

# 1. 気体 - 分子動力学 -

## 1.1. 気体

2007年4月13日

# Boyle-Charlesの法則 (気体の状態方程式)



Robert Boyle  
(1627-1691)

$$PV=nRT$$



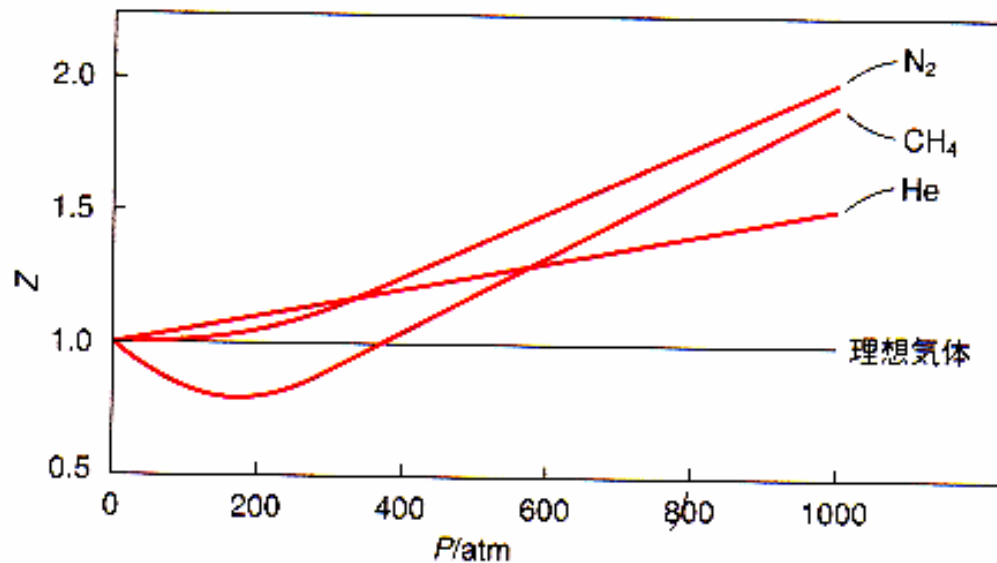
- P:** 圧力
- V:** 体積
- T:** 温度
- n:** モル数
- R:** 気体定数



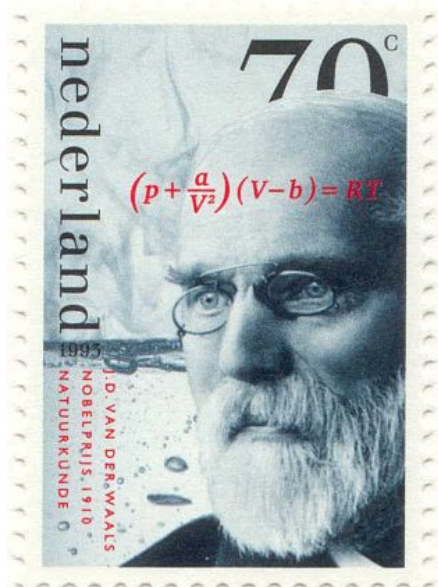
Jacques Alexandre Charles  
(1746-1823)

低圧、高温以外の気体では成り立たない

$Z = \frac{PV}{nRT}$  の圧力Pに対する  
プロット (273K)



# Van der Waalsの状態方程式



Johannes Diderik van der Waals  
(1837-1923)

$$\left( P + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

圧力P = 分子が単位面積あたりに壁に及ぼす力  
 $\propto$  分子の衝突の頻度  $\times$  分子から壁への運動量  
 $\therefore P$ の減少量 =  $\underline{a} (n/V) (n/V)$

