

1 理想気体の状態方程式

1.1 状態方程式

気体の状態方程式には様々なものがある。以下に例を挙げる。

- 理想気体

$$(1.1) \quad PV = nRT$$

- ヴィリアル方程式

$$(1.2) \quad Z = \frac{PV}{nRT} = 1 + B'(T)P + C'(T)P^2 + \dots$$

- van der Waals 方程式

$$(1.3) \quad \left(P + \frac{n^2a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

- Berthelot 方程式

$$(1.4) \quad \left(P + \frac{n^2a}{TV^2}\right)(V - nb) = nRT$$

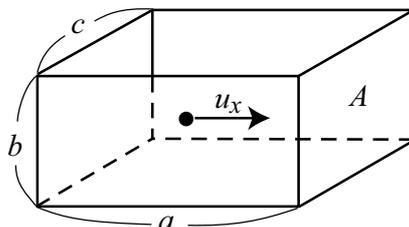
- Dieterici 方程式

$$(1.5) \quad Pe^{na/VRT}(V - nb) = nRT$$

1.2 基本的モデル

理想気体の状態方程式 (1.1) をみる。左辺の P は圧力で単位面積当たりに壁が気体から受ける力として力学的に定義できるし、 V は体積で幾何学的に定義できる。また、右辺の n のモル数は、分子数といっているのと同じだから、定義は明確である。しかし、温度 T はいったい何者かということには考察が必要である。温度の物理的な意味がわかれば、その目盛りを決める尺度として、気体定数 R は自動的に決まる。

各辺の長さが a, b, c であるような直方体の中に質量 m の分子が 1 個ある。各辺の方向を x, y, z 方向とする。この分子の速度ベクトルを $\vec{u} = (u_x, u_y, u_z)$ と書く。



速度と速さ（スピード）とを厳密に区別すること。

速度 \vec{u} はベクトルで

$$(1.6) \quad \vec{u} = (u_x, u_y, u_z)$$

である。ここで u_x, u_y, u_z は、それぞれ \vec{u} の x 成分、 y 成分、 z 成分である。大きさだけでなく方向まで考慮に入れている。

速度の二乗 u^2 は

$$(1.7) \quad u^2 = \vec{u} \cdot \vec{u} = u_x^2 + u_y^2 + u_z^2$$

であり，スカラーで，方向には関係なく大きさだけが問題である。中黒「 \cdot 」はベクトルの内積を表す。

速さ（スピード）は速度の絶対値（スカラー）で

$$(1.8) \quad u = |\vec{u}| = \sqrt{u^2} = \sqrt{u_x^2 + u_y^2 + u_z^2}$$

である。方向には関係なく大きさだけを問題にしている。

この分子は，壁と完全弾性衝突するとする。つまり， $|u_x|$ ， $|u_y|$ ， $|u_z|$ はそれぞれ壁にあたっても変化することはない。 yz 平面に垂直な壁に衝突したときには， u_x が $-u_x$ に変化するが， u_y と u_z とは変化しない。

さて， x 方向の運動のみに注目する。分子が壁と衝突したとき，運動量は $mu_x \rightarrow -mu_x$ と変化するので，運動量の x 成分の変化 Δp_x は次のように書ける。

$$(1.9) \quad \Delta p_x = 2mu_x$$

$x = a$ にある壁だけに注目すると，次の周期 Δt_x で運動量変化が繰り返される。

$$(1.10) \quad \Delta t_x = \frac{2a}{u_x}$$

壁に加わる力 f_{1x} は単位時間当たりの運動量変化として計算できるので

$$(1.11) \quad f_{1x} = \frac{\Delta p_x}{\Delta t_x} = \frac{2mu_x}{2a/u_x} = \frac{mu_x^2}{a}$$

分子が壁に及ぼす圧力 P_{1x} は，単位面積当たりの力として定義できる。壁の面積は $A = bc$ だから

$$(1.12) \quad P_{1x} = \frac{f_{1x}}{bc} = \frac{mu_x^2}{abc} = \frac{mu_x^2}{V}$$

一分子の x 方向のみの圧力という意味で添え字 $1x$ をつけた。書き直すと

$$(1.13) \quad P_{1x}V = mu_x^2$$

u_x^2 は変化しないので右辺は定数である。従って，この式は Boyle の法則に他ならない。つまり，Boyle の法則は分子が 1 個しかないときにも成立する。

