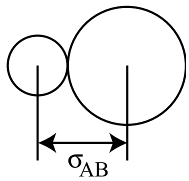
3　気体分子の衝突

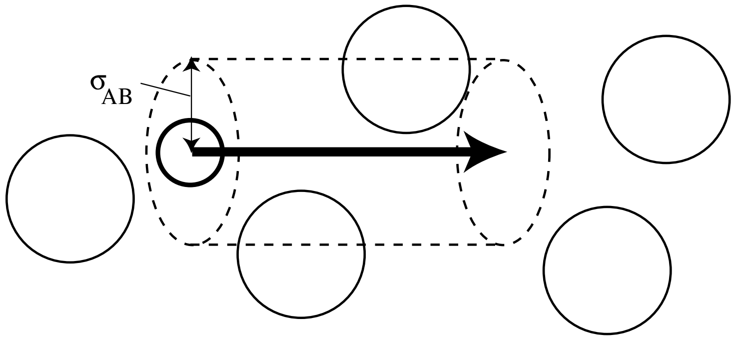
3.1　多数の重い分子と一つの軽い分子

気体中に二種類の分子がある。A は 1 個だけ，B は単位体積あたり（数密度）n_{B} 個ある。どちらの分子も球形である。分子 A の直径は σ_{A}, 分子 B の直径は σ_{B} である。衝突半径 σ_{AB} は

(3.1)
$$\sigma_{\mathrm{AB}} = \frac{\sigma_{\mathrm{A}} + \sigma_{\mathrm{B}}}{2}$$



B が A にくらべて非常に重い場合，A 分子だけが動いているように見える。まずこのような場合について，A と B との衝突頻度を計算する。

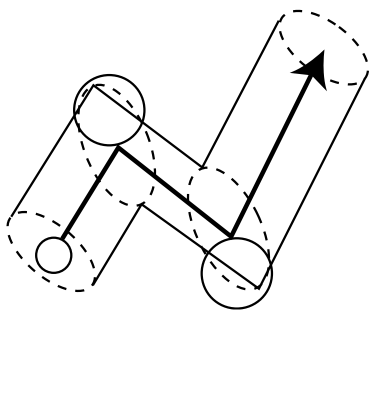


A 分子のスピードを u とする。B が静止していて無限に重く，A とは完全弾性衝突するとした場合，A のスピードは衝突によって変化しない。その分子を中心に，A の進行方向に垂直に半径 σ_{AB} の円を描く。円の面積は $\pi\sigma_{\mathrm{AB}}^2$ なので，この面は単位時間に $\pi\sigma_{\mathrm{AB}}^2 u$ の体積を掃引する。A 分子はその体積内に中心のある全ての B 分子に衝突する。

A 分子が B 分子に単位時間に当たる数

(3.2)
$$z = \pi\sigma_{\mathrm{AB}}^2 u n_{\mathrm{B}}$$

この考察では，A と B とが衝突することによって A の進行方向が変化することが考慮に入れられていない。A の進路が変わると衝突断面積の掃引する体積が減少するが，気体が稀薄であるとき（数密度が小さいとき）には，掃引体積の屈折による減少分は全掃引体積に比べて非常に小さいので，上の考察が妥当であると考えられる。



3.2 多数の重い分子と多数の軽い分子

次に，単位体積あたり A が n_{A} 個，B が n_{B} 個ある場合を考える。ここでも，B 分子は A 分子に比べて非常に重く，B は静止しているとみなして差し支えないとする。また，全体として希薄気体であるとする。

全ての A 分子が同じスピードであるとき，単位体積単位時間中に生じる A 分子と B 分子との衝突の総数

$$Z = \pi\sigma_{\mathrm{AB}}^2 u n_{\mathrm{A}} n_{\mathrm{B}} \tag{3.3}$$

しかし，現実にはこのようなことはあり得ない。平衡状態で A 分子の速度は Maxwell-Boltzmann 分布しているはずである。このときにはまず，$u_x \sim u_x + du_x$, $u_y \sim u_y + du_y$, $u_z \sim u_z + du_z$ （つまり $\vec{u} \sim \vec{u} + d\vec{u}$）の速度を持つ A 分子のみに注目する。単位体積中にある，そのような A 分子の数

$$dn_{\mathrm{A}} = n_{\mathrm{A}} \left(\frac{m_{\mathrm{A}}}{2\pi k_{\mathrm{B}}T}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{m_{\mathrm{A}}}{2k_{\mathrm{B}}T}(u_x^2 + u_y^2 + u_z^2)\right] du_x du_y du_z \tag{3.4}$$

