1. 気体分子運動論
2. 多原子分子のエネルギー

気体分子運動論

- 分子の運動と圧力の関係を理解する.

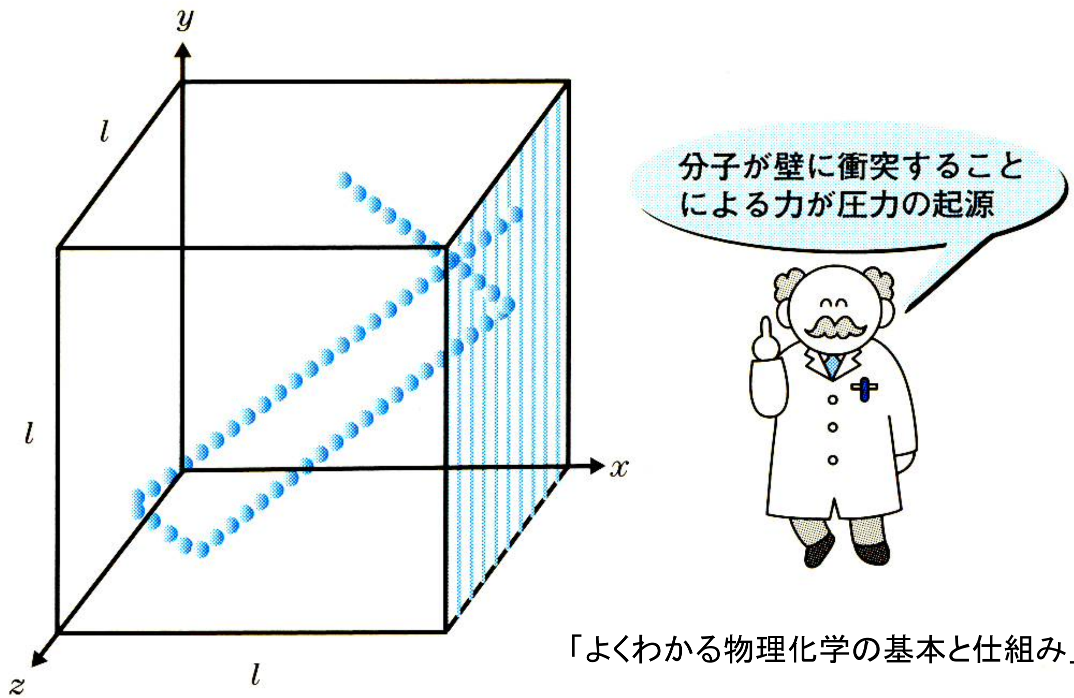
$$P = \frac{Nm\overline{v^2}}{3V}$$

- 更に，分子の運動エネルギー（内部エネルギー）と温度の関係を理解する.