比例定数  $\leftarrow$  Van der Waals力  
 の大きさに関係  
 沸点と相関  $\rightarrow$

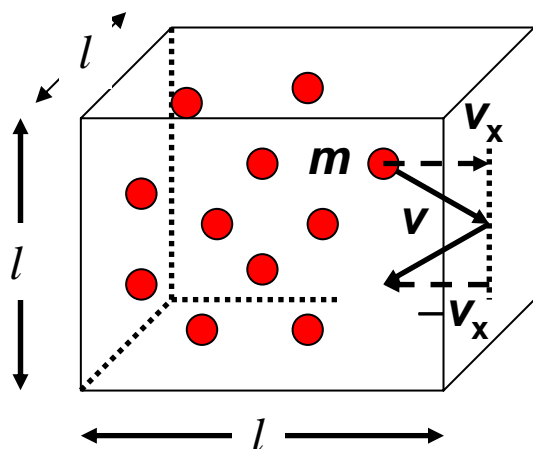
物質	$a$ atm l <sup>2</sup> mol <sup>-2</sup>	$b$ l mol <sup>-1</sup>	沸点/K
He	0.0341	0.0237	4.2
Ne	0.214	0.0174	27.2
Ar	1.34	0.0322	87.3
H <sub>2</sub>	0.240	0.0264	20.3
N <sub>2</sub>	1.35	0.0386	77.4
O <sub>2</sub>	1.34	0.0312	90.2
CO	1.45	0.0395	83.2
CO <sub>2</sub>	3.60	0.0427	195.2
CH <sub>4</sub>	2.26	0.0430	109.2
H <sub>2</sub> O	5.47	0.0305	373.15
NH <sub>3</sub>	4.25	0.0379	239.8

体積Vの減少量  
 $\propto$  分子の体積  $\rightarrow b$ で近似

近似式にすぎない。  
 分子間相互作用を完全に  
 取り込めていない。

各物質のvan der Waals  
 定数と沸点

# 気体の圧力とは



質量  $m$  の  $N$  個の分子からなる理想気体が、  
一辺の長さ  $l$  の立方体の箱に入っている

エネルギーの等分性から  $\overline{v_x^2} = \overline{v^2} / 3$

$$\therefore P = \frac{Nmv_x^2}{3V} = \frac{2N}{3V} \left( \frac{mv^2}{2} \right) = \frac{2N}{3V} E_{\text{trans}}$$

逆に、

$$E_{\text{trans}} = \frac{3PV}{2N} = \frac{3}{2N} \left( \frac{N}{N_A} RT \right)$$

$$= \frac{3RT}{2N_A} = \frac{3}{2} k_B T$$

x方向の壁に衝突する際の運動量の変化

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

$2l/v_x$  時間ごとに衝突  
→ 単位時間あたりの衝突回数 =  $v_x/2l$   
単位時間あたりの運動量変化 = 力:

$$2mv_x \times v_x/2l = mv_x^2/l$$

圧力  $P$  = 壁に加わる力  $(mv_x^2/l)$  / 面積  $(l^2)$

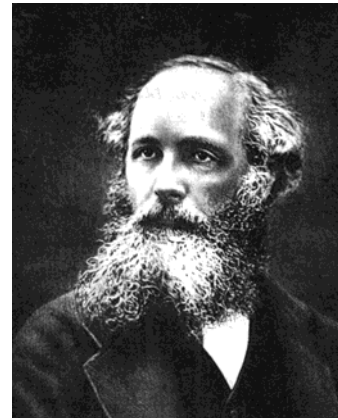
$$= \frac{Nmv_x^2}{l^3} = \frac{Nmv_x^2}{V}$$

温度の意味！

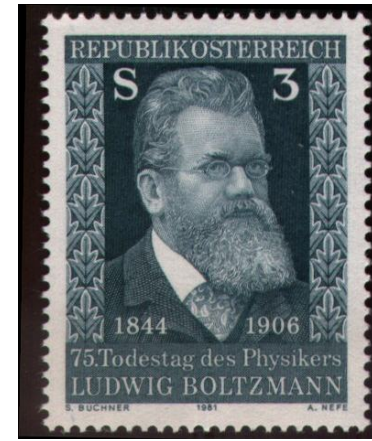
Boltzmann定数  $1.381 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$

