

6. 気体分子運動論

さて、1章から述べてきているのだが、**仕事と熱は関係が深い**。ランフォードの実験により、熱は“熱素（カロリック）の移動が原因だ”という考え方から、“**仕事と熱は同等のものである**”といった考え方に変わってきたのは、すでに述べたとおりだ。この章では、仕事と熱との関係をもう少し詳しく調べていくことにしよう。

ジュールの実験

ランフォードにより、**熱量がエネルギーのひとつの形にすぎない**ということだけはわかったのだが、仕事とどのような関係にあるのかはこの後に紹介する**ジュール**の登場まで待たねばならない。では、それまではどのように熱量を扱ってきたのかというと、**カロリー [cal]** という単位を用いて表現していた。・・・といっても、いまだに食品のエネルギーの単位には用いられているので、読者の皆さんには案外馴染み深いものかもしれない。たとえば、「カロリーが高い食事は太る」「低カロリーのヘルシー料理」だとか。そうそう、栄養補助食品に「カロリーメイト」というものもあったよなあ。

さて、このカロリーという熱量の単位の定義は次のようだ。

カロリー [cal] の定義

水 1 [g] の温度を 1 [K] 上昇させるのに必要な熱量を 1 [cal] とする

ちなみに、カロリー (calorie) とは、ラテン語で“熱”を意味する“calor”に由来している。また、水の比熱は温度によって異なるため、この定義では温度によってその熱量が変わってしまうというあいまいな定義となっている。

ここで、ジュール (James Prescott Joule) の登場である。ジュールは、それまではっきりとはわからなかった、熱と仕事との間にある関係を実験によって発見したのだ。具体的には、“熱量と仕事の比が常に一定になっている”ということを見いだした。

イギリスの物理学者であったジュールは、マンチェスターの醸造家の次男で、原子説のドルトンのもとで教育を受けた後、独学で研究に取り組んだ人物である。彼は、醸造所の一角に設置した実験室でさまざまな実験に取り組んだ。1840年に、電磁石やモーターの研究をする中で、電流による熱の発生を精密に調べ、“ジュールの法則 (→電磁気学編で詳細を解説予定)”を発見した。ここから発展して、電流を用いて、熱と仕事との間に当量関係 (比例関係) があることを発見し、“熱の仕事当量 (mechanical equivalent of heat)”を1843年に測定した。1845年には、気体の膨張や圧縮のときの発熱量から“熱の仕事当量”を求め、1847年には、羽根車を用いて水をかきまわすという仕事による発熱量の測定実験によって“熱の仕事当量”を測定した。この羽根車を用いた実験のことを“ジュールの実験”とよぶ。このように、ジュールは、仕事と熱との関係をいろいろな方法で実験し探求し続けたのである。現在エネルギーの単位として用いているジュール [J] は、彼の名前からきているのはいわずもがな。

羽根車を用いた“ジュールの実験”は、力学的な仕事と熱とを結びつける有名な実験なので、以下で詳しく紹介しよう。

ジュールは、図6-1のような装置を用いた。両側のおもりには糸がついており、おもりが落下すると、中央の棒の回転運動となり、それが水中の羽根車の回転となる。つまり、おもりのもっている“重力場の位置エネルギー”を、羽根車の“運動エネルギー”に変換し、その結果、水は羽根車にかき回されるため、水の温度が上昇する。そこから、どれだけの“熱量”に変化したのかがわかるという装置である。容器から熱が外に逃げないように実験すれば、力学的な仕事（ここでは

“重力がする仕事”) と熱量 (ここでは“水の温度上昇分”) との関係を正確に求められるわけである。

仕事を W [J], 熱量を Q [cal] としたとき, ジュールはこの実験によって, その比である熱の

仕事当量 $J = \frac{W}{Q}$ を測定

ジュールの実験装置

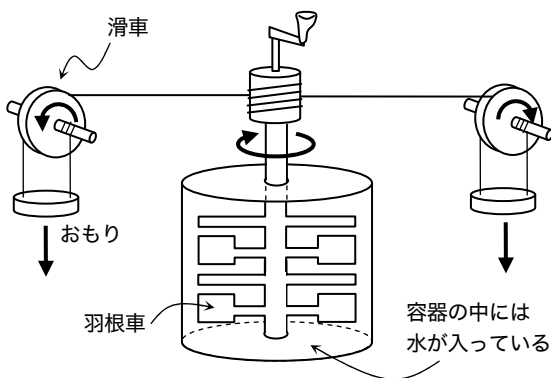


図 6-1

したところ, $J=4.208$ [J/cal] という値を得ている (1847 年)。1850 年の実験では, 2 つのおもりの質量はともに 13.16 [kg] のものを用い, 落下速度を 6.15 [cm/s], 落下距離 160 [cm] で, 20 回のおもりの落下をおこなって測定した。その結果は, $J=4.154$ [J/cal] であった。

1948 年, 第 9 回の国際度量衡総会 (CGPM: Conference generale des poids et measures) で, “カロリー [cal] はできるだけ使用せず, もし使用する場合にはジュール [J] の値を併記すること”と決議されたため, 現在ではジュールの単位で熱量を表すのが一般的だ。また, **国際単位系 (SI 系) の熱量の単位も “ジュール [J]” であるため**, いまだに食品の熱量で残っているカロリーも, いずれはジュールに変わっていくはずだ。事実, 海外ではすでにジュール表記の国もある。

蛇足として付け加えておくと, 先にも述べたように, カロリーの定義はいまいなので, 歴史的にいろいろと決められてきた経緯がある。よって, 熱の仕事当量の値もいろいろと存在する。最も一般的だと思われるのは, 1956 年の国際蒸気性質会議で決められた “**国際蒸気表カロリー**” だろう。記号では $[\text{cal}_{\text{T}}]$ とかき, 正確に $1 [\text{cal}_{\text{T}}] = 4.1868$ [J] と定義されている ($J=4.1868$ [J/cal])。また, “**15°C カロリー**” といって, 1 [g] の水の温度を 14.5 [°C] から 15.5 [°C] に上昇させるのに必要な熱量として定義した, $1 [\text{cal}_{15}] = 4.1855$ [J] も用いられている (J

$=4.1855 \text{ [J/cal]}$)). いずれにせよ、有効数字 2 桁での、

$$1 \text{ [cal]} \cong 4.2 \text{ [J]}$$

熱の仕事当量 $J \cong 4.2 \text{ [J/cal]}$

と頭の片隅に残しておいていただければかまわないだろう。

ところで、**ジュールの実験**では水の温度変化がどれくらいになるのだろうか。
次の**問題**に取り組んで、そのイメージをつかんでほしい。

問題

図 6-2 のように、羽根車を用いた銅製の攪拌器をもつ水熱量計の中に、 0.50 [kg] の水が入れてある。おもりは両方とも質量 15 [kg] で、おもりが下がると羽根車が回転し、水熱量計の中の水をかき回し、水温が上昇する。

