

## 1-3 気体分子運動論

- ・理想気体の状態方程式を導く。
- ・系の状態: 直方体 ( $V = a \cdot b \cdot c$ ) 中に、質量  $m$  の分子が  $N = nL$  個存在し、また、系の絶対温度は  $T$  とする。 ( $L = N_A$ , Avogadro数)
- ・任意の気体分子 ( $i$ ) の速度

$$c_i = (v_{i,x}, v_{i,y}, v_{i,z}), \quad c_i^2 = v_{i,x}^2 + v_{i,y}^2 + v_{i,z}^2$$

## (1) 気体分子運動論での仮定

- ・気体は質点 (質量を有するが、**体積は無視できる**)—実在気体と比較
- ・完全弾性体 (運動エネルギーが保存される)—衝突によるエネルギー損失無し
- ・衝突 (反発力: 衝撃力) の期間を除き、**分子間力は働かない**—実在気体と比較
- ・平均運動エネルギーは絶対温度に比例する。

$$\begin{aligned} (1/2)mc^2 &= (3/2)k_B T, & (1/2)Mc^2 &= (3/2)RT \quad (R = k_B N_A) \\ \text{[per molecule]} & & \text{[per 1 mol]} & \end{aligned}$$

以後、全分子 (質点) が面 (壁) に与える**時間平均の力** (平均の力)  $F_{av}$  を算出し、圧力  $P$  [= (時間平均の力)  $F_{av}$  /  $S$  (面積)] を求める。

(2) 時間平均の力 (平均の力)  $f_{av}$  と、運動量変化 ( $\Delta p$ ) = 力積 ( $\Phi$ ) との関係

- ・質点の運動方程式と、運動量の方程式

$$dp/dt = d(mc)/dt = mdc/dt = f \quad \text{質点の運動方程式}$$

$$\rightarrow \Delta p = \int dp = mc_t - mc_0 = \Delta(mc) = \Phi = \int_0^t f dt = f_{av} \cdot \tau \quad \text{運動量の方程式}$$

力 ( $f$ ) が極めて大きいとき、力が作用している時間が短くても、力積  $\Phi = \int_0^t f dt$  は有限の大きさになる。このような力  $f$  を**衝撃力**という。 ( $\tau$ : 1回の衝突に掛かる時間)

- ・1個の分子 (質点) が面 (壁) に与える**時間平均の力** (平均の力)  $f_{av}$

(a) 分子が面に衝突すると分子の運動量に変化が生じ、力を受ける。その反作用として、面も力を受ける。面が受ける**時間平均の力**  $f_{av}$  は、1回の衝突に要する時間を  $\tau$  とすれば、力積 (運動量変化) を単位時間にわたって加算すると求まる。ここで、加算回数は単位時間あたりの衝突回数  $z$  である。

$$\Delta p \times z = \Phi \times z = f_{av} \cdot \tau \times z = f_{av} \times 1 \quad (f_{av} = \text{運動量変化 (力積)} \times \text{衝突回数})$$

(b) 1回の衝突による運動量変化  $\Delta p$  を、1回の衝突に要する時間  $\tau$  で割れば、単位時間あたりの運動量変化となり、**時間平均の力**  $f_{av}$  が求まる。

$$f_{av} = \Delta p / \tau = \Delta(mc) / \tau \quad (f_{av} = \text{運動量変化} \div \text{衝突に要する時間})$$

- 直方体の  $x = a$  の面での分子( $i$ )の衝突

1回の衝突での運動量変化の大きさ

$$|\Delta(mv_{i,x})| = |-mv_{i,x} - mv_{i,x}| = |2mv_{i,x}|$$

1回の衝突に要する時間 $\tau$ と衝突数 $z$

$$\tau_{i,x} = |2a / v_{i,x}|, \quad z_{i,x} = 1 / \tau_{i,x} = |v_{i,x} / 2a|$$

- 分子( $i$ )が $x = a$ の面に与える時間平均の力( $f_{i,x}$ )

$$\begin{aligned} f_{i,x} &= |\Delta(mv_{i,x})| \times z_{i,x} \\ &= |2mv_{i,x}| \times |v_{i,x} / 2a| = mv_{i,x}^2 / a \end{aligned}$$

