2006-05-31 中野武雄

真空勉強会（気体分子運動論）

気体の圧力→気体分子の平均エネルギー

箱の中に気体が閉じ込められている圧力（=力/面積）を考える。x 方向の速度を u と書くと、このような圧力の原因は、気体が壁に衝突し、運動量 mu を $-mu$ へ変化させる過程と考えられる。いま速度 u を持つ気体の箱の内部での密度を n_u とおけば、このようにして 1 秒間あたりに壁に与えられる運動量変化を圧力 p と等しいとおけて、

$$p = \sum_{u>0} n_u u \times 2mu$$

になる。この量の単位は例えば[m^{-3} kg m^2 s^{-2}]=[Nm^{-2}] となり、圧力 Pa と等しくなる。ここで $u > 0$ の気体分子と $u < 0$ の気体分子は半分ずつあるだろうから、

$$\sum_{u>0} n_u u^2 = \sum_{u<0} n_u u^2 = \frac{1}{2} \sum_{u\text{全部}} n_u u^2 = \frac{1}{2} \frac{N}{V} \langle u^2 \rangle$$

として良いだろう。ここで N は箱の中の全分子数、V は箱の体積で、$\langle\ \rangle$ は平均値を示す。すると

$$p = \frac{N}{V} m \langle u^2 \rangle$$

が導ける。

ここで y 方向、z 方向の速度をそれぞれ v、w とすると、異方性がなければ

$$\langle u^2 \rangle = \langle v^2 \rangle = \langle w^2 \rangle$$

であり、さらに分子の速さ $c = \sqrt{u^2 + v^2 + w^2}$ とすれば、

$$\langle c^2 \rangle = \langle u^2 + v^2 + w^2 \rangle = 3 \langle u^2 \rangle$$

となるから、結局

$$pV = \frac{1}{3} Nm \langle c^2 \rangle \tag{1}$$

となる。

1 モルの気体に対するボイル・シャルルの式

$$pV = RT$$

と(1)を比べると、ボルツマン定数 $k = R / N_A$ を用いて

$$\frac{1}{2} m \langle c^2 \rangle = \frac{3}{2} kT$$

が成立することがわかる。

Maxwell 分布

2 回目のまとめにあるように、速さ c を持つ粒子の存在確率を Maxwell 分布といい、

$$f_M(c) \propto c^2 \exp\left(-\frac{mc^2}{2kT} \right)$$

となるのであった。なお u の分布については

$$f(u) \propto \exp\left(-\frac{mu^2}{2kT} \right)$$

のように、u^2 の項が付かない。これは速度空間での積分のせい（詳細は講義にて）。これらの導きかたとしては、

- u 方向の運動エネルギーを $E = mu^2/2$ とすると、粒子がそのようなエネルギーを取る確率は $\exp(-E/kT)$ に比例する、という統計学のボルツマンの法則を利用する。v、w 各方向にも同様の議論ができるので…（戸田『分子運動 30 講』朝倉書店 1996 年）
- 気体の集団は互いに衝突して速度を変化させるだろう、しかし全体として見たときの速度分布は一定だから…（熊谷ら『真空の物理と応用』裳華房 1970 年）

などがある。

壁面へ入射する粒子数

同じく 2 回目のまとめにあるように、単位時間・単位面積に入射する分子数 Γ は

$$\Gamma = \frac{1}{4} n \langle c \rangle$$

となるのであった。この導きかただが、速さ c、方位角 θ、側角 ϕ を持って単位面積に入射する粒子は、体積 $c\cos\theta$ の内部にいるはず、という考えかたを使う。するとこのような粒子の総和は

$$\Gamma = n \int_{c=0}^{\infty} f_M(c)dc \int_{\theta=0}^{\pi/2} d\theta \int_{\varphi=0}^{2\pi} \sin\theta \, d\varphi \, c\cos\theta \qquad (2)$$