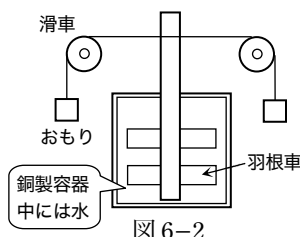


図 6-2

おもり 2 つを、合計 20 回、毎回 1.5 [m] 落下させたら、水温はどれだけ上昇するか。ただし、おもりの落下速度が非常に小さく、位置エネルギーに対して十分その運動エネルギーが無視できるものとし、重力加速度の大きさを $9.8 \text{ [m/s}^2]$ 、水の比熱を $4.2 \text{ [J/K} \cdot \text{g]}$ 、銅製の水熱量計の熱容量は、羽根車も含んで 350 [J/K] として求めよ。ただし、熱は外へ漏れないとする。

図 6-2 は、ジュールの実験装置の断面図だ。この**問題**は、なるべくジュールの実際におこなった 1850 年の実験データに近い形で問題にしてみたので、ジュールの気持ちになって、ぜひとも自分で結果を求めてみよう！ ジュールは、これから求める結果分の温度上昇を測定して、そこから“**熱の仕事当量**”を求めたわけだ。さて、温度上昇はどれくらいだったのだろうか？

ところで、ここで出てきた**水熱量計**（すいねつりょうけい）とは、熱量を測定するための装置のことで、**カロリーメータ**（calorimeter）ともいう。重要なことは、水熱量計の中の水が温まると、その温度と同じ温度になるまで水熱量計も温まっているということだ。つまり、水が容器に入っているため、容器も込みで温

度変化を考えなくてはならないということである。よって、よりすばやく容器と水温が熱平衡状態になるためには、水熱量計は1章で扱った“熱伝導率”の大きいものほど好ましい。実際、銅製のものが多い。ちなみに、ジュールの実験装置も銅製である。

さて、まずは自分でいつものように絵をかくてから問題に取り組んでほしい。おもりが落下する前と落下した後を分けてかいてみよう。問題文中の数値を図の中にかき入ると、図6-3のようになると思うのだが、いかがだろうか。

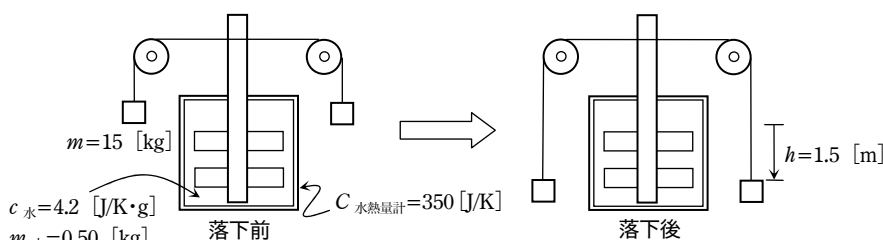


図 6-3

熱が外に漏れないとするので、おもりの落下したときの“重力場の位置エネルギー”の減少分がすべて水の温度上昇分の熱量に変換されたとして、**エネルギー保存則**を立てればよい。

わかりやすくするために、図6-3に文字を用いてそれぞれの物理量を表現しておいたので、以下の解答にも用いることとする。

まずは、おもりの重力場の位置エネルギーの減少分 ΔU を求めよう。質量 m のおもりを h だけ落下させると、 mgh だけの重力場の位置エネルギーが減少する。言い換えると、“重力が質量 m のおもりを h だけ落下させる仕事をしている”と考えてもよく、重力のした仕事は mgh となる。おもりは2個あるので、1回の落下あたりでは、 $2mgh$ のエネルギーが減少することになる。これを20回繰り返すので、

$$\Delta U = 20 \times 2mgh = 20 \times 2 \times 15 \times 9.8 \times 1.5 = 8820 \text{ [J]} \quad \dots\dots\textcircled{1}$$

だけのエネルギーが水を温度上昇分の熱量に変換されることになるわけだ。

水熱量計の中の水の温度は、容器である水熱量計ともども上昇するので、水と

水熱量計の全体の熱容量 $C_{\text{全体}}$ を求めよう。すでに、2章“熱容量と比熱”のところで述べたように熱を考えるとときだけ質量を [g] にするということに注意して、 $m_{\text{水}} = 0.50 \text{ [kg]} = 500 \text{ [g]}$ となるから、

$$C_{\text{全体}} = C_{\text{水熱量計}} + m_{\text{水}} c_{\text{水}} = 350 + 500 \times 4.2 = 2450 \text{ [J/K]} \quad \dots\dots ②$$

とわかる。

重力場の位置エネルギーの減少分のエネルギー ΔU が、水の温度上昇分の熱量 ΔQ に変換するわけなので、**エネルギー保存則**の式は、求める水温の変化を ΔT とし、①式および②式を代入すると、

$$\begin{aligned} \Delta U = \Delta Q &= C_{\text{全体}} \Delta T \\ \therefore \Delta T &= \frac{\Delta U}{C_{\text{全体}}} = \frac{8820}{2450} = \underline{\underline{3.6 \text{ [K]}}} \end{aligned}$$

となる。つまり、**ジュールが実験したときの温度上昇分はわずか 3.6 [K] であつた**という結果になった。つまり、ジュールは、たったそれだけの温度上昇から“**熱の仕事当量**”を測定したわけである。・・・どうだろうか、この精度に驚いたのではないだろうか？

マクロからミクロへ

考えている物体の“温度”は、普通、温度計で測定することができる。熱がエネルギーのひとつの姿だということがわかって、“熱容量”や“比熱”を用いて、熱量と温度の関係も述べてきた。このように、物体の熱現象を解明したものがこの本のタイトルにもある“**熱力学 (thermodynamics)**”である。

ところで、1章では熱を分子園児たちの運動として説明したのだが、こちらの考え方はなんと、**熱力学ではない**のだ。

物体という大きなモノのまま、その温度を扱い、熱との関係を考えてという方法と、物体を分子レベルまで小さく見た考え方とは、そのアプローチの仕方が大きく異なっているわけだ。前者のように、日常的にわれわれが見ることができるレベルでの考え方を**マクロ (macro: 巨視的)**に扱うといい、**熱力学**という学問

