# 熱とエネルギー

## １． 熱とはなにか

### ⑴　熱と温度の違い

物体に熱を加えると温度が上昇する。温度とか熱とかは一帯なんであろうか。熱は空気を膨張させ物体を動かす能力を持つのでエネルギーの一種である。物体のエネルギーは外部エネルギーと内部エネルギーがある。外部エネルギーは力学的エネルギーともいい、物体全体が持つ運動エネルギーと位置エネルギー（重力）である。

内部エネルギーとは分子レベルの力学的エネルギーである。気体の場合は、分子の併進運動エネルギー、分子の回転運動エネルギー、分子内の振動エネルギー、分子間位置エネルギーがあり、固体•液体では分子の振動エネルギーと分子間位置エネルギーがある。熱とはこの内部エネルギーに関係している。

**「熱とは原子分子に加える力学的エネルギーである」**

といえる。

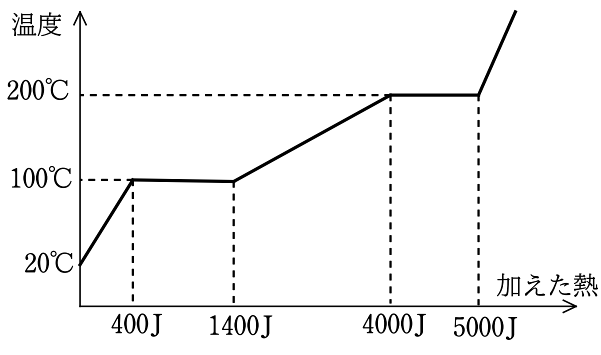
物体に熱を加えた状態を考えてみよう。簡単にするために固体分子100個、加える熱エネルギー10000Jとしよう。この10000Jの熱エネルギーは各分子に均等に分配され、１分子あたり100Jのエネルギーが分配される。分配されたエネルギーは、ある条件（融点）を満たせば、固体分子間の結合を切断（融解）するのに使われる。切断に40J使われたとすると、残りの60Jが分子の振動による運動エネルギーと、分子間の位置エネルギーに使われることになる。このときの分子1個当たりの運動エネルギーが温度と呼ばれているものである。位置エネルギーは空間にたまるエネルギーなので、位置エネルギーが増加するということは空間が増えることを意味する。分子間力による位置エネルギーは熱膨張のエネルギーとして使われている。

分子間力の大きい物質（水分子など）はそのエネルギーの大半が分子間位置エネルギーに使われ、運動エネルギーにはあまり使われない。つまり、温度が上がりにくい物質である。それに対して分子間力の少ない物質（水素•メタンなど）は逆にほとんど運動エネルギーに使われることになり、温度が上がりやすい。

**「温度は分子1個あたりの運動エネルギーを意味している」**

### ⑵　融解熱と気化熱

20℃、20gのある固体に熱を加えたときの加えた熱と温度変化との関係を示したのが右のグラフである。最初の400Jで80℃温度が上昇している。このとき、この物体を1℃上昇させるのに5Jのエネルギーが必要である。このように、物体の温度を1℃上昇させる熱量を**熱容量**という。この固体の熱容量は5J/Kである。




この熱容量は物質全体の温度を1℃（1K）上昇させる熱量であるが、この物質1gを1℃

上昇させる熱量は**比熱**という。この場合の比熱は20gを1℃上昇させるのが5Jであるから、

$\frac{5}{20}$＝0.25J/gKとなる。

比熱とは1gの物質を1K上昇させる熱量である。比熱$c$[J/gK]とは、1gの物質を1K上昇させる熱量が$c$[J]であることを意味している。

質量が$m$倍になれば同じ1K上昇させる熱量は$m$倍になるので、比熱$c$[J/gK]の物質$m$[g]を1K上昇させる熱量は$mc$[J]となる。これが熱容量$mc$[J/K]である。

熱容量$mc$[J/K]は物質の温度を1K上昇させる熱量なので、$\Delta t$[K]上昇させる熱量は$\Delta t$倍の熱が必要である。よって、$m$[g]の物質を$\Delta t$[K]上昇させる熱量$Q$は、

$$Q = mc\Delta t$$

となる。これを表にまとめると

| | | | |
|---|---|---|---|
| 質量 | 1 | $m$ | $m$ |
| 温度差 | 1 | 1 | $\Delta t$ |
| 熱量 | $c$ | $mc$ | $mc\Delta t$ |

また、熱容量$C$[J/K]は

$$C = mc$$

である。

この固体は100℃に達してからしばらく温度が一定である。これは熱を加えても固体から液体になるときの状態変化にエネルギーを使うからである。固体から液体になるときのこの温度を**融点**という。この場合融点は100℃である。400Jから1400Jの間1000Jの熱を加えるまで物質の温度は変わらない。この1000Jが固体を液体にするのに必要な熱である。物質1gを融解させるのに必要な熱を**融解熱**という。この場合の融解熱は$\frac{1000}{20}$＝50J/gである。

この物質は200℃にて、再び温度が一定になっている。これは液体から気体に変わる温度で**沸点**という。物質1gを気化させる熱を**気化熱**という。

＜例題１＞

質量100g，温度10℃の物体に2000Jの熱を加えたところ，20℃になった。この物体の熱容量及び比熱を求めよ。

＜解説＞

熱容量とは物体の温度を1K（1℃）上昇させる熱量である。この場合，2000Jで10K上昇しているので熱容量は，

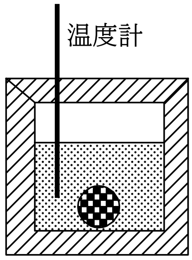
$$\frac{2000}{10} = 200\,\mathrm{J/K}$$

比熱は1g,1Kあたりの熱量である。熱容量は，この場合質量100gの物体の温度上昇となっているので，比熱の1gあたりにするには100で割ればよい。比熱は，

$$\frac{200}{100} = 2\,\mathrm{J/gK}$$

＜例題２＞

熱容量400J/Kの銅製断熱容器に水200gを入れ10℃に保った。この状態で比熱不明の金属球100gを100℃に加熱してこの容器内に入れたところ20℃になった。水の比熱を4J/gKとして、この金属の比熱を計算せよ。




＜解説＞

このタイプの問題はデータ量が多いので，データを表にまとめると解きやすい。

| | 質量 | 比熱 | 後温度 | 前温度 | 温度差 | 熱 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $m$ | $c$ | $t_2$ | $t_1$ | $t_2-t_1$ | $mc(t_2-t_1)$ |
| 容器 | 400 | | 20 | 10 | 10 | 4000 |
| 水 | 200 | 4 | 20 | 10 | 10 | 8000 |
| 金属球 | 100 | $x$ | 20 | 100 | $-80$ | $-8000x$ |
| 計 | | | | | | 0 |

問題に与えられたデータをまとめたのが上の表である。

熱容量は質量と比熱の積なので，容器の熱容量を質量のところに記入した。温度差を

変化後の温度－変化前の温度

とすれば，熱が正の値になれば熱が増加したことを示し,負値となれば，熱が減少したことを意味することになる。熱はこの装置の外には出ないので，熱量の合計は0となる。

よって，

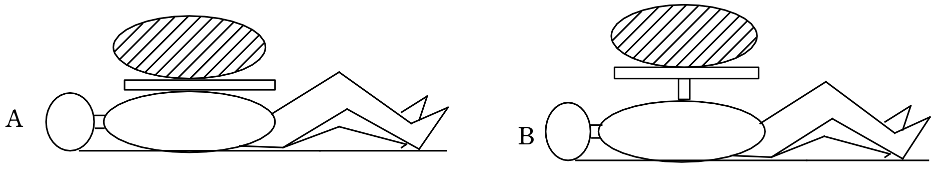
$$4000+8000-8000x=0$$

となり，　求める比熱は　1.5J/gK

## ２．圧力とは

### (1)　圧力とは

自分の靴の裏を見てみれば、かかとの部分などが良く磨り減っているはずである。このよく磨り減っているところに自分の体重の多くがかかっているのである。それに対して土踏まずの部分はほとんど磨り減っていない。これは、土踏まずの部分には体重がほとんどかかっていないことを意味している。このように、面のある部分に特に荷重がかかっているとか、かかっていないとかを示すために用いられるのが圧力である。




大きな同じ重さの石を人の上に乗せるとき、Aは面積の大きい板の上に乗せ、Bはその下に面積の小さい板を敷いた。Bの人がかなり痛がることは容易に想像できる。この場合同じ重さであるから、この人にかかる力は同じである。Bの人が痛い理由は石が重いのも

