

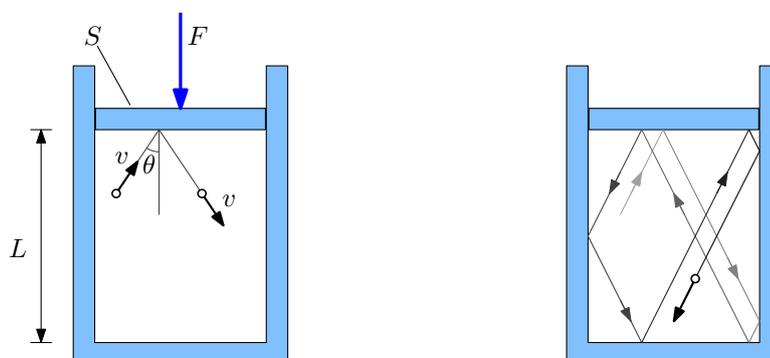
第3章 気体分子

本章では気体分子運動論を導入して熱力学を議論しよう。気体分子運動論とは、気体が運動する多数の分子によって構成される考えに基づき、分子の運動を大局的にとらえて、熱、圧力、内部エネルギーなどの熱力学の物理量との関連性を探究する理論である。

3.1 気体の圧力

ピストンを備えた容器に気体が収納されているとする。ピストンの断面積が S 、容器の奥行きが L とする。ここで、気体分子は速さ v で、それぞれが自由な方向に運動をしているモデルを考えよう。気体分子は容器の内壁に完全弾性衝突する。つまり、気体分子は、内壁の法線方向への速度成分が衝突の前後で符号が変わるだけで同一の大きさをもつ。内壁との間の摩擦力がなく、速度の内壁の接線成分は衝突の前後で不変である。

図 3.1 (a) のように、気体分子が法線方向と角度 θ をなしてピストンに衝突する場合を考えよう。その場合、気体分子の法線方向への速度成分は $v \cos \theta$ である。完全弾性衝突であるので、衝突後の速度の法線方向の成分は $-v \cos \theta$ となる。つまり、気体分子の質量が m ならば、衝突の前後で運動量が $2mv \cos \theta$ だけ変化したことになる。なお、ピストンには外部から適切な力が加えられていて、気体分子の衝突があってもピストンが移動しないようになっている。



(a) Molecule bouncing off the piston. (b) Trajectory of a molecule inside the cylinder.

図 3.1: シリンダの内壁に衝突する気体分子

衝突後の気体分子は奥行きが L のシリンダを往復するので、その往復時間は $2L/v \cos \theta$ となる。その経路の途中で側壁と衝突したとしても、壁との間に摩擦がないため、図 3.1 (b) に示すように、ピストンの接線方向の速度成分は変化せず、何度衝突しても往復時間は、必ず、 $2L/v \cos \theta$ である。つまり、その気体分子は、単位時間に $v \cos \theta / 2L$ 回だけピストンに衝突することになる。単位時間に気体分子が作用する運動量の変化が、気体分子が衝突によって与える力であるので、気体分子はピストンに、

$$f = \frac{v \cos \theta}{2L} \cdot 2mv \cos \theta = \frac{mv^2 \cos^2 \theta}{L},$$

の力を与えているのだ。シリンダ内に気体分子が N 個収納されているとしよう。気体分子はすべて同じ方向に運動しているのではない。ピストンの法線方向 (z 軸としよう) と角度 θ をなし、 z 軸周りに角度 φ だけ回転した方向の微小立体角 $\sin \theta d\varphi d\theta$ の範囲で運動する分子の個数は、

$$dN = \frac{N \sin \theta}{2\pi} d\varphi d\theta, \quad (0 \leq \varphi \leq 2\pi, 0 \leq \theta \leq \pi/2)$$

である。この微小個数 dN が正しいことは、 $0 \leq \varphi \leq 2\pi$ と $0 \leq \theta \leq \pi/2$ で dN を二重積分した結果が N になることを確認すればよい。この微小個数は、あらゆる方向に運動する分子が一様に分散していることを表している。なお、 θ の上限が $\pi/2$ であるのは、ピストンに接近する分子のみを考えているからである。ピストンに作用する力は、 $f dN$ を積分すればよいのだから、

$$\begin{aligned} F &= \int f dN = \frac{Nmv^2}{2\pi L} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi/2} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta \\ &= \frac{Nmv^2}{L} \int_0^{\pi/2} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta = \frac{Nmv^2}{3L}, \end{aligned} \quad (3.1)$$

のように計算される。気体分子がすべて速さ v で運動しているので、シリンダ内のすべての気体分子の運動エネルギーは $U = Nmv^2/2$ である。

シリンダに収納された気体の分子が異なる速さで運動していたら、ピストンに作用する力はどのようになるだろうか？ ピストンに収納された気体分子は非常に多いので、同じ速さで運動する分子でさえ多数であると考えてみよう。例えば、気体分子の速さが、 v_0, v_1, \dots, v_{M-1} のように M 個の速さに分類できるとする。これらの速さに対応する気体分子の個数は N_0, N_1, \dots, N_{M-1} であるとする。このとき、第 j 番目の速さに相当する気体分子は、

$$F_j = \frac{N_j m v_j^2}{3L},$$

の力をピストンに与える。この数式は (3.1) に添え字 j を付加しただけの数式である。シリンダ内のあらゆる気体分子から受ける力はこの数式を j について総和をとればよいので、

$$F = \sum_{j=0}^{M-1} F_j = \frac{2}{3L} \sum_{j=0}^{M-1} \frac{N_j}{2} m v_j^2,$$

のように書くことができる。右辺の総和は、気体分子の運動エネルギーの総和である。そのエネルギーの総和を U とすれば、ピストンに作用する力は $F = 2U/3L$ と書くことができる。この量を $1/S$ 倍するとピストンに加わる圧力となる。その量は、

$$p = \frac{2U}{3V}, \quad (3.2)$$

と書くことができる。なお、 $V = LS$ の関係を用いた。面白い関係式が得られた。関係式 (3.2) は、

$$pV = \frac{2}{3}U, \quad (3.3)$$

と書くこともできる。気体の圧力と温度が運動エネルギーの $2/3$ であることは**ベルヌーイの定理**と呼ばれる。ベルヌーイの定理と、状態方程式 $pV = nRT$ と比べると、運動エネルギー U は温度 T に比例することがわかる。気体分子の運動エネルギー U が温度 T に比例することから、前章で内部エネルギーと呼んでいたものは、熱をもつ物体の運動エネルギーではないかと推測できる。

3.2 仕事と内部エネルギー

図3.2のようにピストンをゆっくりと押し込んで気体を圧縮する場合を考えよう。ピストンは一定速度 u で押し込まれるとする。しかも、 $u \ll v$ であるとする。速さ v で、ピストンの法線方向に対して角度 θ をなす気体分子は、その速度の法線方向の成分は $v \cos \theta$ である。ピストンとの衝突が完全弾性衝突であるとすれば、衝突後の気体分子の速度の法線方向の成分は、 $v \cos \theta + 2u$ となる。ピストンの接線方向の成分は不変であるので、厳密に

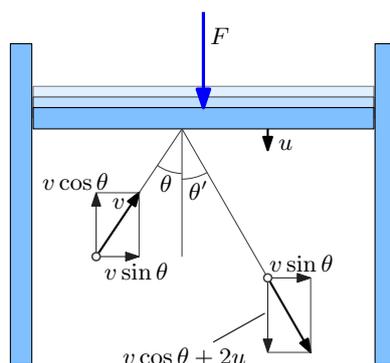


図 3.2: 押し込まれるピストンに衝突する気体分子

言うと、反射角 (図3.2の θ') は θ と等しくない。ただし、ここでは $u \ll v$ を仮定しているので入射角と反射角の違いは気にしなくてもよい。衝突後の気体分子の運動エネルギー ϵ

は,

$$\begin{aligned}\epsilon &= \frac{1}{2}m \left[(v \cos \theta + 2u)^2 + (v \sin \theta)^2 \right] \\ &= \frac{1}{2}m (v^2 + 4uv \cos \theta + 4u^2),\end{aligned}$$

となる。つまり、一回の衝突で気体分子の運動エネルギーは,

$$\Delta\epsilon = 2mu(v \cos \theta + u),$$

だけ増加するのだ。この運動エネルギーの増加は、気体分子がシリンダを往復する時間 $\Delta t = 2L/v \cos \theta$ ごとに発生する。なお、 $u \ll v$ であることから、往復時間における u の寄与を無視した。このことから、ピストンとシリンダの距離が L である時点において、衝突による気体分子の運動エネルギーの変化率は、

$$\frac{\Delta\epsilon}{\Delta t} = \frac{2mu(v \cos \theta + u)}{2L/v \cos \theta} = \frac{mu(v^2 \cos^2 \theta + uv \cos \theta)}{L},$$

となる。この運動エネルギーの変化率についても dN を乗じて積分すれば、シリンダ内のすべて気体分子の運動エネルギーの変化率が計算できるはずである。積分を実行すると、

$$\begin{aligned}\frac{\Delta U}{\Delta t} &= \int \frac{\Delta\epsilon}{\Delta t} dN \\ &= \frac{N}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi/2} \frac{mu(v^2 \cos^2 \theta + uv \cos \theta)}{L} \sin \theta d\theta \\ &= \frac{Nmu}{L} \left(v^2 \int_0^{\pi/2} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta + uv \int_0^{\pi/2} \cos \theta \sin \theta d\theta \right) \\ &= \frac{Nmv^2}{3L}u,\end{aligned}\tag{3.4}$$

のように計算される。第3行目の第2項の積分は厳密にゼロになる。この数式は、すべての気体分子が速さ v の場合を想定した数式である。前節と同様に、気体分子が異なる速度をもつ場合への拡張は容易である。気体分子の速度が v_0, v_1, \dots, v_{M-1} のように M 通りの速さに分類でき、対応する気体分子の個数が N_0, N_1, \dots, N_{M-1} であるとする。そのとき、気体分子の運動エネルギーの変化率は、

$$\frac{\Delta U}{\Delta t} = \frac{2u}{3L} \sum_{j=0}^{M-1} \frac{N_j}{2} mv_j^2 = \frac{2U}{3L}u,$$

となる。なお、この数式の U は、(3.4)における U とは異なり、すべての速さにわたる運動エネルギーの総和である。ベルヌーイの定理(3.3)に注意すると、この結果は、

$$\Delta U = \frac{2U}{3L}u \Delta t = p S u \Delta t,$$

のように書き換えられる。しかも、 $Su \Delta t$ はシリンダの体積の減少分であるので、 $-\Delta V = Su \Delta t$ と書くと、

$$\Delta U = -p \Delta V,$$

が得られる。この数式は断熱変化における内部エネルギーの増加量と同一の数式である。このことから、理想気体における内部エネルギーは、気体の運動エネルギーと考えてよさそうである。しかも、外部からの仕事によって、内部エネルギーが増加するメカニズムは、気体分子が衝突によってエネルギーを受け取ることで説明できるのだ。当然ではあるが、圧力 p の気体が終了されたピストンを一定速度で押し込むには、 pS の力が必要であり、その力でピストンを押し込んだ仕事が気体分子の運動エネルギーに変換されたのである。また、この計算によると、ピストンの速度を負 ($u < 0$) であれば内部エネルギーが減少する。その結果は、気体の内部エネルギーが外部への仕事に変換されることを意味する。

入射角の変化について 運動するピストンに気体分子が衝突すると、入射角 θ と反射角 θ' が異なることを上で述べた。具体的には、ピストンを押し込む ($u > 0$) とき、 $\theta' < \theta$ となるので、ピストンを押し込むと時間経過とともに気体分子の運動方向が一定方向に集まるのではないかと考えるかもしれない。しかし、実際にそうならず、ピストンを押し込んでも気体分子の運動方向は一様である。なぜなら、気体分子はシリンダを往復する前に何度も他の気体分子と衝突して運動方向が乱数的に変化するからである。気体分子どうしの衝突の頻度について次節で説明する。

3.3 平均自由行程

前節で、気体分子がそれぞれ勝手な方向に運動するため、互いに衝突することを述べた。本節では、気体が衝突せずに運動できる距離として平均自由行程という概念を用いて、気体分子どうしの衝突頻度を計算する。

単位体積あたりに気体分子が ν 個だけ存在するとしよう。離れた気体分子の間での相互作用がないと想定し、互いの分子の中心点の間の距離が r より小さくなったとき、分子間で相互作用が発生すると仮定する。この r は散乱問題において、衝突径数 (impact parameter) と呼ばれる。

図 3.3 に示すような断面積が S で厚さ Δx の薄い切片を考えよう。その切片に含まれる気体分子の数は、 $\nu S \Delta x$ である。これらの気体分子の相互作用の対象となる衝突径数の内側の面積は、 $\pi r^2 \cdot \nu S \Delta x$ と書けるはずである。平均自由行程の計算において、衝突径数 r の代わりに衝突断面積 $\sigma \equiv \pi r^2$ を用いることが多いので、 σ を用いて書くと、断面積 S で厚さが Δx の切片に含まれる衝突断面積の和は $\nu \sigma S \Delta x$ となる。その薄い切片の任意の場所に入射する気体分子については、切片の面積に対する、すべての衝突断面積の比率が衝突

確率となる。すなわち、衝突確率は、 $\nu\sigma\Delta x$ である。逆に、衝突しない確率は $1 - \nu\sigma\Delta x$ となる。入射した気体分子が、薄い切片を衝突なしに通過し、さらに、もう1層の切片を衝

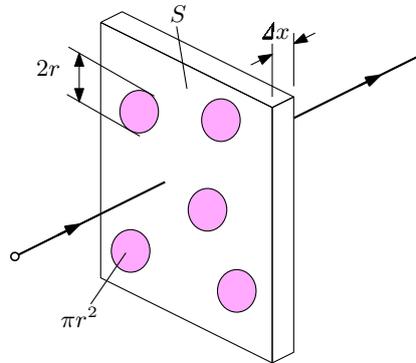


図 3.3: 薄い切片を通過する気体分子

突なしに通過できる確率は、 $(1 - \nu\sigma\Delta x)^2$ となるはずである。距離 x を通過するには $x/\Delta x$ 層の切片を通過しなければならないので、 N_0 個の分子のうち距離 x を通過できる個数は、

$$N = N_0 (1 - \nu\sigma\Delta x)^{x/\Delta x},$$

となる。ここで、 $\Delta x \rightarrow 0$ の極限をとると、

$$N = N_0 e^{-\nu\sigma x}, \quad (3.5)$$

が得られる。この数式を x について微分すると、

$$dN = -\pi r^2 N_0 \nu e^{-\nu\sigma x} dx,$$

が得られるが、この微小量は距離 x から $x + dx$ で他の気体分子に衝突して減少する分子の個数を表す。この微小量の絶対値に $1/N_0$ を乗じると、距離 x から $x + dx$ の間で他の気体分子と衝突する確率を表す。したがって、気体分子がほかの分子と衝突せずに通過できる距離の平均値は、

$$l = \int_0^{\infty} \nu\sigma x e^{-\nu\sigma x} dx = \frac{1}{\nu\sigma}, \quad (3.6)$$

のように計算できる。このように計算された衝突せずに通過できる距離の平均は**平均自由行程** (mean free path) と呼ばれる。前節でピストンを圧縮する議論において、気体分子がすぐに他の分子と衝突するため、気体の入射角は一様に分布すると述べた。具体的な値を代入し、その事実を確かめよう。

例として、温度 25°C 、1 気圧でのヘリウムの平均自由行程を計算しよう。設定した温度と圧力は標準状態と呼ばれ、その状態では 1 モルの気体分子が占める体積は 24.8 リットルである。また、1 モルは 6.02×10^{23} 個を意味するので、ヘリウム分子の個数密度は、

$$\nu = \frac{6.02 \times 10^{23}}{24.8 \times 10^{-3}} = 2.43 \times 10^{25} \text{ m}^{-3},$$

