第２章　気体分子運動論

高校の化学の教科書

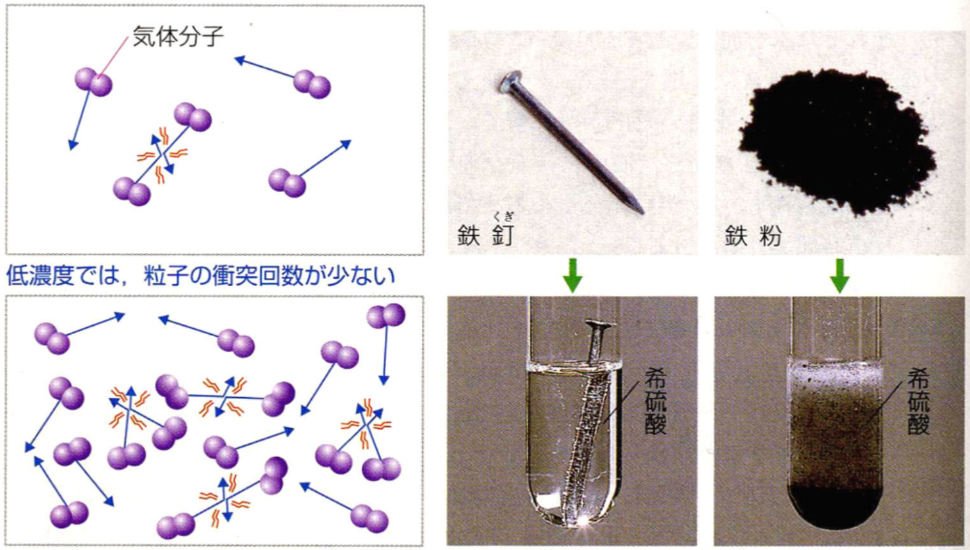
A 反応の仕組み

◉粒子の運動◉　一般に，化学反応が起こるためには，反応物の粒子どうしが衝突する必要がある。このため，単位時間当たりに衝突する粒子の数が多いほど，反応速度は大きくなる。

粒子が移動しやすい気体や溶液中の反応では，一般に反応速度は大きくなる。また，単位体積中の粒子の数が多いほど，すなわち気体の分圧や溶液の濃度が大きいほど，粒子の衝突回数が増えるので，反応速度は大きくなる。

固体が関係する反応では，固体を細かくすると反応速度は大きくなる。これは，同質量では塊状より粉末状の方が表面積が著しく大きく，互いに接触できる粒子の数が極めて多くなるためである。

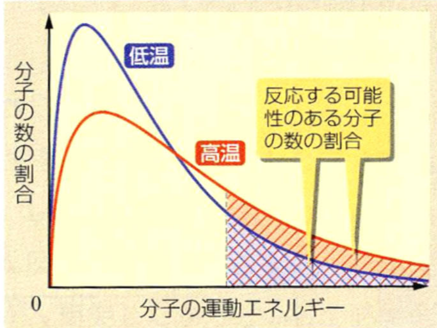
▲図９　化学かいろと脱酸素剤（右）　鉄粉が酸素で酸化される反応を利用している。



高濃度では，粒子の衝突回数が多い　　鉄粉は鉄釘より同質量あたりの表面積が大きい

▲図10　粒子の衝突回数と反応の速さ　気体反応では，気体の濃度が大きいほど，単位時間当たりの粒子の衝突回数が多くなり，反応速度は大きくなる。また，固体表面の反応では，接触面積が大きいほど，反応速度は大きくなる。

❷活性化エネルギーと温度　気体分子は，熱運動によって空間を飛びまわり，互いに衝突するたびに，運動の方向や速さが変わる。そのため，気体分子の運動エネルギーはすべて同じではなく，エネルギーの小さなものから大きなものまで存在し，温度によって決まる一定の分布をとる。➲図43温度が高くなると，運動エネルギーの大きな分子の割合が増大し，小さなものは減少するので，その分布は図の 低温 のグラフから 高温 のグラフのようになる。したがって，活性化エネルギー以上のエネルギーをもつ分子が急激に増加し，反応する可能性のある粒子が増加するので，温度が上がると反応速度が大きくなる。



➲図43　粒子のエネルギー分布

疑問2-1：
1. 気体分子の衝突頻度はどの程度？
2. 図43はどのようにして求める？
3. 具体的に何Kのときにどの程度の分子が活性化エネルギーを越える？

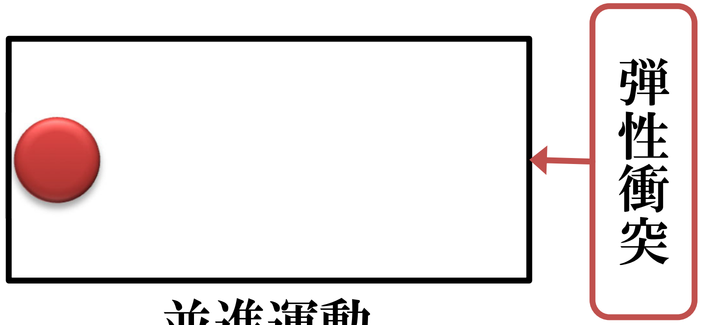
問題2-1　正しい表現をすべて選びなさい

(1) 速度は、スカラーである
(2) 速度は、ベクトルである
(3) 速さは、スカラーである
(4) 速さは、ベクトルである

2-1 気体の分子運動論の準備

・扱う分子のモデル

質量mの単原子分子・大きさ無視（衝突する）
絶えず不規則な運動・古典力学に従う



並進運動

・用語解説

並進運動（Translational Motion）：直線的な運動
（分子の運動：並進・回転・振動がある）

弾性衝突（Elastic Collision）：

↔ 非弾性衝突（Inelastic Collision）：
変形や熱などにエネルギーが使われ、運動エネルギーが変化

2-2 分子の運動エネルギーと圧力

高校の物理で習っている

$$pV = \frac{1}{3} n M v_{\mathrm{rms}}^2 \qquad (2-2-1)$$

を求める

方針：圧力 p を求める → pV

教科書はn個の分子を扱っている　ここでは1個の分子を扱い、最後にn倍する

$$p = \frac{F}{A} \qquad (0-3-2)$$

$$F = m\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t} = \frac{\Delta mv}{\Delta t}$$

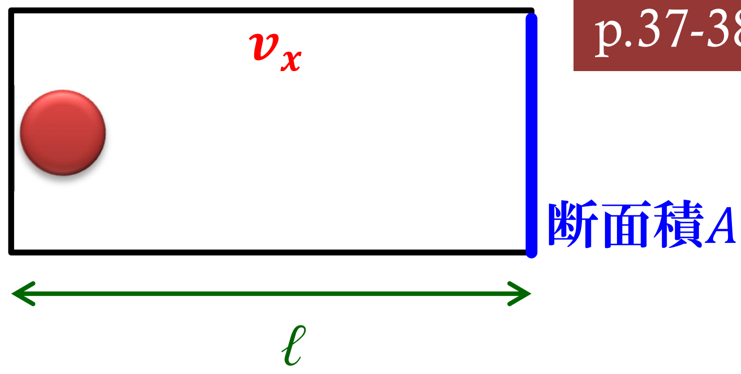
Newtonの運動方程式

運動量mv_xを考えるところからスタート

p.37-38

前半のポイント

1. 一次元で考える（x方向）→ 後で三次元
2. 分子が壁に弾性衝突 → $-x$ 軸方向の運動に変化
3. (物理量の変化) = (変化後) − (変化前)
4. 分子は 2ℓ 進むと同じ壁に衝突（t秒後）



速度：$v_x = \dfrac{2l}{t}$ → $\boxed{\quad\quad}$ 秒後に同じ壁に衝突

$$F_x = m\frac{dv_x}{dt} = \frac{\Delta m v_x}{\Delta t} \qquad (0\text{–}3\text{–}3)'$$

$$p = \frac{F}{A} \qquad (0\text{–}3\text{–}2)$$

運動量の変化

$$\Delta m v_x = m v_x - (-m v_x) = \boxed{\quad\quad} \qquad (2\text{–}2\text{–}2)$$

往復時間

$$\Delta t = \frac{2\ell}{v_x} \qquad (2\text{–}2\text{–}3)$$

$$F_x = \frac{2 m v_x}{\frac{2\ell}{v_x}} = \frac{m v_x^2}{\ell} \qquad (2\text{–}2\text{–}4)$$

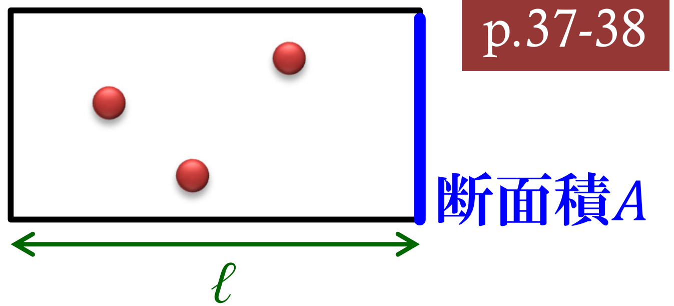
分子１個の場合の圧力

$$p = \frac{\frac{m v_x^2}{\ell}}{A} = \frac{m v_x^2}{A\ell} = \frac{m v_x^2}{V} \qquad (2\text{–}2\text{–}5)$$

次頁で、分子 n mol、三次元に拡張

後半のポイント1　分子が nN_A 個（n mol）の場合

5. 力 F は nN_A 倍 → 圧力 p も nN_A 倍
6. 分子量 M は1 molの質量 & m は分子1個の質量
   → $M = mN_A$
7. nN_A 個の分子の速さは同じとは限らない
   → 平均値で考える



平均二乗速さ $\boxed{}$ の導入

分子１個の圧力

$$p = \frac{mv_x^2}{V} \quad (2\text{–}2\text{–}5)$$

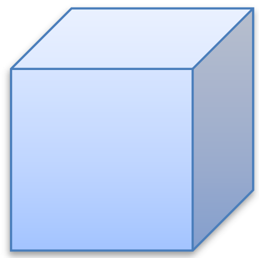
分子 nN_A 個の圧力

$$p = nN_A\frac{m\langle v_x^2\rangle}{V} = \frac{nM\langle v_x^2\rangle}{V} \quad (2\text{–}2\text{–}6)$$

教科書p.38の式

後半のポイント2　三次元へ拡張

8. 三次元の場合の速度：$\boldsymbol{v} = v_x\boldsymbol{i} + v_y\boldsymbol{j} + v_z\boldsymbol{k}$
9. 平均二乗速さ $\langle v_i^2\rangle$ は x, y, z 方向で等しい



$$v^2 = \boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{v} = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$
$$\langle v_x^2\rangle = \langle v_y^2\rangle = \langle v_z^2\rangle \quad (2\text{-}2\text{-}7)$$

$$\langle v^2\rangle = 3\langle v_x^2\rangle \quad (2\text{-}2\text{-}8)$$

根平均二乗速さ（Root Mean Square of Velocity）：$v_{rms} \equiv \sqrt{\langle v^2\rangle}$　(2–2–9)　(1B・2)

$$p = \frac{1}{3}\frac{nMv_{rms}^2}{V} \quad \rightarrow \quad pV = \frac{1}{3}nMv_{rms}^2 \quad (2\text{–}2\text{–}1)\ (1\text{B}\cdot 1)$$

