

導出シリーズ 第69回 気体の分子運動論

ミクロな粒子の運動に注目し、ミクロな粒子の集合体である物質全体のマクロな性質を考える手法をとるのが「統計物理学」といいます。この手法を気体に適用したものが、「気体の分子運動論」という高校の教科書でも扱っている物理学です。

【理想気体とは】

気体とは「**分子が互いに相互作用を持たずに独立して運動している状態**」と定義されています。理想気体は、**希薄(互いの分子間距離が離れている)、高温(運動速度が大きい)、希ガス¹気体(相互作用が小さい)の条件を満たす気体**に相当します。

【気体の分子運動論】

この定義を完全に満たす「理想気体」を考えることで、気体のマクロな性質を導出してみることにはしましょう。

一辺が L [m] の立方体容器がある。この容器の各辺を x 軸、 y 軸、 z 軸にとる。この容器に n モルの単原子分子理想気体を入れる。気体の分子の質量を m [kg]、アボガドロ数を N_A とする。気体分子 nN_A 個のうち、一つの分子に注目し、その分子の速度が $\vec{v} = (v_x, v_y, v_z)$ とする。この分子が容器の面 ($x=L$) に弾性衝突²するとき、直後の速度は $\vec{v}' = (-v_x, v_y, v_z)$ となる。

「**運動量変化は力積に等しい**」ので分子が受ける力積は $\vec{P} = m\vec{v}' - m\vec{v} = (-2mv_x, 0, 0)$ となる。作用反作用の法則から、容器の面 ($x=L$) が受ける力積は $-\vec{P} = (2mv_x, 0, 0)$ である。

この分子は容器の面に衝突を繰り返す。 t [s] 間に容器の面 ($x=L$) に衝突する回数は $\frac{v_x t}{2L}$

だから、この分子が t [s] 間にこの面に与える力積の x 成分は $2mv_x \times \frac{v_x t}{2L} = \frac{mv_x^2 t}{L}$ となる。

このような分子が nN_A 個容器に入っているので、その合計を考えよう。

それぞれの方向の速度の2乗平均値を $\langle v_x^2 \rangle$ 、 $\langle v_y^2 \rangle$ 、 $\langle v_z^2 \rangle$ とすると、**各分子の速度は各方向について等方性を持つ** と考えて良いから $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$ が成立する。分子の速度の2乗平均値を $\langle v^2 \rangle$ とすると、 $\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle$ だから $\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle$ となる。

全分子によるこの面に t [s] 間に与える力積の x 成分は $nN_A \times \frac{m \langle v_x^2 \rangle t}{L} = \frac{nN_A m \langle v^2 \rangle t}{3L}$ にな

る。この面が受ける力を F [N] とすると $Ft = \frac{nN_A m \langle v^2 \rangle t}{3L}$ だから、 $F = \frac{nN_A m \langle v^2 \rangle}{3L}$ である。

よって、気体から受ける圧力は $P = \frac{F}{L^2} = \frac{nN_A m \langle v^2 \rangle}{3L^3}$ である。容器の体積は $V = L^3$ であるの

で $PV = \frac{nN_A m \langle v^2 \rangle}{3}$ が成立する。気体の状態方程式 $PV = nRT$ と比較して整理すると、

$nRT = \frac{nN_A m \langle v^2 \rangle}{3}$ より、気体の温度は $T = \frac{N_A m \langle v^2 \rangle}{3R} = \frac{2}{3} \cdot \frac{N_A}{R} \cdot \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle$ となることが分かる。

これは、分子の運動エネルギーが絶対温度に相当していることを示している。また、気体1分子の運動エネルギーは $\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} kT$ ($k = \frac{R}{N_A}$) と表すことができることもわかる。

1 希ガス: ヘリウム、ネオン、アルゴンなどの単原子分子となる気体の総称。分子間力がその他の気体分子に比べて非常に小さい。

2 弾性衝突しないとすると、衝突のたびに気体分子の速度が減少し、気体分子の速度がゼロになる(運動エネルギーを失う)ことになり、気体であり得ないことになる(矛盾)。よって、気体分子は容器の壁に弾性衝突すると考えてよい(背理法)。