となる。ヘリウムの衝突係数は 3.00×10^{-10} m としよう。この値は、理科年表に記載されているヘリウム原子のファンデルワールス半径の2倍である。これらの値を用いてヘリウムの平均自由行程を計算すると、

$$l = \frac{1}{\nu\sigma} = 1.46 \times 10^{-7} \text{ m},$$

となる。この距離(わずか0.146ミクロン)は衝突係数の約500倍であるが、意外と短い距離である。常温でヘリウム分子は約1360 m/sで運動するので、1秒間に約93億回も他の分子に衝突していることになる。

3.4 分子運動と温度

本章で導出した(3.3)の定理によって気体の圧力と体積の積が気体分子の運動エネルギーに比例することを学んだ。しかも、ピストンを用いて気体を圧縮したとき、圧縮によって与えた仕事が気体の運動エネルギーに変換されることから、それまで内部エネルギーと呼んでいたものが気体分子の運動エネルギーと考えると都合がよいこともわかった。その事実を手掛かりに力学的な観点で温度を考察しよう。

気体分子1モルを収納した系を考え、ベルヌーイの定理と気体の状態方程式を比較すると、

$$RT = \frac{2}{3}U,$$

が得られる。この関係式によると、気体分子の運動エネルギーは温度に比例することがわかる。視点を変えると、温度は気体分子の運動の激しさを表す量である。そういえば、前に紹介したジュールの実験では真空の容器に気体を流し込んだ時に温度変化が観測されない事実があった。ピストンによる仕事で容器の体積を変化させるのと違い、弁を開いて気体を流し込む場合、気体分子の速さが変化せずに真空の容器に流れていくのだから、分子自体の運動エネルギーは変化しない。だから、ジュールの実験では温度が変化しなかったのだ。

上に書いた数式を運動エネルギー U について解くと、

$$U = \frac{3}{2}RT, \tag{3.7}$$

となる。この方程式は1モルの気体分子の運動エネルギーの総和である。既に導入した単位であるが、1モルとは $N_A = 6.022 \times 10^{23}$ 個を単位とする個数単位である。運動エネルギー(3.7)をアボガドロ数 N_A で割れば気体1個当たりのエネルギーが得られる。形式的には、

$$\epsilon = \frac{3}{2}k_B T, \tag{3.8}$$

と書かれる。なお、 k_B はボルツマン定数と呼ばれ、

$$k_B = \frac{R}{N_A} = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J/K},$$

である。運動エネルギー (3.8) は $mv^2/2$ の平均値であるので、

$$\frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle = \frac{3}{2}k_B T, \quad (3.9)$$

と書いてもよい。ここで、ブラケット ($\langle \rangle$) は平均値を与える。数式 (3.9) を利用すると、気体分子の自乗平均速度が、

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}},$$

で計算できることがわかる。なお、右辺への数式変形は、分子と分母にアボガドロ数 N_A を乗じて実行した。つまり、 $M \equiv N_A m$ は1モルの気体分子の質量、すなわち、気体分子の質量数をキログラム表現した値である。例えば、分子量が32である酸素分子では $M = 3.2 \times 10^{-2} \text{ kg/mol}$ である。この数式を用いて温度 25°C における気体分子の自乗平均速度を計算すると、表3.1を得ることができる。質量が小さい水素とヘリウムは速度が大きく、分子量が大きくなると速度が小さくなっている。しかし、二酸化炭素の速度も 400 m/s を超え、非常に大きな速度で運動していることがわかる。

表 3.1: 温度 25°C における気体分子の自乗平均速度

気体		分子量 [g/mol]	平均自乗速度 [m/s]
水素	H ₂	2	1928
ヘリウム	He	4	1363
窒素	N ₂	28	515
酸素	O ₂	32	482
二酸化炭素	CO ₂	44	411

ゲイリュサック・ジュールの実験 第2.2.3項でゲイリュサック・ジュールの実験で、真空に向かって自発的に膨張した気体の温度が変化しなかった事実を紹介した。そのとき、温度が変化しないのは気体であることによるからくりがあると述べた。そのからくりとは、温度と分子の運動エネルギーの関係である。ゲイリュサック・ジュールの実験では、二つの容器を接続する弁を開いた瞬間に、気体が真空だったもう一方の容器に流れ込む。流れ込む気体分子の平均速度を変化させる要因がないので、気体分子の運動エネルギーは変化しない。温度と運動エネルギーの間に $\epsilon = 3k_B T/2$ の関係があるため、運動エネルギーが一定であることから温度が変化しなかったのだ。

ゲイリュサック・ジュールの実験から奇妙な性質を思いつくかもしれない。ある容器内で気体を100万度まで加熱して、宇宙空間(真空)に放出したとする。すると、宇宙空間は

100 万度の気体で満たされたことになるのか？ 答えはイエスである。ただし、宇宙は広大である。満たされたといっても、100 万度の気体分子がいくつか漂っている、と言った方が正確な表現である。温度が 100 万度といっても、気体分子 1 個あたりのエネルギーはたかが知れている。広大な宇宙空間に拡散した 100 万度の気体は他の物質を加熱したり、人にやけどを負わせたりするほどの熱容量はもっていない¹。

3.4.1 等分配の法則

熱力学において、気体分子や固体分子は熱によって自由に運動することがこれまでの議論でわかった。その運動は**熱運動**と呼ばれる。熱運動は、構成する多数の分子を統計的にみると乱数的であると考えられる。すると、座標系の対称性から運動の各成分に対する運動エネルギーが均等に配分されていると予想ができる。

ヘリウムやアルゴンのように 1 原子で構成される分子を考えよう。すでに学んだように、気体分子の平均運動エネルギーは、

$$\frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle = \frac{1}{2}m(\langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle) = \frac{3}{2}k_B T,$$

である。ただし、 v_x, v_y, v_z は、それぞれ、速度ベクトルの x, y, z 成分である。座標軸の選び方は解析の都合で自由に決めてよいのだから、 x 軸を y 軸と呼んでも差し支えないはずだ。つまり、座標の成分 x, y, z は、互いに対等であるべきである。そのように考えると、運動エネルギーの各成分はすべて同じ値であると考えるのが自然である。すなわち、

$$\frac{1}{2}m\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{2}m\langle v_y^2 \rangle = \frac{1}{2}m\langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{2}k_B T, \quad (3.10)$$

が成立する。この法則は**等分配の法則**と呼ばれる。

単原子分子は原子一つの運動を考えればよいだけだったので簡単だったが、複数の原子で構成される分子の場合は多少複雑である。しかし、重心の運動と重心系から見た運動に分けて考えればよい。重心系とは、常に重心が原点になるように変換された座標である。その場合、分子全体の運動エネルギーは重心の運動エネルギーと重心系から見た分子の運動エネルギーの和になる。例えば、 N 個の原子で構成される分子を考え、第 n 番目の原子の質量を m_n 、位置を $[x_n, y_n, z_n]$ とする。ただし、 $n = 0, 1, \dots, N-1$ である。このとき、重心の座標 $[x_G, y_G, z_G]$ は、

$$x_G = \frac{1}{M} \sum_{n=0}^{N-1} m_n x_n, \quad y_G = \frac{1}{M} \sum_{n=0}^{N-1} m_n y_n, \quad z_G = \frac{1}{M} \sum_{n=0}^{N-1} m_n z_n,$$

¹宇宙空間にも微量ながら水素やヘリウムの分子が漂っている。仮に 100 万度の気体分子を宇宙空間に放出しても、いずれ、それらの分子と衝突を繰り返し、運動エネルギーを衝突相手に分配しながら、自分の運動エネルギーを失う（言い換えると、冷却される）はずである。

と書くことができる。なお、 $M = m_0 + m_1 + \cdots + m_{N-1}$ である。第 n 番目の原子の位置を重心座標系で $[\xi_n, \eta_n, \zeta_n]$ と書くと、

$$x_n = x_G + \xi_n, \quad y_n = y_G + \eta_n, \quad z_n = z_G + \zeta_n,$$

となるので、分子全体の運動エネルギーは、

$$\begin{aligned} \epsilon &= \frac{1}{2} \sum_{n=0}^{N-1} m_n (\dot{x}_n^2 + \dot{y}_n^2 + \dot{z}_n^2) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{n=0}^{N-1} m_n [(\dot{x}_G + \dot{\xi}_n)^2 + (\dot{y}_G + \dot{\eta}_n)^2 + (\dot{z}_G + \dot{\zeta}_n)^2] \\ &= \frac{1}{2} M (\dot{x}_G^2 + \dot{y}_G^2 + \dot{z}_G^2) \\ &\quad + \sum_{n=0}^{N-1} m_n (\dot{x}_G \dot{\xi}_n + \dot{y}_G \dot{\eta}_n + \dot{z}_G \dot{\zeta}_n) + \frac{1}{2} \sum_{n=0}^{N-1} m_n (\dot{\xi}_n^2 + \dot{\eta}_n^2 + \dot{\zeta}_n^2), \end{aligned}$$

のように計算できる。ところで、重心座標系は重心が原点になるように選ばれた座標系であるので、

$$\sum_{n=0}^{N-1} m_n \xi_n = \sum_{n=0}^{N-1} m_n \eta_n = \sum_{n=0}^{N-1} m_n \zeta_n = 0,$$

が成立する。この数式を時間について微分すると、(3.11) の右辺の第2項がゼロであることがわかる。したがって、

$$\epsilon = \frac{1}{2} M (\dot{x}_G^2 + \dot{y}_G^2 + \dot{z}_G^2) + \frac{1}{2} \sum_{n=0}^{N-1} m_n (\dot{\xi}_n^2 + \dot{\eta}_n^2 + \dot{\zeta}_n^2),$$

が導かれる。この数式の第1項は重心の運動エネルギーであり、第2項は重心系から見た運動エネルギーである。よって、分子の運動エネルギーは、重心の運動エネルギーと重心系から見た運動エネルギーの和である。

酸素 O_2 や窒素 N_2 のような2原子で構成される分子を考えよう。そのような分子は、2個の原子が棒でつながり、これらの原子間の距離が固定されているモデルを考えればよい。先ほど準備したように、二つの原子で構成される分子は、重心の運動と重心系から見た運動を考えればよい。重心の運動は、単原子分子と同様に、 x, y, z の三つの成分を独立に考えることができるので自由度が3である。分子を構成する原子を原子0と原子1とし、重心系における座標が $[x_0, y_0, z_0]$ と $[x_1, y_1, z_1]$ であるとする。原子0について、座標を球面座標系で表現し、

$$x_0 = r_0 \sin \theta_0 \cos \varphi_0, \quad y_0 = r_0 \sin \theta_0 \sin \varphi_0, \quad z_0 = r_0 \cos \theta_0,$$

のように書く。ここで、座標 $[r_0, \theta_0, \varphi_0]$ は図3.4のように定義されている。分子を構成する二つの原子が棒でつながったモデルを考えているので、重心からの距離 r_0 は定数である。

座標成分を時間について微分すると,

$$\begin{aligned} \dot{x}_0 &= r_0 \dot{\theta}_0 \cos \theta_0 \cos \varphi_0 - r_0 \dot{\varphi}_0 \sin \theta_0 \sin \varphi_0, \\ \dot{y}_0 &= r_0 \dot{\theta}_0 \cos \theta_0 \sin \varphi_0 + r_0 \dot{\varphi}_0 \sin \theta_0 \cos \varphi_0, \\ \dot{z}_0 &= -r_0 \dot{\theta}_0 \sin \theta_0, \end{aligned}$$

が得られる。これらの導関数は重心系における原子0の速度である。なお、 $\dot{\theta}_0$ のように上にドットを付した記号は時間についての導関数を意味する。これらの導関数を用いて原子0の運動エネルギーを計算すると,

$$\epsilon_0 = \frac{1}{2} m_0 r_0^2 (\dot{\theta}_0^2 + \dot{\varphi}_0^2 \sin^2 \theta_0),$$

が得られる。ここで、 m_0 は原子0の質量である。原子1の質量を m_1 , 球面座標における位

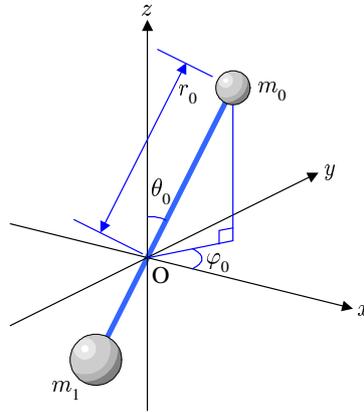


図 3.4: 重心系における二原子分子

置を $[r_1, \theta_1, \varphi_1]$ とすると, 原子1の運動エネルギーも同様に計算できる。その結果, 原子0と原子1で構成される分子の運動エネルギーは,

$$\begin{aligned} \epsilon &= \epsilon_0 + \epsilon_1 = \frac{1}{2} m_0 r_0^2 (\dot{\theta}_0^2 + \dot{\varphi}_0^2 \sin^2 \theta_0) + \frac{1}{2} m_1 r_1^2 (\dot{\theta}_1^2 + \dot{\varphi}_1^2 \sin^2 \theta_1) \\ &= \frac{L^2}{2(m_0 + m_1)^2} [m_0 m_1^2 (\dot{\theta}_0^2 + \dot{\varphi}_0^2 \sin^2 \theta_0) + m_0^2 m_1 (\dot{\theta}_1^2 + \dot{\varphi}_1^2 \sin^2 \theta_1)] \\ &= \frac{1}{2} \cdot \frac{m_0 m_1 L^2}{m_0 + m_1} (\dot{\theta}_0^2 + \dot{\varphi}_0^2 \sin^2 \theta_0), \end{aligned}$$

となる。この結果を得るにあたり, 座標系が重心系であること条件:

$$r_0 = \frac{m_1 L}{m_0 + m_1}, \quad r_1 = \frac{m_0 L}{m_0 + m_1},$$

を用いた。この条件は, 二つの原子の重心が原点であり, しかも, 原子間の距離が L であることを意味している。さらに, 二つの原子を結ぶ線分が原点を通ることから,

$$\theta_1 = \pi - \theta_0, \quad \varphi_1 = \varphi_0 + \pi,$$

も条件となる。伸び縮みしない棒でつながれた二原子の運動は、重心系から見ると回転運動だけしか見えない。言い換えると、重心系でみた運動エネルギーは回転運動によるエネルギーである。二原子分子の回転エネルギーは θ_0 と φ_0 の2つの成分で記述できるので自由度が2である。任意の観測者の系を考えると、重心の運動は、単原子分子と同様に、 x , y , z についての自由度が与えられるため自由度が3である。よって、二原子分子は、重心運動の自由度3と回転運動の自由度2なので、合計で5の自由度をもつ。

統計力学によって証明できる事実によると、温度 T において、一つの自由度あたり $k_B T/2$ のエネルギーが分配される。それゆえに、単原子分子は運動の自由度が3であるので運動エネルギーの平均が $3k_B T/2$ だったのだ。酸素 O_2 のような2原子分子は運動の自由度が5であるので運動エネルギーの平均が $5k_B T/2$ となる。単原子分子と2原子分子の運動エネルギーの違いは、比熱が異なることを意味する。体積一定のもとで、単原子分子の気体1モルの温度を ΔT だけ上昇させるには、

$$\Delta Q = N_A \cdot \frac{3}{2} k_B \Delta T = \frac{3}{2} R \Delta T,$$

の熱量が必要である。これに対し、二原子分子の気体1モルの温度を ΔT だけ上昇させるには、

$$\Delta Q = N_A \cdot \frac{5}{2} k_B \Delta T = \frac{5}{2} R \Delta T,$$

の熱量を与えなければならない。単原子分子より多くの熱量が必要ということである。これから定積モル比熱を算出すると、単原子分子の場合、

$$C_V = \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_V = \frac{3}{2} R,$$

となる。一方、二原子分子の定積モル比熱は、

$$C_V = \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_V = \frac{5}{2} R,$$

となる。この比熱の違いは、単原子分子に比べ、二原子分子の方が熱しにくいことを意味する。その理由は、二原子分子では与えた熱量の一部が分子の回転運動に割り当てられ、重心運動に割り当てられる比率が小さいからである。

