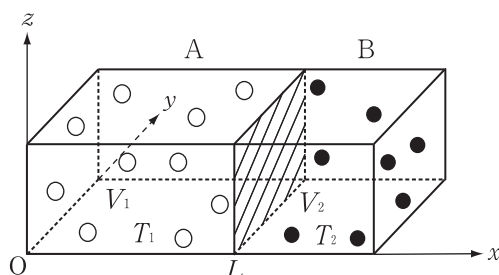


2

問題

《気体分子運動論・気体の混合》

図のように、断熱材でできた直方体状の容器があり、ある頂点を原点 O として、各辺に沿って、 xyz 直交座標をとる。容器の内部には、 x 軸に垂直な隔壁が固定されており、隔壁によって、容積がそれぞれ V_1 , V_2 の2つの部屋に分けられている。なお、隔壁は断熱材でできている、その厚さは無視できるものとする。初めに、左側の部屋には分子1個の質量が m_1 の単原子分子理想気体 A の分子を N_1 個、右側の部屋には分子1個の質量が m_2 の単原子分子理想気体 B の分子を N_2 個封入する。初めの状態における気体 A, B の絶対温度はそれぞれ T_1 , T_2 であるとし、以下では、分子どうし、および分子と壁との衝突は弾性衝突であり、各衝突は瞬間的に起こるものとする。また、分子数 N_1 , N_2 はきわめて多く、分子はあらゆる方向に乱雑に運動しているため、たとえば、気体 A の分子について、速度の x , y , z 成分の2乗平均は等しいとみなせる(Bも同様)。気体定数を R , アボガドロ定数を N_0 , 初めの状態での気体 A, B の分子の2乗平均速度をそれぞれ v_1 , v_2 とし、以下の設問に答えよ。(25点)



まず、初めの状態における気体 A の分子の運動について考える。ただし、左側の部屋の x 方向の長さを L とし、問1～問3では分子どうしの衝突は無視できるものとする。

問1 ここでは、気体 A の分子の x 方向の運動について考える。

- (1) 気体 A の分子について、速度の x 成分の2乗平均を、 v_1 を用いて表せ。(3点)
- (2) 気体 A の分子1個が、単位時間あたりに隔壁に与える力積の大きさの平均を、 m_1 , L , v_1 を用いて表せ。(4点)

問2 隔壁が気体 A から受ける圧力を、 N_1 , m_1 , V_1 , v_1 を用いて表せ。(4点)

問3 v_1 を、 N_0 , m_1 , R , T_1 を用いて表せ。(3点)

続いて、初めの状態から隔壁を取り除いて気体 A, B を混合した後、平衡状態に達したときの気体 A, B の分子の2乗平均速度をそれぞれ w_1 , w_2 とする。ただし、隔壁を取り除く際の、隔壁と気体との間でのエネルギーのやりとりは無視できるものとする。

問4 気体 A, B を混合しても, 容器内の気体の内部エネルギーの和は一定である。このことを表す式を, $N_1, N_2, m_1, m_2, v_1, v_2, w_1, w_2$ を用いて表せ。(2点)

問5 問3 で得た結果は混合気体の場合も含めて各気体分子についても適用できることを用いて, $m_1 w_1^2$ と $m_2 w_2^2$ の間に成り立つ関係式を導け。(3点)

問6 問4, 問5 の結果などを用いて, 平衡状態に達したときの混合気体の絶対温度を, N_1, N_2, T_1, T_2 で表せ。(2点)

問7 混合気体の圧力は, 各成分気体の分圧の和に等しいこと(ドルトンの分圧の法則)が知られている。また, たとえば気体 A の分圧を求めるには, 容器内に(N_1 個の)気体 A の分子しか存在しないものとして, 気体 A の圧力を求めればよい。これらのことから, 平衡状態における混合気体の圧力を, $N_0, N_1, N_2, V_1, V_2, T_1, T_2, R$ を用いて表せ。(4点)

ポイント

分子運動論はバリエーションが少ないので, 流れを押さえれば得点源にできる。

解答

$$\text{問1 (1)} \quad \frac{1}{3} v_1^2 \quad (2) \quad \frac{m_1 v_1^2}{3L} \quad \text{問2} \quad \frac{N_1 m_1 v_1^2}{3V_1} \quad \text{問3} \quad v_1 = \sqrt{\frac{3RT_1}{m_1 N_0}}$$

$$\text{問4} \quad \frac{1}{2} N_1 m_1 v_1^2 + \frac{1}{2} N_2 m_2 v_2^2 = \frac{1}{2} N_1 m_1 w_1^2 + \frac{1}{2} N_2 m_2 w_2^2$$

$$\text{問5} \quad m_1 w_1^2 = m_2 w_2^2 \quad \text{問6} \quad \frac{N_1 T_1 + N_2 T_2}{N_1 + N_2} \quad \text{問7} \quad \frac{R(N_1 T_1 + N_2 T_2)}{N_0(V_1 + V_2)}$$

