

## 気体分子の熱運動と内部エネルギー

### A. 理想気体の状態方程式

注射器に閉じ込めた気体の体積は、注射器を温めたりピストンを引いたりすると増加し、注射器を冷やしたりピストンを押ししたりすると減少するのは経験的に明らかである。

これを実験的に明らかにしたのが、ボイルとシャルルである。

ボイルの法則

温度が一定の条件下では、気体の圧力と体積は反比例の関係にある

$$PV = \text{一定}$$

シャルルの法則

圧力が一定の条件下では、気体の体積は絶対温度に比例する。

$$\frac{V}{T} = \text{一定}$$

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のがボイル・シャルルの法則である。

$$\frac{PV}{T} = \text{一定}$$

理想気体の状態方程式

気体の物質量を  $n$ 、気体定数を  $R$  とすると、 $\frac{PV}{nT} = R$

補足

$PV = nRT$  で習うが、化学計算問題では、 $\frac{PV}{nT} = R$  の方が使い勝手がよいことが多い。

## B. 容器内の気体の分子運動と圧力について

### 容器内の気体の圧力の原因

容器に閉じ込められている気体分子の物質量を  $n$  モルとすると、  
 $n \times 6.02 \times 10^{23}$  個というとても大きい数の気体分子が容器の中で乱雑に運動しながら、  
容器の壁との衝突を繰り返し、絶えず容器の壁に力積を与えている。  
この力積の大きさが容器内の気体の圧力の原因となる。

### 理想気体分子の壁への衝突

容器内部の温度と体積が一定ならば、ボイル・シャルルの法則  $\frac{PV}{T} = \text{一定}$  より、

容器内の気体の圧力も一定である。

気体分子が壁に与える力積の大きさが容器内の気体の圧力の原因であるから、  
圧力が一定ならば、その力積の平均値も常に一定である。

この力積の大きさは、気体分子の壁への衝突前後の運動量変化の大きさと与えられるから、  
力積の平均値が一定ならば、衝突の際の気体分子の運動量変化の大きさの平均値も一定である。  
運動量変化の平均値が一定に保たれるならば、気体分子の平均の速さが一定に保たれる。  
平均の速さが一定に保たれるならば、気体分子の平均の運動エネルギーは保存される。  
運動エネルギーが保存される衝突は弾性衝突である。

以上より、

容器内部の温度と体積が一定ならば、  
容器内の気体分子は壁との弾性衝突を繰り返すことで、気体の圧力を一定に保っている。  
ということになる。

このことを踏まえた上で、内部エネルギーと温度の関係式を導いてみることにする。

### C. 内部エネルギー

#### 内部エネルギーとは

容器内の気体分子または物体を構成している物質がもつ運動エネルギーと位置エネルギー（気体分子間また物質間の引力・斥力・結合力などの保存力の位置のエネルギー）の総和、要するに、容器内または物体内の力学的エネルギーの総和を内部エネルギーという。

