

分野	気体の状態方程式
関連科学分野	下層大気の温度分布
関連環境問題	地球温暖化

## 1. 気体の状態方程式と分子運動

地球の下層大気のように比較的分子密度が高く、気体分子が空間中のあらゆる方向にランダムに移動するような状態にある時、**気体分子の空間中における移動速度の出現確率は正規分布に従う**と考えられます。

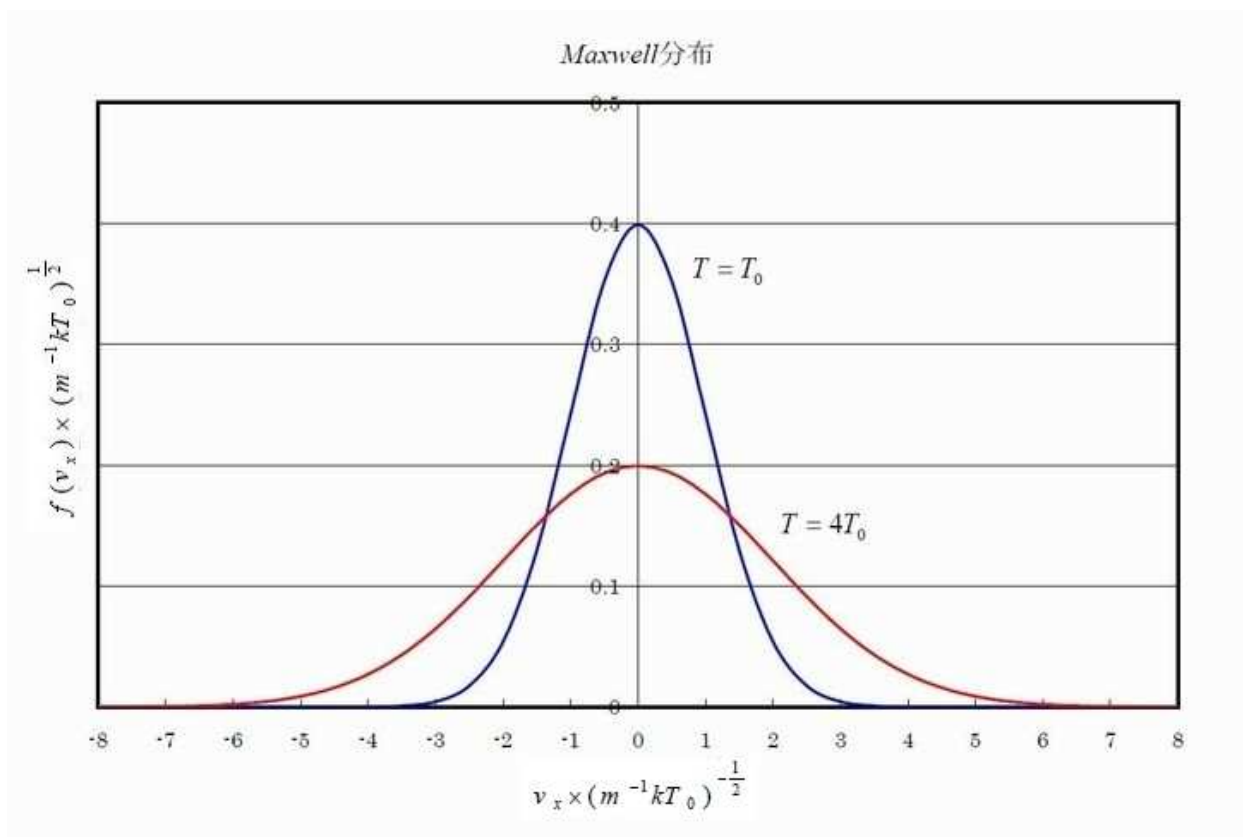
例えば、 $x$  座標方向の速度  $v_x$  の確率密度関数は、 $m$  を分子量、 $k$  をボルツマン定数、 $T$  を気体温度として次のように表すことができます。

$$f(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sqrt{\frac{kT}{m}}} \exp\left(-\frac{v_x^2}{2} \frac{m}{kT}\right)$$

これを分子速度の **Maxwell 分布** と呼びます。この正規分布の分散と平均値は次の通りです。

$$\sigma^2 = \frac{kT}{m}, \quad \mu = 0$$

気体分子は正負の偏りなくランダムに運動するので速度  $v_x$  の平均値は 0 であり、分子量  $m$  が小さく気体温度  $T$  が高いほど分散が大きくなることを示しています。