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

分子運動による圧力

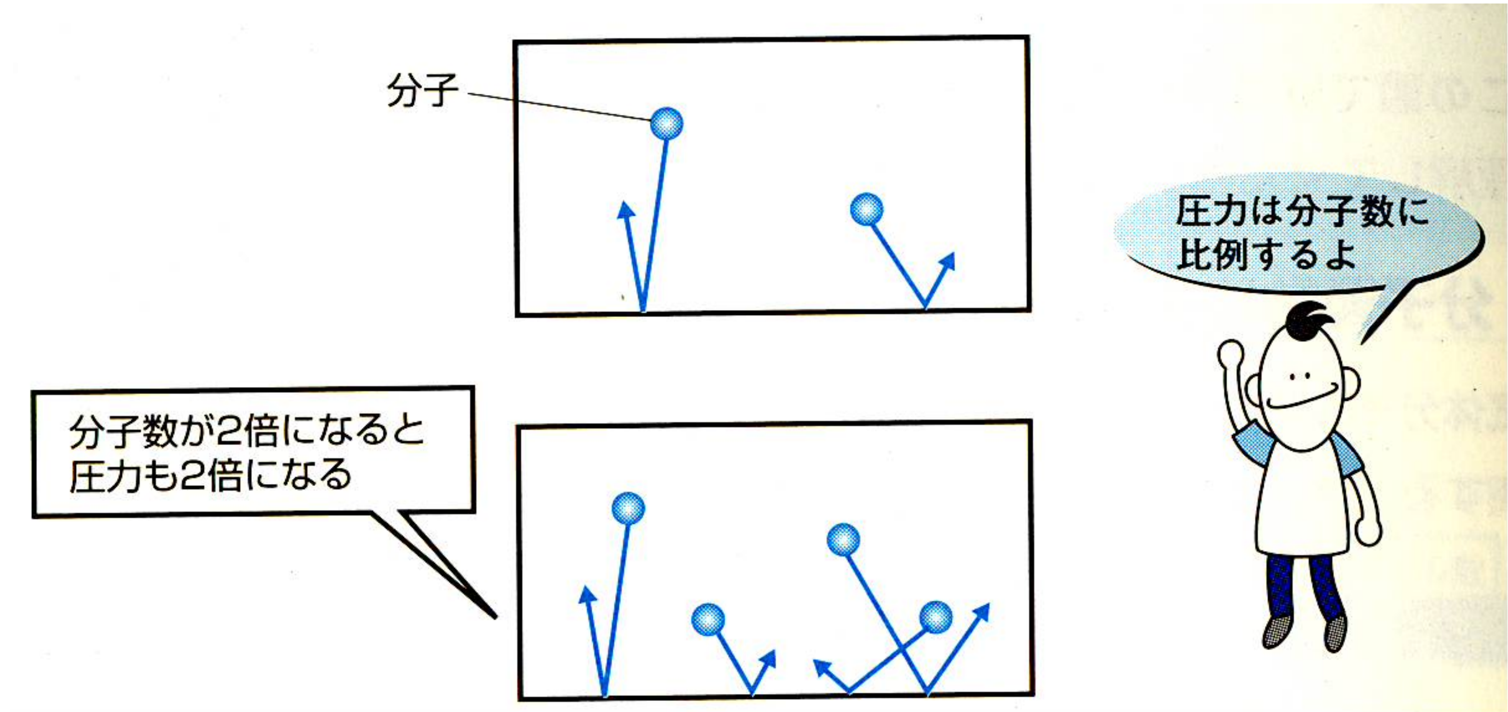
- 気体分子は動く.
- 下図のように気体分子が容器の壁に衝突すると壁に力を及ぼす.
- これが圧力となる.



