

分野	気体の分子運動論概説
関連科学分野	気体の状態方程式
関連環境問題	地球温暖化

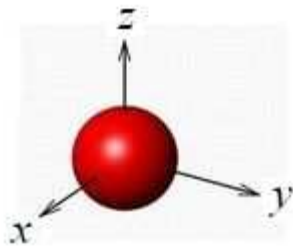
1. 気体の内部エネルギーと理想気体の自由度

気体分子相互の分子間力が無視できるほど十分に小さく、完全弾性衝突をする質点と考えることの出来る理想気体の場合、2乗平均速度 v を用いて気体分子の持つ内部エネルギー U は気体分子の質点としての運動エネルギーとして次のように表すことができます(→気体の状態方程式)。

1 気体分子の内部エネルギーは

$$U = \frac{mv^2}{2} = \frac{m}{2}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = \frac{3}{2}kT$$

気体分子の運動の自由度は空間の x, y, z 軸方向の移動で表される 3 自由度です。



熱力学平衡の状態にある時、運動は等方的です。気体分子の各座標軸方向の速さ v_x, v_y, v_z の平均値は等しいと考えられます。つまり、内部エネルギーは気体分子の1自由度に対して $kT/2$ ずつ分配されているのです。これをエネルギーの等分配則と呼びます。

内部エネルギーを1mol 当たり書きなおします。

1mol に対しては、 N_A をアボガドロ数として

$$U = \frac{3}{2}kN_A T = \frac{3}{2}RT$$

体積が一定の容器に密封された気体にエネルギーを加えた場合、加えたエネルギーは全て内部エネルギーの増加 dU になります。その時の温度変化を dT とすると、

$$dU = \frac{3}{2}RdT \quad \therefore \frac{dU}{dT} = \frac{3}{2}R \equiv C_V = \frac{3}{2} \times 8.314 = 12.471 \quad (J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$$

実際の気体に対する定積比熱を次の表に示します。

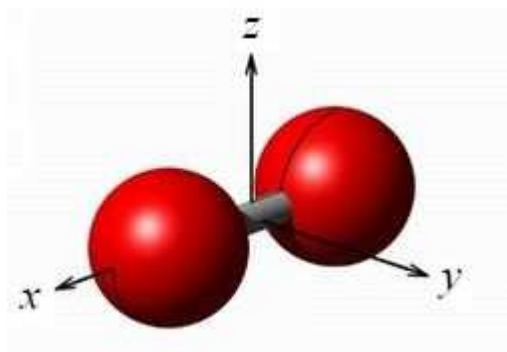
気体	C_v (J/mol/K) (実験値)	C_v (J/mol/K) (単純計算値)
He	12.62 (-180°C)	$(3/2)R=12.47$ (単原子ガス)
Ar	12.51 (15°C)	=12.47
H ₂	20.29 (0°C)	$(5/2)R=20.79$ (2 原子分子)
N ₂	20.62 (16°C)	=20.79
O ₂	21.13 (16°C)	=20.79
Cl ₂	25.08 (15°C)	=20.79
CO ₂	29.30 (16°C)	$(5/2)R=20.79$ (直線 3 原子分子)
H ₂ O	27.76 (100°C)	$3R=24.94$ (非直線 3 原子分子)
CH ₄	27.05 (15°C)	$3R=24.94$ (非直線 5 原子分子)

表からわかるように、単原子分子である希ガス He、Ar については非常に良い値を示していますが、2原子分子以上の気体はまったく値が異なることがわかります。

2. 多原子分子の自由度

これまで気体分子の運動が単一の質点で表されるものとして取り扱ってきました。しかし **2 原子以上の原子**によって構成されている気体分子は、空間的な構造を持っているために、単に気体分子の重心の移動 = 並進運動だけで表すことができません。

2 原子分子では、原子が別々に存在すれば $3+3=6$ 自由度になります。この二つの原子が結合することによって **5~6 自由度**を持つことになります。



2 原子分子の自由度は次の通りです。

- ① 並進運動 3 自由度 (気体分子重心の x,y,z 軸方向の移動)
- ② 回転運動 2 自由度 (y,z 軸周りの回転: x 軸周りの回転慣性 ≈ 0 なのでエネルギーは分配されない)
- ③ 振動運動 1 自由度 (x 軸方向の伸縮振動)

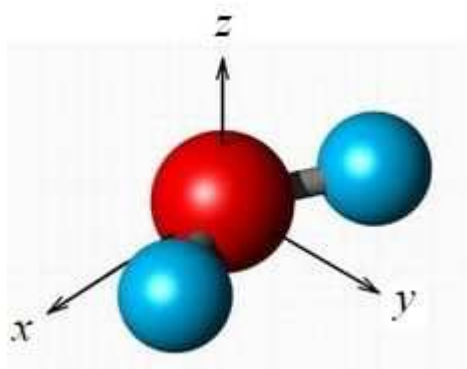
運動モードの内、①と②は分子内の原子同士の相対的な位置関係が変化しない「剛体的」な運動モードであるのに対して、③は分子内の原子同士の相対的な位置関係の変化による運動モードです。①②は比較的低温＝内部エネルギーが低い状態でも現れますが、③の振動モードはエネルギー状態が高くなることで始めて顕在化します。その結果、通常温度状態では振動運動にはエネルギーは分配されないため、2原子分子の自由度は5です。エネルギー等分配則によって、内部エネルギーは並進運動以外の運動モードに対しても分配されます。2原子分子の自由度は5なので内部エネルギーは

$$U = \frac{5}{2} k N_A T = \frac{5}{2} RT$$

$$C_V = \frac{5}{2} \times 8.314 = 20.785 \quad (J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$$

つまり、多原子分子では運動の自由度が増えるために、自由度が増える分だけ多くのエネルギーを加えなければ温度が上がらない(並進運動のエネルギーに割り当てられるのは3/自由度)のです。自由度5の定積比熱の計算値は N₂、O₂ については比較的良い値を示しています。しかし Cl₂ についてはかなり大きな違いが見られます。これは、Cl₂ の分子量が比較的大きいことに関係していると考えられます(例えば振動モードへのエネルギーの配分や分子間の影響)。

3原子分子以上の多原子分子では、分子内の原子の配列が直線構造を持つ場合には剛体的な運動モードは2原子分子と同じで5自由度です。しかし、原子の配列が直線ではない場合には



①並進運動 3自由度

②回転運動 3自由度(x,y,z軸周りの回転)になります。

③の振動の自由度は、分子を構成する原子の数をNとして

●直線構造の場合 : (3N-5)自由度

●非直線構造の場合: (3N-6)自由度

になります。

CO₂は直線構造を持つ分子なので剛体的な運動モードは5自由度ですが、実験によって求められた定積比熱は遥かに大きな値を示しています。これはCO₂が常温でも振動モードに対してエネルギーの分配が無視できないことを示していると考えられます。また、H₂OとCH₄についてもCO₂ほどではありませんが

6 自由度の計算値に比較して実験によって求められた定積比熱が大きくなっており、振動モードへの内部エネルギーの分配が起こっていることを示唆しています。CO₂の方が振動モードへのエネルギーの分配が大きいのは構成する原子の原子量の影響と考えられます。

下図に2原子分子の温度状態による定積比熱の変化の模式図を示します。実際には運動モードの混合や、それ以外の影響もあるために、あくまでも定性的な理想化したモデルです。

