

気体分子運動論とその応用

目次

1. 理想気体の状態方程式とアボガドロの法則
2. 理想気体の圧力を微視的に記述する分子モデル
3. 絶対温度の分子論的解釈
4. 気体分子の速度分布則と速さの分布則
5. 拡散

1. 理想気体の状態方程式とアボガドロの法則

n モルの理想気体の圧力 p , 体積 V , (絶対)温度 T に対して次ぎの状態方程式が成立する。

$$pV = nRT$$

R : 気体定数 $R = 8.31 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$

状態方程式の意味: p , V , T のどれか2つを与えると残りは決まる。
(3つのうち、2つが独立変数)

理想気体の状態方程式の有効性と限界: 低温や高密度のときにはずれるが、希薄気体ではかなりよく成り立つ。

アボガドロの法則: 同温、同圧, 同体積の希薄気体の中には、どのような気体であっても、常に同じ数の分子が含まれている。標準状態(=0°C、1気圧、体積22.4リットル)の気体には1mol、つまり 6.022×10^{23} 個の分子が含まれている。

アボガドロ定数 $N_A = 6.022 \times 10^{23} / \text{mol}$

2.理想気体の圧力を微視的に記述する分子モデル

理想気体の分子モデルにおける仮定

1. 気体の分子数が大きく、また分子の大きさに比べて、分子間の平均距離が大きい。
2. 各分子はニュートンの運動法則に従いながら、無秩序的に運動する。
3. 分子はお互いに弾性衝突を行う。従って、各衝突で運動エネルギーおよび運動量が保存される。
4. 分子間力は衝突中を除き、無視できる。(分子間力は短距離のみで作用する力であり、分子は衝突中だけで相互作用する。)
5. 気体は純粋である。すなわち、(同じ種類の)すべての分子同一である。
6. 気体は容器の壁と熱平衡状態にある。従って、壁を構成する分子が、壁に衝突する気体分子から伝達されるエネルギーの平均値は、壁の分子が気体の分子に伝達するエネルギーの平均値に等しい。

容器の壁との衝突による*i* 番目の気体分子の運動量の変化

(実際は壁の分子と衝突するが、熱平衡状態では平均すれば、エネルギーが保存しているので、このように表現してもよい)

$$\Delta p_{ix} \equiv p'_{ix} - p_{ix} = m(-v_{ix}) - mv_{ix} = -2mv_{ix} \cdots (2.1)$$

分子の壁(1辺の長さが ℓ の立方体)への衝突の時間間隔

$$t_1 = \frac{2\ell}{v_{ix}} \cdots (2.2)$$

1個の分子の衝突による壁に働く平均の力

$$\overline{f}_i \cdot t_1 = 2mv_{ix} \rightarrow \overline{f}_i = \frac{2mv_{ix}}{t_1} = \frac{mv_{ix}^2}{\ell} \cdots (2.3)$$

簡単のため、分子の質量は同じ
(1種類の分子)と考える。

←分子に働く力と壁に働く力は
お互いに作用反作用の関係で、
力積は平均の力と経過時間の積

N個の分子の衝突による壁に働く平均の力

$$F = \sum_{i=1}^N \overline{f}_i = \sum_{i=1}^N \frac{mv_{ix}^2}{\ell} \cdots (2.4)$$

$$\langle mv_x^2 \rangle \equiv \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N mv_{ix}^2 \cdots (2.5)$$

$$\rightarrow F = N \frac{\langle mv_x^2 \rangle}{\ell} \cdots (2.6)$$

分子は無秩序に運動している(等方性)と考えると, x-, y-, z-方向の平均は同じであるはず

$$\langle mv_x^2 \rangle = \langle mv_y^2 \rangle = \langle mv_z^2 \rangle \dots (2.7)$$

また, 分子の速さ v の定義も用いると

$$v_i^2 \equiv v_{ix}^2 + v_{iy}^2 + v_{iz}^2$$
$$\rightarrow \langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle = 3 \langle v_x^2 \rangle \dots (2.8)$$

