気体の内部エネルギーと絶対温度が比例関係にあることの証明

気体の内部エネルギーは熱運動の運動エネルギーと分子間力によるエネルギーからなるが，分子同士は互いに十分に離れているため，後者は無視できる．つまり，気体の内部エネルギーを求めるには，構成する分子の運動エネルギーを求めれば良い．

粒子 (質量 m , 速度 v) が壁面 (面積 S) に完全弾性衝突で衝突したときの力積を考える．

壁面が粒子から受けた力積の x 成分の大きさ I_x は,

$I_x = 2mv_x$

で表せる．

壁面を底面とする高さ L の容器において，壁面に衝突する回数 T_x は

$T_x = \frac{\text{粒子の}x\text{方向への速さ}}{\text{壁面に戻ってくるまでの}x\text{方向の道のり}} = \frac{v_x}{2L}$

で表せる．

よって，「壁面が 1 つの粒子から受ける力積 I_1 」は,

$I_1 = I_x \cdot T_x = 2mv_x \cdot \frac{v_x}{2L} = m \cdot \frac{{v_x}^2}{L}$

となる．

n mol の粒子の個数を N とすると (N_A: アボガドロ数)

$N = nN_A$

なので,「壁面が n mol の粒子から受ける力積 I_n 」は,

$I_n = N \cdot I_1 = (nN_A) \cdot (m \cdot \frac{{v_x}^2}{L}) = \frac{m{v_x}^2}{L} \cdot nN_A$

この力積 I_n は,「 n mol の粒子からなる気体が壁面を押す力 F 」と同義である．圧力 $= \frac{\text{力の大きさ}}{\text{力が加わる面積}}$ であることを踏まえると,「気体の圧力 p 」は

$p = \frac{F}{S} = (\frac{m{v_x}^2}{L} \cdot nN_A) \cdot \frac{1}{S} = \frac{m{v_x}^2 nN_A}{LS}$

と表せる．

ここまでは x 方向についてのみ考えたが，これらの反応は y, z 方向についてもそれぞれ成立しているはずである．

気体分子の速度 v の二乗平均 $\overline{v^2}$ は,

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

で表せ，かつ，その等方性により

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

であるため,

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

となる．また，粒子が飛び回る容器 (底面 S , 高さ L) の体積を $V(= S \cdot L)$ とすると「気体の圧力 p 」は

$p = \frac{m{v_x}^2 nN_A}{LS} = \frac{m(\frac{1}{3}\overline{v^2})nN_A}{(V)} = \frac{m\overline{v^2}nN_A}{3V}$

となる．これを運動エネルギーの式 $K = \frac{1}{2}mv^2$ を参考に変形すると,

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

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

となる．気体の内部エネルギー U は，構成する分子の運動エネルギー K であるため,

$U = K = \frac{1}{2}m\overline{v^2} = \frac{3}{2} \cdot \frac{pV}{nN_A}$

となる．ボイル-シャルルの法則から導出される理想気体の状態方程式 $pV = nRT$ が適用される範囲においては,

$U = \frac{3}{2} \cdot \frac{pV}{nN_A} = \frac{3}{2} \cdot \frac{nRT}{nN_A} = \frac{3}{2} \cdot \frac{R}{N_A} \cdot T$

と式変形ができる．このとき，R, N_A はいずれも 気体定数 と アボガドロ数 で定数[*1]のため，理想気体における内部エネルギーは絶対温度に比例する[*2].

[*1] $\frac{R}{N_A}$ をボルツマン定数 k(あるいはk_b) とすることが多い

[*2] 粒子の運動エネルギーから導出した式に理想気体の状態方程式を加えることで，気体の内部エネルギーと絶対温度との比例関係を見出せた