

温度の本質

分子1個がもつ並進運動のエネルギーの全分子についての平均は $\bar{\varepsilon} = \frac{mv^2}{2}$ である。これを先に求めた圧力の式 $P = \frac{1}{3V} nN_A m\bar{v}^2$ に代入すると $pV = \frac{2}{3} N_A \bar{\varepsilon}$

となり、1モルでは $p = \frac{1}{3V} nN_A 2\bar{\varepsilon}$ を得る。ここで、 $pV = RT$ を用いれ

ば、 $\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} T = \frac{3}{2} kT$ となる。ここで、 $k = \frac{R}{N_A} = 1.03806503 \times 10^{-23} \text{ J/K}$

はボルツマン定数である。以上は温度の本質的な意味を示している。

分子の運動エネルギーが温度であり、その運動が静止したときが絶対零度となる。温度が1度上昇するごとに分子1個の並進エネルギーが $\frac{3}{2}k$ ずつ増加する。

内部エネルギーと比熱(分子熱)の本質

単原子分子の内部エネルギーは並進運動のエネルギーだけであり、1モルのもつ

エネルギーは $U = N_A \varepsilon \frac{3}{2} RT$ となる。

定積分子熱 $C_v = \frac{dU}{dT} = \frac{3}{2} R$

定圧分子熱 $C_p = C_v + R = \frac{5}{2} R$

マイヤーの関係式

比熱の比 $\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{5}{3}$ これは、単原子分子についての実測に値によく一致する。

エネルギーの等分配則 (law of equi-partition of energy)

気体が熱平衡にあるとき、x、y、z方向に運動する分子の平均運動エネルギーは等しく、全分子の運動エネルギーの1/3になり、次のように表される。

$$\frac{1}{2} \overline{mv_x^2} = \frac{1}{2} \overline{mv_y^2} = \frac{1}{2} \overline{mv_z^2} = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{2} \overline{mv^2} \right) = \frac{1}{3} \left(\frac{3}{2} kT \right) = \frac{1}{2} kT$$

これより、1つの分子の並進エネルギーは並進運動の1自由度ごとに、平均して

$\frac{kT}{2}$ のエネルギーが配分されると想像できる。

$\frac{kT}{2}$

2乗平均平方根速度(velocity of root mean square)

気体分子の運動は等方的であるので、 $\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2}$ となり、分子の速度の

2乗平均は $\overline{v^2} = \overline{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}$ と表される。これより、 $\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{\overline{v^2}}{3}$

であるので $pV = \frac{1}{3} \cdot \frac{N}{V} m \overline{v^2} = \frac{1}{3} M \overline{v^2}$ となる。ここでMは容器内の全質量 $M = Nm$ である。つまり、 $\overline{v^2} = \frac{3pV}{M}$ となり、全質量Mの気体についてpVが分かれば気体分子の平均2乗速度を知ることができる。

気体分子の平均2乗速度はその平方根を取ることによって、以下のように**通常**の速度として表される。

$$\overline{v^2} = \frac{3pV}{M} \quad \rightarrow \quad v_{rms} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3pV}{M}}$$

標準状態の0°C、1気圧では1モルの気体は $p = 1.013 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ 、 $V = 0.0224 \text{ m}^3$ となる。ヘリウムHeでは $M = 0.0040 \text{ Kg}$ (1モル) であり、その2乗平均平方根速度は

$$\overline{v^2} = \frac{3pV}{M} = \frac{3 \times 1.013 \times 10^5 \times 0.0224}{0.004} = 1.70 \times 10^6 (\text{m/s})^2$$

