

第9章 気体分子運動論-揺らぎの物理の誕生

初等的な気体分子運動論を使って理想気体の性質を議論する。気体分子運動論は、気体の状態方程式だけでなく、輸送係数の議論でもある程度の成功を収めた。気体が熱平衡に達するためには、気体分子の運動エネルギーの揺らぎを認める必要があり、このことが揺らぎの物理のはじまりとなった。

9.1 気体分子運動論の誕生

粒子論的視点では気体は微粒子（気体分子）の集まりであり、この視点で気体の性質を議論するのが気体分子運動論である。

気体分子運動論の先駆者は18世紀のベルヌーイ（Daniel Bernoulli、1700-82年）とされている。希薄気体のボイルの法則（1660年）をニュートン力学から導こうとしたベルヌーイは流体力学に関する著書中で気体分子運動論的解釈を始めた（1738年）。1738年には、熱と温度とを区別したブラック（Joseph Black、1728-99年）が未だ10才なので、熱力学の前身としての熱学すら影も形もない。

19世紀になると、ドルトン（John Dalton、1766-1844年）による原子量概念の提唱（1803年）、ゲイリュサック（Joseph-Louis Gay-Lussac、1778-1850年）による気体反応の法則（1808年）の後に、アヴォガドロ（Conte Lorenzo Romano Amedeo Carlo Avogadro di Quaregna e Cerreto、1776-1856年）は、気体は多数の分子からなると考えて、「温度、圧力、体積が同じなら全ての気体は同じ数の気体分子から構成されている」との仮説を提唱した（1811年）。この仮説は**アヴォガドロの仮説**と呼ばれている。この仮説を受け容れると、化学反応の定比例の法則や気体反応の法則が容易に理解できる。カニツァロ（Stanislao Cannizzaro、1826-1910年）は1858年に「アヴォガドロの仮説は原子量と分子量とを明確に区別するための基本法則である」ことを認識し、1860年にカールスルーエで

開催された化学界初の国際会議で報告した。この頃からアヴォガドロの仮説を受け容れる人が増えた。

この頃に気体分子運動論が進歩した。1858年にクラウジウス (Rudolf Julius Emmanuel Clausius、1822-88年) が平均自由行程という概念を提唱し、1860年にはマクスウェル (James Clerk Maxwell、1831-79年) が気体分子運動論に関わる古典的論文 "Illustrations of the Dynamical Theory of Gases" (気体の動力的理論の例示)^{注1} を発表した。気体分子運動論の本質的な部分はほとんど全てこの論文で議論されている。

9.2 第一種理想気体の状態方程式

アヴォガドロの仮説を受け容れると、仮想的理想気体の状態方程式 (ゲイルサックの法則)

$$pV = RT$$

に現れる気体定数 R は気体分子の数に比例する。 R は標準状態で決めるので、標準状態での気体分子の数を N_A とすると、

$$R = k_B N_A$$

となる。つまり、比例定数 k_B が存在し、 k_B は物質に依らない普遍定数である。従って、理想気体の状態方程式は

$$pV = N_A k_B T \quad (9.1)$$

となる。この N_A をアヴォガドロ数と呼ぶことにする。添え字Aはアヴォガドロに因む。

粒子論的視点では静止気体でも個々の気体分子は運動していると考ええる。

^{注1} J. C. Maxwell: Illustrations of the Dynamical Theory of Gases, Philosophical Magazine for January and July(1860)の佐光興亜による日本語訳が物理学史研究刊行会編：物理学古典論文叢書第5巻「気体分子運動論」(東海大学出版会、1971)に収録されている。

文字道理の気体分子運動論である。気体分子運動論では「気体分子が容器の壁に衝突して跳ね返えされる時に壁に与える衝撃力の平均が気体の圧力 p である」と解釈する。従って、気体分子が運動していなければ、気体分子が容器の壁と衝突することが無いので、圧力が零となる。逆に、粒子論的視点では「気体の圧力が有限であることは気体分子が運動していることの証」である。

気体の圧力 p を議論するために気体が一辺の長さが L の立方体容器に入っている場合を考えよう。立方体容器の6面のそれぞれの面積は L^2 である。従って一つの壁が受ける気体分子の衝撃力の時間平均は $p L^2$ である。

まず、1個の気体分子の運動による衝撃力を調べよう。気体分子の運動量の x 成分を p_x とすると、壁で弾性衝突するたびに、壁に与える運動量の x 成分は $2|p_x|$ である。気体分子の速度 v の x 成分を v_x とすると、1個の気体分子が1往復するのに要する時間は $2L/|v_x|$ だから、着目している壁に衝突する回数は単位時間あたり $|v_x|/(2L)$ 回である。従って、1個の気体分子が壁に与える運動量の x 成分は単位時間あたり

$$2|p_x| \times \frac{|v_x|}{2L} = \frac{|p_x v_x|}{L}$$

である。単位時間あたりという表現は時間平均を意味する。

この容器中には N_A 個の気体分子が入っているなら、 N_A 個の気体分子全体による衝撃力は N_A 倍である。従って

$$p L^2 = N_A \frac{|p_x v_x|}{L}$$

となる。この両辺に L を乗じて、容器の体積 $V = L^3$ に注意すると

$$p V = N_A |p_x v_x|$$

となる。

気体分子を質量 m の質点とみなすと、 $p_x \equiv m v_x$ なので、

$$|p_x v_x| = m v_x^2 = \frac{p_x^2}{m}$$

となる。従って、

$$p V = N_A m v_x^2 = N_A \frac{p_x^2}{m} \quad (9.2)$$

となる。これは気体の圧力を粒子論的立場で議論した結果である。

次に、平衡状態にある気体の温度を粒子論的立場で議論しよう。(9.2)を仮想的理想気体の状態方程式(9.1)と比べると

$$k_B T = m v_x^2 = \frac{p_x^2}{m} \quad (9.3)$$

となる。平衡状態にある気体の温度の等方性により

$$\begin{aligned} k_B T &= m v_y^2 = \frac{p_y^2}{m} \\ k_B T &= m v_z^2 = \frac{p_z^2}{m} \end{aligned}$$

である。ここで v_y と v_z はそれぞれ気体分子の速度 v の y 成分と z 成分であり、 p_y と p_z はそれぞれ気体分子の運動量の y 成分と z 成分である。従って、1個の気体分子の運動エネルギー

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} m v^2 &= \frac{1}{2} m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \\ &= \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \end{aligned}$$

