衝突理論

☆ アレニウスの式

$$k = A\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

アレニウスパラメータ
- 頻度因子 A
- 活性化エネルギー E_a

☆ 反応が起こる頻度

$$A + B \longrightarrow P$$

2分子は、互いに影響を及ぼし合えるほど近づかないと、反応は起こりえない

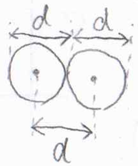
↓

衝突によって反応が起こると考える

衝突頻度を決める因子

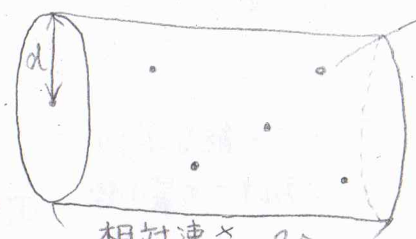
① 分子の大きさ

2分子が接触しているときの中心間距離は直径 d に等しい



2分子が異なるとき、$d = \frac{d_A + d_B}{2}$ とする

ある時刻において、1つの分子の並進運動のみに着目。



円柱の中にある中心の個数

〃

単位時間、1分子あたりの衝突回数

相対速さ v_{rel}

他の分子はすべて静止しているとみなす

$$\frac{d[P]}{dt} \propto \underbrace{\pi d^2}_{衝突断面積\ \sigma}\overline{v_{rel}}$$

d 以外の因子も考える

② 分子の速さ v

マクスウェル－ボルツマン分布

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

平均の相対速さ v_{rel}

$$\overline{v_{rel}} = \int_0^\infty v_{rel} f(v_{rel})\,dv_{rel}$$

$$= \left(\frac{\mu}{2\pi k_BT}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot 4\pi \frac{4k_B^2T^2}{2\mu^2}$$

$$= \left(\frac{8k_BT}{\pi\mu}\right)^{\frac{1}{2}}$$

ガウス積分

$$\int_0^\infty x^3 \exp(-\alpha x^2)\,dx = \frac{1}{2\alpha^2}$$

換算質量 μ

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

$$\frac{d[P]}{dt} \propto \sqrt{\frac{T}{\mu}}$$

③ 分子の数密度 ρ

$$\frac{d[P]}{dt} \propto \rho_A \rho_B \propto [A][B]$$

十分なエネルギーがないと反応は起こらない

$$\frac{d[P]}{dt} \propto \int_{E'}^{\infty} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dE$$

$$\propto \exp\left(-\frac{E'}{RT}\right)$$

E'：反応可能な運動エネルギーの最小値

以上のことより

$$\frac{d[P]}{dt} \propto \sqrt{\frac{T}{\mu}}\, \sigma \exp\left(-\frac{E'}{RT}\right)[A][B]$$

$\frac{d[P]}{dt} = k[A][B]$ より

$$k \propto \sqrt{\frac{T}{\mu}}\, \sigma \exp\left(-\frac{E'}{RT}\right)$$

衝突密度 z_{AB}

単位時間、単位体積あたりの衝突回数

$$z_{AB} = \sigma\, \overline{v_{rel}}\, \rho_A \rho_B$$

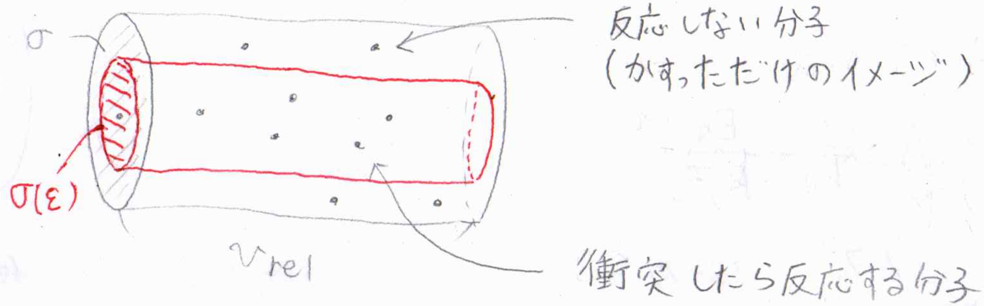
$$= \pi d^2 \sqrt{\frac{8k_BT}{\pi\mu}}\, N_A^2 [A][B]$$

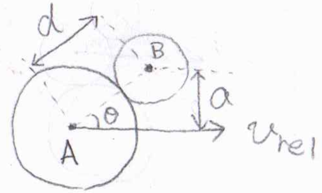
2分子が同種のとき、

$\mu = \frac{m_A}{2}$、 $\overline{v_{rel}} = \sqrt{\frac{16k_BT}{\pi m_A}} = \sqrt{2}\,\bar{v}$

$$z_{AA} = \underbrace{\frac{1}{2}}_{\text{重複回避}} \pi d^2 \sqrt{\frac{16k_BT}{\pi m_A}}\, N_A^2 [A]^2$$