(2-2-1)式の意味を考えるために、さらなる式変形を行う（教科書にない部分）

$$pV = \frac{1}{3}nMv_{\mathrm{rms}}^2 \qquad (2\text{-}2\text{-}1)$$

断面積A

(2-2-1)は「質量 × 速度²」の形 → **運動エネルギー（KE）**

$$(2\text{-}2\text{-}1) \rightarrow \quad pV = \frac{2}{3}n\left[\frac{1}{2}Mv_{\mathrm{rms}}^2\right] = \frac{2}{3}n\overline{\mathrm{KE}}$$

$$\boldsymbol{pV = \frac{2}{3}n\overline{\mathrm{KE}}} \qquad (2\text{-}2\text{-}10)$$

ここで、$\overline{\mathrm{KE}}$ は分子1 molの平均運動エネルギー

完全気体の場合、(2-2-10)の右辺は nRT に等しいので、

Point!

$$\overline{\mathbf{KE}} = \boxed{\qquad\qquad} \qquad (2\text{-}2\text{-}11)$$

『完全気体のエネルギーは、温度のみで決まる』

完全気体 ＝ 単原子分子

0章19頁にリンク

疑問1-3：温度*T*とエネルギーの関係は？

$$\overline{\mathrm{KE}} = \frac{3}{2}RT \qquad (2\text{–}2\text{–}11) \quad \Longleftrightarrow \quad T = \frac{2}{3R}\overline{\mathrm{KE}}$$

『完全気体のエネルギーは、温度のみで決まる』

疑問1-3：温度*T*とエネルギーの関係は？

問題2-2 単原子分子の温度について正しいものを選びなさい

(1) 温度は、**並進の運動エネルギー**に比例する

(2) 温度は、**ポテンシャルエネルギー**に比例する

(3) 温度は、**回転の運動エネルギー**に比例する

(4) 温度は、**壁への衝突エネルギー**である

→ 完全気体の温度：

疑問1-3部分的に解決

（単原子分子以外については2年生の「化学熱力学」で扱う）

p.38-39

・分子の並進運動の速さ

(2-2-1)より**根平均二乗速さ**v_{rms}を求めることができる

断面積A

$$pV = \frac{1}{3} nMv_{\mathrm{rms}}^2 \quad (2\text{–}2\text{–}1)$$

$$v_{\mathrm{rms}} = \sqrt{\frac{3pV}{nM}}$$

$$pV = nRT$$

温度が上がると
分子の平均速さが上昇

$$v_{\mathrm{rms}} = \boxed{} \quad (2\text{–}2\text{–}12) \quad (1\mathrm{B}\cdot 3)$$

ここまでは、平均値だけを見てきた
個々の分子は、同じ速さで運動していない → 速さの分布を考えよう！

2-3 分子の並進運動の速さの分布

マクスウェル−ボルツマン分布（Maxwell-Boltzmann Distribution）に従う

$$f(v) = 4\pi\left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 \exp\left(-\frac{Mv^2}{2RT}\right) \quad (2\text{–}3\text{–}1) \quad (1\mathrm{B}\cdot 4)$$

ここからは(2-3-1)を導く（14頁にわたる）。
その後、分子の速さについて詳しく考えていく
＊高校の化学の教科書に載っている図1B・4が描ける

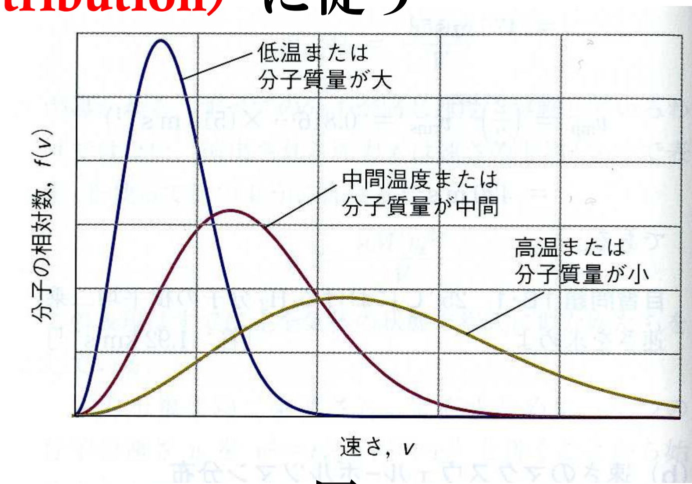


図1B・4

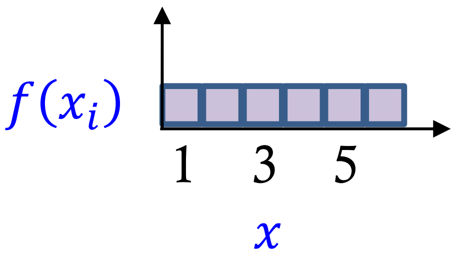
イメージを作ろう！ (1) サイコロがある。出た目を得点とする。期待値（平均値）は？

得点の期待値は？
$$\left(1\times\frac{1}{6}\right)+\left(2\times\frac{1}{6}\right)+\cdots+\left(6\times\frac{1}{6}\right)=3.5\ 点$$

これを図で表すと

等確率 → $\frac{1}{6}$

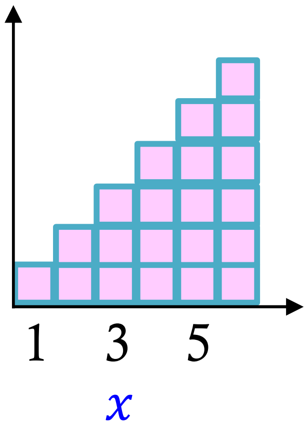
サイコロの分布関数



$\times\ \Phi_i$

$\Phi_i f(x_i)$

得点の分布



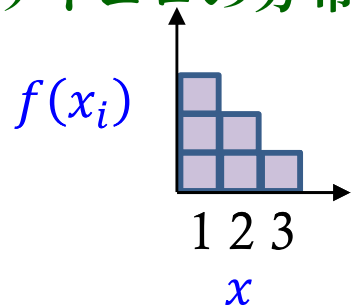
ある量 Φ の期待値

(2) サイコロがある。1, 2, 3 は1点、4, 5 は2点、6は3点とする。期待値は？

$$\left(1\times\frac{3}{6}\right)+\left(2\times\frac{2}{6}\right)+\left(3\times\frac{1}{6}\right)=1.7\ 点$$

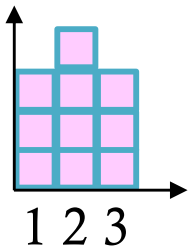
ある量 Φ の期待値 $=\sum_i \Phi_i f(x_i)$

サイコロの分布関数



$\times\ \Phi_i$

$\Phi_i f(x_i)$



得点の分布

$=$

Point! 確率を全部足すと1 → サイコロの分布関数の面積は1

x方向だけの1次元を考えたとき、分子がある速度 v_x を持つ確率を $f_x(v_x)$ とする。

3次元の場合、分子がある速度 v_x, v_y, v_z を持つ確率 $F(v_x, v_y, v_z)$

x, y, z方向は独立 ➡

$$F(v_x, v_y, v_z) = f_x(v_x) f_y(v_y) f_z(v_z) \qquad (2\text{–}3\text{–}2)$$

x, y, z に異方性がない ➡

$$F(v_x, v_y, v_z) = f(v_x) f(v_y) f(v_z) \qquad (2\text{–}3\text{–}3)$$

「速度」を「速さ」に置き換える（前節と同じ）

$$v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2} \quad \text{or} \quad v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \qquad (2\text{–}3\text{–}4)$$

速さには負の値がない

速さ → $F(v) = F(v^2)$

$$F(v) = F(v^2) = f(v_x) f(v_y) f(v_z) \qquad (2\text{–}3\text{–}5)$$

$v_x \neq 0, v_y = 0, v_z = 0$ の場合（$v^2 = v_x^2$）

$$F(v_x^2) = f(v_x) f(0) f(0) \qquad (2\text{–}3\text{–}6)$$

$$f(0) = a \qquad (2\text{–}3\text{–}7)$$

（置き換え）

$$f(v_x) = \frac{1}{a^2} F(v_x^2) \qquad (2\text{–}3\text{–}8)$$

$$F(v) = F(v^2) = f(v_x)f(v_y)f(v_z) \qquad (2\text{–}3\text{–}5)$$

$$f(v_x) = \frac{1}{a^2}F(v_x^2) \qquad (2\text{–}3\text{–}8)$$

同様に $v_x = 0, v_y \neq 0, v_z = 0$ の場合　$v_x = 0, v_y = 0, v_z \neq 0$の場合 を考えると

$$f(v_y) = \frac{1}{a^2}F(v_y^2) \quad f(v_z) = \frac{1}{a^2}F(v_z^2) \qquad (2\text{–}3\text{–}8)'$$

$$F(v^2) = F(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \qquad (2\text{–}3\text{–}9)$$

$$F(v^2) = F(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = \frac{1}{a^6}F(v_x^2)F(v_y^2)F(v_z^2) \qquad (2\text{–}3\text{–}9)$$

問題2-3　『関数（変数の足し算）＝各変数の 関数の積』になるものはどれ？

(1) 指数　$e^{a+b} = e^a e^b$

(2) 対数 $\ln(a+b) = \ln a \times \ln b$

(3) 三角関数 $\cos(a+b) = \cos a \times \cos b$

(4) 一般の関数 $a + b = ab$

$$F(v^2) = K\exp\{b(v_x^2+v_y^2+v_z^2)\} \qquad (2\text{–}3\text{–}10)$$

K と b は定数

K と b の定数を求めよう！

方針：確率は全て足すと1になる

分布関数は $v\to\infty$ で収束しなければならない

$b\to -B\ (B>0)$

$K=K_xK_y\,K_z$ とおく

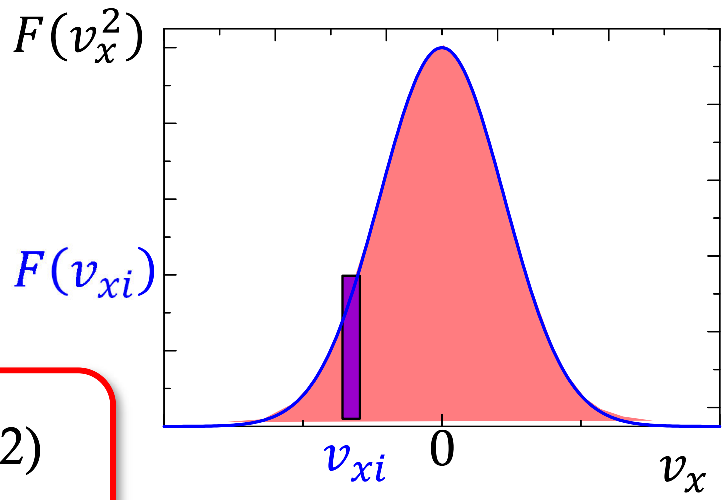
$$K_xK_yK_z\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\exp\{-B(v_x^2+v_y^2+v_z^2)\}\,\mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y\mathrm{d}v_z = 1 \qquad (2\text{–}3\text{–}11)$$

x成分のみ

$$K_x\int_{-\infty}^{\infty}\exp\{-Bv_x^2\}\,\mathrm{d}v_x = 1 \qquad (2\text{–}3\text{–}11)$$

ガウス積分（証明は次頁）

$$\int_0^{\infty}e^{-Bx^2}\,\mathrm{d}x = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{B}} \qquad \begin{matrix}(2\text{–}3\text{–}12)\\ \mathrm{G}\cdot 1\end{matrix}$$