になる。この積分を実行すると上記の答えが得られる。

平均自由行程

密度 n の気体の中を、ある 1 個の分子が飛行していく場合を考える。このとき衝突半径（分子同士が擦れ違うとき、分子の中心同士の距離がこの流さ以下になると衝突が起こると考える）を r_c とすると、的としての分子の面積は πr_c^2 になる。

すると、分子が dx だけ進行すると、単位面積に含まれる的面積の総和は $ndx\pi r_c^2$ となる。よって「分子が距離 r 進行したとき、衝突せずに生き残っている確率」を $p(r)$ とすると、

$$\frac{dp(r)}{dr} = -p(r) n \pi r_c^2$$

が得られ、これを解くと

$$p(r) \propto \exp\left(-\frac{r}{\lambda}\right) \qquad \text{ただし}\ \lambda = \frac{1}{n\pi r_c^2}$$

が得られる。この λ は衝突距離の平均値（期待値）を与え、平均自由行程と呼ばれる。

ここまでは的になるほうの気体の運動を無視していたが、これを考慮に入れると、実際には $\lambda = 1/\sqrt{2} n \pi r_c^2$ となる。

気体の粘性

これは 3 回のまとめにあるように、気体の粘性係数は、気体に平均速度の勾配 $d\langle u \rangle / dz$ が

あるとき、単位面積あたりに働く力 F が

$$F = \eta \frac{d\langle u \rangle}{dz} \tag{3}$$

というのが粘性に関する法則であった。η は粘性係数で、気体分子運動論的な考察をすると、

$$\eta = \frac{1}{3} nm\langle c \rangle \lambda = \frac{m\langle c \rangle}{3\sqrt{2}\pi r_c{}^2} \tag{4}$$

になる。

これは

- 気体分子の熱運動速さが、流れの平均速度より充分大きい（$\langle c \rangle >> \langle u \rangle$）
- 気体が衝突をすると、衝突後の平均速度はその場所の平均速度と等しくなる
- 気体の圧力・温度はあらゆる場所で一定

という仮定のもとで、Γ と同様の計算をするものである。

具体的には、ある位置 z_0 の水平面を通過する分子が、最後の衝突をどこで行ったか、という平均を取る。すると、飛行距離角度 θ で入ってくる粒子が、距離 r だけ離れた位置で「ひとつ前の衝突」を行った場合、その z 方向の距離は $r\cos\theta$ で与えられるから、(2)と似た考え方で

$$\langle z \rangle = \frac{2\pi \int \sin\theta \, d\theta \int e^{-r/\lambda} dr \cos\theta \; r\cos\theta}{2\pi \int \sin\theta \, d\theta \int e^{-r/\lambda} dr \cos\theta} = \frac{2}{3}\lambda$$

なる結果を得る。すると、単位面積あたりを通して $z_0 > 0$ から $z_0 < 0$ に移動する運動量は、

$$\frac{1}{4} n\langle c \rangle mu\left(\frac{2}{3}\lambda\right)$$

逆に $z_0 < 0$ から $z_0 > 0$ に移動した運動量は、

$$\frac{1}{4} n\langle c \rangle mu\left(-\frac{2}{3}\lambda\right)$$

となり、この差分を取ると、$z_0 > 0$ から $z_0 < 0$ に毎秒移動する運動量は

$$\frac{1}{4} n\langle c \rangle m\left[u\left(-\frac{2}{3}\lambda\right) - u\left(-\frac{2}{3}\lambda\right)\right] = \frac{1}{4} n\langle c \rangle m \frac{du}{dz}\frac{4}{3}\lambda \tag{5}$$

となる。これが単位面積あたりの粘性力となるので、(3)と(5)を等しく置くことによって(4)が得られる。

覚えておいて良いのは、粘性係数が

- 密度に依存しない→平均自由行程とキャンセルするから
- 分子の平均速さに比例する→よって $\sqrt{T}$ に比例する

こと。温度が高い方が粘性が高い、というのは通常の液体とは逆の関係になる。