

77.

気体分子運動論

- (1) 気体分子質量 m 、分子の2乗平均速度 $\overline{v^2}$ 、分子数 N 、気体の体積を V とすると、気体の圧力 P は

$$P = \frac{Nm\overline{v^2}}{3V}$$

であることを証明せよ。

- (2) ボイルシャルルの式 $\frac{PV}{T}$ の値が1 molの理想気体の場合 $R[J/molK]$ であるとして、気体の状態方程式を導け

- (3) 理想気体単原子分子の内部エネルギーを U とすると、

$$U = \frac{3}{2}nRT$$

であり、内部エネルギーの上昇は $\Delta U = \frac{3}{2}nR\Delta T$ であることを示せ。

- (4) k をボルツマン定数として $\frac{1}{2}m\overline{v^2} = \frac{3}{2}kT$ であることを示し、絶対温度は分子1個あたりの平均運動エネルギーであることを確認せよ。

- (5) 気体分子の2乗平均速度の平方根は M を分子量として $\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3RT}{M \times 10^{-3}}}$

であることを示せ。

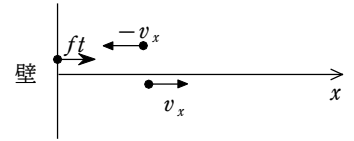
- (6) 気体の内部エネルギーは気体分子の並進運動エネルギー以外に何があるか。これを考えることにより、単原子分子の内部エネルギーが $\frac{3}{2}nRT$ であることを示せ。

解説

- (1) 気体の圧力は気体分子が壁に衝突するときの衝撃力である。この衝撃力は衝突が瞬間に起こっているため、運動量の変化から力積を使って求めるという手法を使う。

- ① 分子1個1回の x 方向の衝突

質量 m の粒子が速度 $-v_x$ で壁にぶつかり ft の力積を受けて跳ね返った。粒子レベルでの衝突はエネルギーが保存されるためはね返り係数は1である。よって、跳ね返った後の速度は $-v_x$ となる。



$$\text{よって、 } mv_x - (-mv_x) = ft \quad ft = 2mv_x$$

- ② 1個の分子の1秒間 x 方向の衝突

気体分子が1辺 L の立方体内にあるとすれば、気体分子は速さ v_x で両面間を往復する。

$2L$ で1往復、1往復で1回衝突するので、1秒間に $\frac{v_x}{2L}$ 回衝突することになる。

よって1秒間の力積は $2mv_x \cdot \frac{v_x}{2L} = \frac{mv_x^2}{L}$ 。力積は ft であるため、1秒間の力積は

$$\text{平均の力を意味する。よって、 } f = \frac{mv_x^2}{L}$$

- ③ 全分子の衝突。

分子が立方体内に N 個あり、それぞれの速さ(x 成分)が $v_{x1}, v_{x2}, v_{x3}, \dots, v_{xN}$ とすると、全分子が壁に与える力は

$$F = \sum_{k=1}^N f_k = \frac{mv_{x1}^2}{L} + \frac{mv_{x2}^2}{L} + \dots + \frac{mv_{xN}^2}{L}$$

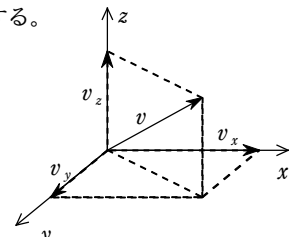
$$= \frac{m}{L}(v_{x1}^2 + v_{x2}^2 + \dots + v_{xN}^2)$$

ここで、速度の2乗平均を次のように定義する。

$$\overline{v_x^2} = \frac{v_{x1}^2 + v_{x2}^2 + \dots + v_{xN}^2}{N}$$

これで置き換えると、

$$F = \frac{mN}{L} \overline{v_x^2}$$



- ④ 全方向の速さに変換

分子の速さを v とし、その成分を (v_x, v_y, v_z) とすると、

$$\text{三平方の定理より、 } v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \text{ が成立する。}$$

