

～ 統計力学の散歩 ～

## 1 . 気体分子運動論

*KENZOU*

2013年3月11日

# 目次

第 1 話	理想気体の圧力	3
1.1	圧力	3
1.1.1	立方体に閉じ込められた気体の圧力	3
1.1.2	球に閉じ込められた気体の圧力	5
1.1.3	一般の容器に閉じ込められた気体の圧力	5
	ビリアル定理	5
第 2 話	気体分子の速度分布	7
2.1	速度分布則による圧力の計算	7
2.2	種々の物理量の平均値	8
2.3	マクスウェル・ボルツマンの速度分布	11
第 3 話	速度分布関数を求める	13
3.1	その 1 : 最大確率の分布	13
3.2	その 2 : マクスウェルの方法	15
3.3	その 3 : 分子間の衝突を考慮した方法	16
第 4 話	分子の衝突と平均自由行程	18
4.1	散乱断面積	18
4.2	衝突数	21
4.3	平均自由行程	24
第 5 話	ボルツマン方程式	27
5.1	ボルツマン方程式	27
5.1.1	無衝突ボルツマン方程式	28
5.1.2	衝突の影響を考慮したボルツマン方程式	29
5.2	緩和時間近似	32
5.3	ボルツマンの H 定理	33

# 第1話 理想気体の圧力

## 1.1 圧力

例えばゴム風船を膨らませて口を輪ゴムなどで止め机の上などに置くと、ゴム風船は別に動く様子もなく膨らんだままその場にじっとしています。風船がなぜ膨らむのかというと、送り込まれた空気分子が活発に動き回って風船の壁に衝突し、風船が縮まろうとする力に拮抗する力で風船を内部から押し込んでいるからですね、このような状態を熱平衡状態にあるといいます。

さて、温度が一定のとき、理想気体の体積  $V$  は圧力  $P$  に反比例するというボイルの法則があります。

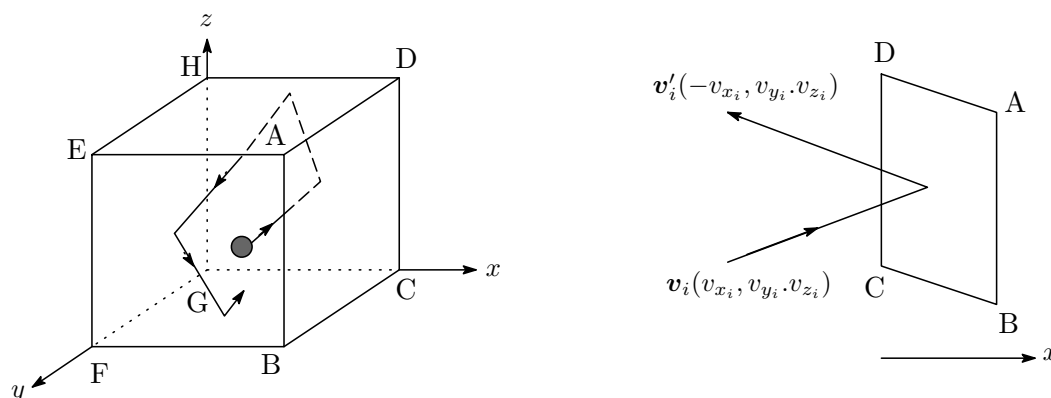
$$PV = C \quad (C: \text{一定}) \quad (1.1.1)$$

これを平衡状態にある理想気体モデルから導いてみましょう。条件として次の3つを仮定します。

1. 気体分子は大きさを持たない質点で、分子間の相互作用はない。
2. 気体分子は頻りに衝突を繰り返し、その結果各分子はいろいろな速度を持つある速度分布を示す。この速度分布は時間に関係なく常に一定である（温度一定の下で）。なお、衝突は運動エネルギーのロスがない完全弾性衝突である。
3. 気体のどの部分をとっても単位体積あたりの分子数は同じである（気体分子の空間的な偏りはない。密度は一定）。

### 1.1.1 立方体に閉じ込められた気体の圧力

いま、一辺が  $\ell$  の立方体の箱に閉じこめられた熱平衡状態にある  $N$  個の分子からなる気体を考えます。箱の壁には絶えず沢山の分子が衝突しており、壁との衝突は完全弾性衝突とします<sup>1</sup>。気体分子の壁への衝突によって箱の側面の受ける力（すなわち圧力）を計算してみます。