となるので、 $v_{rms} = 1.3 \times 10^3 \text{ m/s}$ となる。

酸素では $4.6 \times 10^2 \text{ m/s}$ 、窒素では $4.9 \times 10^2 \text{ m/s}$ となる。

気体分子の並進運動エネルギーと温度の関係

質量 m の気体分子の並進運動エネルギー E は

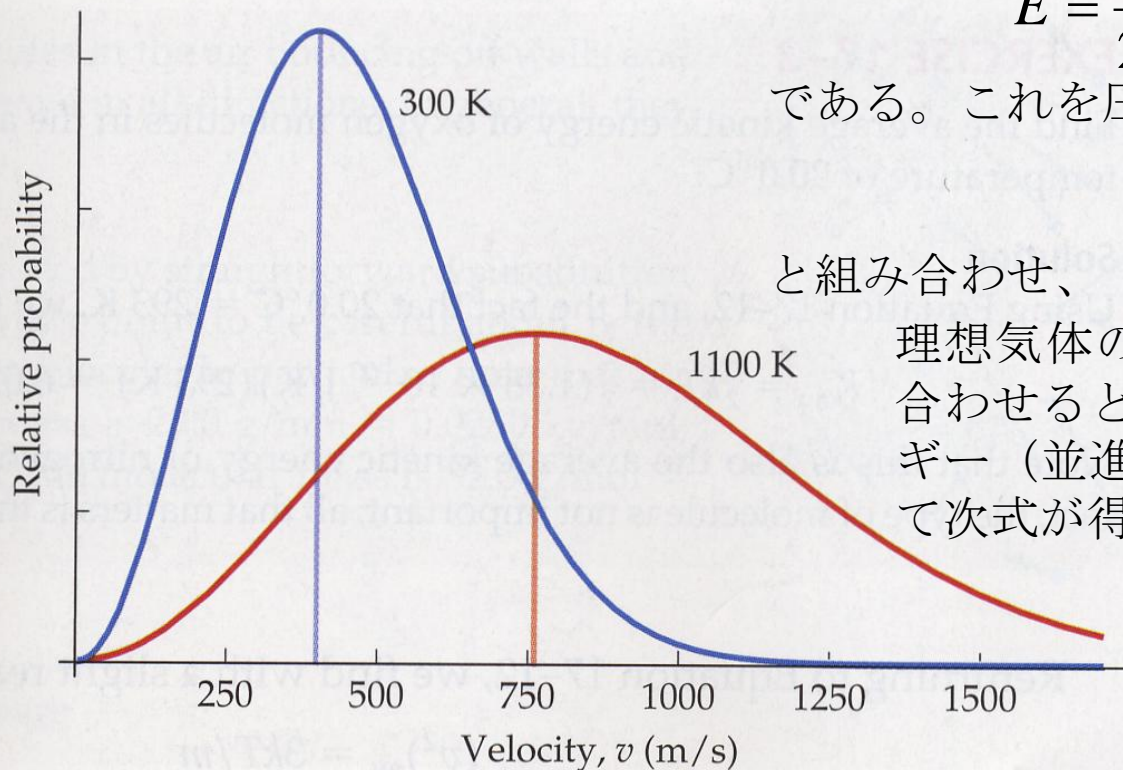
$$E = \frac{1}{2} m \bar{v}^2$$

である。これを圧力の表式 $p = \frac{nN_A}{V} m \bar{v}^2$

と組み合わせ、 $PV = \frac{2}{3} nE$ を得る。

理想気体の状態方程式 $pV = nRT$ と組み合わせると、気体分子の並進運動エネルギー（並進運動速度）と温度の関係として次式が得られる。

$$E = \frac{3}{2} RT = \left(\frac{1}{2} N_A m \bar{v}^2 \right)$$



気体の温度とは気体分子がもつ運動エネルギーであり、絶対温度に比例している。気体分子の数は膨大であり個々の気体分子の運動エネルギー（運動速度）は統計的な分布として、温度と各気体分子の速度の関係が図のように示される。

Van der Waalsの状態方程式

理想気体の状態方程式は**実在の気体**には適用できない。

気体分子の**大きさ**と**分子間力**を考慮したファンデルワールスの状態方程式は実在の気体にもうまく適用できる。

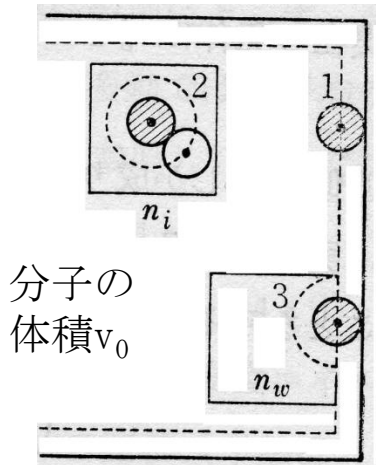
$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (1 \text{ mol})$$

分子の大きさを考慮すると分子が運動する空間の体積が微少な体積**b**だけ減少するので**(V-b)**となる。

気体の分子は周囲の分子から一様に引力を受けるのでその効果は相殺されてこのタイプの引力は無視できる。壁に向かうときと反射した後に壁から受ける引力は近づく時と離れるときは反対方向に作用し、これも相殺される力として無視できる。

壁の近くにある分子は壁の側に分子が少なく、周囲の分子の分布が不均一になる。壁から離れた後方の分子が多いので減速が強く作用し、圧力**p**は引力を無視したときの値**p'**よりも減少する。その差**(p'-p)**は壁に衝突する分子の数と衝突する分子に引力を及ぼす他の分子の数とに比例し、気体の密度に比例するので、**(p'-p)**は密度の2乗、つまり、 $1/V^2$ に比例する。