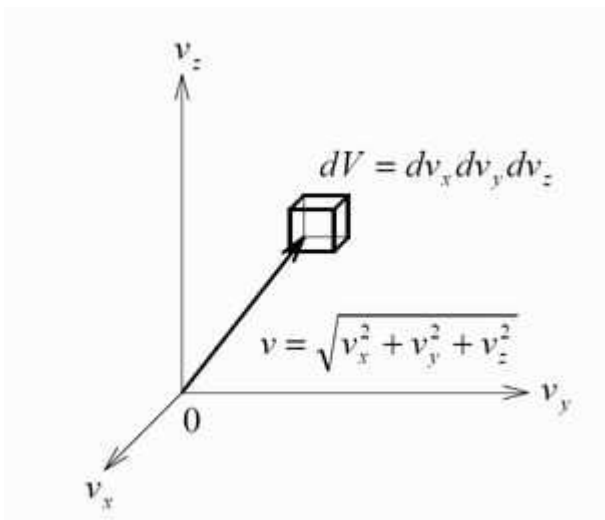
x 軸 y 軸 z 軸方向の速度は互いに独立な事象と考えられるので、ある気体分子の速度が  $\mathbf{v} = (v_x, v_y, v_z)$  である確率は、各軸方向の速度の発現確率の積で表されます。確率密度関数は次のように表すことができます。

$$f(v_x, v_y, v_z) = f(v_x)f(v_y)f(v_z) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(\frac{-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}\right)$$

$\mathbf{v} = (v_x, v_y, v_z)$  の絶対値 = 速さを  $v$  とすると、

$$v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2} \quad \text{なので}$$

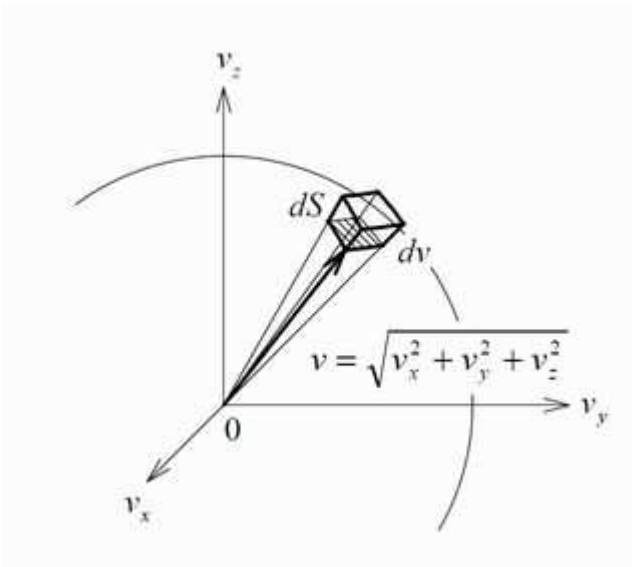
$$f(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(\frac{-mv^2}{2kT}\right)$$



気体分子速度が  $(v_x, v_y, v_z)$  になる確率 (図の微小立方体に含まれる確率) は次の通りです。

$$P(v_x, v_y, v_z) = f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = f(v_x, v_y, v_z) dV$$

次に気体分子の速さが  $v$  である確率を考えます。直交する三つの軸を  $v_x$  軸  $v_y$  軸  $v_z$  軸にとると速さ  $v$  は原点を中心とする半径  $v$  の球面になります。