「よくわかる物理化学の基本と仕組み」より

分子の数と圧力

- 一定体積中の分子数が2倍になると，衝突する分子の数は2倍になる．
- その結果，圧力が2倍になる．



「よくわかる物理化学の基本と仕組み」より

運動量の変化と力

- 分子が壁に衝突したときに及ぼす力を計算.
- 力学の基本法則：mΔv = $F\Delta t$

  運動量の変化（mΔv）は力積（$F\Delta t$）と等しい
- 気体分子1分子の場合

$$\boxed{m\Delta v = F_{mol}\Delta t}$$

m:分子の質量, Δv：速度の変化,

F_{mol}：分子に働く力, Δt ：壁に力が働く時間,

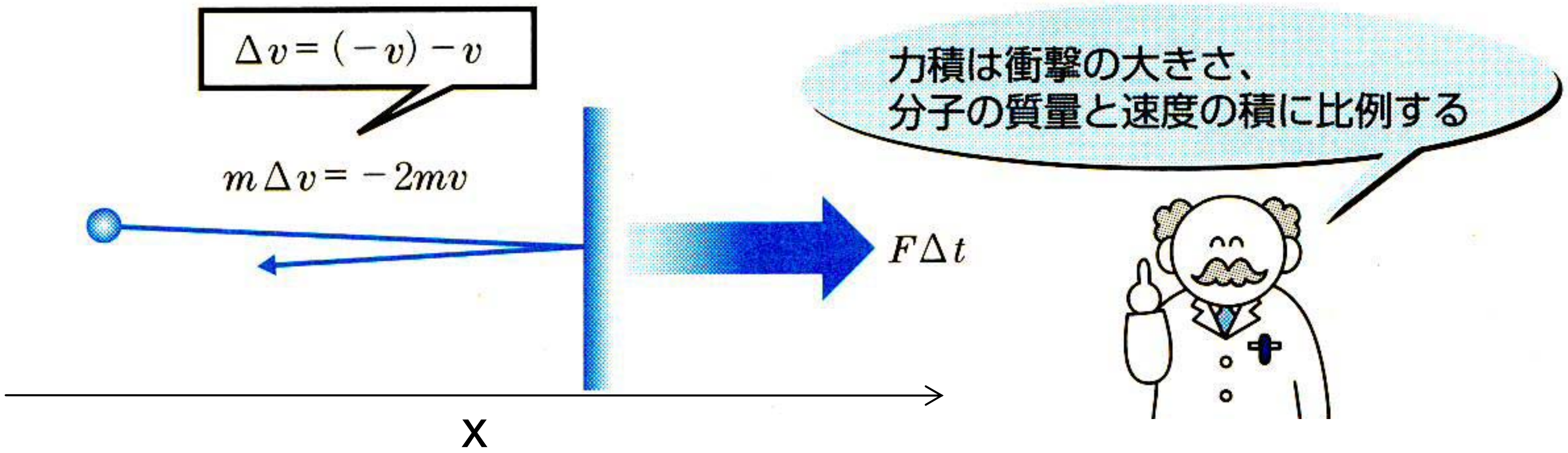
$$m\Delta v = F_{mol}\Delta t$$

- 壁にぶつかり，速度がv_xから$-v_x$に変化した場合

$$\boxed{\Delta v_x = (-v_x) - v_x = -2v_x}$$

- 壁に働く力$F = -F_{mol}$なので

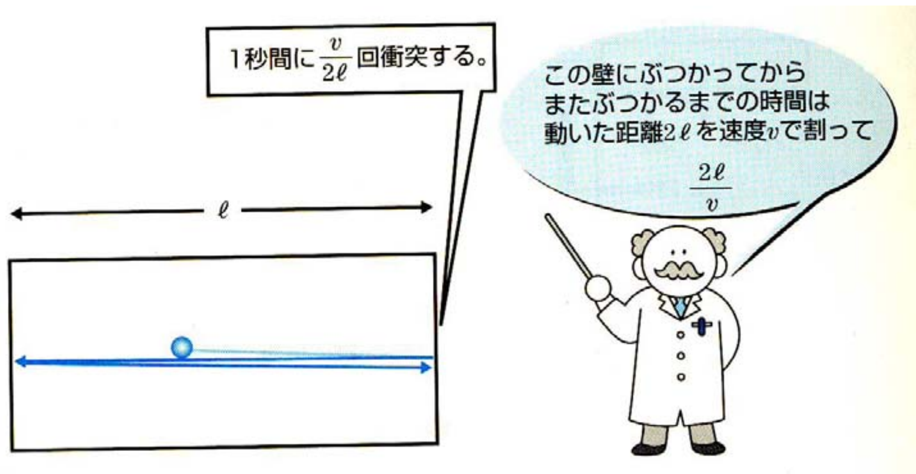
$$\boxed{F\Delta t = 2mv_x}$$



「よくわかる物理化学の基本と仕組み」より

分子運動による平均の力

- 1分子が1秒間に何回壁に衝突するかを考える.
- 長さLの容器の壁にぶつかり，再びもとの壁にぶつかるまでの時間
  - 分子が2L動く時間，つまり$2L/v_x$となる.
- 1つの分子が1秒間に一つの壁に衝突する回数
  - $1 \div (2L/v_x) = v_x/2L$となる.



「よくわかる物理化学の
基本と仕組み」より

分子運動による平均の力

- 1分子が1回衝突したときに壁に働く力積（前述）

$$F\Delta t = 2mv_x$$

- 1秒間の衝突回数 $\dfrac{v_x}{2L}$回

- 1分子の1秒あたりの運動量変化

$$\boxed{(1\text{秒間の力積}) = 2mv_x \times (\frac{v_x}{2L}) = \frac{m{v_x}^2}{L}}$$

N分子の場合

- 1分子の1秒あたりの運動量変化

$$(1秒間の力積) = 2mv_x \times (\frac{v_x}{2L}) = \frac{mv_x^2}{L}$$

- 分子数がN個だとすると

$$(1秒間の総力積) = \frac{Nm\overline{v_x^2}}{L}$$

ただし分子の平均2乗速度 $\overline{v_x^2}$ は, $\overline{v_x^2} = \frac{v_{x1}^2 + v_{x2}^2 + v_{x3}^2 + \cdots + v_{xN}^2}{N}$