#### 容器内の気体分子の内部エネルギー

気体は、分子間の距離が大きいため、気体分子間の引力・斥力などの位置エネルギーは、気体分子の運動エネルギーに比べ非常に小さい。

よって、

「内部エネルギー＝気体分子の運動エネルギーの総和」とみなしてよい。

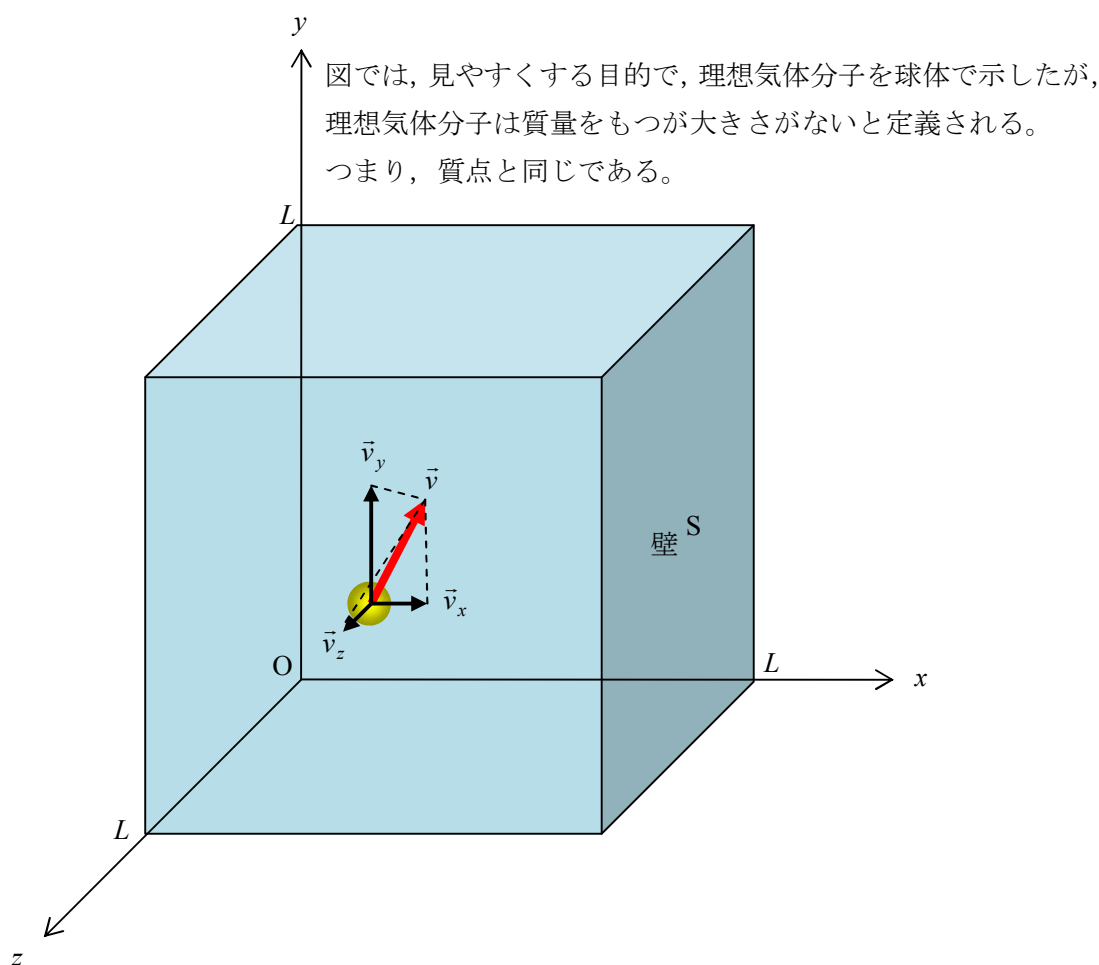
ゆえに、

「容器内の気体分子の内部エネルギーと温度との関係を求めること」と

「気体分子の運動エネルギーと温度との関係を求めること」は同じとしてよい。

### D. 容器内の気体分子の内部エネルギーと温度の関係

一辺の長さ $L$ の立方体容器の中で熱運動している任意の1個の理想気体分子について考えることから始める。



**衝突 1 回あたりに理想気体分子が壁 S に与える力積の大きさの平均**

速さ  $v$  の気体分子が  $x$  軸と垂直な壁 S に弾性衝突する場合で考える。

壁 S に衝突する気体分子の速度の  $x$  成分の平均を  $\bar{v}_x$  とすると、

弾性衝突だから、衝突後の速度の  $x$  成分の平均は、 $-\bar{v}_x$  である。

よって、衝突 1 回あたりに気体分子が壁 S から受ける力積の大きさの平均

$$\begin{aligned} &= \text{衝突 1 回あたりの気体分子の運動量変化の大きさの平均} \\ &= -2m\bar{v}_x \end{aligned}$$

力積は、壁 S と気体分子の間の作用反作用の力によるから、

衝突 1 回あたりに気体分子が壁 S に及ぼす力積の大きさの平均  $= 2m\bar{v}_x$  ……①

**壁 S と気体分子の 1 秒間あたりの衝突回数**

気体分子が 1 往復して壁 S と再び衝突するのにかかる平均時間は、 $\frac{2L}{\bar{v}_x}$

よって、気体分子と壁 S との 1 秒間あたりの平均衝突回数は、 $\frac{1}{\frac{2L}{\bar{v}_x}} = \frac{\bar{v}_x}{2L}$  回 ……②

