

§2.3 分子運動と温度

$$(2.12) p = \frac{2N}{3V} \left(\frac{1}{2} m \bar{v}^2 \right) \rightarrow pV = \frac{1}{3} N m \bar{v}^2$$

(2.12) において 1 mol の気体を考えると,

$$pV = \frac{1}{3} m N_A \bar{v}^2 \quad (2.16)$$

理想気体 1 mol の状態方程式は,

$$pV = RT \quad (2.17)$$

(2.16) と (2.17) より,

$$\frac{1}{3} m N_A \bar{v}^2 = RT \quad (2.18)$$

より,

$$\frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} T = \frac{3}{2} k_B T \quad (2.19)$$

ここで k_B は Boltzmann constant と呼ばれ,

$$k_B = \frac{R}{N_A} = \frac{8.314 \text{ (J/mol}\cdot\text{K)}}{6.023 \times 10^{23} \text{ (J/mol)}} = 1.381 \times 10^{-23} \text{ (J/K)} \quad (2.20)$$

すなわち気体分子の運動エネルギーは絶対温度 T に比例していることを示している。

[例題]

気体の分子量を M とするとき、絶対温度 T のときの速度の平均二乗根を求めよ。

分子1個の質量 m は 1 mol に含まれる分子数を N_A とすれば,

$$m = \frac{M}{N_A} = \frac{M}{6.0 \times 10^{23}} \text{ (g)} = \frac{M}{6.0 \times 10^{26}} \text{ (kg)}$$

(2.19) を用いて,

$$\begin{aligned} \sqrt{\bar{v}^2} &= \sqrt{\frac{3}{m} k_B T} = \sqrt{\frac{3 N_A k_B T}{M}} = \sqrt{3 \times 6.0 \times 10^{26} \times 1.38 \times 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{mol}}} \\ &= 1.57 \times 10^2 \sqrt{\frac{\text{J}}{\text{mol}}} \text{ (m/s)} \end{aligned}$$

§2.4 気体の比熱とエネルギー等分配則

(1) 気体の比熱

(2.19) の右辺は気体分子の平均運動エネルギー $= \bar{W}_k$ であるので、

$$\bar{W}_k = \frac{3}{2} RT \quad (2.21) \quad (2.22)$$

1 mol の気体の運動エネルギー $= \bar{W}_k$ に N_A 倍すればよいので、

$$U = N_A \bar{W}_k = \frac{3}{2} N_A R T = \frac{3}{2} RT \quad (2.23)$$

この U を「内部エネルギー」と呼ぶ。

↳ 運動エネルギー (並進運動) + 位置エネルギー (分子間力)

§1.7 の 2 次元の場合

理想気体の

比熱: 気体 1 mol の温度を 1 K 上げるために必要な熱量

定積モル比熱: C_V (体積一定)

定圧モル比熱: C_P (圧力一定)

↓
分子間力は無視する

この 2 つの比熱の関係は

$$C_P - C_V = R \quad (2.24)$$

が成り立つ。(マヤ-の関係式)

[証明]

円筒に気体を入れ、外部から熱を加えると、気体の圧力を p 、

ピストンの断面積を S とする。

気体がピストンを押す力は pS である。

加熱により膨張してピストンが l だけ動くときは、外部に仕事をし、

$$pSl = p\Delta V \quad (\Delta V \text{ は体積の増加量})$$

1 mol の理想気体について状態方程式

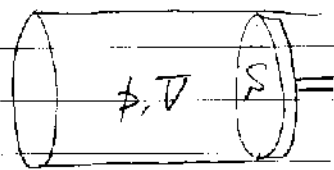
$$pV = RT$$

が成り立つから、1 K だけ温度が上がると同時に体積が ΔV 増加する。

$$p(V + \Delta V) = R(T + 1)$$

この 2 つの式の差をとると、

$$p\Delta V = R$$



これは温度が 1K だけ上がった時に気体が外部にやる仕事である。
 つぎ、圧力一定で気体 1mol の温度を 1K だけ上げるのに必要な
 熱量(定圧モル比熱 C_p)は、体積一定の時の熱量(定積モル比熱 C_v)
 より R が多く与えられることになる。
 すなわち、

