

## 氣態反應速度論(衝突説)

市川禎治

## 緒言

氣態化學反應は容器壁微量の不純物等の影響を受けて接觸的反應を供ふ場合が尠くない。從來氣態均一系の反應 (Gaseous Homogeneous Reaction) と觀られて居たものも、これを更らに深く研究する時其處に容器壁の接觸作用を見出すことが多いのである。吾々が今取扱ふものは勿論かくの如き接觸反應を供はざる瓦斯均一系の反應であるは云ふまでもない。

## 活性化エネルギー

Van't Hoff は平衡恒數と溫度との間に次の關係あることを熱力學的に導いて居る。

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{Q}{RT^2} \quad (1)$$

然るに質量作用の定律より吾々は

$$K = \frac{k_1}{k_2}$$

なる關係を知つて居る。こゝに  $k_1$  及び  $k_2$  は夫々一つの反應系の正逆兩反應の反應速度恒數である。この關係と(1)式とより

$$\begin{aligned} \frac{d \ln k_1}{dT} &= \frac{A_1}{RT} + B \\ \frac{d \ln k_2}{dT} &= \frac{A_2}{RT} + B \end{aligned} \quad (2)$$

が得られる。こゝに  $A_1$  と  $A_2$  との差は  $Q$  になるべきである。  $B$  は溫度に無關係なる恒數とす。この(2)の關係は吾々が熱力學的に反應速度を攻究して達し得る最後の式である。 Arrhenius<sup>(1)</sup> は 1889 年一つの假説

(36)

(市川貞治) 氣態反應速度論 衝突説

を提出し、反應に興る分子は分子總數の内、ある特殊の状態にある一部分に過ぎずして、反應速度を定むるものは實にこの特殊の分子——活性分子——の數にあることを述べて居る。今一個の活性分子が單位時間に反應に興るべき機會(Chance)を $k'$ とし、 $\omega$ を以て活性分子數の全分子數に對する比とすれば次の關係が成立する。

$$k = k' \omega \quad (3)$$

$k$  は反應速度恒數である。Arrhenius は活性分子と非活性分子間には溫度によりて(1)式で示さるゝが如き變化を爲す平衡關係があることを假定して居る。故に今 $\omega$ を非常に小であるとすれば(1)式によりて

$$\frac{d \ln \omega}{dT} = -\frac{q}{RT^2} \quad (4)$$

なる關係が成立する。 $q$  は非活性分子を活性分子に變化さす爲に要する熱量であつて所謂活性化エネルギーである。(3)と(4)とより

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{q}{RT^2} \quad (5)$$

が得られる。この式と(2)式とは同一の式であつて、吾々は(2)式に於て $A_1, A_2$ は活性化エネルギーであり、又 $B=0$ なることを知るのである。

#### 反應速度恒數と活性化の速度

前述(5)式はこれを精密に書けば

$$\frac{d \ln \frac{k}{k-k}}{dT} = -\frac{q}{RT^2} \quad (6)$$

となる。Arrhenius は活性分子と非活性分子とは互變異性體(Tautomer)であるとしたが若し吾々がこの考に従ひて(6)式を積分すれば

$$\ln \frac{k}{k-k} = -\frac{q}{RT}$$

即ち  $k = k' \frac{1}{1 - e^{-\frac{q}{RT}}}$  (7)

が得らる。  $q$  を  $RT$  に比して非常に大とすれば(7)式は

$$k = k' e^{-\frac{q}{RT}} = k' e^{-\frac{E}{RT}} \quad (E=q) \quad (8)$$

となる。(8)式の  $k'$  は前述の如く活性分子が單位時間に反應に與る機會であるが、一分子反應に於ては分子が活性化されてより分解する迄の時間即ち活性分子の平均生命の逆數に比例すべきである。然してこの平均生命は一定の條件下では不變と見做さるゝが故に一分子反應の速度は結局

$$-\frac{dC}{dt} = kC = k' e^{-\frac{E}{RT}} C \quad (9)$$

で示さるゝであらう。二分子反應に於ては  $k'$  は活性分子の與る分子間の衝突數に一致すべきである。故に二分子反應速度は結局

$$-\frac{dC}{dt} = kCC' = k'T^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{E}{RT}} CC' \quad (10)$$