一般化して、運動の自由度が f である気体分子を考えよう。等分配の法則を適用すると、気体分子1個当たりの平均運動エネルギーは $\langle \epsilon \rangle = f k_B T/2$ となる。この場合、定積モル比熱は、

$$C_V = \frac{f}{2} R,$$

で与えられる。既に示したように、定圧モル比熱は、与えた熱量が体積を膨張させる仕事に使用されるため定積モル比熱より大きな値になる。具体的には、熱力学第1法則 $\Delta Q =$

$\Delta U + p\Delta V$ により,

$$\begin{aligned} C_p &= \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_p = \left(\frac{\Delta U}{\Delta T} \right)_p + p \left(\frac{\Delta V}{\Delta T} \right)_p \\ &= C_V + \frac{R\Delta T}{\Delta T} = C_V + R, \end{aligned}$$

となる。ここで、1モルの理想気体の状態方程式 $pV = RT$ を利用した。つまり、比熱比は、

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{f+2}{f},$$

となる。この関係の有効性を確認するため、気体分子のモル比熱を表 3.2 に記載する。上の二つは単原子分子である。単原子分子は自由度が $f = 3$ であり、比熱比は $\gamma = 5/3$ となり、表に書かれた値とほぼ一致する。水素から塩素までは二原子分子である。理論的に予想される比熱比 $\gamma = 7/5$ であり、表に書かれた比熱比はその値に近い。残りの分子は3個以上の原子で構成される分子である。比熱比が $\gamma = 8/6$ に近い値であることから、自由度が $f = 6$ であると考えられる。測定で得られた定圧モル比熱 C_p についても、理論的に予

表 3.2: 気体の比熱

気体分子	比熱比 γ	定圧モル比熱 C_p [J/mol·K]	定積モル比熱 C_V [J/mol·K]
ヘリウム He	1.66	20.97	12.64
アルゴン Ar	1.68	20.84	12.51
水素 H ₂	1.41	28.42	20.09
窒素 N ₂	1.41	28.67	20.34
酸素 O ₂	1.40	29.21	20.84
一酸化炭素 CO	1.40	29.01	20.68
酸化窒素 NO	1.40	29.21	20.89
塩化水素 HCl	1.40	29.47	21.34
塩素 Cl ₂	1.36	33.44	25.11
水 H ₂ O	1.32	35.78	24.46
二酸化炭素 CO ₂	1.30	36.46	28.13
アンモニア NH ₃	1.31	36.79	28.46
メタン CH ₄	1.31	35.57	27.04

表のうち、比熱比と定圧モル比熱が測定値である。比熱比は音速測定によって決定している。定積モル比熱は、 $\gamma = C_p/C_V$ から決定された。

想できる値に近い。ただし、塩素 Cl₂ が理論値との差異が大きい。それは、原子間がほかの分子に比べ、ばねのような弾性が強いと考えられる。

構成原子が3個以上の分子は、上で導出した $\gamma = (f+2)/f$ によると自由度が6と考えられる。二原子分子と自由度が異なるのは図 3.5 を考えればよい。二原子分子と三原子以上の分子で自由度が異なるのは、回転運動が関係している。二原子分子の場合、図 3.5 (a)

に示すように、原子間を結ぶ線分を回転軸に選ぶと運動エネルギーがゼロになる。つまり、原子間を結ぶ線分を回転軸に選ぶ自由はなく、選ぶことができる回転軸はそれと直交する二つの方向のみである。したがって、二原子分子の回転の自由度は2である。三原子分子の回転を考えるには、便宜的に、二原子分子に新たな原子を追加したモデル(図3.5 (b))を考えるとよい。二原子分子で回転の運動エネルギーがゼロであった軸を中心に回転した場合、追加した新たな原子のおかげで運動エネルギーがゼロにならない。つまり、その軸も新たに回転の自由度として使うことができる。その結果として、自由度が3になるのだ。重心運動が自由度3をもつため、三原子分子は合計で自由度6をもつ。

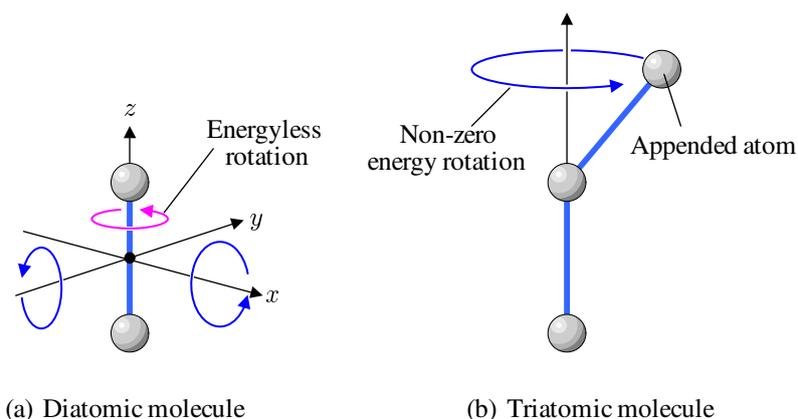


図 3.5: 気体分子の回転運動

構成原子の数がさらに多くなっても自由度は6である。回転方向だけを考えると、3次元空間である以上、他に自由度のとりようがない。しかし、構成原子が増えても本当に自由度は6のままであろうか? 次の項で多原子分子の自由度を、もう少し数学的に議論しよう。

3.4.2 多原子分子の自由度

単原子分子の運動の自由度は3、二原子分子の自由度は5、さらに、3個以上の原子で構成される分子の自由度は6である。分子の構成原子がどんなに増えても自由度は6である。その理由は、前項で回転するイラスト(図3.5)を用いて簡単に説明した。その説明では狐につままれたような気がしている読者のために、数式を用いて多原子分子の自由度を説明しよう。

重心運動はいかなる場合にも自由度3をもっていることは明らかであるので、ここでは重心系から見た運動だけを考える。多原子分子をいきなり考えるのも難しいので、二原子分子から始めよう。分子を構成する原子の座標を $[x_0, y_0, z_0]$, $[x_1, y_1, z_1]$ とする。運動をすると、これらの座標成分が変化する。二つの分子が勝手に運動するのであれば自由度は6

となるのだが、分子の運動には制約があるので自由度はそれよりも小さくなる。まず、重心座標系を考えているので、

$$m_0x_0 + m_1x_1 = 0, \quad m_0y_0 + m_1y_1 = 0, \quad m_0z_0 + m_1z_1 = 0,$$

が成立する。さらに、分子を構成する二つの原子の間の距離が一定 (L_{01} とする) であるとしよう。その条件を数式で表すと、

$$(x_0 - x_1)^2 + (y_0 - y_1)^2 + (z_0 - z_1)^2 = L_{01}^2,$$

となる。距離に関する条件に、重心座標系であることの条件を代入すると、

$$\frac{(m_0 + m_1)^2}{m_1^2} (x_0^2 + y_0^2 + z_0^2) = L_{01}^2,$$

のように書き換えられる。この時点で、 x_1, y_1, z_1 は消去されている。新たに得られた関係式を z_0 について解くと、

$$z_0 = \sqrt{\frac{m_1^2 L_{01}^2}{(m_0 + m_1)^2} - x_0^2 - y_0^2},$$

が得られる。この関係を用いると z_0 も消去することができ、二原子分子の運動を x_0 と y_0 だけで記述することができる。このように二つの記号で記述できるので、重心系からみた運動の自由度は2である。

上で示した処方箋を三原子分子にも適用しよう。三原子分子の運動を示すには、座標 $[x_n, y_n, z_n]$ における添え字 n が0から2であるので、9個の座標線分が存在する。三原子分子の場合、重心系であることを示す条件は、

$$m_0x_0 + m_1x_1 + m_2x_2 = 0, \quad m_0y_0 + m_1y_1 + m_2y_2 = 0,$$

$$m_0z_0 + m_1z_1 + m_2z_2 = 0,$$

である。この条件を用いれば、運動の記述から x_2, y_2, z_2 の三つの座標成分を消去でき、6個の座標成分で運動が記述できることになる。ところがまだ制約事項の設定が可能である。二原子分子と同様に原子間の距離を規定する。三原子分子では、図3.6に示す三つの距離 L_{01}, L_{12}, L_{20} を規定しなければならない。規定する距離が二つ以下であれば、分子の形状が変化する自由度を与えてしまうからだ。図に示すように三角形の辺の長さを指定することによって分子の形が安定するのだ。なお、図に描いた原子間の線分は、原子間の化学的な結合を意味する線ではない。この線は、長さを規定するために便宜的に描いた線である。これら三つの長さを規定することによって、

$$(x_0 - x_1)^2 + (y_0 - y_1)^2 + (z_0 - z_1)^2 = L_{01}^2,$$

$$(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2 = L_{12}^2,$$

$$(x_2 - x_0)^2 + (y_2 - y_0)^2 + (z_2 - z_0)^2 = L_{20}^2,$$

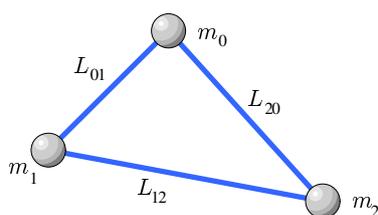


図 3.6: 三原子分子の長さの規定

なる制約条件が設定できる。そのうち、添え字 2 が付加された座標は既に消去されている。これらの方程式を添え字 1 の座標について解けば添え字 1 の座標も消去でき、結果的に添え字 0 をもつ三つの座標成分のみで運動を記述できるはずである。したがって、重心系における三原子分子の運動の自由度は 3 である。

四原子分子では、原子の座標成分は $4 \times 3 = 12$ 個存在する。これまでと同様に重心が原点でなければならない条件から三つの方程式が得られる。その結果、座標成分を三つ消去することができ、9 個の座標成分で運動を記述できる。さらに、これまでと同様、原子間の距離に制約条件を設けることができる。図 3.7 (a) のように五つの距離に制約を設けるとどうであろうか? すべての原子が三角形を構成し、安定しているように見える。しかし、

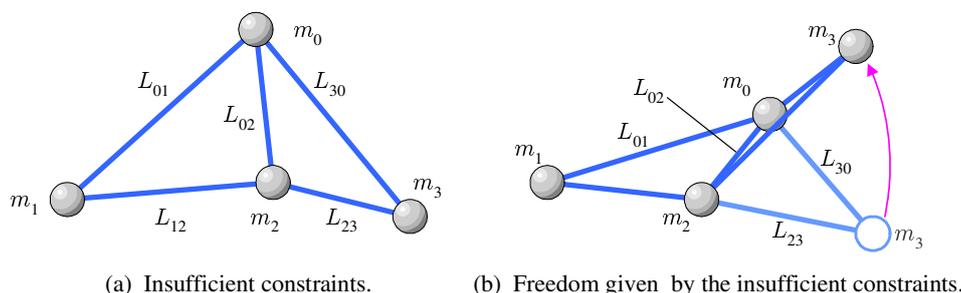


図 3.7: 四原子分子における不十分な制約条件

それは平面的にみたときの話である。立体的にみると、図 3.7 (b) のように、 L_{02} を軸として回転できる自由度が残っている。これでは分子の立体的な形状を保つことができない。立体的な形状を保つには、図 3.8 に示す距離 L_{13} を制約条件に加えないといけない。この新たな制約条件によって、 L_{02} を軸とする回転が妨げられ、立体的な形状を維持できるのだ。平面では三角形が安定した形状であるが、立体では四面体が安定した形状なのだ。つまり、四原子分子では距離に関する制約条件が 6 個必要となる。各制約条件が一つの方程式となるので、距離に関する制約条件によって 6 個の座標成分を消去できる。もともと 12 個あった座標成分のうち、重心の条件で 3 個消去され、距離に関する制約条件で 6 個消去されるので、座標成分はあと 3 個しか残っていない。したがって、四原子分子の重心系での運動の記述は、三つの座標成分で記述できるので、自由度が 3 ということだ。

五つ以上の原子で構成される分子も同様である。例えば、 N 個の原子で構成される分子

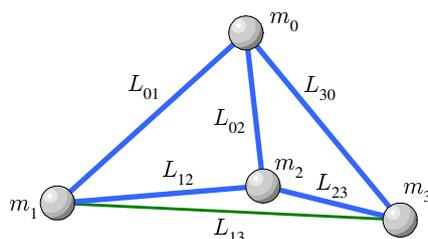


図 3.8: 四原子分子における適切な制約条件

を考えよう。構成原子の座標は全部で $3N$ 個の座標成分をもっている。まず、重心が原点である条件から三つの方程式がつけられるので、3 個の座標成分が消去できる。続いて、距離に関する制約条件を設定する。設定のしかたは図 3.9 に示す八原子分子の例を参考にすればよい。まず、第 0 番目の原子から番号順にたどりながら、距離 $L_{01}, L_{12}, L_{23}, \dots, L_{N-1,0}$ を設定する。この操作によって N 個の方程式がつけられる。次に、原子 0 からすべての原子への距離 L_{0n} を設定する。ただし、 L_{01} と $L_{0,N-1} (= L_{N-1,0})$ は前の操作で設定済みあるので除外する。この操作によって、 $N-3$ 個の方程式がつけられる。この時点ですべての原子が

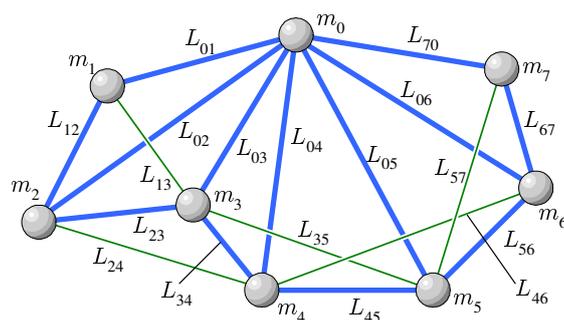


図 3.9: 八原子分子の距離に関する制約条件

三角形の頂点となり、分子構造は平面的に安定する。立体的に安定させるには隣り合う三角形の間に棒を差し込む要領で距離を規定する。具体的には、 $L_{13}, L_{24}, L_{35}, \dots, L_{N-3,N-1}$ のように二つ先の原子との距離を規定する。この操作で分子構造は立体的に安定する。この操作によって、 $N-3$ 個の方程式がつけられる。したがって、距離の規定によって $3N-6$ 個の方程式がつけられたことになる。したがって、運動の記述のために最終的に残った座標成分の数は、

$$3N - 3 - (3N - 6) = 3,$$

となる。つまり、重心系での運動は、 $N \geq 3$ であれば、原子の数とは無関係に、わずか 3 個の座標成分だけで記述できるのである。したがって、3 個以上の原子で構成される分子は、その原子の数とは無関係に、重心系での運動について自由度 3 をもつ。

運動の自由度は重心運動の自由度と、重心系から見た運動の自由度の和である。重心系から見た運動とは、この場合、原子間の距離を一定とし、立体的な分子構造が不変である

条件を課しているため、回転運動にほかならない。考察された分子運動の自由度は、表 3.3 に記述するように、単原子分子では 3、二原子分子では 5、三原子以上から構成される分子では 6 となる。この結果は、表 3.2 に記載した気体の比熱と合致する。

表 3.3: 気体の分子運動の自由度

	単原子分子	二原子分子	三原子以上の分子
重心運動	3	3	3
回転運動	0	2	3
合計	3	5	6

3.4.3 固体の比熱

気体分子と同様に固体についても同様に自由度を考察でき、比熱を導出することができる。固体は、気体と違い、自由に運動することはできないが、固体にも温度という概念があるからには、熱運動をしていると考えるのが自然である。固体を構成する分子はぎっしりと配列しているが、熱せられると、わずかに動ける範囲内で振動をすることを考えよう。固体として成立するためには、構成原子を束縛する何らかの力が作用している。その力を分子間力と呼ぶ。固体は分子間力がばねのように働き、振動をするのだ。