- 壁に働く平均の力＝1秒間に壁に働く力は

$$\boxed{(平均の力) = \frac{Nm\overline{v_x^2}}{L}}$$

気体分子運動論から計算される圧力

- 圧力＝（壁に働く力）÷（面積）　なので

$$P = \frac{Nm\overline{v_x^2}}{L} \div S$$

$$= \frac{Nm\overline{v_x^2}}{LS}$$

LS は体積 Vと等しい

$$= \frac{Nm\overline{v_x^2}}{V}$$

$\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}$ ，かつ　$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2}$

なので，　$\overline{v^2} = 3\overline{v_x^2}$

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

状態方程式との比較

前ページより $$PV = \frac{Nm\overline{v^2}}{3}$$

ここで，気体の状態方程式は $PV = Nk_BT$

したがって，$k_BT = \frac{m\overline{v^2}}{3} = \frac{2}{3}\boxed{\frac{m\overline{v^2}}{2}} \longleftarrow$ 運動エネルギー

$$(\text{運動エネルギー}) = \frac{m\overline{v^2}}{2} = \frac{3}{2}k_BT$$

- 温度が高い＝分子の運動エネルギーが大きい

N分子の気体のエネルギー

$$(\text{1分子の運動エネルギー}) = \frac{m\overline{v^2}}{2} = \frac{3}{2}k_B T$$

N分子（nモル）の場合は

（気体全体の運動エネルギー（内部エネルギー））

$$= U = N \times \frac{m\overline{v^2}}{2} = \frac{3}{2}Nk_B T = \frac{3}{2}nRT$$