$$C_p = C_v + R$$

単原子分子気体の比熱

1モルの気体の運動エネルギーを U_1 とすると、

$$U_1 = \frac{3}{2} RT \quad (2.25)$$

この気体の温度が 1K 上がったと、定積の場合には全てが内部
 エネルギーとして与えられると考えられるので、(外部に仕事をしないから)

$$U_2 = \frac{3}{2} R(T+1) \quad (2.26)$$

すなわち

$$U_2 - U_1 = \frac{3}{2} R \quad (2.27)$$

すなわちこれは気体 1mol の温度を 1K 上げるのに必要な熱量
 (=定積モル比熱) と考えられることになる。

$$C_v = \frac{3}{2} R \quad (2.28)$$

(2.24) を用いると定圧モル比熱 C_p は、

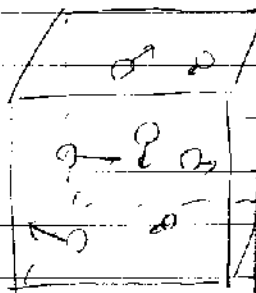
$$C_p = C_v + R = \frac{5}{2} R$$

このモル比熱の比(比熱比) γ は、

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{5}{3} \approx 1.67$$

(2) エネルギー - 等分配則

気体はバラバラな方向、速度で空間を飛び回っているが、平均としてはどの方向にも同等に向かっていると考えることができるであろう。すなわち x, y, z 各軸方向への平均の速さを $\bar{v}_x, \bar{v}_y, \bar{v}_z$ とし



$$\frac{1}{2} m \bar{v}_x^2 = \frac{1}{2} m \bar{v}_y^2 = \frac{1}{2} m \bar{v}_z^2 \quad (2.32)$$

一方、分子1個の平均の運動エネルギーは (2.22) より

$$\bar{w}_R = \frac{3}{2} kT = \frac{1}{2} m (\bar{v}_x^2 + \bar{v}_y^2 + \bar{v}_z^2)$$

だから、

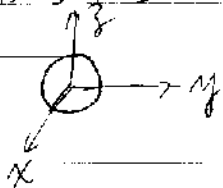
$$\frac{1}{2} m \bar{v}_x^2 = \frac{1}{2} m \bar{v}_y^2 = \frac{1}{2} m \bar{v}_z^2 = \frac{1}{2} kT$$

すなわち、各自由度、ごまに等しいエネルギー $\frac{1}{2} kT$ が分配されている、と考えることができる。これを「エネルギー等分配則」という

自由度

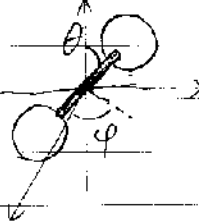
物体または物体系の位置を完全に決定するための座標の数

ex. 単原子分子 = 3



並進運動の自由度 = 3

ex. 2原子分子 = 5

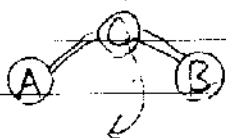


並進運動の自由度 = 3

回転運動の自由度 = 2

※ 2原子の重心間距離を固定する、という拘束があるので、 $6 - 1 = 5$ と見ることが出来る

ex. 3原子分子 = 6



並進の自由度 = 3

A-Bをy軸とした時の回転自由度 = 2

C原子の位置の自由度 = 1

多原子分子のモル比熱

2原子分子の自由度は5だから、エネルギーの総和は

$$U = N_A \left(\frac{1}{2} kT \times 3 + \frac{1}{2} kT \times 2 \right) = \frac{5}{2} N_A kT = \frac{5}{2} RT \quad (2.35)$$