束縛を受けた状態で振動するモデルと言え、もっとも簡単なものが調和振動子である。例えば、1次元の調和振動子の変位を x 、速度を v とすれば、調和振動子のエネルギーは、

$$\epsilon = \frac{1}{2}mv^2 + \frac{1}{2}m\omega^2x^2,$$

となる。もっとも簡単なモデルとして、図 3.10 に示すような各分子にばねが取り付けられたモデルがある。このモデルは**アインシュタインモデル**と呼ばれている。アインシュタインモデルでは、ばねの一端が分子に取り付けられていて、もう一端が固定されている。構成分子は熱によってエネルギーを得ると振動するのだが、その運動はばねによって制限されている。このモデルによると、構成原子はそれぞれ独立に運動することができる。図 3.10 は 2 次元的につながった構成を描いているが、実際には 3 次元的につながっていると考えてよい。分子一つの運動エネルギーは、

$$\epsilon = \frac{m}{2}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) + \frac{m}{2}(\omega_x x^2 + \omega_y y^2 + \omega_z z^2),$$

のように書くことができる。このエネルギーの前半が運動エネルギー、後半がポテンシャルエネルギーである。自由度を考える場合、運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの双方の成分を考える必要があり、この場合、自由度は 6 となる。自由度一つあたり、エネ

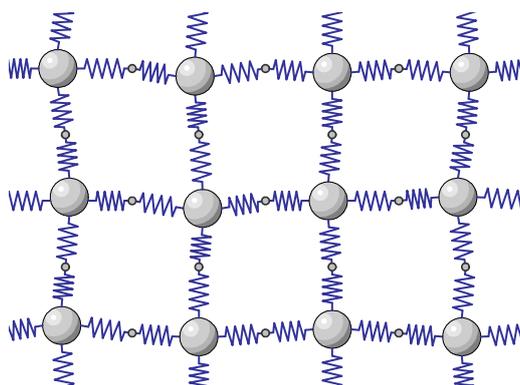


図 3.10: 調和振動子による固体構造のモデル

ルギー $k_B T/2$ が配分されるので、固体を構成する分子一つあたりのエネルギーは $3k_B T$ となるのだ。このモデルから、固体分子のモル比熱は $C_V = 3R$ となる。その規則性は**デュロン・プティの法則**と呼ばれ、1819年にフランスのピエール ルイ デュロンとアレクシ テレーズ プティが、それぞれ独立に実験的に見出した法則である。

3.5 実在気体

これまで、ボイル・シャルルの法則が厳密に成立する気体として理想気体を取り扱った。実在の気体はボイル・シャルルの法則が完全に成立するわけではない。ボイル・シャルルの法則は、低圧の気体、もしくは、高温の気体でよく成立する。この条件は、単位体積当たりの分子数が少ない状態である。視点を変えれば、気体分子の大きさが無視できない状態であればボイル・シャルルの法則との乖離が生じるわけである。本節では、気体分子の大きさが無視できない場合の状態方程式について議論する。

3.5.1 気体の分子間隔

水は1気圧のもとでは沸点が 100°C である。つまり、1気圧のもとで、水は 100°C 未満は液体、その温度以上に熱せられると気体に状態変化する。液体の水はほぼ正確に 1.0 g/cm^3 の密度である。その密度は沸騰する直前までほとんど変わらない。沸騰すると気体になるので、近似的にボイル・シャルルの法則にしたがう。理想気体は標準状態 (1気圧, 25°C) で1モルあたり 24.8 リットルの体積を占める。沸騰によって気化した 100°C の水蒸気が理想気体とみなすと、1気圧のもとで占める体積は温度に比例するので、

$$\frac{273.15 + 100}{273.15 + 25} \times 24.8\text{ l} = 31.0\text{ l},$$

のように計算できるので、水蒸気は1モルあたり31.0リットルを占める。ところで、1モルの水蒸気の質量は約18.0 gであるから、その水蒸気の密度は、

$$\frac{18.0 \text{ g}}{31.0 \text{ l}} = 5.80 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^3,$$

程度である。この密度は液体のときに比べると1700分の1程度の希薄な状態である。水以外の物質でも気化すると1000倍程度に膨張する。つまり、分子間はその3乗根である10倍程度の距離を隔てることになるのだ。分子の個数密度の3乗根の逆数が分子間の距離と考えることができるので、液体の状態では、

$$\left(\frac{10^{-6} \text{ m}^3}{6.022 \times 10^{23}} \right)^{1/3} = 3.10 \times 10^{-10} \text{ m},$$

が分子間の距離である。この距離は酸素原子のファンデルワールス半径の2倍に近い。気化すると、分子間の距離は、

$$\left(\frac{31.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{6.022 \times 10^{23}} \right)^{1/3} = 37.2 \times 10^{-10} \text{ m},$$

のように大きくなる。液体の水の分子間距離 $3.0 \times 10^{-10} \text{ m}$ は分子の大きさとも考えることもできるが、ある力が働いてその距離より近づけなくなっているとも考えることもできる。分子間に作用するそのような力は**ファンデルワールス力**、または、**分子間力**と呼ばれる。気体であっても、圧縮して分子間の距離が小さくなると分子間力によってボイル・シャルルの法則が成立しなくなると考えるのだ。

3.5.2 実在気体の状態方程式

実在気体については分子間力がボイル・シャルルの法則との差異を生み出していることを前節で述べた。分子間力がファンデルワールス力と呼ばれるように、分子間力に由来する実在気体の状態方程式を導いたのはファンデルワールスであった。ファンデルワールスが導いた状態方程式は、現実の状態を表現できる方程式でないが、気体から液体への状態変化と対応づけできる特徴があるため興味深い。

理想気体1モルの状態方程式 $pV = RT$ に、分子間力に関係しそうな変化を与えて実在気体の状態方程式を推測しよう。分子間力は、分子の大きさが無視できない場合に優勢となるので、状態方程式を、

$$p(V - b) = RT,$$

のように書き換えると実在気体の状態方程式に近づくのではないだろうか。ここで、 b は体積 V の中に占める気体分子の体積と考えるとよい。当然、 b は物質によって決まる定数

である。これを圧力 p について解くと、

$$p = \frac{RT}{V - b},$$

となるのだが、さらに、分子間力が圧力に及ぼす影響を加えよう。分子間力は分子間をつなぎとめて、できるのであれば固体の状態にしようとする力である。運動エネルギーが大きく、分子間力を振り切って自由に運動している状態が気体である。ということは、分子間力は気体分子の自由運動を抑制するはずなので、圧力を弱めるはずである。どれくらいの割合で弱めるのだろうか？ 分子どうしが接近すれば分子間力が強まるので、 V に依存すると考えてよいだろう。すでに、状態方程式から得られた圧力 p は V^{-1} の項をもっているので、分子間力の影響として V^{-2} の項を追加してみよう。つまり、

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}, \quad (3.11)$$

と書くことができる。さきほど述べたように、分子間力は圧力を弱めるはずなので、追加した項は負の符号をもっている。なお、 a は物質によって決まる定数である。この数式を書き換えて得られる数式:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT, \quad (3.12)$$

は、**ファンデルワールスの状態方程式**と呼ばれる。分子数を n モルとしたとき、ファンデルワールスの状態方程式は、

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT, \quad (3.13)$$

のように書き換えられる。この書き換えは次のように考えればよい。状態方程式 (3.12) において圧力を弱める項 a/V^2 は分子数密度の自乗に比例すると考えればよい。その場合、分子数が n モルであれば、その項は $n^2 a/V^2$ と書き換えられる。一方、状態方程式における $V - b$ は気体分子が自由に使用できる体積であると考えている。分子数が n モルであれば、その体積は $V - nb$ となると考えればよい。したがって、ファンデルワールスの状態方程式は (3.13) のように書き換えられるのだ。

ファンデルワールスの状態方程式によると、 p を V の関数と考えたとき、 p は必ずしも単調減少関数とは限らない。温度 T を定数としたときの p - V 曲線 (等温線) を描くと、図 3.11 のように温度によって形状が変わるのだ。高い温度では理想気体の状態方程式に近い形状 ($pV = \text{const}$) であるが、 T が小さくなると、単調減少でなく、極小値をもつ関数に変化する。なお、図中に書いた T_c とは、等温線が単調減少関数でなくなる境界線の温度である。その温度 T_c は臨界温度と呼ばれる。臨界温度を得るには、図 3.11 を観察するとよい。図中の $T = T_c$ における点 C は、グラフの傾きがゼロになる点である。その点は、グラフの変曲点でもあるので、圧力 p を V で偏微分した 1 階の導関数と 2 階の導関数が同時にゼロ

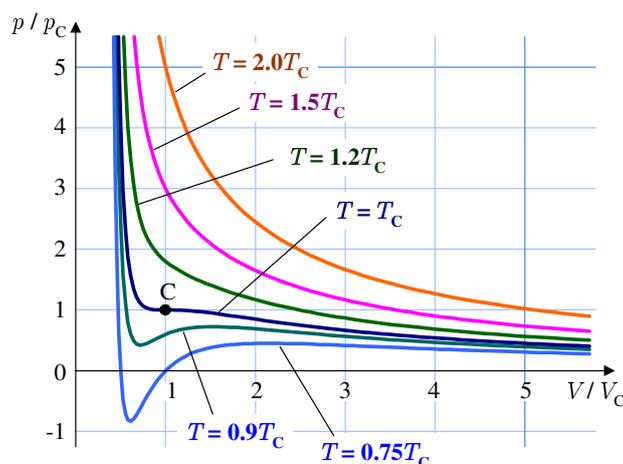


図 3.11: ファンデルワールスの状態方程式による等温線

になる。これを利用すると臨界温度が得られる。その偏導関数を計算すると、

$$\frac{\partial p}{\partial V} = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3},$$

$$\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} = \frac{2RT}{(V-b)^3} - \frac{6a}{V^4},$$

が得られる。これらの導関数がともにゼロになる条件で方程式を連立させると、 $V = 3b$ がただちに得られる。これを1階の偏導関数に代入すると、 $RT = 8a/27b$ が得られ、これをファンデルワールスの状態方程式に代入すると、 $p = a/27b^2$ であることがわかる。これらの状態量は、臨界温度における変曲点の状態ようであるので、 V 、 T 、 p の代わりに V_c 、 T_c 、 p_c なる記号で記述するなら、

$$V_c = 3b, \quad T_c = \frac{8a}{27bR}, \quad p_c = \frac{a}{27b^2}, \quad (3.14)$$

となる。これらの物理量は、それぞれ、臨界容、臨界温度、臨界圧力と呼ばれる。いくつかの物質についてファンデルワールスの状態方程式の係数 a と b を表3.4に記載する。記載した気体の中でヘリウムの係数(特に a)が最も小さい。係数の比較から、ヘリウムが理想気体に近いふるまいをすることがわかる。

臨界とは気体を圧縮したときに凝縮が発生する限界を意味する。その臨界についてファンデルワールスの状態方程式に基づいて説明しよう。ファンデルワールスの状態方程式は、興味深い特徴を持っている。図3.11に示すように、圧力が負の値になることはあり得ない。ところが、臨界温度 T_c における曲線のように、傾きがゼロになる振る舞いは実在の気体で起きる現象である。実際の気体を圧縮していくと、体積が減少するとともに圧力が高まる。圧力が、その温度におけるその物質の飽和蒸気圧に達すると、気体は部分的に液化する。さらに圧縮をすると、さらに液化が進む。液化が進行するうちは気体を圧縮して

表 3.4: ファンデルワールスの状態方程式の係数

気体		a [Pa·m ⁶ /mol ²]	b [m ³ /mol]
ヘリウム	He	3.45×10^{-3}	2.38×10^{-5}
水素	H ₂	2.48×10^{-2}	2.67×10^{-5}
窒素	N ₂	1.41×10^{-1}	3.92×10^{-5}
酸素	O ₂	1.38×10^{-1}	3.19×10^{-5}
二酸化炭素	CO ₂	3.65×10^{-1}	4.28×10^{-5}
水蒸気	H ₂ O	5.53×10^{-1}	3.30×10^{-5}

も、圧力はその温度における飽和蒸気圧のまま一定である。圧縮を続けていけばすべての気体が液化する。その後は、圧縮すると圧力が上昇ようになる。その凝縮の過程を図 3.11 を用いて説明しよう。この図の $T < T_c$ の曲線に注目してもらいたい。この曲線では圧力の極小値が負になっている。グラフ上で水平方向の線分を設定し、その線分と等温線

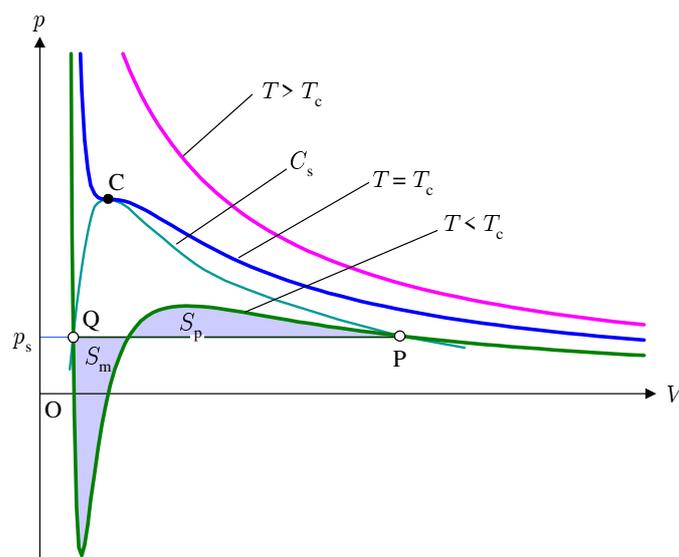


図 3.12: ファンデルワールスの状態方程式による凝縮の説明

で囲まれた面積のうち、線分より下の面積 S_m と上の面積 S_p が等しく ($S_m = S_p$) なるように線分の位置を決める。この線分と等温線の交点のうち、 V が最も大きい点を P 、 V が最も小さい点を Q とする。さらに、そのときの圧力を p_s とする。臨界温度より低温 ($T < T_c$) で温度を一定に保って気体を圧縮すると、 p - V 線図は $T < T_c$ の曲線を右からたどる。点 P に達したところで、気体の凝縮が始まるのだ。さらに圧縮を継続すると、 p - V 線図は曲線の代わりに線分 PQ をたどるようになる。凝縮が進行する間、気体の圧力が変化しないのである。そのときの圧力 p_c は気体の飽和蒸気圧である。気体の凝縮は点 Q で完了し、さらに圧縮を継続するなら、 p - V 曲線は $T < T_c$ の等温曲線をたどるようになる。なお、図中に描いた曲線 C_s は温度を変えたとき凝縮の始点 P と終点 Q がたどる軌跡をプロットした

曲線である。温度の上昇とともにPとQの距離が小さくなり、臨界温度でPとQが完全に一致する。それより高い温度では、気体を圧縮していても、凝縮する前に気体と液体の区別ができない状態になるので、凝縮が発生しない。つまり、臨界温度とは凝縮の臨界という意味である。凝縮が生じる圧縮過程では、上で説明したように、凝縮中に p - V 線図が横這いになり、凝縮が完了すると、再び、圧力が上昇する現象が観測されている。また、液体を減圧して気化させる場合には、 p - V 線図を逆にたどる。このように、凝縮を含む過程を定性的に説明できるのでファンデルワールスの状態方程式は興味深い。

水の凝縮について図 3.12 から情報を読み取ってみよう。水は1気圧のもとで 100°C で沸騰し、すべて気化すると体積が1700倍まで膨張する。図 3.12 において p_s を1気圧としたとき、点Pの体積が点Qの体積の1700倍である。曲線 C_s と $p > p_s$ で交わるには、さらに温度が高い等温線でなければならない。その事実は、高压の状態の水の沸点が高くなっていることと合致している。さらに圧力を上昇すると沸点が臨界温度となり、それよりも高压の水では沸点が存在しない。水の臨界圧力は220気圧、臨界温度は 342°C である。

ファンデルワールスの状態方程式は凝縮や、臨界の存在を説明することができたが、実在気体を定量的に表現できるとは言えない。表 3.4 に記載した係数と、数式 (3.14) によって臨界温度などを計算することができる。この数式を用いて計算した臨界温度 T_c は、窒素や酸素では近い値となるが、二酸化炭素ではかけ離れた値となる。それに対して、臨界容 V_c はヘリウムでさえ (3.14) による計算値に近い値とは言えない。数式 (3.14) から得られる関係式:

$$\frac{RT_c}{p_c V_c} = \frac{8}{3},$$

によると、 $RT_c/p_c V_c$ は物質とは無関係な定数になるはずである。しかし、表 3.5 によると、 $RT_c/p_c V_c$ は物質に依存しているし、 $8/3 (= 2.67)$ からかけ離れている。