気体の速度

$$\frac{m\overline{v^2}}{2} = \frac{3}{2}k_B T$$

より

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$$

各気体の各温度での
速度が算出できる

「理工系学生のための化学基礎」より

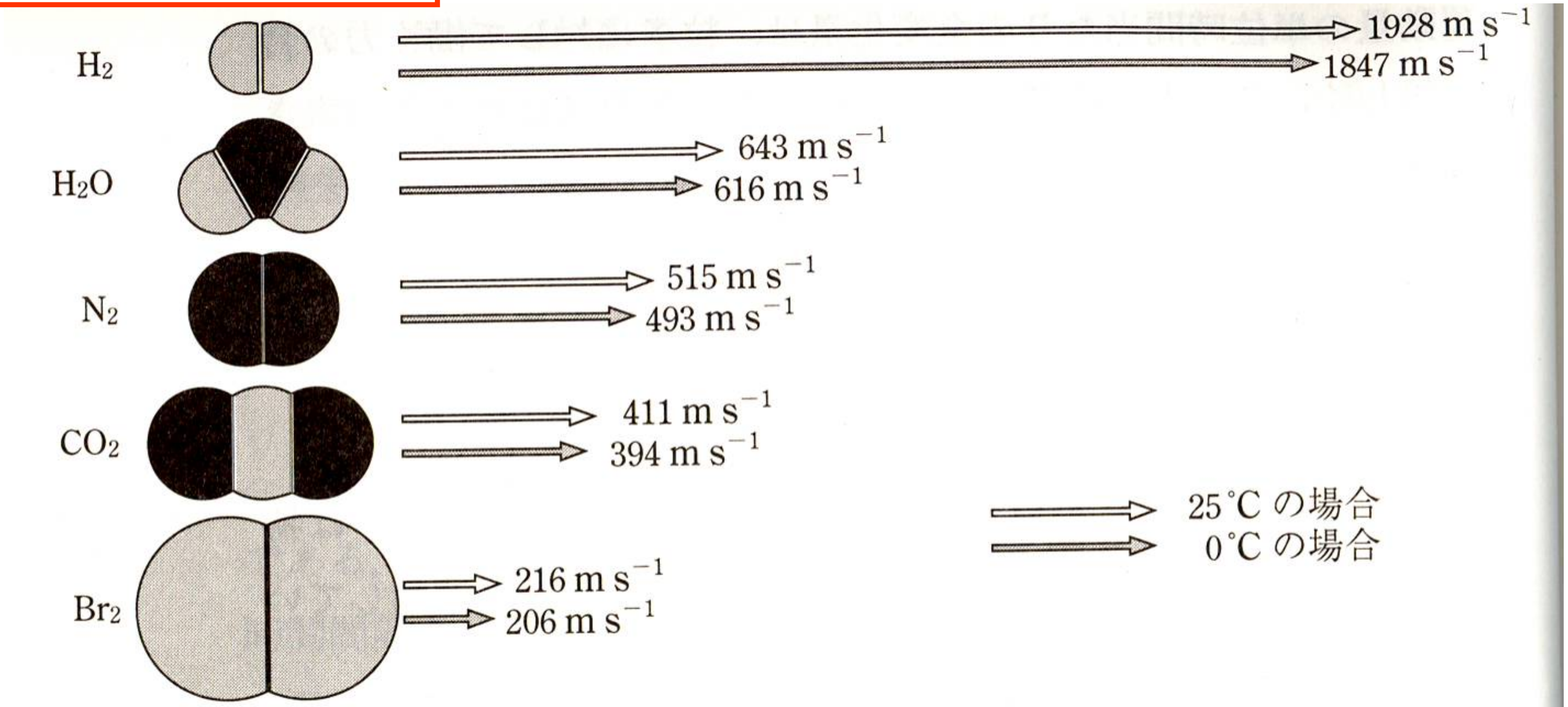


図 1.6　代表的気体分子の大きさとそれらの 25 °C と 0 °C における根平均 2 乗速度

• 気体分子の運動と圧力の関係を説明せよ.

分子が，速度v_xで壁に衝突して$-v_x$で跳ね返る場合，

$$F\Delta t = 2mv_x$$

長さLの壁に1秒間に衝突する回数は

$$\frac{v_x}{2L}\text{回}$$

1秒間にN分子が壁に衝突する場合，

$$F\Delta t = 2m\overline{v_x} \times \left(\frac{\overline{v_x}}{2L}\right) \times N = \frac{Nm\overline{v_x^{\ 2}}}{L}$$

ただし分子の平均2乗速度　$\overline{v_x^2}$　は，　$\overline{v_x^2} = \dfrac{v_{x1}^2 + v_{x2}^2 + v_{x3}^2 + \cdots + v_{xN}^2}{N}$

圧力＝（壁に働く力）÷（面積）なので，

$$P = \frac{Nm\overline{v_x^{\ 2}}}{LS}$$

また，

$$LS = V$$

および，

$$\overline{v_x^{\ 2}} = \frac{\overline{v^{\ 2}}}{3}$$

なので，

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

となる．

- nモルの気体の内部エネルギー(U)が次式であらわされることを立証せよ.

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

前問より $P = \dfrac{Nm\overline{v^2}}{3V}$

$$PV = \frac{Nm\overline{v^2}}{3} = Nk_BT$$

1分子の運動エネルギーは $\dfrac{1}{2}m\overline{v^2} = \dfrac{3}{2}k_BT$

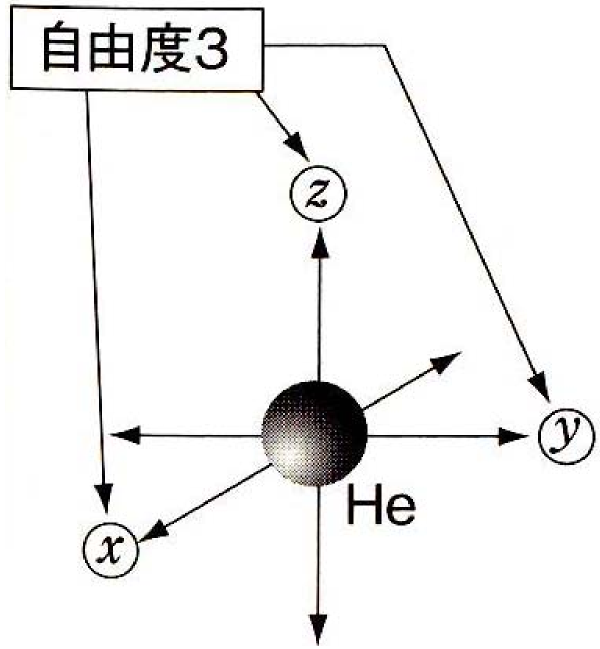
nモルつまりN分子では $\dfrac{1}{2}m\overline{v^2} \times N = \dfrac{3}{2}Nk_BT = \dfrac{3}{2}nRT$

等分配の法則と自由度

- 理想気体:単原子
- 1原子分子の運動エネルギー

$$\frac{m\overline{v^2}}{2} = \frac{m\overline{v_x^{\ 2}}}{2} + \frac{m\overline{v_y^{\ 2}}}{2} + \frac{m\overline{v_z^{\ 2}}}{2} = \frac{3}{2}k_BT = \frac{3}{2}RT$$

