

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、

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

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

$$p = \frac{F}{S} = \left(\frac{mv_x^2}{L} \cdot nN_A\right) \cdot \frac{1}{S} = \frac{mv_x^2 nN_A}{LS}$$

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

$$p = \frac{mv_x^2 n N_A}{LS} = \frac{m(\frac{1}{3}\overline{v^2})n N_A}{(V)} = \frac{m\overline{v^2} n N_A}{3V}$$

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,

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

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

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した