はこのマクロなレベルで完成されている。そして、後者のように熱を分子のような目で見えないレベルから考える方法をミクロ（micro：微視的）に扱うといい、こちらは、統計力学（statistical mechanics）という学問である。

本来ならば、別の学問であるので厳密に分けたほうがよいという考えの方もいるかもしれないが、1章で説明しているように、分子園児たちの運動として熱を捉えたほうが、熱現象をより具体的にイメージできると思う。高等学校の物理の教科書でも、このアプローチ方法が採用されて久しいので、この本でもその考え方を採用しよう。ここで確認しておかなくてはならないのは、ここから扱うミクロな扱いは、熱力学ではなく統計力学という学問であるということだ。しかし、この本は統計力学の本ではないので、将来、スムーズに統計力学へ発展できる程度のほんのさわりだけにとどめておく。詳しくは、統計力学にて学んでほしい。

では、まずは、統計力学的な考え方が出てきた歴史から見ていくことにしよう。18～19世紀にかけて、熱現象の研究が進んでいくうちに、気体の熱について、気体分子の運動によって力学的に説明しようと試みるようになった。熱を分子の運動から考えたのは、1738年、スイスの理論物理学者であるベルヌーイ（Daniel Bernoulli）にはじまる。彼は、“熱は構成要素である個々の分子の振動運動に基づくものだ”と主張し、すべての分子は同じ速度で運動していると仮定して考えている。少し考えればわかるのだが、この仮定は間違っていた。

しばらく時がたって、“各気体分子の速度はすべて同じではなく、速度0のまわりに正規分布の広がりをもっている”ことを1856年にイギリスの物理学者であるマクスウェル（James Clerk Maxwell）がわずか28歳のときに理論的に導いた（マクスウェルの速度分布則）。その後、気体分子は数がとても多いため、それらを統計的に取り扱うことで、気体の熱を分子運動の平均として論ずる考え方が発展していくことになった。

このようにして生まれた、気体の熱に関するミクロな扱い方を“気体分子運動論（kinetic theory of gases）”と呼ぶ。次の節では、実際に気体分子の運動を統計的に扱うことで、気体の温度を説明できることを確認しよう。多くの高校生がこの重要な考え方と結果を理解できないまま卒業していつてしまうようなので、と

くにページを割いて説明することにしよう。

気体分子運動論

ここで扱う気体分子運動論の目的は、先に述べたように、“**気体の熱を気体分子の運動によって説明すること**”である。そのために、どのように考えていけばよいのかを順番に見ていくことにしよう。

まずは、気体について。これから考える気体は**理想気体**とする。前にも述べたように、理想気体には大きさが無いので、非常に多くの分子で構成されていても、衝突のときを除いて互いに力を与えることなく、自由に空間を飛びまわることができる気体である。その理想気体を、図 6-4 のように一辺が L [m] の立方体の容器の中に閉じ込める（体積 $V=L^3$ [m³]). また、容器の中には質量 m [kg] の分子が N [個] 飛びまわっているとしよう。

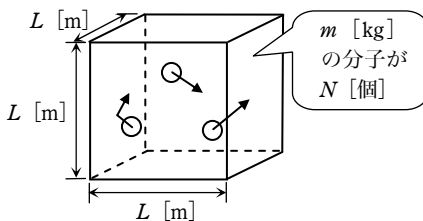


図 6-4

さて、この後どうやってミクロとマクロを結びつけるか？ であるが、

次のように考えていくことにする。図 6-4 のように、気体を容器の中に閉じ込めると、気体分子は容器の壁にビシビシと衝突する。**壁に衝突するということは、壁にそのつど力積を与えるということだ。**一つ一つの分子の与える力積は小さいが、多数の分子が続けざまに壁に衝突してくれば、壁に与える力積はかなりな大きさとなるはずだ。結局、壁が分子集団によって外側へ押されることになる。・・・そうだ、マクロで扱ったときの“圧力”と結びつきそうではないか！ そこで、今考察したことを、きちんと論じていくことにしよう。衝突現象なので、力学編の 11 章“力積と運動量”の復習でもある。少々不安な場合は、そちらも参考にしてほしい。

まずは、簡単な場合として、1 個の分子の衝突から考えていくことにしよう。いつものように、自分で絵をかきながら順番に確認して行ってほしい。はじめに、

軸を決めよう。図 6-5 のように、立方体の各辺にあわせて、それぞれ、 x 軸、 y 軸、 z 軸とし、正の向きを決める。

Step1 右の壁に 1 個の分子が衝突した場合の x 成分のみを考える

斜めに分子が速度 $\vec{v}$ [m/s] で飛んできた場合、
図 6-5 のように座標軸をとっているの、各方向成分にその分子の速度を分解して考えよう。
それぞれ、 v_x [m/s]、 v_y [m/s]、 v_z [m/s] とする。

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \quad \dots\dots ③$$

このまま容器の右の壁 (図 6-5 の $x=L$ の位置にある y - z 平面の太線で示した壁) に、衝突する分子について考えよう。右壁との衝突の瞬間に右壁から分子が受ける力積は、 x 方向成分のみである (壁の面に接触した瞬間に接垂力として壁に垂直な向きに垂直抗力を受ける) から、速度が変化するのは v_x のみであり、 v_y 、 v_z は変化しない。

また、容器と気体が熱平衡状態になっていれば、壁と分子との衝突は完全弾性衝突 (はねかえり係数 $e=1$ の衝突) となるので、衝突後の分子の速度の x 成分は $-v_x$ [m/s] となる。そこで、まずは、右壁との衝突における速度の x 成分のみの変化を考えることにしよう。

すると、話は一次元の衝突問題になるので、力学編の復習もかねて、問題仕立てにしてみようか。

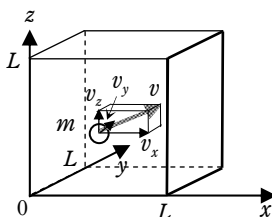


図 6-5

問題

図 6-5 の右の壁に質量 m [kg] の分子が速度 $+v_x$ [m/s] (分子の速度 $\vec{v}$ [m/s] の x 成分のみ) で垂直に衝突した場合を考える。

- (1) 分子が衝突によって右壁から受けた力積 $I_{\text{分子} \leftarrow \text{右壁}}$ を求めよ。
- (2) 右壁が分子の衝突によって受ける力積 $I_{\text{右壁} \leftarrow \text{分子}}$ を求めよ。

いつものように、自分で絵をかいてから考えてほしい。 x 軸での一次元に限定し

た話なので、断面図をかくといいかもしれない。また、衝突現象を扱うときは、衝突前と衝突中、そして衝突後を分けてかくとわかりやすいから、図 6-6 のようになければよいことになる。また、力積や運動量はベクトルなので、向きをもった量は符号つきで図の中にかき込んでおこう。