は $(3/2) k_B T$ となる。つまり、仮想的な理想気体の状態方程式を気体分子運動論と比べると、1個の気体分子の運動エネルギーは $(3/2) k_B T$ であり、3は3次元空間の3である。従って、気体の温度は1個の気体分子の運動エネルギーに比例する。

逆に、「1個の気体分子の運動エネルギーは $(3/2) k_B T$ である」と仮定すると、気体分子運動論により仮想的理想気体の状態方程式を導くことができる。このことを明確に示したのはマクスウェルの1860年論文である。

次に、希薄気体の比熱を議論しよう。気体分子間の相互作用エネルギーを

無視して、希薄気体のエネルギー U を N_A 個の気体分子全体の運動エネルギーとみなすと

$$U = N_A \frac{1}{2} m v^2 = N_A \frac{3}{2} k_B T = \frac{3}{2} R T$$

となる。これを使うと希薄気体の定積比熱は

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} R$$

となり、希薄気体の定圧比熱は

$$C_P = C_V + R$$

となる。従って、比熱比は

$$\gamma \equiv \frac{C_P}{C_V} = \frac{5}{3}$$

となり、これは単原子分子からなる気体の比熱比の実測値と一致する。

こうして、気体分子の運動エネルギーは、温度に比例するという考え方が定着してきた。

気体分子の運動速度を見積もってみよう。まず

$$\begin{aligned} v_x^2 &= \frac{k_B T}{m} = \frac{R T}{M} \\ v^2 &= 3 v_x^2 \end{aligned}$$

である。ここで $M \equiv N_A m$ は気体の分子量（標準状態での気体の質量）である。

理想気体の音速を a とすると

$$a^2 = \gamma \frac{R T}{M}$$

なので、

$$\begin{aligned} v_x^2 &= \frac{1}{\gamma} a^2 \\ v^2 &= \frac{3}{\gamma} a^2 \end{aligned}$$

となる。これを使うと比熱比 γ と音速 a の測定結果から気体分子の運動速度が推定できる。 γ は1程度なので、気体分子の運動速度は音速程度である。

例えば、300Kの窒素ガスでは

$$\sqrt{v_x^2} \approx 300 \text{ m/s}$$

$$v \approx 500 \text{ m/s}$$

である。現代では $R \approx 8.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、 $M = 28 \text{ g mol}^{-1}$ であることが判っているので、 $a^2 = \gamma R T / M$ を使って、音速を推定することができる。

9.3 熱平衡に達するプロセス

気体分子運動論を使って仮想的理想気体の状態方程式を議論した時には気体分子が器壁と弾性衝突すると考えたが、熱平衡に達するプロセスを考えるとこのことには少し問題がある。

気体分子を質点と仮定して粒子論的視点で気体が平衡状態に達する過程を議論してみよう。気体分子同士の衝突は、質点同士の衝突なので、弾性衝突とみなさざるを得ない。質点同士の非弾性衝突ではエネルギー保存則と運動量保存則とを同時に満足することが出来ないからである。しかし、質点同士の衝突が弾性衝突の場合には衝突してもしなくても衝突の前後で気体全体の性質にはなにも変化が生じないので、気体だけでは非平衡状態から平衡状態に到達することができない。例えば、はじめに気体の温度が異方的な場合には弾性衝突を何度繰り返しても温度の異方性が保持される。従って、このような気体が熱平衡に達するためには気体を閉じこめている容器の器壁が重要な役割を演じているに相違ない。

気体分子を質点と仮定し、さらに、器壁との衝突をも弾性衝突と仮定してみよう。ピストンシリンダーに閉じこめられた気体を想定する。はじめに気体はピストンシリンダーの壁と平衡状態にあるとする。次に断熱可逆的にピストンを動かすと、気体分子が質点で、ピストンとの衝突が弾性衝突なの

で、衝突後の気体分子の運動エネルギーは異方的となる。つまり気体の温度の等方性が破れ、気体は非平衡状態になる。これはおかしい。

この問題を避けるための一つの方法はシリンダー表面やピストン表面を、鏡面反射性ではなくて、乱反射性の壁とみなすことである。気体分子が乱反射性の壁と弾性衝突すると、衝突後の気体分子の運動方向は無秩序になる。そうすると、衝突後の気体分子の運動エネルギーは統計平均としてどの方向成分に対しても同じになり、気体の温度の等方性が保証される。すなわち、気体分子を質点として壁と弾性衝突すると仮定するなら、気体温度の等方性を確保するために、乱反射性の壁が必要とされる。乱反射性の壁の考え方はヴィーン (Wilhelm Carl Werner Otto Fritz Franz Wien、1864-1928年) がヴィーンの変位則を導出した (1893年) ときの思考上の道具立てとなった白体と同じである (第3章参照)。

乱反射性の壁で大切なことは、乱反射性の壁との衝突後には個々の気体分子の運動方向は一定ではないが、統計平均を行うとどの方向成分に対しても同じ (等方的) になることである。言い換えると壁との衝突により気体分子の速度や運動量が揺らぐことを認めることである。気体分子の速度や運動量の揺らぎを認めないと、器壁が断熱的に運動するだけでも容器内の気体の温度に異方性が現れる。熱平衡状態では当たり前とされる気体の温度の等方性を保証するためには衝突により気体分子の速度や運動量が揺らぐ必要がある。こうして揺らぎの物理が始まった。

気体分子の速度や運動量の揺らぎを認めると、前節の議論は少し修正する必要がある。 v_x^2 と v^2 とは揺らぐので、それぞれ、統計平均 $\langle v_x^2 \rangle$ と $\langle v^2 \rangle$ に置き換えればよい。例えば(9.3)を

$$k_B T = m \langle v_x^2 \rangle \quad (9.4)$$

に置き換える。

気体分子が器壁と弾性衝突する際には、運動量の授受を行うが運動エネルギーの授受は行わないから、乱反射性の壁を想定しても器壁と気体とは温度

平衡には達しない。気体分子と器壁との衝突を弾性衝突とする限り「器壁と気体とはどのようにして温度平衡に達するのか？」という問題は避けられない。

この問題を避けるための一つの方法は気体分子と器壁との衝突を、弾性衝突ではなくて、非弾性衝突と考えることである。気体分子が壁に非弾性衝突することは吸着性の壁を導入することと同じである。器壁に入射した気体分子は一旦器壁に吸着され、しばらくしてから、器壁から飛び出すと考える。壁に入射した気体分子の運動エネルギーと運動量とを器壁が一旦吸収する。しばらくして、気体分子が器壁から飛び出すときには、器壁の温度に相当する運動エネルギーと運動量とを壁からもらって、無秩序な方向に飛び出す。統計平均すると器壁が熱浴の働きをしていることになる。十分時間が経てば、気体分子のエネルギーの平均はすべて器壁の温度に相当するエネルギーになる。吸着性の壁はキルヒホッフ（Gustav Robert Kirchhoff、1824-87年）が黒体放射を議論した時に思考上の道具立てとして使った黒体と同じである。黒体が放射を吸収したり放出したりするために、黒体と放射とは熱平衡に達することが出来た（第3章参照）。