- $y = b, z = c$ の面においても同様に

$$f_{i,y} = |2mv_{i,y}| \times |v_{i,y} / 2b| = mv_{i,y}^2 / b$$

$$f_{i,z} = |2mv_{i,z}| \times |v_{i,z} / 2c| = mv_{i,z}^2 / c$$

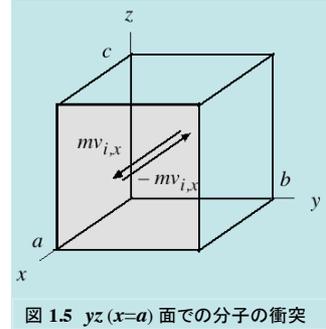


図 1.5 yz (x=a) 面での分子の衝突

- $N$ 個の全分子が面に与える時間平均の力 ( $F_x, F_y, F_z$ )

$$F_x = \sum_{i=1}^N f_{i,x} = \frac{m}{a} \sum_{i=1}^N v_{i,x}^2, \quad F_y = \sum_{i=1}^N f_{i,y} = \frac{m}{b} \sum_{i=1}^N v_{i,y}^2, \quad F_z = \sum_{i=1}^N f_{i,z} = \frac{m}{c} \sum_{i=1}^N v_{i,z}^2$$

- (3) 平均二乗速度の定義(根二乗平均速度と関係)

$$\overline{c^2} = \frac{\sum c_i^2}{N} = \frac{\sum v_{i,x}^2}{N} + \frac{\sum v_{i,y}^2}{N} + \frac{\sum v_{i,z}^2}{N} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}$$

系は熱平衡にあるので

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \overline{c^2} / 3$$

したがって

$$\sum v_{i,x}^2 = N \overline{v_x^2} = N \overline{c^2} / 3, \quad \sum v_{i,y}^2 = N \overline{v_y^2} = N \overline{c^2} / 3, \quad \sum v_{i,z}^2 = N \overline{v_z^2} = N \overline{c^2} / 3$$

これらの式より, 時間平均の力 ( $F_x, F_y, F_z$ ) はそれぞれ

$$F_x = \frac{mN \overline{c^2}}{3a}, \quad F_y = \frac{mN \overline{c^2}}{3b}, \quad F_z = \frac{mN \overline{c^2}}{3c}$$

## (4)理想気体の状態方程式の導出

(圧力, 並進運動の平均運動エネルギー, 絶対温度)

・圧力 $P$ =時間平均の力 $F$ ÷面積 $S$ =単位面積あたりの時間平均の力

$$P_x = \frac{F_x}{bc} = \frac{mN\overline{c^2}}{3abc} \quad [\text{どの面}(x, y, z\text{面})\text{でも同じ表現になる}]$$

$$P = P_x = P_y = P_z = \frac{mN\overline{c^2}}{3abc} = \frac{mN\overline{c^2}}{3V} = \frac{m(nL)\overline{c^2}}{3V} = \frac{n(mL)\overline{c^2}}{3V} = \frac{nM\overline{c^2}}{3V}$$

$$= \frac{2n}{3V} \left( \frac{1}{2} M \overline{c^2} \right) = \frac{2n}{3V} \left( \frac{3}{2} RT \right) = \frac{nRT}{V}$$

・その他:分子の平均運動エネルギーと, その運動の自由度

&lt;多原子分子を理想気体と見なすこともある&gt;

並進運動: 1 molあたり  $(3/2)RT$ , 1分子あたり  $(3/2)k_B T$  のエネルギー自由度3( $x, y, z$ の3方向), 1自由度あたり,  $(1/2)RT$ ,  $(1/2)k_B T$ 回転運動: 2原子分子の自由度(=回転軸2), 1 molあたり  $RT$ 非直線型多原子分子の自由度(=回転軸3), 1 molあたり  $(3/2)RT$ 振動運動: 1基準振動につき, 1 molあたり  $RT$ 

(理想気体分子は剛体分子と考えるので, 振動の寄与は無い)

## (5)気体分子運動論によるDaltonの分圧の法則

・系に多種類の分子A, B, …… が含まれているとき, それぞれの分子が独立に系の圧力に寄与すると考えれば, 気体分子運動論より, 簡単にDaltonの分圧の法則が説明される。(式変形には5, 6頁参照)

$$P = P_x = \frac{F_x}{bc} = \frac{\sum_{i=1}^{N_A} f_{A,i,x}}{bc} + \frac{\sum_{j=1}^{N_B} f_{B,j,x}}{bc} + \dots = \frac{1}{abc} \left( m_A \sum_{i=1}^{N_A} v_{A,i,x}^2 + m_B \sum_{j=1}^{N_B} v_{B,j,x}^2 + \dots \right)$$

$$= \frac{1}{V} \left( m_A N_A \overline{c_A^2} / 3 + m_B N_B \overline{c_B^2} / 3 + \dots \right) = \frac{n_A M_A \overline{c_A^2}}{3V} + \frac{n_B M_B \overline{c_B^2}}{3V} + \dots$$

$$= \frac{n_A RT}{V} + \frac{n_B RT}{V} + \dots = P_A + P_B + \dots$$

・気体分子運動論から理想気体の状態方程式が導かれるので, Boyleの法則やGay-Lussacの法則, Avogadroの法則も, Daltonの分圧の法則と同様にして, 気体分子運動論から説明できる。