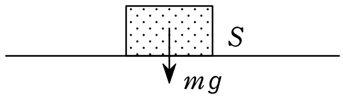
さることながら、板の面積が小さいのが理由である。人体のある一箇所に集中的に力がかかると痛いのである。そこで、単位面積（1m$^2$)当たりの力を考えてみる。これを圧力と呼んでいる。

$$圧力=\frac{力}{断面積} \qquad P=\frac{F}{S}$$

で表わされる。単位は公式より[N/m$^2$]であるが、これを[Pa]＝パスカルと呼んでいる。ほかにatm（大気圧＝1atm＝1.013×10$^5$Pa）とか、mmHg（大気圧＝760mmHg）などがある。圧力が大きいほど人は痛みを感じるといえる。

断面積$S$の面を持った質量$m$の物体を水平面上に置いた時の圧力$P$は

$$P=\frac{mg}{S}$$

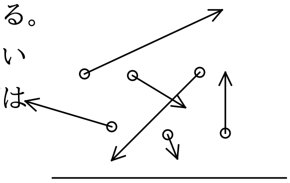



で表される。

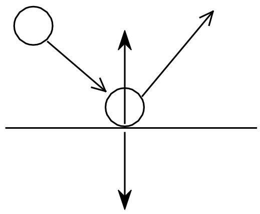
⑵　気体の圧力

圧力とは単位面積当たりの重さと言い換えることができる。それでは、空気の圧力（気圧）とは、どういったものであろうか？

気体は空気分子が空中を飛び交っている状態を指している。気体の圧力はその面の上に乗っている空気の重さと言いたいところであるが、空中を飛んでいるのであるから、下の面は力を受けないはずである（我々の上空を飛行機が飛んでもその飛行機の重さは感じない）。このことから、気圧とは上に乗っている空気の重さではないことになる。



分子1個の動きに注目してみよう。この分子は上から飛んできて、下面に衝突して跳ね返ったとする。跳ね返る瞬間にこの分子の速度が変化している。力とは速度を変化させるものであるから、速度が変化しているところに力が作用しているのである。この場合分子は下面力を受け、下面は分子から力を受けている。一般に気体に接している面は分子がその面に衝突するときに力を受けているのである。この力を面の面積で割ったものが気体の圧力になるのである。



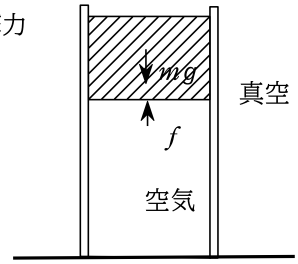
**「気体の圧力は単位面積当たりの分子衝突の衝撃力である。」**

といえる。

⑶　空気の重さと圧力の関係

それでは、空気の重さとの関係はどうなっているのであろうか？真空中にシリンダーを置き、質量$m$のピストンを乗せて、空気を閉じ込めた。しばらくしてピストンは静止した

とき、このピストンにかかる力はつりあっている。このピストンにかかる重力は$mg$で空気分子がピストンにぶつかるときの衝撃力を$f$とすると、$f$は上向きに作用する。力のつりあいより、$f=mg$である。　このことは、気体分子の衝撃力というのは上に乗っている物体の重さと等しい。すなわち、気体の重さと等しいといえるのである。よって、

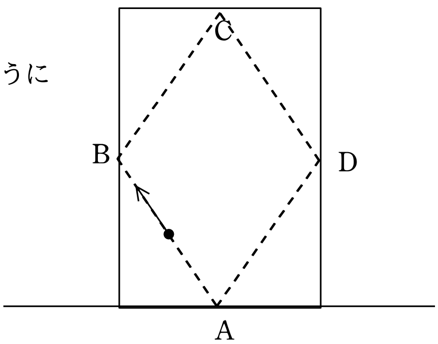



**「大気圧は単位面積当たりの上に乗っている空気の重さ」**

と考えてよいのである。

⑷　圧力の性質

水平面上に箱をおき、その中の空気分子の動きに注目してみよう。今、質量$m$のある分子が右図のようにA,B,C,Dと4か所で壁に衝突しながら運動している。分子の高さを$h$、速さを$v$とすると、この分子の力学的エネルギー保存則より




$$\frac{1}{2}mv^2+mgh=\text{一定}$$

が成立する。

A点は$h=0$の点で$mgh$が最小となるので、運動エネルギー$\frac{1}{2}mv^2$が最大となる。最も速い速さで壁にぶつかるので、Aが最も高い圧力が生じているといえる。分子は上昇すればするほど重力によって運動エネルギーを失うのでC点が最も圧力が低くなる。

B、Dは同じ高さの点である。同じ高さでは位置エネルギーが同じなので運動エネルギーも同じとなり、同じ速さで壁にぶつかるのでB、Dは同じ圧力となる。同一気体（液体）の中では、

**「高さが同じ位置の圧力は等しい」**

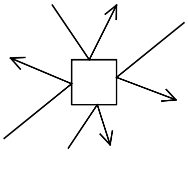
といえる。

しかし，間に仕切りがあるなど，気体（液体）分子が自由に移動できない環境においては，両者の間の分子では，

$$\frac{1}{2}mv^2+mgh=\text{一定}$$

の「一定」の値が異なるので，同じ高さでも圧力が異なることになる。「高さが同じ位置の圧力が等しい」のは，<u>気体（液体）分子が自由に移動できる領域に限って</u>いえるのである。

大きさの無視できる小さな物体を空気中に置くと大きさが無視できるのですべての面は同じ高さにある。そのため、どの面にぶつかる空気分子の速さもすべて同じとなる。



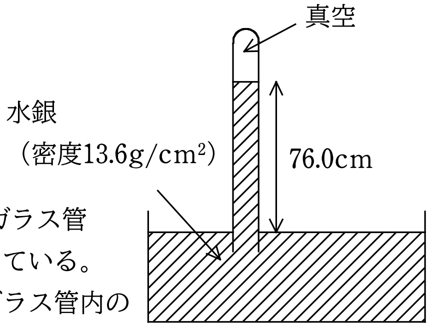
**「すべての方向に同じ圧力である。」**

といえる。

⑸　大気圧

大気の圧力（空気分子の衝撃力）を大気圧と読んでいる。

水槽に水銀を満たし，十分に長いガラス管の一端を水銀内に入れ，他端を真空ポンプにつなぎ，ガラス管内の空気を抜くと，水銀はガラス管内に入ってくるが，大気圧が1気圧のとき76.0cmまでしか上昇しない。このとき，ガラス管内の，水銀の上の部分の空間は真空となっている。




水槽の水銀面にかかる大気の圧力と，ガラス管内の同じ高さの面にかかる水銀の圧力が等しくなっている。

これを利用して大気圧の大きさを測定することができる。

水銀の密度$\rho$，ガラス管の断面積$S$，水銀柱の高さを$h$，重力加速度の大きさを$g$とすると，水銀面にかかる水銀の重力の大きさは，$\rho hSg$である。よって，圧力は

$$P=\frac{\rho Shg}{S}=\rho hg$$

液体の圧力は$P$は　　$P=\rho hg$

であらわされる。

$$\rho=13.6\mathrm{g/cm^3}=\frac{13.6\times10^{-3}}{(10^{-2})^3}=1.36\times10^4\mathrm{kg/m^3}\quad h=0.760\mathrm{m}\quad g=9.80\mathrm{m/s^2}$$

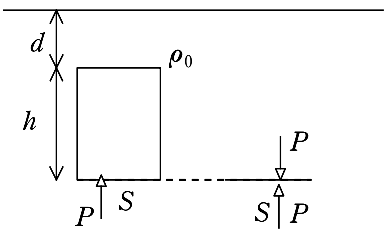
を代入すると

$$P=\rho hg=1.36\times10^4\times0.760\times9.80=1.013\times10^5\mathrm{Pa}=1013\mathrm{hPa}$$

これが大気圧の大きさである。

⑹　浮力

密度$\rho_0$の液体中に断面積$S$、高さ$h$の質量の無視できる空箱を上面が水面下$d$になるように沈めた。大気圧を$P_0$としてこの空箱にはたらく浮力を求めてみよう。




箱の上面にかかる力は上面に乗っている液体の重さと等しい。大気による重さは$P_0S$である。液体の重さは$\rho_0Sdg$である。よって、箱の上面にかかる力は

$P_0S+\rho_0Sdg$…①

である。向きは下向きである。

箱の下面にかかる圧力$P$と同じ高さにある面にかかる下向きの圧力$P$は等しい。この断面$S$に下向きにかかる力は空気と液体の重さであるので、

$P_0S+\rho_0(d+h)Sg$…②

箱にかかる力$F$（浮力）は①と②の差である。

$$F=P_0S+\rho_0(d+h)Sg-(P_0S+\rho_0Sdg)=\rho_0Shg$$

この箱の体積を$V$とすると、$V=Sh$なので、浮力は

$$F=\rho_0Vg$$

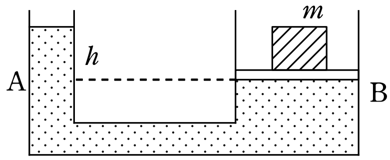
となる。

３． 圧力例題

＜例題１＞

右図のような連結した水槽がある。

水面に軽い板をはり、一方に質量$m$の物体を載せたところ左右の水槽の水面に差が生じた。左側の水槽の断面積を$S$、右側の水槽の断面積を$2S$とし、重力加速度の大きさを$g$、大気圧を$P$、水の密度を$d$として、高さの差$h$を求めよ。