球面上の微小な面積を $dS$ として、速さが $v$ から $(v+dv)$ の間である確率は

$$P(v_x, v_y, v_z) = f(v_x, v_y, v_z) dS dv$$

速さが $v$ である確率は、上式を $S$ について積分することで求めることができます。 $S$ は半径 $v$ の球面なので

$$\int dS = 4\pi v^2$$

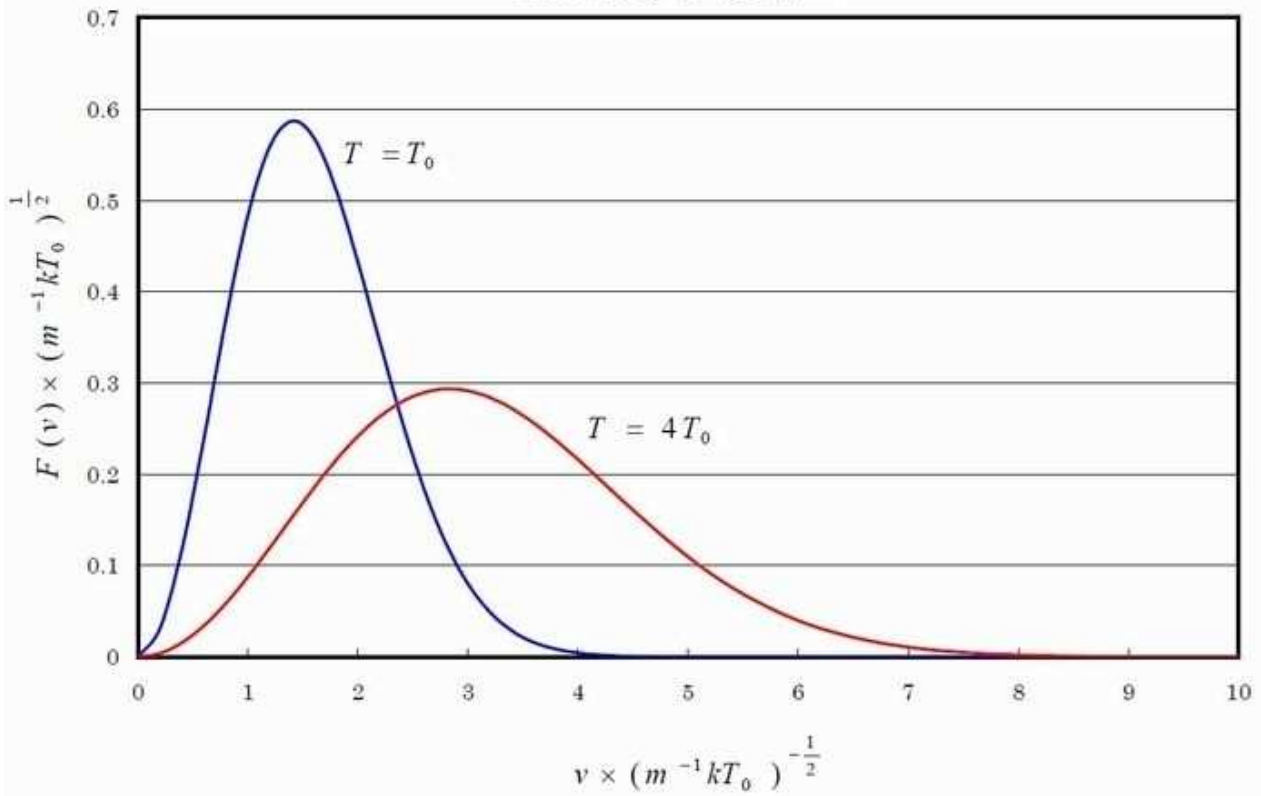
以上から、気体分子速度が $v$ である確率は次の式で表されます。

$$P(v) = 4\pi v^2 f(v_x, v_y, v_z) dv = F(v) dv$$

故に、速さの確率密度関数は次の通りです。

$$F(v) = 4\pi v^2 f(v_x, v_y, v_z) = 4\pi v^2 \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left( \frac{-mv^2}{2kT} \right)$$

Maxwell 分布 (速さ)



例えば、下層大気の平均分子量を 29、大気温度を  $300\text{K} = T = T_0 (27^\circ\text{C})$  として分子の速さを求めてみます。最も発現確率の高い分子速度とその確率密度関数の値は

$$\frac{dF(v)}{dv} = 0 \quad \text{より} \quad v = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \quad \therefore v \times (m^{-1}kT_0)^{\frac{1}{2}} = \sqrt{2} \left( \frac{T}{T_0} \right)^{\frac{1}{2}} = \sqrt{2}$$

$$F\left(\sqrt{\frac{2kT}{m}}\right) = 4 \left( \frac{2\pi kT}{m} \right)^{-\frac{1}{2}} \exp(-1) \quad \therefore F \times (m^{-1}kT_0)^{\frac{1}{2}} = 4 \left( \frac{2\pi T}{T_0} \right)^{-\frac{1}{2}} \exp(-1) = 0.587$$

これに次の数値を代入します。

$$m = \frac{29 \times 10^{-3}}{6.02 \times 10^{23}} = 4.8173 \times 10^{-26} \quad (\text{kg})$$

$$k = 1.38 \times 10^{-23} \quad (\text{J/K})$$

以上から、 $27^\circ\text{C}$ の大気の気体分子の最も出現確率の高い速さは次の通りです。

$$\therefore v = \sqrt{2} \times (m^{-1}kT_0)^{\frac{1}{2}} = 415 \quad (\text{m/s})$$