単位体積単位時間中に生じる，$\vec{u} \sim \vec{u} + d\vec{u}$ の速度を持つ A 分子と B 分子との衝突の総数

$$\begin{aligned} dZ_{\mathrm{AB}} &= \pi\sigma_{\mathrm{AB}}^2 u n_{\mathrm{B}} dn_{\mathrm{A}} \\ &= \pi\sigma_{\mathrm{AB}}^2 u n_{\mathrm{A}} n_{\mathrm{B}} \left(\frac{m_{\mathrm{A}}}{2\pi k_{\mathrm{B}}T}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{m_{\mathrm{A}}u^2}{2k_{\mathrm{B}}T}\right] du_x du_y du_z \end{aligned} \tag{3.5}$$

気体全体で単位体積単位時間中に生じる A と B との衝突の頻度を計算するには，あらゆる速度の A を考慮すればよいので，式 (3.5) を u_x, u_y, u_z について積分する。

$$Z_{\mathrm{AB}} = \pi\sigma_{\mathrm{AB}}^2 n_{\mathrm{A}} n_{\mathrm{B}} \left(\frac{m_{\mathrm{A}}}{2\pi k_{\mathrm{B}}T}\right)^{3/2} \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} u \exp\left[-\frac{m_{\mathrm{A}}u^2}{2k_{\mathrm{B}}T}\right] du_x du_y du_z \tag{3.6}$$

u は式 (1.8) のように与えられるから，この積分を実行するには，速度空間中の極座標を用いるのがよい。積分範囲と式 (2.38) に注意して積分を行えば，次の式が得られる。

$$\begin{aligned} Z_{\mathrm{AB}} &= \pi\sigma_{\mathrm{AB}}^2 n_{\mathrm{A}} n_{\mathrm{B}} \left(\frac{m_{\mathrm{A}}}{2\pi k_{\mathrm{B}}T}\right)^{3/2} \int_0^{\infty} du \int_0^{\pi} d\theta \int_0^{2\pi} d\phi u^3 \sin\theta \exp\left[-\frac{m_{\mathrm{A}}u^2}{2k_{\mathrm{B}}T}\right] \\ &= \pi\sigma_{\mathrm{AB}}^2 n_{\mathrm{A}} n_{\mathrm{B}} \langle u \rangle \\ &= \pi\sigma_{\mathrm{AB}}^2 n_{\mathrm{A}} n_{\mathrm{B}} \sqrt{\frac{8k_{\mathrm{B}}T}{\pi m_{\mathrm{A}}}} \\ &= \sigma_{\mathrm{AB}}^2 n_{\mathrm{A}} n_{\mathrm{B}} \sqrt{\frac{8\pi k_{\mathrm{B}}T}{m_{\mathrm{A}}}} \end{aligned} \tag{3.7}$$

3.3 一般の場合

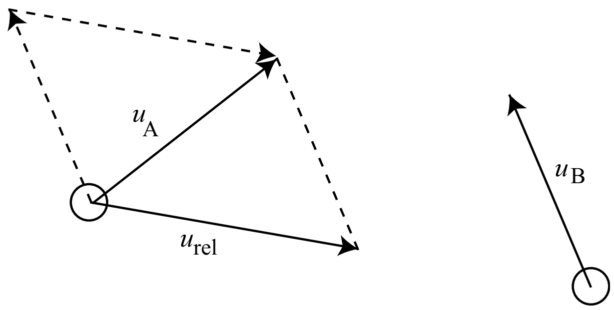
気体が稀薄であるという条件はそのままにして，B が非常に重いという条件をはずす。つまり，A も B も両方が Maxwell-Boltzmann 分布に従って運動している。この場合，各粒子の速度ではなく，2 粒子の相対速度 u_{rel} でものを考えれば，前節までの結果をそのまま使うことができる。これは，自分が B 分子にのって，そのときの A の見かけの速度を問題にするということである。相対速度 u_{rel} は次のように定義される。