解説

問1 (1) 分子の速度の x, y, z 成分の2乗平均をそれぞれ v_x^2, v_y^2, v_z^2 とすると

$$\begin{cases} v_x^2 = v_y^2 = v_z^2 \\ v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 = v_1^2 \end{cases}$$

$$\therefore v_x^2 = \frac{1}{3} v_1^2 \quad (\text{答})$$

▶ 多数の分子が乱雑に運動しているため, 速度の x, y, z 成分の2乗平均は等しい。

(2) x 方向(右向き)に速度成分の大きさ v で運動する分子に注目する。この分子が隔壁と衝突すると, 分子の x 方向の運動量が右向きに $m_1 v$ から左向きに $m_1 v$ に変化するので, 分子は隔壁から大きさ $2m_1 v$ の力積を(左向きに)受け, これが分子が隔壁に与える力積の大きさに等しい。ここで, この分子が単位時間当たりに隔壁に衝突する回数 n は

$$n = \frac{v}{2L}$$

この分子が単位時間あたりに隔壁に与える力積の大きさは

$$n \times 2m_1v = \frac{m_1v^2}{L}$$

求める力積の大きさの平均 f は、上式の v^2 を速度の x 成分の 2 乗平均 v_x^2 に置き換えればよく、(1)より v_x^2 が $v_1^2/3$ に等しいので

$$f = \frac{m_1v_1^2}{3L} \quad (\text{答})$$

問2 問1(2)の結果、および、単位時間あたりに及ぼす力積が力に等しいことより、隔壁が気体 A の全分子から受ける力の大きさを F とすると

$$F = N_1 \times f = \frac{N_1m_1v_1^2}{3L}$$

隔壁が気体 A から受ける圧力(p_1 とする)は、隔壁の面積を S とすると $V_1 = LS$ であること、および圧力の定義より

$$p_1 = \frac{F}{S} = \frac{N_1m_1v_1^2}{3LS} = \frac{N_1m_1v_1^2}{3V_1} \quad (\text{答}) \quad \cdots \cdots \textcircled{1}$$

問3 ①より

$$p_1V_1 = \frac{N_1m_1v_1^2}{3} \quad \cdots \cdots \textcircled{2}$$

また、気体 A の物質量が N_1/N_0 モルであることに注意すると、気体 A についての状態方程式は

$$p_1V_1 = \frac{N_1}{N_0}RT_1 \quad \cdots \cdots \textcircled{3}$$

②, ③より

$$\begin{aligned} \frac{N_1m_1v_1^2}{3} &= \frac{N_1}{N_0}RT_1 \\ \therefore v_1 &= \sqrt{\frac{3RT_1}{m_1N_0}} \quad (\text{答}) \\ \therefore m_1v_1^2 &= \frac{3RT_1}{N_0} \quad \cdots \cdots \textcircled{4} \end{aligned}$$

◀ [力積]=[力]×[時間]

◀ [圧力] = $\frac{[\text{力の大きさ}]}{[\text{面積}]}$

◀ アボガドロ定数は気体 1 モルあたりの分子数である。

◀ これより、分子の 2 乗平均速度は、絶対温度(と分子の質量)だけで決まることがわかる(N_0 や R は気体の種類によらない値(定数)である)。

問4 容器全体は断熱材でできており、また、隔壁を取り除くことによるエネルギーのやりとりがないことから、外部との熱や仕事のやりとりがないため、混合の前後で気体分子の運動エネルギーの総和が保存される。このことを表す式は

$$\begin{aligned} N_1 \cdot \frac{1}{2} m_1 v_1^2 + N_2 \cdot \frac{1}{2} m_2 v_2^2 \\ = N_1 \cdot \frac{1}{2} m_1 w_1^2 + N_2 \cdot \frac{1}{2} m_2 w_2^2 \quad (\text{答}) \\ \therefore N_1 m_1 v_1^2 + N_2 m_2 v_2^2 = N_1 m_1 w_1^2 + N_2 m_2 w_2^2 \quad \cdots \cdots ⑤ \end{aligned}$$