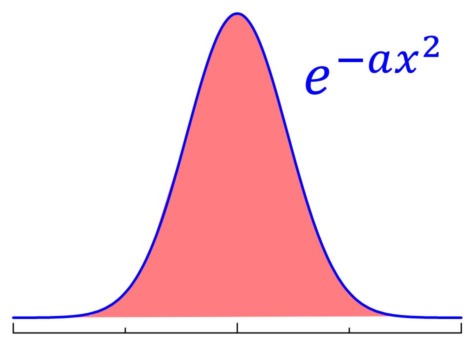


Gauss分布

$$K_x\sqrt{\frac{\pi}{B}} = 1 \quad\rightarrow\quad K_x = \sqrt{\frac{B}{\pi}}$$

$$K = \boxed{} \qquad (2\text{–}3\text{–}13)$$

$$\boxed{\int_0^\infty e^{-ax^2}\,\mathrm{d}x = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{a}} \qquad (2\text{–}3\text{–}12)}$$ の導出（ガウス関数の面積 → よく使う）



$I = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2}\,\mathrm{d}x$ とおく　$I = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ay^2}\,\mathrm{d}y$ も成り立つ

$$I^2 = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2}\,\mathrm{d}x \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ay^2}\,\mathrm{d}y = \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-a(x^2+y^2)}\,\mathrm{d}y\mathrm{d}x$$

x^2+y^2 は円を表す　→　$x = r\cos\theta$, $y = r\sin\theta$ と置換する

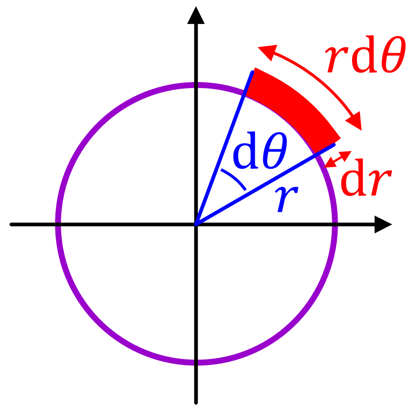
右下図より微少面積：$\mathrm{d}x\mathrm{d}y = r\mathrm{d}r\mathrm{d}\theta$

$$I^2 = \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-a(x^2+y^2)}\,\mathrm{d}y\mathrm{d}x = \int_0^{2\pi}\int_0^{\infty} e^{-ar^2}\,r\mathrm{d}r\mathrm{d}\theta = \int_0^{2\pi}\mathrm{d}\theta \int_0^{\infty} e^{-ar^2}\,r\mathrm{d}r$$

ここで $r\mathrm{d}r = \frac{1}{2}\mathrm{d}(r^2)$ なので、

$$I^2 = 2\pi\frac{1}{2}\int_0^{\infty} e^{-ar^2}\,\mathrm{d}(r^2) = \pi\left[-\frac{1}{a}e^{-ar^2}\right]_0^{\infty} = \frac{\pi}{a}$$

よって、$I = 2\int_0^{\infty} e^{-ax^2}\,\mathrm{d}x = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$　→　(2–3–12)



円の微少面積

$$F(v^2) = K \exp\{-B(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)\} \qquad (2\text{–}3\text{–}10)$$

$$K = \left(\frac{B}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \qquad (2\text{–}3\text{–}13)$$

$$F(v^2) = \left(\frac{B}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\{-B(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)\} \qquad (2\text{–}3\text{–}14)$$

分子1個の速さの分布関数

定数 B を求めよう！

方針：運動エネルギーの期待値を求める

$$\text{期待値} = \int_{-\infty}^{\infty} \Phi f(x) \mathrm{d}x$$

$$\overline{\mathbf{KE}} = \frac{3}{2}RT \quad (2\text{–}2\text{–}11)$$

1 molのとき

$$\overline{\mathbf{KE}} = \left(\frac{B}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{mv^2}{2}\right) \exp\{-B(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)\} \mathrm{d}v_x \mathrm{d}v_y \mathrm{d}v_z \qquad (2\text{–}3\text{–}15)$$

$$\overline{\mathbf{KE}} = \left(\frac{m}{2}\right)\left(\frac{B}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 \exp\{-Bv_x^2\} \exp\{-Bv_y^2\} \exp\{-Bv_z^2\} \mathrm{d}v_x \mathrm{d}v_y \mathrm{d}v_z + (y) + (z)$$

$$\overline{\mathbf{KE}} = 3 \times \left(\frac{m}{2}\right)\left(\frac{B}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 \exp\{-Bv_x^2\}\exp\{-Bv_y^2\}\exp\{-Bv_z^2\}\,\mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y\mathrm{d}v_z$$

$$\int_0^{\infty} e^{-Bx^2}\,\mathrm{d}x = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{B}} \qquad (2\text{–}3\text{–}12)\ \mathrm{G}\cdot 1$$

$$\int_0^{\infty} x^2 e^{-Bx^2}\,\mathrm{d}x = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{\pi}{B^3}} \qquad (\mathrm{G}\cdot 3)$$

$$\overline{\mathbf{KE}} = \frac{3}{2}\boldsymbol{RT} \qquad (2\text{–}2\text{–}11)$$

$$\overline{\mathbf{KE}} = 3 \times \left(\frac{m}{2}\right)\sqrt{\frac{B^3}{\pi^3}} \times \frac{2}{4}\sqrt{\frac{\pi}{B^3}} \times \frac{2}{2}\sqrt{\frac{\pi}{B}} \times \frac{2}{2}\sqrt{\frac{\pi}{B}}$$

$$\overline{\mathbf{KE}} = \boxed{} \qquad (2\text{–}3\text{–}16)$$

分子1個の場合

$$\overline{\mathbf{KE}} = \frac{3}{2}\boldsymbol{kT} \qquad (2\text{–}3\text{–}17)$$

$$B = \boxed{} \qquad (2\text{–}3\text{–}18)$$

$$F(v^2) = \left(\frac{B}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\{-B\left(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2\right)\} \qquad (2\text{−}3\text{−}14)$$

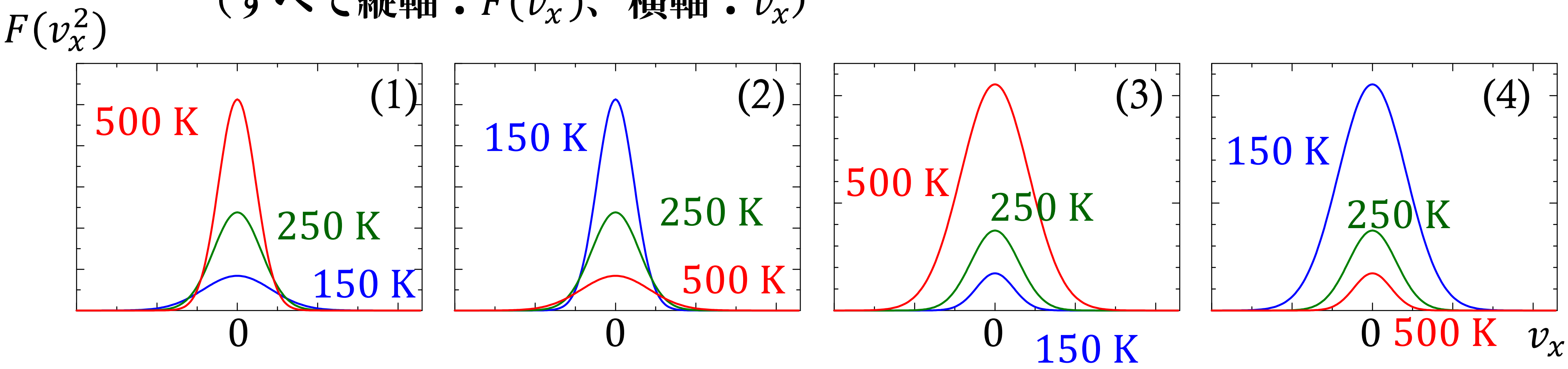
$$B = \frac{m}{2kT} \qquad (2\text{−}3\text{−}18)$$

$$F(v^2) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left\{-\frac{m}{2kT}\left(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2\right)\right\} \qquad (2\text{−}3\text{−}19)$$

分子1個の速さの分布関数

分子1個の速さの分布関数が分かった

問題2-4 (2-3-19)をプロットしたグラフを選びなさい
(すべて縦軸：$F(v_x^2)$、横軸：v_x)



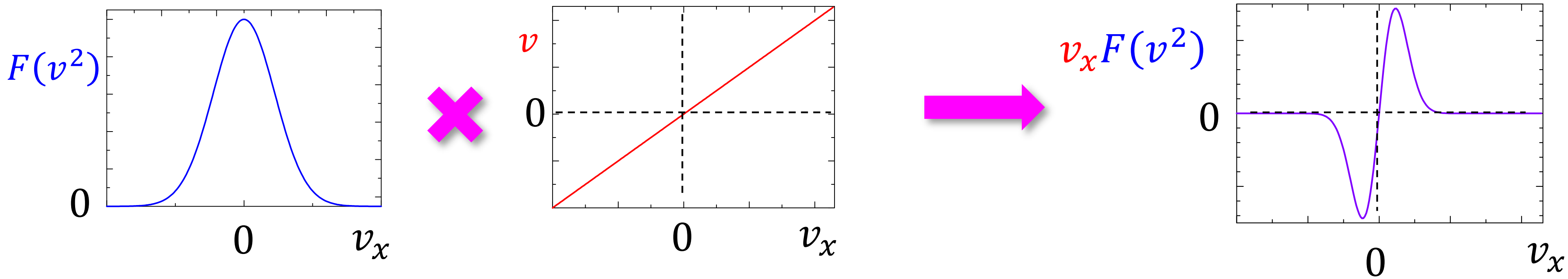
$$F(v^2) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left\{-\frac{m}{2kT}\left(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2\right)\right\} \qquad (2\text{–}3\text{–}19)$$

分子1個の速さの分布関数

分子1個の速さの分布関数が分かった
→ 速度と速さの期待値を求めてみよう！

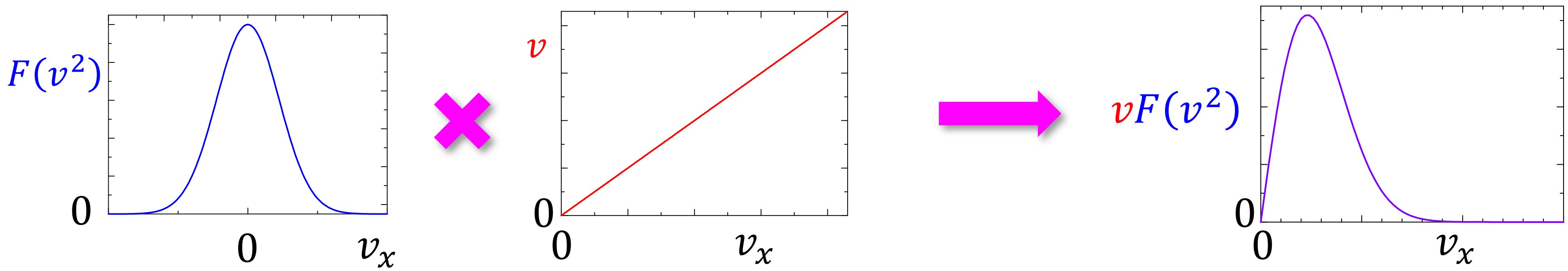
積分：面積を求める

① 分子1個の x方向の速度の期待値 $= \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} v_x F(v^2)\,\mathrm{d}v_x \mathrm{d}v_y \mathrm{d}v_z = \boxed{}$



速度には方向がある（＋－がある）→ $\langle v_x \rangle = \langle v_y \rangle = \langle v_z \rangle = 0$