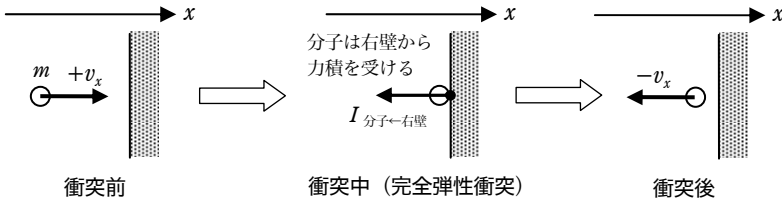


図 6-6

(1) 分子が右壁から受けた力積は、分子の運動量の変化より求める。なぜなら、力積と運動量は同等の単位をもつ物理量であったからだ。よって、

$$\begin{aligned} I_{\text{分子} \leftarrow \text{右壁}} &= m\Delta v = m(v_{\text{あと}} - v_{\text{はじめ}}) = mv_{\text{あと}} - mv_{\text{はじめ}} \\ &= (-mv_x) - (+mv_x) = \underline{-2mv_x [\text{N} \cdot \text{s}]} \end{aligned}$$

となる。力積はベクトルであるから、“ x 軸の負の向きに大きさが $2mv_x [\text{N} \cdot \text{s}]$ ” と答えてもよい。

(2) 右壁の受ける力積は、ニュートンの運動の第三法則である“作用・反作用の法則”を思い出すと(力学編の第5章“運動の法則”参照)、分子が右壁と衝突しているときに、分子が右壁から受ける力($F_{\text{分子} \leftarrow \text{右壁}}$)の反作用を、常に右壁が受ける($F_{\text{右壁} \leftarrow \text{分子}}$)。それらの力の関係は、大きさが同じで向きが逆となるから、

$$F_{\text{右壁} \leftarrow \text{分子}} = -F_{\text{分子} \leftarrow \text{右壁}}$$

である。よって、力積も、衝突時間を Δt とすると、

$$F_{\text{右壁} \leftarrow \text{分子}} \Delta t = -F_{\text{分子} \leftarrow \text{右壁}} \Delta t$$

すなわち、

$$I_{\text{右壁} \leftarrow \text{分子}} = -I_{\text{分子} \leftarrow \text{右壁}} = -(-2mv_x) = \underline{+2mv_x [\text{N} \cdot \text{s}]}$$

となる。つまり、右壁は分子から“ x 軸の正の向きに大きさが $2mv_x [\text{N} \cdot \text{s}]$ ”の力積を受けることになるわけだ。

Step2 1秒間で1個の分子が右壁に与える平均の力はいくらか

さて、Step1の(2)で、1回の分子の衝突によって、どれだけの力積が右壁に与えられるのかを求めた。そこで今度は、1秒間で、いったいどれだけの力が右壁に与えられるのかを求めてみることにしよう。

さすがにいきなり求めよといっても難しいので、これも問題形式にしようか。
自分で絵をかきながら、順番に求めていってほしい。

問題

Step1で考えた分子1個だけが運動しているとして以下を求めよ。

- (3) 右壁ではねかえった分子が、再び右壁に衝突するまでにかかる時間はいくらか。
- (4) 右壁には、1秒間に分子が何回衝突するか。
- (5) 右壁が1秒間に分子から受ける平均の力 $\bar{f}$ を求めよ。

(3) 右側の壁ではねかえった分子は、 x 軸の負の向きに速さ v_x で進んでいく。次に、左側の壁に衝突する。今度は左側の壁と完全弾性衝突し、 x 軸の正の向きに速さ v_x で進んでいく。わかりやすくかいたものが図6-7だ。

右壁 ($x=L$) から、左壁 ($x=0$) までの距離は L なので、右壁から左壁へ向かい、左壁ではねかえって再度右壁に戻るまでにかかる時間は、往復の距離 $2L$ を速さ v_x で割ってやればよい。よって、右壁ではねかえ

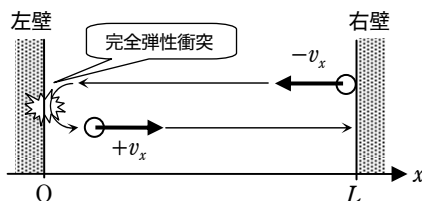


図6-7

た分子が、再び右壁に衝突するまでにかかる時間は、 $\frac{2L}{v_x}$ [s] である。

(4) ちょっと、具体例で考えてみよう。右壁に衝突するのが、たとえば、0.2秒ごとだったとしよう。では、“1秒間には何回右壁に衝突しますか?”といわれたらどう考えるのだろうか。・・・そう、 $1/0.2 = 5$ 回である。つまり、右壁に衝

突する時間間隔の逆数が、1秒間に右壁に衝突する回数になっている。よって、右壁に衝突する時間間隔が(3)より $\frac{2L}{v_x}$ 秒かかることがわかっているの、右壁に、1秒間に分子が衝突する回数は、その逆数 $\frac{1}{\left(\frac{2L}{v_x}\right)} = \frac{v_x}{2L}$ [回]である。

(5) **Step1**の(2)の結果より、1回の衝突で右壁の受ける力積は、 $+2mv_x$ であったから、1秒間あたりでは、その $\frac{v_x}{2L}$ 倍、すなわち、

$$(+2mv_x) \times \left(\frac{v_x}{2L}\right) = +\frac{mv_x^2}{L} [\text{N}\cdot\text{s}] \quad \dots\dots(4)$$

となる。これを、もう少ししっかり理解していただくために、図6-8を見てほしい。

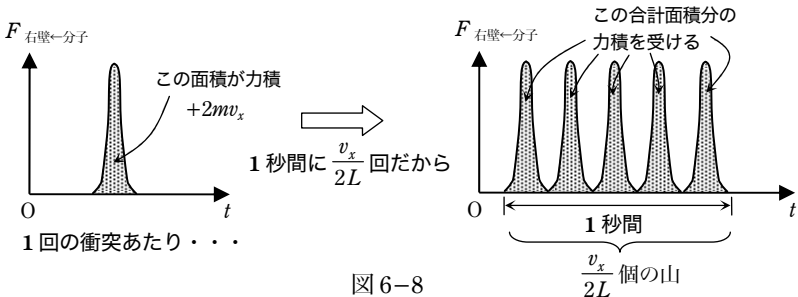


図6-8

図6-8の左図にあるように、1回の衝突で、網をかけた部分の面積分の力積を分子から右壁が受ける。そして、(4)の結果より、1秒間に $\frac{v_x}{2L}$ 回の衝突をするのだから、右図のように、1秒間では山が合計で $\frac{v_x}{2L}$ 個となる。よって、④式の示す力積は、右図の網をかけた部分の合計面積分となるわけだ。

