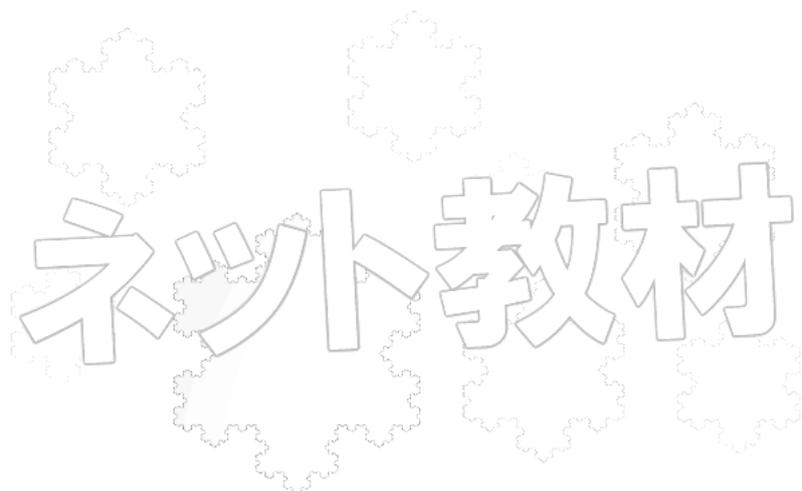


目次

第Ⅲ章 物質と原子.....	2
第1節 電場と電位.....	2
①. 気体の法則.....	2
②. 気体の分子運動.....	2
③. 気体の状態変化.....	5



第三章 物質と原子

第1節 電場と電位

①. 気体の法則

③ ボイル・シャルルの法則

容器に一定の分子数の気体をつめたとき、気体の体積 V 、絶対温度 T 、圧力 p の間には

$$\frac{pV}{T} = \text{一定}$$

という関係が成り立つ。これを「**ボイル・シャルルの法則**」という。

④ 理想気体の状態方程式

0℃、1気圧の「**標準状態**」の気体において、気体の物質量を n とすると定数 R を用いて

$$pV = nRT$$

が成り立つ。 R を「**気体定数**」といい、

$$R = 8.31 \text{ [J/(mol}\cdot\text{K)]}$$

この法則に厳密にしたがう気体を「**理想気体**」という。また、 $pV = nRT$ を**理想気体の状態方程式**という。

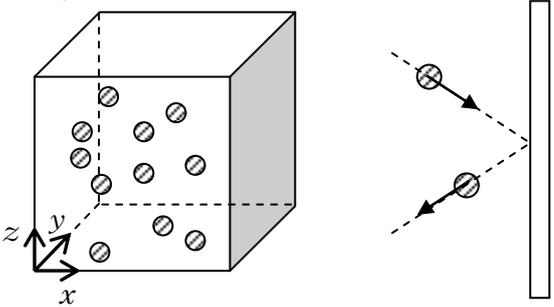
②. 気体の分子運動

① 気体の圧力と分子運動

気体を入れた容器は、気体による圧力を受ける。これは気体を構成する分子が容器の壁に衝突しているからである。ここでは、気体分子の運動から気体で成り立つ法則を求める。

いま、一辺の長さ l の立方体の容器に、質量 m の分子が N 個入っているとす。立方体の3辺に軸をとり、 x 軸に垂直な面に注目する。この面に一つの分子が x 軸方向の速度 v_x で衝突（弾性衝突）すると、この分子の運動量変化は

$$(-mv_x) - mv_x = -2mv_x$$



弾性衝突では速度が $v_x \rightarrow -v_x$ と変化する

であり、これは分子が壁から受けた力積に等しい。このとき、壁は分子から $2mv_x$ の力積を受ける。

分子が壁に衝突してから、再び同じ壁に衝突するまでには時間

$$\frac{2l}{v_x}$$

だけかかる。よって、時間 t の間に分子が同じ壁に衝突する回数は

$$\frac{v_x t}{2l}$$

であり、時間 t の間に壁が受ける力積は

$$2mv_x \cdot \frac{v_x t}{2l} = \frac{mv_x^2 t}{l}$$

となる。 N 個の分子について、 v_x^2 の平均を $\overline{v_x^2}$ と表せば、時間 t の間に、全分子によって壁が受ける力積は

$$N \cdot \frac{m\overline{v_x^2} t}{l}$$

となる。全分子から壁が受ける平均の力を F とすると、力積の式から

$$Ft = N \cdot \frac{m\overline{v_x^2} t}{l}$$

よって、 F は

$$F = \frac{Nm\overline{v_x^2}}{l}$$

である。壁の面積は l^2 であるから、壁が受ける圧力は、容器の体積を $V=l^3$ として

$$p = \frac{Nm\overline{v_x^2}}{l^3}$$

となる。

気体分子の速度を v （もしくは \vec{v} ）とすると

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$

ベクトルの大きさ

が成り立つ。 N 個の分子について、速度の2乗の平均をとると

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

が成り立つ。 N が十分大きければ、速度成分の平均に差はないので、 $\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2}$ が成り立つから、