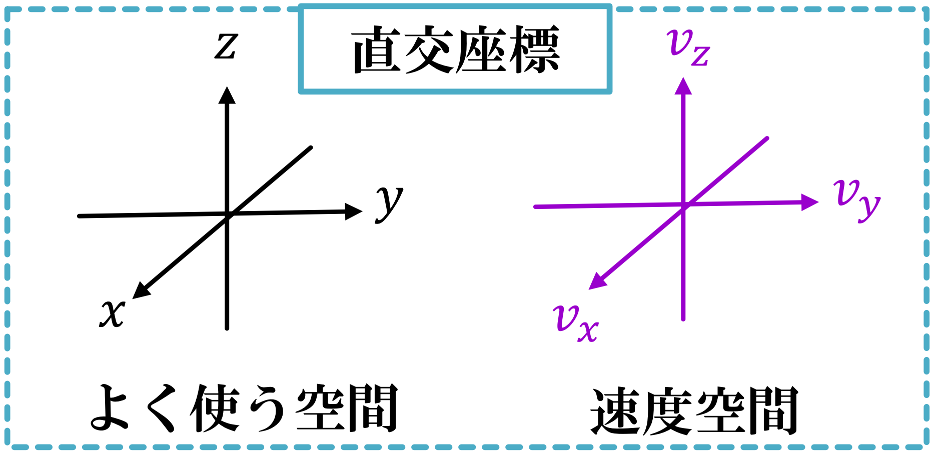
② 分子1個の速さの期待値 $= \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} v F(v^2)\,\mathrm{d}v_x \mathrm{d}v_y \mathrm{d}v_z$



$$\langle v \rangle = \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} vF(v^2)\mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y\mathrm{d}v_z \qquad (2\text{–}3\text{–}20)$$

分子1個の速さの期待値

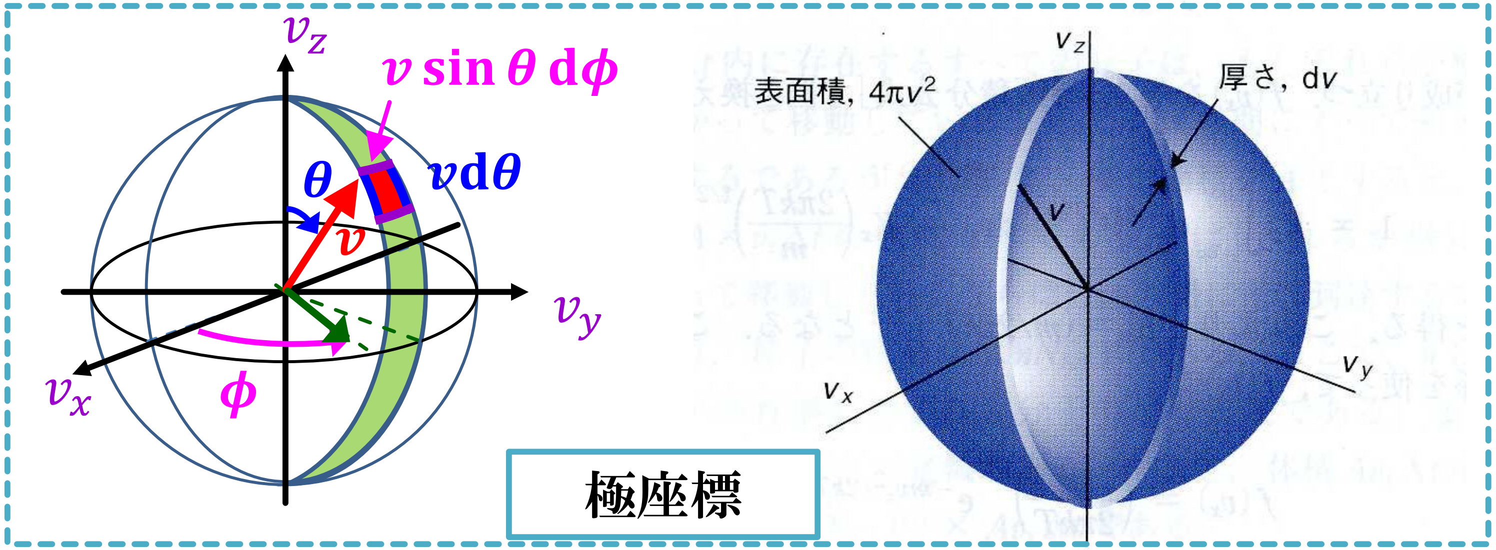
(2-3-20)の積分はCartesian座標系（x, y, z）で解くのは大変 → 工夫が必要



速度の分布は、速度空間で球対称になる
（x, y, z 方向に偏りがない）

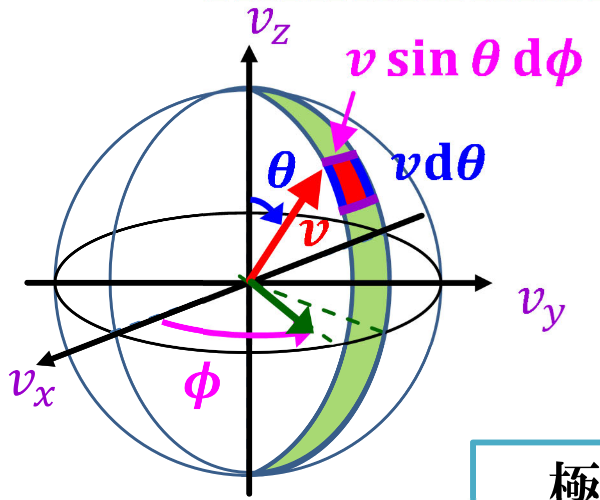
電子の軌道など球対称な物理量：
極座標（Polar Coordinate）が便利
（電子の極座標の話：基礎量子力学など）

速度空間における微少体積：$\mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y\mathrm{d}v_z$

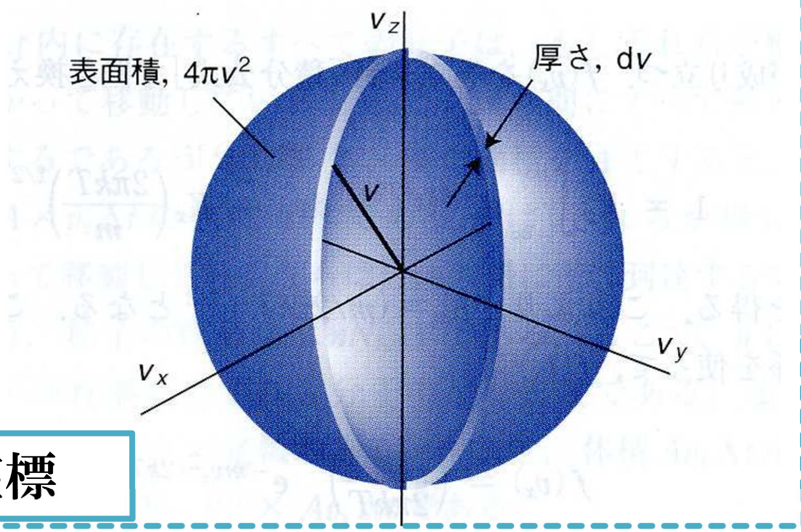


極座標空間における微少体積：$v\sin\theta\,\mathrm{d}\phi \times v\mathrm{d}\theta \times \mathrm{d}v = v^2\sin\theta\,\mathrm{d}v\,\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}\phi \qquad (2\text{–}3\text{–}21)$

$$\langle v \rangle = \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} vF(v^2)\mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y\mathrm{d}v_z \qquad (2\text{–}3\text{–}20)$$



極座標



極座標空間における微少体積：$v^2 \sin\theta\, \mathrm{d}v\, \mathrm{d}\theta\, \mathrm{d}\phi \qquad (2\text{–}3\text{–}21)$

速度は方位（θ, ϕ）に依存しない＝等方的（Isotropic）

$$v^2\mathrm{d}v \int_0^{\pi} \sin\theta\, \mathrm{d}\theta \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\phi = \boxed{} \qquad (2\text{–}3\text{–}22)$$

vについて積分すると球の体積

$$\langle v \rangle = 4\pi \int_0^{\infty} v^3 F(v^2)\mathrm{d}v \qquad (2\text{–}3\text{–}23)$$

$$\langle v \rangle = 4\pi \int_0^{\infty} v^3 F(v^2) \mathrm{d}v \qquad (2\text{–}3\text{–}23)$$

$$F(v^2) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left\{-\frac{m}{2kT}\left(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2\right)\right\} \qquad (2\text{–}3\text{–}19)$$

$$F(v^2) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left\{-\frac{m}{2kT} v^2\right\} \qquad (2\text{–}3\text{–}24)$$

$$\langle v \rangle = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} v^3 \exp\left\{-\frac{m}{2kT} v^2\right\} \mathrm{d}v \qquad (2\text{–}3\text{–}23)$$

$$\int_0^{\infty} v^3 \exp\{-Cv^2\}\, \mathrm{d}v = \frac{1}{2C^2} \qquad (\mathrm{G}\cdot 4)$$

$$\langle v \rangle = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{(2kT)^2}{2m^2} = \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad (2\text{–}3\text{–}23)$$

分子1個の速さの期待値

1 molの場合

$$\langle v \rangle = \boxed{} \qquad (2\text{–}3\text{–}24)$$

例題1B･1

$$\langle v \rangle = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} v^3 \exp\left\{-\frac{m}{2kT}v^2\right\} \mathrm{d}v \qquad (2\text{–}3\text{–}23)$$

速さの期待値

$$\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} vF(v^2)\mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y\mathrm{d}v_z$$

分布関数

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 \exp\left\{-\frac{m}{2kT}v^2\right\} \qquad (2\text{–}3\text{–}23)$$

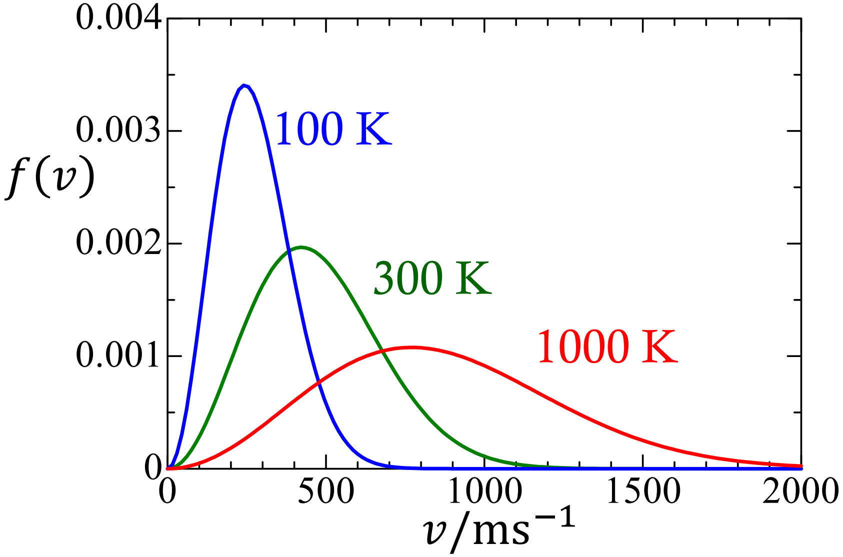
$\downarrow$ 1 molの場合

マクスウェル－ボルツマン分布
（Maxwell-Boltzmann Distribution）

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 \exp\left\{-\frac{M}{2RT}v^2\right\} \qquad \begin{matrix}(2\text{–}3\text{–}1)\\(1\mathrm{B}\cdot 4)\end{matrix}$$

$$f(v) = 4\pi\left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 \exp\left\{-\frac{M}{2RT}v^2\right\} \qquad \begin{matrix}(2\text{–}3\text{–}1)\\(1\mathrm{B}\cdot 4)\end{matrix}$$