表 3.5: 気体の凝縮についての臨界値

物質		臨界温度 T_c [K]	臨界圧力 p_c [Pa]	臨界容 V_c [m^3/mol]	$RT_c/p_c V_c$
ヘリウム	He	5.2	0.227×10^6	5.72×10^{-5}	3.33
水素	H ₂	33.2	1.297×10^6	6.50×10^{-5}	3.27
窒素	N ₂	126.2	3.39×10^6	8.95×10^{-5}	3.46
酸素	O ₂	154.6	5.04×10^6	7.34×10^{-5}	3.45
二酸化炭素	CO ₂	304.1	7.38×10^6	9.40×10^{-5}	3.64
水	H ₂ O	647.1	2.206×10^7	5.59×10^{-5}	4.36

ファンデルワールスの状態方程式が提唱された1873年では、二酸化炭素の臨界現象しか知られていなかった。ファンデルワールスの状態方程式から臨界現象は、二酸化炭素に限らず一般的な気体に発生するとされ、間もなく、二酸化炭素以外の気体でも臨界現象が

観測された。ファンデルワールスの状態方程式は、その後、気体の液化と極低温の研究の基礎になったようだ。

3.5.3 ジュール・トムソン効果

第2.2.3項で紹介したゲイリュサック・ジュールの実験によると、真空に向かって自発的に気体が膨張した場合、温度変化が生じない。その実験は、二つの容器をつなぐ弁を開くことによって気体が真空に向かって膨張することを仕向けた実験であり、一瞬のうちにして最終状態に変化する。一瞬とはいえ、最終状態に落ち着くまでの間、熱平衡状態であるかは不明である。本項では、熱平衡状態を保ちながら真空への膨張をする実験を紹介し、理想気体と実在気体で発生する現象の違いを述べる。

ゲイリュサック・ジュールの実験のように真空の容器への弁を開くと、気体が急速に真空の容器へ流入するため、容器の間の構造に工夫が必要である。気体の流入を緩やかにするため、図3.13に示すように、多孔質壁 (porous wall) で容器を分離する。多孔質壁とは、綿やスポンジのように細かい孔が多数ある材質であると考えればよい。材質中の孔を通れば壁を通り抜けることはできるが、直進で通り抜けできないようになっている。容器の両側の部屋にピストンが備えられている。初期状態で、左側の容器Aに気体を詰めて、左側のピストンを押し込み、右側の容器Bに供えられたピストンを引く。その操作によって容器Aから容器Bに気体を流し込む。気体を引き込む際には、容器Aの圧力と容器Bの

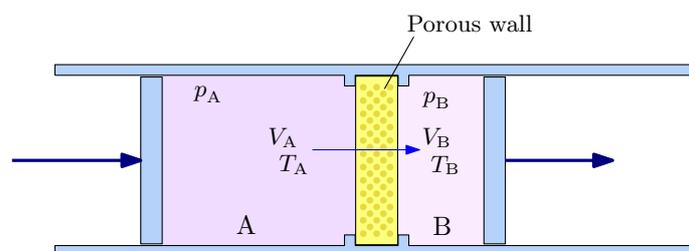


図 3.13: ジュール・トムソン効果の概念

圧力が、それぞれ、 p_A と p_B で一定に保つ。容器Aから容器Bへ気体を引き込むためには、 $p_A > p_B$ が条件となる。ピストンを押し込むことによって、体積 V_A の気体が多孔質壁を通過して容器Bに移動したとする。容器Aについては、圧力 p_A によって外部に仕事 $p_A V_A$ をしたことになる。容器Bについては、外部から $p_B V_B$ を受け取っている。エネルギー保存則によると、これらの仕事は等しくなると考えるかもしれない。しかし、気体が多孔質壁を通過することによって温度が変化すると考えてみよう。つまり、内部エネルギーが変化することを考えるのである。気体は容器Aに存在していた体積 V_A の気体の内部エネルギーを U_A 、多孔質壁を通り抜けて容器Bに入った体積 V_B の内部エネルギーを U_B とする。

壁を通り抜けることによる内部エネルギーの変化は,

$$\Delta U = U_B - U_A = p_A V_A - p_B V_B,$$

となる。これは、気体が容器 A を押し出される際に仕事 $p_A V_A$ を受け取り、容器 B で仕事 $p_B V_B$ を渡したという数式になっている。この等式は,

$$U_A + p_A V_A = U_B + p_B V_B, \quad (3.15)$$

のように書き換えられる。この数式は、エンタルピーが保存されることを意味している。言い換えると、多孔質壁を用いたこの操作はエンタルピー一定のもとで実行されているのだ。

ここで示した内部エネルギーの変化は、完全に密閉されたシリンダー内部をピストンで圧力を加えた場合と違うことに注意が必要である。密閉されたシリンダーの場合、外部からの仕事を受けて気体の内部エネルギーが変化するのだが、多孔質壁を通して気体を移送したとき、違う要因で内部エネルギーが変化する。容器 A ではピストンを押し込むことによって内部エネルギーをもった気体が外に出てしまい、その結果として内部エネルギーが減少したのである。容器 B は内部エネルギーをもった気体が入ってくることで内部エネルギーが増加したのだ。さて、この操作によって気体の温度はどのように変化するだろうか？

温度の変化を調べるには、温度 T を圧力 p で微分してみるとよい。ただし、上で述べたようにエンタルピー H が一定であることが条件だ。つまり、 $(\partial T/\partial p)_H$ が知りたいのだ。そのために、

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \left(\frac{\partial p}{\partial H}\right)_T \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = -1, \quad (3.16)$$

なる関係式に注目しよう。この等式がなぜ成り立つかを説明しなければならないだろう。エンタルピーは $H \equiv U + pV$ のように定義された量である。この量の全微分表現は、

$$\begin{aligned} dH &= dU + p dV + V dp \\ &= T dS - p dV + p dV + V dp = T dS + V dp, \end{aligned}$$

のように書くことができる。この全微分表現から、エンタルピー H はエントロピー S と圧力 p の関数として書けることがわかる。ところが、全微分表現から $\partial H/\partial S = T$ であることがわかるので、 S の代わりに、 T の関数だと考えてもよい。つまり、エンタルピー H が T と p の関数 $H(T, p)$ であるのなら、第 1.7.4 項で扱ったマクスウェルの規則によって (3.16) が成立するのである。その等式を用いると、

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\frac{1}{(\partial H/\partial T)_p} \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{nC_p} \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T,$$

が得られる。ここで、 C_p は定圧モル比熱、 n はモル数である。定圧モル比熱がエンタルピーを温度について偏微分すると得られることは第 2.2.2 項で説明した。

上で述べたように、エンタルピー H の全微分表現は、 $dH = T dS + V dp$ となる。この関係式について $dT = 0$ とすると、

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V,$$

が得られる。この等式に対して第 2.6 節で導出したマクスウェルの関係式を適用すると、

$$\text{RHS} = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V,$$

が得られる。計算はここで行き詰まるので、温度変化に対する体積の変化率を、

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \beta V,$$

のように定義しよう。ただし、体積の変化率 β は定数とは限らず、 T の関数であるとする。体積の変化率を用いると、 $(\partial H/\partial p)_T = -\beta T V + V$ となるので、

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{\beta T - 1}{nC_p} V, \quad (3.17)$$

が得られる。この温度の変化率は、定積モル比熱 C_p と体積変化率 β を含んでいるため、物質によって異なるだけでなく、その時点の温度や圧力にも依存する。したがって、圧力が p_A から p_B まで変化したときの温度変化を得るには、

$$\Delta T = \int_{p_A}^{p_B} \frac{\beta T - 1}{nC_p} V dp,$$

を計算しなければならない。理想気体の場合、 $pV = nRT$ に注意すると、

$$\beta T = \frac{T}{V} \frac{\partial V}{\partial T} = \frac{T}{V} \frac{\partial}{\partial T} \frac{nRT}{p} = \frac{nRT}{pV} = 1,$$

となる。理想気体では、いかなる場合でも $\beta T = 1$ であるので $\Delta T = 0$ である。つまり、温度変化は発生しない。ゲイリュサック・ジュールの実験と同じ結果である。

実在気体では一般的に $\beta T \neq 1$ であるから圧力が変化することによって温度が変化する。実在気体における、この温度変化は**ジュール・トムソン効果**と呼ばれる。温度上昇と下降の中間として $\beta T = 1$ となる温度が存在し、その温度は**逆転温度**と呼ばれている。一例として、窒素における温度は図 3.14 のように変化する。横軸としてとった圧力は、 10^7 Pa が約 100 気圧であるので、かなりの高圧である。その図において、「へ」の字に曲がり水平方向に伸びる曲線は等エンタルピー線である。多孔質壁を通過するとき、気体はこの曲線

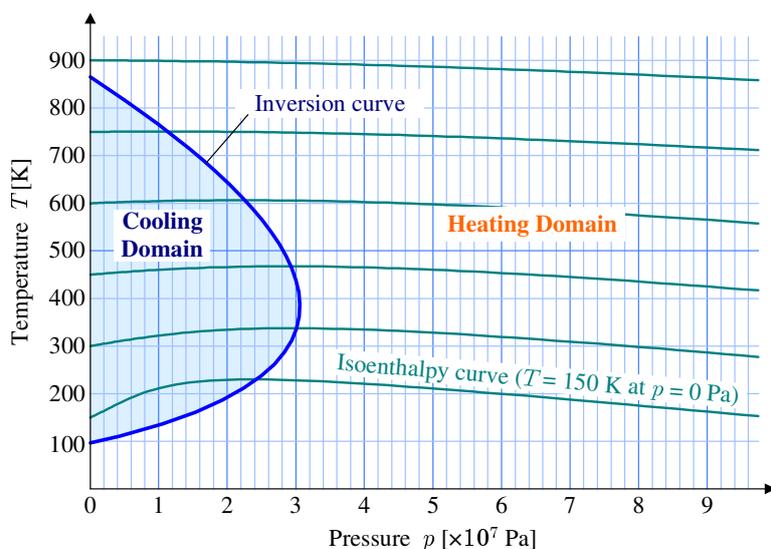


図 3.14: 窒素の等エンタルピー線

上を右から左に動くのだ。圧力が数百気圧を超える状態で等エンタルピー線を左に向ってたどると温度は上昇する。グラフの逆転温度曲線 (inversion curve) との交点で等エンタルピー線をたどった温度は最大となる。その交点が逆転温度である。等エンタルピー線をさらにたどっていくと、圧力低下とともに温度が下がる。逆転温度の内側 (グラフの網掛け領域) が、等エンタルピー線をたどって圧力低下すると温度が低下する領域である。

実在気体では、窒素と同様に、逆転温度の内部で冷却領域が形成される。冷却領域は図 3.14 で示したように、ある温度範囲に限られる。冷却領域を利用して、ジュール・トムソン効果は冷房装置として応用されている。冷却効果を得るには、等エンタルピー線が急勾配である場所を選ぶとよい。図 3.14 によると、等エンタルピーが急勾配であるのは冷却領域の低温側である。つまり、冷房のための媒質は、常温が冷却領域の低温側に含まれるような気体を選ばなければならない。

断熱膨張との違い 高圧状態から低圧状態に変化させることによって温度を変化させることは断熱膨張に似ている。とはいえ、ジュール・トムソン効果は断熱膨張とはまったく異なる現象である。根本的なこととして、断熱膨張はエントロピーが変化しない、すなわち、 $dS = 0$ となる現象である。ジュール・トムソン効果はエンタルピーが一定である。これを数式で書くと、 $dH = T dS + V dp = 0$ が成立する。ジュール・トムソン効果は低圧状態への変化であるので $dp < 0$ である。また、 T と V は性能値である。したがって、ジュール・トムソン効果では $dS > 0$ が成立する。言い換えると、ジュール・トムソン効果はエントロピーが増大する変化、すなわち、不可逆である。他の相違点を含め、断熱膨張とジュール・トムソン効果の相違点を表 3.6 に記載する。

表 3.6: 断熱膨張とジュール・トムソン効果の比較

項目	断熱膨張	ジュール・トムソン効果
保存則	等エントロピー変化。 $dS = 0$.	等エンタルピー変化。 $dH = 0$.
温度変化	必ず低下する。	物質によって, しかも, 温度と圧力によって異なる。理想気体では温度変化が発生しない。
圧力変化	強制膨張による圧力低下。	自由膨張によって定められた圧力に推移する。
可逆性	可逆変化。	不可逆変化。

3.5.4 逆転温度曲線

前項で窒素の等エンタルピー線を示したとき, ジュール・トムソン効果が温度上昇と温度低下を示す領域が逆転温度曲線によって分離されることを説明した。逆転温度曲線は, 様々な等エンタルピー線における逆転温度の集合をつないで得られる曲線である。

実在気体の状態方程式としてファンデルワールスの状態方程式を仮定して, 逆転温度曲線を数学的に特定してみよう。分子の数が n モルのファンデルワールスの状態方程式は,

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT,$$

である。この方程式を圧力 p について解いて得られる数式:

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2},$$

の全微分を計算すると,

$$dp = \frac{nR}{V - nb} dT - \left[\frac{nRT}{(V - nb)^2} - \frac{2n^2 a}{V^3} \right] dV, \quad (3.18)$$

が得られる。ここで $dp = 0$ とすると, 全微分表現は,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{V - nb}{T - \frac{2na}{RV^3}(V - nb)^2},$$

なる偏導関数が得られる。この偏導関数から, 温度 T の変化による体積変化率 β は,

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{V - nb}{TV - \frac{2na}{RV^2}(V - nb)^2},$$

となる。これを利用して逆転温度における状態量を導出しよう。逆転温度では、 $\beta T - 1 = 0$ が成立するので、

$$bT = \frac{2a}{RV^2}(V - nb)^2 = \frac{2a}{R} \left(1 - \frac{nb}{V}\right)^2,$$

が導かれる。この方程式は、

$$\frac{b}{V} = 1 \pm \sqrt{\frac{bRT}{2a}},$$

のように変形できる。この複号のうち、有効な解を示すのは一つだけである。有効な解を決定するには、ファンデルワールスの状態方程式:

$$\left(p + \frac{n^2a}{V^2}\right)(V - b) = nRT,$$

の左辺を計算し、右辺が必ず正になることから符号が決まる。その結果、有効な解は、

$$\frac{b}{V} = 1 - \sqrt{\frac{bRT}{2a}},$$

となる。ここで、 $\kappa \equiv bR/2a$ とおいて、方程式を V について解くと、

$$V = \frac{nb}{1 - \sqrt{\kappa T}}, \quad (3.19)$$

が得られる。この数式は、温度 T が逆転温度であった場合、 n モルの気体分子が占める体積である。この体積 (3.19) をファンデルワールスの状態方程式から得られた圧力の数式 (3.19) に代入すると、

$$\begin{aligned} p &= \frac{nRT}{nb/(1 - \sqrt{\kappa})} - \frac{n^2a}{n^2b^2/(1 - \sqrt{\kappa T})^2} \\ &= \frac{RT(1 - \sqrt{\kappa T})}{b\sqrt{\kappa T}} = \frac{a(1 + \kappa T - 2\sqrt{\kappa})}{b^2} \\ &= \frac{RT}{b\sqrt{\kappa T}} - \frac{RT}{b} - \frac{a}{b^2} - \sqrt{a\kappa T^2}b^2 + \frac{2a}{b^2}\sqrt{\kappa T}, \end{aligned}$$