実在の気体の運動空間(体積)bの計算



左図の分子2に示す自由空間の単位体積中に n_i 個の分子が存在するとき、自由空間の体積は $(1-8n_i v_0)$ となる。

壁に沿う分子3の場所では体積の減少効果は半分になるので、この自由空間での単位体積中の分子を n_w 個とすれば、 $(1-4n_w v_0)$ となる。

分子2と分子3の領域に他の分子が入る割合の比はそれぞれの自由空間の比となり、 $\frac{n_w}{n_i} = \frac{1-4n_w v_0}{1-8n_i v_0}$ さらに、 $n_w = \frac{n_i}{1-4n_i v_0}$ を得る。

全体積 V 中の分子数を N とすれば、全体での密度の平均は $\frac{N}{V}$ であり、これが n_i であるが、実際には壁の近くの分子の密度 n_w が圧力を与えているので、圧力は $p = \frac{2}{3} n_w \varepsilon$ となる。 n_w の表式を代入し n_i を1モルの分子として、 N_A/V に置換して次式を得る。

$$p = \frac{2}{3} \frac{N_A/V}{1-4(N_A/V)v_0} \cdot \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} T \quad \text{これより、} \quad p(V-4N_A v_0) = RT$$

となり、

$$b = 4N_A v_0 = 4N_A \frac{4}{3} \pi r^3 \quad (\text{rは分子の半径}) \quad \text{が得られ、}$$

b は気体分子の全体積の4倍となる。

Maxwellの速度分布則

気体分子の速度は実際にはそれぞれ異なる速さで運動しており、その分布が求められている。

外力を受けず**温度が一定の理想気体**を考え、**単位体積内**での速度成分が $(u, u+du), (v, v+dv), (w, w+dw)$ の範囲にある分子の数を $dn = f(u, v, w)dudv dw$ と表すとき、これを**速度分布関数**と呼ぶ。

単位体積中の分子の数 n は $n = \iiint_{-\infty}^{\infty} f(u, v, w)dudv dw$ と表される。

速度の関数である量 $\phi(u, v, w)$ の平均値は $\bar{\phi} = \frac{1}{n} \iiint_{-\infty}^{\infty} \phi(u, v, w) \cdot f(u, v, w)dudv dw$ となる。 f は平均操作での重みである。

外力がなく、熱平衡にあるとき分布関数は時間と位置に無関係で、速度の分布は等方的であると考えられるので次の**速度分布関数**が得られる。

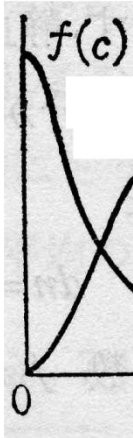
$$f(\mathbf{v}) = n \left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mc^2}{2T}} \quad (c^2 = u^2 + v^2 + w^2)$$

分子の速さの分布則

運動方向を無視して単位体積内で速さ c と $c+dc$ の間の分子の数を $\phi(c)dc$

とすれば、これは速度空間において半径が c と $c+dc$ の 2 つの球面の間の球殻内にある分子の数となるので $\phi(c) = 4\pi c^2 \cdot f(c) = 4\pi mc^2 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mc^2}{2kT}}$

であり、この $\phi(c)$ を速さの分布則と呼ぶ。



左図は速さの分布関数 $\phi(c)$ と速度分布関数 $f(c)$ である。

極値 $\phi'(c) = 0$ の条件 から最大分子数の速さ $\hat{c} = \left(\frac{2kT}{m} \right)^{\frac{1}{2}}$ となる。

$\bar{\phi} = \frac{1}{n} \iiint_{-\infty}^{\infty} \phi(u, v, w) \cdot f(u, v, w) du dv dw$ から平均の速さ \bar{c} を求め、

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad \text{を得る。}$$

エネルギー等分配則 $\frac{1}{3} \left(\frac{1}{2} \right) mc^2 = \frac{1}{2} kT$ から $\bar{c}^2 = \frac{3kT}{m}$ を得る。

以上から次の関係となる。 $\sqrt{\bar{c}^2} = \sqrt{\frac{3}{2}} \hat{c} = 1.225 \hat{c}$

$$\bar{c} = \frac{2\hat{c}}{\sqrt{\pi}} = 1.128 \hat{c}$$

速度分布則の証明 (単原子理想気体の場合)

以下は単原子分子の理想気体についての証明であるが多原子分子でも結論は同じになる。

速度 \mathbf{c}_1 と \mathbf{c}_2 の2分子が衝突して速度 \mathbf{c}'_1 , \mathbf{c}'_2 になるとする。この衝突が単位時間に生じる回数は速度 \mathbf{c}_1 , \mathbf{c}_2 の2分子の積 $f(\mathbf{c}_1) \times f(\mathbf{c}_2)$ に比例する。速度 \mathbf{c}'_1 , \mathbf{c}'_2 が速度 \mathbf{c}_1 , \mathbf{c}_2 になる逆の衝突では $f(\mathbf{c}'_1) \times f(\mathbf{c}'_2)$ に比例する。平衡状態では分布関数は時間によらないので、正逆の衝突回数は等しいと考えられる。したがって、 $f(\mathbf{c}_1) \times f(\mathbf{c}_2) = f(\mathbf{c}'_1) \times f(\mathbf{c}'_2)$ が成立する。

