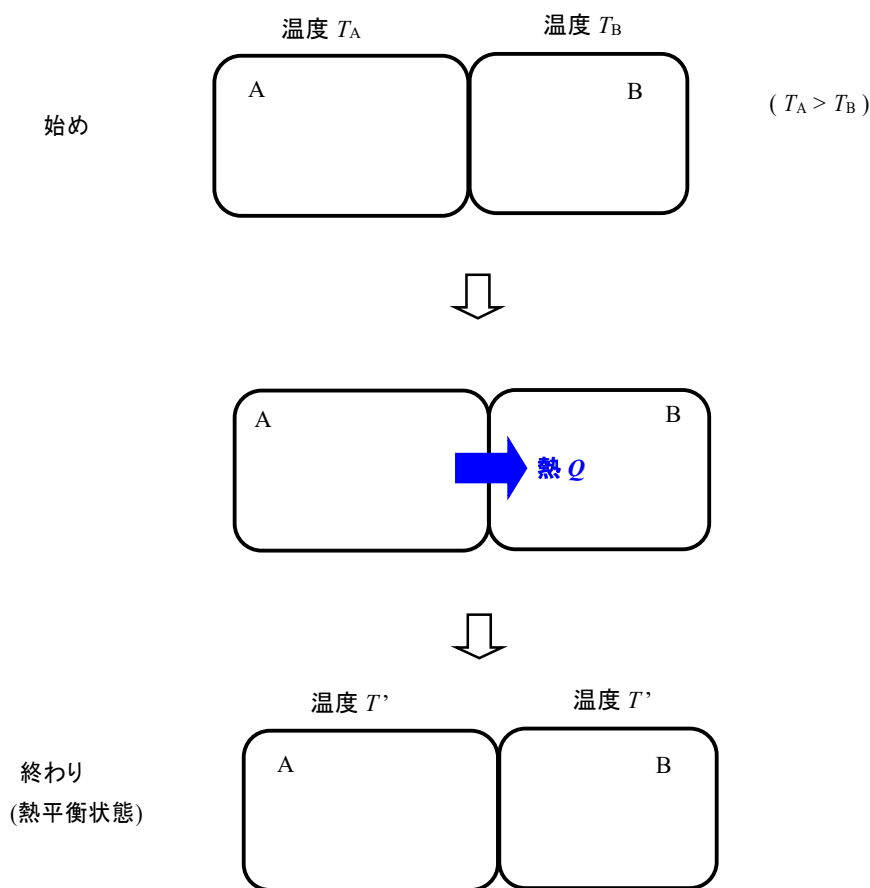
物体の熱力学状態は、物質の状態(気体・液体・固体)、物質質量(モル数)、圧力、体積、温度で定められる。これらの状態や物理量の変化に伴う法則を見つけることが熱力学の目的である。熱はエネルギーの 1 種であり、熱の逃げや外からの仕事を受けない限り、**全体の温度が一様になるように熱が移動**する。

2-1. 熱平衡と熱

異なる温度を持つ物体 A と物体 B を接触させて、自然な状態のまま(接触させたまま何も特別なことはしないで)十分に時間がたつと、物体 A と物体 B は同じ温度になる。このような状態を「**熱平衡状態**」と呼ぶ。熱平衡状態に達した物体は、外部との熱のやりとりがないとすると、一定の温度のままで変化が生じない。

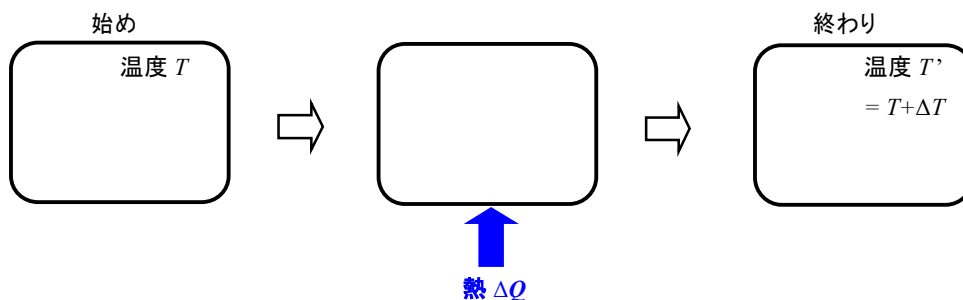
また、物体 A と物体 B が熱平衡状態にあり、かつ、物体 B と物体 C が熱平衡状態であるなら、物体 A と物体 C を接触させても熱的な変化はなく、物体 A と物体 C も熱平衡状態にある。この時、熱平衡状態にある 3 つの物体の温度は等しい。

温度 T_A の(物体 B に比べて高温の)物体 A と温度 T_B の(物体 A に比べて低温の)物体 B を接触させると、熱 Q が高温の物体 A から低温の物体 B に移動して、物体 A と物体 B は同じ温度 T' となる。この様子を下の図に示す。物体 B の温度変化 = 熱平衡状態の温度 - 始めの状態の温度差 = $T' - T_B$ が大きいほど移動する熱の量が大きくなる。



2-2. 熱(熱量, または, 熱エネルギー)と比熱

熱は熱量, または熱エネルギーとも呼ばれ, エネルギーの 1 種である。移動した熱 ΔQ の単位は J(ジュール)である。自然な状態では, 熱的に接触している物体間の温度が等しくなるように, 熱が移動する。熱的に接触している 2 物体のうち, 始めの温度が低い物体について考えると, この物体に, 外から熱 ΔQ が加わり, 物体の温度が T から $T' = T + \Delta T$ へ上昇する。