＜解説＞

Bの板にかかる圧力とAの同じ高さにある面にかかる圧力は等しい。これを用いて解く。

B面にかかる圧力は

$$P+\frac{mg}{2S}$$

Aの同じ高さの面の上にある水の体積は$Sh$なので、水の重さは$dShg$である。よって、この面の圧力は、

$$P+\frac{dShg}{S}$$

両者は等しいので

$$P+\frac{dShg}{S}=P+\frac{mg}{2S}$$

これを解くと

$$h=\frac{m}{dSh}$$

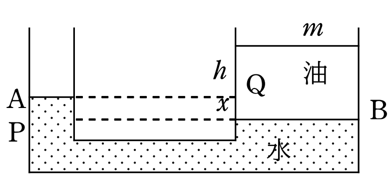
となる。

＜例題２＞

右図のような連結した水槽がある。

水槽内に密度$\rho_0$の水を入れ，水槽Bの方に密度$\rho$の油を追加したところ，Aの水面とBの油面の高さの差が$h$になった。

このとき，加えた油の高さを求めよ。




ただし，左側の水槽の断面積を$S$、右側の水槽の断面積を$2S$とし、重力加速度の大きさを$g$、大気圧を$P$とする。

＜解説＞

A，Bの水面の差を$x$とすると，水圧が等しいのはBの水面と同じ高さのAの水中の点Pである。Aの水面と同じ高さのBの油中の位置QはAの水分子が油中に入れないので，同

じ圧力とはいえない。

Pの圧力　$P+\dfrac{\rho_0 Sxg}{S}=P+\rho_0 xg$

Bの水面の圧力　$P+\dfrac{\rho\times 2S(h+x)g}{2S}=P+\rho(h+x)g$

両者は等しいので

$P+\rho_0 xg=P+\rho(h+x)g$

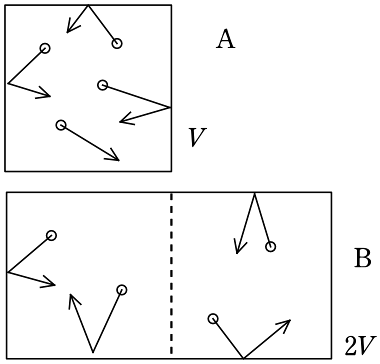
これを解くと　$x=\dfrac{\rho h}{\rho_0-\rho}$

油の高さは　$h+x=\dfrac{\rho_0 h}{\rho_0-\rho}$

４． ボイルシャルルの法則

(1)　気体の温度を一定にした場合

ある体積$V$の容器の中に気体を詰め込んだ。この状態がA図である。これより、温度一定の元で、容器の体積を2倍にする操作を行なう。体積を2倍にしたのがB図である。このときの圧力変化を調べてみよう。




温度一定とは分子の運動エネルギーが変わらない。わかりやすく言えば分子速度を一定とするという意味である。B図を見ると、単位体積あたりの分子数が半分になっていることがわかる。つまり、単位面積にぶつかる分子の数が$\dfrac{1}{2}$になっているのである。ぶつかる分子数が$\dfrac{1}{2}$になるということは圧力が$\dfrac{1}{2}$になるということである。

このように気体の体積が2倍になると、圧力は$\dfrac{1}{2}$になる。つまり、気体の体積と圧力は反比例の関係にあるのである。気体の圧力を$P$、体積を$V$とすると、

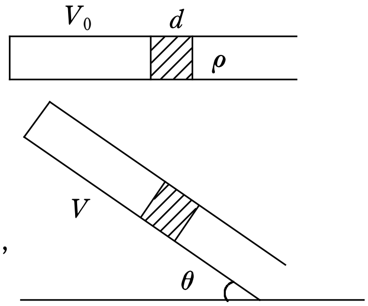
**温度が一定ならば　$PV=$一定**

これが、**ボイルの法則**である。

＜例題＞

片方が閉じた細長い管の中に密度$\rho$の水銀を幅$d$だけ挿入した。このとき閉じ込められた空気の体積が$V_0$だったとする。

この装置を図のように角度$\theta$傾けたときの空気層の体積$V$を求めよ。このとき，温度に変化がないものとし，重力加速度の大きさを$g$，大気圧を$P_0$とする。

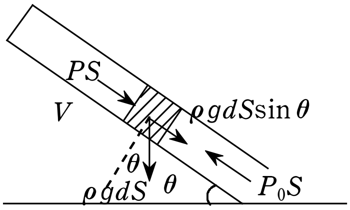



＜解説＞

同一気体の変化で，温度が一定の場合はボイルの法則が適用できる。この場合はボイル

の法則を使って解くことになる。

水銀は静止状態にあるので水銀の力の釣り合いの式を立てる。断面積を$S$，内部気体の圧力を$P$とすると圧力はすべての方向に等しい大きさなので水銀を上から押す力は$PS$，同様に下から押す力は大気圧を利用して$P_0S$である。




水銀自体の重力は$\rho Sdg$なので，重力の傾き方向の成分は$\rho Sdg\sin\theta$となる。よって，力の釣り合いの式は

$$PS+\rho Sdg\sin\theta=P_0S$$

$$P=P_0-\rho dg\sin\theta$$

これを表にまとめると

| | 圧力 | 体積 | 圧力×体積 |
|---|---|---|---|
| 最初の状態 | $P_0$ | $V_0$ | $P_0V_0$ |
| 傾けたとき | $P_0-\rho gd\sin\theta$ | $V$ | $(P_0-\rho gd\sin\theta)V$ |

この表より，ボイルの法則は

$$(P_0-\rho gd\sin\theta)V=P_0V_0$$

$$V=\frac{P_0V_0}{P_0-\rho gd\sin\theta}$$

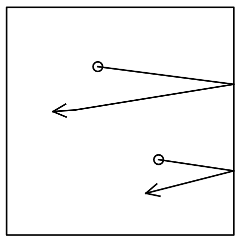
となる。

⑵　気体の体積を一定にした場合

次に気体の体積$V$を一定にして、分子速度を2倍にした場合を考える。温度は分子１個の運動エネルギー$\frac{1}{2}mv^2$を表わしているので、分子速度が2倍になると、

$$\frac{1}{2}m(2v)^2=4\times\frac{1}{2}mv^2$$

となるので、運動エネルギーが4倍、すなわち絶対温度が4倍となる。



分子速度が2倍になると、壁に与える衝撃力は2倍となる。しかし、圧力は2倍ではないのである。分子は跳ね返った後、反対側の壁にぶつかり再び同じ壁にぶつかるのであるが、分子速度が2倍になっていると次の衝突までの時間が半分になる。わかりやすく言うと、単位時間に壁に衝突する回数が2倍になるのである。1回の衝突における衝撃力が2倍になり、さらに衝突回数が2倍になるのであるから、気体の圧力は4倍になるのである。

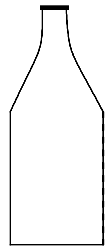
体積一定の状態で絶対温度$T$が4倍になると、圧力$P$も4倍になることを意味している。これは気体の絶対温度と圧力は比例関係にあることを示している。

$V$＝一定の時　$\dfrac{P}{T}$＝一定

といえる。

＜例題＞

気温$T$においてビンの口（断面積$S$）に濡らした質量$m$の10円玉でふたをした。このビンを徐々に暖めていくとしばらくして10円玉が浮き上がった。浮き上がった瞬間の温度は何度上昇しているか。大気圧を$P_0$，重力加速度の大きさを$g$とする。



＜解説＞

この場合ビール瓶の体積は一定なので,$\dfrac{P}{T}$＝一定の式が使える。

10円玉を下から押す力は内部の気体の圧力を$P$とすると，$PS$。上から押す力は$P_0S$である。十円玉にはたらく重力の大きさは$mg$なので，十円玉の力の釣り合いの式は

$PS=P_0S+mg$

$P=P_0+\dfrac{mg}{S}$

温度が$\varDelta T$上昇したとすると,下の表のようにまとめられる。

| | 圧力 | 絶対温度 | $\dfrac{P}{T}$ |
|---|---|---|---|
| 最初 | $P_0$ | $T$ | $\dfrac{P_0}{T}$ |
| 浮き上がる瞬間 | $P_0+\dfrac{mg}{S}$ | $T+\varDelta T$ | $\dfrac{P_0+\frac{mg}{S}}{T+\varDelta T}$ |

