

1. 導入

1.1 完全気体 = 理想気体

Boyle の法則 $pV = \text{const.}$, Charles の法則 $V = \text{const.} \times (\theta + 273 \text{ } ^\circ\text{C})$
 p : 圧力, V : 体積, θ : 摂氏温度

[完全気体の状態方程式]

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

[絶対温度] T

完全気体温度目盛 (単位 K) = 熱力学温度目盛 [後述]

$$T / \text{K} = \theta / ^\circ\text{C} + 273.15 \quad (1.2)$$

[圧力] p

単位面積あたりの力 (単位 Pa) $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N m}^{-2}$ ($1 \text{ N} = 1 \text{ kg m s}^{-2}$)

[気体定数] R

$$= 8.314472 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$1 \text{ J} = 1 \text{ N m} = 1 \text{ Pa m}^3 \text{ (圧力} \times \text{体積)}$$

[物質] n = モル数

単位 mol, $1 \text{ mol} \equiv 12 \text{ g}$ の ^{12}C 中の炭素原子数と同じ数の物質
 アボガドロ定数 $N_A = 6.022142 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

[標準状態]

標準環境状態 (SATP): 298.15 K (25°C), 1 bar ($\equiv 10^5 \text{ Pa}$)

cf.) (旧)標準状態 (STP): 0°C , 1 atm ($\equiv 101325 \text{ Pa}$)

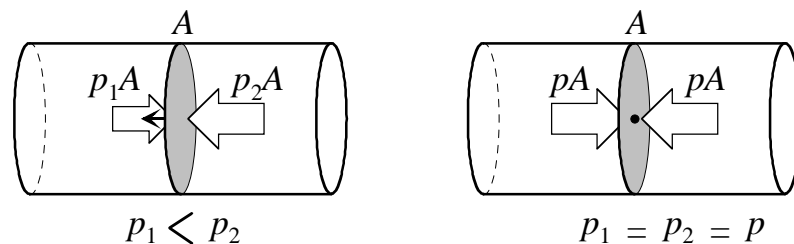
演習 1.1

- $R = 8.314472 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ から、単位 $\text{atm K}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ に換算した気体定数を求めよ。
- 標準環境状態 (SATP) における 1 mol の完全気体の体積を求めよ。

1.2 平衡状態

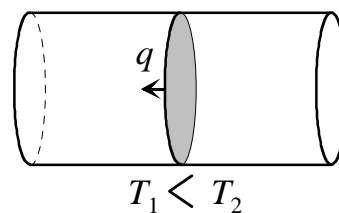
[圧平衡]

・力学的平衡状態



[熱平衡]

・温度が等しい \rightarrow 「温度」の根拠



[状態量]

平衡状態を記述する変数

ex.) 温度, 圧力

[示量性]

物質に依存 (比例) する性質

ex.) 質量, 体積, エネルギー

[示強性]

物質によらない性質

ex.) 温度, 圧力, 密度

[モル量] (示強性)

示量性の性質 X を物質 n (mol) で割ったもの: $X_m = X / n$

ex.) モル質量, ~~モル濃度~~ モル熱容量

1.3 エネルギー

1.3.1 エネルギーの形態

仕事

力 F で距離 l 移動するときの仕事

$$w = -Fl$$

単位: $\text{N} \times \text{m} = \text{J}$

圧力 p で体積変化 ΔV をするときの仕事

$$w = -p\Delta V$$

単位: $\text{Pa} \times \text{m}^3 = \text{N m}^{-2} \times \text{m}^3 = \text{N m} = \text{J}$

電位差 ΔE に逆らって電荷 Q の物体を動かす仕事

$$w = Q\Delta E$$

単位: $\text{C} \times \text{V} = \text{J}$

運動エネルギー

速度 v で移動している質量 m の物体の運動エネルギー

$$E_K = \frac{1}{2}mv^2$$

単位: $\text{kg} \times (\text{ms}^{-1})^2 = \text{kg ms}^{-2} \times \text{m} = \text{N m} = \text{J}$

位置(ポテンシャル)エネルギー

重力場 (g : 自由落下の標準加速度 = 9.80665 ms^{-2}) 中の高さ h に置かれた質量 m の物体の位置エネルギー

$$E_G = mgh$$

単位: $\text{kg} \times \text{ms}^{-2} \times \text{m} = \text{N m} = \text{J}$

熱

熱容量 C の物体の温度を ΔT 上げるのに必要な熱

$$q = C\Delta T$$

単位: $\text{J K}^{-1} \times \text{K} = \text{J}$

電熱線 (電流 I , 電圧 E) が時間 Δt で発生する熱

$$q = IE\Delta t$$

単位: $\text{A} \times \text{V} \times \text{s} = \text{C s}^{-1} \times \text{V} \times \text{s} = \text{C} \times \text{V} = \text{J}$

[熱の仕事当量] (~死語)

= 1 cal の熱は何 J (Nm) のに相当するか

熱の古典的定義: 1 cal = 1 g の水の温度を 1°C 上げるのに必要な熱

* 現在は仕事の単位 J を熱の単位として使う

演習 1.2

パチンコ玉 (5 g の鉄球) の熱容量は 2.24 J K^{-1} である。

- パチンコ玉1個を手で暖める ($20^\circ\text{C} \rightarrow 35^\circ\text{C}$ とせよ) のに必要なエネルギーはいくらか?
 - 上の a) と同じエネルギーを地上の位置エネルギーとして持つ、パチンコ玉1個の高度は?
 - 上の a) と同じエネルギーを運動エネルギーとして持つ、パチンコ玉1個の速度は?
-

1.3.2 均分原理 (エネルギー等分配則) ← 古典統計力学

「エネルギーはすべての自由度に等分配され、1自由度あたりのエネルギーは、 $\frac{1}{2}kT$ である。」

自由度: 運動エネルギーまたはポテンシャルエネルギーで、座標または運動量の2次で現れる項

k : ボルツマン定数 $= R / N_A$

[気体分子の飛行(並進)エネルギー]

x, y, z の3自由度をもち、エネルギーは

$$\varepsilon = \frac{3}{2} kT \quad (\text{1分子あたり})$$

$$E = \frac{3}{2} RT \quad (\text{1モルあたり}) \quad (1.3)$$

演習 1.3

空気中の音速は約 340 ms^{-1} である。空気の分子の飛行速度は、音速と同程度か、音速よりも速いと予想される。

- 298 K における、1分子の窒素 (N_2) の飛行エネルギーを均分原理から求めよ。
 - 上の a) で求めた飛行エネルギーから、飛行速度を求めよ。(N_2 の分子量は 28 である)
-