

# 第 1 章

統計力学をはじめるにあたり，理想気体を用いた温度の決め方を説明し，気体分子運動論を考える。2 原子分子気体と固体を例にエネルギー等分配則を説明する。さらに実在気体を考察する。

## 統計力学のはじまり

### 1.1 はじめに

宇宙が 1 点から大爆発し，その後膨張して誕生したというビッグバン宇宙モデルによれば，ビッグバンからの“最初の 3 分間”で水素やヘリウムの原子核が合成され，その後の 38 万年程度の間に，中性の原子が誕生したという。中性の水素原子やヘリウム原子は重力で集まり，凝縮して核反応を起こして(これを化学反応になぞらえて「燃焼する」という)恒星が誕生し，重い元素が造られた。元素の燃焼が終わると，恒星は爆発して「死」をむかえ，重い元素を宇宙空間にまき散らした。このような星の誕生と死を繰り返しながら，いま我々の身のまわりに存在する様々な元素ができてきた。

原子はいくつか集まって分子を形成し，温度や圧力によって様々な形態(これを相という)を示す。統計力学は，同じような分子がたくさん集まってできた集団が全体としてどのような性質を示すかを，分子の微視的(ミクロ)な性質をもとにして研究する学問である。他方，微視的な性質を問わずに，多数の分子からなる性質を全体として研究する学問が熱力学である。熱力学で重要な概念はエネルギーである。エネルギーの授受によって，物質はその性質を変化させる。

## 1.2 温度

温度という概念は、熱い・冷たいという日常経験に基づくものである。熱さ・冷たさという感覚は主観による違いが大きいので、客観的に表す指標として温度計で計った**温度**が用いられる。物体は熱くなると膨張し、冷たくなると収縮する。そこで水やアルコールの熱膨張を利用した温度計が17世紀ごろから使われてきた。

### 熱平衡

2種類の物体を接触させて十分に時間がたち、熱さ・冷たさに変化が起これなくなったとき、この状態を**熱平衡**といい、このとき、2種類の物体の**温度は等しい**という。

一般に、次の関係が成り立つことが経験的に知られている。

**「物体1と物体2が接触して熱平衡にあり、物体2と物体3が接触して熱平衡にあるとき、物体1と物体3を接触させても、そのまま熱平衡になる」**

これを、**熱力学第0法則**という。

### 経験的温度

1742年、スウェーデンの物理学者セルシウスは、C目盛(°Cで表す)で表される温度を考案した。1気圧の下で、水と氷が熱平衡になり共存する温度を0°C、水と水蒸気が熱平衡になり共存する温度を100°Cとし、その間を100等分した温度目盛りを考えた。これを**セルシウス温度**(簡単に**セ氏温度**)という。しかし、0°Cと100°Cの間を100等分するといっても温度計に用いる物質により膨張の仕方が異なるから、何か標準となるものを決めておくことが必要である。それには下記に説明する理想気体を用いるのが便利である。

### モル数とアボガドロ数

質量数12の炭素(<sup>12</sup>C) 0.012kg中に含まれる原子数を**アボガドロ数**と呼び、アボガドロ数の同種の粒子(原子、分子など)からなる物質の量を**1**

モルと呼ぶ。アボガドロ数 $N_A$ は、

$$N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ 1/mol}$$

である。

## 1.3 理想気体の状態方程式と絶対温度

気体分子間にはたらく力を無視することができるように、気体の密度を十分小さくした極限の気体を**理想気体**という。常温で1気圧程度の気体は、ほぼ理想気体とみなすことができる。

一定量の理想気体では、温度が一定のとき、その圧力 $p$ と体積 $V$ の積は気体の種類によらず一定値になる。

$$pV = \text{一定}$$

これを**ボイルの法則**という。

このボイルの法則を用いて、理想気体を標準温度計として使うことを考えよう。1モルの理想気体において、積 $pV$ に比例する量を $T$ と書く。その比例定数を $R$ とすると、

$$pV = RT \quad (1.1)$$

と書ける。ここで、0°Cと100°Cのときの $pV$ を、それぞれ $(pV)_0$ 、 $(pV)_{100}$ と書き、このときの $T$ をそれぞれ $T_0$ 、 $T_0 + 100$ とすると、

$$(pV)_0 = RT_0, \quad (pV)_{100} = R(T_0 + 100)$$

となるから、

$$R = \frac{(pV)_{100} - (pV)_0}{100}$$

となり、 $R$ の値を実験的に、

$$R = 8.3145 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$$

と決めることができる。また、 $T_0$ は、 $(pV)_0 = RT_0$ より、

$$T_0 = 273.15 \text{ K}$$

と求めることができる。ここで、目盛はKで表した。理想気体を用いて上のようにして決める $T$ (このような $T$ は**経験的温度**と呼ばれる)を近似的に**絶対温度**と考えることができる。厳密には、絶対温度は**熱力学的温度**として、**水の三重点**の温度(気圧 $6.106 \times 10^2 \text{ Pa}$ で氷と水と水蒸気が共存