問5 平衡状態に達したときの混合気体の絶対温度を T とする。

④の右辺は絶対温度だけで決まるため、④において、 v_1^2 をそれぞれ w_1^2 , w_2^2 で、 T_1 を T で、 m_1 を m_2 で置き換えると、 $m_1 w_1^2$, $m_2 w_2^2$ が得られる。すなわち

$$m_1 w_1^2 = m_2 w_2^2 \left(= \frac{3RT}{N_0} \right) \quad (\text{答}) \quad \cdots \cdots ⑥$$

問6 混合前の気体 B については、④と同様に次式が成り立つ。

$$m_2 v_2^2 = \frac{3RT_2}{N_0}$$

上式と④、⑥を⑤に代入すると、求める絶対温度 T は

$$\begin{aligned} N_1 \times \frac{3RT_1}{N_0} + N_2 \times \frac{3RT_2}{N_0} = N_1 \times \frac{3RT}{N_0} + N_2 \times \frac{3RT}{N_0} \\ \therefore T = \frac{N_1 T_1 + N_2 T_2}{N_1 + N_2} \quad (\text{答}) \end{aligned}$$

問7 平衡状態における気体 A, B の分圧をそれぞれ p_1' , p_2' として、①(問2)と同様に考えると

$$p_1' = \frac{N_1 m_1 w_1^2}{3(V_1 + V_2)}, \quad p_2' = \frac{N_2 m_2 w_2^2}{3(V_1 + V_2)}$$

上式、⑥、および問6の結果を用い、ドルトンの分圧の法則を適用すると、混合気体の圧力(p とする)は

$$\begin{aligned} p &= p_1' + p_2' \\ &= \frac{N_1 m_1 w_1^2 + N_2 m_2 w_2^2}{3(V_1 + V_2)} = \frac{(N_1 + N_2) 3RT/N_0}{3(V_1 + V_2)} \\ &= \frac{(N_1 + N_2) R}{N_0 (V_1 + V_2)} \times \frac{N_1 T_1 + N_2 T_2}{N_1 + N_2} \\ &= \frac{R(N_1 T_1 + N_2 T_2)}{N_0 (V_1 + V_2)} \quad (\text{答}) \end{aligned}$$

◀ 分子どうしの衝突や分子と壁との衝突が弾性衝突であるので、衝突により運動エネルギー(内部エネルギー)が失われることはない。

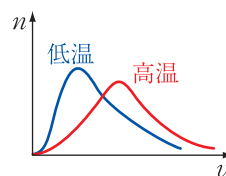
◀ 単原子分子理想気体の内部エネルギーは、その気体分子の運動エネルギーの総和に等しい。

◀ 混合気体の体積は $V_1 + V_2$

研究

■ 速度分布

高校物理で扱う気体に関する現象では、気体分子の数は非常に多く、たとえば、 0°C 、 1 気圧で 22.4L の気体は、 6×10^{23} 個もの分子を含んでいる。このような膨大な数の集団を扱うには統計理論が有効である。イギリスの物理学者マクスウェル(1831～1879)が行った、統計理論を用いた計算の結果から、右図のように、速さ v を横軸、分子数 n を縦軸にとって、 v と n の関係をグラフで示すと、2 乗平均速度付近のところにピークがあり、それから遠くなるほど分子数が少なくなることがわかった。これをマクスウェルの速度分布という。



なお、問3の結果からわかるように、2 乗平均速度は温度が高いほど大きいので、高温ほど、グラフのピークは右側(+ v 側)に位置する。

■ ドルトンの分圧の法則

容積 V の容器内に異なる 2 種類の理想気体 A, B が入っているとき、各気体がそれぞれ単独で体積 V を占めるものと考えた場合の圧力を分圧という。そこで、理想気体 A, B それぞれの物質量を n_A モル、 n_B モル、分圧を p_A 、 p_B 、容器内の絶対温度を T とすると、理想気体 A, B それぞれについての状態方程式は

$$A: p_A V = n_A R T, \quad B: p_B V = n_B R T$$

この 2 式の和をとると

$$(p_A + p_B) V = (n_A + n_B) R T$$

混合気体の物質量の和は $(n_A + n_B)$ モルであるので、上式を混合気体の状態方程式とみなすと、その圧力は $p_A + p_B$ であり、混合気体の圧力は各気体の分圧の和に等しいことがわかる。この下線部のことを、ドルトンの分圧の法則という。