・熱容量

物体に外から ΔQ [J]の熱が加わった時、物体の温度が ΔT [K]だけ上昇したとすると、温度が 1 K (= 1 °C)上昇させるのに必要な熱を熱容量 C ¹⁶ と呼ぶ。熱容量 C [J/K]は下の式で表すことができる。

$$C \equiv \frac{\Delta Q}{\Delta T} \quad (2-2-1)$$

熱容量が大きい物体は、それが小さい物体と比べて、同じ熱量を与えても温度が上がりにくい。逆に、熱が他に逃げる場合は、温度の減少する割合が小さい。

・比熱

同じ材質でもその物体の量、すなわち質量が大きければ、熱容量は大きな値となる。そこで、物体の質量 1 g 当たりの熱容量を求め、物体の熱的な性質を比較する。物体の全体の質量を m [g]とすると、質量 1 g 当たりの熱容量である比熱 c [J/(g K)]は下の式のようにして求めることができる。

$$c \equiv \frac{C}{m} = \frac{1}{m} \frac{\Delta Q}{\Delta T} \quad (2-2-2)$$

上の(2-2-2)式より、質量 m の物体に熱 ΔQ を加えて、温度が ΔT だけ上昇したとき、加えた熱 ΔQ は下の式のように表すことができる。なお、下の式は物体から熱 ΔQ が逃げた場合は、物体の温度が減少するので、温度変化 $\Delta T = T' - T$ は負の値になる。

$$\Delta Q = m c \Delta T \quad (2-2-3)$$

さらに、物質質量 n [mol]当たりの熱容量としてのモル比熱 c [J/(mol K)]の値を比べて、物体の熱的特性を表すこともある。

$$c = \frac{C}{n} = \frac{1}{n} \frac{\Delta Q}{\Delta T} \quad (2-2-4)$$

・水の比熱

熱量の単位として、J(ジュール)のほかに cal(カロリー)がある。「1 cal は、水 1 g¹⁷ の温度を 1 K (= 1 °C)上昇させる熱量¹⁸」として定義した。したがって、水の比熱 $c_{\text{水}}$ の値は下の式のように表される。

$$c_{\text{水}} = 1.0 \text{ cal/(g K)} \quad (2-2-5)$$

・熱の仕事当量

¹⁶ 「熱容量」はアルファベットの大文字を用いて表す。

¹⁷ 水 1 g の体積は、1 cm³ = 1 cc である。

¹⁸ 正確には、「1 気圧の下で、水 1 g の温度を 14.5 °C から 15.5 °C まで上げるのに必要な熱量」とする。

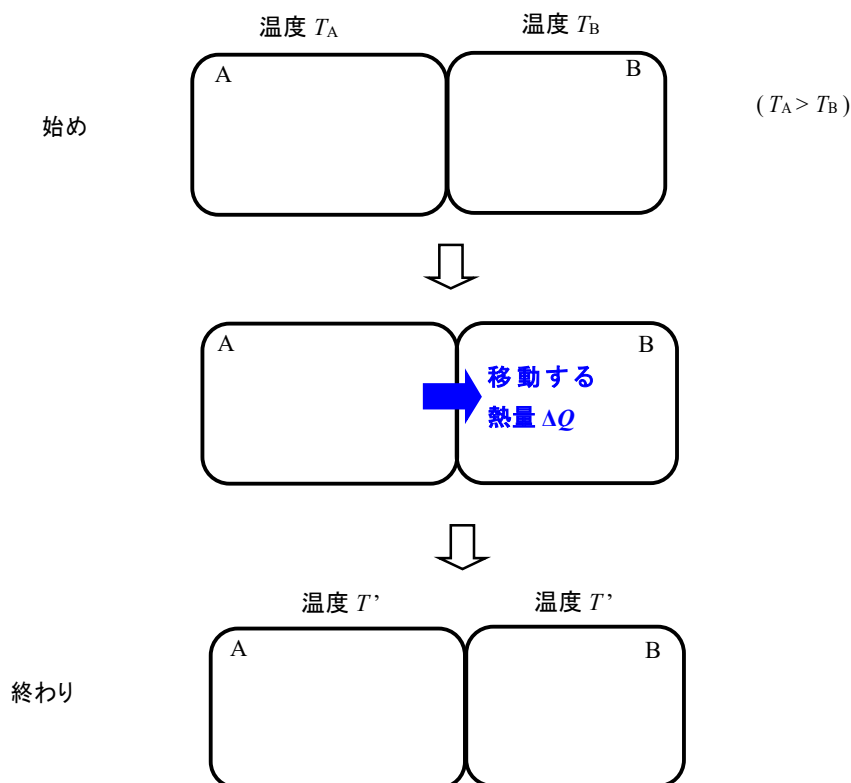
エネルギー、仕事、および熱量の単位は J(ジュール)である。その一方、熱量の単位として cal(カロリー)が日常生活で用いることが多い。19 世紀のイギリスの物理学者のジュールは実験を行い、この 2 つの単位の間の換算関係を調べた。その実験では、おもりがある高さ h から高さ $h = 0$ まで移動する際、水中にある羽根車が回転し、水の温度が何度上昇するかについて調べた。最初に持っていた位置エネルギー(エネルギーの単位 J を用いる)が羽根車の回転の運動エネルギーに変換し、羽根車と水との摩擦によって、熱に変わって水温の上昇(水温の上昇温度より、熱量の単位 cal を用いる)に使われたものとした。この実験により、下の式で表される換算関係がわかった。この関係を「**熱の仕事当量**」と呼ぶ。

$$1 \text{ cal} = 4.19 \text{ J}$$

(2-2-6)

2-3. 熱量保存則

熱はエネルギーの 1 種なので、エネルギー(熱)の逃げがない場合は、エネルギー保存則の 1 種の「**熱量保存則**」が成立する。温度 T_A となる高温の物体 A と温度 T_B となる低温の物体 B を熱的に接触させる($T_A > T_B$)と物体 A と B の間で熱平衡になるように物体 A から物体 B へ熱 ΔQ が移動し、下の図に示すように、最終的に、物体 A と物体 B は同じ温度 T' となり、熱平衡の状態に達する。熱が移動することによって、最終的に熱平衡状態に達し、接触している 2 つの物体の温度が等しくなる。