さて，同じ直方体の中に質量 m の分子が N 個あるとする。分子は大きさがなく，分子同士の衝突の効果は無視できるとする。 i 番目の分子の速度の x 成分を u_{xi} と書くことにする。 N 個の分子すべてによる圧力 P_x は

$$(1.14) \quad P_x = \sum_{i=1}^N P_{1xi} = \sum_{i=1}^N \frac{mu_{xi}^2}{V} = \frac{m}{V} \sum_{i=1}^N u_{xi}^2$$

ここで，平均を次のように書くことにする

$$(1.15) \quad \langle u_x^2 \rangle = \frac{\sum_{i=1}^N u_{xi}^2}{N}$$

すると

$$(1.16) \quad P_x = \frac{mN\langle u_x^2 \rangle}{V}$$

つまり

$$(1.17) \quad P_x V = mN\langle u_x^2 \rangle$$

気体は等方的であり，分子の運動は x, y, z の各成分で互いに独立であるとする。これは次のようなことを意味する。

$$(1.18) \quad P_x = P_y = P_z$$

$$(1.19) \quad \langle u_x^2 \rangle = \langle u_y^2 \rangle = \langle u_z^2 \rangle$$

さらに

$$(1.20) \quad \langle u^2 \rangle = \langle u_x^2 \rangle + \langle u_y^2 \rangle + \langle u_z^2 \rangle$$

$$(1.21) \quad \langle u_x^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle u^2 \rangle$$

よって

$$(1.22) \quad PV = \frac{1}{3} Nm \langle u^2 \rangle$$

理想気体の状態方程式 (1.1) と組み合わせると

$$(1.23) \quad \frac{1}{3} Nm \langle u^2 \rangle = nRT$$

Boltzmann 定数を $k_B = R/N_0$ として (N_0 は Avogadro 数)

$$(1.24) \quad \frac{1}{2} m \langle u^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

左辺の量は，一分子あたりの運動エネルギーの平均に他ならない。つまり，温度 T は分子の熱運動のエネルギーに比例する。ここで，式 (1.20) と式 (1.21) の関係を思い出せば

$$(1.25) \quad \frac{1}{2} m \langle u_x^2 \rangle = \frac{1}{2} m \langle u_y^2 \rangle = \frac{1}{2} m \langle u_z^2 \rangle = \frac{1}{2} k_B T$$

一分子一方向（一自由度）あたりの運動エネルギーの平均は $\frac{1}{2} k_B T$ である。このような関係を「エネルギー等分配の法則」という。

1.3 根平均二乗速度 root mean square velocity

前節で見たとおり，温度は平均運動エネルギーと関係が深い。これは，温度がわかれば分子の平均スピードがわかることを意味している。ただし，平均スピードにはいくつかの計算法（定義）があり，それぞれ値が異なる。これについては 2 章で詳しく触れる。

次の量は根平均二乗速度と呼ばれている。

$$(1.26) \quad u_{\text{rms}} = \sqrt{\langle u^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$$

$$(1.27) \quad M = N_0 m$$

平均スピードは音速と関係が深い。300 K における代表的な気体の根二乗平均速度 u_{rms} と 1 atm における音速 ν は次の通りである。

	$u_{\text{rms}} / \text{m s}^{-1}$	$\nu / \text{m s}^{-1}$
H ₂	1930	1930
O ₂	483	333

1.4 内部エネルギーと熱容量

1.4.1 単原子分子

熱力学的な内部エネルギー U は、系の持つ力学的エネルギーそのものである。力学的エネルギーは、運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの和である。ポテンシャルエネルギーには、分子間の相互作用ポテンシャルを含むが、理想気体の場合分子間相互作用はない。従って、内部エネルギーは系の全運動エネルギーと等しい。一分子の運動エネルギー ε は

$$(1.28) \quad \varepsilon = \frac{1}{2}mu^2$$

前節で見たように、並進運動では、一自由度あたり $\frac{1}{2}k_B T$ のエネルギーが分配される。

$$(1.29) \quad \langle \varepsilon \rangle = \frac{3}{2}k_B T$$

従って、気体全体の運動エネルギー E_{tot} では

$$(1.30) \quad \begin{aligned} E_{\text{tot}} &= N\langle \varepsilon \rangle = \frac{3}{2}Nk_B T = \frac{3}{2}nRT \\ &= U \end{aligned}$$