では、求める右壁が1秒間に分子から受ける平均の力の大きさ $\bar{f}$ は、1秒間ずっと同じ力の大きさだったと考えた、そう、“エイヤ

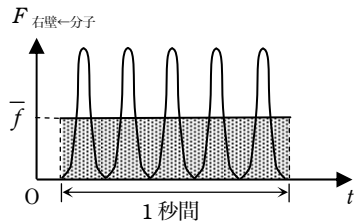


図6-9

ッ！”と平均の力を求めればよい。この平均の力 $\bar{f}$ は、図6-9のように、図6-8の右図の網をかけた部分と同じ面積になるように考えるのだった（力学編の11章“力積と運動量”参照）。つまり、合計面積分の1秒間に右壁の受ける合計の力積を1秒で割れば求まるので、④式を1秒で割って、

$$\bar{f} = \frac{\left(+ \frac{mv_x^2}{L} \right) [\text{N} \cdot \text{s}]}{1 [\text{s}]} = + \frac{mv_x^2}{L} [\text{N}]$$

これが、すなわち、分子1個が1秒間に壁に与える力である。また、この結果は平均した力なので、考えている1秒間の前も後もずっと同じ力を右壁に与えていることになるわけだ。ここでは、平均の意味で f の上に“バー”を用いた。

Step3 N 個の気体分子が右壁に与える圧力の大きさを求める

考えている気体分子は、1個の分子しか飛びまわっていないわけではなく、 N 個の分子が存在するので、Step2の結果を、 N 個の分子の場合に拡張しなくてはならない。これは簡単で、1個の分子の場合の結果を N 倍してやればよいだけだ。

すると、 N 個の分子が右壁に与える力を F とすると、Step2の(5)の結果を用いて、

$$F = N\bar{f} = +N \frac{mv_x^2}{L} [\text{N}] \quad \dots\dots\dots \textcircled{5}$$

となる。つまり、⑤式の力 F が、常に右壁に与えられ続けることになるわけだ。

問題

(6) ⑤式を用いて、右壁に与える圧力の大きさ p を求めよ。

さて、いよいよ、マクロとミクロを結びつけよう。(1)～(5)までのミクロの扱い方を、マクロの扱い方である“圧力”と結びつける、きわめて大事な問題だ。今、右壁に分子 N 個が与える力が⑤式で求めたので、3章で扱った、圧力と力の関係を思い出して、そこから、マクロとミクロを結びつけよう。

圧力とは“単位面積あたりにはたらく力の大きさのこと”であったから、力から圧力を求めるには、力を、力の与えられる面の面積で割ればよいことになる。図 6-10 に、右壁だけ抜き出してかいてみたので、この図を見ながら確認しよう。右壁の面積 $S=L^2$ [m²] であるから、求めたい分子 N 個が右壁に与える圧力の大きさ p は、

$$p = \frac{F}{S} = \frac{F}{L^2}$$

となり、ここに⑤式を代入すれば、

$$p = \frac{1}{L^2} \left(N \frac{mv_x^2}{L} \right) = \frac{Nmv_x^2}{L^3} = \frac{Nmv_x^2}{V} \text{ [Pa]} \quad \dots\dots⑥$$

となる。ただし、立方体容器の体積 $V=L^3$ [m³] を代入した。

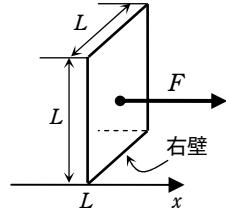


図 6-10

Step4 x 方向, y 方向, z 方向を考慮すると・・・

Step1～Step3 までは、斜めに飛んできた分子の x 成分のみで話を展開してきた。ここでは、まだ考察していなかった、 y 成分と z 成分についての運動を考えよう。ところで、気体分子の運動状態を再度確認しておくと、立方体容器の中に N 個のかなり多くの分子が、いろいろな速度で運動している。向きも大きさもバラバラな運動だ。これらの一つ一つの分子について、それぞれ考察してもよいが、それは膨大な量になり現実的ではない。そこで、これらの分子の運動を、“統計的に扱う”という方法で、気体の分子運動を考察していくことにする。もっとわかりやすくいうと、分子が一様に広がっており、容器内に風が吹いていないのならば、“多くの分子の運動を平均すると、 x 方向, y 方向, z 方向のどの方向にも同じように運動しているとして扱う”ということだ。

1 個の分子に対して、 x 方向, y 方向, z 方向にその速度 $\vec{v}$ を分解した③式の関係、

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \quad (\text{③式再掲})$$

があるので、 N 個の分子の平均についても、それぞれの速度の 2 乗平均に、

$$\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2} \quad \dots\dots\dots \textcircled{7}$$

の関係がある。

ここで、平均の意味の“バー”をよく見てほしい。 N 個の分子の平均を考えるときに、**速度の 2 乗平均**についての関係が $\textcircled{7}$ 式であって、**平均速度の 2 乗の関係ではない**ということだ。とてもよく誤解されやすいので、それらの違いをしっかりと確認しておいてほしい。

$$\text{“速度の 2 乗平均”} \rightarrow \overline{v^2} = \frac{v_1^2 + v_2^2 + v_3^2 + \dots + v_N^2}{N} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (v_i)^2$$

$$\text{“平均速度の 2 乗”} \rightarrow \bar{v}^2 = \left(\frac{v_1 + v_2 + v_3 + \dots + v_N}{N} \right)^2 = \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i \right)^2$$

平均の意味の“バー”が必ず 2 乗の上までくるように自分でかくときに特に留意してほしい。

つまり、 $\textcircled{7}$ 式は、それぞれの分子に対して $\textcircled{3}$ 式が成り立つということから、 N 個の分子を足しあわせ、平均をとったものとなっているのだ。

$$\begin{array}{ll} \text{1番目の分子} & v_1^2 = v_{1x}^2 + v_{1y}^2 + v_{1z}^2 \\ \text{2番目の分子} & v_2^2 = v_{2x}^2 + v_{2y}^2 + v_{2z}^2 \\ \vdots & \vdots \\ \text{N番目の分子} & v_N^2 = v_{Nx}^2 + v_{Ny}^2 + v_{Nz}^2 \quad (+) \\ \hline & N\overline{v^2} = N\overline{v_x^2} + N\overline{v_y^2} + N\overline{v_z^2} \\ \therefore \overline{v^2} & = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2} \quad (\leftarrow \textcircled{7}\text{式}) \end{array}$$

