速度分布と反応確率

1. 単純衝突論－1

・衝突が常に共線的に(図 1)起こるものと仮定して、活性化エネルギーE_a よりも運動エネルギー$mv^2/2$ が大きいような衝突のみが反応に有効であると考える。

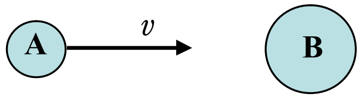

図 1　A—B の共線衝突

3 次元のマックスウエル－ボルツマンの速度分布

$$p(v)dv = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} v^2 e^{mv^2/2k_B T} dv$$

を用いて、そのような衝突を求める事によって、反応速度定数を計算する。

$k=\ \pi d_{AB}^2 \int_{\sqrt{2Ea/m}}^{\infty} v p(v) dv$　　　$mv^2/2 > E_a$ すなわち、$v > \sqrt{2E_a/m}$ のものを合計する。

$vp(v)$となっているのは、速度 v の衝突は 1 秒間に v 倍起こるため。

$$= \pi d_{AB}^2 \bar{v}\left(1+\frac{E_a}{k_B T}\right)\exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right)$$

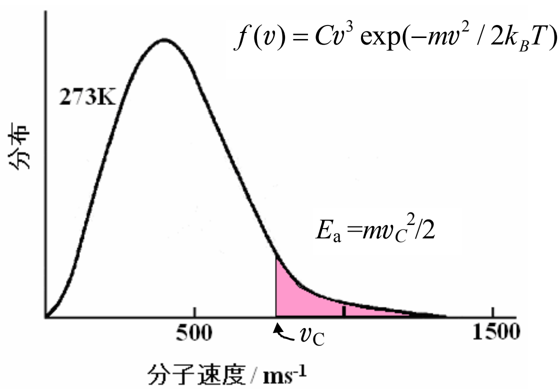

図 2　273K の Maxwell-Boltzmann 速度分布

2. 単純衝突論－2

・衝突は共線的でなく、任意の角度θで起こるが、その衝突の共線方向の衝突エネルギーが $mv^2/2$ 以上のもののみが有効であると考える（図 3 の AB 方向)。

・A に対して角度θ~θ+dθ で衝突する B 分子の数は、図 3 にあるように、A を中心とした半径 d_{AB} の球面のθ~θ+dθにあたる表面を見込む断面積

$d_{AB}\cos\theta\, d\theta \times 2\pi\, d_{AB}\sin\theta$

$= 2\pi\, d_{AB}^2 \sin\theta \cos\theta\, d\theta$

に比例する。

・速度 v~v+dv で上記の角度θ~θ+dθで衝突するものの衝突数は、従って、

$$z(v,\theta)dvd\theta = (n_A n_B) 2\pi d_{AB}^2 \sin\theta\cos\theta\, d\theta dv$$

となる。ここで、n_A、n_B は分子 A,B の数密度である。

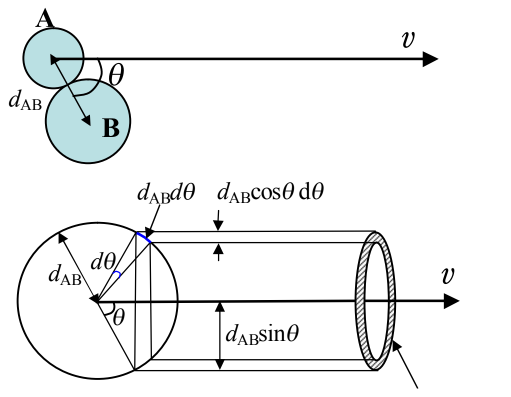

図 3　A-B 間で角度θ~θ+dθで起こる衝突の断面積

・ここで、中心軸方向の運動エネルギーの成分が E_a 以上のものを考えると、

$m(v\cos\theta)^2/2 > E_a$

であるから、衝突の際の角度θは、

$0 < \theta < \cos^{-1}(2E_a/mv^2)^{1/2}$

でなければならない。

・衝突数を角度が上記の範囲のものについて積分すると、

$$\int_0^{\cos^{-1}(2E_a/mv^2)^{1/2}} \sin\theta\cos\theta d\theta = \frac{1}{2}(1-\frac{2E_a}{mv^2})$$

なので、更に v について、$m\,v^2/2 > E_a$ の範囲で積分すると。

$$Rate = n_A n_B 2\pi d_{AB}^2 \frac{1}{2}\int_{(2E_a/m)^{1/2}}^{\infty}\left(1-\frac{2E_a}{mv^2}\right)vp(v)dv$$

$$= \pi d_{AB}^2 \bar{v}\exp\left(-\frac{Ea}{k_B T}\right)$$

$$= A\exp\left(-\frac{Ea}{k_B T}\right)$$

ただし、$\bar{v} = \sqrt{\dfrac{8kT}{\pi\, m}}$ であり、m は A－B の換算質量である。