気体分子が吸着性の壁から飛び出すときには気体分子は吸着以前の過去を忘れている。気体分子は吸着性の壁に吸着されるたびに吸着以前の過去を忘れ、壁から離れる時には器壁の温度だけを記憶にとどめる。気体分子が器壁に吸着されている時間も器壁から飛び出す方向も無秩序であり、気体分子が器壁から離れる過程は確率過程である。このことは力学との大きな相違点である。

9.4 気体の輸送係数と平均自由行程

大きい容器に閉じこめられた気体を議論しよう。容器が大きいので器壁の寄与が小さい。器壁の寄与を無視すると、気体の粘性係数が0なら気体は運動し続けるし、気体の熱伝導度が0なら気体自身が温度平衡に達することも

できないだろう。粘性係数や熱伝導度が有限なら、容器に閉じこめられた気体はいつかは静止し、その温度は一様になる可能性がある。粘性係数や熱伝導度などの輸送係数は気体自身が熱平衡に達することと関わりがある。気体自身に熱平衡に達する性質があるとするなら、気体分子は、質点ではなく、有限の大きさであろう。気体分子の大きさを考慮した議論は後に行う。

粘性係数と熱伝導度の代わりに、動粘性係数 ν と熱拡散係数 α とを導入しよう。粘性係数 η と密度 ρ との比

$$\nu \equiv \frac{\eta}{\rho}$$

を動粘性係数と呼び。熱伝導度 κ と単位体積あたりの定圧熱容量 ρC_p との比

$$\alpha \equiv \frac{\kappa}{\rho C_p}$$

を熱拡散係数と呼ぶことにする。いずれの次元も $[\text{長さ}]^2 [\text{時間}]^{-1}$ なので、後にプラントル (Ludwig Prandtl, 1875-1953年) が導入したプラントル数

$$\text{Pr} \equiv \frac{\nu}{\alpha} = \frac{\eta}{\kappa} C_p$$

は無次元量である。気体のプラントル数は、温度や圧力に依らず、0.7程度である。気体では、プラントル数と比熱が温度や圧力に依らないので、 η/κ も温度や圧力に依らない。

粒子論的イメージで $[\text{長さ}]^2 [\text{時間}]^{-1}$ の次元を持つ量を作るためには、気体分子の速さの統計平均 $\sqrt{\langle v^2 \rangle}$ とは別に、 $\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \frac{\lambda}{\tau}$ を満足するような特徴的長さ λ 、または、特徴的時間 τ を導入すればよい。

$$\lambda \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \tau \langle v^2 \rangle = \frac{\lambda^2}{\tau}$$

の次元は $[\text{長さ}]^2 [\text{時間}]^{-1}$ だからである。すなわち、動粘性係数 ν と熱拡散係数 α は $\lambda \sqrt{\langle v^2 \rangle}$ に比例し、比例係数は無次元量である。

粒子論的イメージでは運動する気体分子同士が衝突することは自然なので、1つの気体分子に着目すると、衝突してから次に衝突するまでの直進距

離（自由行程）の平均を特徴的長さ λ とし、相次ぐ衝突間の時間（自由時間）の平均を特徴的時間 τ とみなすことが出来るだろう。しかし、気体分子を大きさのない質点とすると、同種気体分子同士の弾性衝突は単なる運動量の交換であって、衝突してもしなくても同じである。衝突してもしなくても同じであるような特徴的長さ λ や特徴的時間 τ は動粘性係数や熱拡散係数とは関わりがない。動粘性係数や熱拡散係数と関わりのある弾性衝突では、衝突の前後で気体分子の運動方向が変化する必要がある。このためには、気体分子の大きさは有限でなければならない。

クラウジウスは衝突の前後で気体分子の運動方向が変化するような衝突の場合の特徴的長さ λ を平均自由行程（mean free path）と命名した（1858年）。対応する特徴的時間 τ は平均自由時間（mean free time）である。

初期の気体分子運動論では、気体が平衡状態にある場合のみ議論し、「平衡状態では気体分子の運動エネルギーは一定で $(3/2)k_B T$ である」と仮定している。気体分子を質点と考えると、質点同士の弾性衝突では、衝突の前後でエネルギーと運動量とを互いに交換するだけだから、質点同士の弾性衝突を考慮してもしなくても事態は変わらない。平均自由行程は無限大になる。

気体分子を大きさのある剛体と見なせば、気体分子同士の弾性衝突により、様々な運動量の気体分子が出現する。大きさのある気体分子同士の衝突は正面衝突とは限らないからである。したがって、気体分子の運動エネルギーも様々な値をとり、決して一様ではない。それでも、統計平均としてどの方向成分に対しても同じになるなら、気体の温度は等方的になる。

有限の平均自由行程を認めれば、気体自身が熱平衡に達するために必要とされた乱反射性の壁は不要となる。大きさのある気体分子同士の弾性衝突が乱反射性の壁と同じ役割を果たしていることに注意して欲しい。それでも気体と壁とが熱平衡になるためには吸着性の壁が必要である。

9.5 気体分子の大きさと平均自由行程

粒子論的イメージで平均自由行程 λ を直感的に評価してみよう。気体分子の大きさ d が大きくなると気体分子同士は衝突しやすくなるので、平均自由行程 λ は d の減少関数だろう。また、単位体積あたりの気体分子の数 $n \equiv N_A/V$ が大きくなると気体分子同士は衝突しやすくなるので、平均自由行程 λ は n の減少関数だろう。従って、 λ は d と n の減少関数だろう。ところで λ と d とは同じ[長さ]の次元をもつが、 n は[長さ] $^{-3}$ の次元をもつ。 d と n とに関わり[長さ]の次元をもつ量で最も簡単なのは $(n d^2)^{-1}$ なので、平均自由行程 λ は $(n d^2)^{-1}$ 程度だろう。なお d^2 の次元は[長さ] 2 だから、 d^2 は衝突断面積と次元が同じである。