$$\vec{u}_{\mathrm{rel}} = \vec{u}_{\mathrm{A}} - \vec{u}_{\mathrm{B}} = (u_{\mathrm{A}x} - u_{\mathrm{B}x}, u_{\mathrm{A}y} - u_{\mathrm{B}y}, u_{\mathrm{A}z} - u_{\mathrm{B}z}) \tag{3.8}$$

相対スピードは次のようになる。

$$u_{\mathrm{rel}} = |\vec{u}_{\mathrm{rel}}| = \sqrt{u_{\mathrm{rel}}^2} \tag{3.9}$$

$$u_{\mathrm{rel}}^2 = (u_{\mathrm{A}x} - u_{\mathrm{B}x})^2 + (u_{\mathrm{A}y} - u_{\mathrm{B}y})^2 + (u_{\mathrm{A}z} - u_{\mathrm{B}z})^2 \tag{3.10}$$



A 分子の内，速度が $\vec{u}_{\mathrm{A}} \sim \vec{u}_{\mathrm{A}} + d\vec{u}_{\mathrm{A}}$ の範囲にある分子と，B 分子の内，速度が $\vec{u}_{\mathrm{B}} \sim \vec{u}_{\mathrm{B}} + d\vec{u}_{\mathrm{B}}$ の範囲にある分子との衝突頻度は，

(3.11) $$dZ_{\mathrm{AB}} = \pi\sigma_{\mathrm{AB}}^2 u_{\mathrm{rel}} dn_{\mathrm{A}} dn_{\mathrm{B}}$$

ただし dn_{A} は式 (3.4) で，dn_{B} は同様の式で与えられるとする。容器内の全ての A, B 分子を考える場合には，式 (3.11) を全ての可能な $\vec{u}_{\mathrm{A}}$, $\vec{u}_{\mathrm{B}}$ について積分すればよい。

(3.12) $$Z_{\mathrm{AB}} = n_{\mathrm{A}} n_{\mathrm{B}} \pi\sigma_{\mathrm{AB}}^2 \left(\frac{\sqrt{m_{\mathrm{A}} m_{\mathrm{B}}}}{2\pi k_{\mathrm{B}} T} \right)^3 \iint \exp\left[-\frac{m_{\mathrm{A}} u_{\mathrm{A}}^2 + m_{\mathrm{B}} u_{\mathrm{B}}^2}{2k_{\mathrm{B}} T} \right] u_{\mathrm{rel}} d\vec{u}_{\mathrm{A}} d\vec{u}_{\mathrm{B}}$$

記述を簡単にするために $d\vec{u} = du_x du_y du_z$ とした。この積分は，u_{rel} が式 (3.9) のような複雑な形をしているので，非常に難しいように見える。しかし，次の事実に気づくと積分は簡単である。

(3.13) $$\frac{1}{2} m_{\mathrm{A}} u_{\mathrm{A}}^2 + \frac{1}{2} m_{\mathrm{B}} u_{\mathrm{B}}^2 = \frac{1}{2} M u_{\mathrm{G}}^2 + \frac{1}{2} \mu u_{\mathrm{rel}}^2$$

ここで，M は衝突する 2 分子の質量の和，$\vec{u}_{\mathrm{G}}$ は 2 分子の重心の速度，μ は換算質量である。

(3.14) $$M = m_{\mathrm{A}} + m_{\mathrm{B}}$$

(3.15) $$\vec{u}_{\mathrm{G}} = \frac{1}{M} (m_{\mathrm{A}} \vec{u}_{\mathrm{A}} + m_{\mathrm{B}} \vec{u}_{\mathrm{B}})$$

