

どうにかする化学 ～ 反応速度・化学平衡編 ～

caprice @ <http://manavee.com/>

第 4 回：反応速度を決める因子 (1)

補足説明 ～ なぜ温度が上がると粒子の速度も上がるの？

なんででしょうか？ ぼちぼち証明を試みてみましょう。なお、以下の証明では簡単のために単原子分子理想気体を想定し、また力積と理想気体の状態方程式を既習であることを前提とします。

(証明)

初期条件として、次のようにおく。

体積が V [L]、1つの面の面積が S [m²]、一辺の長さが L [m] であるような立方体の容器に n [mol] の単原子分子理想気体が圧力 P [Pa]、絶対温度 T [K] で封入されている。なお、気体定数は R 、アボガドロ数は N_A [/mol] とする。また、分子は容器の壁や他の分子と弾性衝突をするものとする。さらに、容器内を飛び回っている分子の1個に注目し、その速度を $\vec{v} = (v_x, v_y, v_z)$ とする。なお分子同士が衝突してもその衝突は偏りなく乱雑に起きる弾性衝突をし、また全体で見た分子の運動エネルギーの総和も変化しないので、ここでは考慮しない。

では、 x 軸に垂直で yz 平面に平行な、立方体の1つの壁を A と呼ぶことにして上で注目した分子が壁 A に衝突するとどうなるか考えよう。このとき分子が壁から受ける力積 I は、 $+x$ 方向を正にとると、

$$I = -mv_x - mv_x = -2mv_x$$

また、壁が分子から受ける力積は I' は、

$$I' = -I = 2mv_x$$

となる。

また、分子が一度壁 A に衝突してから次に壁 A に衝突するまでの時間を Δt とすれば(この間に分子は一往復することに注意しよう)

$$\Delta t = \frac{2L}{v_x}$$

となり、単位時間あたりに分子は $\frac{1}{\Delta t} = \frac{v_x}{2L}$ 回壁に衝突することがわかる。

ここで、壁 A が単位時間に分子から受ける力積 I_t は直上の式と I' から、

$$I_t = \frac{v_x}{2L} \times I' = \frac{mv_x^2}{L}$$

したがって、単位時間あたりに壁 A が受ける平均的な力を $\overline{F_1}$ とすれば、

$$\overline{F_1} \times 1 = \overline{F_1} = I_t = \frac{mv_x^2}{L}$$

となる。

ここで、壁 A が単位時間あたりに全分子から受ける力 F は、

$$F = \overline{F}_1 + \overline{F}_2 + \cdots + \overline{F}_N = \sum_{i=1}^N \overline{F}_i$$

である。もちろん、どの分子もその速度の x 成分はおのおので”異なる”。そこで、 F_1 に目を移せば、ここでは v_x^2 の分子全体での平均値を考えればよいことがわかる。また、容器の中の n [mol] の気体中に含まれる分子の総数 N は、当然のごとく

$$N = nN_A$$

によって求められる。したがって、

$$F = \sum_{i=1}^N \overline{F}_i = N \frac{m\overline{v_x^2}}{L} = \frac{nN_A m\overline{v_x^2}}{L}$$

となることがわかる。

ここで、立方体中の圧力を P とすれば、

$$P = \frac{F}{S} = \frac{nN_A m\overline{v_x^2}}{SL} = \frac{nN_A m\overline{v_x^2}}{V}$$

となる。さらに、

$$|\overline{v^2}| = \overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}$$

である。また、先述のように分子は偏りなく乱雑に運動しているの、全体的に見ると x, y, z のどの方向に対しても等しい速度で動いている。従って

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2}$$

が成り立つ。

以上から、

$$v_x^2 = \frac{1}{3}\overline{v^2}$$

である。つまり P は、

$$P = \frac{nN_A m\overline{v_x^2}}{V} = \frac{nN_A m\overline{v^2}}{3V}$$

ここで、理想気体の状態方程式 $PV = nRT$ より P に上の結果を代入すれば、

$$\frac{nN_A m\overline{v^2}}{3} = nRT$$

これを整理して、

$$\frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2} \frac{RT}{N_A}$$

を得る。

したがって、 $m \cdot R \cdot N_A$ は定数であることから、 v は T のみによって決まることがわかる。つまり、温度が上がると粒子の速度も上がることがわかる。