さらにここでは、“多くの分子の運動を平均すると、 x 方向、 y 方向、 z 方向のどの方向にも同じように運動しているとして扱う”ため、

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2}$$

となるわけだ。すると、 $\textcircled{7}$ 式から、

$$\overline{v_x^2} = \frac{\overline{v^2}}{3}$$

という関係が導かれる。これを、Step3の結果の x 成分のみで求めた圧力 p である $\textcircled{6}$ 式に代入すると、 x 方向、 y 方向、 z 方向のすべてについて統計的に扱った結果

としての圧力として求められたことになるわけだ。すなわち、

$$p = \frac{Nm}{V} \overline{v_x^2} = \frac{Nm}{V} \cdot \left(\frac{\overline{v^2}}{3} \right) = \frac{Nm \overline{v^2}}{3V} [\text{Pa}] \quad \dots\dots\dots \textcircled{8}$$

となる。

Step5 理想気体の状態方程式と比較する

Step4で、立方体容器に閉じ込められた理想気体の圧力 p [Pa] をミクロの扱い方で導いた。では、マクロの扱い方で同じ理想気体の状態を考えて、さらにミクロとマクロを関係付けていこう。

マクロに理想気体を扱う場合は、**分子の個数は物質量 [mol] で表す**のだった (3章参照)。いま立方体容器内の閉じ込められている理想気体の分子数が n [mol] としよう。すると、分子数については、

$$N = nN_A \quad \dots\dots\dots \textcircled{9}$$

の関係があることになる ($N_A = 6.02 \times 10^{23}$ [個/mol] : アボガドロ定数)。3章でも述べているのだが、再度確認しておく、**“1 [mol] = 6.02×10^{23} [個]”**であるから、立方体容器内の分子の全個数 N [個] が n [mol] なので、**⑨式**のような関係が成り立つわけだ。

⑨式を⑧式に代入すると、容器内に閉じ込められた理想気体の圧力は、

$$p = \frac{nN_A m \overline{v^2}}{3V} [\text{Pa}]$$

とかきあらわせることになる。この式の両辺を体積 V 倍すると、

$$pV = n \frac{N_A m \overline{v^2}}{3} \quad \dots\dots\dots \textcircled{10}$$

となる。では、ここで**問題**。もう、ゴール間近だぞっ！

問題

- (7) ⑩式と理想気体の状態方程式を比較して、気体分子 1 個あたりの平均運動エネルギー $\bar{\epsilon}$ を求めよ。

まずは、⑩式と理想気体の状態方程式を比較してみよう。

理想気体の状態方程式は、気体定数を R [J/K・mol] とし、気体の絶対温度を T [K] とすると、5章で述べたように、

$$pV=nRT$$

とかけるのだったから、これと⑩式を比較すると、

$$n \frac{N_A m \overline{v^2}}{3} = nRT$$

$$m \overline{v^2} = \frac{3RT}{N_A} \quad \dots\dots\textcircled{11}$$

の関係があることがわかる。

力学編の9章“エネルギー”でも述べているように、質量 m [kg] の気体分子1個あたりの平均運動エネルギー $\bar{\varepsilon}$ は、

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

である。ちなみに、ここで平均運動エネルギーをあらわすのに用いた文字“ ε ”はギリシア文字の“イプシロン (epsilon)”の小文字である。これに⑪式を代入すると、

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{1}{2} \left(\frac{3RT}{N_A} \right) = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} T \equiv \frac{3}{2} k_B T \quad \dots\dots\textcircled{12}$$

となって、ミクロな扱い方での気体分子1個の平均運動エネルギー $\bar{\varepsilon}$ [J] と、マクロな扱い方での絶対温度 T [K] との関係が導かれたわけだ。

また、⑫式では、新たに k_B という定数を用いて、気体分子の運動エネルギーと絶対温度を結びつける関係式を見やすくしている。この k_B は、“ボルツマン定数 (Boltzmann constant)” といい、

$$k_B \equiv \frac{R}{N_A} \cong 1.38 \times 10^{-23} \text{ [J/K]}$$

である。このボルツマン定数は、気体定数 R をアボガドロ定数 N_A で割ったものとして定義された熱力学と統計力学における基本定数である。最近の物理学関係の書物では、“ k_B ” とかず、単に“ k ” とかいている場合も多いが、この本では、

ボルツマン（Ludwig Eduard Boltzmann）に敬意を払う意味でも右下に B の添字をつけた “ k_B ” の表記方法を採用する。また、ボルツマン定数の詳しい実験値は、

$$k_B = 1.3806505 \text{ (}\pm 0.0000024\text{)} \times 10^{-23} \text{ [J/K]}$$

である（2002 年：CODATA [Committee on Data for Science and Technology] の値）。

Step6 気体分子運動論の結果が意味するところ

これまで、順番に見てきた気体分子運動論の結果は、Step5 の⑫式である。この⑫式こそが、マクロとミクロをつなぐとても大事な関係式なのだ。多くの高校生は、この結果の重要さに気がつかないまま次へ進んでしまっているのではないだろうか？

再度、⑫式についてここでまとめておこう。

気体分子運動論の結果が意味するところ

気体分子の運動エネルギーと気体の絶対温度には比例関係があり、ボルツマン定数 k_B を用いると、次のようにあらわされる。

$$\frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} k_B T \quad \dots\dots ⑬$$

$\nwarrow$
 気体分子の運動エネルギー
 （ミクロな扱い方）

$\nearrow$
 気体の絶対温度
 （マクロな扱い方）

“気体分子の運動エネルギー” と “気体の温度” とは同じものである！

つまり、分子の運動エネルギーが大きい（激しく振動）と絶対温度は高く、分子の運動エネルギーが小さい（振動が少し）と絶対温度は低くなるというわけだ。まさに、1 章で説明のために考えた分子園児たちのイメージ（←聖史式）がぴたりとあてはまるのである。

この関係式により、“気体の温度とは気体分子の運動エネルギーのことである”と考えても、いっように差し支えないということがいえる。もっとわかりやすい言い方にすれば、“気体分子の運動エネルギーをわれわれが感じるときは、気体の

温度として感じることになるという意味”だ。それを踏まえると，“温度”や“熱量”さらには“力学的エネルギー”の混在した“エネルギー保存則”へと話が発展できることになる！ これについては、次の7章で詳しく扱うことにしよう。