簡単のために全ての気体分子を直径 d の剛体球として、気体分子の大きさと平均自由行程との関係を議論してみよう。

まず、気体分子は静止していて動かないとする。ここへ1個の気体分子が速さ $\sqrt{\langle v^2 \rangle}$ で飛び込んできた場合の衝突回数を調べる。飛び込んできた気体分子が静止している気体分子と衝突するためには、互いの気体分子の中心間距離が d にまで接近しなければならない。したがって、気体分子の中心間距離だけに着目するなら、静止している気体分子は点として扱い、速さ $\sqrt{\langle v^2 \rangle}$ で飛び込んできた気体分子を直径 $2d$ の剛体球と考えても差し支えない。そうすると、速さ $\sqrt{\langle v^2 \rangle}$ で飛び込んできた気体分子が単位時間に通過する体積 $\pi d^2 \sqrt{\langle v^2 \rangle}$ 内に存在する静止している気体分子と衝突する回数は単位時間あたり $n \pi d^2 \sqrt{\langle v^2 \rangle}$ である。ここで $n \equiv N_A/V$ は単位体積あたりの気体分子の数である。同じことだが、速度 $\sqrt{\langle v^2 \rangle}$ で飛び込んできた気体分子は静止している気体分子と次々に衝突し、衝突から衝突までの平均自由時間は

$$\tau_0 = \frac{1}{n \pi d^2 \sqrt{\langle v^2 \rangle}}$$

となる。従って、飛び込んできた気体分子の平均自由行程は

$$\lambda_0 = \tau_0 \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \frac{1}{n \pi d^2} \quad (9.5)$$

に等しい。 λ_0 は、多数の静止している気体分子の中で着目している1個の気体分子だけが運動していると仮定した場合の平均自由行程である。

全ての気体分子が運動している場合には $\lambda < \lambda_0$ である。クラウジウスは

$$\lambda = \frac{3}{4} \lambda_0$$

としたが、マクスウェルは1860年論文「気体の動力学的理論の例示」で

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}} \lambda_0 \quad (9.6)$$

であることを示した。この議論を紹介しよう。 λ_0 は、着目している1個の気体分子だけが速度 $\sqrt{\langle v^2 \rangle}$ で運動していて、他の気体分子が静止している場合の平均自由行程である。他の気体分子も運動している場合には、着目した気体分子の速度 v_1 と他の気体分子の速度 v_2 との相対速度 $v_r \equiv v_1 - v_2$ が問題になる。

$$v_r^2 = v_1^2 + v_2^2 - 2 v_1 v_2$$

なので、平均については

$$\langle v_r^2 \rangle = \langle v_1^2 \rangle + \langle v_2^2 \rangle$$

である。平衡状態では

$$\langle v_1^2 \rangle = \langle v_2^2 \rangle = \langle v^2 \rangle$$

なので、

$$\langle v_r^2 \rangle = 2 \langle v^2 \rangle$$

すなわち

$$\sqrt{\langle v_r^2 \rangle} = \sqrt{2} \sqrt{\langle v^2 \rangle}$$

である。相対速度の平均は平均速度の $\sqrt{2}$ 倍なので(9.6)となる。

更に、マクスウェルは平均自由行程 λ を評価することを目指して同じ1860

年論文の中で動粘性係数 ν を λ や気体分子の平均速度 $\sqrt{\langle v^2 \rangle}$ と次のように結びつけた：

$$\nu = \frac{1}{3} \lambda \sqrt{\langle v^2 \rangle} \quad (9.7)$$

これを使うと実測した粘性係数の値から平均自由行程 λ の値を評価することができる。室温大気圧の窒素ガスでは、 $\sqrt{\langle v^2 \rangle} \simeq 500 \text{ m/s}$ に注意すると、

$$\lambda \simeq 91 \text{ nm}$$

となる。これは可視光線の波長よりも短い。平均自由時間は

$$\tau = \frac{\lambda}{\sqrt{\langle v^2 \rangle}} \simeq 180 \text{ ps}$$

である。こうして、概念としての平均自由行程に具体性が出てきた。

(9.7)を使うと、気体の粘性係数 η と熱伝導度 κ は

$$\eta = \frac{1}{3} \rho \lambda \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \frac{m}{3 \sqrt{2} \pi d^2} \sqrt{\langle v^2 \rangle}$$

$$\kappa = \frac{1}{\text{Pr}} \frac{1}{3} \rho \lambda \sqrt{\langle v^2 \rangle} C_p = \frac{1}{\text{Pr}} \frac{c_p}{3 \sqrt{2} \pi d^2} \sqrt{\langle v^2 \rangle}$$

となる。ここで c_p は気体分子1個あたりの定圧比熱である。従って、気体では η と κ は圧力に依存しない。また、気体分子の平均速度 $\sqrt{\langle v^2 \rangle}$ が温度の増加関数だから、気体の粘性係数 η と熱伝導度 κ は温度の増加関数である。

気体では η と κ は圧力に依存しないとの結論は気体の粘性係数や熱伝導度が圧力にほとんど依存しないという実験事実により支持されている。

気体の η と κ は温度の増加関数であるとの結論は、マクスウェル自身による実験^{注2}で確認された（1866年）。周知のように、液体では、温度が上昇すると粘性係数が下がる。従って、気体では温度が上昇すると粘性係数が増大

^{注2} J. C. Maxwell: On the Dynamical Theory of Gases, Philosophical Transactions Vol. CLVII (1866) の佐光興亜による日本語訳も物理学史研究刊行会編：物理学古典論文叢書第5巻「気体分子運動論」（東海大学出版会、1971）に収録されている。

するという事は当時の常識に反するかのように見えた。当時、気体については粘性係数の温度依存性の実験が無かったので、マクスウェルは気体の粘性係数 η を測定して、 η が圧力に依らず温度とともに増加することを示した。

初期の気体分子運動論は、仮想的理想気体の状態方程式を粒子論的イメージで解釈する事に成功しただけでなく、粘性係数をも粒子論的イメージで議論することに成功した。

ここまでの議論では、暗黙のうちに気体分子の平均自由行程 λ は気体分子の直径 d に比べて充分大きいと気体を閉じこめている容器のサイズ L に比べて充分小さいこと

$$d \ll \lambda \ll L$$

が仮定されている。同じことを単位体積あたりの気体分子の数 n で表現すると

$$\frac{1}{L} \ll \sqrt{2} \pi d^2 n \ll \frac{1}{d}$$

なので、 n が大きすぎても小さすぎても具合が悪い。 n が大きすぎるために液体や固体は対象外となる。高真空では n が小さすぎるために熱伝導度や粘性係数が無意味になる。