<sup>1</sup>完全弾性衝突でないと衝突のたびに運動エネルギーの一部が失われ、次第に分子の運動は止まってしまうことに。。

まず、気体分子間の衝突はないとするもっともシンプルなモデルで考えます<sup>2</sup>。分子の質量を  $m$  とし、 $N$  個の分子の  $i$  個目の速度を  $v_i(v_x, v_y, v_z)$  とし、この分子が壁面 ABCD に衝突して速度  $v'_i(-v_x, v_y, v_z)$  で跳ね返されたとしましょう。衝突 1 回につき分子の運動量は

$$m(-v_{x_i}) - mv_{x_i} = -2mv_{x_i} \tag{1.1.2}$$

だけ変化し、壁面 ABCD には外向き法線方向に  $2mv_{x_i}$  の運動量が与えられます。同様に  $v'_i(-v_x, v_y, v_z)$  の速度の分子が壁面 EFGH に衝突して速度  $v_i(v_x, v_y, v_z)$  で跳ね返えされたとすると、分子の運動量は

$$mv_{x_i} - (-mv_{x_i}) = 2mv_{x_i} \tag{1.1.3}$$

だけ変化し、壁面 EFGH には外向き法線方向に  $-2mv_{x_i}$  の運動量が与えられます。

分子が  $\ell$  の距離を往復するのに要する時間は  $2\ell/|v_{x_i}|$  なので、単位時間当たり面 ABCD, EFGH への衝突する回数はそれぞれ  $|v_{x_i}|/2\ell$  回で、壁面が受ける単位時間当たりの運動量は外向き法線方向を正として

$$\frac{|v_{x_i}|}{2\ell} \times 2m|v_{x_i}| \times 2 = \frac{2mv_{x_i}^2}{\ell} \tag{1.1.4}$$

気体分子は方向に関係なく等方的に運動しているので、 $y$  軸、 $z$  軸に垂直な対向する面が衝突によりもらう単位時間当たりの運動量は上と同様に

$$\frac{|v_{y_i}|}{2\ell} \times 2m|v_{y_i}| \times 2 = \frac{2m|v_{y_i}|^2}{\ell}, \quad \frac{|v_{z_i}|}{2\ell} \times 2m|v_{z_i}| \times 2 = \frac{2mv_{z_i}^2}{\ell} \tag{1.1.5}$$

となります。単位時間当たりの運動量の変化は力を表し<sup>3</sup>、 $N$  個の分子の衝突により立方体 6 面の受ける力  $F$  はこれらの和なので

$$F = \frac{2m}{\ell} \sum_{i=1}^N (v_{x_i}^2 + v_{y_i}^2 + v_{z_i}^2) = \frac{2m}{\ell} \sum_{i=1}^N v_i^2 \tag{1.1.6}$$

分子の平均自乗速度を

$$\langle v^2 \rangle = \frac{v_1^2 + v_2^2 + \dots + v_N^2}{N} = \sum_{i=1}^N v_i^2 / N \tag{1.1.7}$$

で定義すると、(1.1.6) は次式で表されます。

$$F = \frac{2mN\langle v^2 \rangle}{\ell} \tag{1.1.8}$$

立方体の総面積は  $6\ell^2$  なので、単位面積当たりの力である圧力  $P$  は次式で与えられます。

$$P = F/6\ell^2 = \frac{mN\langle v^2 \rangle}{3\ell^3} = \frac{mN\langle v^2 \rangle}{3V} \tag{1.1.9}$$

これから

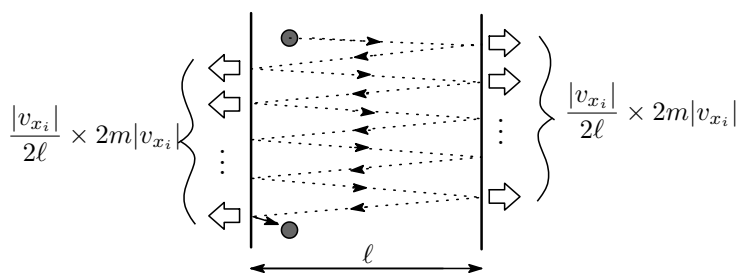
$$PV = \frac{2}{3} \left( \frac{1}{2} mN\langle v^2 \rangle \right) = \frac{2}{3} E, \quad E = \frac{1}{2} mN\langle v^2 \rangle \tag{1.1.10}$$

