

演習問題 1 衝突速度論 (H₂, N₂, HI, H + HI)

[アトキンス 物理化学 8 版 21・1 (p. 804~), 24・1 (p. 932~) / 6 版 1・3 (p. 23~), 27・1 (p. 892~)]

気体中の分子の並進運動と分子間衝突の問題は、気体の物性 (状態方程式・拡散係数・粘性率など) や気体中の化学反応速度を理解するための基礎である。本演習では気体分子の平均飛行速度、分子間衝突の頻度、平均自由行程などの基礎量を具体例について計算することで、分子の並進運動に関する理解を深めることを目的とする。

〈平均並進速度〉

温度 T の気体中の分子 (質量 m) の並進速度 v の分布は、マクスウェル分布¹⁾ (1.1) に従う。 k_B はボルツマン定数である。

$$f(v)dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) dv \quad (1.1)$$

気体分子の平均速度 $\bar{c}$ はマクスウェル分布の平均値²⁾ として得られる。

$$\bar{c} = \left(\frac{8k_B T}{\pi m} \right)^{1/2} \quad (1.2a)$$

平均速度は、気体定数 R と分子のモル質量 M を用いて以下の形に書くこともできる。ここでは R と k_B の関係 $R = N_A k_B$ を用いた。

$$\bar{c} = \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} \quad (1.2b)$$

問題 1.1

- (1) 温度 300 K における気体 H₂, N₂, HI 中の分子の平均速度 $\bar{c}$ を計算せよ。原子量は、H : 1.01, N : 14.0, I : 127 である。

* SI 単位系のモル質量 M の単位は kg mol⁻¹ であることに注意せよ。

- (2) 温度 300 K、圧力 1 atm における気体 H₂, HI 中の音速 c_s は、 $c_s(\text{H}_2) = 1310 \text{ m s}^{-1}$, $c_s(\text{HI}) = 165 \text{ m s}^{-1}$ である。これから 300 K, 1atm の N₂ 中の音速を予想せよ。[ヒント : $c_s \propto \bar{c}$]

〈相対並進速度・衝突頻度〉

多くの化学反応は、異なる種類の分子の衝突によって起こる。異なる分子の間の相対並進速度 $\bar{c}_{\text{rel}}$ は、換算質量 μ を用いて (1.3) で表される。 m_A, m_B は 2 種類の分子 A, B の質量である。

$$\bar{c}_{\text{rel}} = \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2} \quad (1.3)$$

$$\mu = \frac{1}{\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B}} = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \quad (1.4)$$

今、分子が硬い球 (剛体球) であると近似すると、分子 A, B が衝突直径 d_{col} 以下の距離に近づいたときに衝突したとみなすことができる。A, B の直径を d_A, d_B とすれば d_{col} は (1.5) 式で与えられる (図 1.1)。

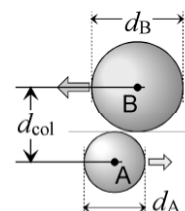


図 1.1 衝突直径

¹⁾ マクスウェル分布の導出については、発展課題 1、アトキンス 8 版 p. 807 根拠 21.2 / 6 版 p. 26–28 根拠 1・2 を見よ。

²⁾ マクスウェル分布からの平均速度の導出については、発展課題 1、アトキンス 8 版 p. 808 例題 21.1 / 6 版 p. 28 例題 1-6 を見よ。

$$d_{\text{col}} = \frac{d_A + d_B}{2} \quad (1.5)$$

分子 A と B の衝突の頻度は、分子 A が静止している B の集団中を相対並進速度 $\bar{c}_{\text{rel}}$ で飛行すると考えて求めることができる (図 1.2)。A の中心から距離 d_{col} 以内に中心のある B は、A と衝突するとみなすことができるので、半径 d_{col} 、長さ $\bar{c}_{\text{rel}}$ の円筒中に存在する B の個数が、単位時間あたりにおこる衝突の数に相当する。この円筒の断面積は衝突断面積 σ と呼ばれる。