なお、この場合、当然ながら、熱平衡状態となった温度 T' 、始めの物体 A の温度 T_A 、物体 B の温度 T_B の大小関係は下の式のようになる。

$$T_A > T' > T_B$$

(2-3-1)

始めの状態から熱平衡状態に達する際に、高温の物体 A から低温の物体 B へ熱量 ΔQ が移動したとすると、物体 A の熱量変化 ΔQ_A と物体 B の熱量変化 ΔQ_B は、移動した熱量 ΔQ を正の量とすると、物体 A の熱量変化 ΔQ_A は負の量なので、下の関係

式のように物体 A の熱量が減少した分だけ物体 B の熱量が増加する。これを「**熱量保存則**」と呼ぶ¹⁹。

$$\text{高温の物体が失った熱量}(-\Delta Q_A) = \Delta Q = \text{低温の物体が得た熱量}(\Delta Q_B) \quad (2-3-2)$$

または、全熱量の変化はないので、「**熱量保存則**」は下の式のようにも表すことができる。

$$\Delta Q_A + \Delta Q_B = 0 \quad (2-3-2)'$$

始めに高温であった物体 A と低温であった物体 B の質量を m_A と m_B とし、比熱を c_A と c_B とすると、熱量変化 ΔQ_A と ΔQ_B は下の式のように表される。

$$\Delta Q_A = m_A c_A (T' - T_A), \quad \Delta Q_B = m_B c_B (T' - T_B) \quad (2-3-3)$$

(2-3-2)式より、熱量保存則を適用すると下のように表すことができる。

$$\text{物体 A が失った熱量} = m_A c_A (T_A - T') = \Delta Q = \text{物体 B が得た熱量} = m_B c_B (T' - T_B) \quad (2-3-4)$$

上の式で表されるような条件で熱平衡状態における温度 T' が決まる。

¹⁹ 熱量は移動した量が大切なので、移動した熱量に注目して保存則を表す式を構成する。

3. 熱力学第 1 法則

物体の運動を扱う力学分野では、「**系の力学的エネルギーの増加 = 外から系にした仕事**」の関係が成立し、もし外部からの仕事がない場合は、「力学的エネルギー保存則」が成立した。熱力学状態は、物質の状態(気体・液体・固体)、物質質量(モル数)、圧力、体積、温度で定められる。これらの状態や物理量の変化に伴う法則を見つけることが熱力学の目的である。熱力学ではエネルギーを増加させる原因として、外からの仕事と外からの熱の 2 つを取り入れる。

3-1. 内部エネルギー

考えている物体全体(「**系**²⁰」と呼ぶ)についてミクロ(原子・分子などの集合体)に見たときの系が持つ全エネルギーを内部エネルギー U と呼ぶ。気体の場合、内部エネルギー U は気体分子が持つ運動エネルギーと分子間に働く力による相互作用による位置エネルギーの総和である²¹。

$$U \equiv \text{分子の全運動エネルギー} + \text{分子間に働く相互作用の位置エネルギー} \quad (3-1-1)$$

理想気体においては、分子間に働く位置エネルギーは無視できるので、内部エネルギー U はほぼ分子の運動エネルギーの総和となる。分子の質量を m 、 i 番目の分子の速さを v_i とし、分子の総数が N 個あるとすると、理想気体における内部エネルギー U は (3-1-2) 式で近似でき、分子の運動が活発になれば内部エネルギーが増加する。

$$U \doteq \text{全運動エネルギー} = \frac{1}{2} m v_1^2 + \frac{1}{2} m v_2^2 + \cdots + \frac{1}{2} m v_N^2 = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m v_i^2 \quad (3-1-2)$$

3-2. 熱力学第 1 法則

系の内部エネルギー U が微量 ΔU だけ増加する原因を考えてみよう。増加する原因は 2 つある。1 つは外から熱を加えて系内の分子の熱運動を活発にさせること、もう 1 つは外から仕事を加えて内部エネルギーを増加させることの 2 つである。これらの 2 つの過程について考えてみよう。

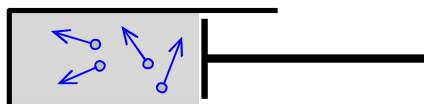
(1) 外から微量な熱 ΔQ を与える場合

系に外からヒーターなどを用いて微量な熱 ΔQ を加えると、系内の原子・分子は熱運動が活発になり、運動エネルギーが増加、つまり、内部エネルギーが増加するので、「内部エネルギーの増加 = 外から加えた熱」となり、下の式が成り立つ。

$$\Delta U = \Delta Q \quad (3-2-1)$$

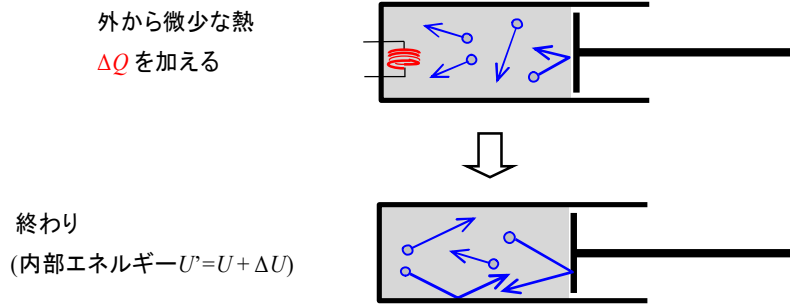
このような操作を図で示すと下のようになる。

始め
(内部エネルギー U)