☆関数としての衝突断面積 σ(ε)





$\sigma = \pi d^2$, $\sigma(\varepsilon) = \pi a^2$ $d > a$

$$\cos\theta = \sqrt{\frac{d^2 - a^2}{d^2}} = \sqrt{\frac{\sigma - \sigma(\varepsilon)}{\sigma}}$$

$\overrightarrow{AB}$方向への並進運動だけ考える

$\overrightarrow{AB}$方向への相対速さ $v_{rel}(\overrightarrow{AB}) = v_{rel}\cos\theta$

その運動エネルギー $\varepsilon(\overrightarrow{AB}) = \frac{1}{2}\mu [v_{rel}(\overrightarrow{AB})]^2$

$$= \frac{1}{2}\mu v_{rel}^2 \cos^2\theta$$

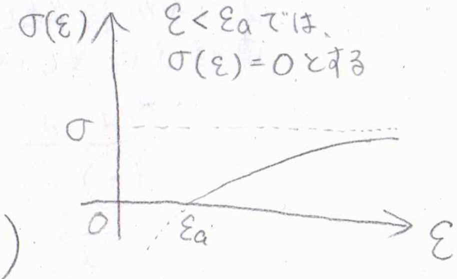
$$= \varepsilon \cos^2\theta$$

$\varepsilon(\overrightarrow{AB}) = \varepsilon_a$ とすると、

$$\varepsilon_a = \varepsilon\, \frac{\sigma - \sigma(\varepsilon)}{\sigma}$$

$$\sigma - \sigma(\varepsilon) = \sigma \cdot \frac{\varepsilon_a}{\varepsilon}$$

$$\sigma(\varepsilon) = \sigma\left(1 - \frac{\varepsilon_a}{\varepsilon}\right)$$



$\varepsilon < \varepsilon_a$ では、$\sigma(\varepsilon) = 0$ とする

$$\frac{d[P]}{dt} \propto \underbrace{\left[\int_0^\infty \sigma(\varepsilon)\, v_{rel} f(\varepsilon)\, d\varepsilon\right]}_{\text{円柱の体積の期待値}}[A][B]$$

$\varepsilon = \frac{1}{2}\mu v_{rel}^2$ より $d\varepsilon = \mu v_{rel}\, dv_{rel}$

$$f(v_{rel})\, dv_{rel} = \left(\frac{\mu}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} 4\pi v_{rel}^2 \exp\left(-\frac{\mu v_{rel}^2}{2k_BT}\right) dv_{rel}$$

$$= \left(\frac{\mu}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} 4\pi \left(\frac{2\varepsilon}{\mu}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_BT}\right) \frac{d\varepsilon}{\mu}$$

$$= \underbrace{\left(\frac{1}{\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} 2\pi \sqrt{\varepsilon} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_BT}\right)}_{f(\varepsilon)} d\varepsilon$$

$$\int_0^\infty \sigma(\varepsilon)\, v_{rel} f(\varepsilon)\, d\varepsilon$$

$$= \left(\frac{1}{\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot 2\pi \left(\frac{2}{\mu}\right)^{\frac{1}{2}} \sigma \int_{\varepsilon_a}^\infty \left(1-\frac{\varepsilon_a}{\varepsilon}\right) \varepsilon \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_BT}\right) d\varepsilon$$

$$\int_{\varepsilon_a}^\infty \varepsilon \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_BT}\right) d\varepsilon = \left[-k_BT\varepsilon \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_BT}\right)\right]_{\varepsilon_a}^\infty + k_BT\int_{\varepsilon_a}^\infty \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_BT}\right) d\varepsilon$$

$$= k_BT\,\varepsilon_a \exp\left(-\frac{\varepsilon_a}{k_BT}\right) + k_B^2T^2 \exp\left(-\frac{\varepsilon_a}{k_BT}\right)$$

$$= \varepsilon_a \int_{\varepsilon_a}^{\varepsilon} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_BT}\right) d\varepsilon + k_B^2T^2 \exp\left(-\frac{\varepsilon_a}{k_BT}\right)$$

$E_a = N_A \varepsilon_a$ とすると、

$$\frac{d[P]}{dt} \propto \sqrt{\frac{T}{\mu}}\, \sigma \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)[A][B]$$

