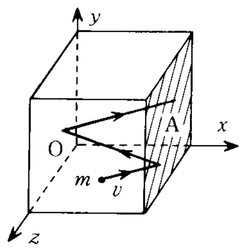
·····3.2·····

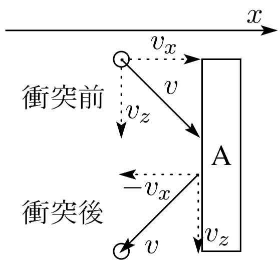
気体分子運動論

気体分子運動論とは、気体分子 1 粒の運動から容器内の気体分子全体の圧力を求める手順である。熱力学以外にも応用される考え方なので、しっかり理解しておきたい。

3.2.1 分子 1 粒による力積

1 辺 l[m] , 体積 V[m^3] の立方体の容器に単原子分子が N 個入っている. 分子は互いに衝突することはなく, 壁とは完全弾性衝突をするものとする. 図のように x , y , z 軸をとり, 1 つの分子の速度を v[m/s] , その成分を v_x , v_y , v_z[m/s] とする. 分子の質量を m[kg] とすると, この分子が壁 A に 1 回衝突してはねかえされるときに壁が分子から受ける力積を求める。





（上から見た図）

A に衝突する前の分子の x 軸方向の速度は v_x、衝突後の速度は x 軸方向のみ変化して、$-v_x$ となる。つまり、運動量は mv_x から $-mv_x$ へと変化したことになる。分子が A 面から受ける力積 I_m は運動量の変化に相当するため、

$$I_m = (-mv_x) - mv_x = -2mv_x$$

このとき、A 面が分子から受ける力積は $-I_m$[N·s /1回] といえるので、

$$-I_m = 2mv_x \qquad \cdots\cdots(1)$$

である。

次に、この分子が t 秒間に何回 A と衝突するかを求める。分子は t 秒間に $v_x \times t$[m] だけ進み、x 軸方向に $2l$[m] 進むごとに A と衝突することから、t 秒間に A と $\dfrac{v_x \cdot t}{2l}$[回/t秒] 衝突する。

この値と (1) の値の単位をみると、2 つの値を掛けることで『気体分子 1 粒が t 秒間に A 面に及ぼす力積 I_t[N·s /t秒]』を求めることができることがわかる。すなわち、

$$I_t = 2mv_x \times \frac{v_x \cdot t}{2l} = \frac{m{v_x}^2 t}{l} \qquad \cdots\cdots(2)$$

となる。

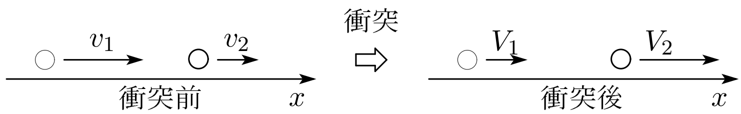
3.2.2 気体分子どうしの衝突

気体分子どうしは容器の中でも衝突しているはずであるが、先の考察には気体分子どうしの衝突は含まれて居なかった。その理由を説明する。

【例】衝突前の気体分子の速度を v_1、v_2、衝突後の気体分子の速度を V_1、V_2 とする。

運動量保存則より　　$mv_1 + mv_2 = mV_1 + mV_2$
はねかえり係数は $e = 1$ なので　　$V_1 - V_2 = -e(v_1 - v_2)$

2 式を連立して、$V_1 = v_2$、$V_2 = v_1$ と得られる。



質量の等しい 2 つの物体が衝突すると速度を交換する。2 つの物体は区別がつかないため、後ろから衝突する物体がぶつからずに前の物体をすり抜けた、と言い換えることもできる。以上の理由から、気体分子どうしの衝突を考慮する必要がなかったのである。

3.2.3 気体全体による力積

いよいよすべての気体分子による力積 I_{A} を求めるが、1 粒ごとの力積をすべて足し合わせればよい。N 個の気体分子に 1 番から N 番までの番号をつけて、k 番目の分子が t 秒間に A 面に及ぼす力積を I_{kt}、x 軸方向の速度を v_{kx} とすると、(2) より

$$I_{\mathrm{A}} = \sum_{k=1}^{N} I_{kt} = \sum_{k=1}^{N}\left(\frac{m{v_{kx}}^2 t}{l}\right) = \frac{mt}{l} \times \sum_{k=1}^{N} {v_{kx}}^2$$

