

熱と分子運動 1

熱と分子運動

分子 (molecule)

ブラウン (Brown) ... ブラウン運動の発見 (1827)

アインシュタイン (Einstein) ... ブラウン運動の理論的考察
(1905)

教室内の気体分子

- 分子数密度 (molecular density)
- 平均自由行程 (mean free pass)

教室内の気体分子

- 分子の平均速度
- 他分子との衝突回数
- 全衝突時間

気体の圧力

仮定

1. 壁と分子は完全弾性衝突（法線方向の速度成分のみ変化）
2. 分子は剛体球。壁も剛体壁。
（問）質量・体積・変形の観点から、質点・剛体・連続体の違いを述べよ。
3. 分子はNewton力学に従う。
（注）分子は質点ではない。
4. 各々の分子は、等速直線運動を続け、他の分子とは衝突しない。
5. 気体は熱平衡にあり、分子は完全に不規則な運動を行う。

気体の圧力

1辺の長さが L の立方体の容器の中を、質量 m の分子が速度 v_x で x 方向に運動している場合、

この「分子が壁に」衝突するときに「壁に」与える運動量は

時間 Δt の間に壁に衝突する回数を考えると、この分子が壁に衝突してから向かい側の壁で跳ね返され、再び壁に衝突するまでに動く距離は $2L$ であるから、

時間 Δt の間に壁に衝突する回数は

∴ 1個の分子が時間 Δt の間に壁に及ぼす力積の総和は

気体の圧力

この容器の中にある N 個(多量)の分子はさまざまな方向に運動していて、特定の方向に偏っていないとすると、平均的には x , y , z 方向に運動する分子の数は等しいので、

x 方向に運動する分子の数は 個

それぞれの分子の速度の2乗の平均値を $\overline{v^2}$ と書くことにすると、これらの分子が時間 Δt の間に壁に及ぼす力積 $F \cdot \Delta t$ は

$\therefore F = \frac{1}{3} N \frac{m \overline{v^2}}{L}$

壁の面積は L^2 であり、さらにこの容器の容積を $V = L^3$ とすると、圧力 p は

気体の圧力

ここで $\frac{N}{V}$ は分子数密度, $\frac{1}{2}m\overline{v^2}$ は分子の運動エネルギーの平均値であることから, この式は気体の圧力が分子数密度と分子の運動エネルギーの平均値で決まることを示している.

また, $\frac{Nm}{V}$ は気体の密度を表しているから, これを ρ とすると



$$\therefore \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3p}{\rho}}$$

と書くことができ, 気体の圧力と密度から分子の2乗平均速度 $\sqrt{\overline{v^2}}$ を知ることができる.

