

(参考4) 理想気体分子運動論

大きさ L の立方体内の気体分子について、気体分子1回の衝突で壁から受ける力を f とする。

x 軸方向の力積 $f_x \Delta t$ は、壁の位置 $x = \pm L/2$ で、

$$@ x = -L/2: f_x \Delta t = \Delta p_x = mv_x - (-mv_x) = 2mv_x, \quad @ x = L/2: f_x \Delta t = -2mv_x$$

また、衝突の周期は、 $T = 2L/v_x$ である。そこで、 xf_x という量の1分子の時間平均 $\langle \cdot \rangle$ として、

$$\langle xf_x \rangle = \frac{1}{T} \int xf_x dt = \frac{v_x}{2L} \sum x(f_x \Delta t) = \frac{v_x}{2L} \left[\left(-\frac{L}{2}\right) 2mv_x + \frac{L}{2} (-2mv_x) \right] = -mv_x^2$$

$$\text{全分子の総和としては、} \left\langle \sum_i (xf_x)_i \right\rangle = \sum_i \langle (xf_x)_i \rangle = \sum_i (-mv_x^2)_i = -m \sum_i (v_x^2)_i = -mN \langle v_x^2 \rangle$$

なお、 $\langle \cdot \rangle$ を、ある時刻での全分子の平均(=1分子の時間平均)としている。

一般には、ビリアル定理と呼ばれる関係式 $\left\langle \sum m\mathbf{v}^2/2 \right\rangle = -\left\langle \sum \mathbf{r} \cdot \mathbf{f} \right\rangle/2$ が成立することが、

同様に y, z 軸方向でも成り立つ等式の和をとることで確認できる。

ここで、全分子が壁から受ける合力は、作用-反作用の法則から、壁に作用する力に相当し、

力 = 圧力 × 面積 = pL^2 と表されるので、

$$-\left\langle \sum_i (xf_x)_i \right\rangle = \left(-\frac{L}{2}\right)(-pL^2) + \left(\frac{L}{2}\right)(pL^2) = pL^3 = pV$$

すなわち、 $mN \langle v_x^2 \rangle = pV$ の関係がある。

アボガドロ定数 N_A とボルツマン定数 k_B により、気体分子数 $N = nN_A$ 、気体定数 $R = N_A k_B$ と

表されるので、理想気体の状態方程式から $pV = nRT = Nk_B T$ 、すなわち、

$$\frac{m \langle v_x^2 \rangle}{2} = \frac{k_B T}{2} \text{ の関係が成立する (エネルギー等分配の法則の例)。}$$

気体分子の運動の向きはランダムであり、 $\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle = \frac{1}{3} (\langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle)$ なので、

$$\text{単原子理想気体の運動エネルギーは、} U = N \frac{m \langle v^2 \rangle}{2} = \frac{3}{2} Nk_B T = \frac{3}{2} nRT \text{ となる。}$$

$$\text{すなわち、} C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2} nR \quad \text{また、マイヤーの関係式より、} C_p = C_V + nR = \frac{5}{2} nR$$

統計力学により得られる単原子理想気体の熱力学関数をまとめておく。

$$pV = Nk_B T$$

$$F(T, V, N) = -Nk_B T \left\{ 1 + \text{Ln} \left[\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{V}{N} (k_B T)^{3/2} \right] \right\} \quad f(T, v) = -k_B T \left\{ 1 + \text{Ln} \left[\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} v (k_B T)^{3/2} \right] \right\}$$

$$S(T, V, N) = -\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N} = Nk_B \left\{ \frac{5}{2} + \text{Ln} \left[\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{V}{N} (k_B T)^{3/2} \right] \right\} \quad \text{Sackur - Tetrode の式}$$

$$\mu(T, V, N) = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, V} = -k_B T \text{Ln} \left[\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{V}{N} (k_B T)^{3/2} \right]$$

$$U = F + TS = \frac{3}{2} Nk_B T$$

$$H = U + pV = \frac{5}{2} Nk_B T$$

$$S(U, V, N) = Nk_B \left\{ \frac{5}{2} + \text{Ln} \left[\left(\frac{m}{3\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \left(\frac{U}{N} \right)^{3/2} \left(\frac{V}{N} \right) \right] \right\}$$

$$s(u, v) = k_B \left\{ \frac{5}{2} + \text{Ln} \left[\left(\frac{m}{3\pi\hbar^2} \right)^{3/2} u^{3/2} v \right] \right\}$$

$$U(S, V, N) = \left(\frac{m}{3\pi\hbar^2} \right)^{-1} N \left(\frac{V}{N} \right)^{-2/3} \exp \left[\frac{2}{3} \frac{S}{Nk_B} - \frac{5}{3} \right]$$

$$u(s, v) = \left(\frac{m}{3\pi\hbar^2} \right)^{-1} v^{-2/3} \exp \left[\frac{2}{3} \frac{s}{k_B} - \frac{5}{3} \right]$$

$$H(S, p, N) = \frac{5}{2} \left[\frac{2}{3} \left(\frac{m}{3\pi\hbar^2} \right)^{-1} \right]^{3/5} N p^{2/5} \exp \left[\frac{2}{5} \frac{S}{Nk_B} - 1 \right]$$

$$h(s, p) = \frac{5}{2} \left[\frac{2}{3} \left(\frac{m}{3\pi\hbar^2} \right)^{-1} \right]^{3/5} p^{2/5} \exp \left[\frac{2}{5} \frac{s}{k_B} - 1 \right]$$

$$G(T, p, N) = \mu N = -Nk_B T \text{Ln} \left[\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} p^{-1} (k_B T)^{5/2} \right]$$

$$\mu(T, p) = -k_B T \text{Ln} \left[\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} p^{-1} (k_B T)^{5/2} \right]$$