ついでに少し脱線して金属の輸送係数に関わる経験則を紹介する。

一定温度では金属の熱伝導度 κ と電気伝導度 σ との比 κ/σ は金属の種類に依らず一定であるという経験則がある。この経験則は1853年にヴィーデマンとフランツにより報告され、後にヴィーデマン・フランツの法則 (Wiedemann-Franz's law) と呼ばれるようになった。1853年はクラウジウスによる平均自由行程概念の導入以前のことである。

金属の κ/σ は温度に依存する。金属の κ/σ は温度 T に比例することがローレンツ (Hendrik Antoon Lorentz, 1853-1928年) により報告された (1872年) ので $\kappa/(\sigma T)$ はローレンツ比、あるいはローレンツ数と呼ばれている。

後に進展した金属の自由電子ガスモデルで平均自由行程を使った議論で

も、ローレンツ比は温度に依存しないという結論が得られた。例えば、ドルーデ (Paul Karl Ludwig Drude、 1863-1906年) の古典的金属電子論 (1900年)では

$$\frac{\kappa}{\sigma T} = 3 \left(\frac{k_B}{e} \right)^2$$

となり、フェルミ縮退を考慮した量子論的金属電子論では

$$\frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 \approx 2.45 \times 10^{-8} \text{ V}^2 \text{ K}^{-2}$$

となる。ここで e は電子の電荷である。フェルミ縮退を考慮しても、3が $\pi^2/3$ に変わっただけで、大した違いではない。実際にはローレンツ比は金属の種類に依存し、僅かな温度依存性もあるが、多くの金属でこの程度の値となる。従って、平均自由行程は金属の自由電子ガスモデルでもある程度役に立つ便利な概念である。

9.6 マクスウェル分布

気体が平衡に達するためには気体分子の並進速度が揺らぐ必要がある。気体分子の並進速度が揺らぐとするなら、気体分子の並進速度の分布はどのようなになっているかという問題が生じる。マクスウェルは大きさのある気体分子同士との衝突をまじめに議論した。実際に気体分子の大きさを考慮して、気体分子同士の弾性衝突を議論したマクスウェルは、対称性だけを用いた議論から、平衡状態での気体分子の速度分布式（後にマクスウェル分布と呼ばれる）を導いた。マクスウェルの1860年論文では気体分子を剛体球としている。マクスウェル分布は安定であり、マクスウェル分布に到達すれば、速度分布が変化しないこともマクスウェルにより証明された。

マクスウェルによれば気体分子の速度の x 成分 v_x が区間 $[v_x, v_x + dv_x]$ に存在する確率は

$$\exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{v_x}{v_T} \right)^2 \right] dv_x$$

に比例する。これは平均値が0で標準偏差が v_T であるようなガウス分布（正規分布）である。 v_x/v_T は気体分子の速度の x 成分 v_x を標準偏差 v_T を単位として表現したものである。 $\exp \left[-\frac{1}{2} \left(v_x/v_T \right)^2 \right]$ の v_x/v_T 依存性を図9.1に示す。

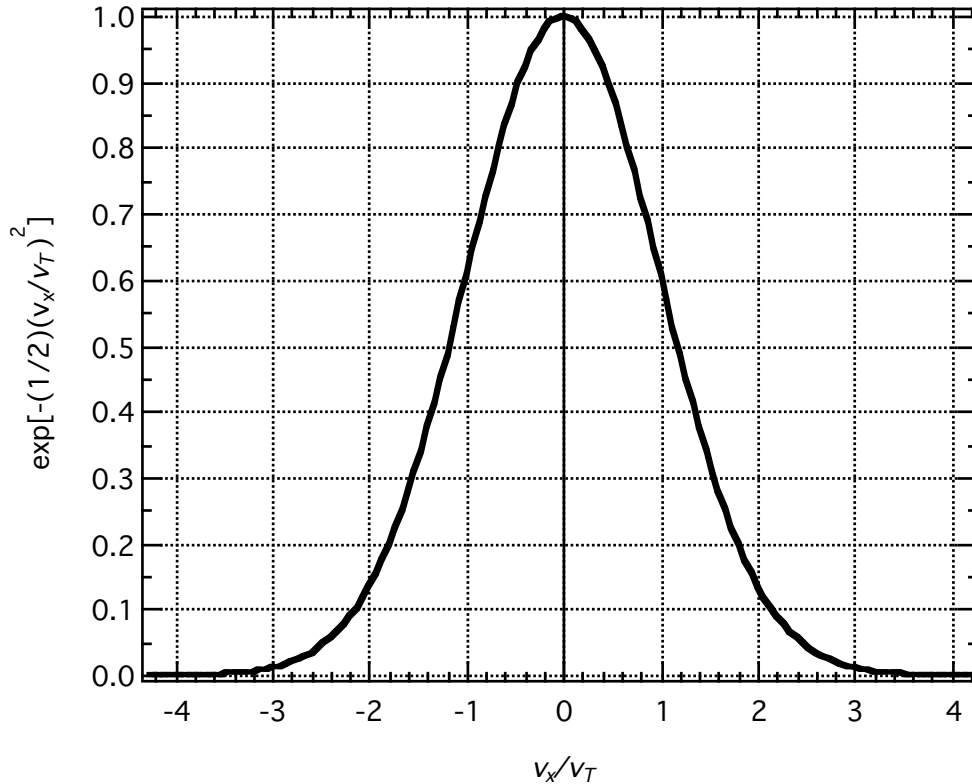


図9.1 マクスウェル分布： $\exp \left[-\frac{1}{2} \left(v_x/v_T \right)^2 \right]$ の v_x/v_T 依存性

1個の気体分子の速度の x 成分が微小区間 $[v_x, v_x + dv_x]$ に存在する確率を $P(v_x) dv_x$ とすると、確率の定義により

$$\int_{-\infty}^{+\infty} P(v_x) dv_x = 1$$

である。マクスウェルによれば、

$$P(v_x) \propto \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{v_x}{v_T} \right)^2 \right]$$

なので、

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{v_x}{v_T} \right)^2 \right] dv_x = \sqrt{2\pi} v_T$$

となる。この積分では数学公式

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left(-\frac{1}{2} x^2 \right) dx = \sqrt{2\pi}$$

を使った。従って

$$P(v_x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} v_T} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{v_x}{v_T} \right)^2 \right]$$

となる。この速度分布はマクスウェル分布と呼ばれている。

標準偏差 v_T を議論しよう。マクスウェル分布を使って v_x^2 の統計平均 $\langle v_x^2 \rangle$ を調べると、

$$\langle v_x^2 \rangle \equiv \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 P(v_x) dv_x = v_T^2$$