で示さるべきであらう。

(9)式と(8)式とより吾々は次の關係を得る。

$$\alpha = e^{-\frac{E}{RT}} \quad (11)$$

即ち活性分子は一定の溫度に於ては Maxwell の分配の定律に支配され、その數は總分子數に對して常に分配律の示す處の一定の比率を有するものである。今これ等活性分子が化學反應に使用され消失せば上述分配律の示す處の比率は忽ち破られ(9)及び(10)式に於て  $e^{-\frac{E}{RT}}$  の變化となり反應速度恒數は反應の進行と共に變化するであらう。然るに反應速度恒數は一定の溫度に於ては常に恒數であつて反應の進行と共に變化するものではない。故に活性分子と總分子數との比率は反應の有無或は反應の進行によりて變化してはならぬのである。これが爲には反應によりて破られたる比率は反應の速度よりも速かな

(38)

(市川貞治) 氣態反應速度論(衝突説)

る速度を以て再び元の値に恢復せらるべきを必要とする。こゝに於て吾々は活性化の機構として上述の要求に應ずるものを探らねばならぬ必要がある。

従來活性化の機構として提出されて居るものを大別して二つとなすことが出来る。即ち

A. 分子間の衝突による活性化

B. 輻射の吸収による活性化

である。これ等二つの内(B)輻射の吸収による活性化に就ては已に本誌第一輯に於て堀場教授が化學反應と輻射説の題下にその概説を試みられたので私は(A)分子間の衝突による活性化に就て述べて見たいと思ふのである。

#### 衝突による活性化機構

従來活性化に必要なエネルギーの源泉を分子間の衝突に求めたる諸説を大別して二つとなすことが出来る。即ち

I. 衝突に際して活性化に使用さるるエネルギーを單に分子の運動エネルギーに限るもの。

II. 唯單に運動エネルギーのみならず分子内の種々の他の形のエネルギーも活性化エネルギーとして有効であるとするもの。

との二つである。

I. 先づ活性化エネルギーを運動エネルギーのみに求め、この機構を一分子反應及び二分子反應に適用すれば如何。平均速度より相當大なる速度を有する分子が他の分子と衝突する時後者を活性化するといふ機構は随分古くから唱へられた處であるが1922年 Lindemann<sup>(3)</sup>はこの機構を以て最も可能に富めるものとしてこの説の發達に一進

歩をもたらしたのである。然し乍ら1923年 Christiansen 及び Kramers<sup>(8)</sup>はこの機構を  $N_2O_5$  の分解(一分子反應)に適用する時に不可なることを明かにした。Tolman<sup>(4)</sup>も亦1925年一つの計算を試み一分子反應及び二分子反應に就てこの機構の適否を論じて居る。以下暫く彼の説を紹介するであらう。

衝突による活性化に就て正確なる計算を試みんには勿論分子の構造に關して詳細なる知識を必要とするであらうが、二個の分子が衝突する時、分子の有する運動エネルギーの内、分子内の他の形のエネルギーに變じ得る量は分子運動論の教ふる處によれば

$$\epsilon = \frac{1}{2} \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} V^2 \quad (12)$$

こゝに  $m_1, m_2$  は夫々衝突に與りたる二つの分子の質量、 $V$  はこれ等二つの分子の相對速度が二つの分子の重心を結びつけたる方向に於て有する分速である。今一分子に就ての活性化エネルギーを  $\epsilon$  とし  $V$  が(12)式で與へらるゝよりも大なる値を持つが如き衝突は悉く活性化を供ふものとす。Langevin 及び Rery<sup>(5)</sup>によればかくの如き衝突の回数が全衝突回数に對して持つ比は

$$e^{-\epsilon/kT} = e^{-\frac{1}{2} \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} V^2 / kT}$$