この表より

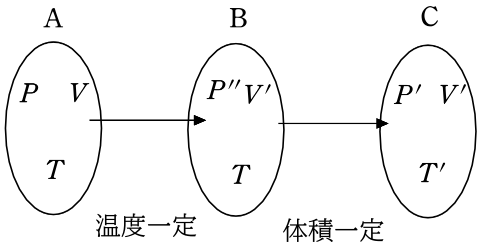
$$\frac{P_0}{T}=\frac{P_0+\frac{mg}{S}}{T+\varDelta T}$$

これを計算すると,

$\varDelta T=\dfrac{mgT}{P_0S}$　　数値的には0.4Kほどである。

(3)　ボイル･シャルルの法則

(1)(2)で二つの気体に関する法則を導いたが、共に条件が付いている。$T$＝一定か$V$＝一定という条件である。圧力$P$、絶対温度$T$、体積$V$のすべてが変化した場合、どのような法則が成り立つのであろうか




圧力$P$、絶対温度$T$、体積$V$の状態にある気体Aを、圧力$P'$、絶対温度$T'$、体積$V'$の状態に変化させた時の関係式を導いてみよう。

温度一定または体積一定の条件下で導いた法則を使うために、中間のBの状態を経由することにする。Bの状態の圧力を$P''$、体積$V'$、絶対温度を$T$とすれば、AからBの状態変化では温度一定であり、BからCの状態では体積一定の変化となる。

- AからBへの状態変化は絶対温度一定なので、

  $PV=P''V'$…①

  が成立する。
- BからCへの状態変化は体積が一定なので、

  $\dfrac{P''}{T}=\dfrac{P'}{T'}$…②

  が成立する。

①②より、$P''$を消去すると、

$$\frac{PV}{T}=\frac{P'V'}{T'}$$

が導かれる。これは、$\dfrac{PV}{T}$の値が常に一定であることを示している。

この法則を**ボイル・シャルルの法則**という。

- シャルルの法則

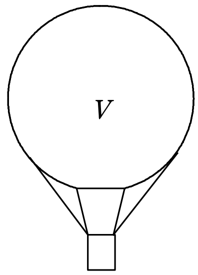
  ここで、圧力一定の条件$P=P'$とおくと

  $\dfrac{V}{T}=\dfrac{V'}{T'}$　つまり　$\dfrac{V}{T}=$一定

  が成り立つ。これが**シャルルの法則**である。

＜例題＞

右図のように体積$V$、気体部分を除いた質量$m$の気球がある。外気の温度を$T$とし、気球内部に外気より$\Delta T$温度の高い空気を入れた。外気の密度を$\rho_0$、重力加速度の大きさを$g$、気体部分を除いた気球の体積は無視できるものとしてこの気球を浮上させるためには内部の気体の温度をどれほど上昇させる必要があるか求めよ。




＜解説＞

気球下部に穴が開いているので，気体の内部と外部との圧力は等しいといえる。体積の増加分だけ内部の気体が外部に放出され，その分軽くなる。このときの浮力が重力とつりあえば浮上する。

温度上昇を$\Delta T$とする。体積が$V'$に増加しても質量は変わらないので，気体の密度は体積増加に反比例する

$\rho:\rho_0=V:V'$　　よって，　$\rho=\dfrac{V}{V'}\rho_0$

浮力は　$\rho_0 Vg$　　気体を含めた重力は　$mg+\rho Vg=mg+\rho\dfrac{V^2}{V'}g$

浮上するためには　$\rho_0 Vg = mg + \rho_0 \dfrac{V^2}{V'} g$が成立すればよい。　①

| | 体積 | 絶対温度 | |
|---|---|---|---|
| 加熱前 | $V$ | $T$ | $\dfrac{V}{T}$ |
| 加熱後 | $V'$ | $T+\varDelta T$ | $\dfrac{V'}{T+\varDelta T}$ |

シャルルの法則より

$\dfrac{V}{T} = \dfrac{V'}{T+\varDelta T}$　　計算すると　$V' = \dfrac{T+\varDelta T}{T} V$

これを①に代入すると

$$\rho_0 Vg = mg + \rho_0 \frac{TV}{T+\varDelta T} g$$

よって，　$\varDelta T = \dfrac{mT}{\rho_0 V - m}$

となる。

５．状態方程式

(1)　状態方程式

ボイルシャルルの法則により$\dfrac{PV}{T}$の値が一定であることがわかったが、この値はいくらになるのであろうか？この値を$x$とすると、$P = \dfrac{T}{V} x$となる。

圧力は気体分子が壁にぶつかるときの衝撃力である。また、$T$は分子1個あたりの運動エネルギーを意味しているので、この中に気体分子数の要素が入っていない。気体分子数が2倍になれば当然圧力は2倍になるはずである。よって、$x$は分子数（モル数）に比例しなければならない。モル数を$n$、定数を$R$とおいて、$x = nR$と置ける。このことから、気体の状態を表わす式は

$$PV = nRT$$

と置けるはずである。この方程式を**状態方程式**という。

化学で習ったとおり1molの気体の０℃１気圧における体積は22.4$l$である。この状態を状態方程式に入れると、

$P = 1$気圧$= 1.013\times10^5 \mathrm{N/m^2}$、$T = 0$℃$= 273\mathrm{K}$、$V = 22.4l = 2.24\times10^{-2}\mathrm{m^3}$より

$$R = \frac{PV}{nT} = \frac{1.013\times10^5\times2.24\times10^{-2}}{1\times273} = 8.31\,\mathrm{J/molK}$$

となる。この定数を**気体定数**という。

(2)　状態方程式が成立する条件

ここまで誘導した状態方程式は分子が自由に運動しているという仮定のもとで誘導したものである。そのため，分子が自由に運動できる状態において成立する方程式である。

このように分子が自由に運動している気体を**理想気体**と呼んでいる。

ところが，実際の気体は分子の自由運動を阻害する要因が二つ存在している。

① 分子の大きさ

実際の分子は大きさを持っているので，分子の大きさの分だけ自由に動ける体積が減少する。理想気体は分子の大きさを0としているのである。分子集団自体の体積は物質量$n$に比例するので比例定数を$b$とすると，$nb$であらわされる。この$nb$は液体･固体になった時の体積と言える。それゆえ，分子が自由に動ける領域の体積は$V-nb$となる。

② 分子間力の存在

実在気体には弱いながらも分子間力が存在し，分子どうしが互いに引き合っている。その影響で，外部に与える気体の圧力が小さくなる。一つの分子が分子間力を及ぼす体積を$V_0$，その領域内にある分子数を$N_V$とする。壁に衝突する直前に分子が後方から受ける力$F$は，分子1個あたりの後方からの分子間力を$f$とすると，

$$F=\frac{N_V}{2}f$$

とあらわされる。$\frac{1}{2}$がついているのは壁にぶつかる分子の後方にある分子は，半分と解釈できるからである。$N_V$は，全分子数を$N$とすると，$\frac{N}{V}V_0$であらわされるので，

$$F=\frac{N}{V}V_0\times\frac{f}{2}$$

分子が壁にぶつかる頻度は分子密度$\frac{N}{V}$に比例するので，分子が後方に受ける圧力は

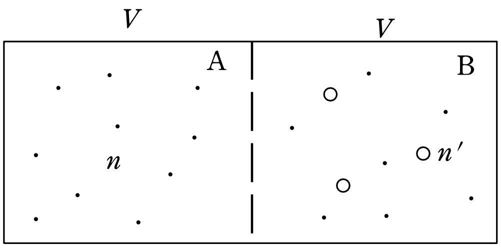
$$F\times\frac{N}{V}$$

に比例する。物質量を$n$，アボガドロ数を$N_0$とすると，$N=nN_0$である。よって，壁にぶつかる瞬間，後方に受ける圧力は$\left(\frac{N}{V}\right)^2$すなわち，$\left(\frac{n}{V}\right)^2$に比例することになる。比例定数を$a$とすると，圧力の減少分は$a\left(\frac{n}{V}\right)^2$となるため，壁に与える圧力を$P$とすると，理想気体としての圧力（分子間力によって減少される前の圧力）は$P+a\left(\frac{n}{V}\right)^2$となる。これらを考慮して，実在気体の状態方程式をあらわすと，

$$\left(P+a\frac{n^2}{V^2}\right)(V-bn)=nRT$$

となる。

⑶ 浸透圧




密封された体積2$V$の容器をA,B二等分し，間を半透膜で仕切る。この半透膜は小さな分子は通すが，大きな分子は通さない。

A内には空気を$n$[mol]封入し，B内に

は空気内に空気より大きい分子の気体Gを$n'$[mol]混ぜ，空気とあわせて$n$[mol]を封入した。空気分子は半透膜を通過するが，気体G分子は通過できないものとする。

