

# 13. 分子運動論と熱力学

〈a〉理想気体の状態方程式 (教科書 IIP.42 ~ 46、問題集 P.72 ~ 79、202 ~ 209)

気体の状態量 (化学の復習) 注) 化学との単位のちがいに注意しよう。

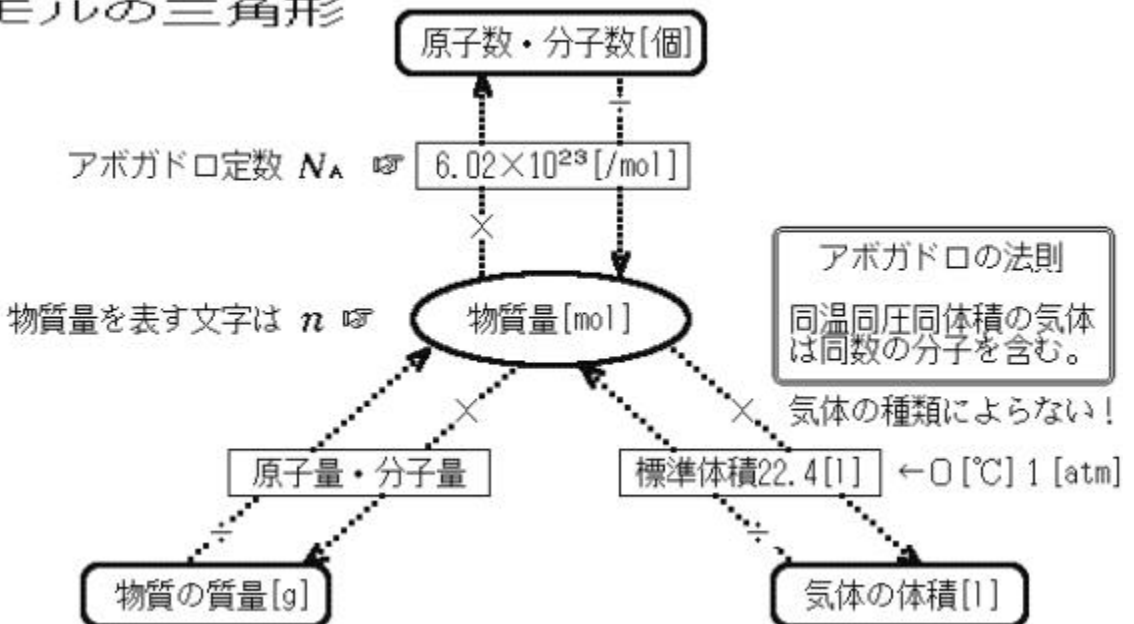
状態量	記号	単位 (MKSA)	備考
圧力	$P$ Pressure	$\text{Pa}=\text{N}/\text{m}^2$	$1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$
体積	$V$ Volume	$\text{m}^3$	$1 \text{ m}^3 = 1000 \text{ l (リットル)}$
温度	$T$ Temperature	K	絶対温度 $T [\text{K}] = 273 + t [ \quad ]$

【問】標準気圧 1 atm は「標準重力のもとで、上部にトリチェリーの真空をもつ高さ 760mm の水銀柱の底部での圧力」と定義される。水銀の密度を  $13.6\text{g}/\text{cm}^3$ 、重力加速度を  $9.80\text{m}/\text{s}^2$  として、上記の圧力の換算式を確かめよ。

物質質量 (化学の復習)

$6.02 \times 10^{23}$  (アボガドロ数) 個の粒子の集団を、1 mol の物質質量と定義する。

モルの三角形



## 理想気体の状態方程式

ボイル・シャルルの法則、アボガドロの法則を統合して一つの式にしたもの。

状態方程式

ただし、気体定数

$R =$   J/molK

注) 化学との数値、単位の違いに注意!