# Maxwell(-Boltzmann)分布

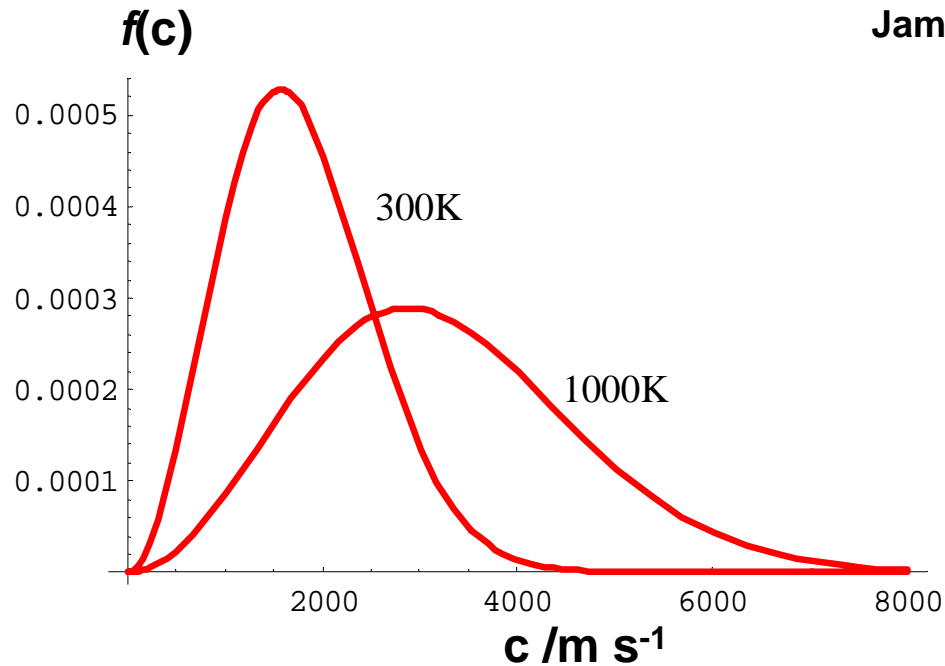
平衡状態にあるN個の理想気体分子について、速度cからc+dcで運動する分子の割合



James Clerk Maxwell  
(1831-1909)



Ludwig Boltzmann  
(1844-1906)



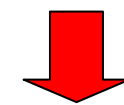
規格化定数  $4\pi \int_0^\infty c^2 e^{-\frac{mc^2}{2k_B T}} dc = \left(\frac{2\pi k_B T}{m}\right)^{3/2}$

$$\frac{dN}{N} = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} e^{-mc^2/2k_B T} (4\pi c^2) dc$$

$$\equiv f(c)dc$$



3次元座標→球座標  
のJacobi係数



この式から、Boltzmannが統計力学を構築した

# エネルギー等分配則

分子の運動は並進3、回転（2 or 3）、振動（3N-5 or 3N-6）の自由度を持つ  
分子のエネルギーはその全ての自由度に対して等しく分配

化学種	並進	回転	振動
原子	$3RT/2$	---	---
直線分子	$3RT/2$	$RT$	$(3N-5)RT$
非直線分子	$3RT/2$	$3RT/2$	$(3N-6)RT$

気体1molあたりの  
エネルギー等分配

モル熱容量

内部エネルギー（並進+回転+振動）

$$\bar{C}_V = \left( \frac{\partial \bar{U}}{\partial T} \right)_V$$

体積一定

単原子気体 →  $C_V = \frac{\partial \left( \frac{3}{2} RT \right)}{\partial T} = \frac{3}{2} R = 12.47 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

二原子分子気体 →  $C_V = \frac{\partial \left( \frac{7}{2} RT \right)}{\partial T} = \frac{7}{2} R = 29.10 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