²⁰ 英語では「System」と呼ぶ。

²¹ ここで、考えている系が化学反応のように分子間の結合の状態が変化する過程を考える場合は、内部エネルギーとして分子間の結合に関係するエネルギーも含まれる。



(2) 外から微少な仕事 ΔW を与える場合

系に外から微少な仕事 ΔW を加えるとエネルギー保存則より、系の内部エネルギーが増加するので、「内部エネルギーの増加 = 外から加えた仕事」となり、下の式が成り立つ。

$$\Delta U = \Delta W \quad (3-2-2)$$

*準静的過程における仕事

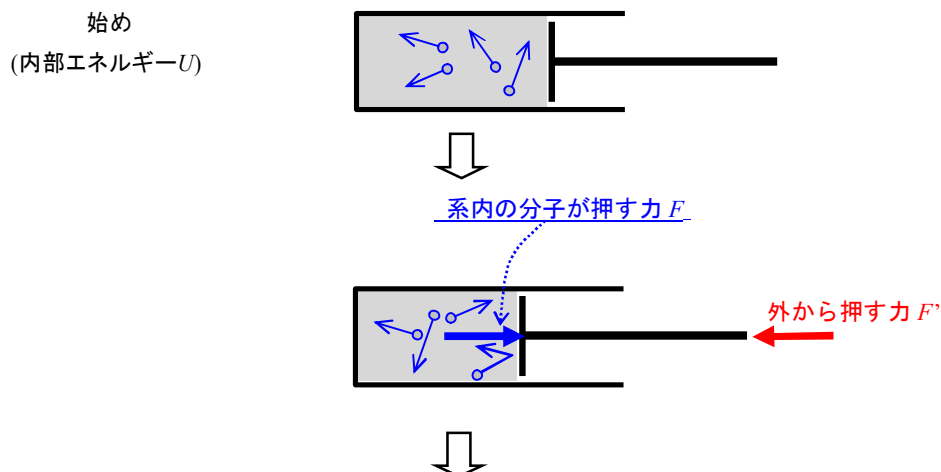
シリンダー内に物質が閉じ込まれた系があるとする。このシリンダーにピストンがついており、ピストンを押すと系の体積が減少する。下の図のようにピストンに外から力 F を加えて、ピストンを微少な長さ $\Delta \ell$ だけゆっくりとじわじわ押して、系に微少な仕事 ΔW を与えることを考えよう。この時、外からピストンに力を加えて押す力 F' と系内の分子がピストンを押す力 F が釣り合うよう($F = F'$)にしてゆっくりとピストンを押す。このようなゆっくりと操作する過程を「準静的過程」と呼ぶ。以下では、全てこのような「準静的過程」を扱うものとする。

準静的過程では、ピストンをゆっくりとじわじわ押すので、系内の圧力や温度が一様となり、内部エネルギーが上昇する原因としての外から加えた仕事 ΔW は系の圧力による力 F を用いて、下の式で表すことができる。

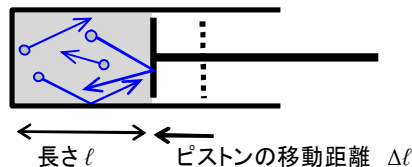
$$\Delta U = \Delta W = \text{力} \cdot \text{変位} = F' \Delta \ell = F \Delta \ell \quad (3-2-3)$$

ピストンの断面積を S として、ピストンが移動する前の系の体積 $V = S(\ell + \Delta \ell)$ で、ピストンを押して移動した後の系の体積 $V' = S\ell$ となるので、系の体積変化 $\Delta V = V' - V = -S\Delta \ell$ となる(ピストンを押した時、体積は減少するので、体積変化 ΔV は負の値となる)。系内にある物質の圧力 p を用いると、準静的過程ではピストンを押す力 $F' = F = pS$ と表される。したがって、ピストンを押す時、加えた仕事 ΔW は正となるので、(3-2-3)式は下の式のように表すことができる。

$$\Delta U = \Delta W = -p \Delta V \quad (3-2-4)$$



終わり
(内部エネルギー $U' = U + \Delta U$)



(3) 外から微少な熱 ΔQ と微少な仕事 ΔW を与える場合

考えている系に微少な熱 ΔQ と微少な仕事 ΔW を両方加えた場合は、内部エネルギー変化 ΔU の原因が、外からの微少な熱 ΔQ と微少な仕事 ΔW 仕事の合計となる。これを式で表すと下の式が成り立つ。この関係を「**熱力学第1法則**」と呼ぶ。

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W \quad (3-2-5)$$

$$= \Delta Q - p \Delta V \quad (\text{準静的過程で}) \quad (3-2-6)$$

さらに、「**熱力学第1法則**」では、**内部エネルギー** U は、圧力 p 、温度 T 、体積 V などの熱力学的状態が与えられると、その値が一意に決まる(エネルギーの基準の取り方によっては、定数の増減はある)**状態量**であると定めている。

*状態量とは

状態 A から状態 B へ変化する際、その途中の変化の経路(仕方)によらずに、最初の状態 A と終わりの状態 B だけによる量を**状態量**と呼ぶ。例えば、力学的エネルギー(運動エネルギー+位置エネルギー)は状態量である。

(3-1-1)式で表されたように、内部エネルギー U は、系を構成している分子(原子)の速さや配置(位置)による。逆に、分子(原子)の速さや位置が決まれば、圧力 p 、温度 T 、体積 V などの熱力学的物理量も決まるが、熱力学第1法則は個々の分子(原子)の速さや配置を知らなくとも、系全体の熱力学的物理量が決定されれば、状態量である内部エネルギーの値が決まる。

一方、熱や仕事は状態量ではないので、状態 A から状態 B に変化する過程で、変化の過程の違いで値が変わることがある。

・系が外に与える熱と仕事

逆に、系が外に与える微少な熱 $\Delta Q'$ と微少な仕事 $\Delta W'$ は、外から系が受ける微少な熱 ΔQ と微少な仕事 ΔW の間は符号が逆転する。

$$\Delta Q' = -\Delta Q, \quad \Delta W' = -\Delta W \quad (3-2-7)$$

・外からの仕事 W の計算と p - V グラフ (積分を学んでいない場合は、省略する)