(3.16) $$\mu = \frac{m_{\mathrm{A}} m_{\mathrm{B}}}{M}$$

そして積分するときには，

(3.17) $$d\vec{u}_{\mathrm{A}} d\vec{u}_{\mathrm{B}} = d\vec{u}_{\mathrm{G}} d\vec{u}_{\mathrm{rel}}$$

であるから

(3.18) $$Z_{\mathrm{AB}} = n_{\mathrm{A}} n_{\mathrm{B}} \pi\sigma_{\mathrm{AB}}^2 \left(\frac{\sqrt{M\mu}}{2\pi k_{\mathrm{B}} T} \right)^3 \int e^{-M u_{\mathrm{G}}^2 / 2k_{\mathrm{B}} T} d\vec{u}_{\mathrm{G}} \int u_{\mathrm{rel}} e^{-\mu u_{\mathrm{rel}}^2 / 2k_{\mathrm{B}} T} d\vec{u}_{\mathrm{rel}}$$

それぞれの速度 $\vec{u}_{\mathrm{G}}$, $\vec{u}_{\mathrm{rel}}$ について，速度空間における極座標を用いれば，公式どおりに積分を行うことができる。

(3.19) $$Z_{\mathrm{AB}} = n_{\mathrm{A}} n_{\mathrm{B}} \pi\sigma_{\mathrm{AB}}^2 \sqrt{\frac{8k_{\mathrm{B}} T}{\pi\mu}}$$

A 分子同士の衝突頻度は次のようになる。

(3.20) $$Z_{\mathrm{AA}} = \frac{1}{2} n_{\mathrm{A}}^2 \pi\sigma_{\mathrm{AA}}^2 \sqrt{\frac{8k_{\mathrm{B}} T}{\pi\mu}} = \frac{1}{2} n_{\mathrm{A}}^2 \pi\sigma_{\mathrm{AA}}^2 \sqrt{\frac{16k_{\mathrm{B}} T}{\pi m}} = \frac{\sqrt{2}}{2} n_{\mathrm{A}}^2 \pi\sigma_{\mathrm{AA}}^2 \langle u \rangle$$

式 (3.19) と式 (3.20) とを比べると，Z_{AA} には (1/2) が余分にかけてある。A と B との衝突の場合，A は常に当たる方，B は常に当たられる方と考えることができる。しかし，A 同士の衝突の場合，ある A 分子は当たる方でもあり当たられる方でもあるため，衝突頻度の計算の際に二重にカウントされるのを防がなければな

らない。(1/2) が余分にかけてあるのはこのためである。

次に，ある一つの A 分子が B 分子と衝突する頻度は

$$z_{\mathrm{A}} = n_{\mathrm{B}}\pi\sigma_{\mathrm{AB}}^2\sqrt{\frac{8k_{\mathrm{B}}T}{\pi\mu}} \tag{3.21}$$

ある一つの A 分子が他の A 分子と衝突する頻度は

$$z = \sqrt{2}n_{\mathrm{A}}\pi\sigma_{\mathrm{AA}}^2\langle u\rangle \tag{3.22}$$

この場合，(1/2) のファクターを余分にかける必要はない。当たる方の A 分子が固定されているからである。$1/z_{\mathrm{A}}$ はある分子が衝突してから次に衝突するまでの間の時間間隔の平均である。

3.4　平均自由行程 mean free path

一つの分子が他の分子と衝突せずに飛行する平均距離を平均自由行程 λ という。これは，平均スピードと衝突頻度がわかっていれば簡単に計算できる。一成分気体の場合，式 (2.39) と式 (3.21) とから次の表式が得られる。

$$\lambda = \frac{\langle u\rangle}{z} = \frac{1}{\sqrt{2}n_{\mathrm{A}}\pi\sigma_{\mathrm{AA}}^2} \tag{3.23}$$

この量は温度に依存しない。

3.5　実　例

25°C で 1 atm (0.1 MPa) の N_2 気体を例にとって，衝突頻度が実際にどのような値になるか，見ておこう。

数密度 n, 分子数 N として，理想気体の場合

$$n = \frac{N}{V} = \frac{p}{k_{\mathrm{B}}T} = \frac{0.1\times 10^6\ \mathrm{J\ m^{-3}}}{1.38\times 10^{-23}\ \mathrm{J\ K^{-1}}\times 283\ \mathrm{K}} = 2.43\times 10^{25}\ \mathrm{m^{-3}} \tag{3.24}$$