【問】気体の標準体積が  $22.4l$  であることから、気体定数を求めよ。単位に注意する。

注) 上式に厳密に従う気体を「理想気体」と呼ぶ。理想気体では分子の大きさと分子間相互作用は考えない。

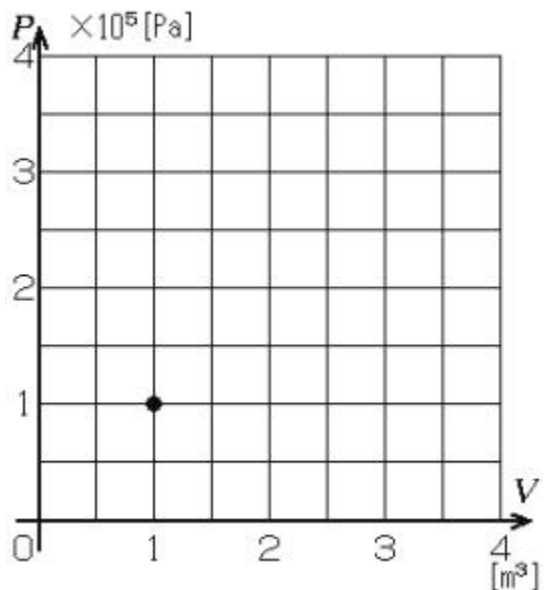
### $P - V$ 状態図

横軸に気体の体積  $V$ 、縦軸に気体の圧力  $P$  をとったグラフを  $P - V$  状態図という。気体の状態は図上の点として表される。

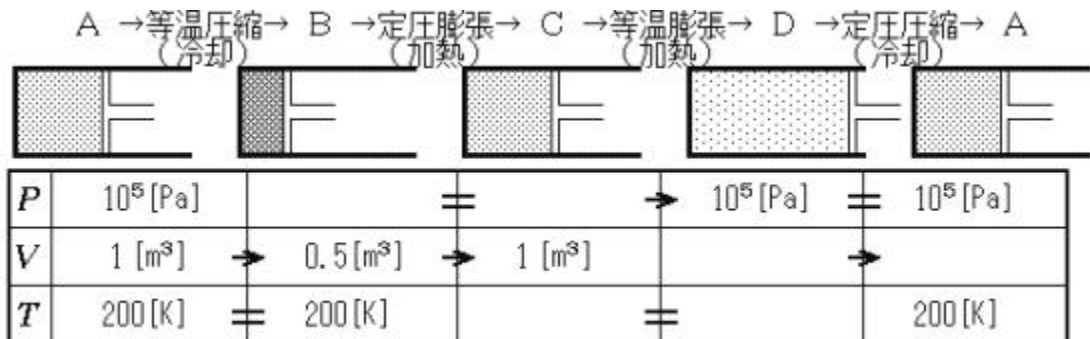
【作業 1】  $200K$ 、 $10^5 Pa$ 、 $1 m^3$  の気体がある。

温度を  $200K$  に保つときの  $P - V$  状態図 (等温曲線) を描け。

温度  $100K$ 、 $300K$ 、 $400K$  の等温曲線をそれぞれ描け。

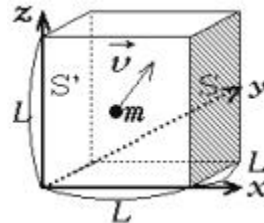


【作業 2】上の気体を下記の手順で状態変化させるときの状態曲線を、上図に赤で重ねて描け。一巡してもとに戻る状態変化を熱力学サイクルという。



【b】気体分子運動論 (教科書 P.46 ~ 50、問題集 P.202 ~ 209)

右図のような一辺  $L$  の立方体の箱に閉じ込められた単原子分子気体を考える。分子1個の質量を  $m$ 、分子の総数を  $N$  個とする。分子同士や分子と壁との衝突は完全弾性衝突であるとし、分子の大きさや分子間力は考えない。また、重力の影響も無視する。



1分子の速度を  $\vec{v} = (v_x, v_y, v_z)$  とし、壁  $S$  との衝突を考える。

1分子が  $SS'$  間を往復する時間

$$T =$$

1秒間に1分子が  $S$  に衝突する回数

$$f =$$

1分子の1回の衝突で壁  $S$  が受ける力積

$$-mU_x \sim mU_x$$

壁  $S$  が1分子から受ける力(1秒間の力積)