また、絶対零度（absolute zero point： $T=0$ [K]）では、完全に分子の運動エネルギーが0 [J]（完全に分子は静止している）となるように⑬式からは読み取れる。しかし、そう考えるのは古典論であり、現在では、量子力学の不確定性関係によって、絶対零度でも分子は静止せずに**零点振動**（zero point motion）をしていると考えられている。

次に、理想気体を閉じ込める容器の形が球形の場合について**問題**で確認してみよう。はたして、立方体容器の場合と結果が異なるのか？

問題

図 6-11 のような、なめらかな内壁をもつ半径 r [m] の球形容器に、1 分子の質量が m [kg] の理想気体が n [mol] 閉じ込められている。気体分子はすべて等しい速さ v [m/s] で互いに衝突することなく容器内を飛びまわり、容器の壁と完全弾性衝突を繰り返している。重力の影響は無視できるものとして答えよ。（武蔵工大改）

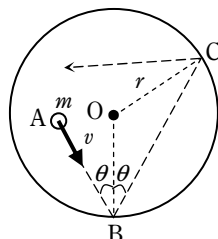


図 6-11

- (1) 図 6-11 は、容器内の点 A にある 1 個の分子が、入射角 θ [rad] で容器壁上の点 B に衝突する様子を、容器の中心 O と A、B の 3 点を含む断面図で示したものである。点 B におけるこの分子の衝突前後の運動量変化の大きさはいくらか。
- (2) この分子が、点 B で衝突してから再び壁上の点 C に衝突するまでにかかる時間 Δt [s] はいくらか。
- (3) この分子が、十分に長い時間 t [s] の間に、壁との衝突によって容器の壁に与える力積の総和の大きさはいくらか。
- (4) この気体の圧力 p [Pa] を、 m , v , n , アボガドロ定数 N_A [個/mol], 容器

の体積 V [m^3] を用いてあらわせ。

- (5) この気体が理想気体の状態方程式にしたがうとして、気体分子 1 個あたりの運動エネルギー ε [J] を、 N_A 、絶対温度 T [K]、気体定数 R [$\text{J/K}\cdot\text{mol}$] を用いてあらわせ。

球形容器の場合でも、基本的には考え方は立方体容器の場合と同じだ。ぜひ、この後を読み進める前に自分で絵をかきながら挑戦してほしい。

(1) 点 B で衝突するので、分子の衝突前と衝突中と衝突後をそれぞれ絵にかいて考えよう。図 6-12 のようにかけたらどうか。

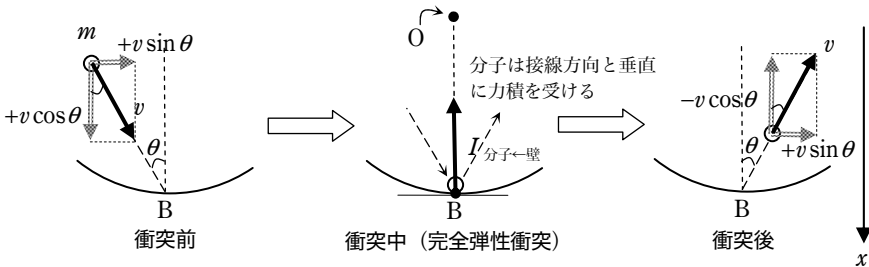


図 6-12

図のように、分子は点 B の接線方向と垂直にのみ壁から垂直抗力を受けるので、分子が衝突したときの運動量が変化するのは、点 B の接線方向と垂直の方向だけである。よって、 $O \rightarrow B$ の向きを正とすると、分子の衝突前後の運動量の変化、すなわち、分子が壁から受ける力積 $I_{\text{分子} \leftarrow \text{壁}}$ は、完全弾性衝突なので、

$$I_{\text{分子} \leftarrow \text{壁}} = (-mv \cos \theta) - (+mv \cos \theta) = -2mv \cos \theta \quad \dots\dots\dots (14)$$

となる。よって、求める運動量変化の大きさは、

$$\therefore |-2mv \cos \theta| = 2mv \cos \theta \text{ [kg}\cdot\text{m/s]}$$

である。力積 ($\rightarrow [\text{N}\cdot\text{s}]$) と運動量 ($\rightarrow [\text{kg}\cdot\text{m/s}]$) は同等の単位ではあるのだが、その単位は異なるので要注意。

(2) 点 B で壁と衝突した後、分子は点 C へ向かうので、BC 間の距離を分子の速さ v で割れば、かかる時間 Δt が求まる。ところで、BC 間の距離は、図 6-13 よりたちどころにわかるように、 $\triangle BOC$ が二等辺三角形であることを利用して、

求めることにしよう。三角形の頂点である点 O から、底辺 BC に垂線を下ろし、その足を点 D とする。すると、直角三角形の△ODB に着目すると、

$$BD = r \cos \theta$$

となる。よって、

$$BC = 2BD = 2r \cos \theta$$

とわかる。

これより、分子が点 B から点 C まで移動するのににかかる時間 Δt は、

$$\Delta t = \frac{BC}{v} = \frac{2r \cos \theta}{v} [\text{s}]$$

となる。

(3) まずは、十分長い時間 t [s] の間に、何回分子が壁に衝突するかを求めよう。(2) の結果からわかるように、一度壁に衝突した後に再度壁に衝突するまでにかかる時間が Δt [s] なので、

$$t [\text{s}] \text{ 間には } \frac{t}{\Delta t} \text{ 回だけ分子は壁と衝突する}$$

ことになる。

そして、1 回の衝突あたりの壁に分子が与える力積 $I_{\text{壁} \leftarrow \text{分子}}$ は、⑭式で求めた力積 $I_{\text{分子} \leftarrow \text{壁}}$ と作用・反作用の関係にあるので、

$$I_{\text{壁} \leftarrow \text{分子}} = -I_{\text{分子} \leftarrow \text{壁}} = -(-2mv \cos \theta) = 2mv \cos \theta$$

である。

よって、時間 t [s] の間に、分子が壁に与える力積の総和の大きさは、

$$I_{\text{壁} \leftarrow \text{分子}} \cdot \frac{t}{\Delta t} = (2mv \cos \theta) \cdot \frac{t}{\left(\frac{2r \cos \theta}{v} \right)} = \frac{2mv^2 t \cos \theta}{2r \cos \theta} = \frac{mv^2 t}{r} [\text{N} \cdot \text{s}] \quad \dots\dots \textcircled{15}$$

となる。

(4) (1) ～ (3) まではミクロな扱いをしてきたが、ここでマクロな扱いである圧力と結びつけることになる。立方体容器のときと同様に、全分子が壁に与える平均の力 F [N] をまず求め、その力を圧力に結びつけることにしよう。