が得られます。 $E$  は気体分子のもつ全運動エネルギーの平均値で、これを一定とおけばボイルの法則が得られます。なお、(1.1.10) はベルヌイによりはじめて導出され、ボイルの法則の説明と圧力が分子速度の 2 乗に比例することを指摘しました。

<sup>2</sup>分子同士の衝突はないと仮定するが、各分子はいろいろな速度を持っていることは暗に前提している。正面衝突は単に速度交換するだけなので衝突がないと考えても同じことになるので、いまの場合斜方衝突はないと仮定することになります。

<sup>3</sup> $F = dp/dt, p = mv$

単位時間当たり壁面が受ける力

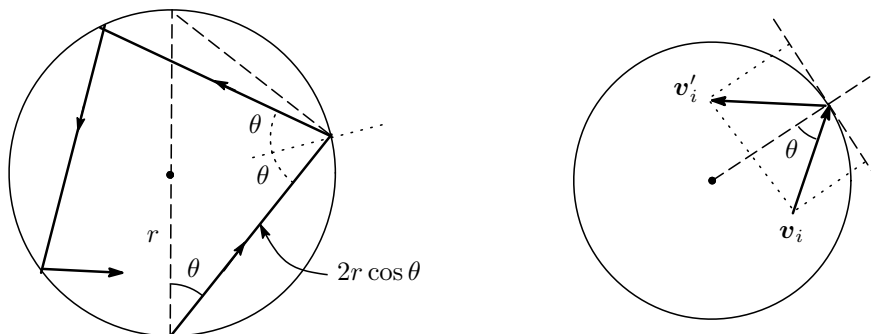


### 1.1.2 球に閉じ込められた気体の圧力

気体の閉じ込められた容器を立方体から半径  $r$  の球に変更します。この場合は立方体のように6面の壁面から成り立っているのではなく1面の壁面で成り立っていると考えればいいわけですね。気体分子は速度  $v_i$  で走っていると、1回の衝突から次の衝突までに走る距離は下図から分かるように  $2r \cos \theta$  となります。1回の衝突で分子の運動量は

$$-mv_i \cos \theta - mv_i \cos \theta = -2mv_i \cos \theta \quad (1.1.11)$$

だけ変化するので、壁は  $2m|v_i| \cos \theta$  の運動量もらいます。



単位時間当たりの衝突回数は  $\frac{|v_i|}{2r \cos \theta}$  回なので、壁に及ぼす力  $f_i$  は

$$f_i = 2m|v_i| \cos \theta \times \frac{|v_i|}{2r \cos \theta} = \frac{mv_i^2}{r} \quad (1.1.12)$$

分子の数を  $N$  個とすると気体分子全体で球壁へ及ぼす力  $F$  は

$$F = \frac{m}{r} \sum_{i=1}^N v_i^2 = \frac{mN \langle v^2 \rangle}{r} \quad (1.1.13)$$

球の表面積は  $4\pi r^2$  なので圧力  $P$  は

$$P = \frac{F}{4\pi r^2} = \frac{mN \langle v^2 \rangle}{4\pi r^3} = \frac{mN \langle v^2 \rangle}{3V} \quad (V = 4\pi r^3/3) \quad (1.1.14)$$

となって (1.1.9) と同じ結果が得られます。

### 1.1.3 一般の容器に閉じ込められた気体の圧力

最後に任意の形状の容器に閉じ込められた気体の圧力を計算しましょう。これにはビリアル定理を使いますのでそれを簡単に紹介しておきます。

#### ビリアル定理

$i$  番目の分子の位置ベクトルを  $r_i$  , この分子に働く力を  $F_i$  とし ,

$$\mathcal{K} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N r_i \cdot F_i, \quad F_i = \frac{dp_i}{dt} \quad (1.1.15)$$