分子運動と温度

分子運動と温度

マクスウェル-ボルツマン (Maxwell-Boltzmann) 分布

- ・ 初期状態がどのような分布であっても瞬時にマクスウェル-ボルツマン分布へ移行する.
- ・ マクスウェル-ボルツマン分布 ≡ 熱平衡状態

熱と分子運動2

系の持つエネルギー

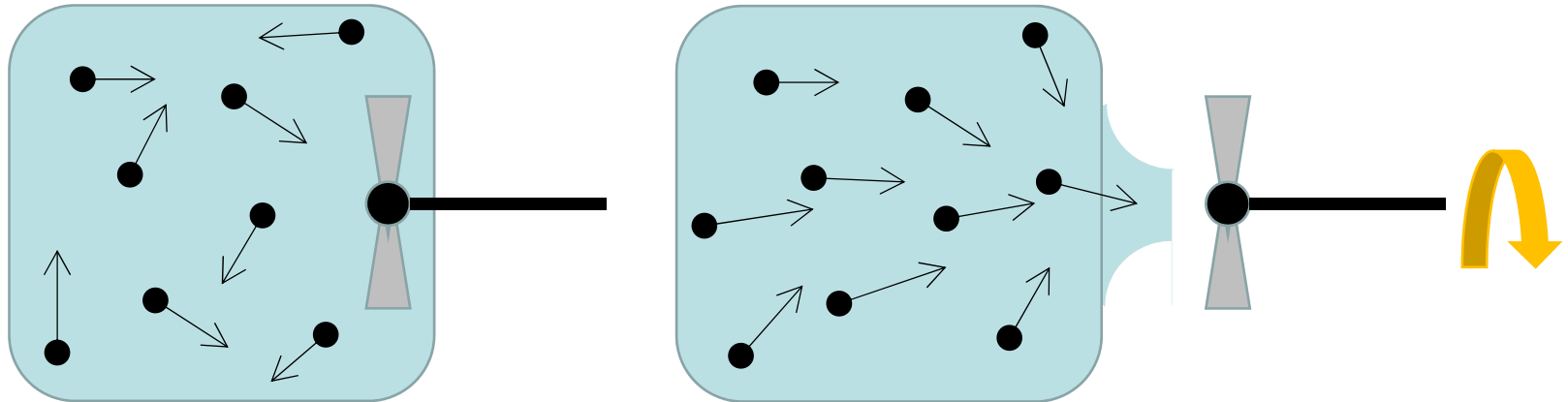
系全体が運動する時の巨視的エネルギー

...

系を構成する粒子(分子)の微視的エネルギー

....

高圧タンク内の様子



合力0, 羽根車は停止 ノズルをつけて分子の運動をそろえる

系の持つエネルギー

並進運動エネルギー

振動エネルギー

内部エネルギー

回転運動エネルギー

気体:

金属個体:

系の持つエネルギー

- 内部エネルギーの増大 → 系の温度が上昇
...顕熱

同じ温度でも液体と気体では内部エネルギーが異なる。

- 液体の蒸発
束縛状態の分子を自由運動させるための
エネルギーが必要 → 内部エネルギーの変化
...潜熱

※その他の内部エネルギー

分子の結合に関する化学エネルギー

原子核の結合, 分裂に関わる核エネルギー

内部エネルギー (internal energy)

<等分配則>

物質の温度を1K上げるためには、構成する粒子の様々な運動のエネルギーをすべて、それぞれ平均 増やさなくてはならない。

温度 T Kにおいて1自由度当たり のエネルギーが分配される。
分子の内部エネルギー ε はこれらの総和であらわされる。
分子の自由度を f とすると

※自由度とは...独立した運動のこと

また、1molの気体の内部エネルギーの総和 U は

内部エネルギー (internal energy)

＜実際の分子の自由度と内部エネルギー＞

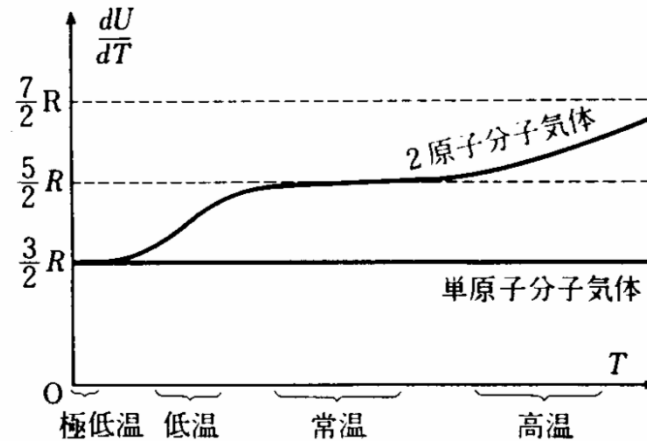
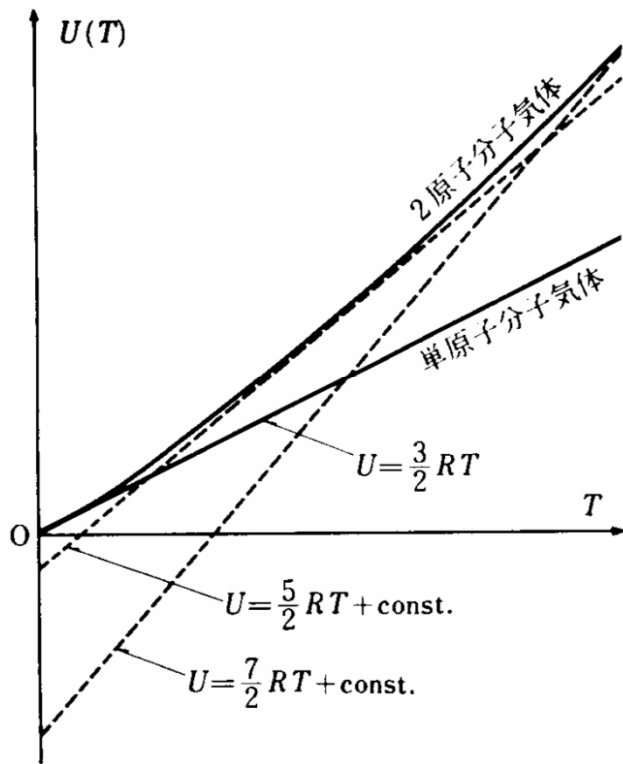
N個の原子からなる分子は3N個の自由度を持つ。