定積モル熱容量 C_V は

$$(1.31) \quad C_V = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2}R = 12.47 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

希ガスの実測値は $12.47 \sim 12.55 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ であり、上の計算にほぼ一致する。

定圧モル熱容量 C_P は次のように定義される。

$$(1.32) \quad C_P = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$$

$$(1.33) \quad H = U + PV$$

可逆的な過程では外圧 P_{ex} と容器内の圧力 P とは常に等しくなければならない。定圧過程は、外圧 P_{ex} に抗して系がする仕事 $P_{\text{ex}}\Delta V$ がある分だけ定積過程よりも多くのエネルギーを与えないと温度が上昇しない。従って、定圧過程に対しては、内部エネルギー U ではなくエンタルピー H を考えることが重要になる。

単原子理想気体では

$$(1.34) \quad H = \frac{3}{2}nRT + nRT = \frac{5}{2}nRT$$

$$(1.35) \quad C_P = \frac{5}{2}R$$

1.4.2 2原子分子

二原子分子の場合、運動は並進運動だけではない。分子の回転と分子内の振動も考慮に入れる必要がある。

圧力 P を考える場合は、単原子分子も二原子分子も全く同様に並進運動のみを考慮すればよい。圧力は、分子が壁に与えるインパクトで決まるが、回転運動や分子内回転は分子が壁に与えるインパクトに無関係であるからである。従って、分子間相互作用が無視できる場合、理想気体の状態方程式 (1.1) は分子の種類に無関係に成立する。

内部エネルギーには、並進運動だけではなく、回転と分子内振動の寄与がある。

並進運動は分子の重心の移動であるので、二原子分子でも単原子分子でも変わりなく、3方向に移動可能だから、並進の自由度は一分子あたり3である。エネルギー等分配の法則が成り立てば、系の全並進運動エネル

ギー E_t は

$$(1.36) \quad E_t = \frac{3}{2}Nk_B T = \frac{3}{2}nRT$$

回転は、直交する三軸周りの回転を考えれば、その三つの回転モードの混合として分子の回転運動をすべて記述できるように思える。しかし、結合軸を回転軸とするような回転は原理的に不可能である。つまり、結合軸を倒すような回転しかありえない。これは、結合軸に垂直で互いに直交する二軸を回転軸とする運動を考えれば、二原子分子のすべての回転運動は二つの運動モードの混合として記述できることを意味する。従って、回転の自由度は一分子あたり 2 である。エネルギー等分配の法則が成り立てば、系の全回転運動エネルギー E_r は

$$(1.37) \quad E_r = \frac{2}{2}Nk_B T = \frac{2}{2}nRT$$

分子内振動は、結合が伸び縮みする一種類の振動しかない。従って振動の自由度は 1 である。しかし、ここで注意すべきことがある。並進・回転のエネルギーは純粋に運動エネルギーだが、振動のエネルギーは運動エネルギーと復元力のポテンシャルのエネルギーの和である。従って、エネルギー等分配の法則では、振動の 1 自由度には $\frac{1}{2}k_B T$ ではなく $k_B T$ のエネルギーが分配されると考えられている。エネルギー等分配の法則が成り立てば、系の全振動エネルギー E_v は

$$(1.38) \quad E_v = Nk_B T = nRT$$

以上の話をまとめると

$$(1.39) \quad U = E_t + E_r + E_v = \frac{7}{2}Nk_B T = \frac{7}{2}nRT$$

$$(1.40) \quad C_V = \frac{7}{2}R = 29.09 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$(1.41) \quad C_P = \frac{9}{2}R = 37.40 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

ところで、室温常圧における C_V の実測値は、次の表の通りである。

Gas	H ₂	N ₂	O ₂	Cl ₂	HCl
$C_V / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	20.3	20.8	20.8	25.1	21.0

ここにあげたすべての気体で、 C_V は等分配の法則の予測値よりも小さくでている。今もし仮に振動の自由度にはエネルギーが分配されないとしたら

$$(1.42) \quad C_V = \frac{5}{2}R = 20.87 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

であり、実測値とおおむね一致する。これは、分子内振動にエネルギーが分配されないメカニズムが存在することを示唆している。量子力学で二原子分子の運動を取り扱くと、並進や回転のエネルギー準位の間隔に比べて、振動のエネルギー準位の間隔が非常に大きいことがわかる。通常の熱運動のエネルギーは $k_B T$ 程度の大きさであると思えばいいが、振動のエネルギー準位間隔はこれよりも大幅に広いため、熱運動では振動を励起する（一つ高いエネルギー準位にあげる）ことができない。これが、振動にエネルギーが分配されない理由である。もう少し厳密な議論は、アンサンブルを用いた統計力学に基づいて 5 ~ 9 章で述べる。