$$\overline{v_x^2} = \frac{1}{3}\overline{v^2}$$

である。よって容器の圧力は

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

となる。

2 気体の温度と分子運動

容器内の気体が n [mol] であるなら、分子数 N はアボガドロ定数を N_A とすると、 $N = nN_A$ となる。よって、

$$p = \frac{nN_A m \overline{v^2}}{3V}$$

である。理想気体の状態方程式 $pV = nRT$ より

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

となる。この式から、気体分子1個の運動エネルギーの平均値は

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

k は比例定数

と表される。比例定数 k は

$$k = \frac{R}{N_A} = 1.38 \times 10^{-23} \text{ [J/K]}$$

であり、「**ボルツマン定数**」という。気体の分子量を M とすれば、分子1個の質量 m は

$$m = \frac{M \times 10^{-3}}{N_A} \text{ [kg]}$$

M はグラム

であることから

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3RT}{M \times 10^{-3}}}$$

となる。この $\sqrt{\overline{v^2}}$ を2乗速度平均という。

3 気体の内部エネルギー

分子の運動エネルギーと分子間の力による位置エネルギーの総和を「**内部エネルギー**」という。特に、「**理想気体**」では分子間の力を無視してよい。また、ヘリウムやアルゴンなど、1つの原子からなる分子の運動エネルギーは

$$\frac{1}{2} m \overline{v^2}$$

としてよい。1つの原子からなる分子を「**単原子分子**」という。単原子分子からなる理想気体の内部エネルギーは、各分子がもつ運動エネルギーの和となる。気体の物質量を n [mol] とすると内部エネルギー U は

$$U = \frac{1}{2} m \overline{v^2} \times nN_A$$

であり、

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

を代入すると

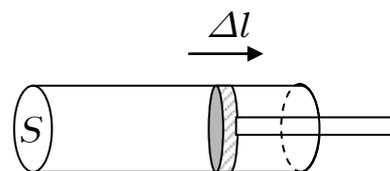
$$U = \frac{3}{2} nRT$$

となる。内部エネルギーは物質量と温度によって決まる。(体積と圧力には関係しない)

③. 気体の状態変化

① 体積変化にともなう仕事

気体は外部に対して仕事をしたり、外部から仕事をされたりすることがある。いま、断面積 S のシリンダー内でピストンが動かせるようになっており、気体が閉じ込められている。気体の圧力が p であるとき、気体が膨張してピストンが微小な距離 Δl だけ移動したとする。このとき、圧力 p はほぼ一定とみなしてよいので、気体が外部にする仕事 W' は $pS\Delta l$ である。このとき気体の体積変化を $\Delta V(=S\Delta l)$ とすれば



$$W' = pS\Delta l = p\Delta V$$

となる。また、このとき気体が外部からされる仕事を W とすると

$$W = -W' = -p\Delta V$$

である。

② 熱力学の第一法則

気体の内部エネルギーは、気体に加えた熱量や仕事の分だけ増加する。気体の内部エネルギーの増加量 ΔU には、気体に加えた熱量 Q と外部からされる仕事 W から

$$\Delta U = Q + W$$

の関係が成り立つ。これを「**熱力学の第1法則**」という。この法則は分子の熱運動まで含めたエネルギー保存の法則である。

③ 定積変化

シリンダー内のピストンを固定して、気体を加熱・冷却すると、気体の圧力や温度が変化する。気体の体積は変わらないので、この状態変化を「**定積変化**」という。このとき、 $\Delta V=0$ であるから

$$W = 0$$

また、熱力学の第1法則から

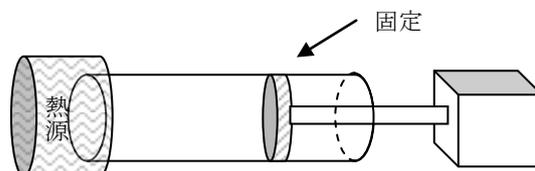
$$\Delta U = Q$$

が成り立つ。

☆定積モル比熱

1 mol の気体の体積を一定に保ちながら温度を 1 K 上げるのに必要な熱量を

「**定積モル比熱**」という。これを $C_v[\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})]$ とすると、 $n[\text{mol}]$ の気体の温度を $\Delta T[\text{K}]$ だけ上げるのに必要な熱量 $Q[\text{J}]$ は



$$Q = nC_V\Delta T$$

である。また、 $\Delta U = Q$ であったから

$$\Delta U = nC_V\Delta T$$

となる。単原子分子の理想気体であれば

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

$$\Delta U = \frac{3}{2}nR\Delta T$$

であるから、

$$C_V = \frac{3}{2}R$$

が成り立つ。

4 定圧変化

シリンダー内のピストンを一定の力で抑えながら気体を加熱・冷却すると、気体の体積や温度が変化する。この状態変化を「定圧変化」という。気体を加熱すると気体は膨張し、外部に仕事をする。このとき