(2-3-1)をプロットすると



N_2の温度による速さの分布

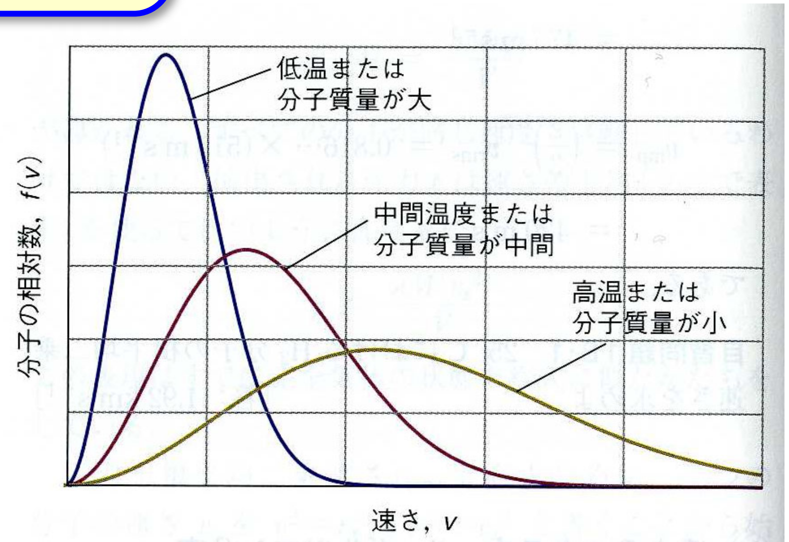
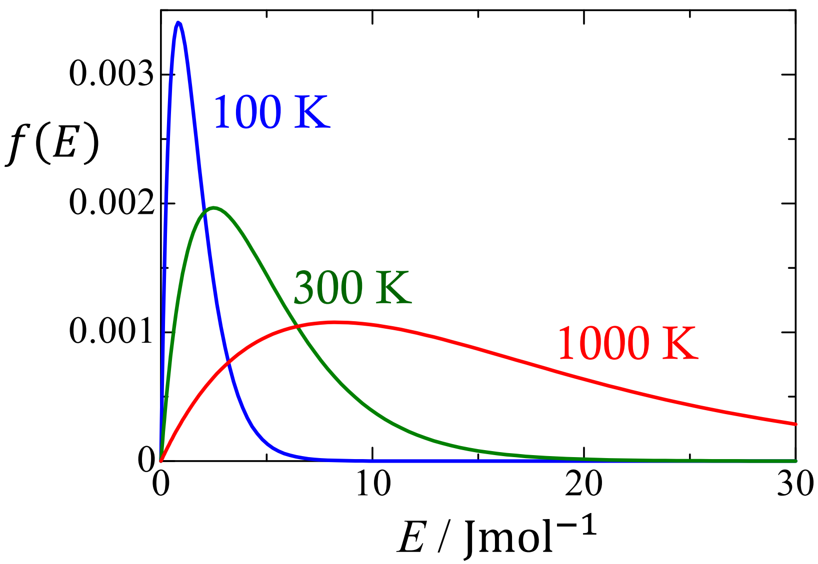


図 1B・4　温度と分子質量による分子の速さの分布.（分布のピークに対応する）最確速さは温度とともに増加し，分子質量とともに減少する．また，同時に分布の幅が広がることに注意せよ．



N_2の温度による運動エネルギーの分布

高校の教科書

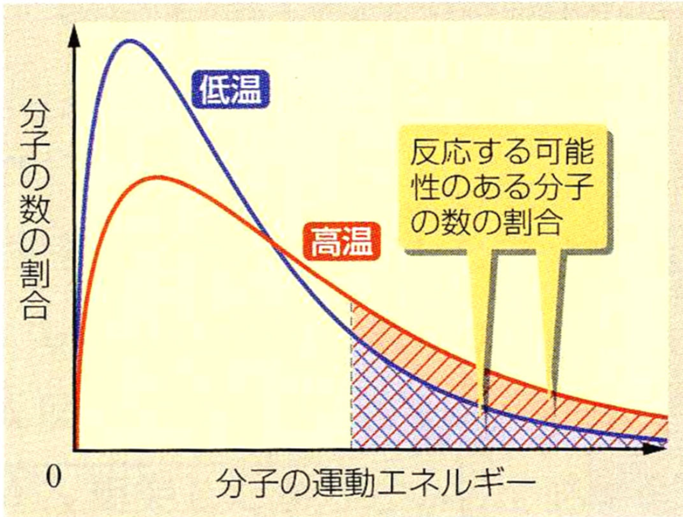
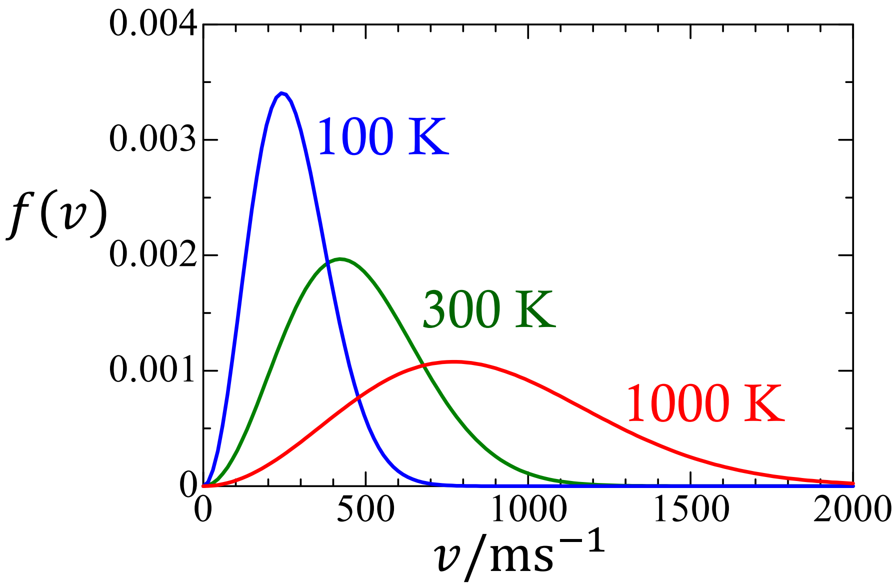


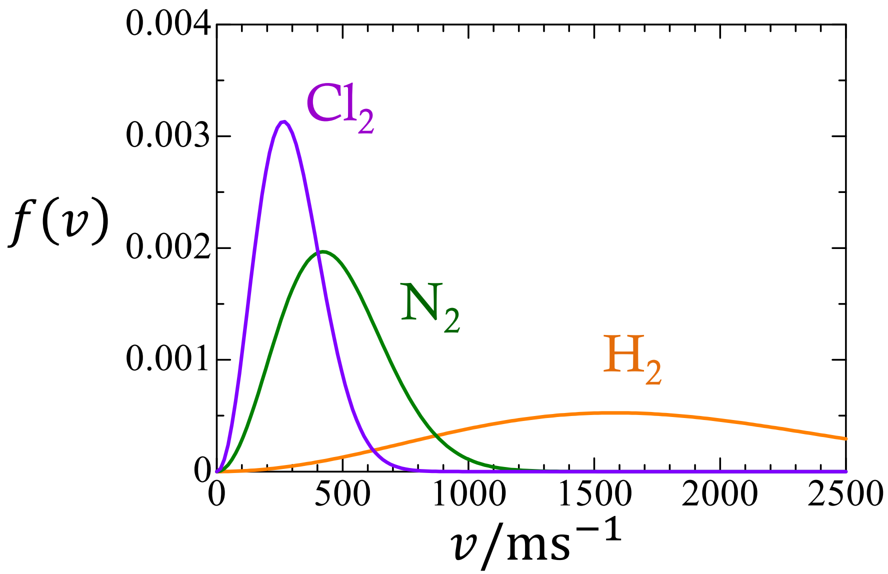
図 43　粒子のエネルギー分布

Maxwell-Boltzmann分布の意味

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 \exp\left(-\frac{Mv^2}{2RT}\right)$$



N_2の温度による速度分布



300 Kにおける気体分子の速度分布

問題2-5　正しいものをすべて選びなさい

(1) 温度が高いほど、速さの平均値は大きくなる

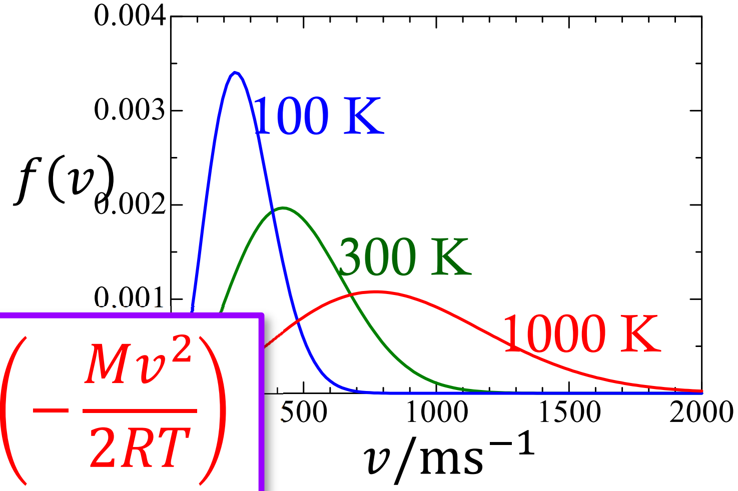
(2) 温度が高いほど、速さの分布は広くなる

(3) $T \neq 0$ のとき、どんな低温でも速さが0の分子はない

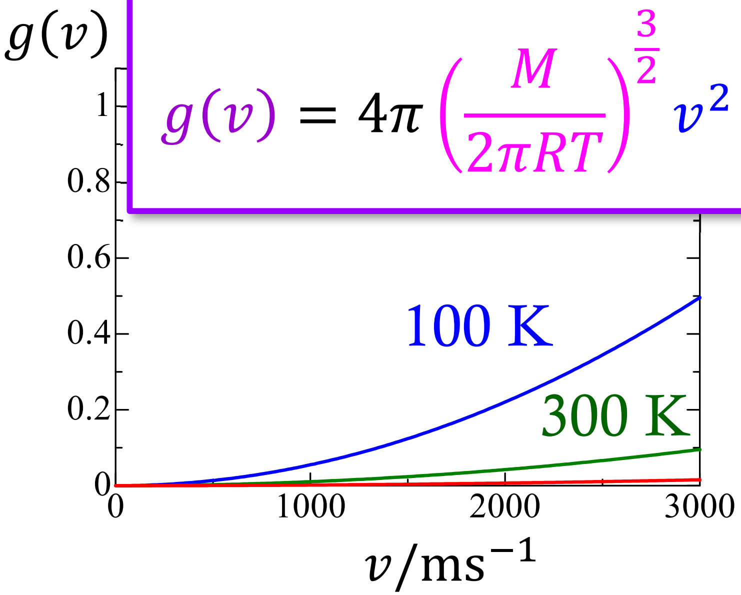
(4) 分子量が大きいほど、速さの平均値は大きくなる

マクスウェル－ボルツマン分布の意味

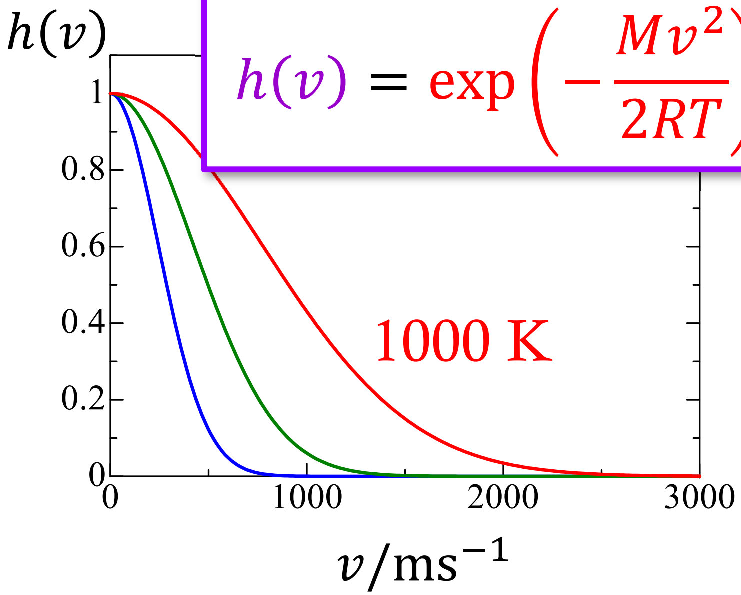
$$f(v) = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 \exp\left(-\frac{Mv^2}{2RT}\right) \qquad (2\text{–}3\text{–}1)$$