1.5 van der Waals 気体

実在気体の状態方程式の中で歴史的に非常に意味深いものに van der Waals 方程式 (1.3) がある。この式は、理想気体の状態方程式に二つの観点から改良を加えることによって、臨界現象や気液相転移の存在を示す

ことができた点で画期的である。その二つの効果とは排除体積効果と分子間力の効果である。

1.5.1 排除体積効果

排除体積効果は van der Waals 方程式 (1.3) に含まれる二つの定数 a, b の内 b に関係してゐる。

理想気体の分子は大きさがないと考えていたが、実在気体の分子は必ず大きさを持っている。すると、分子は容器内を本当に自由に運動できるわけではなく、他の分子がいる領域には入っていけないことになる。このように、分子に大きさがあることによって他の分子が入ってこれなくなる部分のこと（またはその部分の大きさ）を排除体積という。

分子が直径 d の球形であるとき、ある一つの分子が作る排除体積は

$$(1.43) \quad \frac{4}{3}\pi d^3 = 8 \cdot \frac{4}{3}\pi \left(\frac{d}{2}\right)^3 = 8v_0$$

ここで v_0 は分子 1 個の体積である。

気体の密度がそんなに高くないとすれば、異なる分子の作る排除体積同士の重なりは無視できる。容器内にある分子の数を N として、ある一つの分子から見て、他の分子が存在することによって容器内を運動できる範囲はどれだけ減るかといえば

$$(1.44) \quad 8(N-1)v_0 = 8Nv_0$$

すべての分子について、運動できる領域がこれだけ減るように思える。しかし、実際には排除体積は二つの分子が衝突して初めて計算できる。つまり、一分子あたりこれだけ減るのではなくて、二分子あたりこれだけ減る。従って、容器の有効体積 V_{eff} は

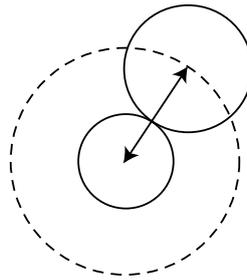
$$(1.45) \quad V_{\text{eff}} = V - 4Nv_0$$

ここで簡単のために次のように書く。

$$(1.46) \quad 4Nv_0 = 4nN_0v_0 = n \cdot \frac{4}{3}\pi d^3 N_0 = bn$$

理想気体の状態方程式は排除体積効果を考慮することで次のように改良できる。

$$(1.47) \quad PV_{\text{eff}} = P(V - bn) = nRT$$



1.5.2 分子間力の効果

分子間力は定数 b と関係がある。

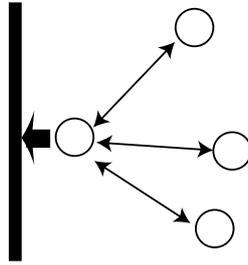
圧力とは気体分子が壁に及ぼす力である。壁に衝突する分子は、背後から他の分子の引力によって引っ張られるので、引力がないとき（理想気体）に比べて壁に及ぼす力が小さくなる。そのため圧力も小さくなる。理想気体と比べた圧力の減少分 P_{red} は、一分子が受ける分子間力 F と衝突回数 z の積に比例する。さらに、 F も z も気体分子の数密度に比例する。適当な比例係数を用いれば次のように書けるはずである。

$$(1.48) \quad P_{\text{red}} = \alpha Fz = \alpha' \frac{n}{V} \times \frac{n}{V} = \frac{an^2}{V^2}$$

従って

$$(1.49) \quad P_{\text{eff}} V_{\text{eff}} = (P + P_{\text{red}})(V - bn) = \left(P + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - bn) = nRT$$

これを van der Waals 状態方程式という。



演習問題

- 1-1. 気体中の分子は分子同士および壁との衝突を繰り返しているが、これらの衝突が完全弾性的であると仮定できる理由を論じよ。
- 1-2. 0°C , 1 atm (標準状態) の気体で、気体分子の直径が $2 \times 10^{-8}\text{ cm}$ であるとき、気体の入った容器の容積のうち、気体分子そのものが占有する体積はどの程度の割合か計算せよ。