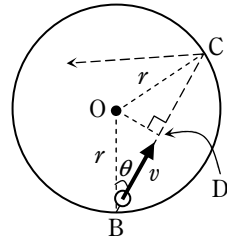


図 6-13

1 個の分子が時間 t [s] の間に壁に与える平均の力 $\bar{f}$ は、⑮式を t で割ればよく、

$$\bar{f} = \frac{I_{\text{壁} \leftarrow \text{分子}} \cdot \frac{t}{\Delta t}}{t} = \frac{\frac{mv^2 t}{r}}{t} = \frac{mv^2}{r} [\text{N}]$$

である。

今、球形容器の中には、分子が n [mol] あるので、分子の個数はアボガドロ定数 N_A を用いて、 nN_A [個] とかけるから、容器内の全分子が壁に与える平均の力 F は、

$$F = nN_A \bar{f} = nN_A \frac{mv^2}{r} [\text{N}]$$

となる。

ここで、分子が壁に与える力 F を、球の表面積 $S = 4\pi r^2$ [m²] で割れば、容器内の気体の圧力 p が求まる。すなわち、求める圧力は、

$$p = \frac{F}{S} = \frac{nN_A \frac{mv^2}{r}}{4\pi r^2} = \frac{nN_A mv^2}{4\pi r^3} = \frac{nN_A mv^2}{3 \times \left(\frac{4}{3}\pi r^3\right)} = \frac{nN_A mv^2}{3V} [\text{Pa}] \quad \dots\dots \textcircled{16}$$

となる。ただし、問題文中にある球容器の体積 V を用いるために、**分母を無理矢理、球の体積 $\frac{4}{3}\pi r^3$ に変形がしてある部分を確認しておいてほしい。**

(5) 理想気体の状態方程式に、この気体がしたがうので、

$$pV = nRT$$

が成立する。ここに、⑯式を代入すると、

$$\begin{aligned} \left(\frac{nN_A mv^2}{3V}\right) \cdot V &= nRT \\ N_A mv^2 &= 3RT \\ \therefore mv^2 &= \frac{3RT}{N_A} \end{aligned}$$

となるから、求めたい気体分子 1 個あたりの運動エネルギー ε は、

$$\varepsilon = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} T [\text{J}] \quad \dots\dots \textcircled{17}$$

となる。

この球形容器に閉じ込めた理想気体から求めた、気体分子 1 個あたりの運動エネルギーである⑭式は、よくみると、立方体容器に閉じ込めた理想気体の場合の結果である⑫式とまったく同じ結果になっていることがわかる。

これらが意味することは、**閉じ込める容器の形によらず、どんな場合でも、**

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} T \equiv \frac{3}{2} k_B T$$

が成り立つということがいえるわけだ！

エネルギー等分配則

気体分子 1 個あたりの運動エネルギー $\bar{\varepsilon}$ は、

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} k_B T$$

とあらわされるのだが、“分子の運動を平均すると、 x 方向、 y 方向、 z 方向のどの方向にも同じように運動しているとして扱う”ので、 $\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2}$ となるため (⑧式参照)，

$$\frac{1}{2} m \overline{v_x^2} = \frac{1}{2} m \overline{v_y^2} = \frac{1}{2} m \overline{v_z^2} = \frac{1}{2} k_B T \quad \cdots \cdots \textcircled{18}$$

となる。この⑱式の意味するところは、“分子の運動エネルギーは平均すると、 x 方向、 y 方向、 z 方向のどの方向にも等しく分配されている”ということだ。これをエネルギー等分配則とかエネルギー等分配の法則という。

マクスウェルの速度分布則

気体分子の速度は、一定温度での熱平衡状態にあるときは、一定の速度分布をもつ。マクスウェル (James Clerk Maxwell) は、

気体分子の x , y , z 軸方向の各速度成分の分布は、互いに独立である

速度分布は等方的である

という、2つの仮定の下、その気体分子の速度分布を導いた。

N 個の気体分子のうちで、 x, y, z 軸方向の速度成分が、それぞれ、 v_x と $(v_x + dv_x)$ の間、 v_y と $(v_y + dv_y)$ の間、 v_z と $(v_z + dv_z)$ の間に存在する分子の数 dN が、

$$dN = N \cdot f(v_x, v_y, v_z) \cdot dv_x dv_y dv_z$$

であらわせるとき、関数 $f(v_x, v_y, v_z)$ を**速度分布関数**といい、マクスウェルは、その速度分布関数が、

$$f(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{1}{2} m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) / k_B T} \dots\dots\dots$$

⑭

となることを証明した。これを**マクスウェルの速度分布則**といい、マクスウェルの導いた速度分布関数を**マクスウェルの速度分布関数**という。注意しておきたいことは、**マクスウェルの速度分布則は、熱平衡状態における気体分子の速度分布をあらわしたものである**ということだ。

ここで用いた“ dv_x ”という表現は、変化分の“ Δv_x ”をさらに細かくした微小変化分という意味で用いている。“ dv_y ”，“ dv_z ”，“ dN ”も同様だ。

ところで、⑭式の指数関数の指数部分に注目してほしい。よく見るとわかると思うが、これは、気体分子のエネルギーを $k_B T$ で割ったものになっている。よって、温度 T で熱平衡状態になっている気体において、エネルギー ε をもつ気体分子の数 n は、⑭式をもとにして、

$$n \propto e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}}$$

となる。これは、**マクスウェル－ボルツマン分布**とよばれている。

平均自由行程

1 つの分子が、他の分子と衝突してから、次にまた他の分子と衝突するまでに分子が進んだ距離の平均値を**平均自由行程**（mean free path）または**平均自由行路**

といい、“ l ”であらわす。この考え方は1858年、ドイツのクラウジウス（Rudolf Julius Emmanuel Clausius）によって導入された。

0°C、1気圧の空気分子の平均自由行程 l は、 $l \cong 70$ [nm] である。分子数が極端に少ない希薄な気体では、平均自由行程は、数 [cm] から数十 [cm] くらいとなり、理想気体にとっても近づく。

このように、身近な空気分子の平均自由行程を知ると、ものすごく頻繁に分子同士が衝突していることがわかる。そこから、理想気体（分子に大きさがなく、互いに衝突しない）とかなり異なることも理解できよう。

ちなみに、液体の場合ではさらに分子の密度が大きいので、平均自由行程は、 10^{-10} [m]（=1 [Å]：オングストローム [ångström]）程度まで小さくなる。すなわち、分子の大きさ程度となるのである。