以上の式より

$$F = N \frac{\langle mv^2 \rangle}{3\ell} \dots (2.9)$$

圧力 P は働く力 F を面積で割ったものであるから

$$P \equiv \frac{F}{S} = \frac{F}{\ell^2} \dots (2.10)$$

3. 絶対温度の分子論的解釈

得られる結果

気体の入っている容器の体積 V , 分子数 N , 分子1個の質量 m , 速さの2乗の平均値 $\langle v^2 \rangle$ とすると、理想気体の圧力 p は次のように表される。

$$P = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \left(\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle \right) \quad pV = nRT = \frac{N}{N_A} RT$$
$$\rightarrow pV = Nk_B T,$$

$$k_B \equiv \frac{R}{N_A} = 1.380658 \times 10^{-23} \text{ J/K}$$

ボルツマン定数: 巨視的世界と微視的世界の結節点

$$\Rightarrow \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

気体の絶対温度は気体分子の平均運動エネルギーに比例する。

4. 気体分子の速度分布則と速さの分布則

§1 速度分布側の表式 1

ある気体が熱平衡状態になっているとき、無数の分子が様々な速度で運動しているとき、

- 速く運動している分子の数(割合)は定まっている。また、この割合は(絶対)温度 T に比例している(速度分布則)。

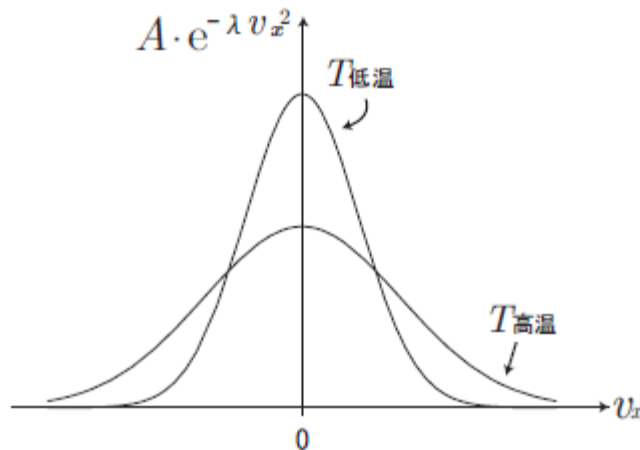
とすると、分子総数 N 個のうち、速度が $(v, v + dv)$ or $((x, x + dx), (y, y + dy), (z, z + dz))$ 間にある分子の数 dN は

$$dN = N \cdot A^3 \cdot e^{-\lambda v^2} \cdot dv_x dv_y dv_z \quad (1)$$

$$\left(\text{ただし、} \lambda \equiv \frac{m}{2kT}, A \equiv \sqrt{\frac{\lambda}{\pi}} = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \right) \quad (2)$$

m : 分子 1 個の質量, k : ボルツマン定数, T : 絶対温度

$$v^2 \equiv v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \text{ (速さの 2 乗)} \quad (3)$$



高温のときは低温のときに比べて、速さの大きい分子の割合が多くなる

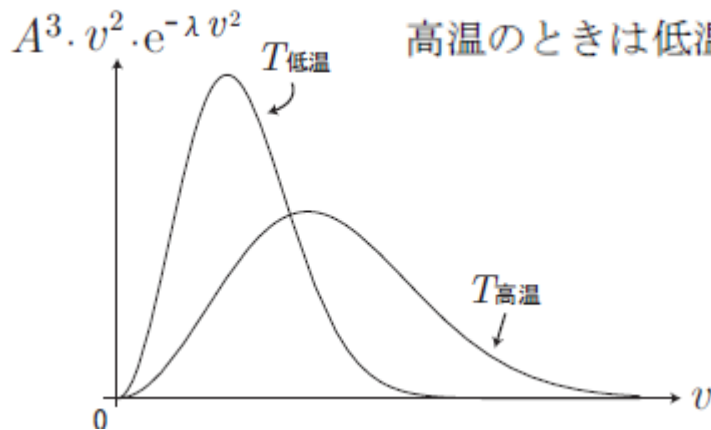
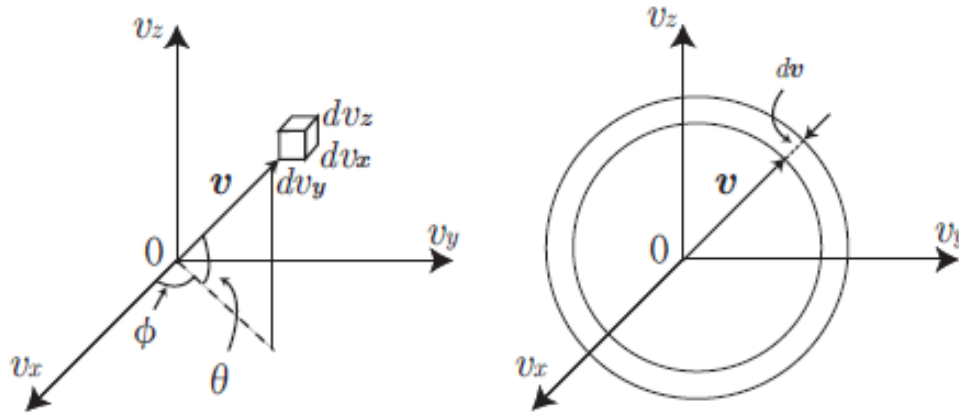
$$\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