両者の気体の温度は一定で絶対温度$T$，とすると，このときA，Bともに圧力$P$は状態方程式より

$$P=\frac{nRT}{V}$$

となる。このとき，B内の空気の分圧$P_1$は

$$P_1=\frac{(n-n')RT}{V}$$

となる。空気分子はA,B間を自由に行き来できるので，分子1個あたりの運動エネルギーは等しい。その結果，分子数がそのまま圧力差になる。A,B間の空気の圧力差$\varDelta P$は

$$\varDelta P=P-P_1=\frac{(n-n')RT}{V}-\frac{nRT}{V}=\frac{n'}{V}RT$$

とあらわされる。これが浸透圧である。

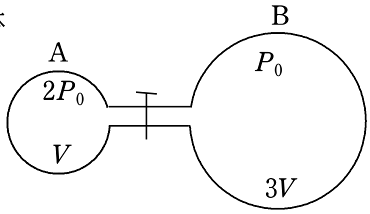
液体内で各分子は自由運動しているので，状態方程式が基本的に成立する。液体内で$\dfrac{n'}{V}$は体積モル濃度を示しており，これは，化学における浸透圧の式である。

６． 状態方程式例題

＜例題１＞

一定温度$T$のとき，体積$V$の容器A内に圧力$2P_0$の理想気体を体積$3V$の容器B内に圧力$P_0$の理想気体を封入した。容器A,Bを細い管でつなぎ，間の栓を開いた。

このとき，温度は絶対温度$T$のままであったとして，栓を開いた後の混合気体の圧力はいくらになるか。




＜解説＞

A，B内部の気体の物質量をそれぞれ$n_A$，$n_B$とすると，

Aの状態方程式　　$2P_0V=n_ART$　　　　$n_A=\dfrac{2P_0V}{RT}$　　　①

Bの状態方程式　　$3P_0V=n_BRT$　　　　$n_B=\dfrac{3P_0V}{RT}$　　　②

混合後の状態方程式，圧力を$P$として

$$P\times 4V=(n_A+n_B)RT$$

$n_A$，$n_B$に①②を代入して

$$4PV=5\frac{P_0V}{RT}\times RT \qquad よって，P=\frac{5}{4}P_0$$

＜別解＞

気体を混合したり，一部が漏れたりした場合は状態方程式であるが，同一気体の変化を扱う場合はボイル･シャルルの法則が使える。

Aの気体の一部体積$v$がB内に進入したとする。Aが体積$v$だけ増加し，Bが体積$v$だけ減

少したとすれば同一気体の変化として扱えるので，ボイルシャルルの法則で解くことができる。

Aの気体に関して　$\dfrac{2P_0V}{T}=\dfrac{P(V+v)}{T}$　①

Bの気体に関して　$\dfrac{3P_0V}{T}=\dfrac{P(3V-v)}{T}$　②

①+②より　$\dfrac{5P_0V}{T}=\dfrac{4PV}{T}$

これを解くと　$P=\dfrac{5}{4}P_0$

一般に状態方程式で解くより，ボイルシャルルで解く方が楽である。

＜例題２＞

密度$\rho$，モル質量$\mu$，絶対温度$T$の気体の圧力$P$は，気体定数を$R$として，

$P=\dfrac{R}{\mu}\rho T$であらわされることを示せ。

＜解説＞

気体の質量を$M$とすると，物質量$n$は$\dfrac{M}{\mu}$

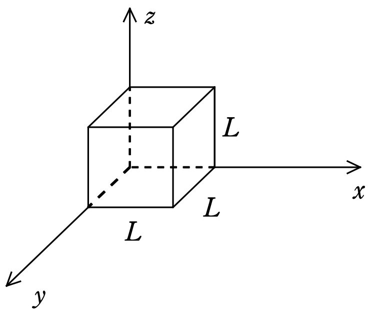
よって，状態方程式は　$PV=\dfrac{M}{\mu}RT$

$P=\dfrac{M}{\mu V}RT$　　ここで，$\rho=\dfrac{M}{V}$なので，

$P=\dfrac{R}{\mu}\rho T$　が導かれる。

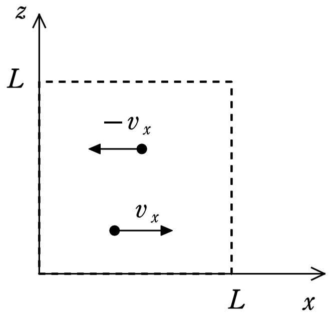
## ７．気体分子運動

気体の圧力は分子が壁にぶつかるときの衝撃力ということになっているが、この衝撃力から圧力を計算してみよう。気体分子は莫大な数があり、その分子がそれぞればらばらの方向に動いており、また、同じ壁に何回も衝突を繰り返している。このような状況で計算するのは大変複雑になるので、問題をシンプルにして考えることにする。




まず、分子数を1個、$xyz$空間上で$x$方向に動いている。衝突1回という条件の下でその衝撃力を計算し、これらの条件を一つ一つ解除していく方法で気体の圧力を求めることにする。気体分子は1辺

$L$の立方体内に閉じ込められているものとする。




⑴　分子が壁にぶつかる衝突について

通常の粒子が壁にぶつかるときは、衝突後は衝突前に比べて遅くなっている。これは粒子が持っていたエネルギーが衝突によって音や熱のエネルギーに変わるためである。しかし、音も熱も分子の運動エネルギーを意味しているので、分子の衝突においてはそのエネルギーは保存されることになる。つまり、

「衝突前後で分子の速さは変わらない。」

といえる。分子衝突では跳ね返り係数が1の弾性衝突と考えてよい。

⑵　分子1個、$x$方向のみ、1回の衝突について

まず、問題を簡単にするため、分子1個、$x$方向のみ、1回の衝突の衝撃力を計算してみよう。力は速度を変化させるものではあるが、衝突時間が不明（一瞬）なので、加速度から力を求めることができない。そこで、力積（加速時間が不明のときは積極的に使うとよい）を使う。力積の式は

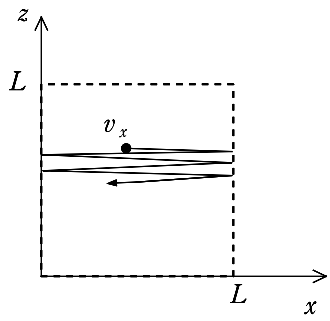
$$m\vec{v}-m\vec{v_0}=\vec{F_t}$$

この式より、分子1個が1回の衝突で壁から受ける力積$F_t$は

$$F_t=mv_x-m(-v_x)=2mv_x$$

同時にこの力積を分子1個は1回の衝突で壁に与えているのである。

⑶　分子1個、$x$方向のみ、1秒間の衝突について（1個の分子が壁に与える力）




気体分子はこの立方体内を速さ$v_x$で何回も往復しているので、1秒間当たりにすると、相当回数壁に衝突している。力積は$f_xt$であるから、1秒間の力積合計は$t=1$にできるので，その間の平均の力$f_x$が求められる。

よって、1秒間の力積合計を求めれば、1個の分子が壁に与える力を求めることができるのである。そのために、まず、1秒間の壁の衝突回数を求めてみよう。衝突を計算する壁は$x=0$の位置の壁であり、$x=L$の壁ではない。

分子速度が$v_x$であるため、分子は1秒間に$v_x$だけ移動する。この立方体の中では1往復（$2L$）する間に必ず1回$x=0$の壁に衝突する。そのため、衝突回数と往復回数は同じになる。往復回数は移動した距離$v_x$を往復に要する距離$2L$で割ればよい。よって、衝突回数$n$は

$$n=\frac{v_x}{2L}$$

で表わされる。

1回の衝突で壁に与える力積は$2mv_x$であるから、1秒間の全力積$f_xt$は

$$f_x t = 2mv_x \times \frac{v_x}{2L} = \frac{m}{L}{v_x}^2$$

である。先ほど述べたとおり、1秒間の力積合計は分子1個が壁に与える力$f_x$である。よって、

$$f_x = \frac{m}{L}{v_x}^2$$

となる。

⑷　全分子が壁に与える力

ここまでは分子1個が壁に与える力$f_x$を求めた。しかし実際は膨大な数存在するすべての分子が壁に力を与えているわけである。ここでは、すべての分子が壁に与える力を求めてみよう。

分子が$N$個あるとし、各分子の速度を

$v_{x1}$、$v_{x2}$、$v_{x3}\cdots v_{xN}$

とすると各分子が壁に与える力は、

$\frac{m}{L}{v_{x1}}^2$、$\frac{m}{L}{v_{x2}}^2$、$\frac{m}{L}{v_{x3}}^2\cdots\frac{m}{L}{v_{xN}}^2$

