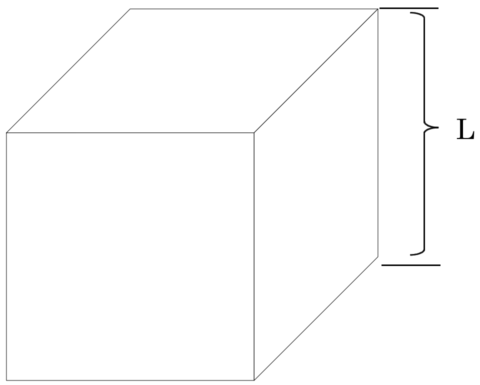
理想気体の分子運動と圧力

容器の一辺の長さをL（m）とすると、速度 v_x で運動している気体分子が、次に容器の（同じ）壁に衝突するまでの時間は、

$$\frac{2L}{v_x}\ (s)$$



t 秒間に

$$\frac{v_x}{2L}t$$ (回)　壁に衝突する。

t 秒間に壁から受ける力積は

$$-ft = -2mv_x \times \frac{v_x}{2L}t$$
$$= -\frac{mv_x^{2}}{L}t \quad \cdots\cdots⑩$$

壁がＮ個の分子から受けている力Ｆは

$$F = \Sigma f = \Sigma\frac{mv_x^{2}}{L} = \frac{m}{L}\Sigma v_x^{2} \quad \cdots\cdots⑪$$

$$\overline{v_x^{2}} = \frac{\Sigma v_x^{2}}{N}$$

$$\therefore\ \Sigma v_x^{2} = N\overline{v_x^{2}} \quad \cdots\cdots⑫$$

また、 $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$　　$\therefore\ \overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}$

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} \qquad \therefore\ \overline{v_x^2} = \frac{1}{3}\overline{v^2} \quad \cdots\cdots⑬$$

⑪に⑫, ⑬を代入して

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

圧力Pは

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

両辺にV（体積）を掛けて

$$PV = \frac{2}{3}N\cdot\frac{1}{2}m\overline{v^2} \quad \cdots\cdots⑭$$

$$PV = nRT \quad \cdots\cdots⑮$$

⑭を式変形して、⑮を代入

$$\frac{1}{2}m\overline{v^2} = \frac{3}{2}\frac{PV}{N} = \frac{3}{2}\frac{nRT}{N} = \frac{3}{2}\frac{RT}{\frac{N}{n}} = \frac{3}{2}\frac{R}{N_A}T \quad \cdots\cdots⑯$$
$$= \frac{3}{2}kT$$

N_A：アボガドロ数　6.02×10^{23}　(個/mol)

k　:ボルツマン定数

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

$$\overline{v^2} \propto \frac{T}{m}$$

$\sqrt{\overline{v^2}} \neq \bar{v}$　だが　$\sqrt{\overline{v^2}} \fallingdotseq \bar{v}$ とし、∝(比例記号)を用いて

$$\bar{v} \propto \sqrt{\frac{T}{M}}$$

M：分子量

気体分子の平均速度 $\bar{v}$ は、$\sqrt{T}$ に比例し、$\sqrt{M}$ に反比例する。

理想気体の分子運動と圧力

V_x（m/ s）の速度で 2L（m） を移動する時間

例題） 100m を 10 m/sで走ると何秒かかりますか？

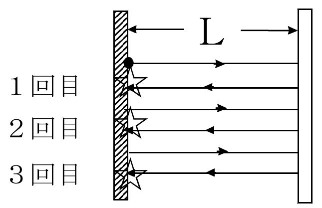
$$\frac{100\ m}{10\ m/s} = 10\ s$$

2L（m） を V_x（m/ s）の速さで移動するのに何秒かかりますか。

$$\frac{2L\ (m)}{v_x\ (m/s)} = \frac{2L}{v_x}\ (s)$$

V_x (m/ s)の速度で 2L (m) を移動する時間 $\frac{2L}{v_x}$ (s)