気体分子の衝突は完全弾性衝突であると考えられます。容器に気体分子を閉じ込めると、気体分子は容器の壁に衝突を繰り返すことになります。容器に閉じ込められた気体分子が容器の壁を押す力が気体の圧力です。気体分子の質量を  $m$ 、平均速さを  $v$ 、分子数を  $N$ 、容器の体積を  $V$  とすると、圧力  $p$  は次のように表すことができます。

$$p = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \frac{mv^2}{2} \quad \therefore pV = \frac{2}{3} N \frac{mv^2}{2}$$

$$N_A = 6.02 \times 10^{23} \quad : \text{アボガドロ数}$$

$$n = \frac{N}{N_A} \quad (\text{mol})$$

$$pV = nN_A \frac{2}{3} \frac{mv^2}{2}$$

$$k = \frac{R}{N_A} \quad : R \text{は気体定数、} k \text{はボルツマン定数}$$

$$pV = nR \frac{2}{3} \frac{mv^2}{2} = nRT \quad \therefore \frac{3}{2} kT = \frac{mv^2}{2}$$

つまり、**気体の温度とは気体分子の持つ平均的な並進運動エネルギーの指標**なのです。分子量  $m$  の温度  $T$  の気体分子の 2 乗平均速さは次のように求めることができます。

$$v = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

前と同じように、平均分子量 29、大気温度 300K の場合の気体分子の平均の速さは、508m/s になります。1気圧の大気では、**気体分子が他の分子と衝突せずにすすめる距離 = 平均自由行程は 68nm( $\times 10^{-9}\text{m}$ )程度**です。気体分子の平均の速さを 508m/s 程度とすれば、平均的な衝突時間間隔は概ね次のように推定できます。

$$68 \times 10^{-9} \div 508 = 133.9 \times 10^{-12} (\text{秒})$$

気体分子同士がこのように頻りに衝突を繰り返す度にエネルギーの再分配が起こり、**気体の持つエネルギーが気体を構成する分子のすべての運動モードに対して偏りのない状態で等分配**されます。このような状態を**熱力学的平衡状態**と呼びます。このような状態であれば、気体の特性を統計的な手法で分析することが可能になります。熱力学的平衡状態であれば分子運動に対して Maxwell 分布を仮定できるのです。

## 2. 定積比熱と定圧比熱

1mol の理想気体についての状態方程式は次の式で表されます。

$$pV = RT$$

圧力  $p$  の下で 1mol の気体に、外部から微小な熱量  $dQ$  を与えたとき、体積が  $dV$  だけ変化したとします。この時、1mol の気体の受け取った熱量  $dQ$  は、圧力  $p$  が気体の体積変化  $dV$  に対してした仕事と内部エネルギー (気体分子の運動エネルギー)  $U$  の変化  $dU$  の和に等しくなります。

$$dQ = dU + pdV$$

今、 $dQ$  を与えることによって、気体の体積は変化しないものとします。この場合  $dV = 0$  と置くことができます。気体の体積が変化しない場合に  $dQ$  を与えられた気体の温度上昇を  $dT$  とすると、気体の定積比熱を  $C_v$  と置くと次の式が得られます。

$$dQ = C_v \cdot dT \quad \therefore C_v = \frac{dQ}{dT} = \frac{dU}{dT}$$

次に、 $dQ$  を与えられた気体の圧力  $p$  が一定の場合について考えます。このとき  $dV \neq 0$  になります。圧力  $p$  が一定の場合に  $dQ$  を与えられた気体の温度上昇を  $dT$  とすると、気体の定圧比熱を  $C_p$  と置くと次の式が得られます。

$$dQ = C_p \cdot dT \quad \therefore C_p = \frac{dQ}{dT} = \frac{dU}{dT} + p \frac{dV}{dT} = C_v + p \frac{dV}{dT}$$

気体の状態方程式を  $p = (\text{一定})$  の条件で微分を求めると、次の式が得られます。

$$pdV = RdT \quad \therefore R = p \frac{dV}{dT}$$

以上から、定積比熱と定圧比熱の関係は次のように表せます。

$$C_p - C_v = R$$

定積比熱と定圧比熱の比を比熱比と呼び、次式で定義します。

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{C_v + R}{C_v}$$

## 3. ポアソン (Poisson) の法則

外から熱を与えない場合の気体の変化を考えることにします。これは  $dQ = 0$  とした場合になります。

$$dU + pdV = C_v \cdot dT + pdV = 0$$

気体の状態方程式の微分を求めると次の通りです。

$$pdV + dpV = RdT$$

二つの式から dT を消去すると次の式を得ます。

$$\frac{C_v + R}{C_v} \cdot \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = \gamma \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = 0$$

積分すると次式を得ます。

$$\gamma \ln V + \ln p = \ln V^\gamma + \ln p = \ln pV^\gamma = \text{const.} \quad \therefore pV^\gamma = \text{const.}$$

上式を Poisson (ポアソン) の法則と言います。上式に気体の状態方程式を使って V を消去すると次式を得ます。

$$T = a \cdot p^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \quad a \text{ は比例定数}$$