

導出シリーズ 第71回 気体の内部エネルギーの公式

【気体の分子運動論】

気体分子のミクロな運動を考えることで、気体のマクロな性質を求めることが「気体の分子運動論」により求めることができた。（詳しくは、導出シリーズ第69回を参照のこと）

$$\text{気体の圧力は } P = \frac{n N_A m \langle v^2 \rangle}{3 L^3} \text{、気体の温度 } T = \frac{2}{3} \cdot \frac{N_A}{R} \cdot \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle \text{、}$$

$$\text{1分子の運動エネルギー } \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} k T \text{ (ボルツマン定数 } k = \frac{R}{N_A} \text{)}$$

【気体の内部エネルギー】

気体の内部エネルギーとは、気体が持つ分子のエネルギーの総量のことを表す物理量である。気体の場合、分子間の相互作用(万有引力、電磁気力など)は、相互の距離が十分に離れているので相互作用による位置エネルギーは無視できる。よって、内部エネルギーは、気体分子の運動エネルギーだけを考慮すればよいことになる。

【単原子分子の場合】

単原子分子では、分子の質量が1点に集中(質量は原子核1点に集中)しているため、回転運動によるエネルギー¹は考慮する必要がない。よって、内部エネルギーは分子の並進運動の運動エネルギーだけを考慮すれば良い。

$$\text{よって、} n \text{モルの気体の温度が } T \text{ [K] \text{ のとき、全分子のエネルギー和は } U = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle \times n N_A$$

となるので、気体の内部エネルギーは $U = \frac{3}{2} n R T$ と表すことができる。

【二原子分子の場合】

2原子分子では、分子を構成している原子が2つあるので、質量が1点に集中しない。1つの原子の質量は原子核1点に集中しているが、原子間の距離が離れているため、回転運動の慣性モーメントの値が無視できない。よって、回転運動によるエネルギーを考慮する必要が生じる。よって、内部エネルギーは分子の並進運動の運動エネルギーだけでなく、分子の回転運動の運動エネルギーを合わせたものとする必要がある。

2原子分子の場合、回転については、原子を結ぶ軸での回転は慣性モーメントがないので、自由度は2となる。よって、回転運動の運動エネルギーは、分子の自由度が2²だから、

$$\frac{1}{2} I \langle \omega^2 \rangle = \frac{2}{2} k T \text{ である。よって、} n \text{モルの気体の温度が } T \text{ [K] \text{ のとき、全分子のエネルギー和}$$

は $U = \left(\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle + \frac{1}{2} I \langle \omega^2 \rangle \right) \times n N_A = \frac{3}{2} k T + \frac{2}{2} k T$ となるので、気体の内部エネルギーは

$$U = \frac{5}{2} n R T \text{ と表すことができる。}$$

1 回転運動の運動エネルギー: $K = \frac{1}{2} I \omega^2$ で表される回転運動の運動エネルギーで、質量が1点に集中しているため、慣性モーメント I がゼロとなるため、回転運動の運動エネルギーもゼロとなる。
2 2原子分子の場合、回転については、の2軸を考えればよい(原子を結ぶ軸での回転は慣性モーメントがゼロ)ので、自由度は2となる。並進運動では、 x, y, z の3軸を考えるので自由度は3になる。なお、立体構成となる多原子分子の場合は、回転の自由度は3になる。