$$W = -p\Delta V$$

であるから、熱力学の第1法則より

$$\Delta U = Q - p\Delta V$$

が成り立つ。

☆定圧モル比熱

1 mol の気体の圧力を一定に保ちながら、温度を 1 K 上げるのに必要な熱量を「定圧モル比熱」という。これを C_p [J/(mol·K)] とすると、 n [mol] の気体の温度を一定の圧力 p [Pa] に保ちながら ΔT [K] だけ上げるのに必要な熱量 Q [J] は

$$Q = nC_p\Delta T \dots \textcircled{1}$$

である。また、定圧変化では、理想気体の状態方程式より

$$p\Delta V = nR\Delta T \dots \textcircled{2}$$

が成り立つ。定積変化で求めた、 $\Delta U = nC_V\Delta T \dots \textcircled{3}$ も合わせて、定圧変化で成り立つ

$$\Delta U = Q - p\Delta V$$

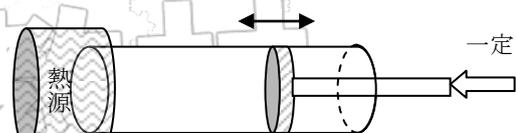
に①、②、③を代入すると

$$C_p = C_V + R$$

が成り立つことが分かる。また

$$C_V = \frac{3}{2}R$$

であるから、



定圧変化でも使える

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

$C_p = C_v + R$ から

となる。

5 等温変化

シリンダー内の気体の温度を一定に保ちながら圧力・体積を変化させる状態変化を「**等温変化**」という。気体の内部エネルギーは温度だけで決まるから、等温変化では

$$\Delta U = 0$$

となる。さらに熱力学の第1法則から

$$W = -Q$$

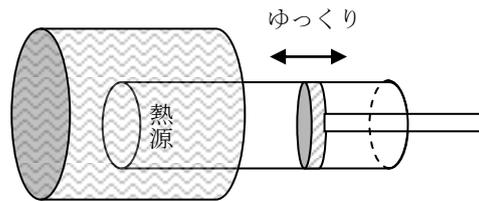
が成り立つ。気体が外部にする仕事を W' とすると

$$Q = -W = W'$$

が成り立つ。この式より等温変化では、

- ・気体が熱を受けると膨張して仕事をする
- ・外部から仕事を受ける（収縮）と気体が熱を放出する

ことが分かる。等温変化を行う一例には、大きな熱源にシリンダーをつけて、ピストンをゆっくり動くようにする。



6 断熱変化

シリンダーに断熱材を巻きつけると、気体を外部と熱のやりとりをせずに状態変化させることができる。このような状態変化を「**断熱変化**」という。熱の出入りが無いので、熱力学の第1法則において

$$Q = 0$$

であるから

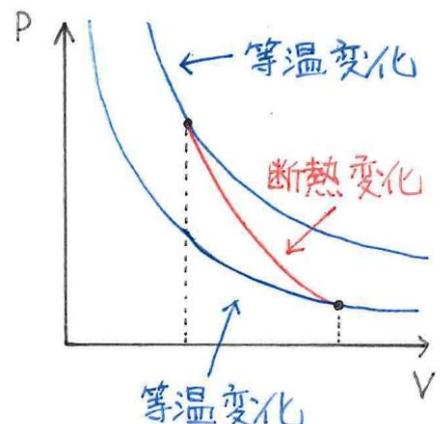
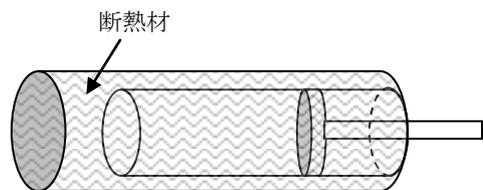
$$\Delta U = W$$

が成り立つ。この式より気体が圧縮されるとき、外部から仕事をされるので、内部エネルギーは増加する。内部エネルギーの増加はすなわち温度の増加である。気体が膨張するときはその逆となる。 p - V グラフ上では等温変化に比べて傾きが急になる。

7 熱機関

熱を仕事に繰り返し変える機械を「**熱機関**」という。物体に熱を与え膨張による仕事を行い、冷却して圧縮し、元の状態に戻すことを繰り返す。自動車のエンジンなどがこれにあたる。

熱機関は高温熱源から熱 Q [J]を得て、その一部を仕事 W [J]に変え、残りの熱 Q' [J]を低温熱源へわ



たす。このとき、エネルギー保存の法則から

$$W = Q - Q'$$

が成り立つ。高温熱源から得た熱 Q [J]のうち、仕事 W [J]に変えた部分の割合を「**熱効率**」という。熱効率 e は

$$e = \frac{W}{Q} = \frac{Q - Q'}{Q}$$

である。