外から系に仕事をして、系の状態が状態 A(圧力 p_A 、体積 V_A 、温度 T_A)から状態 B(圧力 p_B 、体積 V_B 、温度 T_B)へ準静的に変化させた場合、系にした仕事 $W_{(A \rightarrow B)}$ は微少仕事 $\Delta W (= -p \Delta V)$ の総和として下の式のように表すことができる。

$W_{(A \rightarrow B)}$ = (状態 A \rightarrow B への)微少仕事 ΔW の総和

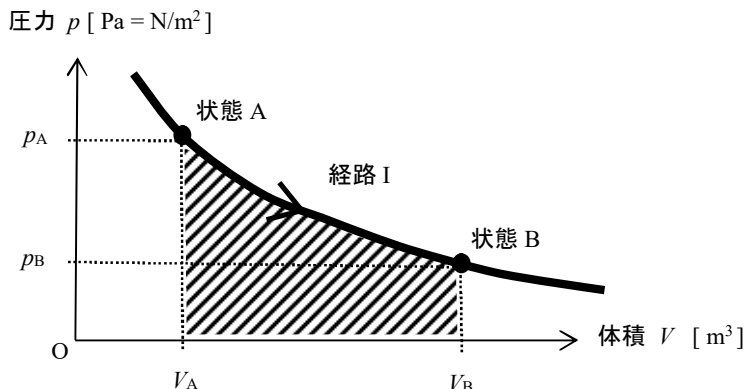
$$= \Delta W_{(A \rightarrow 1)} + \Delta W_{(1 \rightarrow 2)} + \cdots + \Delta W_{(n-1 \rightarrow n)} + \Delta W_{(n \rightarrow B)} = \Delta W_{(A \rightarrow B)} + \sum_{i=1}^n \Delta W_{(i \rightarrow i+1)} + \Delta W_{(n \rightarrow B)} \quad (3-2-8)$$

積分を用いて表すと下の式のように表すことができる。

$$W_{(A \rightarrow B)} = \int_{(A \rightarrow B)} dW = - \int_{(A \rightarrow B)} p dV \quad (3-2-9)$$

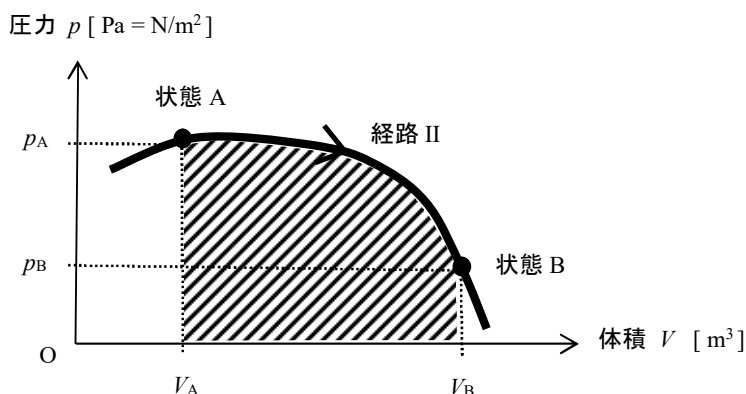
(3-2-9)式の右辺の積分は縦軸に圧力 p 、横軸に体積 V をとった p - V グラフをとったときの斜線で囲まれた面積に (-1) をかけたもの相当する。 p - V グラフの面積は、圧力の単位 \times 体積の単位 $= \text{Pa} \times \text{m}^3 = \text{N/m}^2 \times \text{m}^3 = \text{N} \cdot \text{m} = \text{J}$ (ジュール) となり、エネルギーの単位に等しい。

例えば、下の p - V グラフのように、外から正の仕事をして、系の体積が大きくなる(膨張する)過程を考えてみよう。



$$W_{(A \rightarrow B; \text{経路 I})} = - \int_{(A \rightarrow B)} p dV = - \int_A^B p dV = -(\text{経路 I の } p\text{-}V \text{ グラフで囲まれた面積}) \quad (3-2-10)$$

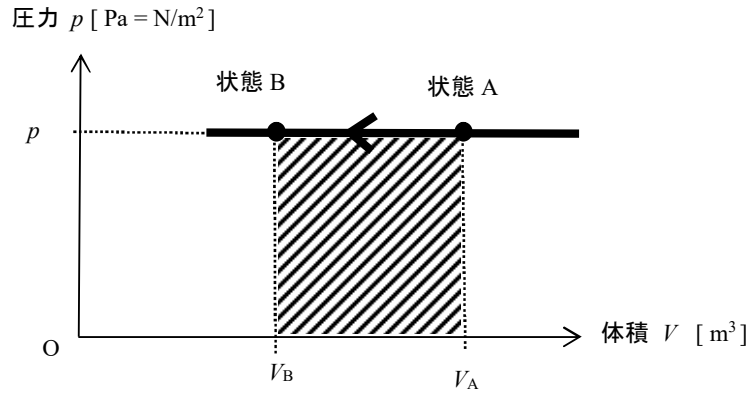
この積分の値は、状態 A から状態 B へ移り変わる経路による。例えば、上の図のような経路をとる過程と下の図のような経路をとる過程では、積分の値が異なる。このように、仕事 $W_{(A \rightarrow B)}$ は経路によって値が変わるので、初期状態(状態 A)と終状態(状態 B)が決まれば一意に決まる値ではないので、状態量ではない。



$$W_{(A \rightarrow B; \text{経路 II})} = - \int_{(A \rightarrow B)} p dV = - \int_A^B p dV = -(\text{経路 II の } p\text{-}V \text{ グラフで囲まれた面積}) \quad (3-2-11)$$