	並進	回転	振動	
単原子分子	3	0	0	
2原子分子	3	2	(1)	
3原子分子 (直線型)	3	2	4	
3原子分子 (非直線型)	3	3	(3)	
N原子分子 (直線型)	3	2	3N-5	
N原子分子 (非直線型)	3	3	3N-6	

内部エネルギー (internal energy)

※振動エネルギー

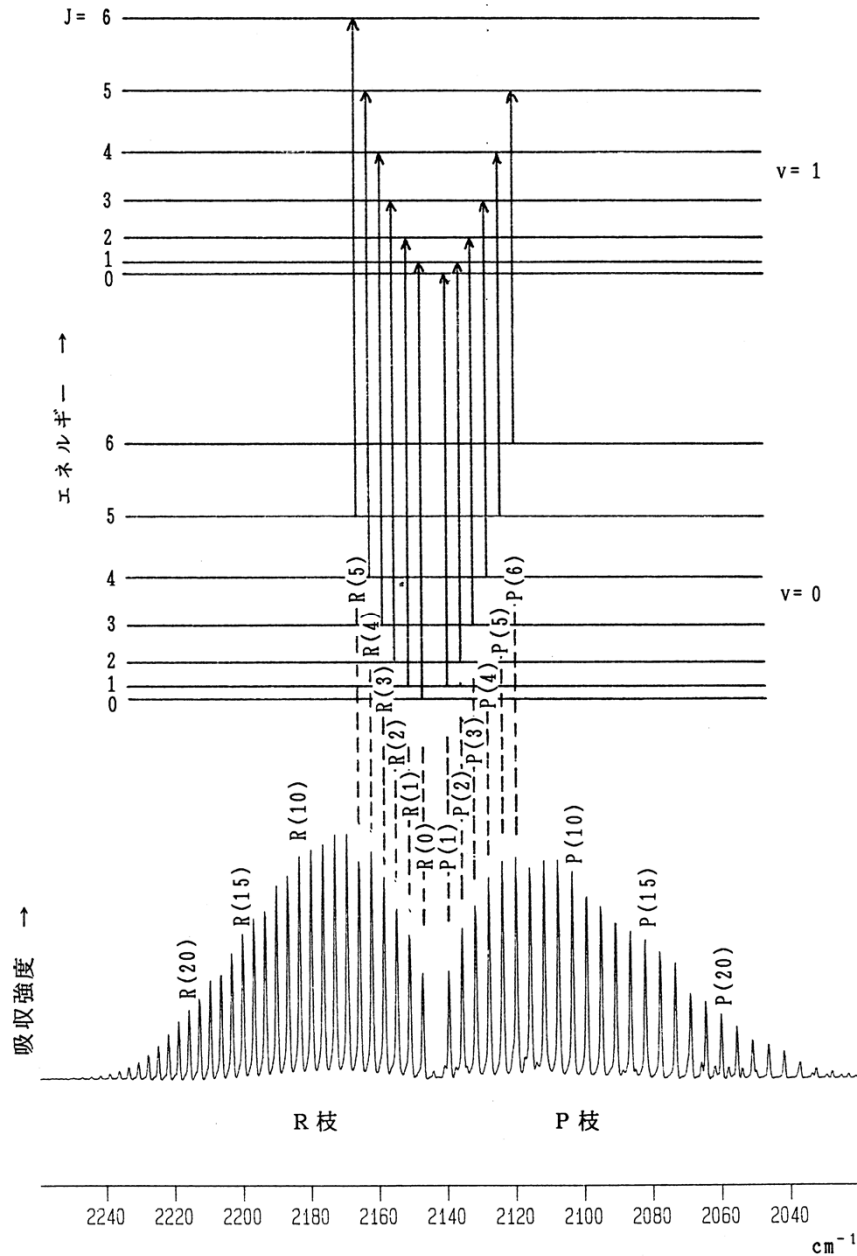
1自由度当たり kT が割り振られる.