する温度)が273.16Kとなるように決められている(図1.1)。ただし、理想気体を用いた経験的温度と熱力学的温度としての絶対温度の間に、実際上の差異はない。したがって、水の三重点の温度は0.01°Cであり、0°Cは $T_0 = 273.15\text{K}$ である。

以後、絶対温度 $T$ を単に温度と呼ぶことにする。

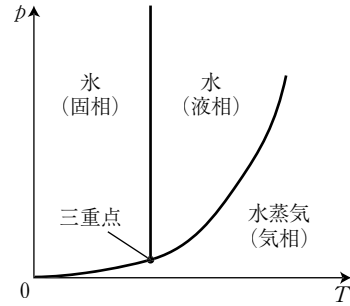


図1.1 水の相変化の概念図

(1.1)式より、圧力 $p$ を一定に保って温度 $T$ を変えると、その体積 $V$ は $T$ に比例する。また、体積 $V$ を一定に保って $T$ を変えると、その圧力 $p$ は $T$ に比例する。これを、**シャルルの法則**という。

一般に、熱平衡状態における圧力 $p$ 、体積 $V$ 、温度 $T$ の間に成り立つ関係式を**状態方程式**という。 $pV$ は理想気体のモル数 $n$ に比例するから、 $n$ モルの**理想気体の状態方程式**は、

$$pV = nRT \quad (1.2)$$

と表される。

状態方程式(1.2)は、縦軸に圧力 $p$ 、横軸に体積 $V$ をとると、モル数 $n$ が一定のとき、各温度 $T$ に対して図1.2のグラフを描くことができる。このグラフを $p$ - $V$ 状態図という。

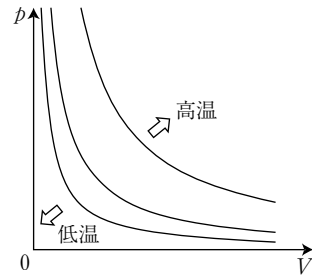


図1.2 気体の $p$ - $V$ 状態図

### 1.4 気体分子運動論

物体を構成する分子の運動を、微視的(ミクロ)に、力学的に考えることにより、物体の巨視的(マクロ)な性質を考察しようとする理論を、**分子運動論**という。その中でも、気体の性質を調べる理論を**気体分子運動論**という。ここでは、理想気体の気体分子運動を考えてみよう。

#### 理想気体の気体分子運動

容器に入れられた理想気体が容器の壁に及ぼす圧力を考えよう。圧力は、飛び回っている気体分子が容器の壁に衝突して生じると考えられる。分子の壁への衝突は瞬間的であるが、単位時間あたり多くの分子が衝突すると、壁は平均として力を受ける。この平均の力が壁に圧力を及ぼす。

理想気体では、気体分子の大きさは無視することができ、希薄な気体では、分子同士の衝突も無視できる。分子と壁との衝突は完全弾性衝突であり、衝突の際、摩擦力ははたらかない。

#### 例題1.1 気体分子の平均運動エネルギー

図1.3のように、一辺 $L$ の立方体容器に質量 $m$ の気体分子が $N$ 個入っている。立方体の各稜に沿って $x$ 軸、 $y$ 軸、 $z$ 軸をとり、気体の温度は $T$ であるとする。また、ある気体分子の速度を $\mathbf{v} = (v_x, v_y, v_z)$ とし、 $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ とする。 $N$ 個の気体分子について、 $v_x^2$ の平均を $\langle v_x^2 \rangle$ と書く。分子は乱雑に運動しており、どの方向へも同じように運動していると考えられるから、

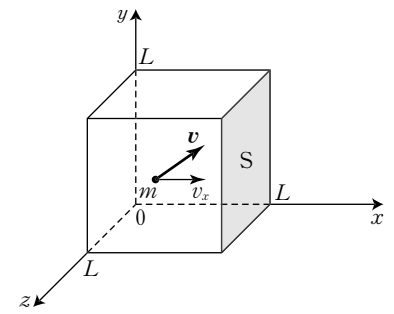


図1.3 立方体容器内の気体分子の運動

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle \quad (1.3)$$

が成り立つ。また、気体分子1個あたりの平均運動エネルギーを、

$$E = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle, \quad \text{全気体分子 } N \text{ 個の運動エネルギーの総和を } U = NE \text{ とおく。}$$