この衝突は弾性衝突であり、エネルギーが保存されて $c_1^2 + c_2^2 = c_1'^2 + c_2'^2$ となる。 $c_1' = 0$ の場合を考えると $f(\mathbf{c}_1) \cdot f(\mathbf{c}_2) = f(0) \cdot f\left(\sqrt{c_1^2 + c_2^2}\right)$ を得る。

この関係を満足する $f(\mathbf{c})$ は指数関数であるので、 $f(\mathbf{c}) = Ae^{-\alpha c^2}$ (A , α : 正の定数) と置く。次に、 A と α を決定する手順を示す。

$f(c) = Ae^{-\alpha c^2}$ を $n = \iiint_{-\infty}^{\infty} f(u, v, w) du dv dw$ に代入して、 $c^2 = u^2 + v^2 + w^2$ を用いると $n = A^{-1} = \iiint_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha c^2} du dv dw = \left[\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx \right]^3 = \left(\frac{x}{\alpha} \right)^{\frac{3}{2}}$ となり、 $A = \frac{n}{\left(\frac{\pi}{\alpha} \right)^{\frac{3}{2}}}$ がAと α の関係式となる。

ここでは、以下の数学の公式を使用している。

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \left(\frac{\pi}{\alpha} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} dx = -\frac{d}{d\alpha} \left[\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx \right] = \frac{1}{2\alpha} \left(\frac{\pi}{\alpha} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$\bar{\phi} = \frac{1}{n} \iiint_{-\infty}^{\infty} \phi(u, v, w) \cdot f(u, v, w) du dv dw$ により、 u^2 の平均値を次のように求める。

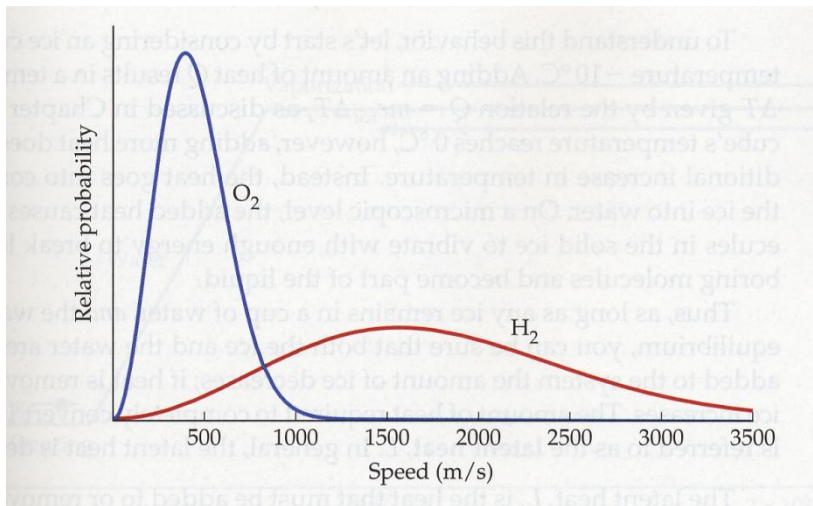
$$\overline{u^2} = \frac{1}{n} \iiint_{-\infty}^{\infty} u^2 f(c) du dv dw = \frac{A}{n} \int_{-\infty}^{\infty} u^2 e^{-\alpha u^2} du \cdot \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha v^2} dv \cdot \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha w^2} dw = \frac{1}{2\alpha}$$

$m\overline{u^2} = kT$ より $\alpha = \frac{m}{2kT}$ が得られる。そして、速度分布関数

$$f(\mathbf{c}) = n \left(\frac{m}{2kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m\mathbf{c}^2}{2kT}}$$

が得られる。

気体分子の平均 2 乗速度は絶対温度に比例して、分子の質量に反比例するので、温度が高いほど、また、質量が小さいほど速くなる。



25 °Cでの水素分子と酸素分子の速度分布の図を左に示した。この速度分布から、地球の引力圏を脱出する第2宇宙速度（11,200 m/s）との関係で地球大気には酸素は存在するが水素が存在しないことの原因を理解することができる。したがって、地球よりも引力が強く、温度の低い木星ではその大気組成が水素とヘリウムからなることも容易に理解できる。

気体分子の平均 2 乗速度 [m/sec]

水素 H ₂	1770
ヘリウム He	1260
窒素 N ₂	470
酸素 O ₂	440

実際の大気組成は地球の生態系による代謝で決定される。