t 秒間に衝突する回数



分子は、同一直線上を運動しているものとする。

同じ壁に1回衝突するのに $\frac{2L\ (m)}{v_x\ (m/s)} = \frac{2L}{v_x}\ (s)$ かかる。

t秒間では、同じ壁に何回衝突しますか？

$$\frac{t\ (s)}{\frac{2L}{v_x}\ (s)} = \frac{v_x}{2L}t$$

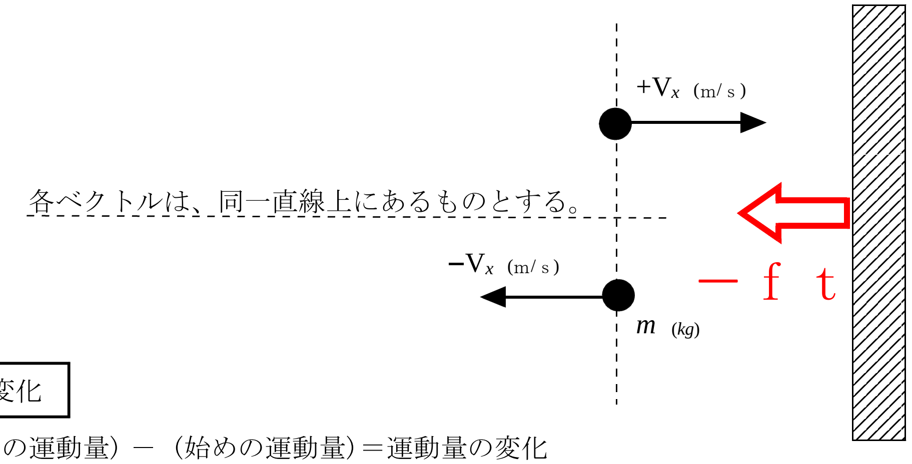
t秒間に $\frac{v_x}{2L}t$ (回) 壁に衝突する。

力積は、運動量の変化をもたらす

f t　　m v

N・s　　Kg・m/s

Kg・m/s^2 × s （= Kg・m/s）



運動量の変化

（後の運動量）－（始めの運動量）＝運動量の変化

$$m(-V_x) - m(+V_x) = -2mV_x$$

理想気体1分子の壁への1回の衝突における運動量の変化は、$-2mV_x$

t秒間には $\frac{v_x}{2L}t$（回）衝突するから $\frac{v_x}{2L}t$（回）での運動量の変化は $-2m v_x \times \frac{v_x}{2L}t$

よって、 $-ft = -2mv_x \times \frac{v_x}{2L}t = -\frac{mv_x^2}{L}t$

t秒間に壁から受ける力積

t秒間における衝突回数

t秒間に壁から受ける力積　1分子の1回の衝突における運動量の変化

t秒間に壁から受ける力積

$$-ft = -2mv_x \times \frac{v_x}{2L}t$$

$$= \boxed{-\frac{mv_x^2}{L}t}$$

気体１分子が、壁からｔ秒間に受ける力積を－ｆ ｔとすると

$$-f\,t=-2mv_x\times\frac{v_x}{2L}t=-\frac{mv_x^2}{L}t$$

$$\therefore\ f=\frac{mv_x^2}{L}$$

気体１分子から、壁が受ける力

Ｎ個の気体分子から、壁が受ける力をＦとすると

$$F=\sum f$$

$$=\sum\frac{mV_x^2}{L}$$

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

$$=\frac{m}{L}\sum N\overline{v_x^2}\qquad\left(\because\sum v_x^2=N\overline{v_x^2}\right)$$

$$=\frac{Nm}{3L}\overline{v^2}\qquad\left(\because\ \overline{v_x^2}=\frac{1}{3}\overline{v^2}\right)$$

壁への圧力Ｐは

$$P=\frac{F}{L^2}=\frac{\dfrac{N\cdot m\cdot\overline{v^2}}{3L}}{L^2}$$

$$=\frac{N\cdot m\cdot\overline{v^2}}{3L^3}$$

$$=\frac{N\cdot m\cdot\overline{v^2}}{3V}$$

$$\therefore\ PV=\frac{N\cdot m\cdot\overline{v^2}}{3V}\times V$$

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

$$=\frac{2N}{3}\cdot\frac{1}{2}m\overline{v^2}=nRT\qquad(\because\ PV=nRT)$$

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

n : モル数　　R : 気体定数

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

N : 分子数

$$=\frac{3}{2}\cdot\frac{RT}{\dfrac{N}{n}}$$

N_A ：アボガドロ数

$$\left(\because\ \frac{N}{n}=N_A\right)$$

$$=\frac{3}{2}\cdot\frac{R}{N_A}\cdot T$$

k : ボルツマン定数

$$=\frac{3}{2}\cdot k\cdot T\qquad\left(\because\ \frac{R}{N_A}=k\right)$$

分子数Ｎ，　アボガドロ数N_A，　モル数ｎの関係

$$\boxed{N_A = \frac{N}{n}}$$

【例題】 １．２ ×１０²³ 個は、何molですか？

$$\frac{1.2 \times 10^{23}\ \text{個}}{6.0 \times 10^{23}\ \text{個}/mol} = 0.2\ (mol)$$