が得られる。ここで、記号 κ をもとに戻すと、

$$p = -\frac{a}{b^2} - \frac{3RT}{2b} + \sqrt{\frac{8aRT}{b^2}}, \quad (3.20)$$

が得られる。これは、温度 T が逆転温度である場合の温度 T における圧力である。つまり、この数式が逆転温度曲線を与える。いくつかの気体について逆転温度曲線を描くと図 3.15 のようになる。前項で描いた図 3.14 とは縦軸と横軸を入れ替えている。図 3.15 においては、描いた逆転温度曲線の下領域が冷却領域である。ヘリウムの逆転温度は 50 K にも満たず、水素の逆転温度も常温には達していない。実は、ヘリウム、水素、ネオンを以

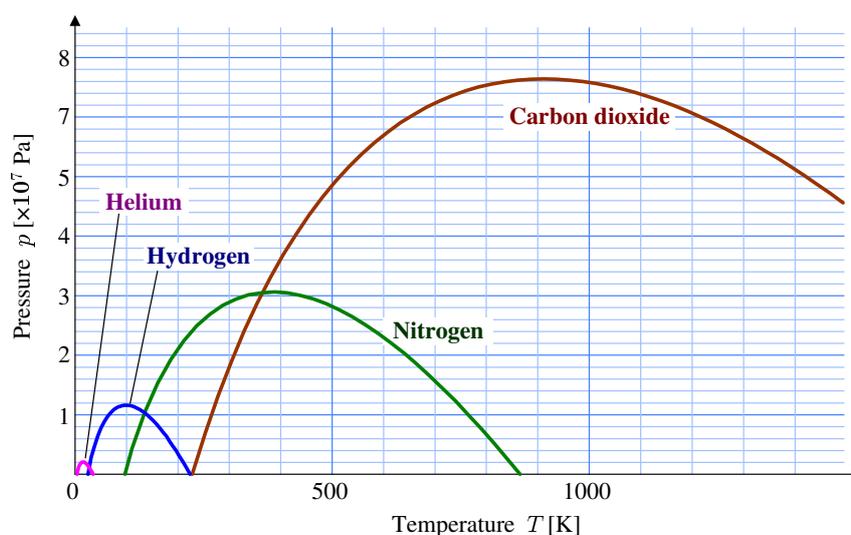


図 3.15: 気体の逆転温度曲線

外のすべての気体は、常温で数気圧以内の圧力であれば、必ず、ジュール・トムソン効果で温度が低下する。二酸化炭素の逆転温度は図に入りきれなかったが、2000 K 程度まで達する。しかも、逆転温度の最下点が常温に近いので、冷房の媒質に適している。数年前までは、冷蔵庫の冷媒としてフロンが使われてきたが、オゾン層破壊を破壊することが判明したので、1989 年から国際的に使用が規制されている。最近では二酸化炭素などのノンフロン冷媒が使われるようになってきた。冷媒の選択には、本項で示すジュール・トムソン効果の特性が重要なのである。

一方、ヘリウムや水素のジュール・トムソン効果は、常温の環境で温度上昇の傾向を示す。圧力をかけて外に噴出した気体は、我々の経験で冷たくなっていると思いがちだが、ヘリウムや水素は異なるのだ。風船に詰める気体に水素を使わないのはその理由からである。ボンベに圧縮された水素は、風船に移される際にジュール・トムソン効果によって温度上昇するのだ。温度上昇によって発火しやすくなり危険ということだ。当然、水素を詰めた風船が破裂したときの温度上昇、近くに火元があった場合の危険性を危惧して水素が使われない。風船に詰める気体としては、安全性を考え、水素の代わりにヘリウムを使うのである。ヘリウムは希ガスであるので化学反応をしないので安全であり、しかも、常温はヘリウムの逆転温度からかなり離れているためジュール・トムソン効果による温度上昇はほとんどない。

3.6 気体分子の速度分布

第 3.1 節で、圧力が気体分子の衝突に起因する力であることを述べ、気体の内部エネルギーが気体分子の運動エネルギーであることを示した。その際に、温度を与えれば気体分

子の平均自乗速度が得れることも言及したが、その速度分布を特定しなかった。本節では、気体分子の速度分布の特定をする。

3.6.1 マクスウェルの速度分布

気体分子の速度分布を得るには、気体分子が特定の速度で運動する確率分布を決定するのがよい。気体分子の速度を $\mathbf{v} = [v_x, v_y, v_z]$ としたとき、その x 成分が v_x から $v_x + dv_x$ に含まれる確率を $f(v_x) dv_x$ としよう。そのとき、速度が $[v_x, v_y, v_z]$ と $[v_x + dv_x, v_y + dv_y, v_z + dv_z]$ の対角線で決まる速度空間の直方体に含まれる確率は、

$$F(\mathbf{v}) d^3\mathbf{v} = f(v_x) f(v_y) f(v_z) dv_x dv_y dv_z, \quad (3.21)$$

となるはずである。ここで、座標軸 x, y, z を自由に選べることから3つの座標軸は対等であるべきことを利用した。言い換えると、速度成分に関する確率密度関数は、すべての成分で同一の関数である。

注目する系に、 n 個の気体分子が含まれるとする。第 j 番目の気体分子の速度が $\mathbf{v}^{(1)}$ と $\mathbf{v}^{(1)} + d^3\mathbf{v}^{(1)}$ を対角線とする微小直方体に含まれる確率は、上で述べたように、

$$F(\mathbf{v}^{(j)}) d^3\mathbf{v}^{(j)} = f(v_x^{(j)}) f(v_y^{(j)}) f(v_z^{(j)}) dv_x^{(j)} dv_y^{(j)} dv_z^{(j)},$$

と書ける。なお、ベクトルの成分として x, y, z を下付き添え字とすることで、各成分を区別して書いてある。系に含まれる n 個の気体分子の速度が、 $\mathbf{v}^{(0)}, \mathbf{v}^{(1)}, \dots, \mathbf{v}^{(n-1)}$ 付近の速度である確率は、各気体分子の確率をすべて乗じればよいので、

$$\begin{aligned} F(\mathbf{v}^{(0)}, \mathbf{v}^{(1)}, \dots, \mathbf{v}^{(n-1)}) d^3\mathbf{v}^{(0)} d^3\mathbf{v}^{(1)} \dots d^3\mathbf{v}^{(n-1)} \\ = \prod_{j=0}^{n-1} f(v_x^{(j)}) f(v_y^{(j)}) f(v_z^{(j)}) dv_x^{(j)} dv_y^{(j)} dv_z^{(j)}, \end{aligned} \quad (3.22)$$

のように書くことができる。注目する系が熱平衡状態にあるとしよう。熱平衡状態では、温度変化が生じないように均衡を保った状態である。とは言え、気体分子は自由に運動しているので気体分子どうしの衝突を繰り返しているはずである。気体分子どうしが衝突すると、衝突した気体分子の速度が変化するのであるが、全体としての速度分布は一定であると考えればよい。数学的には、気体分子が $[\delta v_x^{(j)}, \delta v_y^{(j)}, \delta v_z^{(j)}]$ だけ変化したとしても、その確率が一定であると考えればよい。ところで、(3.22) に書かれている確率密度関数 $F(\mathbf{v}^{(0)}, \mathbf{v}^{(1)}, \dots, \mathbf{v}^{(n-1)})$ の変分を直接的に考えるよりも、その対数:

$$\log F(\mathbf{v}^{(0)}, \mathbf{v}^{(1)}, \dots, \mathbf{v}^{(n-1)}) = \sum_{j=0}^{n-1} \left[\log f(v_x^{(j)}) + \log f(v_y^{(j)}) + \log f(v_z^{(j)}) \right],$$

の差分を考える方が計算が容易である。気体分子が衝突して速度変化が生じてても、確率密度関数が不変であるということは、 $\delta F = 0$ が成立するということである。すなわち、

$$\delta F = \sum_{j=0}^{n-1} \left[\frac{f'(v_x^{(j)})}{f(v_x^{(j)})} \delta v_x^{(j)} + \frac{f'(v_y^{(j)})}{f(v_y^{(j)})} \delta v_y^{(j)} + \frac{f'(v_z^{(j)})}{f(v_z^{(j)})} \delta v_z^{(j)} \right] = 0,$$

が成立するのである。各気体分子が独立に運動していて、その各座標成分が対等であることに注意すれば、確率密度の変分 δF は、

$$\delta F = \sum_{j=0}^{3n-1} \frac{f'(\tilde{v}_j)}{f(v_j)} \delta v_j = 0, \quad (3.23)$$

のように書くことができる。なお、新たに導入した記号 \tilde{v}_j は、

$$[\tilde{v}_{3j}, \tilde{v}_{3j+1}, \tilde{v}_{3j+2}] \equiv [v_x^{(j)}, v_y^{(j)}, v_z^{(j)}],$$

のように定義される。これは、3次元空間中の座標 n 個を、あたかも、 $3n$ 次元空間中の座標 1 個のように取り扱っている。この手法は解析力学の定石として使われるテクニックである。ところで、気体分子がそれぞれ独立に運動しているといっても、無条件に $\delta F = 0$ を満たすわけではない。気体分子どうしが衝突を繰り返しても運動エネルギーの総和が一定でなければならない。気体分子 1 個あたりの質量を m とすると、運動エネルギーの総和は、

$$E = \frac{1}{2} m \sum_{j=0}^{3n-1} \tilde{v}_j^2,$$

である。このエネルギーの総和が一定であるのだから、

$$\delta E = m \sum_{j=0}^{3n-1} \tilde{v}_j \delta \tilde{v}_j = 0, \quad (3.24)$$

が成立するはずである。変分 (3.23) に対して (3.24) は制約条件となる。制約条件付きの変分方程式を解くには、ラグランジュの未定乗数 β を用い、

$$\sum_{j=0}^{3n-1} \left(\frac{f'(\tilde{v}_j)}{f(\tilde{v}_j)} + m\beta\tilde{v}_j \right) \delta \tilde{v}_j = 0,$$

なる方程式をつくる。未定乗数を用いる手法は、ゼロを何倍して加算してもゼロになるという思想に基づく。未定乗数は、後に境界条件などを用いて決定する。なお、 $f'(\tilde{v}_j)$ は $f(\tilde{v}_j)$ を \tilde{v}_j について微分して得られる導関数である。互いに独立な成分 \tilde{v}_j についてこの変分方程式が確実に成立するためには、各成分ごとに、

$$\frac{f'(\tilde{v}_j)}{f(\tilde{v}_j)} + m\beta\tilde{v}_j = 0,$$

が成立しなければならない。この方程式は変数分離で解くことができ、

$$f(\tilde{v}_j) = C e^{-m\beta\tilde{v}_j^2/2},$$

なる解が得られる。ここで、 C は積分定数である。記号 \tilde{v}_j が気体分子の任意の速度方向の成分であるので、得られた解は、

$$f(v_x) = C e^{-m\beta v_x^2/2}, \quad f(v_y) = C e^{-m\beta v_y^2/2}, \quad f(v_z) = C e^{-m\beta v_z^2/2},$$

のようにもとの記号に戻すことができる。積分定数 C はただちに決定することができ、確率密度関数は、

$$f(v_x) = \sqrt{\frac{m\beta}{2\pi}} e^{-m\beta v_x^2/2}, \quad f(v_y) = \sqrt{\frac{m\beta}{2\pi}} e^{-m\beta v_y^2/2}, \quad f(v_z) = \sqrt{\frac{m\beta}{2\pi}} e^{-m\beta v_z^2/2},$$

のように書き換えることができる。積分定数 C を決定するには、確率密度関数を変数 v_x （あるいは、 v_y か v_z ）について実数全体にわたって積分した結果が1になることを利用した。未定乗数 β を決定するには、気体分子の運動エネルギーの期待値が、等分配の法則によって、 $k_B T/2$ になることを利用すればよいだろう。つまり、

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{1}{2} m v_x^2 \right\rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2} m v_x^2 \cdot f(v_x) dv_x \\ &= \frac{m}{2} \sqrt{\frac{m\beta}{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 e^{-m\beta v_x^2/2} dv_x = \frac{k_B T}{2}, \end{aligned}$$

から未定乗数 β を決定するのだ。この方程式を解くと、 $\beta = 1/k_B T$ となる。他の成分 v_y 、 v_z について方程式を解いても同じ結果が得られる。したがって、確率密度関数は v_x に関する数式だけを書くと、

$$f(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} e^{-m v_x^2 / 2 k_B T},$$

となる。他の速度の成分についても同様の数式が得られる。この数式によると、速度の各成分に対応する確率密度は平均値ゼロのガウス分布にしたがう。これは、確率密度関数がガウス分布にしたがうモデルを仮定したのではなく、熱平衡を条件に確率密度関数を探した結果、ガウス分布の確率密度関数にたどり着いたのである。

運動速度に対応する気体分子の確率密度関数をさらに調べてみよう。数式(3.21)より、速度 $[v_x, v_y, v_z]$ に対応する気体分子の確率密度関数は、

$$F(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left[-\frac{m}{2k_B T} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \right], \quad (3.25)$$

となる。この確率密度関数は、速度ゼロにおいて最大値を示す。そのように述べると、静止している気体分子が多いように思えるかもしれないが、それは間違いである。速度ゼロ

は, $[v_x, v_y, v_z] = [0, 0, 0]$ のように 3次元の速度空間の中の特定の 1 点に過ぎない。それと比較すると, 速さ v は $v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 = v^2$ を満たす球殻上のすべてののに対応する。気体分子が運動しているかどうかは, 具体的なベクトルの成分でなく, 速さが問題なのである。そこで, 確率密度関数 $F(v_x, v_y, v_z)$ を速さの関数 $F(v)$ に書き換えるのだ。その書き換えのため, 速度ベクトルを 3次元の球面座標 $[v, \theta, \varphi]$ を用いて,

$$v_x = v \sin \theta \cos \varphi, \quad v_y = v \sin \theta \sin \varphi, \quad v_z = v \cos \theta,$$

と書く。このように極座標で表現し, θ と φ の全域で積分すれば v の依存性だけを取り出すことができる。したがって, 速さ v の関数をして表現した確率密度関数は,

$$\begin{aligned} F(v) &= \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2k_B T} \sin \theta d\theta \\ &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2k_B T}, \end{aligned} \quad (3.26)$$

のように計算される。この計算において, 半径 v の球面上での面積素が $v^2 d\theta d\varphi$ であることを利用した。この結果によると, 静止している気体分子の確率密度はゼロであることがわかる。導出した (3.26) を用いて 25°C における気体分子の速度分布を計算すると図 3.16 のようになる。図を見てわかるように, 確率密度関数 (3.26) は, ある特定の速さで最大値をとる。その特定の速度は, 確率密度関数を v について微分し, 導関数がゼロになる条件を求めればよい。その導関数が,

$$\frac{dF}{dv} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \left(2 - \frac{m}{k_B T} v^2 \right) v e^{-mv^2/2k_B T},$$

となるので, 確率密度関数が最大値となる速度は,

$$v_{\text{peak}} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}},$$

となる。具体的な速さを計算すると, ヘリウムは 1112 m/s で, ネオンは 495 m/s で確率密度関数が最大値になる。この計算結果は図 3.16 によって正しいことが確認できる。

気体分子の平均速度は, 確率密度関数が最大値をとる速度とは異なる。平均速度は, 速度と確率密度関数の積を積分すれば計算でき,

$$\langle v \rangle = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_0^\infty v^3 e^{-mv^2/2k_B T} dv = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}, \quad (3.27)$$

となる。つまり, 平均速度は確率密度関数が最大になる速度の $2/\sqrt{\pi}$ (≈ 1.128) 倍である。なお, この積分を実行するにあたり,

$$\int_0^\infty x^3 e^{-x^2/2\sigma^2} dx = 2\sigma^4,$$

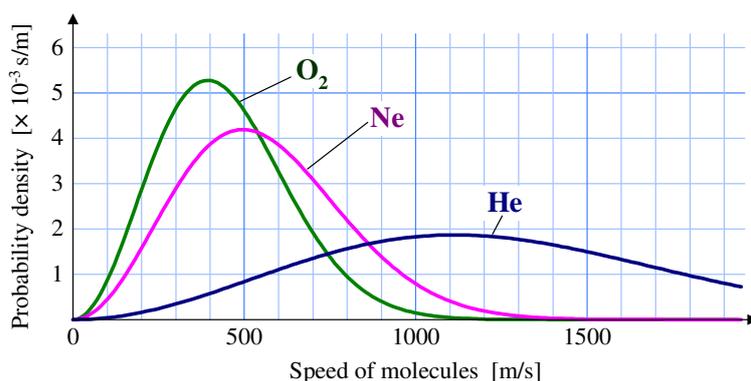


図 3.16: 温度 25°C における気体分子の速さ

を利用した。気体分子の平均速度を計算する公式 (3.27) によると、速度分布のピークと同様に、平均速度も気体分子の質量の平方根に反比例する。得られた公式を用いて計算すると、温度 25°C の条件で、ヘリウムの平均速度は 1255 m/s、ネオンの平均速度は 559 m/s となる。