にて與へらる。故に活性化の速度は

$$\frac{dN_{act}}{dt} = Z e^{-\epsilon/kT} \quad (13)$$

となる。Zは全衝突回数である。運動論より得らるゝZの値を(13)式に入れ且つ適宜に書き變ふれば

$$\frac{dC_{act}}{dt} = AC^2 \sigma^2 \sqrt{\frac{4\pi RT}{M}} e^{-\frac{\epsilon}{kT}} \quad (14)$$

こゝに A は Avogadro の數、C は反應瓦斯の濃度、 $\sigma$  は瓦斯分子の直徑、M

(40)

(市川頼治) 気態反應速度論(衝突説)

はその分子量,  $E$  は一モルに就ての活性化のエネルギーである。(14)式に於て  $A = 6.06 \times 10^{23}$ ,  $\sigma = 10^{-7}$  と置けば

$$\frac{dC_{act}}{dt} = 3.25 \times 10^{14} e^{-\frac{E}{RT}} C^2 \quad (15)$$

Daniels 及び Johnston<sup>(6)</sup> は温度  $25^\circ$ ,  $1.5 \times 10^{-5}$  mol/c.c. の濃度に於て  $N_2O_5$  の分解速度の測定を行つて居るが今  $C$  の値としてこの値をとすれば(15)式より

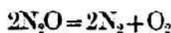
$$\frac{dC_{act}}{dt} = 4.9 \times 10^6 e^{-\frac{E}{RT}} C \quad (16)$$

が得られる。然るに彼等の得たる反應速度の式は

$$-\frac{dC}{dt} = 4.56 \times 10^{13} e^{-\frac{E}{RT}} C \quad (17)$$

である。今この(16)式と(17)式とを比較する時明かに反應速度は活性化の速度より速かである。即ちこの活性化の機構は吾人が先きに述べたる必要なる条件を満さざるものであつて、吾々はこの機構によりては實際の反應速度を説明することは出来ないのである。尙活性化が階段的に行はるとするも吾々は結局この機構によりては實驗的に得らるゝ反應速度を證明するに足る活性化の速度を得るに至らないのである。上述の如くこの機構は一次反應に於ては到底不可たるを免れないが二次反應の時如何。

二次反應の實例として Hinshelwood 及び Burk<sup>(7)</sup> の行ひし



の反應をとる。彼等によれば反應速度は

$$-\frac{dC}{dt} = 7.60 \times 10^{13} T^{1/2} e^{-\frac{58450}{RT}} C^2 \quad (18)$$

で與へらる。58450 カロリーはその活性化エネルギーである。

一般に二次反応の場合には次の如き三つの場合を想像することが出来る。

- (a) 反応は活性分子と不活性分子との衝突によりて起る。即ちこの場合に於ては活性化のエネルギーが衝突する二つの分子の内一方にのみ集中されて居ることになる。
- (b) 反応は各々ある程度に活性化されたる二つの分子の衝突によりて生ずる。この場合各々の分子の活性エネルギーを  $\epsilon_1$  及び  $\epsilon_2$  とすれば  $\epsilon_1 + \epsilon_2 = \epsilon$ ,  $\Delta\epsilon = E$  ( $A$  は Avogadro の数)なる関係のあるべきは勿論である。即ち衝突する兩分子の活性エネルギーの和が  $\epsilon$  を超過するが如き衝突ならば其處に反応が起ると考ふるのである。
- (c) 最初不活性なる二分子が衝突によりて活性化し、同一の衝突によりて直ちに反応が起るとするものである。

先づ(a)の場合に就て考ふるに活性化の速度は(15)式によりて

$$\frac{dC_{act}}{dt} = 3.25 \times 10^{12} T^{1/2} e^{-\frac{58450}{RT}} C^2 \quad (19)$$