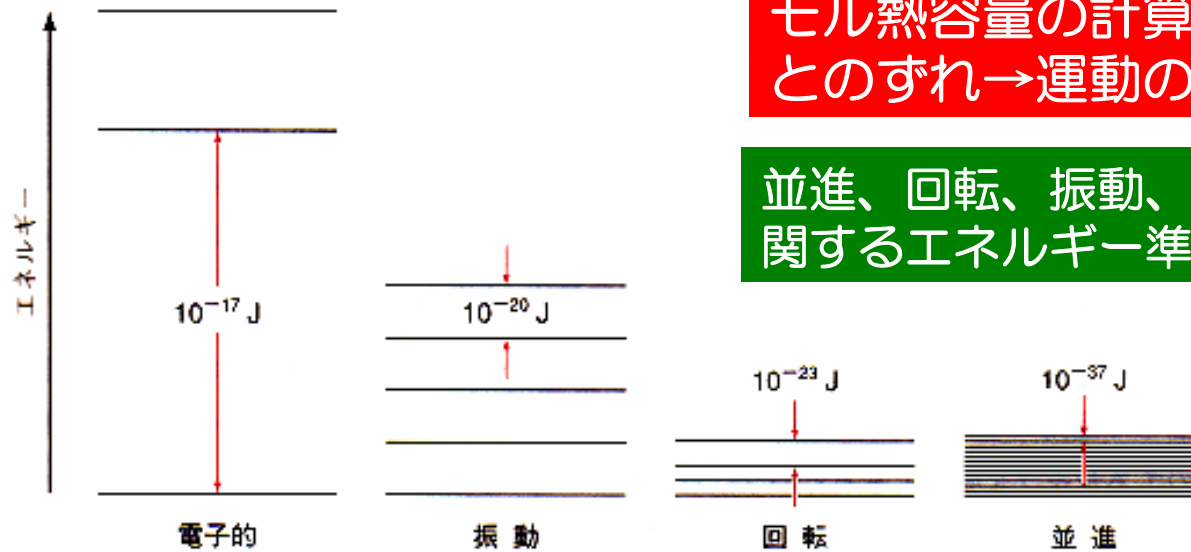
気体のモル熱容量の計算値と実測値

気体	$\bar{C}_V / \text{JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 計算値	$\bar{C}_V / \text{JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 実測値	気体	$\bar{C}_V / \text{JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 計算値	$\bar{C}_V / \text{JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 実測値
He	12.47	12.47	O <sub>2</sub>	29.10	21.05
Ne	12.47	12.47	CO <sub>2</sub>	54.06	28.82
Ar	12.47	12.47	H <sub>2</sub> O	49.87	25.23
H <sub>2</sub>	29.10	20.50	SO <sub>2</sub>	49.87	31.51
N <sub>2</sub>	29.10	20.50			

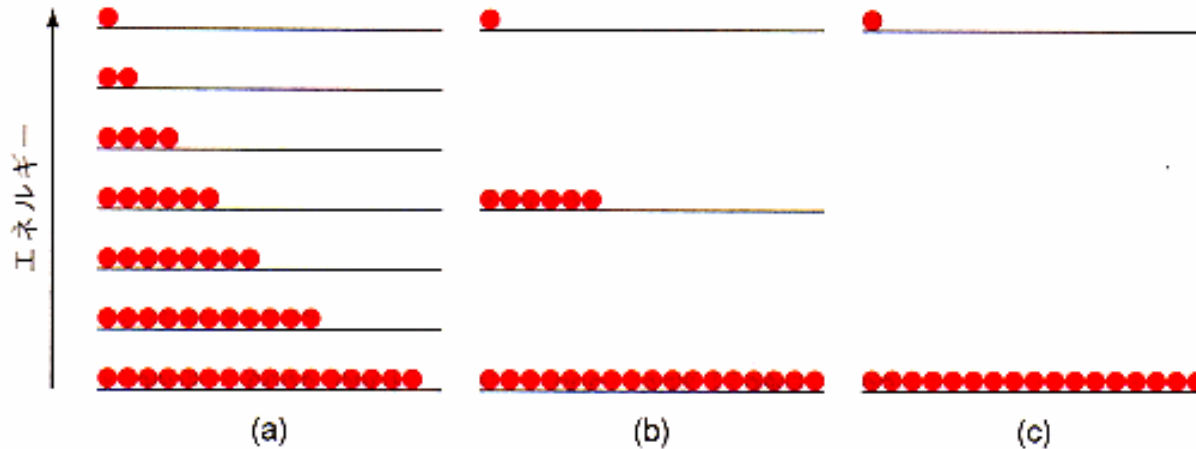
# モル熱容量計算値が合わない理由

モル熱容量の計算値と実測値とのずれ→運動の量子性

並進、回転、振動、および電子的運動に関するエネルギー準位



Boltzmann分布  $\frac{N_2}{N_1} = e^{-\Delta E/(k_B T)}$  : エネルギーに対するMaxwell分布



多くの場合、室温では、並進と回転のみ熱容量に寄与。  
例：O<sub>2</sub>の場合、

$$\bar{U} = \frac{3}{2}RT + RT = \frac{5}{2}RT$$

$$\therefore \bar{C}_v = \frac{5}{2}R = 20.79 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \approx 21.05 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

## 問題1.

並進運動と回転運動のみが熱容量に寄与するとして、 $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{SO}_2$ の気体のモル熱容量 ( $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ )の値を計算せよ。これらの分子気体のモル熱容量の実測値( $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ , 298K)は、20.50( $\text{H}_2$ )、28.82( $\text{CO}_2$ )、31.51( $\text{SO}_2$ )である。違いを説明せよ。