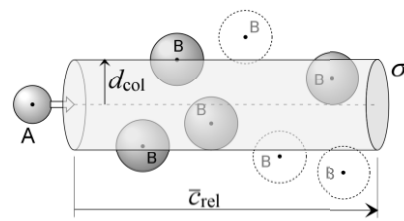


図 1.2 衝突断面積と衝突頻度

$$\sigma = \pi d_{\text{col}}^2 \quad (1.6)$$

1 つの A が単位時間あたりに衝突する B の数、衝突頻度 z は (1.7) 式で与えられる。ここで $[B]$ は B の分子濃度 (単位体積あたりの B の分子数) である。

$$z = \sigma \bar{c}_{\text{rel}} [B] \quad (1.7)$$

〈単成分系の衝突頻度・平均自由行程〉

A の単成分気体中における、A 同士の衝突の頻度は、 $\mu(A-A) = m_A / 2$ 、 $\bar{c}_{\text{rel}}(A-A) = \sqrt{2} \bar{c}(A)$ であり、また $d_{\text{col}} = d_A$ となるから、(1.8) となる。

$$z(A-A) = \sqrt{2} \pi d_A^2 \bar{c} [A] \quad (1.8)$$

衝突と衝突の間に分子 A が飛行する平均距離、平均自由行程 λ は (1.9) で与えられる。

$$\lambda = \frac{\bar{c}}{z(A-A)} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d_A^2 [A]} \quad (1.9)$$

問題 1.2

気体の粘性率の測定などから、剛体球近似における H_2 , N_2 , HI の直径はそれぞれ 2.9, 3.7, 4.1 Å と求められている。それぞれについて 1 atm, 300 K における単成分完全気体中の、衝突頻度と平均自由行程を計算せよ。

* A の分子濃度 $[A]$ は (A のモル濃度) $\times N_A$ である。単成分完全気体ではモル濃度は

$$\frac{n}{V} = \frac{p}{RT} \quad \text{であるから、分子濃度は } [A] = \frac{N_A p}{RT} = \frac{p}{k_B T} \quad \text{で与えられる。}$$

* Å および atm は SI 単位ではないことに注意せよ (物理定数表を参照)

〈衝突速度定数〉

(1.7) 式の右辺を $[B]$ でわったものは、[分子濃度] $^{-1}$ [時間] $^{-1}$ 、すなわち A と B の二次反応の速度定数の単位をもっており、衝突速度定数と呼ばれる。

$$k_{\text{col}} = \sigma \bar{c}_{\text{rel}} \quad (1.10)$$

気相反応は分子衝突が起こらなければ起こらないので、衝突速度定数は気相二次反応の速度定数の上限値を与えると考えられる。

問題 1.3

気相反応 $\text{H} + \text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}$ の反応速度定数 k は 300 K において $k = 2.1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ($= 2.1 \times 10^{-17} \text{ m}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) と報告されている。この値を H 原子と HI 分子の衝突速度定数と比較せよ。衝突何回に 1 回の割合で反応すると考えられか。H 原子の衝突直径は 2.3 Å 程度と推定される。

(オプション) 発展課題 1 マクスウェル分布

[アトキンス 物理化学 8 版 21・1 (p. 804~) / 6 版 1・3 (p. 23~)]

この発展課題では、分子の三次元並進運動のボルツマン分布から、並進速度のマクスウェル分布と平均並進速度を導く。

〈一次元並進〉

一次元の箱 (長さ l ; 図 1.3) 中の、質量 m の粒子の運動のエネルギー準位は、次式で与えられる (n は量子数)。

$$\varepsilon_n = \frac{h^2 n^2}{8m l^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1.11)$$

ほとんどの場合、準位は連続であると近似してよい。

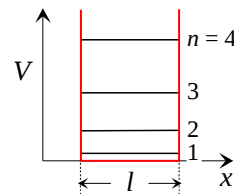


図 1.3 一次元の箱と並進エネルギー準位

問題 1.4

$l = 3.7 \text{ \AA}$ (N_2 分子の剛体球直径), $m = 28 \text{ amu}$ (N_2 分子の質量) としたときの、一次元並進エネルギー準位間隔の代表値 $\frac{h^2}{8ml^2}$ と室温 (300 K) における代表熱エネルギー $k_B T$ の比を求めよ。

* amu (atomic mass unit) は $m(^{12}\text{C}) \equiv 12 \text{ amu}$ で定義される。 $1 \text{ amu} = 1 \text{ g} / N_A$ である。

一般に、エネルギー準位間隔 $\Delta\varepsilon$ が

$$\Delta\varepsilon \ll k_B T \quad (1.12)$$

を満たすとき (古典極限)、準位は連続に存在すると近似することができる。準位が連続であるとき、個々の準位ではなく、状態密度 ρ (= 単位エネルギーあたりの準位の数) を統計力学的計算に用いることができる。一次元並進では (1.11) から次式が得られる。

$$\rho_{\text{trans}}^{(1D)}(\varepsilon) = \frac{dn}{d\varepsilon} = \frac{\sqrt{2m}}{h} l \varepsilon^{-1/2} \quad (1.13)$$