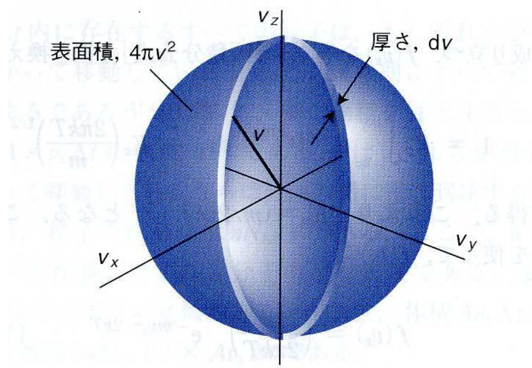


$$g(v) = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{\frac{3}{2}} v^2$$



$$h(v) = \exp\left(-\frac{Mv^2}{2RT}\right)$$





二次関数（左図）にガウス分布 $\exp(-ax^2)$（右図）がかかっている

極座標が起源
速度小 → 速度空間の体積小
速度成分の組み合わせの数に依存

ボルツマン分布 $\exp(-av^2)$ が起源
運動エネルギー小 → 分布大

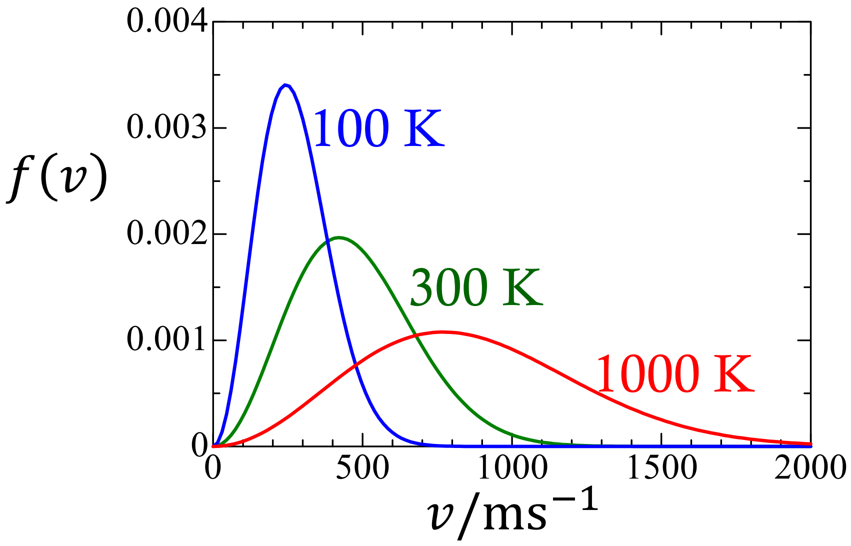
温度 T と分子量 M は逆数の関係

T 大（M 小）の場合　$g(v)$：立ち上がり遅い　$h(v)$：裾引く(最大値は $v = 0$)

→ 分布が広がる & v_{max} が速度大の方にシフトする

2-4 平均速さ　速さの平均値は以下の式から得られる

$$v_{\text{mean}} = \langle v \rangle = \boxed{} \quad (2\text{–}4\text{–}1)$$



例題1B･1　N_2分子の平均速さ(298 K)

$$\langle v \rangle = \left(\frac{8RT}{\pi M}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (2\text{–}3\text{–}24)$$

$$= \left(\frac{8 \times 8.3145 \times 298}{3.1415 \times (28.02 \times 10^{-3})}\right)^{\frac{1}{2}} = \mathbf{475\ m\ s^{-1}}$$

分子量：1 molあたりの分子の質量（g）

＊(2-3-24)を用いれば好きな気体の「平均速さ」を求めることがでいる

分子の平均速さv_{mean}は以下の式から得られる

$$v_{\mathrm{mean}} = \left(\frac{8RT}{\pi M}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad (2\text{−}3\text{−}24)$$

完全気体という条件は使っていない。分子のエネルギーが運動エネルギーのみという条件のみ

完全気体の根平均二乗速さv_{rms}

$$v_{\mathrm{rms}} = \left(\frac{3RT}{M}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad (2\text{−}2\text{−}12)$$

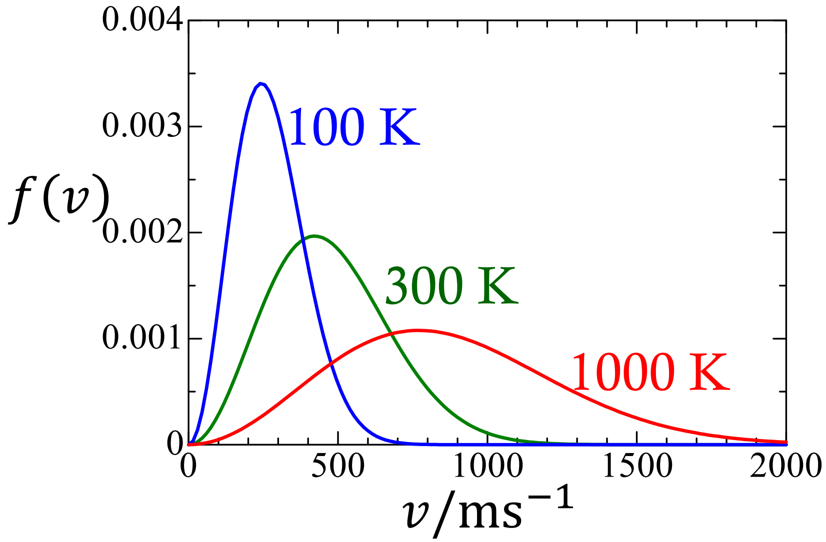
(2-2-12)と(2-3-24)を比べると $v_{\mathrm{mean}} = \boxed{}$ (2−4−2) (1B･8)

ここで、$\left(\frac{8}{3\pi}\right)^{\frac{1}{2}} = \boxed{}$なので、$v_{\mathrm{mean}} \approx v_{\mathrm{rms}}$である

分布の最大値と平均値が一致するとは限らない
→ 最大値を示す速さを求めよう

方針：(2-3-1)を微分することで得られる

$$f(v) = 4\pi\left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 \exp\left(-\frac{Mv^2}{2RT}\right) \qquad (2\text{−}3\text{−}1)$$



$$f(v) = 4\pi\left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 \exp\left(-\frac{Mv^2}{2RT}\right) \quad (2\text{–}3\text{–}1)$$

$$v_{\mathrm{rms}} = \left(\frac{3RT}{M}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (2\text{–}2\text{–}12)$$

問題2-6

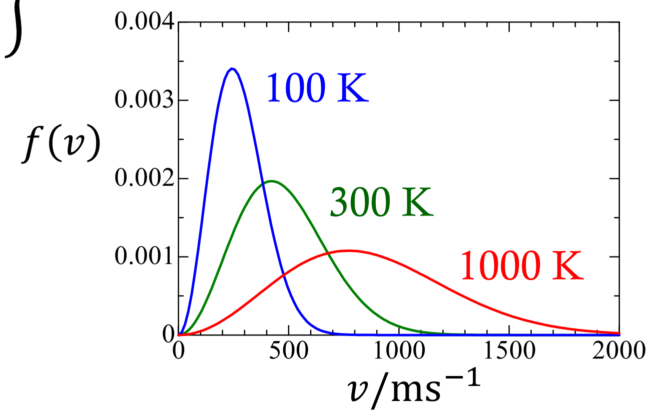
(2-3-1)を v で微分した。微分の結果として正しいものを選びなさい

(1) $$4\pi\left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{\frac{3}{2}}\left\{2v\exp\left(-\frac{Mv^2}{2RT}\right) - \frac{M}{2RT}\exp\left(-\frac{Mv}{2RT}\right)\right\}$$

(2) $$8\pi\left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{\frac{3}{2}} v\exp\left(-\frac{Mv^2}{2RT}\right)$$

(3) $$4\pi\left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{\frac{3}{2}}\left\{2 - \frac{M}{RT}v^2\right\} v\exp\left(-\frac{Mv^2}{2RT}\right)$$

(4) $$4\pi\left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{\frac{3}{2}}\left\{2 - \frac{M}{RT}v\right\} v\exp\left(-\frac{Mv^2}{2RT}\right)$$



微分が 0 になるv → 最大値 or 最小値

$$v_{\mathrm{mp}} = \boxed{} = \left(\frac{2}{3}\right)^{\frac{1}{2}} v_{\mathrm{rms}} \quad (2\text{–}4\text{–}3)\ (1\mathrm{B}\cdot 9)$$

$$\left(\frac{2}{3}\right)^{\frac{1}{2}} = 0.8164\cdots$$

最確速さ
(Most Probable Speed)

2-5 平均相対速さ（Mean Relative Speed）

速度（Velocity）と速さ（Speed）は日常同じ意味

速度はベクトル量なので、大きい・小さいと表現

速さはスカラー量で、速い・遅いと表現（相対的）

平均相対速さv_{rel}：同じ分子が近づいたときの相対速度　$v_{\mathrm{rel}} = \sqrt{2}v_{\mathrm{mean}}$　(2−5−1) (1B･10)

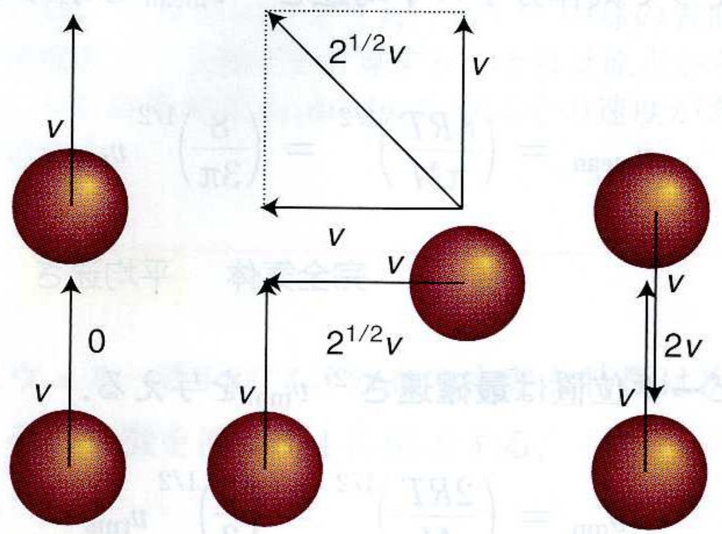
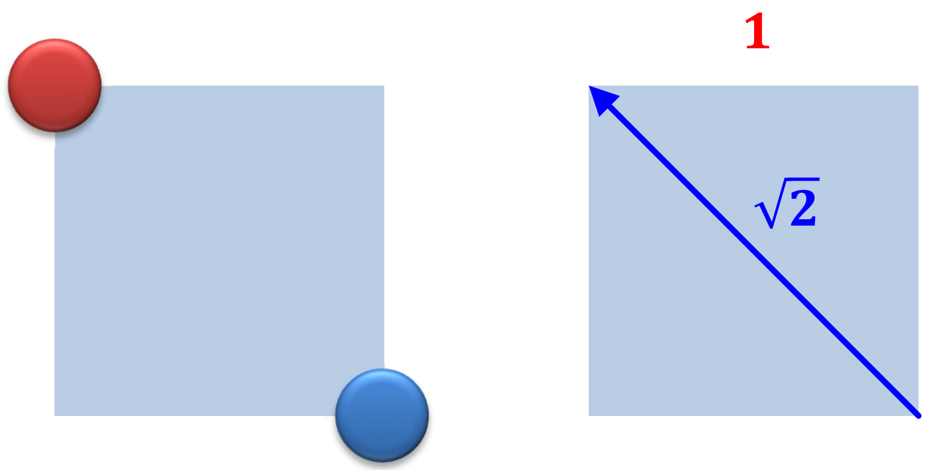