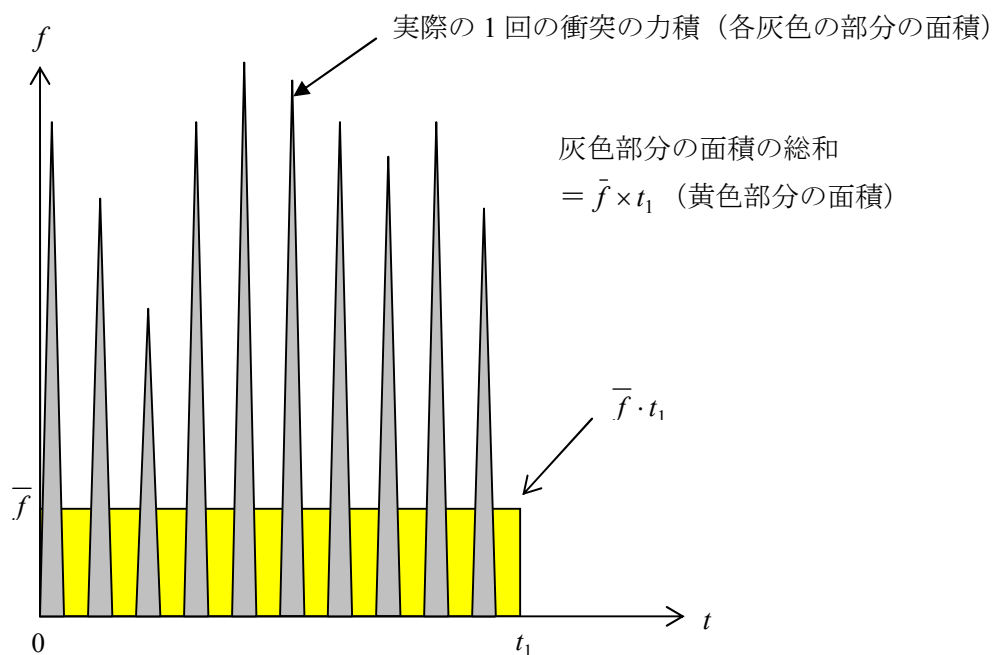
**気体分子が壁 S に及ぼす 1 秒間あたりの平均の力積**

①×②より、 $\frac{m\bar{v}_x^2}{L}$  ……③

**気体分子が壁 S に及ぼす力の大きさの平均値**

気体分子が壁 S に及ぼす力の大きさの平均値を  $\bar{f}$  とすると、

$\bar{f} = \frac{\text{気体分子が 1 秒間に壁に及ぼした力積の総和}}{1 \text{ 秒}}$  だから、③より、 $\bar{f} = \frac{m\bar{v}_x^2}{L}$  ……④



**$N$  個の気体分子が壁  $S$  に及ぼす力の大きさの平均値**

求める力の大きさの平均値を  $\bar{F}$  とすると,

$N \times$  ④より,

$$\bar{F} = \frac{Nm\bar{v}_x^2}{L} \quad \dots \textcircled{5}$$

また,

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \text{ より,}$$

$$\bar{v}^2 = \bar{v}_x^2 + \bar{v}_y^2 + \bar{v}_z^2 \quad \dots \textcircled{6}$$

気体分子は乱雑に運動しているから, どの方向の速さの平均値も一様に等しい。

よって,

$$\bar{v}_x^2 = \bar{v}_y^2 = \bar{v}_z^2 \quad \dots \textcircled{7}$$

⑥, ⑦より,

$$\bar{v}_x^2 = \frac{\bar{v}^2}{3}$$

これと⑤より,

$$\bar{F} = \frac{Nm\bar{v}^2}{3L} \quad \dots \textcircled{8}$$

 **$N$  個の気体分子が壁  $S$  に及ぼす圧力**

求める圧力を  $P$  とすると,

⑧および壁  $S$  の面積  $L^2$  より,

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

容器内部の体積を  $V$  とすると,  $V = L^3$  より,

$$P = \frac{Nm\bar{v}^2}{3V} \quad \dots \textcircled{9}$$

**内部エネルギーと温度の関係へ**

理想気体の状態方程式  $PV = nRT$  において, アボガドロ数を  $N_A$  とおくと,

$$n = \frac{N}{N_A} \text{ より, } PV = \frac{N}{N_A} RT$$

$$\text{これに⑨を代入すると, } \frac{Nm\bar{v}^2}{3} = \frac{N}{N_A} RT$$

$$\therefore \frac{m\bar{v}^2}{3} = \frac{1}{N_A} RT \quad \dots \textcircled{10}$$