E' と E_a は同一。

実験時の温度範囲で $\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ の変化に比べて $\sqrt{T}$ の変化が無視できるほど小さいとき、アレニウスの式に従う。

☆ 立体因子

予想される反応速度定数 k_{calc}

$$\frac{d[P]}{dt} = N_A \left[\int_0^\infty \sigma(\varepsilon)\, v_{rel} f(\varepsilon)\, d\varepsilon\right][A][B]$$

$$k_{calc} = \sigma N_A \sqrt{\frac{8k_BT}{\pi\mu}} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

多くの場合、実際の値 k_{obs} は、k_{calc} に比べてかなり小さい

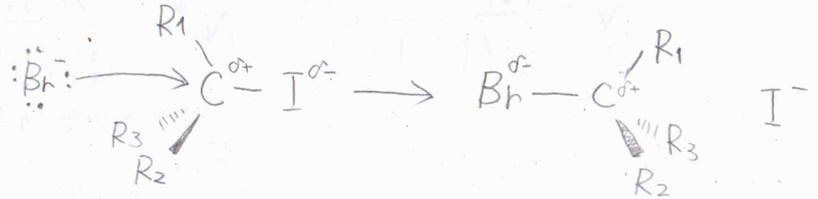
$P = \frac{k_{obs}}{k_{calc}}$ 立体因子

頻度因子 $A = P\sigma N_A \sqrt{\frac{8k_BT}{\pi\mu}}$

多原子分子ほど球形から大きく外れる

活性の高い部分へ適切な方向から衝突する必要がある

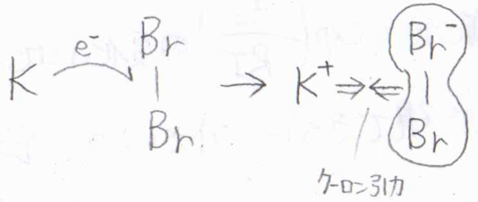
例) S_N2 反応



P>1 となることもある

例) 銛(もり)打ち機構

$$K + Br_2 \longrightarrow KBr + Br$$



衝突断面積の拡張

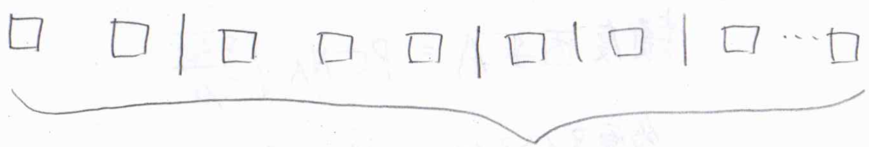
★ RRK (Rice-Ramsperger-Kassel) モデル

1次素反応

$$A \to P$$

分子を s 個の調和振動子(振動数はすべて ν)と見立てる。分子1個のエネルギー $E = nh\nu$、反応に必要な最小のエネルギー $E^* = n^*h\nu$ とする。

s 個の調和振動子に $nh\nu$ を振り分ける場合の数 N



□の数 n

|の数 $s-1$

$$N = \frac{(n+s-1)!}{n!(s-1)!}, \quad N^* = \frac{(n-n^*+s-1)!}{(n-n^*)!(s-1)!}$$

s 個の調和振動子のうち、1つに n^* 個量子を割り当てて、残り $n-n^*$ 個の量子を s 個の調和振動子で分ける

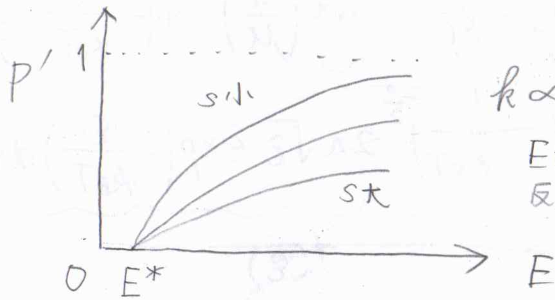
反応確率 $P' = \dfrac{N^*}{N}$

$$= \frac{n!}{(n+s-1)!}\frac{(n-n^*+s-1)!}{(n-n^*)!}$$

$$= \frac{(n-n^*+s-1)(n-n^*+s-2)\cdots(n-n^*+1)}{(n+s-1)(n+s-2)\cdots(n+2)(n+1)}$$

$n-n^* \gg s$ のとき、$P' \approx \left(\dfrac{n-n^*}{n}\right)^{s-1}$

$$= \left(1-\frac{E^*}{E}\right)^{s-1}$$



$k \propto P'$

Eが大きくなると、調和振動子の数は反応速度定数と無関係になる。