$$F_1 =$$

壁  $S$  が全分子から受ける力の総計

$$F_N = F_1 =$$

速度の二乗平均  $v_x^2 = v_x^2 / N$  を用いて

$$F_N =$$

分子運動の等方性から

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

$$F_N =$$

壁  $S$  の面積 ( $= L^2$ ) で割って圧力を求める

$$P =$$

立方体の体積  $V = L^3$  を用いて

$$P =$$

両辺に  $V$  をかけて整理すると

$$PV =$$

平均運動エネルギー  $\bar{K} = \frac{1}{2} m \overline{v^2}$  を用いて

$$PV =$$

理想気体の状態方程式

$$PV =$$

両式を比較して

気体の物質量 [mol]  
(アボガドロ定数  $N_A$ )

$$n =$$

$$\bar{K} =$$

分子の平均運動エネルギーは絶対温度に比例

ボルツマン定数

$$k = \frac{R}{N_A} = \quad [ \quad ]$$

$R$  : 気体定数  
 $N_A$  : アボガドロ定数

### 単原子分子理想気体の内部エネルギー

内部エネルギー : 構成分子の熱運動にかかわる力学的エネルギーの総和

分子の平均運動エネルギーと絶対温度の関係

$$\bar{K} =$$

理想気体の内部エネルギーは運動エネルギーの和

$$U = K = N\bar{K}$$

単原子分子理想気体の内部エネルギー

$$U =$$

理想気体の内部エネルギーは温度で決まり、絶対温度に比例する。

$U$  が絶対温度  $T$  のみに依存することに注目。等温なら内部エネルギー一定。

【問】容器内に密閉した 1 mol の単原子分子理想気体の温度を 1 K だけ上昇させると、内部エネルギーはどれだけ増すか。  $R = 8.31 \text{ J/molK}$  とする。

### 熱力学の第一法則 (広義のエネルギー保存則)

気体を熱すると温度が上がる

熱による内部エネルギーの増加

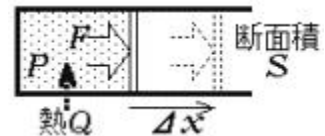
気体を圧縮すると温度が上がる

仕事による内部エネルギーの増加

熱力学の第一法則

気体の内部エネルギーは外部から与えられた熱と外力によってされた仕事の分だけ増加する。

膨張時に気体がする仕事を求めてみよう



力  $F$  で  $x$  動かすときの仕事

$$W =$$

膨張した体積  $V = S x$

$$x$$

$$F =$$

気体がピストンを押す力

気体がピストンにした仕事

$$W =$$

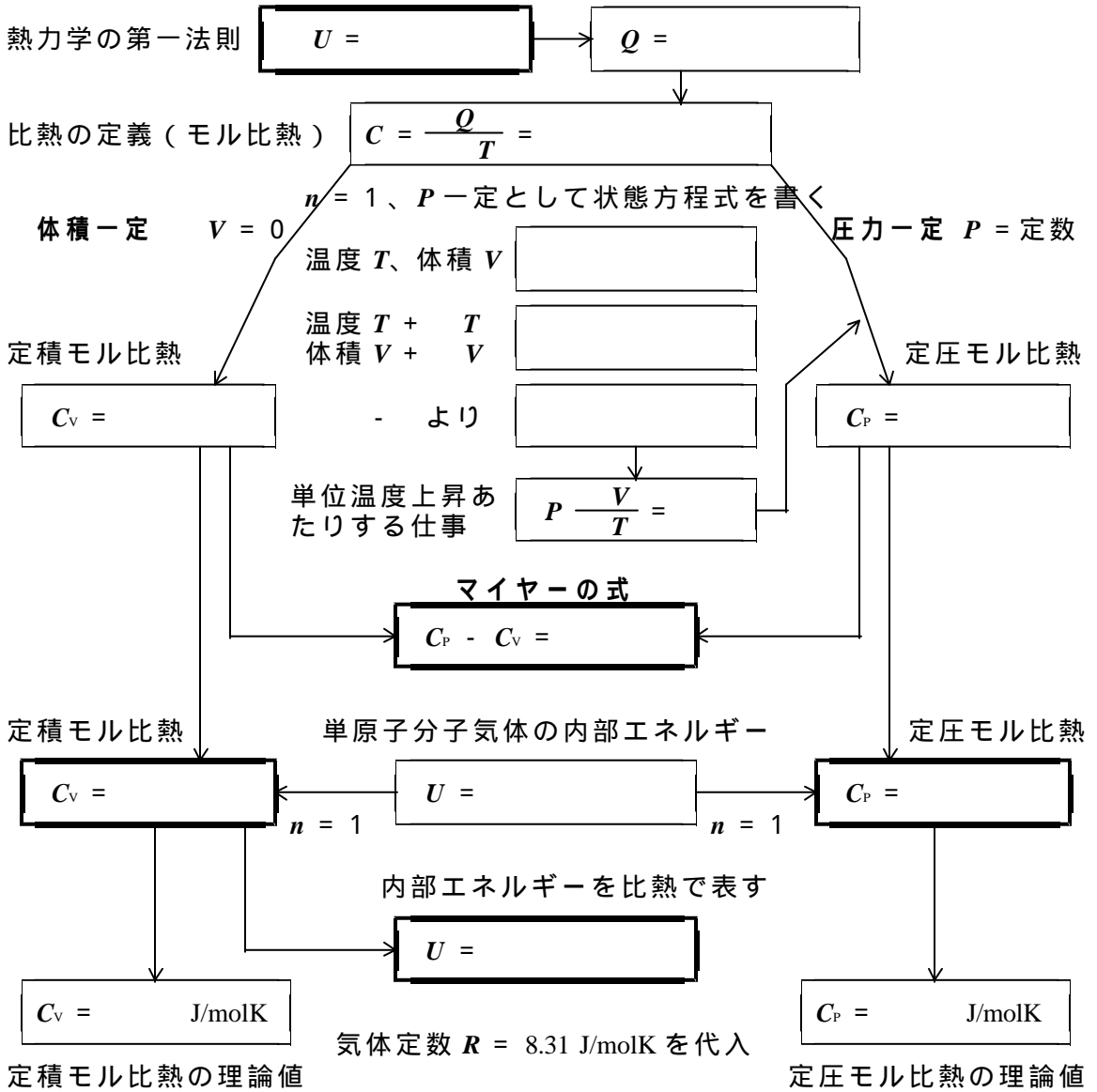
気体についての熱力学の第一法則  
(仕事の符号に注意する)