となる。この結果全分子が壁に与える力$F_x$は、そのすべての力の和になるので、

$$F_x = \sum_{k=1}^{N}\frac{m}{L}{v_{xk}}^2 = \frac{m}{L}{v_{x1}}^2 + \frac{m}{L}{v_{x2}}^2 + \frac{m}{L}{v_{x3}}^2 + \cdots + \frac{m}{L}{v_{xN}}^2$$

$$= \frac{m}{L}({v_{x1}}^2 + {v_{x2}}^2 + {v_{x3}}^2 + \cdots + {v_{xN}}^2)$$

となる。しかし、これでは計算しにくいので、速度の平均値$\overline{{v_x}^2}$を使うことにする。平均値は和を求めてその数で割ればよいので、

$$\overline{{v_x}^2} = \frac{{v_{x1}}^2 + {v_{x2}}^2 + {v_{x3}}^2 + \ldots.. + {v_{xN}}^2}{N}$$

とする。これより、

$${v_{x1}}^2 + {v_{x2}}^2 + {v_{x3}}^2 + \cdots + {v_{xN}}^2 = N\overline{{v_x}^2}$$

とおける。この式を用いると$F$は

$$F_x = \frac{m}{L}({v_{x1}}^2 + {v_{x2}}^2 + {v_{x3}}^2 + \cdots + {v_{xN}}^2) = \frac{m}{L}N\overline{{v_x}^2}$$

この式が全分子が壁に与える力を表わしている。

衝突面の面積$L^2$で割ると圧力$P_x$になるので，

$$P_x = \frac{m}{L^3}N\overline{{v_x}^2}$$

$L^3$はこの立方体の体積$V$となるので，

$$P_x = \frac{m}{V}N\overline{{v_x}^2}$$

となる。

⑸　分子の速さ$v$を用いて壁に与える力を計算する

ここまでは分子は$x$方向にしか動いていないとした。しかし、分子はさまざまな方向に動いている。分子の速度ベクトル$\vec{v}$の３成分を$v_x$、$v_y$、$v_z$とすると、

$$\vec{v} = (v_x、v_y、v_z)$$

である。この分子の速さを$v$とすると、$v$は$\vec{v}$の大きさであるから、$|\vec{v}|$である。数学より、

$$v = |\vec{v}| = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$$

となるが、計算を楽にするために

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$

とする。この関係はすべての分子に対して成り立つので、当然ながら平均値に対しても成り立つ。よって、

$$\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2} \quad \cdots①$$

がいえる。

また、気体の$x$方向にかかる圧力は、(4)より，

$$P_x = \frac{m}{V} N \overline{v_x^2}$$

同様にして，$y$方向にかかる圧力$P_y$，$z$方向にかかる圧力$P_Z$は,

$$P_x = \frac{m}{V} N \overline{v_y^2}, \quad P_Z = \frac{m}{V} N \overline{v_Z^2}$$

となる。$P_x$，$P_x$，$P_Z$は圧力の等方性より，　$P_x = P_x = P_Z$　が成り立つ。

これにより$\overline{v_x^2}$、$\overline{v_y^2}$、$\overline{v_z^2}$はいずれも同じ値となる。

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} \quad \cdots②$$

①②より、

$$\overline{v^2} = 3\overline{v_x^2} \qquad これより、\qquad \overline{v_x^2} = \frac{1}{3}\overline{v^2}$$

となる。よって、壁に与える力$F$は

$$F = \frac{m}{L} N \overline{v_x^2} = \frac{1}{3}\frac{m}{L} N \overline{v^2}$$

である。

(6)　圧力の計算

圧力は単位面積当たりにかかる力なので、力$F$を断面積で割ればよい。この場合の断面積は気体分子が衝突する$x=0$の壁の面積となり、一辺$L$の立方体であるから、その一面の面積は$L^2$である。よって、圧力$P$は

$$P = \frac{F}{L^2} = \frac{1}{3}\frac{mN}{L^3}\overline{v^2}$$

である。ここにおいて$L^3$は立方体の体積$V$のことであるから、

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

となる。

(7)　密度を使って気体の圧力を表わす。

この分野に出てくる式は特にその意味をしっかりと捉えていなければならない。それができないと式が表わしている意味が理解できないのである。まず、$P=\dfrac{1}{3}\dfrac{mN}{V}\overline{v^2}$において、$mN$の意味するところを考えてみよう。

$m$は気体分子1個の質量であり、$N$は立方体内の全分子数を表わしている。そのため、$mN$は全分子の質量，すなわち、気体の質量を意味していることになる。

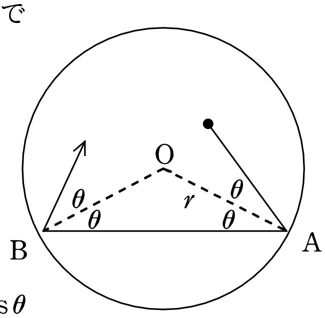
次に$\dfrac{mN}{V}$の意味を考えてみよう。分子$mN$は気体の質量をあらわし、分母$V$は気体の体積を表わしている。この式は質量を体積で割っているのであるから、単位体積中の質量を意味していることになる。これは気体の密度に他ならない。気体の密度を$\rho$とおくと、

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

となる。

８．気体の分子運動例題

＜例題＞　半径$r$の球内に質量$m$の気体分子$N$個が同じ速さ$v$で運動している。球内の気体の圧力を計算せよ。




＜解説＞

(1)　分子1個がA点に半径に対して角度$\theta$で弾性衝突をしているときの力積を計算。

分子の運動量は　$mv$

この運動量の球面直角方向の成分は　$mv\cos\theta$

弾性衝突で跳ね返るので跳ね返った後の運動量は$-mv\cos\theta$

力積の大きさは　　$Ft=mv\cos\theta-(-mv\cos\theta)=2mv\cos\theta$

(2)　単位時間（1秒）に衝突する回数を計算

距離AB$=2r\cos\theta$である。AB間の距離を分子が移動するごとに1回衝突している。分子は1秒間に$v$進むので，1秒間の衝突回数は

$$\frac{v}{2r\cos\theta}$$

(3)　分子1個が壁に与える力を計算

$Ft=2mv\cos\theta$なので，$t=1$とすれば力が計算できる。1秒間に$\dfrac{v}{2r\cos\theta}$回衝突するので，

$$F=2mv\cos\theta\times\frac{v}{2r\cos\theta}=\frac{mv^2}{r}$$

この式は等速円運動の向心力にあたる。この式に$\theta$が含まれていないので，分子が壁にぶつかるときの角度は壁に与える力には関係ないことがわかる。$\theta=90^\circ$でぶつかる分子は等速円運動しているので，等速円運動の向心力と同じ式になるのは当然である。

(4)　全分子が壁に与える力

分子1個が壁に与える力に分子数をかけておけばよい

$$\frac{mv^2}{r}\times N=\frac{mNv^2}{r}$$

(5)　圧力の計算

力を面積で割れば圧力となる。この場合は球の表面積で割ることになる。

球の表面積は　$4\pi r^2$なので，

$$P=\frac{mNv^2}{4\pi r^3}$$

となる。

＜補足＞

球の体積は　$V=\frac{4}{3}\pi r^3$　なので，　$4\pi r^3=3V$

これを代入すると

$$P=\frac{1}{3}\frac{mN}{V}v^2$$

となり，立法体内の気体の圧力の式と同じ式となる。

９．分子の平均速度

気体の圧力は$P=\frac{1}{3}\frac{mN}{V}\overline{v^2}$で表わされることがわかったが、この式はさらに多くの気体の性質を示している。それを一つ一つ調べてみよう。

(1)　温度と分子速度の関係

$P=\frac{1}{3}\frac{mN}{V}\overline{v^2}$の分母を払うことにより、$PV=\frac{1}{3}mN\overline{v^2}$となる。この式には特徴が2点ある。まず、①左辺の$PV$は状態方程式$PV=nRT$とよく似ており、②右辺の$\frac{1}{3}m\overline{v^2}$は運動エネルギー$\frac{1}{2}m\overline{v^2}$の式とよく似ている。よく似ているところにはカギがある。そのカギを元に式変形してみよう。

まず①について、$PV=\frac{1}{3}mN\overline{v^2}$と$PV=nRT$をつないで見ると、

$$PV=\frac{1}{3}mN\overline{v^2}=nRT \quad \cdots③$$

この式より、気体の絶対温度$T$は$\overline{v^2}$に比例することがわかる。

次に②の$\frac{1}{2}m\overline{v^2}$を用いてこの式を調整してみよう。似た式を利用する秘訣は③式の$\frac{1}{3}m\overline{v^2}$と強制的に$\frac{1}{2}m\overline{v^2}$に変えることである。そうすると、

$$\frac{1}{3}mN\overline{v^2}=\frac{2}{3}N\cdot\frac{1}{2}m\overline{v^2}=nRT$$

これより、

$$\frac{1}{2}m\overline{v^2}=\frac{3}{2}\frac{n}{N}RT$$

この式において、$\dfrac{n}{N}$の逆数$\dfrac{N}{n}$の意味を考えてみよう。$\dfrac{N}{n}$は気体全分子数を気体のモル数で割ったもので、1モルあたりの分子数を意味している。1モルあたりの分子数とはすなわちアボガドロ数$N_0$である。よって、上の式は

$$\frac{1}{2}m\overline{v^2}=\frac{3}{2}\frac{R}{N_0}T \quad \cdots ④$$

となる。ここで、$\dfrac{R}{N_0}$は気体定数をアボガドロ数で割ったもので、ボルツマン定数（$k$[J/K]）という。

$$k=\frac{R}{N_0}=\frac{8.31}{6.02\times10^{23}}=1.38\times10^{-23}[\mathrm{J/K}]$$