図 1B･8　気体分子の平均相対速さが平均速さに関係していることを示す図の簡略版．二つの分子が同じ方向に動いているとき，平均相対速さは 0 である．一方，分子が互いに近づくとき，平均相対速さは $2v$ となる．分子が互いに接近する際の典型的な平均方向は横からである．この場合の平均相対速さは $2^{1/2}v$ である．この接近方向は分子が互いに接近する仕方の特徴を最もよく示しており，接近の平均速さがおよそ $2^{1/2}v$ となることが予測できる．この値はより詳細な計算によって確かめられる．

同じ方向： $v_{\mathrm{rel}} = 0$

逆方向： $v_{\mathrm{rel}} = 2v$

横方向： $v_{\mathrm{rel}} = \sqrt{2}v$



青い分子が斜めに近づいてくるように見える

2-6 並進運動の速さのまとめ

「**最確速さ**」
Maxwell-Boltzmann分布の最大値の速度

$$v_{mp} = \left(\frac{2RT}{M}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (2\text{–}4\text{–}3)$$

「**平均速さ**」
空間を並進運動している分子の平均速度

$$v_{mean} = \left(\frac{8RT}{\pi M}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (2\text{–}3\text{–}24)$$

「**完全気体の根平均二乗速度**」
空間を並進運動している完全気体の平均速度

$$v_{rms} = \left(\frac{3RT}{M}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (2\text{–}2\text{–}12)$$

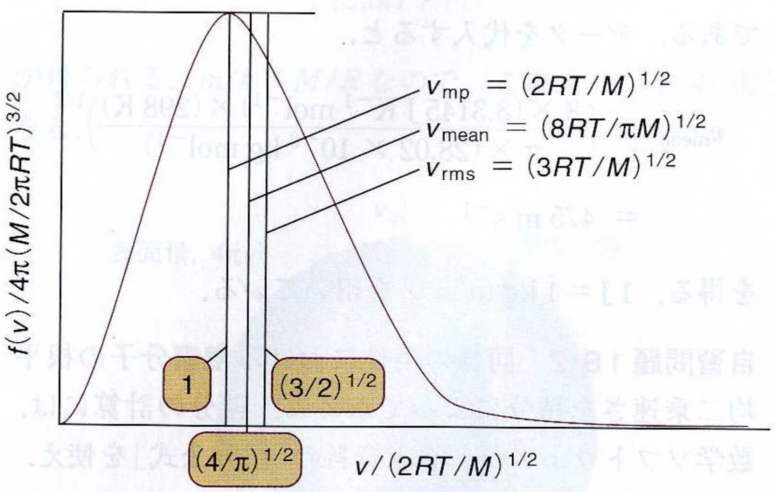


図1B·7　温度 T においてモル質量 M の分子に対するマクスウェル分布から導かれる結論のまとめ．ここで，v_{mp} は最確速さ，v_{mean} は平均速さ，v_{rms} は根平均二乗速さである．

気体分子は実際に
こんなに速く拡散する？

問題2-7　N_2の v_{mean} は**475 m s^{-1}**であった。
分子量1,000の気体の v_{mean} を求めなさい
298 K　$R = 8.3145\ \mathrm{J\ K^{-1} mol^{-1}}$

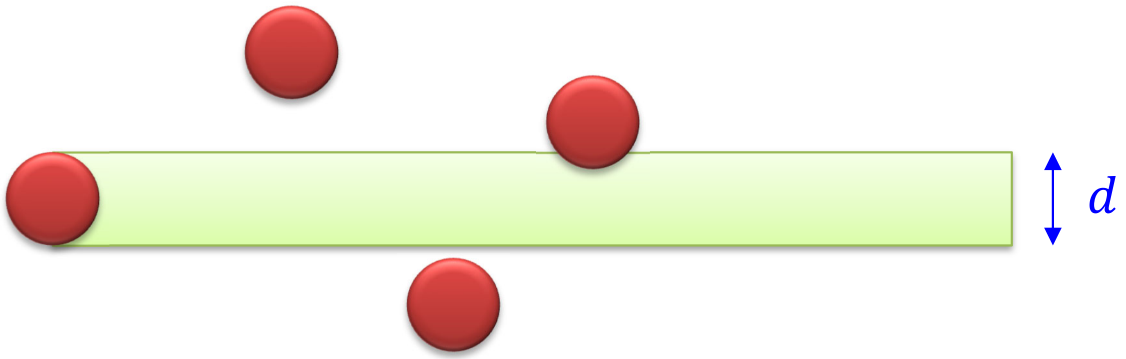
(1) 2.5 ms^{-1}　　(2) 6.3 ms^{-1}
(3) 79.5 ms^{-1}　　(4) 6310 ms^{-1}

2-7 気体の分子の衝突

前節：分子の大きさを０としていた　→　衝突は考えていない

この節：分子の直径d →衝突頻度と平均移動距離を求める

・衝突頻度（Collision Frequency）



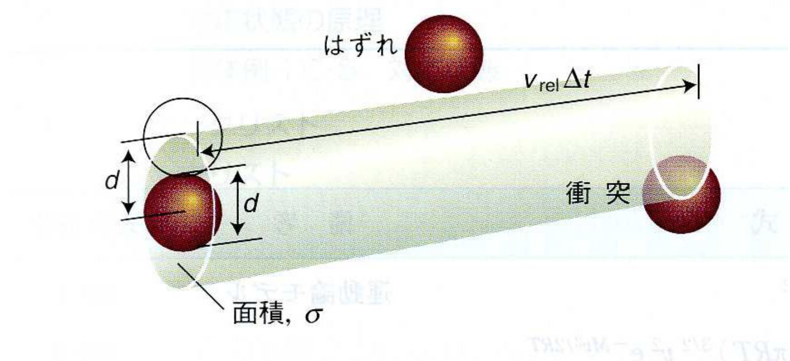
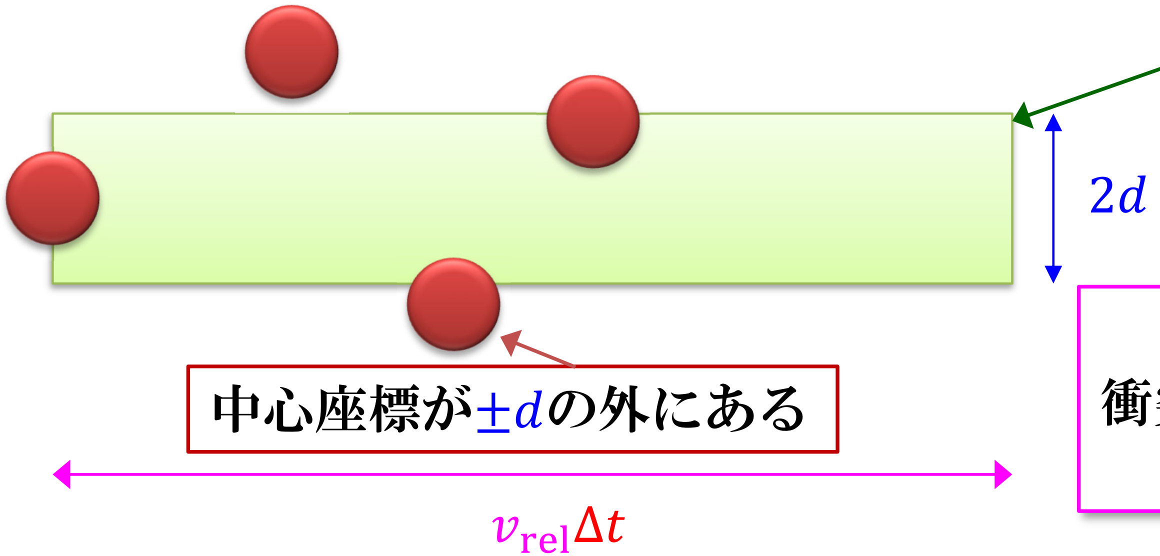


図 1B·9　気体運動論における衝突頻度と平均自由行程を計算するための図.