$$U =$$

内部エネルギーは受けとる熱量分増加し、した仕事分減少する。

【c】気体の比熱 (教科書 P.51 ~ 58、問題集 P.210 ~ 217)

以下、1 mol の単原子分子理想気体について考える ( $n = 1$ )。



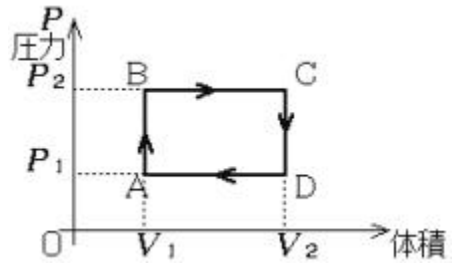
【問】教科書 P.57 の表 3 と上記の理論値を比較してみよう。

【問】定積比熱より定圧比熱の方が大きいのはなぜか。

《d》熱力学サイクルと熱機関 (教科書 P.59 ~ 61、問題集 P.210 ~ 217)

気体が行う仕事

$W =$



右図のように A B C D A の過程を経て気体の状態を変化させた。この間に気体が行った仕事を求めよう。物質質量  $n$  は一定とする。

- A B : 定積加熱
- B C : 定圧膨張
- C D : 定積冷却
- D A : 定圧圧縮

A B でした仕事	$W_{AB} =$	↓			
B C でした仕事	$W_{BC} =$				
C D でした仕事	$W_{CD} =$				
D A でした仕事	$W_{DA} =$				
				総和	$W =$

1 サイクルの間にした仕事

熱力学サイクルで 1 サイクルの間に気体が行った仕事は、 $P - V$  図上で状態曲線に囲まれる部分の面積に等しい。

上の熱力学サイクルの各過程で、気体が行った熱量を求めてみよう。定積比熱を  $C_v$ 、定圧比熱を  $C_p$  とする。温度  $T$  は状態方程式  $PV = nRT$  により求めよ。

A B で得た熱量	$Q_{AB} =$	↓			
B C で得た熱量	$Q_{BC} =$				
C D で得た熱量	$Q_{CD} =$	↓			
D A で得た熱量	$Q_{DA} =$				
				外部から得た熱量	$Q_1 =$
				外部に放出した熱量	$Q_2 =$
				エネルギー保存の法則	$W =$

