８．　理想気体の状態方程式

これまでは熱力学変数間に成立する一般的な関係について論じてきた。ここでは考察対象の系に特徴的な条件（経験則）が与えられているものとして話を進める。

ある個別の系の特徴は状態方程式に集約して表せる。状態方程式とは、平衡状態において状態変数間に成立する経験則のことであり、熱力学の第０～３法則からは導けない。

■ 理想気体の状態方程式と、その熱力学的性質

理想気体の状態方程式は、希薄な気体$\left(N/V \to 0 \right)$の状態を比較的よく近似する。

$$pV = nRT\,, \qquad (8-1)$$

ただしnはモル数$[mol]$,

Rは気体定数（ MKS 単位系では$8.31[J/mol \cdot K]$ ）

これより先いくつかの例をとりあげ、（8－1）に従う理想気体について、その熱力学的性質を考察していく。

・性質（１）

理想気体を内包する系の内部エネルギーEは温度Tのみの関数として表せる。（ただし系内の粒子数は変化しないものとする。）

$$E = E(T) \qquad (8-2)$$

［証明］

（8－1）には、変数としてp, V, Tの３つが含まれている。これより内部エネルギーEは

$$E = E(p, V, T)$$

のように、多くても３つの変数p, V, Tからなる関数として表されると推測できる。

そこでまず$E = E(V, T)$であるとみて$\left(\dfrac{\partial E}{\partial V} \right)_T = 0$である事、すなわち$E = E(V, T)$ではなく$E = E(T)$である事を示す。熱力学ポテンシャルの定義より

$$dE = TdS - pdV\,,$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - p\left(\frac{\partial V}{\partial V} \right)_T$$

$$= T\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - p$$

右辺第１項にマクスウェルの関係式を適用して次式を得る。

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$$

これに（8－1）を代入して整理すると

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = \frac{nRT}{V} - p = p - p = 0,$$

$$※ \quad \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = 0$$

次に $E = E(p,T)$ であるとみて $\left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_T = 0$ である事、すなわち $E = E(p,T)$ ではなく $E = E(T)$ である事を示す。

$$\left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T - p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T,$$

右辺第１項にマクスウェルの関係式を適用して

$$\left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T,$$

これに（8－1）を代入して整理すると

$$\left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_T = -\frac{nRT}{p} + \frac{nRT}{p} = 0,$$

$$※ \quad \left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_T = 0$$

このように状態方程式（8－1）と、熱力学変数間に成立する一般的な関係式とを併せて考えることにより、題記の関係“ $E = E(T)$ ”を証明できる。

性質（１）については、のちに気体分子運動論の立場から内部エネルギーを考察する際に、改めて議論する。

・性質（２）

理想気体の定圧モル比熱c_pと定積モル比熱c_vの差は

$$c_p - c_\mathrm{v} = R \quad . \qquad (8-3)$$

［証明］

比熱差$c_p - c_\mathrm{v}$について一般的に成り立つ関係式を、以前導いた。

$$c_p - c_\mathrm{v} = \frac{T\mathrm{v}\alpha^2}{\kappa_T} \quad \cdots（6-17）, \quad ただし$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{\mathrm{v}}\left(\frac{\partial \mathrm{v}}{\partial p}\right)_T \ \cdots \ ①, \quad \alpha = \frac{1}{\mathrm{v}}\left(\frac{\partial \mathrm{v}}{\partial T}\right)_p \ \cdots \ ②$$

ここでは１ mol 当りの量について考えるので、（8−1）を次のように書き直しておく。

$$p\mathrm{v} = RT \qquad \cdots \ ③$$

①〜③より、κ_Tおよびαの具体的な形が求められる。

$$\kappa_T = -\frac{1}{\mathrm{v}}\left(-\frac{RT}{p^2}\right) = \frac{1}{p}\cdot\frac{1}{\mathrm{v}}\cdot\frac{RT}{p} = \frac{1}{p}\cdot\frac{1}{\mathrm{v}}\cdot\mathrm{v} = \frac{1}{p} \quad ,$$

$$\alpha = \frac{1}{\mathrm{v}}\cdot\frac{R}{p} = \frac{1}{T} \quad ,$$

$$※ \quad \kappa_T = \frac{1}{p} \quad , \quad \alpha = \frac{1}{T}$$

こうして得たκ_Tおよびαを（6−17）に代入して

$$c_p - c_\mathrm{v} = T\mathrm{v}\cdot\alpha^2\cdot\frac{1}{\kappa_T} = T\mathrm{v}\cdot\frac{1}{T^2}\cdot p = \frac{p\mathrm{v}}{T} = R \quad .$$

ネルンストの熱定理によれば、絶対零度付近ではc_p, c_vがともにゼロになると予想される。この点（8−3）は明らかに矛盾しているが、それほど驚くことではない。なぜなら理想気体は現実の気体を忠実に再現するものではなく、実際のところ極低温においては全く通用しないからである。