第2講

2024年4月22日 10:45

1) 気体分子運動論

・気体分子モデル
・エネルギーの概念を導入

前回のおさらい

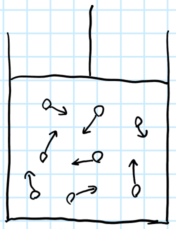
状態方程式　$PV = nRT$

→ 分子、エネルギーを使わずに気体の状態を記述できている　18世紀

今日のゴール

$\boxed{\text{分子の運動を力学的に扱ってみる}}$

→ 気体の圧力、拡散、体積、温度を説明する。　19世紀



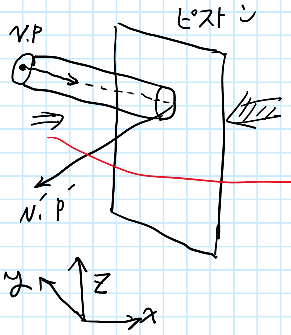
古典力学ベース

・質量 m を持つ
・n個の分子
・速度 v で移動

ただし、
・分子間相互作用を考えない
・分子の体積を考えない

…と単純化して考える　理想気体

1-1) 圧力の計算



力学的釣り合いを考える

ピストンに気体が弾性衝突
質量 m
速度 v（運動量 p）
気体の密度 n

まず分子一個当たりの運動量の変化の大きさは？

$p_x' = -p_x$ … 弾性衝突
$p_y' = p_y$
$p_z' = p_z$ — 変化なし

$|\Delta p| = 2p_x$

密度 n の気体が微小面積 dA に微小時間 dt で起こる運動量変化の大きさの和

$$\sum_{p_x>0} 2p_x \cdot \underbrace{n}_{\text{密度}} \cdot \underbrace{v_x \cdot dt \cdot dA}_{\text{体積}} \quad \cdots \text{①}$$

一方、気体の圧力を P とすると、ピストンに働く力 F は P と dA の積

$$F = PdA$$

力積 $\downarrow$

$$F \cdot dt = P \cdot dA \cdot dt$$

運動量の変化は(古典力学より)力積に等しいので、これは①と等しく.

$$F \cdot dt = \sum_{p_x>0} 2p_x \cdot n \cdot v_x \cdot dt \cdot dA$$

$$\underline{P = 2\sum_{p_x>0} n\, p_x v_x}$$

単位体積あたりで考えて、

$$P = 2\sum_{\substack{p_x>0 \\ \text{単位体積}}} p_x v_x$$

気体の個数を考慮すると、

$$\left.\begin{matrix} p_x>0 \\ p_x<0 \end{matrix}\right]$$ 個数が等しいので.

$$P = \sum_{\text{単位体積}} p_x \cdot v_x$$

体積 V をかけて.

$$\underline{PV = \sum p_x v_x}$$

PVが分子の運動(P, V)で記述できた.

もう少し変形し、全方向への一般化を考える (x, y, z の全方向を考える)

$$PV = \frac{1}{3}\sum_i (p_{ix} v_{ix} + p_{iy} v_{iy} + p_{iz} v_{iz})$$
$$= \frac{1}{3}\sum_i (\vec{p_i} \vec{v_i})$$

さらにここで分子の運動エネルギーより

$$E = \sum_i \frac{1}{2} m v_i^2 = \frac{1}{2}\sum_i \vec{p_i}\vec{v_i}$$ なので.

$PV = \frac{2}{3}E$ となる。　　エネルギーとPVが対応付けられた.

$E = U$ を内部エネルギーと呼び、系全体が持つ平均の運動エネルギーを指す。

$$PV = \frac{2}{3}U$$ "ベルヌーイの定理"

さて、状態方程式に話を戻す。($n = 1\,\mathrm{mol}$)

$$PV = RT$$

R: 気体定数　$R = 8.314$ (J/K·mol)

1molの分子数　$N_A = 6.022 \times 10^{23}$/mol

M: 分子量　$M = N_A \cdot m$　"ミクロとマクロをつなぐ"

M : 分子量　　$M = N_A \cdot m$　　"ミクロとマクロをつなぐ"

また、気体定数Rは

$R = k_B N_A$であり、

$k_B = \dfrac{R}{N_A}$　　"ボルツマン定数"

↳ 統計熱力学で出てくる。

気体の速度vとし、二乗の平均を$\overline{v^2}$とする。

$$\overline{v^2} = \frac{1}{N_A}\sum_{i=1}^{N_A} v_i^2$$ 定義

エネルギーは、

$$E = \frac{1}{2} N_A m \overline{v^2}$$

$$E = \frac{1}{2} M \overline{v^2}$$

$\left(PV = \frac{2}{3}U \quad PV = nRT \quad U = \frac{3}{2}nRT = \frac{3}{2}RT \ (n = 1\,\mathrm{mol}) \right)$

ベルヌーイの定理と状態方程式より、

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

$$\boxed{\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}}$$

微視的に書くと、

$$\left(= \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} \right)$$

分子の(平均)速度と温度が対応付けられた！

本日の課題

① 16°での酸素分子の根二乗平均速度はいくらか？

ただし、$M_2 = 32$とする。

ベルヌーイの定理と状態方程式より　$\frac{1}{2}M\overline{v^2} = \frac{3}{2}RT$　　$R = 8.314$

よって $\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\dfrac{3RT}{M}} = \sqrt{\dfrac{3 \times 8.314 \times 289}{32}} \fallingdotseq 15\ \mathrm{m/s}$　$(\because T = 273 + 16 = 289,\ M = M_2 = 32)$

② 16℃での二酸化炭素分子の根二乗平均速度はいくらか？　二酸化炭素の分子量 $M_3 = 44$

①と同様にして

$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\dfrac{3RT}{M}} = \sqrt{\dfrac{3 \times 8.314 \times 289}{44}} \fallingdotseq 13\ \mathrm{m/s}$　$\left(\because T = 289,\ R = 8.314,\ M = M_3 = 44\right)$