である。従って、仮想的理想気体の状態方程式を粒子論的に議論したときの関係

$$m \langle v_x^2 \rangle = k_B T$$

を思い出すと

$$v_T = \sqrt{\frac{k_B T}{m}} \quad (9.8)$$

となる。こうして標準偏差 v_T が気体分子の質量や温度と関係づけられた。

気体分子の速度が (v_x, v_y, v_z) と $(v_x + dv_x, v_y + dv_y, v_z + dv_z)$ との間にある確率は

$$\begin{aligned} & P(v_x) P(v_y) P(v_z) dv_x dv_y dv_z \\ &= \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi} v_T} \right)^3 \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{v}{v_T} \right)^2 \right] dv_x dv_y dv_z \end{aligned}$$

なので、気体分子の早さが $|v|$ と $|v| + d|v|$ の間にある確率は

$$\left(\frac{1}{\sqrt{2\pi} v_T}\right)^3 \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{|v|}{v_T}\right)^2\right] 4\pi |v|^2 d|v| = F_{Maxwell} d\left(\frac{|v|}{v_T}\right)$$

ただし

$$F_{Maxwell} \equiv \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{|v|}{v_T}\right)^2 \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{|v|}{v_T}\right)^2\right]$$

に等しい。ここに現れた確率密度関数 $F_{Maxwell}$ が本来の速度分布であり、マクスウェルの1860年論文で導出された。

確率密度関数 $F_{Maxwell}$ の $|v|/v_T$ 依存性は図9.2のようになる。この図から明らかなように $F_{Maxwell}$ は、 $|v|/v_T < \sqrt{2}$ では $|v|/v_T$ の増加関数であるが、 $|v|/v_T > \sqrt{2}$ では $|v|/v_T$ の減少関数である。従って、 $|v|/v_T = \sqrt{2}$ の場合に $F_{Maxwell}$ は最大値 $\sqrt{2/\pi} \approx 0.587$ をとる。

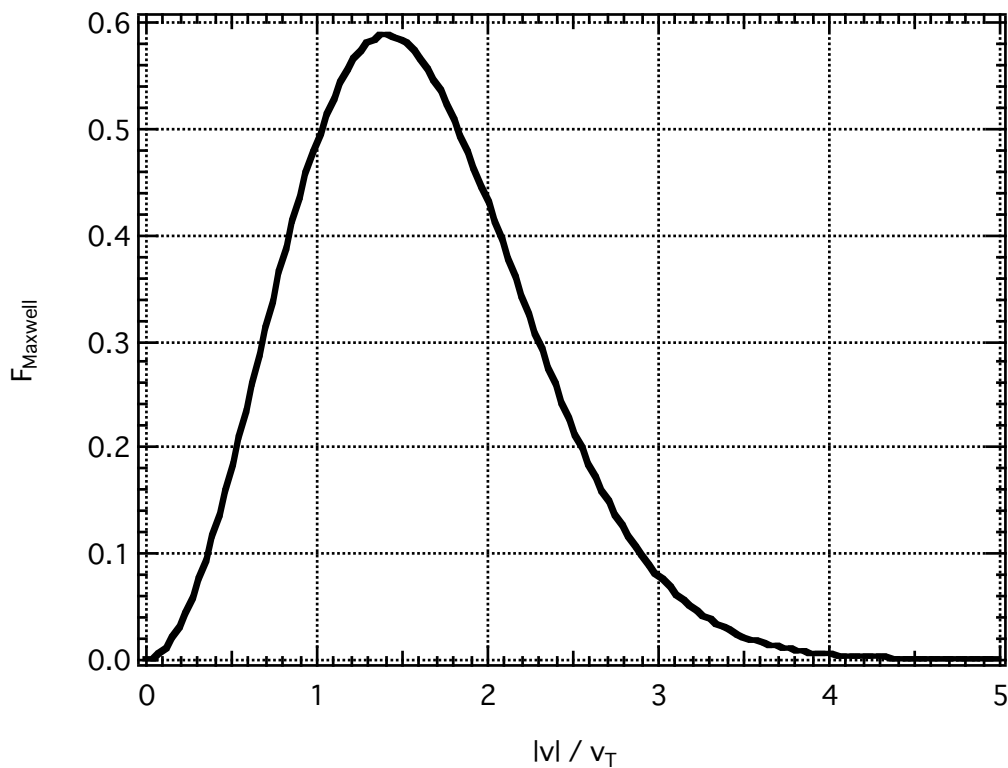


図9.2 マクスウェル分布：速さの確率密度関数の $|v|/v_T$ 依存性

ここで

$$v_T = \sqrt{\frac{k_B T}{m}} \quad (9.8)$$

を思い出すと、「気体分子の運動エネルギー $\frac{1}{2} m v^2$ は揺らぎ、 $\frac{1}{2} m v^2$ が $k_B T$ に等しくなる確率が最大である」ことが判る。なお、気体分子の運動エネルギーの統計平均 $\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle$ は、既に求めたように、 $\frac{3}{2} k_B T$ に等しい。

このように気体分子1個のエネルギーに着目すると、その統計平均や標準偏差が気体分子の質量に依存しなくなる。このことは気体分子の速度分布よりも運動エネルギーの分布のほうが本質的であることを示唆している。

$$\exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{v_x}{v_T} \right)^2 \right] = \exp \left(-\frac{\frac{1}{2} m v_x^2}{k_B T} \right)$$

なので、運動エネルギーに着目して、 $\exp \left(-\frac{1}{2} m v_x^2 / k_B T \right)$ を $\frac{1}{2} m v_x^2 / k_B T$ の関数として図示すると図9.3のようになる。 $\frac{1}{2} m v_x^2 / k_B T$ は $\frac{1}{2} m v_x^2$ を $k_B T$ を単位として表現したものである。

この図からも明らかなように $\exp \left(-\frac{1}{2} m v_x^2 / k_B T \right)$ は、 $\frac{1}{2} m v_x^2 / k_B T$ の減少関数であり、 $\frac{1}{2} m v_x^2 / k_B T$ が大きくなると急激に小さくなるので、 $\frac{1}{2} m v_x^2 / k_B T$ が大きい値をとる確率は非常に小さい。

気体分子の運動エネルギーは、気体分子同士の衝突により揺らぎ、決して一様ではない。意味があるのは気体分子の運動エネルギーの統計的平均であるというのがマクスウェルの主張である。

マクスウェルがマクスウェル分布を導出した1860年はクラウジウスが状態量としてのエントロピー概念とエントロピー増大則とが提出した1865年よりも5年前である。このような時期に気体分子運動論が着実な歩みを見せ始めた。