これはすべての分子について成立するため、当然ながらその平均値についても成立する。よって、 $\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}$ である。

気体全体としては静止しており、かつ方向による違いがないため、

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} \text{ が成立している。よって、 } \overline{v_x^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2}$$

$$\text{よって、 } F = \frac{mN}{L} \overline{v_x^2} = \frac{mN}{3L} \overline{v^2}$$

- ⑤ 圧力の計算

圧力は単位面積にかかる力であるから、力を面積で割ればよい。その面積は1辺 L の立方体であるから、 L^2 である。よって、

$$P = \frac{F}{L^2} = \frac{Nm\overline{v^2}}{3L^3} = \frac{Nm\overline{v^2}}{3V}$$

ここで mN は気体の質量であるから、 $\frac{mN}{V}$ は気体の密度となる。これを ρ とおくと、

$$P = \frac{1}{3} \rho \overline{v^2}$$

- (2) 題意より1 molの気体に対して、 $\frac{PV}{T} = R$ が成立する。これは、 $P = \frac{RT}{V}$ となる。

(1)により、 P は分子数に比例していることがわかる。よって、 $n[mol]$ の気体の圧力はその n 倍である。よって、 $P = n \frac{RT}{V}$ 。 $\therefore PV = nRT$

- (3) $P = \frac{Nm\overline{v^2}}{3V}$ より、 $PV = \frac{1}{3}m\overline{v^2} \cdot N$ で状態方程式より、 $\frac{1}{3}m\overline{v^2} \cdot N = nRT$ となる。

$$\text{両辺に } \frac{3}{2} \text{ をかけると、 } \frac{1}{2}m\overline{v^2} \cdot N = \frac{3}{2}nRT$$

このときの左辺は気体全分子の運動エネルギーを意味している。単原子分子では回転や分子間力は無視できるので、これが気体の内部エネルギー U である。

$$\text{よって、 } U = \frac{3}{2}nRT$$

しかし、このエネルギーはそのままでは使えない。気体のエネルギーを取り出すためにはその気体の温度が周りより高い必要がある。

気体の温度が周りより ΔT 高いとき、内部エネルギーが ΔU 多いとすれば

$U + \Delta U = \frac{3}{2}nR(T + \Delta T)$ である。 $U = \frac{3}{2}nRT$ より、

$\Delta U = \frac{3}{2}nR\Delta T$ が成立する。

(4) $\frac{1}{2}m\overline{v^2} \cdot N = \frac{3}{2}nRT$ において、両辺を N で割ると、

$\frac{1}{2}m\overline{v^2} = \frac{3}{2} \frac{nR}{N} T$ ここで、分子数 N はアボガドロ数を N_0 として、 $N = nN_0$ である。

よって、 $\frac{1}{2}m\overline{v^2} = \frac{3}{2} \frac{R}{N_0} T$

ボルツマン定数を分子1個あたりの気体定数と考えて、 $k = \frac{R}{N_0}$ とおくと、

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

これは絶対温度が気体分子1個あたりの運動エネルギーであることを意味している。

(5) 分子1molの質量は $\frac{m}{N_0}$ である。分子の分子量を M とすると、これは分子量と等しくなるのであるが、分子量は1molのg数である。ここで導かれている式はすべて、MK S単位系を用いているので、質量はkg単位となる。

よって、 $\frac{m}{N_0} = M \times 10^{-3}$ である。この式と、 $\frac{1}{2}m\overline{v^2} = \frac{3}{2} \frac{R}{N_0} T$ より、

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3RT}{M \times 10^{-3}}} \text{が成立する。}$$

(6) 回転運動エネルギー、分子の振動による運動エネルギー、分子間力による位置エネルギー、で内部エネルギーはこれらの和である。

単原子分子は回転運動エネルギー、振動の運動エネルギー、分子間力の位置エネルギーいずれも0と考えられ、分子の並進運動エネルギーがそのまま内部エネルギーになる。