という量の時間平均を考えます。時間平均を  $\langle \mathcal{K} \rangle$  で表すと

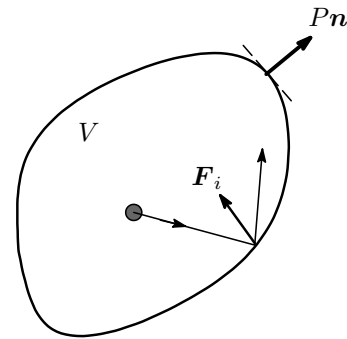
$$\begin{aligned}
 \langle \mathcal{K} \rangle &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T \mathcal{K} dt = - \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \sum_{i=1}^N \int_0^T \left( \mathbf{r}_i \cdot \frac{d\mathbf{p}_i}{dt} \right) dt \\
 &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \sum_{i=1}^N \int_0^T \left\{ \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} \cdot \mathbf{p}_i - \frac{d}{dt} (\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{p}_i) \right\} dt \\
 &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \sum_{i=1}^N \int_0^T \frac{1}{2m} \mathbf{p}_i^2 dt - \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \sum_{i=1}^N \left[ (\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{p}_i)_{t=T} - (\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{p}_i)_{t=0} \right] \\
 &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \sum_{i=1}^N \int_0^T \frac{1}{2m} \mathbf{p}_i^2 dt = \left\langle \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} \mathbf{p}_i^2 \right\rangle = \frac{1}{2} mN \langle v^2 \rangle
 \end{aligned} \tag{1.1.16}$$

右辺第1項は全運動エネルギーの時間平均を表し、3行目の右辺第2項は  $\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i$  は常に有限なので時間平均は0になり、この結果

$$\langle \mathcal{K} \rangle = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i \rangle = \frac{1}{2} mN \langle v^2 \rangle \tag{1.1.17}$$

が得られます。  $\sum_{i=1}^N \langle \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i \rangle$  をビリアル<sup>4</sup>といい、この関係式をビリアル定理といいます。

さて、体積が  $V$  の任意の容器に閉じ込められた気体の圧力を計算します。いま分子間の相互作用や衝突は考えないので、 $\mathbf{F}_i$  は  $i$  分子が衝突により壁から受ける力で、壁にはその反作用の力が作用し、単位面積当たりの反作用力の時間平均が圧力  $P$  になると考えられます。 $r$  の位置の壁の面積片を  $dS$ 、壁面の外向き法線方向の単位ベクトルを  $\mathbf{n}$  とすると、 $\langle \mathbf{F}_i \rangle$  は  $-P\mathbf{n} \cdot dS$  と表せるので、この力によるビリアルは



$$\sum_{i=1}^N \langle \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i \rangle = - \int \mathbf{r} \cdot (P\mathbf{n} dS) \tag{1.1.18}$$

与えられます。右辺はガウスの定理より

$$\int \mathbf{r} \cdot (P\mathbf{n} dS) = P \int \mathbf{r} \cdot \mathbf{n} dS = P \int \text{div } \mathbf{r} dV = 3P \int dV = 3PV \tag{1.1.19}$$

したがって、(1.1.16), (1.1.17), (1.1.18) より

$$PV = \frac{2}{3} \left( \frac{1}{2} mN \langle v^2 \rangle \right) = \frac{2}{3} E \tag{1.1.20}$$

が得られ、これは(1.1.10)に一致します。

第1話の最後として「理想混合気体の全体としての圧力(全圧)は、各気体成分それぞれの圧力(分圧)の和に等しい」というドルトンの法則を説明しておきます。いま  $k$  種の気体からなる混合気体がある容器に閉じ込められているとします。全圧を  $P$ 、分圧を  $P_j$  とすれば、(1.1.10)より

$$\begin{aligned}
 P &= \frac{2}{3} \frac{1}{V} \frac{1}{2} \{ m_1 N_1 \langle v^2 \rangle_1 + m_2 N_2 \langle v^2 \rangle_2 + \dots + m_k N_k \langle v^2 \rangle_k \} \\
 &= P_1 + P_2 + \dots + P_k, \quad P_j = \frac{2}{3} \frac{1}{V} \frac{1}{2} m_j N_j \langle v^2 \rangle_j
 \end{aligned} \tag{1.1.21}$$

<sup>4</sup>ラテン語で「力」の意味。Clausiusにより名付けられた。