内部エネルギー: $U(T)$

定容比熱: $\frac{dU}{dT}$

量子効果



- ・ 一酸化炭素(CO)分子の振動運動と回転運動を考えてみる. 量子力学によるとこれらの運動のエネルギーは, 近似的に次のように求められる.

・ 振動運動エネルギー:

$$E_{vib} = h\nu_0 \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad v = 0, 1, 2, \dots$$

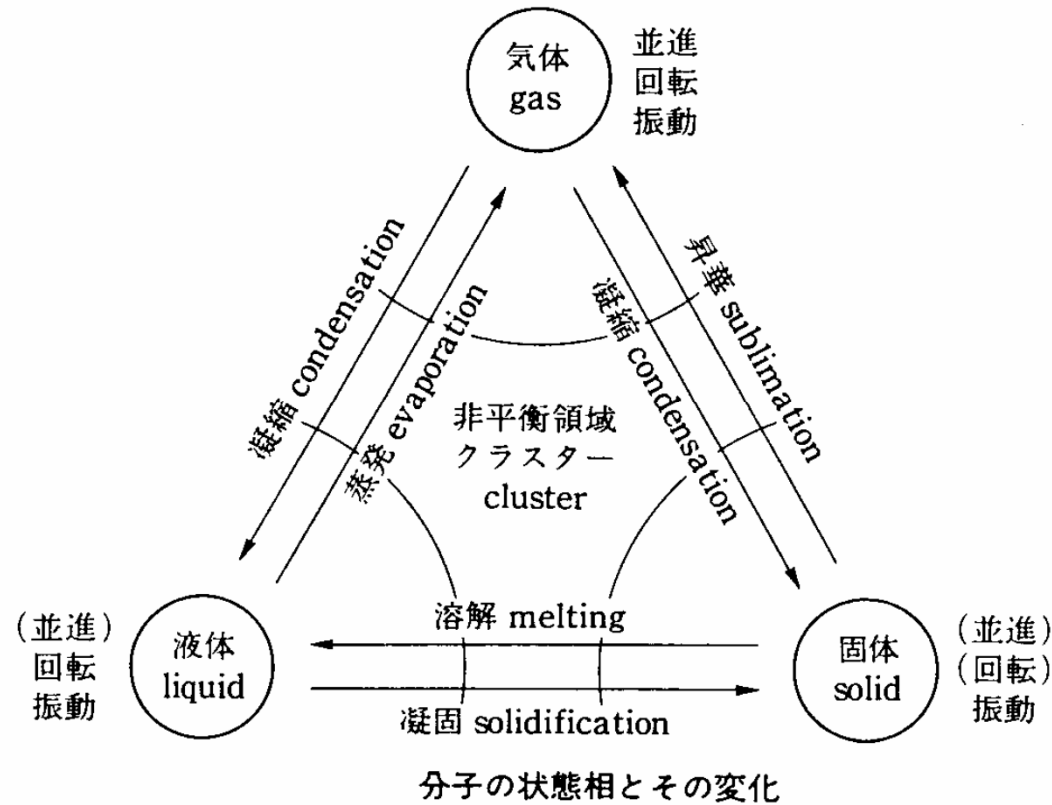
・ 回転運動エネルギー:

$$E_{rot} = J(J+1) \frac{\hbar^2}{2I} \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