(1) 気体が容器の壁に及ぼす圧力 $p$ と気体の体積 $V = L^3$ の積が、

$$pV = \frac{2}{3} U \quad (1.4)$$

と表せることを示せ。ここで、気体が単原子分子の理想気体であれば、 $U$ はその内部エネルギーを表し、(1.4)の関係は、**ベルヌーイの定理**とも呼ばれる。

(2) 理想気体の状態方程式(1.2)を用いて、

$$E = \frac{3}{2} k_B T \quad (1.5)$$

が成り立つことを示せ。ここで、 $k_B = \frac{R}{N_A} = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$  はボルツマン定数である。

## 解

(1) ある気体分子の現在の速度の  $x$  成分を  $v_x > 0$  とする。この分子が  $x$  軸に垂直な壁  $S$  に弾性衝突することによって与える力積を考える。衝突後のこの分子の速度の  $x$  成分は  $-v_x$  となるから、この衝突で壁が受ける力積の大きさは、分子の運動量の変化の大きさに等しく、

$$|m(-v_x) - mv_x| = 2mv_x$$

となる。単位時間にこの分子が  $x$  方向へ動く距離は  $v_x$  であり、壁間を往復する間に  $S$  に 1 回衝突するから、この間の衝突回数は  $\frac{v_x}{2L}$  となる。したがって、単位時間にこの分子が  $S$  に与える力積の大きさは、

$$2mv_x \times \frac{v_x}{2L} = \frac{mv_x^2}{L}$$

となる。速度の  $x$  成分  $v_x$  の値の異なる個々の気体分子が  $S$  に単位時間あたり与える平均の力積は  $\frac{m\langle v_x^2 \rangle}{L}$  と書けるから、全気体分子  $N$  個が  $S$  に与える単位時間あたりの力積は  $N \frac{m\langle v_x^2 \rangle}{L}$  である。分子が  $S$  に単位時間あたり与える力積は  $S$  の受ける平均の力  $\langle F \rangle$  と考えられる。 $S$  が気体から受ける圧力  $p$  は、平均の力  $\langle F \rangle$  を壁  $S$  の面積  $L^2$  で割って、

$$p = \frac{\langle F \rangle}{L^2} = \frac{Nm\langle v_x^2 \rangle}{L^3} = \frac{Nm\langle v^2 \rangle}{3V} \quad (1.6)$$

となる。ここで、(1.3) 式および  $V = L^3$  を用いた。(1.6) 式に  $U = \frac{N}{2} m\langle v^2 \rangle$  を用いて (1.4) 式を得る。

(2) (1.6) 式は、

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

と書けるから、これを理想気体の状態方程式 (1.2) と比較して気体のモ

ル数が  $n = \frac{N}{N_A}$  と表されることを用いると、

$$\frac{1}{3} Nm\langle v^2 \rangle = \frac{N}{N_A} RT \Leftrightarrow \frac{1}{2} m\langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} T$$

となり、(1.5) 式を得る。 ■

## 内部エネルギー

一般に、物体が全体としてもつ運動エネルギーや位置エネルギーを除いて、その内部の分子などがもつエネルギーの総体を**内部エネルギー**という。内部エネルギーは、物体が熱平衡にあると決まった値をもつ量なので、**状態量**と呼ばれる。状態量には、その他、体積、温度、気体の圧力などがある。

理想気体では、気体分子間にはたらく力は無視できるから、分子間力による位置エネルギーはなく、内部エネルギーは、気体分子が飛び回るときに並進運動エネルギー、分子の回転エネルギー、分子の振動エネルギーなどの総和で与えられる。厳密には、分子を構成している電子のエネルギー準位も含まれるが、気体の通常の状態変化では、電子のエネルギー準位に変化は起きないとみなすことができるから、無視することができる。エネルギーに変化が起きなければ、気体の外部に何の影響も及ぼさないから無視して差し支えない。

He, Ne, Ar などの希ガスの気体分子は、1 個の原子からなる単原子分子である。これら単原子分子気体では、分子の回転や振動のエネルギーは無視することができる。なぜなら、原子には大きさがあるが、1 個の原子が回転や振動をすると、中心の原子核のまわりの電子のエネルギー準位が変化する。ところが、上で述べたように、電子のエネルギー準位が変化しないような状態変化のみを考えるからである。こうして単原子分子理想気体の内部エネルギー  $U$  は、全分子の並進運動エネルギーの和だけで表され、

$$U = N \times \frac{1}{2} m\langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} nRT = \frac{3}{2} Nk_B T \quad (1.7)$$

