物理化学入門
第4回

気体分子運動論

- 分子の運動と圧力の関係を理解する．

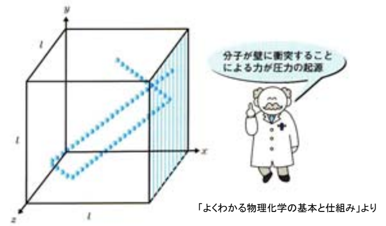
$$P = \frac{Nm\overline{v^2}}{3V}$$

- 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

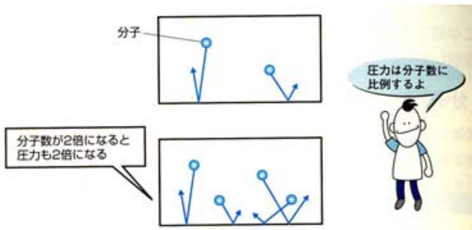
- 気体分子は動く．
- 下図のように気体分子が容器の壁に衝突すると壁に力を及ぼす．
- これが圧力となる．



「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

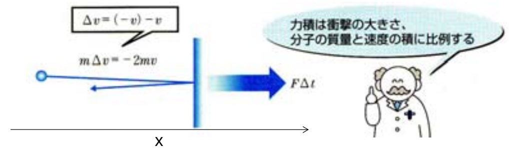
- 分子が壁に衝突したときに及ぼす力を計算．
- 力学の基本法則：$m\Delta v = F\Delta t$
  運動量の変化（$m\Delta v$）は力積（$F\Delta t$）と等しい
- 気体分子1分子の場合

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

- 壁に働く力$F = -F_{mol}$なので



「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　$\frac{v_x}{2L}$回

- 1分子の1秒あたりの運動量変化

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

N分子の場合

- 1分子の1秒あたりの運動量変化

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

- 分子数がN個だとすると

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

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

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　$PV = \dfrac{Nm\overline{v^2}}{3}$

ここで，気体の状態方程式は　$PV = Nk_BT$

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

- 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

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

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））

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

気体の速度

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

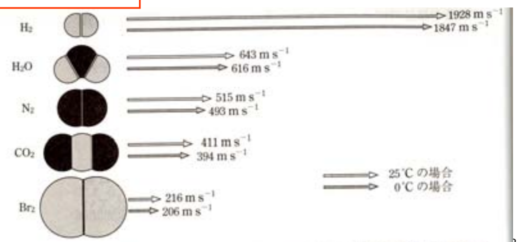


図1.6　代表的気体分子の大きさとそれらの25℃と0℃における根平均2乗速度

今日の内容

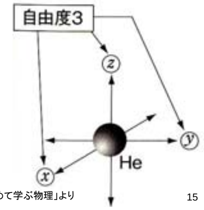
1. 気体分子運動論
2. 多原子分子のエネルギー

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

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

- x，y，z方向への運動が可能
- 自由度が3



「はじめて学ぶ物理」より

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

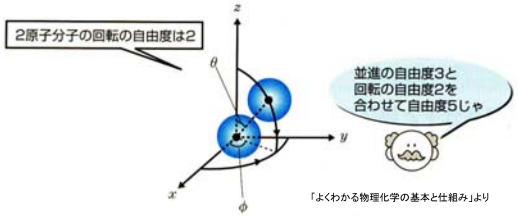
$$\frac{m\overline{v^2}}{2} = \frac{m\overline{v_x{}^2}}{2} + \frac{m\overline{v_y{}^2}}{2} + \frac{m\overline{v_z{}^2}}{2} = \frac{3}{2}k_BT$$

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

- 1自由度あたりの平均エネルギーは$k_BT/2$

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$k_BT/2$のエネルギー
  – 並進も回転も同じエネルギー

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

- nモルの場合の内部エネルギーは

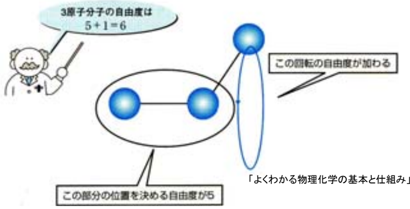
$$\frac{m\overline{v^2}}{2} = \frac{m\overline{v_x{}^2}}{2} + \frac{m\overline{v_y{}^2}}{2} + \frac{m\overline{v_z{}^2}}{2} + \frac{m\overline{v_\theta{}^2}}{2} + \frac{m\overline{v_\phi{}^2}}{2} =$$

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

3原子分子の場合

- 自由度は6
- 1分子の運動エネルギー $\boxed{\dfrac{m\overline{v^2}}{2} = \dfrac{6}{2}k_BT}$
- nモルの内部エネルギー

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



「よくわかる物理化学の基本と仕組み」より

今日のまとめ

- 1分子の気体の運動エネルギー

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

- N分子の気体の内部エネルギー

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

今日のまとめ

- 等分配の法則

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

- 自由度
  - 単原子分子：自由度 $\boxed{}$ (x, y, z)
  - 2原子分子：自由度 $\boxed{}$ （x, y, z, X軸, Y軸　回転）
  - 3原子分子：自由度 $\boxed{}$（ x, y, z, X軸, Y軸, Z軸　回転）

今日のまとめ

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