(証明終了)

ちょっと一言

なぜ上の証明では単原子分子についてのみ考えたのか？

そんなことはどうでもいい？ どうでも良くありませんね??????? ではこの点について考察をして行きましょう。本来この説明には図があるほうがはるかにわかりやすいのですが、ちょっと図を作る時間がないので(おい) 次のホームページの一番上にある画像を見ながら考えてみてください。また、以下で扱う気体は全て理想気体であるとします。ホームページ：<http://www.chem-station.com/yukitopics/ir.htm>

まず、単原子分子の場合、単原子分子ができる運動は x 、 y 、 z 方向のいずれかに進むという 3 種類しかありません。そしてこれらの運動エネルギーは全て x 、 y 、 z 方向への速さを用いることで記述することができます(お気づきかもしれませんが、上の証明で出てきた最終的な式の左辺は単原子分子の速さのみによって記述できる運動エネルギーでした。このような運動エネルギーを「直線運動での運動エネルギー」と呼びます)。これはノートに図を描いていただければすぐにわかるかと思います。

では、2 原子分子、あるいは 3 原子分子ではどうでしょうか？ ここで先ほど挙げたホームページ先の画像が生きてきます。そう、すなわち 2 原子分子では原子結合間の振動エネルギーと分子全体で見た回転エネルギーの 2 つが頭をもたげてくるのです(もちろん、単原子分子でも回転エネルギーがあると言えはありますが、誤差として無視できる程度のもことになります。気になる方は、単原子分子を均一な密度を持つ球だと仮定した上で <http://banyuu-itienne2010.seesaa.net/category/9854136-1.html> を参照して計算を試みてください。オーダーを考えただけでもごく小さな値になることがわかるかと思います)。さらに、3 原子分子の場合は…(後はもう言わなくてもわかるかと思います。ただし、ホームページにあるような変角振動が起きる 3 原子分子は折れ線形のもののみであることは注意しておきます)。

要するに 2 原子以上が絡む分子を考えようとすると、その分子の運動エネルギーは直線運動での運動エネルギーを考えるだけでは計算できないために、上の証明では単原子分子についてのみ考えた、というのが真相だったわけです。

入試問題でこのようなことを聞く大学をわしはほとんど見たことがないので(だからこの項目は「ちょっと一言」に入っているわけです)、忘れ去っていただいても結構です。ただし、「こういうわけでこういう風に証明を進めたのだ」という意図は理解しておいてください。

「粒子」と「分子・原子」

他の先生・生徒さんから指摘を受ける可能性があると思うので、重箱の隅をつつくようではありますが、1 つだけ注釈を入れておこうと思います。

この授業では「粒子」という単語を使って説明を完結させていますが、厳密に言えば当然これは間違いです。本来ならば「分子」「原子」という単語を用いて厳密に説明するべきなのですが、ここではあえてわかりやすさと教科書の記述とを考慮して「粒子」という言葉を使わせていただいています。その点については誤解なきようお願いしたいと思います。

おまけのおまけ ～ どうでもいい話 ～

はい、どうもお久しぶりです。夏休みも過ぎて高校3年生の方なんかは目が血走ってくる時期だろうな…と思う今日この頃です。皆さんはいかがお過ごしでしょうか？

授業を見てもわかるように、最近ようやく髪を切る機会を得たので髪を切ってきました。髪を切る前に行ったバイトの面接で落とされたので「そろそろ髪切ろう…」という思いに至ったのです。

やはり切ると頭の涼しさが桁違いですね！ 風通しの良さが全く違います。道ばたですれ違った人にガン見されることもなくなりました。さらに、あれぐらいの長さだと前がほとんど見えなくなってくるので、髪切る前と後の本を読む早さも全く違います。良いことづくめですね！ ただ面倒なのは、頻繁にひげを剃る必要が出てきたことぐらいでしょうか (あれぐらいの髪の長さだと顔が隠れるので頻繁にひげをさらなくてもあまりバレない)。皆さんも (特に宅浪の方) 身だしなみには十分お気をつけ下さい。わりと本気で。