3-3. 等圧過程

圧力 p が一定となる系の状態の変化の過程を「等圧過程」と呼ぶ。圧力変化 $\Delta p = 0$ となる過程である。外から系に仕事 W をして、系が状態 A(圧力 p 、体積 V_A) から状態 B(圧力 p 、体積 $V_B = V_A - \Delta V$) へ「等圧圧縮」による過程での p - V グラフは下の図のように表され、 p - V グラフの長方形の面積となる。



外から系にした仕事 $W_{(A \rightarrow B)}$ は下の式のように得られる。外から系にした仕事 $W_{(A \rightarrow B)}$ は正の値となる。

$$W_{(A \rightarrow B)} = - \int_{(A \rightarrow B)} p \, dV = -p \int_{(A \rightarrow B)} dV = -p \Delta V = -p (V_B - V_A) = -p (-\Delta V) = p \Delta V \quad (3-3-1)$$

・理想気体における準静的等圧過程

理想気体で成立する状態方程式(1-6-4)式より、理想気体の等圧過程では(1-6-5)式より、下の関係式が成立する。

$$p \Delta V = n R \Delta T \quad (3-3-2)$$

この関係式と熱力学第 1 法則より、内部エネルギー変化 ΔU は下の関係式が成立する。

$$\Delta U = \Delta Q - p \Delta V = \Delta Q - n R \Delta T \quad (3-3-3)$$

上の式より、外から加えた熱 $\Delta Q = \Delta U + n R \Delta T$ となり、理想気体の等圧モル比熱 c_p は下のように表される。

$$c_p = \frac{1}{n} \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_p = \frac{1}{n} \left(\frac{\Delta U}{\Delta T} \right)_p + R \quad (3-3-4)$$

ここで、右辺のかっこの右下にある添え字 'p' は圧力 p が一定であることを意味する。

3-4. 等積過程

体積 V が一定となる系の状態の変化の過程を「等積過程」と呼ぶ。体積変化 $\Delta V = 0$ となる過程である。準静的等積過程では、体積が変化しないので系は仕事を受けない($\Delta W = 0$)。このとき、熱力学第 1 法則の(3-2-6)式より、下の関係式が成立する。

$$\Delta U = \Delta Q \quad (3-4-1)$$

したがって、等積モル比熱 c_v は下の式のように表される。

$$c_v = \frac{1}{n} \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_v = \frac{1}{n} \left(\frac{\Delta U}{\Delta T} \right)_v \quad (3-4-2)$$

・理想気体における準静的等積過程

理想気体の等積過程では(1-6-5)式より、下の関係式が成立する

$$V \Delta p = n R \Delta T \quad (3-4-3)$$

3-5. 等温過程

温度 T が一定となる系の状態の変化の過程を「等温過程」と呼ぶ。温度変化 $\Delta T = 0$ となる過程である。

・理想気体における準静的等温過程(積分を学んでいない場合は、省略する)

理想気体の等温過程では(1-6-5)式より、下の関係式が成立する

$$p \Delta V + V \Delta p = 0 \quad (3-5-1)$$

さらに、理想気体の状態方程式(1-6-4)式より、圧力 $p = nRT/V$ が成立するので、外から系にした仕事 $W_{(A \rightarrow B)}$ は下の式のように得られる。

$$W_{(A \rightarrow B)} = - \int_{(A \rightarrow B)} p dV = - n R T \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} = n R T \ln \left(\frac{V_A}{V_B} \right) = n R T \ln \left(\frac{p_B}{p_A} \right) \quad (3-5-2)$$

3-6. 断熱過程

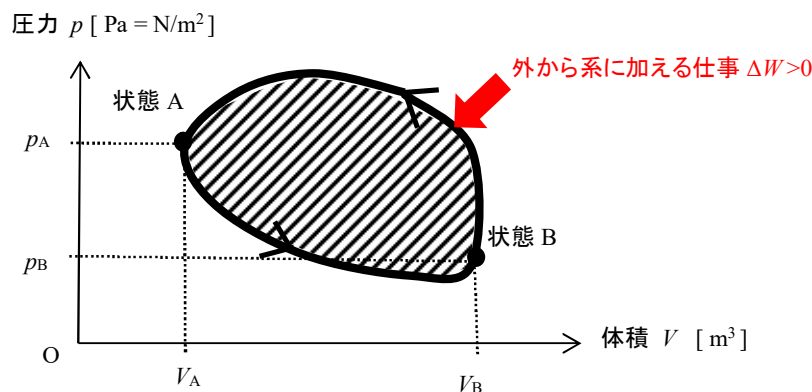
系と外の間で熱のやりとりがないまま、状態が変化する過程を「断熱過程」と呼ぶ。断熱過程では、外から受ける熱 $\Delta Q = 0$ となる過程である。熱力学第1法則の(3-2-6)式より、準静的過程では、内部エネルギー変化 ΔU は下の関係式が成り立つ。この関係式より、「断熱圧縮過程」では、系の内部エネルギーは増加する。

$$\Delta U = \Delta W = - p \Delta V \quad (3-6-1)$$

内部エネルギーは状態量なので、断熱過程では、系が外にした仕事 W も始状態と終状態のみで一意に定まり、途中の経路によらない。

3-7. 循環過程(サイクル) (積分を学んでいない場合は、省略する)

例えば、下の p - V グラフで表されるような始状態と終状態が同じとなる準静的な循環過程(サイクル)を考えよう。



p - V グラフにおいて、循環過程が反時計回りになって循環する場合は、外から系に加える仕事 W は正で p - V グラフの囲んだ面積に相当する。循環過程においては、状態量である内部エネルギー変化 $\Delta U = 0$ となる。

$$0 = \Delta Q + \Delta W = \Delta Q - \int_{(\text{経路})} p \, dV \quad (3-7-1)$$