〈三次元並進〉

図 1.4 のような三次元の箱の中の、粒子 (質量 m) の運動を考える。 x, y, z 方向の並進運動は独立であるから、状態密度は積で表される。

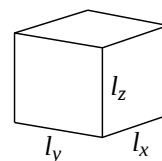


図 1.4 三次元の箱

$$\rho_{\text{trans}}^{(3D)}(\varepsilon_x, \varepsilon_y, \varepsilon_z) = \frac{dn_x}{d\varepsilon_x} \frac{dn_y}{d\varepsilon_y} \frac{dn_z}{d\varepsilon_z} = \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} l_x l_y l_z (\varepsilon_x \varepsilon_y \varepsilon_z)^{-1/2}$$

ここでは総並進エネルギーに関するマクスウェル分布の式を得るのが目的であるから、束縛条件 $\varepsilon = \varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z$ のもとで許される範囲について積分すればよい。

$$\begin{aligned} \rho_{\text{trans}}^{(3D)}(\varepsilon) &= \iiint_{\varepsilon = \varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z} \frac{dn_x}{d\varepsilon_x} \frac{dn_y}{d\varepsilon_y} \frac{dn_z}{d\varepsilon_z} d\varepsilon \\ &= \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} l_x l_y l_z \int_0^{\varepsilon} \int_0^{\varepsilon - \varepsilon_z} (\varepsilon - \varepsilon_z - \varepsilon_y)^{-1/2} \varepsilon_y^{-1/2} d\varepsilon_y \varepsilon_z^{-1/2} d\varepsilon_z \\ &= 2\pi \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} l_x l_y l_z \varepsilon^{1/2} \end{aligned} \quad (1.14)$$

$l_x l_y l_z$ は体積であるから、単位体積あたりの状態密度 ρ° は次式で与えられる。

$$\rho_{\text{trans}}^\circ(\varepsilon) = 2\pi \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \varepsilon^{1/2} \quad (1.15)$$

〈ボルツマン分布則〉

ボルツマン分布則に従うと、多重度 g_i エネルギー ε_i の状態 i の分布確率 f_i は (1.16) 式で与えられる。これを状態密度で表せば (1.17) となる。

$$f_i \propto g_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}\right) \quad (1.16)$$

$$f(\varepsilon)d\varepsilon \propto \rho(\varepsilon) \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) d\varepsilon \quad (1.17)$$

〈マクスウェル分布〉

(1.17) 式と (1.15) 式から、三次元並進エネルギー分布関数は、次式で与えられる。

$$f(\varepsilon)d\varepsilon \propto \varepsilon^{1/2} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) d\varepsilon \quad (1.18)$$

従って、この式に適切な変数変換 ε (並進エネルギー) $\rightarrow v$ (並進速度) と規格化を施せば、マクスウェル分布 (1.1) が得られるはずである。

問題 1.5

(1) (1.18) に変数変換 ε (並進エネルギー) $\rightarrow v$ (並進速度) を施せ。

(2) 上で得られた式を $\int_0^\infty f(v)dv = 1$ となるように規格化せよ。ここで以下の定積分を用いよ。

$$\int_0^\infty x^2 e^{-ax^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{4a^{3/2}} \quad (1.19)$$

(3) 得られた速度分布から平均速度 $\bar{c} = \int_0^\infty v f(v)dv$ を求めよ。以下の定積分を用いてよい。

$$\int_0^\infty x^3 e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2a^2} \quad (1.20)$$

(参考) 古典統計力学

分子の古典力学 (ニュートン力学) 運動に立脚した統計力学は古典統計力学と呼ばれる。分子の運動の多くは古典力学では記述できないため、今日では量子論に基づく統計力学を用いるのが通常であるが、古典極限においては古典統計力学からも全く同じ結論を導くことができる。"アトキンス 物理化学" 8 版 [根拠 21-2] (p. 807) / 6 版 [根拠 1-2] (p. 26-28) に示されるマクスウェル分布の導出は、古典統計力学の仮定に基づいている。古典統計力学では分配関数の解析的な表現が導出しやすいため、量子論に基づく分配関数の近似式を導く際の出発点として用いられることも多い。