- x, y, z方向への運動が可能
- 自由度が3



等分配の法則と自由度

- 等分配の法則
  - すべての自由度に均等にエネルギーが配分される
- x, y, zの各方向の運動エネルギー

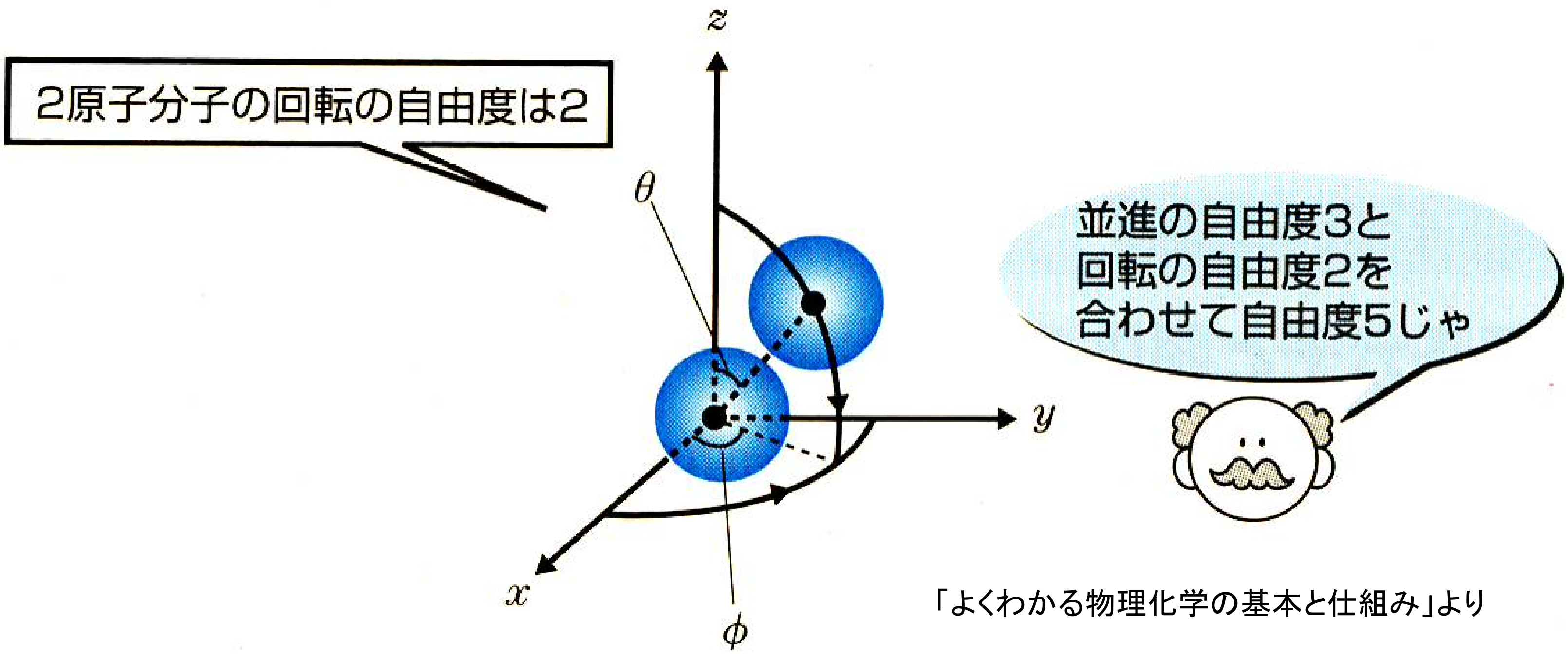
$$\frac{m\overline{v^2}}{2} =\# \frac{m\overline{v_x^2}}{2} + \frac{m\overline{v_y^2}}{2} + \frac{m\overline{v_z^2}}{2} = \frac{3}{2}k_B T$$

$$\boxed{\frac{m\overline{v_x^2}}{2} = \frac{m\overline{v_y^2}}{2} = \frac{m\overline{v_z^2}}{2} = \frac{k_B T}{2}}$$

- 1自由度あたりの平均エネルギーは$k_B T/2$

2原子分子の場合

- 自由度は5
  - x, y, z方向への運動
  - 2方向の回転運動
    - 緯度方向(θ), 経度方向(φ)