よって単原子分子気体の場合と同様に

$$C_v = \frac{5}{2} R, \quad C_p = \frac{7}{2} R \quad (2.36)$$

一般に分子の自由度を f とすると、多原子分子 1 個あたりの運動エネルギーは

$$\bar{w}_k = f \frac{1}{2} kT \quad (2.38)$$

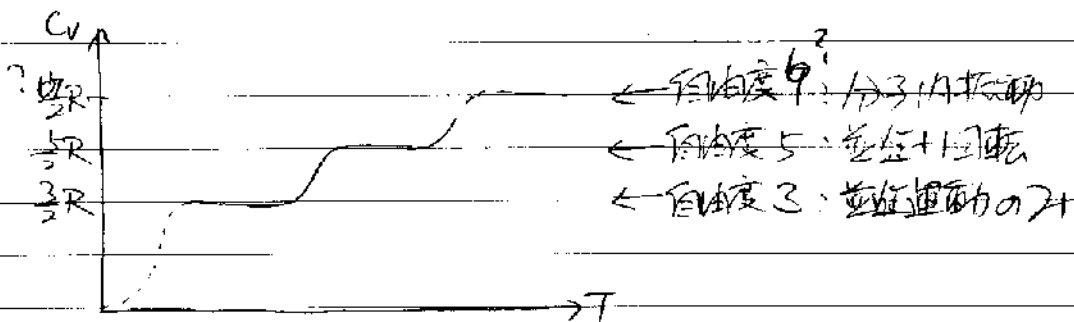
1 mol の内部エネルギーは

$$U = N_A f \frac{1}{2} kT = \frac{f}{2} RT \quad (2.39)$$

よって比熱は、

$$C_v = \frac{f}{2} R, \quad C_p = \frac{f+2}{2} R \quad (2.40)$$

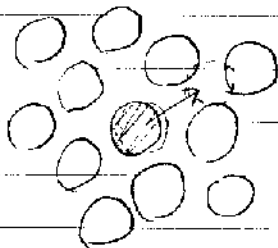
例. 2原子分子理想気体の定積モル比熱の温度変化



§2.5 液体, 固体における熱運動

(1) 液体の分子運動

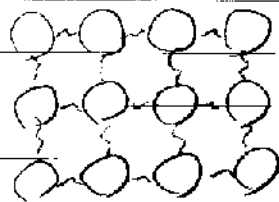
液体・固体と気体の中間の性質



振動と変位運動

(2) 固体の熱運動

固体 = 結晶: 原子が規則正しく並ぶ



原子同士は強い結合力で結ぶ



全エネルギー = 原子の運動エネルギー + 相互作用による位置エネルギー

内部

位置エネルギー

$$W = W_k + W_p \quad (2.41)$$

原子の速度成分を v_x, v_y, v_z , 各原子から (x, y, z) の位置から
 計測した時の位置エネルギーを $U(x, y, z)$ とする

$$W = \frac{1}{2} m v_x^2 + \frac{1}{2} m v_y^2 + \frac{1}{2} m v_z^2 + \frac{1}{2} k x^2 + \frac{1}{2} k y^2 + \frac{1}{2} k z^2 \quad (2.42)$$

x 方向のみに注目すると,

$$W_k = \frac{1}{2} m v_x^2 + \frac{1}{2} k x^2 \quad (2.43)$$

原子から (x) の位置で単振動していると仮定し、変位は x

$$x = A \sin \omega t \quad (A: \text{定数}, \omega: \text{角振動数})$$

角振動数は

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

粒子のx方向の速さ v_x は,

$$v_x = \frac{dx}{dt} = A \cos \omega t$$

(2.43)より得ると,

$$\begin{aligned} W &= \frac{1}{2} m A^2 \omega^2 \cos^2 \omega t + \frac{1}{2} R A^2 \sin^2 \omega t \\ &= \frac{1}{2} R A^2 (\cos^2 \omega t + \sin^2 \omega t) = \frac{1}{2} R A^2 \end{aligned}$$

一周期 T とする。

$$\langle W_{\text{kin}} \rangle = \frac{1}{T} \int_0^T W_{\text{kin}} dt = \frac{1}{4} R A^2$$

$$\langle W_{\text{pot}} \rangle = \frac{1}{2} \int_0^T W_{\text{pot}} dt = \frac{1}{4} R A^2$$

より,

$$\left\langle \frac{1}{2} m v_x^2 \right\rangle = \left\langle \frac{1}{2} R A^2 \right\rangle$$

より

$$\left\langle \frac{1}{2} m v_x^2 \right\rangle = \frac{1}{2} R T$$

より,

$$W_x = R T$$

同様にして $W_y = W_z = R T$ となる。粒子1個の全エネルギーは

$$W = 3 R T (= 6 \times \frac{1}{2} R T)$$

1 mol の全エネルギーは

$$U = 3 R T \times N_A = 3 R T$$

これはエネルギーである

$$C = 3 R = 6 \text{ cal/mol} \cdot \text{K} \quad : \text{自由度} f = 3 \text{ の法則}$$

自由度 f と関係する。