この式と(18)式とを比較するに活性化の速度は到底反応速度に及ばない。故に(a)の如き機構では二次反応は説明されないことになる。

- (b) の場合に於ては各分子を活性化する爲のエネルギーは(a)の場合の  $\frac{1}{2}$  で足ることになる。即ち一モルに就て

$$\frac{58450}{2} = 29230 \text{ カロリー}$$

で足りることになる。故に活性化の速度は(15)式によりて

$$\frac{dC_{act}}{dt} = 3.25 \times 10^{12} T^{1/2} e^{-\frac{29230}{RT}} C^2 \quad (20)$$

となる。(18)式と(20)とより

(42)

(市川龍治) 気態反応速度論(衝突説)

$$\frac{\text{活性化の速度}}{\text{反応速度}} = 0.043e^{\frac{20730}{RT}}$$

即ち Hinshelwood の行つた最高の温度 1125° に於ても尙活性化の速度は反応速度よりも約二萬倍の速さである。故に (a) の如き機構は實在の二分子反応を説明し得ることになる。即ち (b) の機構は理論的に可能である。

最後に (c) の場合に於ては活性化と反応とが同一の衝突で行はるゝのであつて、かゝる一回の衝突で二分子が反応する故に反応の速度は明かに (19) 式の二倍となる。即ち

$$-\frac{dC}{dt} = 6.50 \times 10^{12} T^{1/2} e^{-\frac{58450}{RT}} C^2 \quad (21)$$

この値は (18) 式によりて與へられたる實測の反応速度と極めて近き値を有すると雖も尙不充分である。

以上を總括すれば、運動エネルギーのみを以てする活性化の機構は一分子反応にはこれを全然考ふることが出来ないが、二分子反応に於ては上述 (b) の場合が可能である。故に運動エネルギーのみを以てする活性化と雖も二分子反応を説明するに足るのである。

II. 衝突に際して分子内のエネルギー (Internal Energy of Molecule) も亦活性化のエネルギーとして有効であるとするもの。

上述の如く二分子反応は運動エネルギーのみを以てするもこれを説明し得る故に、吾々はこの II の機構に就ては單に一分子反応にこれを適用して果して實際の反応速度を如實に説明し得るや否やを見れば足りるのである。

G.N. Lewis<sup>(8)</sup> は 1925 年反応速度に關して一論文を發表して居る。この論文の主眼とする處は光量子と反応瓦斯分子との衝突を基礎とし幅

射説によりて一分子反應を説明せんとするにあるが、活性化エネルギーに關して興味ある定義を下して居る。即ち一分子反應の場合に於ては分子が分解するにはその分子内のエネルギーが少くともある一定の値に達することを必要とする。彼はこの分解を起すに必要な最小の分子内部エネルギー (Internal Energy) を以て活性化のエネルギーと名づけて居る。即ちこの Lewis の考へに従へば Arrhenius と異り活性分子と不活性分子との差は單に内部エネルギーの量の差にあることになるのである。彼は從來の如く活性化エネルギーの源を單に運動エネルギーのみに求むることなくこれを分子の内部エネルギーにも求むるならば  $N_2O_5$  の如き分子内の自由度の大なるものにおいて、衝突に際して相手の分子を活性化する衝突回数は大いに増加されて充分に反應速度を説明するに足りるであらうと述べて居る。

Hiushelwood もその著書 (Kinetics of Chemical Change in Gaseous Systems, Oxford University Press, 1926, page 52, 95) に於て同様の意見を述べて居る。彼の言葉を借りて云へば、活性化エネルギーの源を運動エネルギーにのみ限らねばならぬ何等の理由を認め難い。否寧ろ衝突に際して他の總ての分子の内部エネルギー(分子廻轉のエネルギー、分子内原子の振動のエネルギー等)も共に一つのエネルギーの泉の中に投入され、其處より新しきエネルギー分配が生れ出ると解すべきである。然も種々の形のエネルギーに於ても、その分配律は Maxwell の法則に従ふが故に、これ等のエネルギーが總て活性化に役立つとするも何等の不都合を見ないと。