よって、気体 1 分子あたりの平均運動エネルギーは、

⑩の両辺を  $\frac{3}{2}$  倍することにより、

$$\frac{1}{2}m\bar{v}^2 = \frac{3}{2} \cdot \frac{R}{N_A} \cdot T \quad \dots \textcircled{11}$$

#### 補足

定数  $\frac{R}{N_A}$  をボルツマン定数といい、 $k$  で表す。すると、⑪は、 $\frac{1}{2}m\bar{v}^2 = \frac{3}{2}kT$  となる。

よって、分子数  $N$  の気体の運動エネルギーは、

⑪より、

$$N \times \frac{1}{2}m\bar{v}^2 = N \times \frac{3}{2} \cdot \frac{R}{N_A} \cdot T$$

$$N \times \frac{1}{2}m\bar{v}^2 = \frac{3}{2} \cdot \frac{N}{N_A} RT$$

気体の物質量を  $n$  とすると、

$$n = \frac{N}{N_A} \text{ だから、}$$

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

ここで、

「気体の内部エネルギー＝気体の運動エネルギー」としてよいから、

$N$  個の気体分子、すなわち  $n$  mol の気体分子がもつ内部エネルギーを  $U$  とすると、

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

#### 補足

$U = \frac{3}{2}nRT$  の  $\frac{3}{2}$  の 3 は、分子の運動の自由度を表しており、

1 自由度あたりの内部エネルギーは、 $\frac{1}{2}nRT$  である。

理想気体分子(質点)は、

$xyz$  空間を、 $x, y, z$  の 3 方向に並進運動できるから、

その自由度は 3 である。

よって、 $U = 3 \times \frac{1}{2}nRT = \frac{3}{2}nRT$  となる。

直線状の 2 原子分子は、

自由度 3 の並進運動と自由度 2 の回転運動をするから、自由度は 5 である。

$$\text{よって, } U = 5 \times \frac{1}{2} nRT = \frac{5}{2} nRT$$

通常の分子は,

自由度3の並進運動と自由度3の回転運動をするから, 自由度は6である。

$$\text{よって, } U = 6 \times \frac{1}{2} nRT = 3nRT$$

まとめ

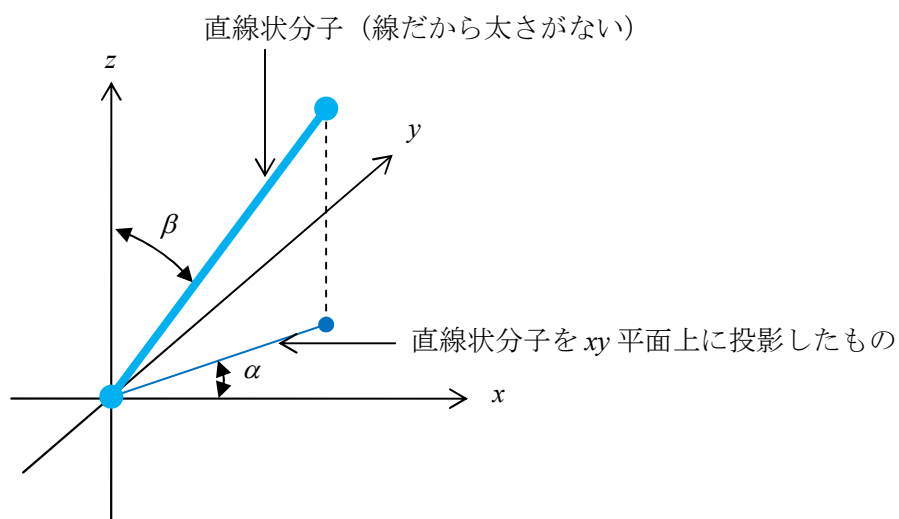
気体分子の運動の自由度を  $f$  とおいて, 内部エネルギーを表したとき,  $U = \frac{f}{2} nRT$

### 直線状分子と通常分子の回転の自由度について

空間内の直線状分子の傾きは, 角度  $\alpha$  と角度  $\beta$  により任意に決めることができる。

直線状分子の回転とは, 直線状分子の傾きの変化の向きと速さのことだから, その回転運動も  $\alpha$ ,  $\beta$  の変化の速度で任意に決めることができる。

よって, 回転の自由度は2である。



通常分子の場合は, さらに分子の軸のまわりの回転の自由度が加わるので, 回転の自由度は3である。