この重要な結果も含め、
多くの系統的な計算を
可能にする理論

§2 速さの分布則の表式2

速度分布が等方的である場合、速度空間における体積要素 $dv_x dv_y dv_z$ は

$$dv_x dv_y dv_z = 4\pi v^2 dv \quad (\text{ただし、} v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}) \quad (6)$$



高温のときは低温のときに比べて、速さの大きい分子の割合が多くなる。

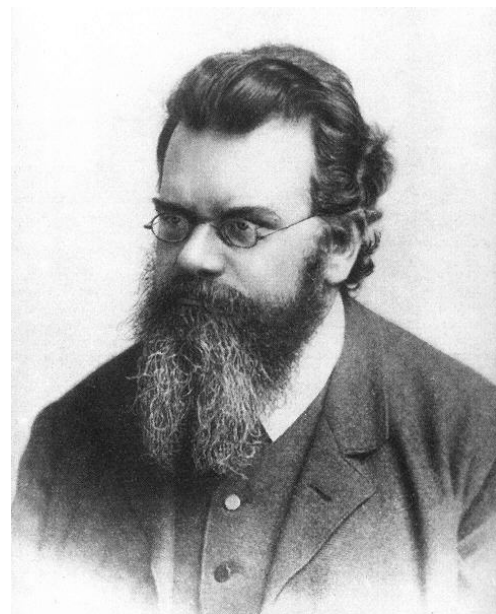
水面から蒸発する水の分子は、速さ分布則の高速側の端にある分子である。

太陽内において、核融合反応を起こしているのは、速さ分布則の高速側の端にある陽子である。

速度分布則の建設者



ジェームズ・クラーク・マックスウェル (James Clerk Maxwell, 1831年- 1879年) は、イギリスの理論物理学者。1864年にマクスウェルの方程式を導いて古典電磁気学を確立し、電磁波の存在を理論的に予想しその伝播速度が光の速度と同じであることを示した。気体分子運動論・熱力学・統計力学などの研究でも知られている。



ルートヴィヒ・エドゥアルト・ボルツマン (Ludwig Eduard Boltzmann, 1844年 - 1906年) オーストリア・ウィーン出身の物理学者、哲学者でウィーン大学教授。統計力学の端緒を開いた功績のほか、電磁気学、熱力学、数学の研究で知られる。

5. 拡散

拡散 (Diffusion) とは、粒子、熱、運動量などが自発的に散らばり広がる物理現象である。この現象は着色した水を無色の水に滴下したとき、煙が空気中に広がるときなど、日常よく見られる。これらは、化学反応や外力ではなく、流体の乱雑な運動の結果として起こるものである。

物質の拡散とは、各分子(または原子)の熱運動に基づく物質の運動であり、固体、液体、気体中でも起きる。

例:

- ・紅茶パックを水に入れると紅茶葉の色がしみ出す。お湯に入れると、より速く広がる。
- ・におい物質は気体として拡散し、閉じた部屋などでは充満する。
→アリの甘いものをかぎつけるのはなぜか？
- ・水中に入れた砂糖はかき混ぜなくてもゆっくり溶解し、拡散して水全体に広がる。

引用参考文献

- [Serway01] R.A.Serway,「科学者と技術者のための物理学II(熱力学)」
学術図書出版社, 2001年. 特に, pp.575-596.
- [ハリディ02] D.ハリディ, R.レスニック, J.ウォーカー「物理学の基礎[2]波・
熱」培館, 2002年. 特に, pp.130-134.