尙最近 Sir J.J. Thomson<sup>(9)</sup> も上述の人々と同様の見解のもとに一分子反應の反應速度を取扱ひ、以て Hirst 及び Rideal<sup>(10)</sup> が  $N_2O_5$  の分解に關して得たる種々の事實を理論的に説明して居る。

(44)

(市川禎治) 気態反応速度論(衝突説)

Hirst 及び Rideal は  $N_2O_5$  の分解に於ける反応速度と壓との關係を研究し、この一分子反応速度は瓦斯の壓が 0.27 m.m. Hg より大なる時は瓦斯の壓に無關係であること、それ以下に於ては反応速度は壓の降下と共に増加し遂に壓が比較的高かりし時の値の約五倍に達することを發見したのである。J.J. Thomsen は  $N_2O_5$  は  $2NO_2$  と  $O$  とに分解する故に  $N_2O_5$  の分子中には  $NO_2$ ,  $NO_2$  及び  $O$  の三つの振動粒子があると考へる時はこれ等三個の粒子は都合六個の振動に關する自由度を有することになる。今これ等の一自由度毎に平均  $\frac{1}{2} RT$  のエネルギーを有するものとし、 $N_2O_5$  が自ら分解する爲には尠くとも内部エネルギーが  $\omega$  に達することを必要とすと考ふる時は

$$\omega = \frac{1}{2} \times 6RT + \omega$$

なる關係ある  $\omega$  はこれを外部より附加しなければならぬ。Thomson は分子がその内部エネルギーとして附加さるべき  $\omega$  を得て分解が起る迄にある時間を経過するてふ簡單なる考をとり入れることによりて、Hirst 及び Rideal の實測即ち壓が比較的に高き時は  $N_2O_5$  の分解速度が壓に無關係なることを理論的に誘導し、更らに壓の低き時に於ける反応速度の變化に就ては分子内の原子間に作用する力を不連続的であるとしてこれを説明せんと試みて居る。

以上述べた處によりて衝突による活性化は二分子反應に於てはこれが可能性あることを證明し、一分子反應の場合と雖も分子内の内部エネルギーを活性化のエネルギーの源泉の内に包含する時は必ずしも不可能でないことを明かにした積りである。然しこの理論は尙發達の途上にありて、これを輻射説と對比して何れを否何れを可と判然區別するは困難である。輻射説の發達はその源を衝突説の不備に發

して居るが、以上述べた如く衝突説も輻射説に比して決して遜色あるものではない。殊に興奮水銀分子の化學反應に及ぼす影響(本誌第一輯近森氏興奮水銀分子による化學作用の項参照)及び種々の光化學反應の機構を考ふる時、分子間の衝突に際して一つの分子の内部エネルギーが他の分子の内部エネルギーに移轉したと見るべき場合が尠くないのを思ふ時、衝突説の將來にも多大の光明を認めるものである。

昭和二年六月十七日

## 文 獻

- (1) Arrhenius, *Zeit. Phys. Chem.*, 4, 226, (1889).
- (2) Lindemann, *Trans. Faraday Soc.*, 17, 598, (1922).
- (3) Christiansen u. Kramers, *Zeit. Phys. Chem.*, 104, 451, (1923).
- (4) Tolman, *J. Am. Chem. Soc.*, 47, 1524, (1925).
- (5) Langevin and Rery, *Le Radium*, 10, 142 (1913).
- (6) Daniels and Johnston, *J. Am. Chem. Soc.*, 43, 53 (1921).
- (7) Hinshelwood and Burk, *Proc. Roy. Soc.*, 106 A, 284, (1924).
- (8) G. N. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.*, 47, 1515, (1925).
- (9) J. J. Thomson, *Phil. Mag.*, 7th Series, No. 13, 241, (1927).
- (10) Hirst and Rideal, *Proc. Roy. Soc.*, 109 A 526, (1927).