ボルツマン定数を用いると、

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

となる。この式の左辺は分子1個あたりの平均運動エネルギーを意味しており、右辺は絶対温度に比例している。このことから、

**「絶対温度は分子1個あたりの平均運動エネルギーを意味している。」**

ことがわかる。④式の両辺に$N_0$をかけると、

$$\frac{1}{2}m\overline{v^2}N_0=\frac{3}{2}RT \quad \cdots ⑤$$

この式の左辺は1モルの気体分子の運動エネルギーを表わしている。よって、絶対温度は次の意味でもある。

**「絶対温度は1モルあたりの分子運動エネルギーの総計を意味している。」**

ともいえる。

＜例＞自由電子の運動速度

常温20℃における金属内の自由電子の平均熱運動速度を計算してみよう。

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

において，電子の質量$m=9.11\times10^{-31}$kg，ボルツマン定数$k=1.38\times10^{-23}$J/K

絶対温度　$T=273+20=293$K　を用いて，

$$\sqrt{\overline{v^2}}=\sqrt{\frac{3kT}{m}}=\sqrt{\frac{3\times1.38\times10^{-23}\times293}{9.11\times10^{-31}}}=1.15\times10^5\,\mathrm{m/s}=115\,\mathrm{km/s}$$

⑵　分子の2乗平均速度

次に⑤式を用いて分子の平均速度を求めてみよう。⑤式を変形すると、

$$\overline{v^2}=\frac{3RT}{mN_0}$$

となる。この式の分母$mN_0$は分子1個の質量にアボガドロ数（1モルの分子数）をかけたものである。これは1モルの質量を意味することになる。1モルの質量とは気体分子のモル質量（分子量）を意味しているがモル質量は1モルの質量をgで表わしたものである。と

ころが物理で扱う物理量はすべてMKS単位系を使うのである。質量はkgで表わされなければならない。そのため分子量を$M$で表わすとすれば$M$はg単位であるから、

$mN_0=10^{-3}M$となる。よって、

$$\overline{v^2}=\frac{3RT}{10^{-3}M}$$

ここで$\overline{v^2}$を2乗平均速度という。この値は速度の2乗値であるから平方根することで平均値が求められる。両辺を平方根すると、

$$\sqrt{\overline{v^2}}=\sqrt{\frac{3RT}{10^{-3}M}}$$

この2乗平均速度の平方根の式を用いて分子速度を求めることができる。ちなみに20℃の空気中の窒素分子の2乗平均速度の平方根を求めてみる。

$R=8.31$ J/molK、$T=273+20=293$K、$M$＝窒素分子の分子量＝28

$$\sqrt{\overline{v^2}}=\sqrt{\frac{3\times 8.31\times 293}{10^{-3}\times 28}}=5.1\times 10^2\mathrm{m/s}$$

これによると、空気中の窒素分子は510m/sと音速（340m/s）より少し速い速度であることがわかる。この速度で分子が壁にぶつかるときの衝撃力が気体の圧力なのである。

10．気体の内部エネルギー

気体分子による圧力の式$P=\frac{1}{3}\frac{mN}{V}\overline{v^2}$は、まだ多くの利用価値がある。それは内部エネルギーである。次に内部エネルギーを計算してみよう。

(1) 気体分子の運動エネルギー

今までの論により、

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

であることがわかった。この式の左辺は分子1個あたりの平均運動エネルギー$\frac{1}{2}m\overline{v^2}$に全分子数$N$をかけたもので、気体全分子運動エネルギーの総計を意味している。このエネルギーの意味を考えるために、まず、気体分子が持つ総エネルギー量（内部エネルギー）について吟味してみよう。気体分子が持つエネルギーの種類はどんなものがあるのであろうか。

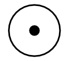
上の式は分子が壁にぶつかるときの衝撃力を示している。これは、分子の並進速度によるものである。$\frac{3}{2}nRT$は気体分子の並進運動エネルギーを表わしているのである。しかし、分子の運動エネルギーはこの他に回転運動エネルギー、分子内の原子どおしの振動エネルギーがあり、そのほかに分子間力の位置エネルギーが存在している。

このエネルギーを各分子の種類ごとに検討してみよう。

① 単原子分子

単原子分子は希ガスともいう。1個の原子だけで分子を構成しているものであり、He、Ne、Arなどである。並進運動エネルギーは他分子同様に存在しているが、この分子は回

転しない。この分子の質量の大半は中心にある原子核に集中しており、その周りを質量がほとんど無視できる状態の電子が回転している状態であり、この原子自体の回転はあくまでも原子核の動きを意味している。原子核は中心部にあるので回転運動を起こしていないために回転運動エネルギーは0である。



単原子分子
He、Ne、Arなど

また、この分子は原子が1個だけであるので、振動はありえない。分子間力もほとんど存在しない。よって、単原子分子の場合内部エネルギーは並進運動エネルギーとほぼ等しくなる。

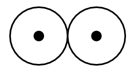
気体の内部エネルギーを$U$とすると、単原子分子の場合は並進運動エネルギーと等しいので、

$$U=\frac{3}{2}nRT \qquad （単原子分子）$$

となる

② 二原子分子

二原子分子の場合原子核が二つ存在しているのでこの原子核どおしでの回転が考えられる。分子内での振動は共有結合が強いためほとんどないと考えられる。また、分子間力の位置エネルギーは、$H_2$,$O_2$,$N_2$などはほとんどないと考えられるがHClやHFなどの極性分子にはかなりのものがあると考えられる。

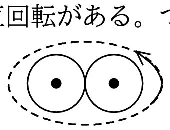


二原子分子
$H_2$、$O_2$、$N_2$など

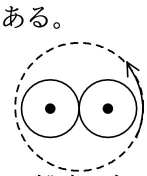
よって、無極性の二原子分子は並進運動エネルギーと回転運動エネルギーのみ存在することになる。

気体分子運動の式を導くときに用いた$\overline{v^2}=\overline{v_x{}^2}+\overline{v_y{}^2}+\overline{v_z{}^2}$より、$\frac{1}{2}m\overline{v^2}=\frac{1}{2}m\overline{v_x{}^2}+\frac{1}{2}m\overline{v_y{}^2}+\frac{1}{2}m\overline{v_z{}^2}$であり、また、$\overline{v_x{}^2}=\overline{v_y{}^2}=\overline{v_z{}^2}$より、$\frac{1}{2}m\overline{v_x{}^2}=\frac{1}{2}m\overline{v_y{}^2}=\frac{1}{2}m\overline{v_z{}^2}$といえる。このことは、並進運動エネルギーは$x,y,z$各方向の運動エネルギーを合計したものであることを意味している。つまり、エネルギーは均等に配分されるのである。よって並進運動エネルギーは$\frac{3}{2}nRT$であるが、これは三方向の合計であるので、一方向あたりの運動エネルギーは$\frac{1}{2}nRT$となる。

回転運動エネルギーも均等配分されると考えてよい。回転運動の場合は下の図のように水平回転と鉛直回転がある。つまり二方向である。



水平回転



鉛直回転

よって、二原子分子の運動エネルギーは並進運動エネルギー三方向と回転運動エネルギー二方向の五方向あり、一方向あたり$\frac{1}{2}nRT$でかつ、エネルギーは均等配分されるので、

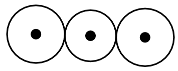
分子間力が無視できる二原子分子の内部エネルギー$U$は

$$U=\frac{5}{2}nRT$$

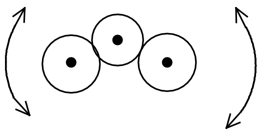
となる。

③　三原子分子

　三原子分子になるとさまざまな分子の形が考えられ、その度に複雑になるので分子間力が無視でき、しかも直線形の$CO_2$について考えてみよう。二原子分子と同じく三方向の並進運動と二方向の回転運動に加え、下図のように水平•鉛直の二方向の振動が考えられる。