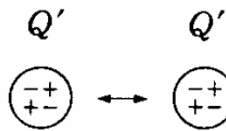
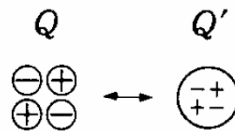
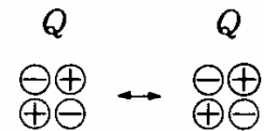
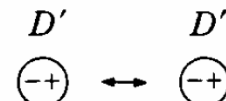
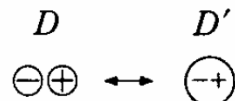
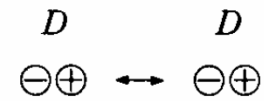
- ・ 一酸化炭素分子は振動運動, 回転運動において, エネルギーが上式で与えられる値のように不連続な値をとることしかできない. つまり, 連続で自由な運動は許されず, 上式から求められるエネルギーの差に相当するエネルギーが外部から与えられたときのみ, 運動状態を変えることができる. 下図はこのことを証明する一酸化炭素の赤外吸収スペクトル(振動回転スペクトル)である.

分子間力 (intermolecular force)

- 物質はなぜ凝縮するのか？



電氣的分子間力

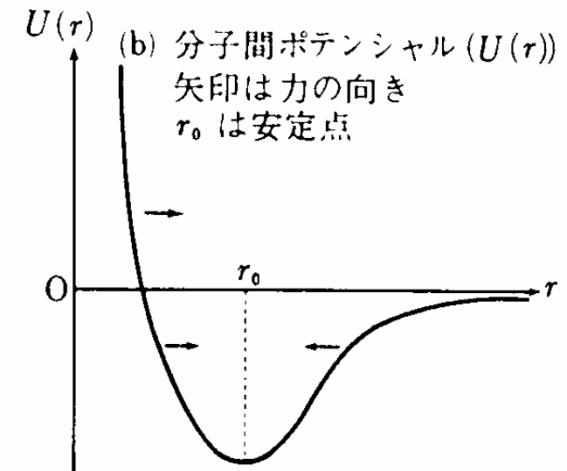
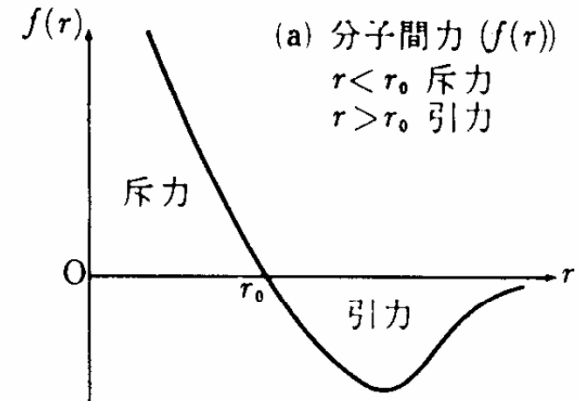