「よくわかる物理化学の基本と仕組み」より

2原子分子での等分配の法則

- 自由度は5
- 各自由度につき$k_B T/2$のエネルギー
  - 並進も回転も同じエネルギー

$$\frac{m\overline{v_x^2}}{2} = \frac{m\overline{v_y^2}}{2} = \frac{m\overline{v_z^2}}{2} = \frac{m\overline{v_\vartheta^2}}{2} = \frac{m\overline{v_\phi^2}}{2} = \frac{k_B T}{2}$$

$$\boxed{\frac{m\overline{v^2}}{2} = \frac{m\overline{v_x^2}}{2} + \frac{m\overline{v_y^2}}{2} + \frac{m\overline{v_z^2}}{2} + \frac{m\overline{v_\vartheta^2}}{2} + \frac{m\overline{v_\phi^2}}{2} = \frac{5}{2}k_B T}$$

- nモルの場合の内部エネルギーは

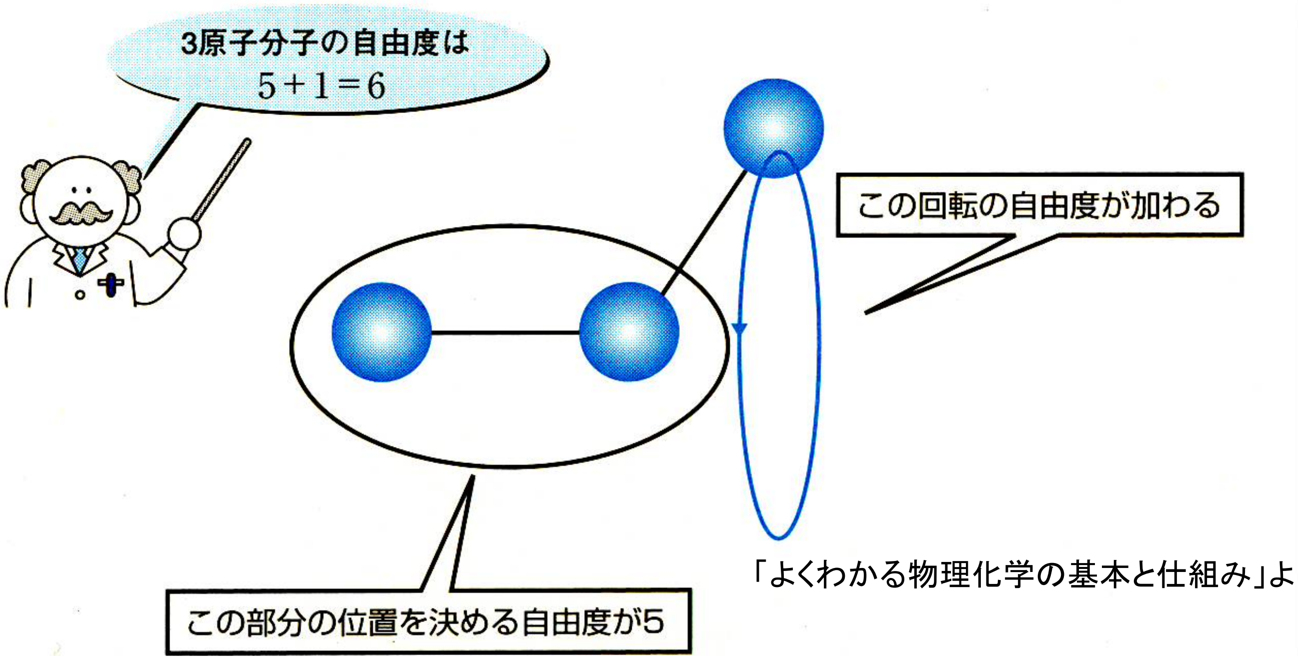
$$\boxed{U = N \times \frac{m\overline{v^2}}{2} = \frac{5}{2}Nk_B T = \frac{5}{2}nRT}$$

3原子分子の場合

- 自由度は6
- 1分子の運動エネルギー
- nモルの内部エネルギー

$$\frac{m\overline{v^2}}{2} = \frac{6}{2}k_B T$$

$$U = N \times \frac{m\overline{v^2}}{2} = \frac{6}{2}Nk_B T = 3nRT$$



「よくわかる物理化学の基本と仕組み」より

1原子分子, 2原子分子, 3原子分子の自由度はいくつか. また, それぞれの自由度の種類を示せ.