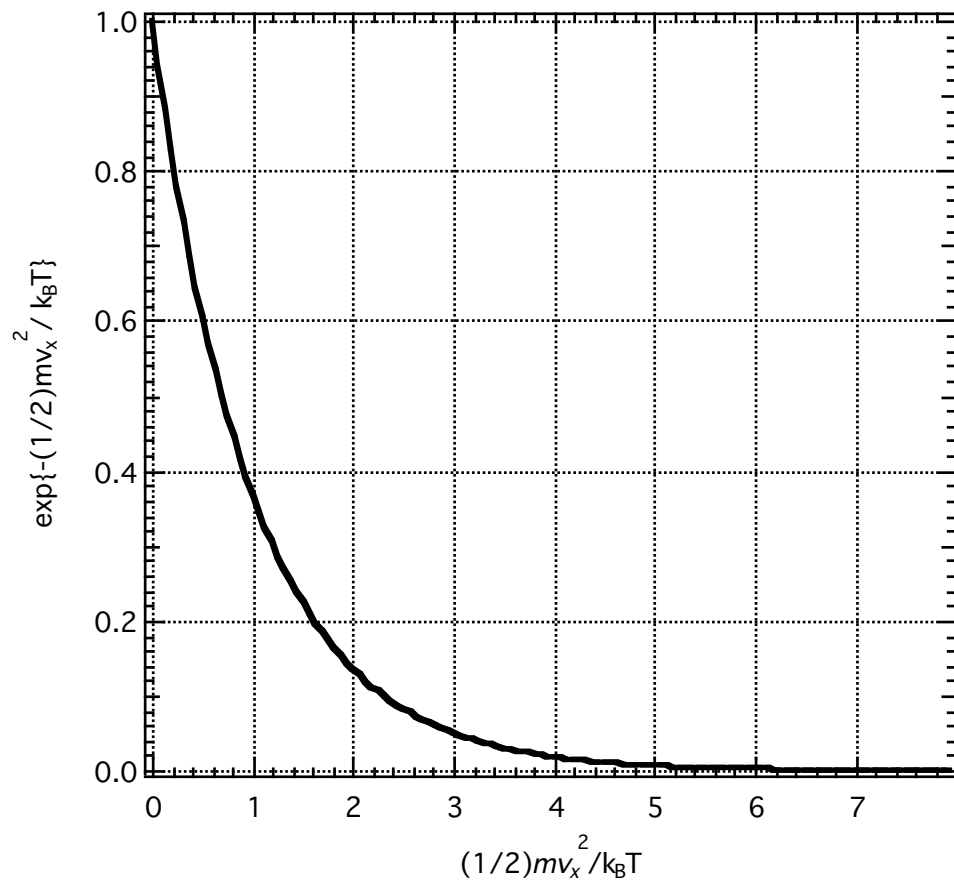


図9.3 $\exp\left(-\frac{1}{2} m v_x^2 / k_B T\right)$ の $\frac{1}{2} m v_x^2$ 依存性

マクスウェルは、1860年論文では気体分子を剛体球としたが、1866年論文"On the Dynamic Theory of Gases"（気体の動力的理論について）^{注3}では、気体分子を質点とするとともに、気体分子間の斥力を分子間距離の巾乗で表現した。マクスウェル自身による粘性係数の測定結果と比べて、気体分子間の斥力を分子間距離の-5乗とした。分子間距離の-5乗に比例するような斥力の働く気体分子はマクスウェルの分子と呼ばれている。

マクスウェル分布は重力場を無視した場合である。重力場を考慮した場合に拡張した（1868年）のがボルツマン（Ludwig Eduard Boltzmann、1844-1906年）であり、このときに定数 k_B が導入されたので、 k_B は後にボルツマン定数あるいはボルツマン因子と呼ばれるようになり、現代では物理学

^{注3} J. C. Maxwell: On the Dynamic Theory of Gases, Philosophical Transactions Vol. CLVII (1866)

の普遍定数の一つとされている。なおボルツマン定数との呼称はミリカン (Robert Andrews Millikan、1868-1953年) による (1913年) ので、 k_B についてはボルツマンが導入してから45年後に呼称が決まったことになる。

物質は多くの分子から構成されているという立場で物質の熱力学的性質を理解することは統計熱力学や物性物理学の課題である。統計熱力学については章を改めて議論するが、マクスウェルの速度分布は統計熱力学の第一歩である。

9.7 気体分子の大きさとアヴォガドロ数の推定

気体分子を直径 d の剛体球として、直径 d とアヴォガドロ数 N_A とを見積もってみよう。気体分子の体積は一個あたり $\frac{1}{6} \pi d^3$ である。標準状態の気体の体積は液体の1000倍程度なので、液体や固体では気体分子が隙間無く詰まっていると考えると、

$$\frac{1}{6} \pi d^3 n \approx \frac{1}{1000}$$

である。他方、気体分子の大きさと平均自由行程との関係は

$$n \lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2}$$

である。従って両者から

$$\begin{cases} d \approx \frac{6}{1000} \sqrt{2} \lambda \\ n = \left(\frac{1000}{6 \sqrt{2}} \right)^2 \frac{1}{\pi \lambda^3} \end{cases}$$

となる。いずれも、平均自由行程を使って評価できる。

平均自由行程として窒素ガスの平均自由行程を使うと

$$\begin{cases} d \approx 0.83 \text{ nm} \\ N_A = n V \approx 1.5 \times 10^{23} \end{cases}$$

となる。

こうして見積もったアヴォガドロ数 N_A は現在の値 6.022×10^{23} の1/4である。気体分子の大きさについては少し大きめである。ここでは、標準状態の気体の体積は液体の1000倍として見積もったが、1000を2000に変更すると、現在の値との一致がもっと良くなることは明かだろう。

ロシュミット (Johann Josef Loschmidt, 1821-95年) は1865年に気体分子の大きさ d とアヴォガドロ数 N_A を初めて見積もった。ロシュミットによる見積もりはアヴォガドロ数 N_A については現在の値の1/30であり、気体分子の大きさ d については0.97 nmである。このロシュミットの功績を称えて、ドイツ語圏ではアヴォガドロ数をロシュミット数と呼ぶことがある。

こうして気体の粒子論的イメージが出来上がった。気体では直径が1 nmよりも小さい粒子が音速程度の速さで飛び回り、互いに弾性衝突する。衝突から衝突までの距離は標準状態では直径の100倍程度である。粒子の運動エネルギーの平均は $(3/2)k_B T$ であり、標準偏差も $k_B T$ に比例する。