静電気力
 electrostatic force
 (クーソム力)
 $\sim r^{-6}$

誘起力
 induction force
 (デバイ力)
 $\sim r^{-6}$

分散力
 dispersion force
 (ロンドン力)
 van der Waals 力
 $\sim r^{-6}$

$$f(r) = -\frac{dU(r)}{dr}$$



分子間相互作用のエネルギーの状態を表したものの

⇒ 分子間ポテンシャル

分子間力 ⇒ 分子間ポテンシャルを r で微分したもの

分子間ポテンシャルの例

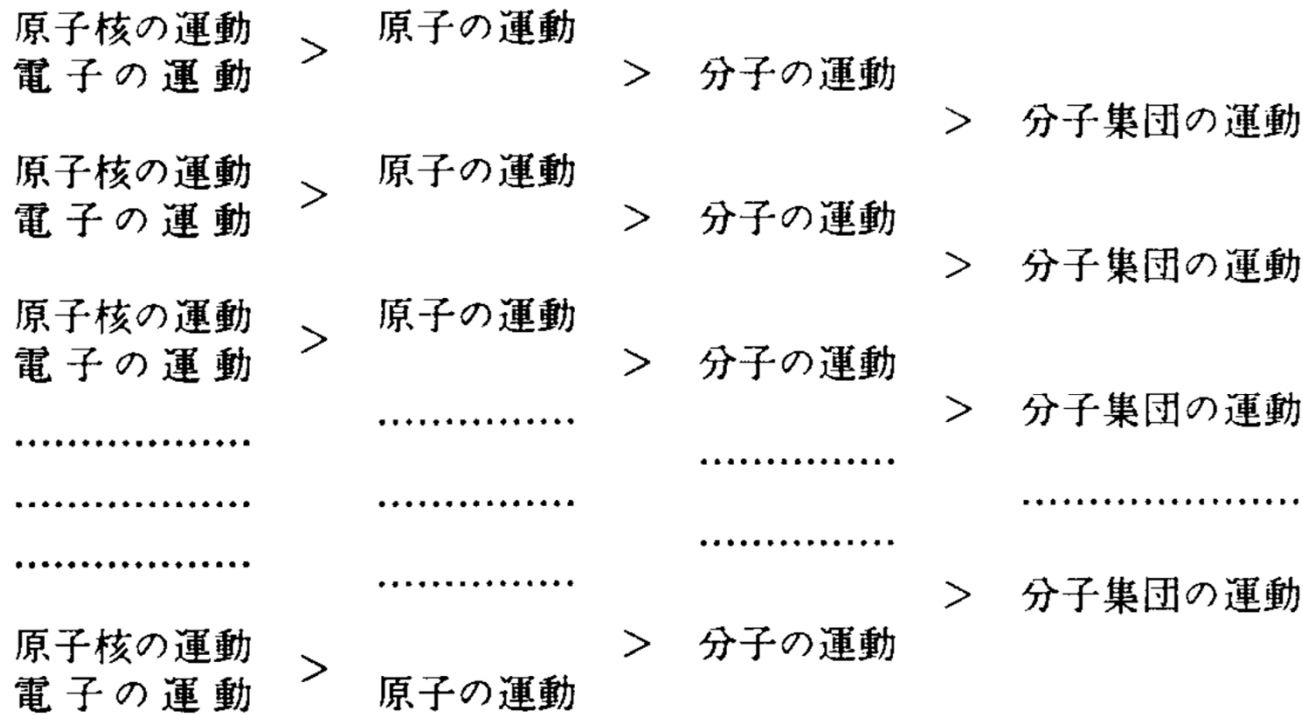
レナード-ジョーンズポテンシャル (Lennard-Jones potential): 半経験式

$$U(r) = 4\varepsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^n - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^m \right\}$$

ここで, $n=11-13$, $m=6$ と仮定される.

$$U(r) = 4\varepsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\}$$

分子の運動と支配方程式



統計平均的運動
Navier-Stokes 式

確率統計的運動

Boltzmann 式

質点力学的運動

Newton 式

量子力学的運動
Schrödinger 式

分子の運動と支配方程式

- ・ 量子力学的運動 : シュレディンガー方程式
- ・ 質点力学的運動 : ニュートンの運動方程式
- ・ 確率統計的運動 : ボルツマン方程式
- ・ 統計平均的運動 : ナビエ・ストークスの式

例題4

レナード-ジョンズの分子間ポテンシャル $U(r)$ を r で微分して分子間力 $f(r)$ を求め、安定点 r_0 の値を σ で表せ.