$\sigma = 0.316$ nm として，衝突断面積

$$A = \pi\sigma^2 = 3.14\times(0.316\times 10^{-9}\ \mathrm{m})^2 = 3.14\times 10^{-19}\ \mathrm{m^2} \tag{3.25}$$

分子のモル質量 M_{w} として，平均スピード

$$\langle u\rangle = \sqrt{\frac{8k_{\mathrm{B}}T}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_{\mathrm{w}}}} = \sqrt{\frac{8\times 8.31\ \mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}}\times 298\ \mathrm{K}}{3.14\times 28\times 10^{-3}\ \mathrm{kg\ mol^{-1}}}} = 475\ \mathrm{m\ s^{-1}} \tag{3.26}$$

単位時間単位体積あたりの総衝突数

$$\begin{aligned} Z &= \frac{\sqrt{2}}{2}n^2A\langle u\rangle = 0.707\times(2.43\times 10^{25}\ \mathrm{m^{-3}})^2\times 3.14\times 10^{-19}\ \mathrm{m^2}\times 475\ \mathrm{m\ s^{-1}} \\ &= 6.23\times 10^{34}\ \mathrm{m^3\ s^{-1}} \end{aligned} \tag{3.27}$$

1 分子の単位体積あたりの衝突数

$$\begin{aligned} z &= \sqrt{2}nA\langle u\rangle = 1.41\times 2.43\times 10^{25}\ \mathrm{m^{-3}}\times 3.14\times 10^{-19}\ \mathrm{m^2}\times 475\ \mathrm{m\ s^{-1}} \\ &= 5.11\times 10^9\ \mathrm{s^{-1}} \end{aligned} \tag{3.28}$$

平均自由行程

$$\lambda = \frac{\langle u\rangle}{z} = \frac{475\ \mathrm{m\ s^{-1}}}{5.11\times 10^9\ \mathrm{s^{-1}}} = 9.30\times 10^{-8}\ \mathrm{m} \tag{3.29}$$

演習問題

3-1. 式 (3.13), (3.17) を証明せよ。

3-2. H_2 分子の直径は 0.218 nm，O_2 分子の直径は 0.296 nm であるとする。状態方程式は理想気体の状態方程式，速度分布は Maxwell-Boltzmann 分布に従うとして，300 K, 1 atm の一成分気体中における次の量の値を計算せよ。

(1) 数密度

(2) 平均スピード

(3) 単位時間あたりの 1 分子の衝突頻度

(4) 平均自由行程

3-3. 衝突頻度は二分子反応の反応速度の上限を与えると考えられる。活性化エネルギーがゼロであるとき，気相中の二分子反応速度定数を表す式を導け。

3-4. 気体分子が他の分子と衝突せずに距離 ℓ 飛ぶ確率を $P(\ell)$ と書く。

(1) 分子が ℓ から $\ell + d\ell$ の間に衝突する確率が ℓ に無関係であるとすると，$P(\ell)$ の減少率は $P(\ell)$ に比例する。つまり，k を比例定数として次の式が成り立つ。

(3.30) $$\frac{dP(\ell)}{d\ell} = -kP(\ell)$$

$P(\ell)$ を求めよ。$P(0) = 1$ と規格化されることに注意すること。

(2) 分子が他の分子と衝突せずに飛び続ける距離の平均 λ は次のように書ける。

(3.31) $$\lambda = \frac{\displaystyle\int_0^\infty \ell P(\ell) d\ell}{\displaystyle\int_0^\infty P(\ell) d\ell}$$

k と λ との関係を求めよ。

(3) λ が平均自由行程であるとして，k を分子の数密度と直径とで表せ。

(4) O_2 分子の直径は 0.296 nm である。300 K, 1 atm の O_2 の理想気体分子が衝突せずに 1 mm 進む確率を計算せよ。