したがって、この循環過程で 1 周することで、系が外にする仕事 W' は下の式のように表される。

$$W' = -W = \int_{(1 \text{ 周経路})} p \, dV = Q = (\text{外から系に加える熱}) \quad (3-7-2)$$

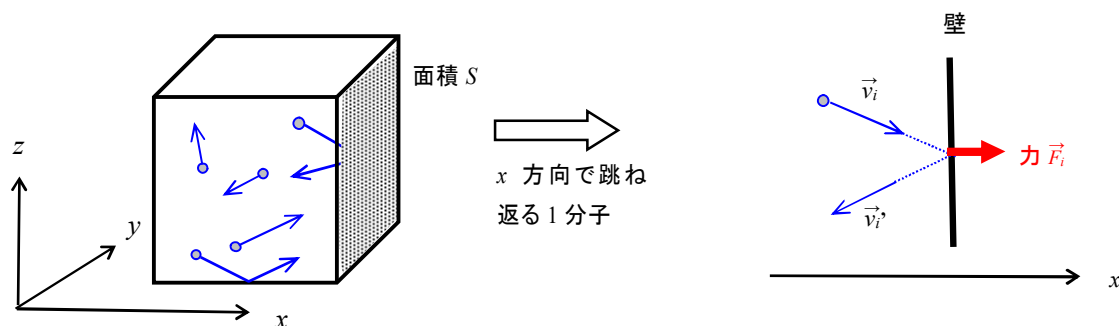
p - V グラフにおいて、時計回りに 1 周する循環過程の場合、系が外にする仕事 W' は正の値になる。

4. 理想気体の分子運動論

理想気体は、気体分子間の相互作用を無視でき(分子同士衝突もしない)、気体分子は各々独立に運動し、容器とは弾性衝突によって跳ね返されると仮定した気体である。この章では単原子分子からなる理想気体の状態方程式と内部エネルギーについて考えよう。

4-1. 分子運動論による理想気体の圧力

一辺の長さ L で体積 $V(=L^3)$ の立方体の容器がある。この容器内に質量 m の理想気体の分子が N 個入っているとしよう。各々の分子の速度は様々で、 i 番目($i=1\sim N$)の分子の速度 $\vec{v}_i=(v_{ix}, v_{iy}, v_{iz})$ とする。これらのある分子が断面積 $S(=L^2)$ の壁に弾性衝突し、壁に力 \vec{F}_i を加え、その反作用で跳ね返ることを考えよう。



壁に弾性衝突して、跳ね返った分子の速度 $\vec{v}_i' = (-v_{ix}, v_{iy}, v_{iz})$ とすると、この分子1個が壁に与える力積 $\vec{F}_i \Delta t_i$ は下の式で表される。

$$\vec{F}_i \Delta t_i = (F_i \Delta t_i, 0, 0) = \text{運動量の変化} = m \vec{v}_i' - m \vec{v}_i = (2m v_{ix}, 0, 0) \quad (4-1-1)$$

ここで、衝突時間 Δt_i はこの分子が、 x 方向で距離 L の箱を往復し、再度、壁に衝突する時間とみなすことができるので、 $v_{ix} = 2L/(\Delta t_i)$ より、 $1/\Delta t_i = v_{ix}/(2L)$ が成り立つ。この関係を用いると、1個の分子が衝突して、壁に与える力の大きさ F_i は下の式で表される。

$$F_i = 2m v_{ix}/(\Delta t_i) = \frac{m}{L} (v_{ix})^2 \quad (4-1-2)$$

さらに、容器内には全部で N 個の分子があるので、この壁を押す合力 F は1個の分子が衝突し壁に与える力 F_i の総和で表される。さらに、(4-1-4)式で表される平均を用いると、この壁を押す力 F は(4-1-3)式で表される。

$$F = \sum_{i=1}^N F_i = \frac{m}{L} \sum_{i=1}^N (v_{ix})^2 = \frac{Nm}{L} \langle (v_x)^2 \rangle \quad (4-1-3)$$

* 物理量の平均²²

ある物理量 a が N 個あるとする($a_i = a_1, a_2, \dots, a_N$)。物理量 a の平均 $\langle a \rangle$ は下の式のように計算される。

$$\langle a \rangle \equiv \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N a_i = \frac{1}{N} (a_1 + a_2 + \dots + a_N) \quad (4-1-4)$$

²² 物理量 a の平均を表す記号として、主に2つある。1つは、 \bar{a} と物理量 a の上に横棒「 $\bar{}$ 」をつける方法と、かっこ「 $\langle \rangle$ 」ではさみ $\langle a \rangle$ と表す方法がある。ここでは、 $\langle \rangle$ で平均を表す方法をとる。

理想気体の分子の場合、重力は無視できるものとするので、 x 方向、 y 方向、 z 方向は等方となり、下の式のように平均は等しい。

$$\langle (v_x)^2 \rangle = \langle (v_y)^2 \rangle = \langle (v_z)^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle (v_x)^2 + (v_y)^2 + (v_z)^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle \quad (4-1-5)$$

(4-1-5)式を用いると、1つの壁を押す力 F を表す(4-1-3)式は(4-1-6)式のように表され、理想気体の圧力 p は容器の体積 $V = L^3$ を用いて、(4-1-7)式で表される。

$$F = \frac{Nm}{3L} \langle v^2 \rangle \quad (4-1-6)$$

$$p = \frac{F}{S} = \frac{F}{L^2} = \frac{Nm}{3L^3} \langle v^2 \rangle = \frac{Nm}{3V} \langle v^2 \rangle \quad (4-1-7)$$