と表せる。ここにもう一工夫する。

試験を行い、その平均点 $\overline{P}$ を求めるには、全員の点数 P_k を足して人数 N で割ればよいから $\overline{P} = \dfrac{\sum_{k=1}^{N} P_k}{N}$ であり、分母を払って $\displaystyle\sum_{k=1}^{N} P_k = \overline{P} \times N$　　$\cdots\cdots$(3) が得られる。

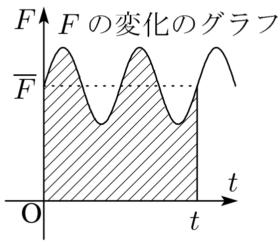
先の、I_{A} に対してこの考え方を用いるために、${v_x}^2$ の平均値を $\overline{{v_x}^2}$ とおく。これを「(${v_x}^2$ の）2 乗平均速度」という。

$$\sum_{k=1}^{N} {v_{kx}}^2 = \overline{{v_x}^2} \times N \qquad \therefore \quad I_{\mathrm{A}} = \frac{mt}{l} \times \sum_{k=1}^{N} {v_{kx}}^2 = \frac{mt}{l} \times \overline{{v_x}^2} \cdot N = \frac{Nm\overline{{v_x}^2}t}{l}$$

問題によっては、「(${v_x}^2$ の）2 乗平均速度」$\overline{{v_x}^2}$ を $< {v_x}^2 >$ と表すこともある。

3.2.4 気体の圧力

右の図の斜線部の面積が力積の和 I_A にあたり、t 秒間の力積 I_A を t で割ると、t 秒間の平均の力 $\overline{F}$ が得られる。



$$\overline{F} = \frac{I_\mathrm{A}}{t} = \frac{Nm\overline{{v_x}^2}}{l}$$

さらに、この $\overline{F}$ を A 面の面積 $l^2[\mathrm{m}^2]$ で割ると、A 面を押す気体の圧力 p_x となる。立方体の体積を V とすると $V = l^3$ であるから、

$$p_x = \frac{\overline{F}}{l^2} = \frac{Nm\overline{{v_x}^2}}{l^3} = \frac{Nm\overline{{v_x}^2}}{V}$$

N が充分に大きいとき、$\overline{{v_x}^2} = \overline{{v_y}^2} = \overline{{v_z}^2}$ と考えてよいだろう。また、$v^2 = {v_x}^2 + {v_y}^2 + {v_z}^2$ より $\overline{v^2} = \overline{{v_x}^2} + \overline{{v_y}^2} + \overline{{v_z}^2}$ が成り立つから、$\overline{v^2} = 3\overline{{v_x}^2}$ つまり $\overline{{v_x}^2} = \dfrac{\overline{v^2}}{3}$ が成り立つ。これを p_x に用いると、気体の圧力 p を求めることができる。

$$p_x = \frac{Nm\overline{{v_x}^2}}{V} \qquad \therefore \quad p = \frac{Nm\overline{v^2}}{3V} \tag{3.4}$$

今回は、立方体として p を求めたが、容器の形が直方体でも球でも $p = \dfrac{Nm\overline{v^2}}{3V}$ となることが知られている。

3.2.5 気体の内部エネルギー

$p = \dfrac{Nm\overline{v^2}}{3V}$ より $pV = \dfrac{Nm\overline{v^2}}{3}$ となり、状態方程式 $pV = nRT$ とあわせて、

$$nRT = \frac{Nm\overline{v^2}}{3} \qquad \therefore \quad \frac{3}{2}nRT = \frac{1}{2}m\overline{v^2} \times N$$

となる。$\dfrac{1}{2}m\overline{v^2}$ は気体分子 1 粒の平均の運動エネルギーで、その N 倍は (3) より N 粒の運動エネルギーの総和を表す。

$$\frac{3}{2}nRT = \frac{1}{2}m\left(\overline{v^2} \times N\right) = \frac{1}{2}m\sum_{k=1}^{N}{v_k}^2 = \sum_{k=1}^{N}\left(\frac{1}{2}m{v_k}^2\right)$$

気体の分子の運動エネルギーの総和を「内部エネルギー」といい、U で表す。

$$U = \frac{3}{2}nRT \tag{3.5}$$

ただし、これは単原子分子（原子 1 つで分子になるもの、希ガス等）に限った値である。