自乗平均速度について、改めて計算する必要はない。なぜなら、未定乗数 β を特定する際に、 x 方向速度による運動エネルギーの平均が $k_B T/2$ であること、すなわち、 $m\langle v_x^2 \rangle/2 = k_B T/2$ であることを利用したからだ。そもそも、この等式は $m\langle v^2 \rangle/2 = 3k_B T/2$ であることに起因している。すなわち、自乗平均速度は、

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

なのである。この速さは、確率密度関数が最大値となる速さの $\sqrt{3/2}$ (≈ 1.225) 倍である。

3.6.2 平均自由行程

前に平均自由行程を計算したとき、自由行程の対象となる気体分子以外は静止しているモデルを用いた。しかし、前項で導出したように気体分子は幅広い速度幅をもって運動している。本項では周囲の気体分子の運動を考慮して平均自由行程を計算しなおす。

平均自由行程が速度によって変化することを極端な例を用いて説明しよう。気体分子の個数密度 ν が与えられたとして、それらの気体分子が静止している場合、速さ v で運動する気体分子の平均自由行程は、既に計算した結果 $\lambda = 1/\nu\sigma$ となる。これに対し、周囲の気体分子が対象とする気体分子と同じ方向に速さ v で運動している場合、対象とする気体分子から見ると周囲の気体分子の相対速度はゼロである。すべての気体分子が互いに並走している状態である。その場合、気体分子どうしが衝突することはない。つまり、平均自由行程は無限大となる。それ以外の速さについて、気体分子の平均自由行程は運動速度に依存すると考えられる。

対象とする気体分子 A に、相対速度 u_0 で接近する気体分子が個数密度 ν_1 で存在するとしよう。気体分子 A から見ると、個数密度 ν_0 で気体分子を含む空間が速度 u_0 で接近していると考えてもよい。そのように考えると、微小時間 Δt の間に厚さ $u_0 \Delta t$ の空間が気体分子 A を横切る。気体分子を横切る薄い空間のうち、断面積 S の切断面を考えよう。その切断面に含まれる気体分子の個数は $\nu_0 S u_0 \Delta t$ である。気体分子の衝突断面積を σ とすると、面積 S の切断面のうち、 $\nu_0 \sigma S u_0 \Delta t$ の面積が気体分子の衝突範囲である。なお、切断面の厚さ $u_0 \Delta t$ が十分小さいので、気体分子の衝突面積が重なることはないとした。そのとき、切断面が通過するときに、気体分子 A が空間中の気体分子と衝突する確率は $\nu_0 \sigma \Delta t$ となる。

同様に、気体分子 A に相対速度 u_1 で接近する気体分子の個数密度を ρ_1 とすると、微小時間 Δt の間に気体分子 A と衝突する確率は、 $\nu_1 \sigma \Delta t$ となる。このとき、気体分子 A が速度 u_0 と u_1 の気体分子のどちらにも衝突しない確率は、

$$(1 - \nu_0 \sigma u_0 \Delta t)(1 - \nu_1 \sigma u_1 \Delta t) = 1 - \sigma (u_0 \nu_0 + u_1 \nu_1) \Delta t,$$

となる。この確率の計算について、 Δt が無限小であることを用いた。速度成分がさらに増えても同様である。相対速度が u_0, u_1, \dots, u_{n-1} の気体分子の個数密度が、それぞれ、 $\nu_0, \nu_1, \dots, \nu_{n-1}$ であるとき、気体分子 A が微小時間 Δt の間にどの気体分子とも衝突しない確率は、

$$1 - \sigma \sum_{j=0}^{n-1} u_j \nu_j \Delta t = 1 - \nu \sigma \sum_{j=0}^{n-1} u_j \frac{\nu_j}{\nu} \Delta t = 1 - \nu \sigma \sum_{j=0}^{n-1} u_j f_j \Delta t,$$

となる。ここで、 ν は相対速度に関係なく数えた気体分子の個数密度であり、 f_j は $f_j \equiv \nu_j / \nu$ のように定義される。つまり、 f_j は速度 u_j の存在確率である。空間中の気体分子が非常に多く、それらの相対速度が連続関数とみなせるくらい密集している場合、気体分子 A が微小時間 Δt の間にどの気体分子とも衝突しない確率は、

$$1 - \nu \sigma \int_0^{\infty} u f(u) du \cdot \Delta t,$$

と書けるはずである。なお、相対速度 u と $u + \Delta u$ の間である気体分子の存在確率を $f(u)$ とした。このとき、 $f(u)$ をすべての速度 (ゼロから無限大) で積分した結果は 1 となる。また、

$$\langle u \rangle = \int_0^{\infty} u f(u) du,$$

となるはずであるので、気体分子 A が微小時間 Δt の間にどの気体分子とも衝突しない確率は、 $1 - \nu \sigma \langle u \rangle \Delta t$ である。衝突しない確率を微小時間 Δt から一般的な時間 τ に拡張するには、微小時間 Δt の間に通過する薄い切断面を複数層だけ通過したと考えればよい。したがって、気体分子 A が時間 τ にわたってどの気体分子とも衝突しない確率は、

$$(1 - \nu \sigma \langle u \rangle \Delta t)^{\tau / \Delta t} = e^{-\nu \sigma \langle u \rangle \tau},$$

となる。この確率を τ について微分すると、時間 τ から $\tau + \Delta\tau$ の間に気体分子 A がほかの気体分子と衝突する確率になるはずであり、その確率は、

$$p(\tau) d\tau = \nu\sigma\langle u \rangle e^{-\nu\sigma\langle u \rangle\tau} d\tau,$$

である。この確率を用いると気体分子 A がほかの気体分子と衝突するまでの平均時間が、

$$\langle \tau \rangle = \int_0^{\infty} \tau p(\tau) d\tau = \nu\sigma\langle u \rangle \int_0^{\infty} \tau e^{-\nu\sigma\langle u \rangle\tau} d\tau = \frac{1}{\nu\sigma\langle u \rangle},$$

のように計算できる。この計算結果のように、気体分子 A が衝突するまでの平均時間は他の気体分子の相対速度の平均値に反比例する。基準となる静止系から見ると気体分子 A が速さ v で運動しているので、気体分子 A は衝突するまでの間に、平均的に $\lambda = v\langle \tau \rangle$ の距離だけ進むはずである。すなわち、

$$\lambda = \frac{v}{\nu\sigma\langle u \rangle}, \quad (3.28)$$

が他の気体分子の運動を考慮したときの平均自由行程となる。なお、前に平均自由行程を扱ったとき、他の気体分子が静止しているモデルだったので、 $\langle u \rangle = v$ だったのだ。その結果、分子と分母で約分か効いて平均自由行程に自分の速さ v でさえ現れなかったのである。

クラジウスの平均自由行程 既に示したように、気体分子の速さはマクスウェル分布にしたがうのであるが、計算が容易でないのでウォーミングアップとして、すべての気体分子が速さ v で運動している場合を取り上げよう。その簡単なモデルは、クラジウスが平均自由行程を計算するために導入したモデルである。速さが同じであるが、運動方向は一様に分散しているとする。対象とする気体分子 A の運動方向に対して、衝突相手の気体分子が角度 θ をなしているとする。そのとき、気体分子 A から見た相手の相対速度の大きさは、余弦定理によって、

$$u = \sqrt{2(1 - \cos\theta)} v,$$

であることがわかる。この関係は、図 3.17 を見れば理解しやすい。相対速度の平均値 $\langle u \rangle$ は、球面座標系の方位角 φ と天頂角 θ について積分すればよい。つまり、平均値は、

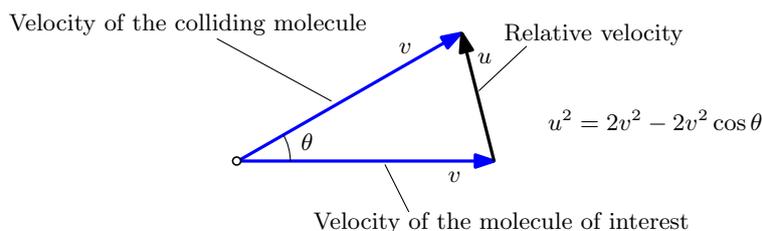


図 3.17: クラジウスのモデルによる衝突分子の相対速度

$$\begin{aligned}
\langle u \rangle &= \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta \sqrt{2(1 - \cos\theta)} v \sin\theta \\
&= \frac{1}{2} \cdot 2v \int_0^\pi \sin\frac{\theta}{2} \sin\theta d\theta = 2v \int_0^\pi \sin^2\frac{\theta}{2} \cos\frac{\theta}{2} d\theta \\
&= 4v \int_0^1 \xi^2 d\xi = \frac{4}{3}v,
\end{aligned}$$

のように計算できる。ただし、第3行目への変更は $\xi \equiv \sin(\theta/2)$ なる置き換えを適用した。この平均速度を (3.28) に代入すると、

$$\lambda = \frac{3}{4\nu\sigma}, \quad (3.29)$$

が得られる。つまり、気体分子が勝手な方向に同じ速さ v で運動しているモデルの場合、静止した気体分子に対する平均自由行程との比較で 0.75 倍に短縮されることが導かれた。

マクスウェルの平均自由行程 それでは、マクスウェルの速度分布にしたがって平均自由行程を計算しよう。前の例に比べて非常に複雑であるので先に結果だけを書いておこう。マクスウェルの速度分布にしたがう気体分子の間での平均自由行程は、

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\nu\sigma},$$

となる。つまり、静止したモデルと比べると平均自由行程が 71% 程度まで短縮されている。これを導出するには、注目する気体分子 A の速さを V 、衝突する気体分子 B の速度を v とし、気体分子 A から見た気体分子 B の相対速度 u の期待値を計算する。その期待値の計算には、気体分子 B の速度に関するマクスウェルの速度分布を適用する。その後、気体分子 A の速度分布を用いて V 全体にわたって期待値を計算する。最終的に得られた相対速度の期待値から平均自由行程を計算するのだ。

気体分子 A から見た気体分子 B の相対速度を計算しよう。静止系から見た気体分子 A と気体分子 B の速度は、それぞれ、 V と v であるとする。気体分子の運動方向は角度 θ をなすとする。図 3.18 に示すモデルによると、相対速度の大きさは余弦定理にしたがい、

$$u = \sqrt{V^2 + v^2 - 2Vv \cos\theta},$$

で計算できる。この相対速度の大きさを角度 θ にわたって平均した値を $\langle u \rangle_\theta$ とする。その平均値は、

$$\begin{aligned}
\langle u \rangle_\theta &= \frac{1}{2} \int_0^\pi \sqrt{V^2 + v^2 - 2Vv \cos\theta} \sin\theta d\theta \\
&= \frac{1}{2} \int_{-1}^1 \sqrt{V^2 + v^2 - 2Vv\xi} d\xi = -\frac{1}{6Vv} \left[(V^2 + v^2 - 2Vv\xi)^{3/2} \right]_{-1}^1 \\
&= -\frac{1}{6Vv} (|V - v|^3 - |V + v|^3),
\end{aligned}$$

のように計算される。第2行目への数式変形には、 $\xi \equiv \cos \theta$ なる置き換えを適用した。この相対速度の期待値は、 V と v の大小関係によって数式が異なるのである。その違いを具体的に書くと、

$$\langle v \rangle_{\theta} = \begin{cases} \frac{3V^2 + v^2}{3V} & \text{if } v \leq V, \\ \frac{V^2 + 3v^2}{3v} & \text{if } v > V, \end{cases}$$

となる。次に、これらの相対速度をあらゆる v にわたって平均するのだ。平均する際には、マクスウェルボルツマンの分布則を適用する。既に導出したマクスウェルボルツマンの

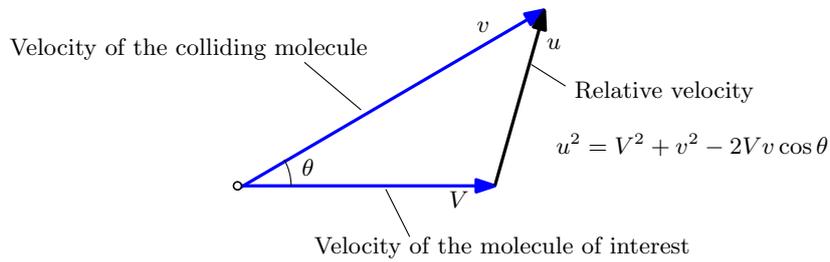


図 3.18: マクスウェルのモデルによる衝突分子の相対速度

分布則によると、速さ v に対応する確率密度関数は、

$$f(v) = \frac{2}{\sqrt{2\pi}\alpha^3} v^2 e^{-v^2/2\alpha^2},$$

のように書かれる。ただし、 $\alpha = \sqrt{k_B T/m}$ とおいた。このとき、相対速度の平均値は、

$$\begin{aligned} \langle u \rangle &= \frac{2}{\sqrt{2\pi}\alpha^3} \int_0^{\infty} \langle u \rangle_{\theta} e^{-v^2/2\alpha^2} dv \\ &= \frac{2}{\sqrt{2\pi}\alpha^3} \left[\int_0^V \left(Vv^2 + \frac{v^4}{3V} \right) e^{-v^2/2\alpha^2} dv + \int_V^{\infty} \left(\frac{V^2 v}{3} + v^3 \right) e^{-v^2/2\alpha^2} dv \right], \quad (3.30) \end{aligned}$$

によって計算できる。この積分計算は、手間がかかるので少しずつ進めていこう。平均速度(3.30)には二つの積分が含まれ、それぞれの被積分関数は2項の関数である。それらをまとめて、順に第1項から第4項と呼んで個別に積分していく。まず、数式(3.30)の第1項目の積分は、

$$\begin{aligned} \text{1st term} &= \frac{2V}{\sqrt{2\pi}\alpha^3} \int_0^V v^2 e^{-v^2/2\alpha^2} dv \\ &= \frac{2V}{\sqrt{2\pi}\alpha^3} \left(\left[-ve^{-v^2/2\alpha^2} \right]_0^V + \int_0^V e^{-v^2/2\alpha^2} dv \right) \\ &= \frac{2V}{\sqrt{2\pi}\alpha^3} \left(-e^{-V^2/2\alpha^2} + \int_0^V e^{-v^2/2\alpha^2} dv \right), \end{aligned}$$

となる。この計算は部分積分を利用した。右辺の第2項は誤差積分なる関数で表現できるが初等関数で表せないので、これ以上の数式変形をしないことにする。数式(3.30)の第2項目の積分は、

$$\begin{aligned}
 \text{2nd term} &= \frac{2}{\sqrt{2\pi}\alpha^3} \frac{1}{3V} \int_0^\infty v^4 e^{-v^2/2\alpha^2} dv \\
 &= \frac{2}{\sqrt{2\pi}\alpha^3} \frac{1}{3V} \left(\left[-\alpha^2 v^3 e^{-v^2/2\alpha^2} \right]_0^V + 3\alpha^2 \int_0^V v^2 e^{-v^2/2\alpha^2} dv \right) \\
 &= -\frac{2}{\sqrt{2\pi}\alpha} \frac{V^2}{3} e^{-V^2/2\alpha^2} + \frac{2}{\sqrt{2\pi}\alpha V} \left(\left[-\alpha^2 v e^{-v^2/2\alpha^2} \right]_0^V + \alpha^2 \int_0^V e^{-v^2/2\alpha^2} dv \right) \\
 &= \frac{2}{\sqrt{2\pi}\alpha} \left(-\frac{V^2}{3} - 1 \right) e^{-V^2/2\alpha^2} + \frac{2\alpha}{\sqrt{2\pi}V} \int_0^V e^{-v^2/2\alpha^2} dv,
 \end{aligned}$$