(6) 分子間の衝突回数と平均自由行程—気体分子の反応速度と関係する

- 分子は質点ではなく、直径  $d$  の球形分子で、その平均速度を  $\bar{c}$  とする。  
また、単位体積あたりの分子数を  $N^*$  とする。
- 分子Aの単位時間あたりの衝突回数 ( $Z_1$ ) → 相対速度 ( $\sqrt{2}\bar{c}$ ) を考える必要がある。

$$Z_1 = \sqrt{2}\pi d^2 \bar{c} N^* \quad (\text{半径 } d, \text{ 長さ } \sqrt{2}\bar{c} \text{ の円柱中の分子数}) (10^9 \text{ s}^{-1})$$

- 単位時間、単位体積あたりの全衝突回数 ( $Z_{11}$ ) → (注: 1回の衝突を2回数えている)

$$Z_{11} = N^* Z_1 / 2 = \pi d^2 \bar{c} N^{*2} / \sqrt{2} \quad (10^{34} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1} \text{ のorder})$$

- 平均自由行程 ( $l$ ) → 分子Aは  $\bar{c}$  の距離を動く間に、 $Z_1$ 回衝突する。

$$l = \bar{c} / Z_1 = 1 / \sqrt{2}\pi d^2 N^* \quad (\text{nm のorder})$$

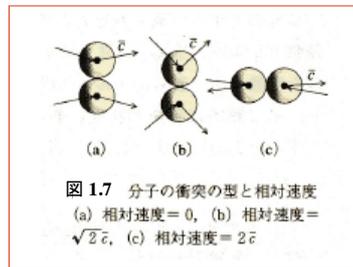
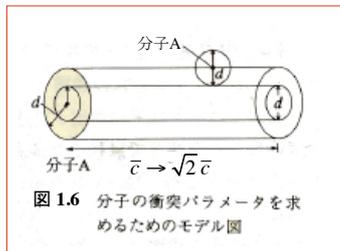


表 1.1 25 °C, 0.1 MPa における気体分子の衝突パラメータ

気体	衝突直径 $d$ [pm]	平均自由行程 $l$ [nm]	衝突頻度 $Z_1$ [ $10^9 \text{ s}^{-1}$ ]	衝突数 $Z_{11}$ [ $10^{34} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ]
H <sub>2</sub>	273	125	14.1	17.2
He	218	193	6.5	7.9
N <sub>2</sub>	374	66	7.2	8.7
O <sub>2</sub>	357	72	6.1	7.4
Ar	362	70	5.6	6.8
CO <sub>2</sub>	456	44	8.5	10.3
HI	556	30	7.4	10.3

1-4 Maxwell-Boltzmann 速度分布式

(1) Boltzmann's distribution (ボルツマン分布式)

(2) Maxwell-Boltzmann 速度分布式

- ・1次元速度空間
- ・3次元速度空間

(a) 速度が $\delta[v_x \sim v_x + dv_x, v_y \sim v_y + dv_y, v_z \sim v_z + dv_z]$ の間にある分子の割合

$$\frac{dN}{N} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{1}{2}m[v_x^2 + v_y^2 + v_z^2]/kT\right) dv_x dv_y dv_z$$

・右辺の関数  
(数密度に比例)  
・体積素片

(b) 速度の大きさが $[c \sim c+dc]$ の間にある分子の割合

$$c^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$

$$dv_x dv_y dv_z \rightarrow 4\pi c^2 dc$$

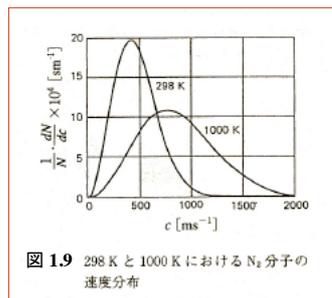
[半径 $c$ , 厚さ $dc$ の体積素片(球殻)  $dV$ ]

$$\begin{aligned} \frac{dN}{N} &= 4\pi(m/2\pi kT)^{3/2} c^2 \exp(-(1/2)mc^2/kT) dc \\ &= 4\pi(M/2\pi RT)^{3/2} c^2 \exp(-(1/2)Mc^2/RT) dc \\ &= f(c, T, M) dc \end{aligned}$$