(4-1-7)式の両辺に体積 V をかけると、(4-1-8)式となる。この式の左辺は理想気体の状態方程式「 $pV = nRT$ 」の左辺と等しい。

$$pV = \frac{Nm}{3} \langle v^2 \rangle \quad (4-1-8)$$

4-2. 理想気体の内部エネルギーと状態方程式

・理想気体の状態方程式と平均の運動エネルギー

(4-1-8)式の右辺と理想気体の状態方程式「 $pV = nRT$ 」の右辺を等号で結ぶと下の(4-2-1)式が得られる。

$$\frac{Nm}{3} \langle v^2 \rangle = nRT \quad (4-2-1)$$

(4-2-1)式の左辺について、気体分子の持つ運動エネルギーの総和としたときは下の(4-2-2)式のように絶対温度 T に比例する。

$$\text{運動エネルギーの総和} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m v_i^2 = N \langle \frac{1}{2} m v^2 \rangle = \frac{3}{2} nRT \quad (4-2-2)$$

また、気体分子の個数 N はアボガドロ数 N_{Av} 、物質量であるモル数 n を用いて、「 $N = N_{\text{Av}} n$ 」が成り立つので、分子1個の平均運動エネルギー $\langle mv^2/2 \rangle$ は下の(4-2-3)式となる。

$$\text{分子1個の平均運動エネルギー} = \langle \frac{m}{2} v^2 \rangle = \frac{m}{2} \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} \frac{R}{N_{\text{Av}}} k_B T = \frac{3}{2} k_B T \quad (4-2-3)$$

ここで、ボルツマン定数²³ k_B は下の(4-2-4)式で定義される。

$$k_B \equiv \frac{R}{N_{\text{Av}}} = \frac{8.31 \text{ J/(mol K)}}{6.02 \times 10^{23} \text{ 1/mol}} = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K} \quad (4-2-4)$$

・理想気体の内部エネルギー

理想気体では、分子間の相互作用のエネルギーや重力の位置エネルギーを無視できるので、(3-1-2)式で表されるように内部エネルギー U は各分子が持つ運動エネルギーの総和となる。(3-1-2)式について、2乗平均速度 $\langle v^2 \rangle$ を用いて表すと(4-2-5)式で表

²³ ボルツマン(Ludwig Boltzmann)は19世紀末のオーストリアの物理学者で熱力学と原子論・分子論に大きな功績を残した。

される。

$$U \doteq \text{全運動エネルギー} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m v_i^2 = N \left\langle \frac{1}{2} m v^2 \right\rangle = \frac{3}{2} n R T = \frac{3}{2} N k_B T \quad (4-2-5)$$

理想気体の内部エネルギーは圧力 p や体積 V には関係せず、絶対温度 T と物質量 n に比例する。また、理想気体は重力の影響がなく等方的で、 $\langle v^2 \rangle = \langle (v_x)^2 \rangle + \langle (v_y)^2 \rangle + \langle (v_z)^2 \rangle = 3 \langle (v_x)^2 \rangle$ となるので、各方向、例えば、 x 方向の平均運動エネルギーは(4-2-3)式より、ボルツマン定数 k_B を用いて下の(4-2-6)式で表される。

$$\left\langle \frac{1}{2} m v_x^2 \right\rangle = \frac{1}{2} k_B T \quad (4-2-6)$$

4-3. 理想気体の比熱と他の関係式

単原子分子の理想気体の内部エネルギー U は(4-2-5)式で与えられ($U = 3 n R T/2$)、圧力 p や体積 V にはよらないので下の関係式が成立する。

$$\frac{\Delta U}{\Delta T} = \left(\frac{\Delta U}{\Delta T} \right)_p = \left(\frac{\Delta U}{\Delta T} \right)_V = \frac{3}{2} n R \quad (4-3-1)$$

したがって、(3-3-4)式で表される等圧モル比熱 c_p から(3-4-2)式で表される等積モル比熱 c_V を引くと下の関係式(Mayer の関係式)が得られる。

$$c_p - c_V = \left(\frac{1}{n} \frac{\Delta U}{\Delta T} + R \right) - \frac{1}{n} \frac{\Delta U}{\Delta T} = R \quad (4-3-2)$$

特に、単原子分子の場合、内部エネルギー U は(4-2-5)式で表されるので、等積モル比熱 c_V と等圧モル比熱 c_p は(4-3-3)式で表される。

$$c_V = \frac{1}{n} \frac{\Delta U}{\Delta T} = \frac{3}{2} R, \quad c_p = \frac{5}{2} R \quad (4-3-3)$$

・断熱過程における条件式

断熱過程では、(3-6-1)式「 $\Delta U = - p \Delta V$ 」が成り立つ。この式の左辺は、等積モル比熱 c_V を用いると内部エネルギー変化「 $\Delta U = n c_V \Delta T$ 」となる。右辺は、気体定数 R を Mayer の関係式である(4-3-2)式で表し、理想気体の圧力「 $p = n R T/V = n (c_p - c_V) T/V$ 」を代入し、さらに、**比熱比** $\gamma = c_p/c_V$ を用いて微分形式にすると、下の(4-3-4)式が得られる。

$$c_V \Delta T = - (c_p - c_V) T \frac{\Delta V}{V} \rightarrow (\text{微分形式}) \rightarrow \frac{dT}{T} = (1 - \gamma) \frac{dV}{V} \quad (4-3-4)$$

(4-3-4)式について、積分を実行すると下の(4-3-5)式が得られる。

$$\ln T = (1 - \gamma) \ln V + \text{定数} \rightarrow \ln (T V^{\gamma-1}) = \text{定数} \rightarrow T V^{\gamma-1} = \text{定数} \quad (4-3-5)$$

通常は比熱比 $\gamma = c_p/c_V > 1$ なので、断熱膨張($V_1 > V_2$)した場合は、(4-3-5)式より温度が低下する($T_1 > T_2$)。

さらに、状態方程式「 $T = p V/n R$ 」を上式の温度 T に代入すると、下の Poisson の関係式((4-3-6)式)が得られる。

$$p V^{\gamma} = \text{定数} \quad (4-3-6)$$