と表される。

**熱力学第1法則と定積モル比熱**

一定量の気体が微小な熱エネルギー（気体が全体として仕事をされることなしに流入するエネルギーであり、これを**熱量**ともいう） $d'Q$ を吸収し、外部から微小な仕事 $d'W$ をなされた結果、気体の内部エネルギーが微小量 $dU$ だけ増加したとする。このとき、エネルギー保存則は、

$$dU = d'Q + d'W \tag{1.8}$$

と表される。関係式(1.8)を**熱力学第1法則**という。ここで、微小な熱量と仕事をダッシュを付けてそれぞれ $d'Q$ 、 $d'W$ と書いたのは、これらは気体の状態で決まる状態量の微小変化ではなく、状態量である内部エネルギーの微小変化 $dU$ とは異なることを示すためである。

途中でつねに熱平衡状態を保ちながら気体の状態を十分ゆっくりと変化させる。このような過程を**準静的過程**という。図1.4のように、真空中に置かれた断面積 $S$ のピストンの付いたシリンダーに入れられた圧力 $p$ の気体の状態変化を考える。ピストンにはたらく力が釣り合うように、外力 $pS$ を加えて押すことにより準静的にピストンの位置を $dx$ だけ変化させる。このとき、気体の体積変化は $dV = Sdx$ となるから、シリンダー内の気体のされた仕事は、

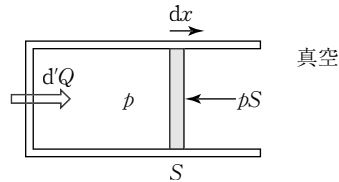


図1.4 熱力学第1法則

$$d'W = -pSdx = -pdV$$

と表される。したがって、熱力学第1法則(1.8)は、

$$dU = d'Q - pdV \tag{1.9}$$

と表される。

一般に、1モルの気体の体積を一定に保った上で気体の温度が1K上昇するときに加えられる熱量を $c_v$ と書き、**定積モル比熱**と呼ぶ。いま、ピストンを固定して内部に閉じ込められた $n$ モルの気体の体積を一定に保った上で( $dV = 0$ )、外部から熱量 $d'Q$ を加える。このとき、気体の温度が $dT$ だけ上昇したとすると、

$$d'Q = nc_v dT \tag{1.10}$$

となる。こうして(1.9)、(1.10)式より、

$$dU = nc_v dT \tag{1.11}$$

が成り立つことがわかる。

ここまでの議論は、気体の体積を一定に保った定積変化であり、そのときの内部エネルギー変化は、(1.11)式で表される。ジュールとトムソンの実験によれば、理想気体の内部エネルギーは気体の体積によらないという。そうすると理想気体では、温度変化が $dT$ であるかぎり、体積がどのように変化しても気体の内部エネルギー変化は(1.11)式で与えられることがわかる。ここで、 $c_v$ が温度によらず一定であるとする。また、「 $T = 0$ のとき $U = 0$ 」とにおいて(1.11)式の両辺を積分すると、

$$U = nc_v T \tag{1.12}$$

となる。

**1.5 気体分子運動と比熱**

気体分子運動論によれば、単原子分子理想気体の内部エネルギーは(1.7)式で与えられる。一方、内部エネルギーが定積モル比熱 $c_v$ を用いて(1.12)式で表されるとすると、単原子分子気体では、

$$c_v = \frac{3}{2} R \tag{1.13}$$

と表される。

**エネルギー等分配則**

例題1.1で見たように、温度 $T$ のとき、立方体容器内の質量 $m$ の気体分子は、どの方向にも同じように運動しているから、気体分子の速度を $\mathbf{v} = (v_x, v_y, v_z)$ として、

$$\left\langle \frac{1}{2} m \mathbf{v}^2 \right\rangle = \frac{3}{2} k_B T, \quad \left\langle \frac{1}{2} m v_x^2 \right\rangle = \left\langle \frac{1}{2} m v_y^2 \right\rangle = \left\langle \frac{1}{2} m v_z^2 \right\rangle = \frac{1}{2} k_B T \tag{1.14}$$

となる。ここで、 $k_B$ はボルツマン定数である。すなわち、**1つの自由度**(この場合、 $x$ 方向、 $y$ 方向、 $z$ 方向それぞれの方向への運動)あたり、 $\frac{1}{2} k_B T$ のエネルギーが割り当てられることがわかる。これを**エネルギー等分配則**