- 1原子分子
  - 自由度3（x, y, z）
- 2原子分子
  - 自由度5（ x, y, z, θ, ϕ ）
- 3原子分子
  - 自由度6（ x, y, z, θ, ϕ , 回転）

等分配の法則

- 多原子分子についいても，すべての自由度に均等に$k_B T/2$のエネルギーが配分されるという法則.

1原子分子，2原子分子，3原子分子の内部エネルギーと温度の関係を示せ．

- 1原子分子
  - 等分配の法則より1分子の運動エネルギーは

$$\frac{m\overline{v_x^2}}{2} = \frac{m\overline{v_y^2}}{2} = \frac{m\overline{v_z^2}}{2} = \frac{k_B T}{2}$$

$$\frac{m\overline{v^2}}{2} = \frac{m\overline{v_x^2}}{2} + \frac{m\overline{v_y^2}}{2} + \frac{m\overline{v_z^2}}{2} = \frac{3}{2}k_B T$$

  - nモル（N分子）の分子の内部エネルギーは

$$U = \frac{N \times m\overline{v^2}}{2} = \frac{3}{2}Nk_B T = \frac{3}{2}nRT$$

1原子分子，2原子分子，3原子分子の内部エネルギーと温度の関係を示せ．

- 2原子分子
  - 等分配の法則より1分子の運動エネルギーは

$$\frac{m\overline{v_x^2}}{2}=\frac{m\overline{v_y^2}}{2}=\frac{m\overline{v_z^2}}{2}=\frac{m\overline{v_\vartheta^2}}{2}=\frac{m\overline{v_\phi^2}}{2}=\frac{k_BT}{2}$$

$$\frac{m\overline{v^2}}{2}=\frac{m\overline{v_x^2}}{2}+\frac{m\overline{v_y^2}}{2}+\frac{m\overline{v_z^2}}{2}+\frac{m\overline{v_\vartheta^2}}{2}+\frac{m\overline{v_\phi^2}}{2}=\frac{5}{2}k_BT$$

  - nモル（N分子）の分子の内部エネルギーは

$$U=N\times\frac{m\overline{v^2}}{2}=\frac{5}{2}Nk_BT=\frac{5}{2}nRT$$

1原子分子，2原子分子，3原子分子の内部エネルギーと温度の関係を示せ．

- 3原子分子
  - 等分配の法則より1分子の運動エネルギーは

$$\frac{m\overline{v_x^2}}{2}=\frac{m\overline{v_y^2}}{2}=\frac{m\overline{v_z^2}}{2}=\frac{m\overline{v_\vartheta^2}}{2}=\frac{m\overline{v_\phi^2}}{2}=\frac{m\overline{v_{回転}^2}}{2}=\frac{k_BT}{2}$$

$$\frac{m\overline{v^2}}{2}=\frac{m\overline{v_x^2}}{2}+\frac{m\overline{v_y^2}}{2}+\frac{m\overline{v_z^2}}{2}+\frac{m\overline{v_\vartheta^2}}{2}+\frac{m\overline{v_\phi^2}}{2}+\frac{m\overline{v_{回転}^2}}{2}=\frac{6}{2}k_BT$$

  - nモル（N分子）の分子の内部エネルギーは

$$U=N\times\frac{m\overline{v^2}}{2}=3Nk_BT=3nRT$$

今日のまとめ

- 1分子の気体の運動エネルギー

$$\frac{m\overline{v^2}}{2} = \frac{3}{2}k_B T$$

- N分子の気体の内部エネルギー

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

今日のまとめ

- 等分配の法則

$$(1\text{自由度あたりのエネルギー}) = \frac{1}{2}k_B T$$

- 自由度
  - 単原子分子: 自由度3(x, y, z)
  - 2原子分子: 自由度5(x, y, z, θ, ϕ)
  - 3原子分子: 自由度6 (x, y, z, θ, ϕ , 回転)

今日のまとめ

- 単原子分子の特徴 $\dfrac{m\overline{v^2}}{2} = \dfrac{3}{2}k_B T$ $U = \dfrac{3}{2}nRT$
- 2原子分子の特徴 $\dfrac{m\overline{v^2}}{2} = \dfrac{5}{2}k_B T$ $U = \dfrac{5}{2}nRT$
- 3原子分子の特徴 $\dfrac{m\overline{v^2}}{2} = 3k_B T$ $U = 3nRT$