三原子分子
$CO_2$、$H_2O$など



この場合、合計七方向のエネルギーがあるので、$CO_2$の内部エネルギーは

$$U=\frac{7}{2}nRT$$

となる。

④　金属

　分子間力位置エネルギーを使う例として固体であるが金属で考えてみよう。通常の分子の場合分子間力には方向によって強さが違うので計算が複雑になるが、金属の場合はほぼ等方的に分子（原子）間力が存在しているので、計算は逆に簡単になる。金属原子に並進運動と回転運動は考えられなく、振動方向が三方向で原子間位置エネルギーが三方向の合計六方向あるので、金属の内部エネルギー$U$は

$$U=3nRT$$

となる。

11．定積モル比熱

　物質の内部エネルギーはここまでの論により、分子構造によって異なることがわかった。この内部エネルギーをより一般的に表わすにはどうすればよいか考えてみよう。

(1)　内部エネルギーの増加

　単原子分子の内部エネルギーの式　$U=\frac{3}{2}nRT$　であるが、この内部エネルギーは気体分子が確かに持っているエネルギーであるが、目の前にある気体はこのままでは他の物体を動かす能力を持たず、このエネルギーを取り出すことができない。しかし、気体が周りより温度が高くなっていると、その気体が膨張し軽くなって上昇する。この上昇時にプロペラなどを回すことができ、気体の内部エネルギーを使うことができる。つまり、気体が持つ内部エネルギーは周りより温度が高くないと使えないのである。これを**熱力学第二法則**という。そして、エネルギーを使った後温度が回りの気体を同じになってしまえばもう使えないので、使えるエネルギーは周りより温度が高いその分だけであることが分かる。使えないエネルギーはいくらあっても意味がないので、使えるエネルギーの式に変

えることにする。気体の温度を
$T+\Delta T$としたとき、内部エネルギーが$\Delta U$多くなったとすると、

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

ここで、$U=\dfrac{3}{2}nRT$を使って簡単にすると、

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

これが実際に使える内部エネルギーを表わしている。

同様にして二原子分子の場合は　$\Delta U=\dfrac{5}{2}nR\Delta T$

CO2の場合は　$\Delta U=\dfrac{7}{2}nR\Delta T$

金属の場合は　$\Delta U=3nR\Delta T$

となる。

⑵　定積モル比熱

物質に熱を加えると物質は膨張し体積が変化する。体積が変化するときにその物質は外部に対して仕事するので、加えた熱の一部が外部への仕事に使われる。気体の膨張を一切許さない形で熱を加えると加えた熱はすべて内部エネルギーの上昇に使われる。$Q=\Delta U$である。

比熱には今までのグラム比熱とこれから述べるモル比熱がある。グラム比熱とは1gの物質を1K上昇させる熱量のことで、モル比熱とは1molの物質を1K上昇させる熱量のことである。体積を一定にした状態でのモル比熱を**定積モル比熱**という。定積モル比熱を$C_v$とすると、1モルの気体を体積一定の元で1K上昇させる熱が$C_v$[J]であることを意味しているので、
$n$モルの気体を$\Delta T$[K]上昇させる熱量$Q$は、

$$Q=C_v n\Delta T$$

で表わされる。定積変化の場合は$Q=\Delta U$であるから、この式は

$$\Delta U=C_v n\Delta T$$

となる。

定積変化でない場合はどうであろうか？$Q=\Delta U+W$より、気体自体に加わった熱が$\Delta U$であると考えれば、定積変化でなくても$\Delta U=C_v n\Delta T$は成り立つことが分かる。

これが内部エネルギーの上昇を計算する一般式である。この式は物質の種類には一切関係がなく、すべての物質において成り立つ。

各物質の内部エネルギーの上昇を示す式との比較により、各種物質の定積モル比熱を計算し、ここまでをまとめると、

$$\Delta U=C_v n\Delta T$$

**単原子分子**　$C_v=\dfrac{3}{2}R$

二原子分子　　$C_v=\frac{5}{2}R$

$CO_2$　　$C_v=\frac{7}{2}R$

金属　　$C_v=3R$

となる。しかし、大学入試では単原子分子のみを知っておけばよい。よく起こる間違いが単原子分子であるかどうか分からないのに$\Delta U=\frac{3}{2}nR\Delta T$を使ってしまうことである。この式はあくまでも単原子分子であることが確認されてから使わなければならない。物質が単原子分子かどうか分からない場合は、$\Delta U=C_v n\Delta T$を使えばよいのである。

(3)　モル比熱とグラム比熱

ここで、モル比熱からグラム比熱を計算してみよう。Feのグラム比熱の測定値は、Fe＝0.435J/gKである。

一方　モル比熱は$3R$[J/molK]であるので、計算でグラム比熱に変換すると、

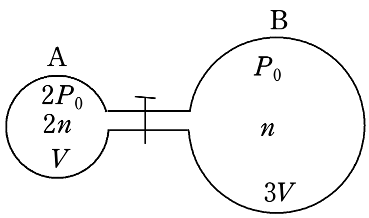
Feは原子量56なので、Fe＝$3R=3\times8.31$J/molK＝$\frac{3\times8.31}{56}$J/gK＝0.445J/gK

となる、まずまずの精度である。

12．例題

＜例題1＞

体積$V$の容器Aに圧力$2P_0$，$2n$[mol]，
体積$3V$の容器Bに圧力$P_0$，$n$[mol]の
同種の気体を封入し，細い管でつなぎ
栓を開いた。外部との熱の出入りは一切
ないものとして，A,B混合後の気体の圧力
および温度を求めよ。




＜解説＞

混合前のAの温度を$T_A$，Bの温度を$T_B$，混合後の気体の圧力を$P$，温度を$T$とすると，

| | 圧力 | 体積 | モル数 | 気体定数 | 絶対温度 |
|---|---|---|---|---|---|
| 混合前$A$ | $2P_0$ | $V$ | $2n$ | $R$ | $T_A$ |
| 混合前$B$ | $P_0$ | $3V$ | $n$ | $R$ | $T_B$ |
| 混合後 | $P$ | $4V$ | $3n$ | $R$ | $T$ |

このデータをもとに状態方程式を立てると

$2P_0V=2nRT_A$

$3P_0V=nRT_B$

$4PV=3nRT$

となる。未知数が$T_A$，$T_B$，$P$，$T$の4つなので,方程式がひとつ不足する。不足分はエネルギー保存則である。

混合前の内部エネルギーと混合後の内部エネルギーは等しいので,この気体の定積モル

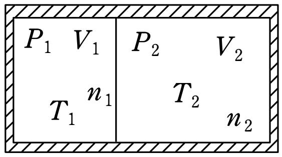
比熱を$c$とすると,

$2ncRT_A + ncRT_B = 3ncRT$

これらの連立方程式を解くと　$P = \dfrac{5}{4}P_0$,　　$T = \dfrac{5P_0V}{3nR}$

＜例題２＞

体積$V$の断熱材でできた密閉容器に仕切りを入れ、その左側に圧力$P_1$、体積$V_1$、絶対温度$T_1$、物質量$n_1$、定積モル比熱$c_1$の気体を右側に圧力$P_2$、体積$V_2$、絶対温度$T_2$、物質量$n_2$、定積モル比熱$c_2$の気体を入れ仕切りを取り払ったところ、圧力$P$、絶対温度$T$となった。




(1)　混合気体の絶対温度が$T = \dfrac{n_1c_1T_1 + n_2c_2T_2}{n_1c_1 + n_2c_2}$であらわされることを示せ。

(2)　混合気体の定積モル比熱が$c_V = \dfrac{n_1c_1 + n_2c_2}{n_1 + n_2}$であらわされることを示せ。

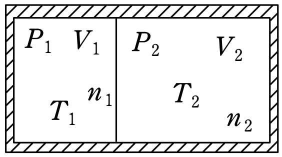
(3)　気体1の分圧を$p_1$、気体2の分圧を$p_2$とするとき、
$P = p_1 + p_2$（ドルトンの分圧の法則）が成立することを示せ。

＜解説＞

(1)　エネルギー保存則より

$U = n_1c_1T + n_2c_2T = n_1c_1T_1 + n_2c_2T_2$

より、　混合気体の温度は　$T = \dfrac{n_1c_1T_1 + n_2c_2T_2}{n_1c_1 + n_2c_2}$




(2)　混合気体の定積モル比熱は

$\Delta U = (n_1 + n_2)c_v\Delta T = (n_1c_1 + n_2c_2)\Delta T$より、

$$c_V = \frac{n_1c_1 + n_2c_2}{n_1 + n_2}$$

(3)　状態方程式より

気体1　$p_1(V_1 + V_2) = n_1RT$…①

気体2　$p_2(V_1 + V_2) = n_2RT$…②

①＋②は

$(p_1 + p_2)(V_1 + V_2) = (n_1 + n_2)RT$

一方混合気体の状態方程式は

$P(V_1 + V_2) = (n_1 + n_2)RT$

となるので、比較すると、$P = p_1 + p_2$