$dN$ : 速度の大きさが  
[ $c \sim c+dc$ ]の間にある  
分子の数  
 $N$ : 全分子数  
 $f(c)$ : 速度分布関数

・3次元速度分布関数(速度の大きさ  $c$  の確率分布)

$$f(c, T, M) = \frac{1}{N} \frac{dN}{dc} = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{3/2} c^2 \exp\left(-\frac{Mc^2}{2RT}\right)$$



- (i)  $dN/dc$  は単位速度間隔あたりの分子数に相当し、速度の大きさが  $[c \sim c+1]$ 間の値をもつ分子数に相当する。
- (ii) 速度分布関数  $f(c, T, M) = f(c)$  は速度の大きさ  $c$  をもつ分子の確率密度を示す。
- (iii)  $f(c)$  は速度の大きさ  $c$  に対して極大を示す。最大確率速度  $c_{max}$  は温度により異なり、高温になるほど  $c_{max}$  は大きな値になる。

3次元速度分布関数  $f(c, T, M)$  を用いて、平均二乗速度・根平均二乗速度・平均速度・最大確率速度を求めろ。

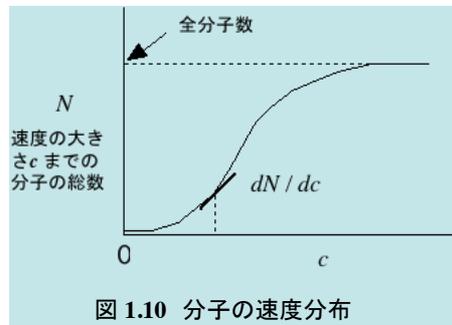


図 1.10 分子の速度分布

- (i)  $dN/dc$  は単位速度間隔あたりの分子数に相当し、速度の大きさが  $[c \sim c+1]$  間の値をもつ分子数に相当する。  
 単位速度間隔あたりの分子数なので、速度の大きさ  $c$  での **密度 (数密度)** である。
- (ii) 速度分布関数  $f(c, T, M) = f(c)$  は、数密度 ( $dN/dc$ ) を全分子数 ( $N$ ) で割っているため、速度の大きさ  $c$  をもつ分子の **確率密度** を示す。  
 $f(c, T, M) = f(c) = (1/N)(dN/dc)$

## (3) 平均二乗速度・根平均二乗速度・平均速度・最大確率速度

- (i) 平均二乗速度
- $\overline{c^2}$
- と根平均二乗速度
- $c_{\text{rms}}$

$$\overline{c^2} = \int c^2 (dN/N) = \int_0^{\infty} c^2 f(c, T, M) dc = 3RT/M$$

$$c_{\text{rms}} = \sqrt{\overline{c^2}} = \sqrt{3RT/M}$$

並進運動の平均運動  
エネルギーと関係  
(表1.2 参照)

- (ii) 平均速度
- $\bar{c}(c_{\text{av}})$
- (衝突数と関係)

$$\bar{c}(c_{\text{av}}) = \int c (dN/N) = \int_0^{\infty} cf(c, T, M) dc = \sqrt{8RT/\pi M}$$

- (iii) 最大確率速度
- $c_{\text{max}}$
- (高温になるほど
- $c_{\text{max}}$
- は大きな値になる)

$$\left[ \frac{\partial}{\partial c} \left( \frac{1}{N} \frac{dN}{dc} \right) \right]_{T, M} = \left[ \frac{\partial f(c, T, M)}{\partial c} \right]_{T, M} = 0, \quad c_{\text{max}} = \sqrt{2RT/M}$$

- (iv) 各速度の比較

$$c_{\text{rms}} : c_{\text{av}} : c_{\text{max}} = 1.00 : 0.92 : 0.82$$

<注> 同じ温度では、軽い分子ほど速度は大きい。

0 °C (273.15 K) での  $c_{\text{rms}} : \text{H}_2$  (1850 m s<sup>-1</sup>),  $\text{O}_2$  (461 m s<sup>-1</sup>)

表 1.2 気体分子の根平均二乗速度

気体	モル質量 [g mol <sup>-1</sup> ]	$\sqrt{c^2}$ [m s <sup>-1</sup> ]	
		25 °C	1000 °C
H <sub>2</sub>	2	1921	3974
He	4	1368	2823
H <sub>2</sub> O	18	640	1325
N <sub>2</sub>	28	515	1053
O <sub>2</sub>	32	478	988
CO <sub>2</sub>	44	412	847
Cl <sub>2</sub>	71	325	673
HI	128	239	488
Hg	200	195	402