モル数を求めるには、 　個数ならば、個数を１molの個数で割ればよい。 　質量ならば、質量を１molの質量で割ればよい。 　気体の体積ならば、体積を１molの体積で割ればよい。 （ 22.4ℓ/mol …… 気体１molの体積は、0℃，1atmでは22.4ℓ ）

$$\frac{1.2 \times 10^{23}\ \text{個}}{6.0 \times 10^{23}\ \text{個}/mol} = 0.2\ (mol)$$

$$\frac{\text{分子数}}{\text{アボガドロ数}} = \text{モル数}$$

$$\frac{N}{N_A} = n$$

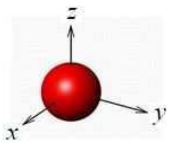
$$\therefore\ N_A = \frac{N}{n}$$

気体分子相互の分子間力が無視できるほど十分に小さく、完全弾性衝突をする質点と考えることの出来る理想気体の場合、2乗平均速度v を用いて気体分子の持つ内部エネルギーUは気体分子の質点としての運動エネルギーとして次のように表すことが出来る。

1気体分子の内部エネルギーは

$$U=\frac{mv^2}{2}=\frac{m}{2}(v_x^2+v_y^2+v_z^2)=\frac{3}{2}kT$$

気体分子の運動の自由度は空間の x,y,z 軸方向の移動で表される 3 自由度です。



熱力学平衡の状態にある時、運動は等方的です。気体分子の各座標軸方向の速さ vx, vy, vz の平均値は等しいと考えられます。つまり、内部エネルギーは気体分子の１自由度に対して 内部エネルギーは気体分子の１自由度に対して kT/2 づつ分配されているのです。これをエネルギーの等分配則と呼びます。

内部エネルギーを１mol 当たりに書きなおすと、

1molに対しては、N_Aをアボガドロ数として

$$U=\frac{3}{2}kN_AT=\frac{3}{2}RT$$

体積が一定の容器に密封された気体にエネルギーを加えた場合、加えたエネルギーは全て内部エネルギーの増加 dU になります。その時の温度変化を dT とすると、

$$dU=\frac{3}{2}RdT \quad \therefore \frac{dU}{dT}=\frac{3}{2}R\equiv C_V=\frac{3}{2}\times 8.314=12.471 \quad (J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1})$$

実際の気体に対する定積比熱を次の表に示す。

表１．気体の定容モル熱容量実験値と計算値の比較

気体	C_V (J/mol/K) (実験値)	C_V (J/mol/K) (単純計算値)
He	12.62 (-180°C)	(3/2)R=12.47 (単原子ガス)
Ar	12.51 (15°C)	=12.47
H_2	20.29 (0°C)	(5/2)R=20.79 (2 原子分子)
N_2	20.62 (16°C)	=20.79
O_2	21.13 (16°C)	=20.79
Cl_2	25.08 (15°C)	=20.79
CO_2	29.30 (16°C)	(5/2)R=20.79 (直線 3 原子分子)
H_2O	27.76 (100°C)	3R=24.94 (非直線 3 原子分子)
CH_4	27.05 (15°C)	3R=24.94 (非直線 5 原子分子)

Ｎ個の気体分子から、壁が受ける力をＦとすると

$$F=\sum f$$

$$=\sum \frac{mV_x^2}{L}$$

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

$$=\frac{m}{L}\sum N\,\overline{v_x^2} \qquad \left(\because \sum v_x^2 = N\,\overline{v_x^2}\right)$$

$$=\frac{Nm}{3L}\overline{v^2} \qquad \left(\because \overline{v_x^2}=\frac{1}{3}\overline{v^2}\right)$$

壁への圧力Ｐは

$$P=\frac{F}{L^2}=\frac{\dfrac{N\cdot m\cdot \overline{v^2}}{3L}}{L^2}$$

$$=\frac{N\cdot m\cdot \overline{v^2}}{3L^3}$$

$$=\frac{N\cdot m\cdot \overline{v^2}}{3V}$$

$$\therefore \quad PV=\frac{N\cdot m\cdot \overline{v^2}}{3V}\times V$$

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

$$=\frac{2N}{3}\cdot\frac{1}{2}m\overline{v^2}=nRT \qquad (\because PV=nRT)$$

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

n：モル数　　Ｒ：気体定数

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

Ｎ：分子数

$$=\frac{3}{2}\cdot\frac{RT}{\dfrac{N}{n}}$$

$$=\frac{3}{2}\cdot\frac{R}{N_A}\cdot T$$

N_A：アボガドロ数

$$\left(\because \frac{N}{n}=N_A\right)$$

$$=\frac{3}{2}\cdot k\cdot T$$

k：ボルツマン定数

$$\left(\because \frac{R}{N_A}=k\right)$$