気体の粒子論的イメージが完成したところから、物質は分子や原子から構成されているとみなす粒子論的自然観を受け容れる科学者が多くなってきたが、粒子論的自然観に異を唱える科学者も居た。例えば、ファン・デル・ヴァールス (Johannes Diderik van der Waals, 1837-1923) は当時の粒子論的自然観を受け容れていなかった。粒子論的自然観がどんなに不自然なものであるかを示すことを目指して、ファン・デル・ヴァールスは博士論文 "On the Continuity of the Liquid and Gaseous States" (液体と気体の連続性について) (1873年) で、粒子論的自然観に基づいて、当時可能な限り精密な議論を展開した。マクスウェルは気体分子間の引力を考慮していないが、ファン・デル・ヴァールスはより精密な議論のためには気体分子間の斥力だけでなく引力をも考慮した。その結果がファン・デル・ヴァールスの状態方程式の提唱 (1873年) である。

ファン・デル・ヴァールスの状態方程式はファン・デル・ヴァールスの意

に反して、実験家により受け容れられて、気体や液体の状態方程式の粗い近似としてよく使われるようになった。ファン・デル・ヴァールスはこの業績で1910年度ノーベル物理学賞を受賞している。粒子論的自然観に異を唱える科学者が影を潜めたのも1910年頃である。

9.8 気体分子の速度分布の観測

希薄気体中で放電させると、希薄気体が光る。希薄気体から出る光を分光器で調べると、輝線スペクトルが観測される。輝線スペクトルは、気体の種類に依存するので、「気体の指紋」である。輝線スペクトルを調べることは気体の種類を特定するための有力な手段である。

粒子論的自然観の立場では輝線スペクトルは気体分子から放出されるので、気体分子が運動しているなら、ドップラー効果（1842年）により輝線スペクトルの周波数に幅が出来る。従って、輝線スペクトルを高分解能の分光器で観測すれば気体分子の速度分布が判るはずである。しかし、輝線スペクトルとの名称からも明らかなように通常の分光器では輝線として観測されるだけで一本の輝線スペクトルの形を議論するほどの分解能は得られない。

分光器の分解能が低いマクスウェルの時代には気体分子の速度の揺らぎを観測できなかった。このために気体分子運動論もマクスウェル分布も物事の見方のひとつにすぎなかった。

しかし、1899年にファブリ（Charles Fabry）とペロー（Alfred Pérot）が作ったファブリ・ペロー干渉計なら、分解能が高いので、輝線スペクトルの形が観測可能である。ファブリ・ペロー干渉計は2枚の反射率の高い鏡を平行に並べたものであり、多重干渉により高い分解能を実現させることが出来る。ファブリ・ペロー干渉計は現代では決して特別な干渉計ではない。レーザーを構成するレーザー共振器自体もファブリ・ペロー干渉計なので、現代ではファブリ・ペロー干渉計はかなり進歩している。例えば、He-NeレーザーはHeとNeの混合ガスからなる放電管をファブリ・ペロー型共振器

の中に設置したものである。

He-Neレーザーから出てくるレーザー光を別のファブリ・ペロー干渉計で観測すると、輝線スペクトルの中内にレーザー共振器で決まる間隔の鋭いスペクトルが観測できる（図9.4）。レーザー共振器の長さが25cm程度なら3本程度の鋭いスペクトルが見られる。

通常はHe-Neレーザーの共振器は安定化していないので、この鋭いスペクトルの位置は時間とともに変化する。このために鋭いスペクトルの包絡線を調べる事が可能で包絡線は輝線スペクトルに一致する。包絡線から推定した輝線スペクトルはガウス分布となる。

このように、現代ではマクスウェルの速度分布が観測出来るので、気体分子運動論は机上の空論ではない。しかし、マクスウェルの時代にはマクスウェル分布を観測する術がなかった。

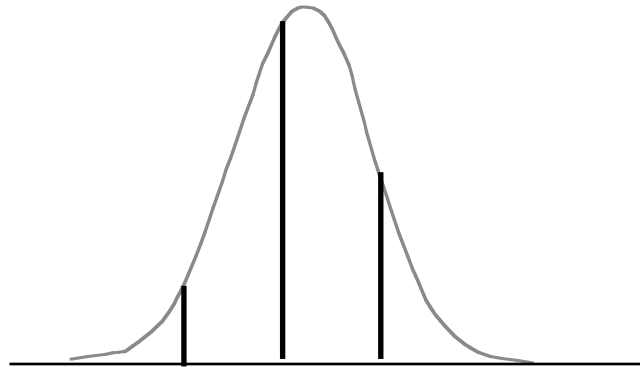


図9.4 He-Neレーザーから出てくる光のスペクトル分布とその包絡線

9.9 まとめ

気体の性質を粒子論的立場から議論するのが気体分子運動論であり、仮想的理想気体の状態方程式と輸送係数とが議論された。気体分子の運動エネルギーは、平衡状態にある仮想的理想気体では、温度に比例すると考えると、仮想的理想気体の状態方程式が導出できる。

気体の入っている容器と気体とが熱平衡に達するためには、気体分子と器

壁との非弾性衝突を仮定すればよい。このことは器壁は吸着性の壁でできていると考えることと同じである。吸着性の壁は、気体分子の速度や運動エネルギーの揺らぎをもたらすので、容器と気体との熱平衡をもたらすだけでなく気体の温度の等方性をも保証する。

平衡状態にある気体の温度が等方的であるために、気体分子の運動速度は一樣でなく、ある平均値のまわりに分布していなければならない。気体分子の速度や運動エネルギーの揺らぎをもたらすためにはいくつかの仮定が可能である。気体の入っている容器の壁を乱反射性と仮定するのが一つである。器壁の性質にたよらないようにするには、気体分子の大きさを考慮する必要がある。

有限の大きさの気体分子同士の弾性衝突を考慮して、平均自由行程の概念を導入すると、仮想的理想気体の輸送係数が議論できる。気体分子の衝突をまじめに議論したマクスウェル (J. C. Maxwell, 1831-79年) は、気体分子の速度分布則を得た。また、気体分子の大きさを考慮すると、輸送係数の温度依存性が判るだけでなく、気体分子の大きさやアヴォガドロ数の値が推定できる。

こうして平衡状態にある仮想的理想気体の粒子論的イメージが出来上がった。直径が1 nmよりも小さい気体分子が音速程度の平均速度で飛び回り、平均自由行程は標準状態では直径の100倍程度である。

マクスウェルの時代には、気体分子の速度を測定する手段がなかったもので、マクスウェルの速度分布も気体分子運動論も物事の見方のひとつにすぎなかったが、現代では、マクスウェルの速度分布は容易に測定確認できるので、気体分子の速度分布は決して机上の空論ではない。