のように計算される。この数式の右辺に残された積分も誤差関数で表すことができる。数式(3.30)の第3項と第4項についても、同様に、個別に積分を実行すると、

$$\begin{aligned}
 \text{3rd term} &= \frac{2}{\sqrt{2\pi}\alpha^3} \frac{V^2}{3} \int_V^\infty v e^{-v^2/2\alpha^2} dv \\
 &= -\frac{2}{\sqrt{2\pi}\alpha} \frac{V^2}{3} \left[e^{-v^2/2\alpha^2} \right]_V^\infty = \frac{2}{\sqrt{2\pi}\alpha} \frac{V^2}{3} e^{-V^2/2\alpha^2}, \\
 \text{4rd term} &= \frac{2}{\sqrt{2\pi}\alpha^3} \int_V^\infty v^3 e^{-v^2/2\alpha^2} dv \\
 &= \frac{2}{\sqrt{2\pi}\alpha^3} \left(\left[-\alpha^2 v^2 e^{-v^2/2\alpha^2} \right]_V^\infty + 2\alpha^2 \int_V^\infty v e^{-v^2/2\alpha^2} dv \right) \\
 &= \frac{2}{\sqrt{2\pi}\alpha} (V^2 + 2\alpha^2) e^{-V^2/2\alpha^2},
 \end{aligned}$$

が得られる。ここでも部分積分を利用して積分計算した。得られた積分結果を加算すると、注目する気体分子から見た衝突分子の平均速度:

$$\langle u \rangle = \frac{2\alpha}{\sqrt{2\pi}} e^{-V^2/2\alpha^2} + \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \left(\frac{V}{\alpha} + \frac{\alpha}{V} \right) \int_0^V e^{-v^2/2\alpha^2} dv, \quad (3.31)$$

が導出される。ここでも、残された積分は放置しておく。実は、次のステップでこの積分が積分できる形になるのである。

次のステップとして、相対速度の平均値 $\langle u \rangle$ を注目する気体分子の速度 V すべてにわたって平均をとるのだ。その平均値を $\langle\langle u \rangle\rangle$ なる記号で書くことにしよう。注目する気体分子の速度 V もマクスウェルの速度分布にしたがうので、確率密度関数は、

$$f_0(V) = \frac{2}{\sqrt{2\pi}\beta^3} V^2 e^{-V^2/2\beta^2},$$

となる。ここで、注目する気体分子の質量をあえて異なる値 m_0 とし、 $\beta \equiv \sqrt{k_B T/m_0}$ を定義した。この確率密度関数を用いると、平均速度を V にわたってさらに積分した平均値は、

$$\begin{aligned} \langle\langle u \rangle\rangle &= \int_0^\infty \langle u \rangle f_0(V) dV \\ &= \frac{4}{2\pi\beta^3} \int_0^\infty dV e^{-v^2/2\beta^2} \left[\alpha e^{-V^2/2\alpha^2} + \left(\frac{V}{\alpha} + \frac{\alpha}{V} \right) \int_0^V e^{-v^2/2\alpha^2} dv \right] \\ &= \frac{4}{2\pi\beta^3} \left[\alpha \int_0^\infty V^2 e^{-V^2/2\alpha^2 - V^2/2\beta^2} dV \right. \\ &\quad \left. + \int_0^\infty \left(\frac{V}{\alpha} + \frac{\alpha}{V} \right) V^2 e^{-V^2/2\beta^2} dV \int_0^V e^{-v^2/2\alpha^2} dv \right], \end{aligned}$$

によって計算できる。この計算も数式がいささか長いので、第1項と第2項の積分を個別に計算しよう。積分を実行するにあたり、

$$\frac{1}{\gamma^2} \equiv \frac{1}{\alpha^2} + \frac{1}{\beta^2},$$

によって新たな記号 γ を定義しておこう。第1項目の積分は、

$$\text{1st term} = \frac{4\alpha}{2\pi\beta^3} \int_0^\infty V^2 e^{-V^2/2\gamma^2} dV = \frac{2\alpha}{\sqrt{2\pi}\beta^3} \gamma^3,$$

のように計算できる。第2項目の積分は二重積分であり、 v についての積分後に V についての積分を実行するように順序が定められている。とは言っても、うまくやれば積分順序を逆にすることができる。積分の順序を入れ替えるように数式を書き換えて計算を実行すると、

$$\begin{aligned} \text{2nd term} &= \frac{4}{2\pi\beta^3} \int_0^\infty dV \left(\frac{V^3}{\alpha} + \alpha V \right) e^{-V^2/2\beta^2} \int_0^V e^{-v^2/2\alpha^2} dv \\ &= \frac{4}{2\pi\beta^3} \int_0^\infty dv e^{-v^2/2\alpha^2} \int_v^\infty dV \left(\frac{V^2}{\alpha} + \alpha V \right) e^{-V^2/2\beta^2} \\ &= \frac{4}{2\pi\beta^3} \int_v^\infty \left(\frac{\beta^2}{\alpha} v^2 + \frac{2\beta^4}{\alpha} + \alpha\beta^2 \right) e^{-v^2/2\gamma^2} dv \\ &= \frac{2}{\sqrt{2\pi}\beta^3} \left(\frac{\beta^2}{\alpha} \gamma^3 + \frac{2\beta^4}{\alpha} \gamma + \alpha\beta^2 \gamma \right), \end{aligned}$$

が得られる。第2行目への数式変形によって、 V についての積分が先行できるように仕掛けがされている。その仕掛けは、図 3.19 を考えればよい。積分する領域は、積分変数 v と V を軸にとった平面上の網掛け領域 D である。数式の第1行目は、図 3.19 (a) のように、 v についての積分が先行している。第2行目では、図 3.19 (b) のように積分を設定すれば、 V についての積分を先行させることができる。積分の順序を入れ替えることで、もともと初等関数で記述できない誤差関数を含んでいたにも関わらず、初等的に実行できるように

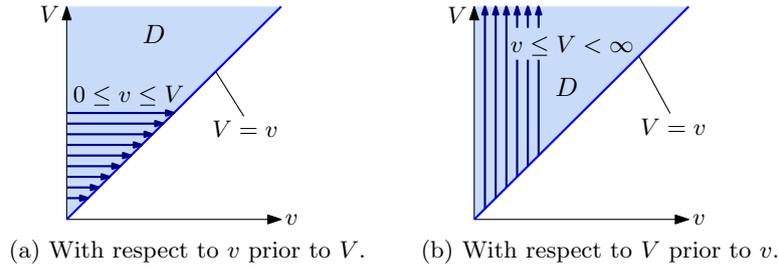


図 3.19: 積分順序の交換の概念

なったのである。第1項と第2項を加算すれば相対速度の平均値 $\langle\langle u \rangle\rangle$ が得られる。そのための数式を記述すると、

$$\langle\langle u \rangle\rangle = \frac{2}{\sqrt{2\pi} \beta^3} \left(\alpha \gamma^3 + \frac{\beta^2}{\alpha} \gamma^3 + \frac{2\beta^4}{\alpha} \gamma + \alpha \beta^2 \gamma \right),$$

となる。この数式に、 $\gamma^2 = \alpha^2 \beta^2 / (\alpha^2 + \beta^2)$ を代入すると、

$$\begin{aligned} \langle\langle u \rangle\rangle &= \frac{2\gamma}{\sqrt{2\pi} \beta^3} \left(\frac{\alpha^2 + \beta^2}{\alpha} \frac{\alpha^2 \beta^2}{\alpha^2 + \beta^2} + \frac{2\beta^4 + \alpha^2 \beta^2}{\alpha} \right) \\ &= \frac{2}{\sqrt{2\pi} \beta^3} \frac{\alpha \beta}{\sqrt{\alpha^2 + \beta^2}} \cdot \left(\alpha \beta^2 + \frac{\beta^2}{\alpha} \right) \\ &= \frac{4}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\alpha^2 + \beta^2}, \end{aligned}$$

が得られる。この計算結果について、 $\alpha = \sqrt{k_B T / m}$, $\beta = \sqrt{k_B T / m_0}$ を用いて記号を戻せば、

$$\langle\langle u \rangle\rangle = \frac{4}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\alpha^2 + \beta^2} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi} \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{m_0} \right)},$$

となる。ここで、注目する気体分子と、衝突する気体分子の速さの平均値が、

$$\langle V \rangle = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_0}}, \quad \langle v \rangle = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}},$$

であることに注意すると、

$$\langle\langle u \rangle\rangle = \sqrt{\langle V \rangle^2 + \langle v \rangle^2},$$

が導出される。したがって、マクスウェルの速度分布にしたがうモデルで、平均自由行程は、

$$\lambda = \frac{\langle V \rangle}{\nu \sigma \sqrt{\langle V \rangle^2 + \langle v \rangle^2}}, \quad (3.32)$$

で計算できる。特に、注目する気体分子と衝突する気体分子が同一物質であるならば、 $m = m_0$ であるので、 $\langle v \rangle = \langle V \rangle$ となり、その結果、

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \nu \sigma}, \quad (3.33)$$

が得られる。これが多くのテキストに掲載されている平均自由行程の数式である。冒頭で述べたように、衝突分子が静止しているモデルに比べ、平均自由行程が71%程度に短縮している。

テイトの平均自由行程 マクスウェルの平均自由行程に不自然さを感じなかつたらうか? 注目分子の速さが V であり、注目分子から見た衝突分子の平均速度が $\langle u \rangle$ であるとき、平均自由行程が $\lambda = V/\nu\sigma\langle u \rangle$ であることは確率密度関数を用いて厳密に証明した。この数式はよいとしても、マクスウェルの平均自由行程が、 $\lambda = \langle V \rangle/\nu\sigma\langle u \rangle$ なる数式で計算されていることに違和感を感じるのだ。自由行程が注目分子の速度 V に依存するため、平均自由行程はあらゆる速度 V にわたって平均をとるべきことは事実である。それならば、平均自由行程を注目分子の速度 V の関数として $\lambda(V)$ を定義し、

$$\lambda = \int_0^\infty \lambda(V) f(V) dV,$$

なる積分を、任意の注目分子についての平均自由行程とすべきではないか? これがテイト (Tait) による平均自由行程の考え方である。なお、 $f(V)$ は速度 V に対応する注目分子の確率密度関数である。

テイトの平均自由行程を計算してみよう。まず、注目分子の速度が V であるときの、注目分子から見た衝突分子の速度の平均を数式変形する。その相対速度 (3.31) は、

$$\begin{aligned} \langle u \rangle &= \frac{2\alpha}{\sqrt{2\pi}} e^{-V^2/2\alpha^2} + \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \left(\frac{V}{\alpha} + \frac{\alpha}{V} \right) \int_0^V e^{-v^2/2\alpha^2} dv \\ &= \frac{2\alpha}{\sqrt{2\pi}} e^{-V^2/2\alpha^2} + \left(V + \frac{\alpha^2}{V} \right) \operatorname{erf} \left(\frac{V}{\sqrt{2}\alpha} \right), \end{aligned}$$

のように変形される。なお、前に定義したように $\alpha = \sqrt{k_B T/m}$ である。数式に含まれる erf は誤差関数と呼ばれる関数であり、

$$\operatorname{erf} x = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-\xi^2/2} d\xi,$$

なる積分によって定義される。評価の便宜を考え、 $x \equiv V/\alpha$ 、 $y \equiv u/\alpha$ のように正規化された速度を用いることにしよう。この置き換えによって、平均速度 $\langle u \rangle$ は、

$$\langle y \rangle = \frac{2}{\sqrt{2\pi} x} e^{-x^2/2} + \left(1 + \frac{1}{x^2} \right) \operatorname{erf}(x/\sqrt{2}),$$

のように書き換えられる。そのとき、平均自由行程は x の関数として書くことができ、

$$\lambda(x) = \frac{1}{\nu\sigma} \left[\frac{2}{\sqrt{2\pi} x} e^{-x^2/2} + \left(1 + \frac{1}{x^2} \right) \operatorname{erf}(x/\sqrt{2}) \right]^{-1},$$

が得られる。得られた関数 $\lambda(x)$ は図 3.20 (a) に示す曲線を描く。この図によると、注目分子の速度が大きくなるほど平均自由行程は大きく。低速で平均自由行程が短くなるのは、注目粒子が動かなくても飛来してくる衝突分子に衝突するからである。なお、 $x \rightarrow \infty$ の極限で $\lambda(x) \rightarrow 1/\nu\sigma$ となる。なお、 $x \rightarrow \infty$ の極限で $\lambda(x) \rightarrow 1/\nu\sigma$ となる。この極限值は

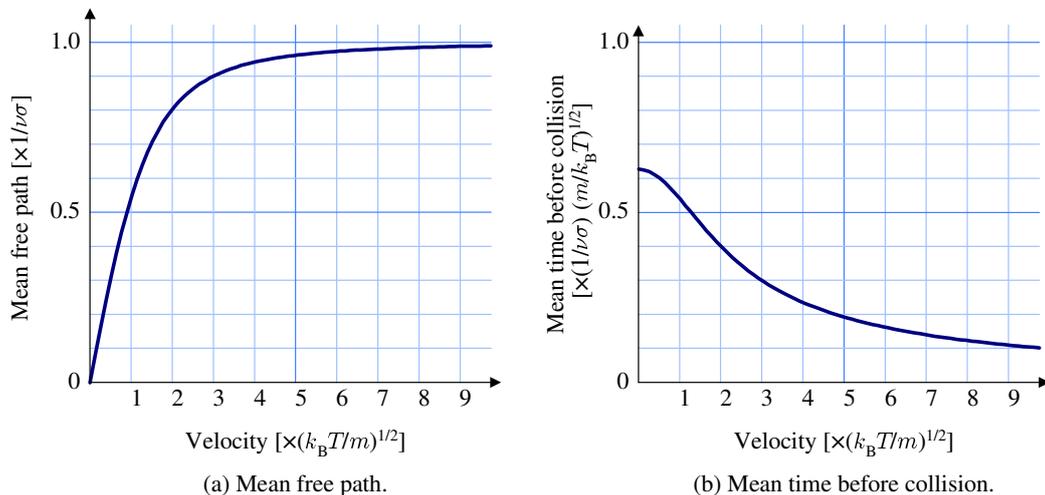


図 3.20: 平均自由行程と衝突までの平均時間の速度依存性

衝突分子が静止しているモデルと一致する。関連して、図 3.20 (b) に注目分子が衝突するまでの平均時間をプロットした。衝突分子が静止しているモデルでは、その平均時間は注目分子の速さに反比例するはずである。しかし、衝突分子が運動しているので、注目分子の低速域では反比例から大きくずれた特性になる。

一方、注目分子の速度 V に対応する確率密度関数 $f(V)$ は、正規化した速度 x の関数として書き換えると、

$$f(x) = \frac{2}{\sqrt{2\pi}} x^2 e^{-x^2/2},$$

となる。この確率密度関数を、注目分子の速さ依存を含む平均自由行程に乗じて積分すれば自由行程の平均値、すなわち、平均自由行程が得られる。その積分のための数式を書くと、

$$\begin{aligned} \lambda &= \int_0^\infty \lambda(x) f(x) dx \\ &= \frac{2}{\sqrt{2\pi} \nu\sigma} x^2 e^{-x^2/2} \left[\frac{2}{\sqrt{2\pi} x} e^{-x^2/2} + \left(1 + \frac{1}{x^2}\right) \operatorname{erf}(x/\sqrt{2}) \right]^{-1} dx, \end{aligned}$$

となる。この積分は解析的に実行することができないので、計算機を用いて数値的に実行した。その結果として、

$$\lambda \simeq \frac{0.67746}{\nu\sigma},$$

が得られる。この値がテイトの平均自由行程である。この距離はマクスウェルの平均自由行程の 95.8% 程度、衝突分子が静止しているモデルの 67.7% 程度の値である。