時間Δt の間、分子１個だけ相対速度v_{rel}で運動する

衝突する分子の判別：中心座標が運動している分子の$\pm d$の中にある

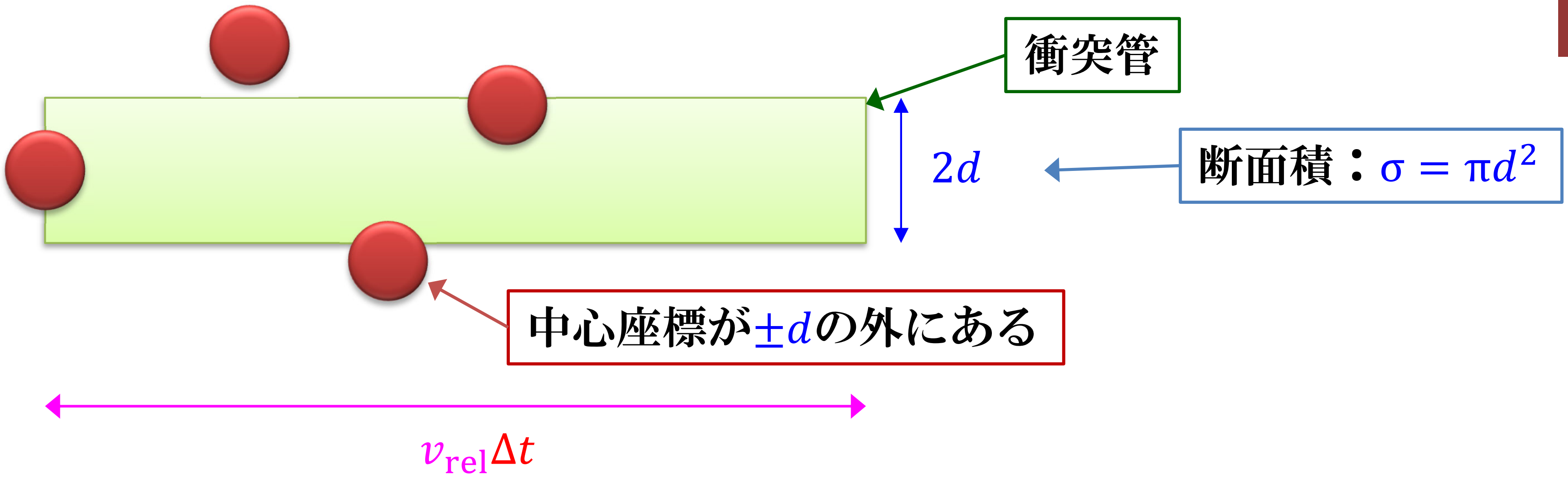


衝突管

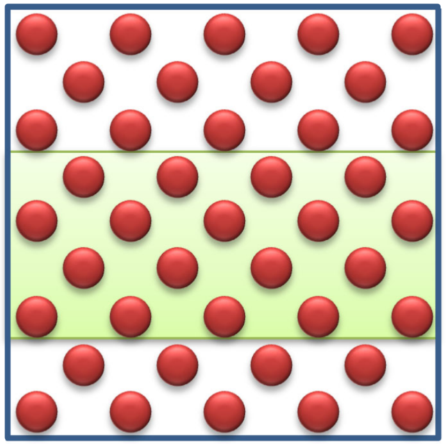
断面積：$\sigma = \pi d^2$

衝突管の体積：

衝突管の中の分子数を求める



衝突管の中の分子数を求める。今、体積Vの中に分子がN個あったとする。



数密度$\mathbb{N}$

衝突管の中の分子数を求める
体積Vの中に分子がN個あった場合　数密度：　$\mathbb{N} = \dfrac{N}{V}$

衝突管の体積：$v_{\mathrm{rel}}\Delta t\sigma$

衝突管の中の分子数 ＝ Δt 間で衝突する分子数

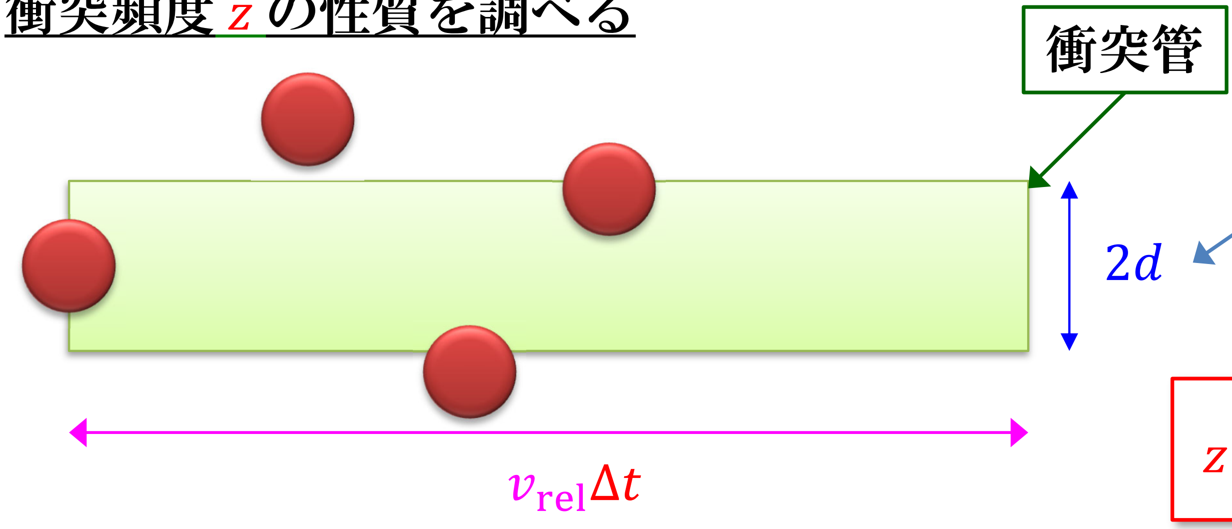
数密度：単位体積当たりの個数

(2−7−1)

衝突頻度 z ：１秒間に衝突する分子数
→ (2-7-1)を Δt で割る

$$z = v_{\mathrm{rel}}\sigma\frac{N}{V} \qquad (2-7-2)$$

- **衝突頻度 z の性質を調べる**



衝突断面積：$\sigma = \pi d^2$

$$z = v_{\mathrm{rel}}\sigma\frac{N}{V} \qquad (2\text{–}7\text{–}2)$$

$$\mathbb{N} = \frac{N}{V} = \frac{nN_{\mathrm{A}}}{V}$$

$$pV = nRT \rightarrow \frac{n}{V} = \frac{p}{RT}$$

$$\mathbb{N} = \frac{pN_{\mathrm{A}}}{RT} = \boxed{} \qquad (2\text{–}7\text{–}3)$$

$$z = v_{\mathrm{rel}}\sigma\frac{p}{kT} \qquad (2\text{–}7\text{–}4)\ (1\mathrm{B}\cdot 11\mathrm{b})$$

(2-7-2)：体積一定の場合　v_{rel}大（温度大）→　衝突頻度 z 大
(2-7-4)：温度一定の場合　p大　→　衝突頻度 z 大

$$v_{\mathrm{rel}} = \sqrt{2}v_{\mathrm{mean}}\ (2\text{–}5\text{–}1) \qquad v_{\mathrm{mean}} = \left(\frac{8RT}{\pi M}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad (2\text{–}3\text{–}24)$$

具体例1B・3　N_2の衝突頻度（1 atm, 298 K, $v_{rel} = 672\ \mathrm{ms^{-1}}$）

$$z = v_{rel}\sigma\frac{p}{kT} \qquad (2\text{–}7\text{–}4)'$$

衝突断面積：$\sigma = \pi d^2$

$$z = 672 \times (0.43 \times 10^{-18}) \times \frac{101325}{(1.381 \times 10^{-23}) \times 298}$$

$$= \mathbf{7.1 \times 10^9\ s^{-1}}$$

表 1B・1　衝突断面積，σ/nm^2

Ar	0.36
C_2H_4	0.64
C_6H_6	0.88
CH_4	0.46
Cl_2	0.93
CO_2	0.52
H_2	0.27
He	0.21
N_2	0.43
Ne	0.24
O_2	0.40
SO_2	0.58

データ：KL

この値の逆数を取ると衝突の間隔が分かる

$$\frac{1}{z} = \frac{1}{7.1 \times 10^9} = \boxed{}$$

この間は衝突しない=自由に飛ぶ

2-8 平均自由行程（Mean Free Path）

衝突間に進む距離　記号：λ

$$v_{rel} = \sqrt{2}v_{mean} \quad (2\text{–}5\text{–}1)$$

距離＝速度×時間

$$\lambda = v_{mean} \times \frac{1}{z} = \frac{v_{mean}}{v_{rel}\sigma\frac{p}{kT}} = \boxed{} \qquad \begin{matrix}(2\text{–}8\text{–}1)\\(1\text{B}\cdot 13)\end{matrix}$$

具体例1B・4　N_2の平均自由行程：

$$\lambda = 475 \times (1.4 \times 10^{-10}) = 67\ \mathrm{nm}$$

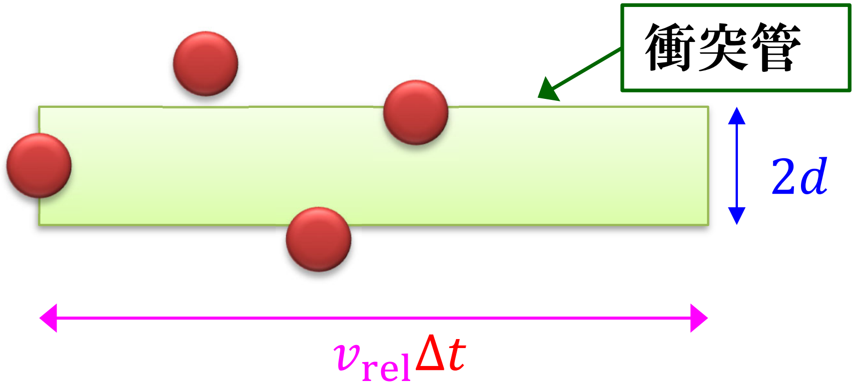
$$d = \sqrt{\frac{\sigma}{\pi}} = 0.37\ \mathrm{nm}$$

$d \ll \lambda$　　67 nmは分子レベルでは大きな距離

平均自由行程： $\lambda = \dfrac{kT}{\sqrt{2}\sigma p}$ (2−8−1) $pV = nRT$

体積一定の場合： $\dfrac{T}{p} = \dfrac{V}{nR}$ より、nが一定であれば、λ は温度Tに依存しない

完全気体：温度 ∝ 運動エネルギー → 平均自由行程は $\boxed{}$ に依存しない



衝突断面積：$\sigma = \pi d^2$

衝突管の体積：$v_{\mathrm{rel}}\Delta t\sigma$

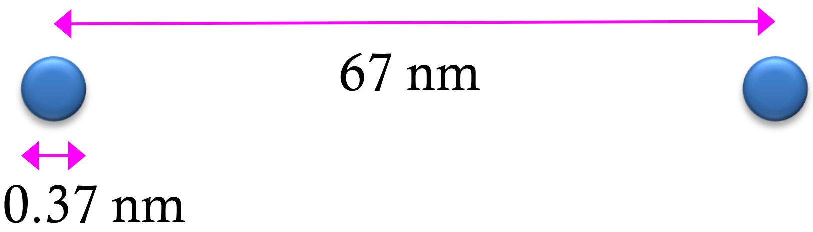
$\mathbb{N} = \dfrac{N}{V}$

平均自由行程：衝突するまでの距離

速度v_{rel}が大きくなると衝突までの時間は短いが距離は変わらない

距離は $\boxed{}$ にしか依存しない

窒素分子（室温）
- 0.37 nmの大きさ
- 475 m s^{-1}の速さ
- $7 \times 10^9\ \mathrm{s}^{-1}$の衝突頻度
- 67 nmの自由行程



気体の様子イメージできましたか？

気体分子の拡散：統計力学・溶液化学

問題2-8 気体の様子をイメージするために、分子を 4 cmのビー玉と考えた。以下の中から適しているものをすべて選びなさい

(1) 大きさを10^8倍しているが、進む距離は変わらないので、1秒間に475 m進む

500×10^8 m

(2) 大きさを10^8倍しているが、時間はそのままなので、

$$475\ \mathrm{m\ s^{-1}} \rightarrow 475 \times 10^8\ \mathrm{m\ s^{-1}}$$

(3) 大きさを10^8倍しているが時間はそのままなので、衝突頻度は、$7 \times 10^9\ \mathrm{s^{-1}}$

(4) 平均自由行程は、10^8倍し、6.7 mとなる

窒素分子（室温）

- 0.37 nmの大きさ
- $475\ \mathrm{m\ s^{-1}}$の速さ
- $7 \times 10^9\ \mathrm{s^{-1}}$の衝突頻度
- 67 nmの自由行程

第2章のまとめ

疑問2-1：
1. 気体分子の衝突頻度はどの程度？
2. 図43はどのようにして求める？
3. 具体的に何Kのときにどの程度の分子が活性化エネルギーを越える？

窒素分子（室温）
- 0.37 nmの大きさ
- 475 m s^{-1}の速さ
- 7×10^{9} s^{-1}の衝突頻度
- 67 nmの自由行程

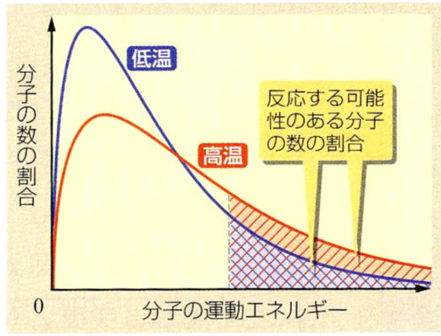
Maxwell-Boltzmann分布

$$f(v) = 4\pi\left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 \exp\left(-\frac{Mv^2}{2RT}\right)$$

$$\int_v^\infty f(v)dv$$ ← ある速さv以上を持つ確率 ← あるKE以上のEの確率

高校の化学の教科書

❷活性化エネルギーと温度　気体分子は，熱運動によって空間を飛びまわり，互いに衝突するたびに，運動の方向や速さが変わる。そのため，気体分子の運動エネルギーはすべて同じではなく，エネルギーの小さなものから大きなものまで存在し，温度によって決まる一定の分布をとる。⊃図43温度が高くなると，運動エネルギーの大きな分子の割合が増大し，小さなものは減少するので，その分布は図の 低温 のグラフから 高温 のグラフのようになる。したがって，活性化エネルギー以上のエネルギーをもつ分子が急激に増加し，反応する可能性のある粒子が増加するので，温度が上がると反応速度が大きくなる。



⇧図 43　粒子のエネルギー分布