

化 學 總 論 (講 演)

堀 場 信 吉

本講演は本年五月廿四日 日本中等教育理化学協会大阪支部席上に於て
主として中等教員諸氏の爲めになした講演の原稿である。

化学總論と題して私は此處に限られたる時間の中に近代の化学が如何なる思想の
許に建設され且つ研究が行はれつゝあり而して如何いふ方向に發達しつゝあるかと
云ふ事に就て御話を致し度いと思ふ。勿論短時間内の事であるから其の詳細の點に
立ち入る事は出来ない。單に其の Birds eye view を御示しするに過ぎない事を御
斷りして置く。

一體化学とは如何なる學問であるか。私は拙著中學校化学教科書に「化学とは自然現象を研究する自然科学の一部門であつて物質を相互に區別する性質を調査し異なる物質の分離の方法を考察し又物質相互の變化を研究する學問である」と定義を下した。其處で化学の研究の對稱物は物質である。先づ(i)物質とは如何なるものかと云ふ問題が生ずる。次に(ii)物質が如何なる状態にて存在するか即ち物質の存在の状態、所謂聚合體の問題が来る。次に(iii)物質相互間の變化と云ふ事になると其の變化に伴ふエネルギーの變化が極めて重要な問題となる。(iv)其處でエネルギーの變化を最も一般的に取り扱ふ熱力学よりの見方の化学の必要が生じて来る。此が化学視和力論である。(v)然し吾人は物質の變化を單に熱力學的に見ただけでは満足する事が出来ない。何んとなれば其は全く變化の途筋に就ては一言も致へて呉れない。其處で吾人は化学反應の速度を研究する必要が生じる。而して反應の機構を窺ふとするのである。此が現在の化学反應速度論の目的である。(vi)化学反應の中觸媒作用によるものは化学反應の速度を變化させるもので一般化学反

應の研究には勿論工業的にも極めて重要なものであつて此の作用の秘密も反應速度の研究から現時や、其の正體を推察せられる様になつて來た。(vii) 其の他や、特種の問題になるが最近の研究の興味の中心となつてゐるものは光の化學作用の問題である。(viii) 又吾人の日常生活に最關係の深い膠質態の化學の問題等である。私は上述の諸般の事柄を全般に亘つて近時進歩の趣勢を極めて簡単に論じて見たいと思ふ。これが本講演の趣旨である。

I. 原子、分子、原子價の問題

洋の東西を問はず古は物質の本體は地、水、火、風等の元素からなると考へて居つた。然しすでに二千年前希臘の哲學者に Democritus (400 B. C.) は吾人が現在有する原子の考へを既に持つて居つた。たゞ此の如き遠見を有する哲人があつたにしても此は坐つて考へた思想である。今日の科學の立場からではない。立つて實驗をして實驗上の事實に根據を置いて物質の根源を原子 (Atom) としたのは有名な Dalton (1803) の事である。Dalton の原子の考が Gay Lussac の氣體反應の定律に當て嵌て不完全であつたから Avogadro が原子の他に分子の考を誘導した事はよく御承知の事であるからこゝには説明をしない。此の原子説、分子説は化學上の實驗上の事實を遺憾なく説明するので化學者、物理學者共に之を認めたのであるが其等の實在の實驗的證明は比較的最近になされた事である。分子の大きさは普通 10^{-8} cm の程度のもので此は如何なる強力の顯微鏡を用ひても見る事が出来ない。顯微鏡の見得る範圍は用ひる光の波長の $1/2$ を限りとする。可視光線の波長を大略 $800\mu\mu - 400\mu\mu$ とせば $200\mu\mu$ のものを見るのが極限である。たとへば紫外光線を用いた處で其の認め得る範圍は $100\mu\mu$ の程度で分子の大きさ $0.1\mu\mu (=10^{-8}$ cm) の程度までには中々距離がある。但し分子原子を見る事の出来ない以上は其等の存在をやはり假説とせなければならぬ。其處で化學上極めて必要なる數値分子量、原子量の如きも分子、原子の重量に比例した數値と云へば大變解りやすいが分子、原子の實在の證明の出来るまでは W. Ostwald などは科學上の正確な議論を必要とする點から分子

説原子説をあくまで假説として然かも化學上意義ある分子量原子量なる數値はたとへ分子原子の假説が破れても尙ほ意義あるものなる事を強説した。然し今や分子、原子の實在は色々の實驗的事實から證明された。即ち顕外顯微鏡による膠質極子の運動の状態からの推測、結晶體の分子配列の X 線分析、 α 粒子の運動の途の質寫其他の色々の事實から分子、原子の實在は證明された。言ひ換ふれば、分子、原子の實在は今や假説の域を脱して事實と認めて何等の不都合が無い。其處で化學上の分子量も原子量も今では簡單に分子、原子の重さに比例する數量と見て差し間へが無い様になつた。扱て各元素の原子なるものが物質存在の究極の單位かと云ふにそうで無い。其は J. J. Thomson 等の真空放電の現象の研究から明にされた。即ち水素の原子の約 $1/2000$ に近い少なる實在がある。其は負の電荷を有してゐるもの所謂電子である。Mendeleeff (1869) は既に各元素の原子量の配列から各元素に週期のある事を知つた。今各元素の原子が全く獨立のもので全然無關係のものならば其處に相互に週期的的關係があると云ふ筈が無い。今原子以下の少さい存在電子が見出された時各元素の原子は此の少さい粒子電子からなると考へるのは正當の考へである。J. J. Thomson は正に荷電されたものの中に電子がある配列をしてゐるものが原子であるとした。長岡博士は太陽系の如く中心に正に荷電された核があつて其の周圍に電子が廻轉してゐるとした。Rutherford は長岡博士と同様の考へを以つて原子の中心に正の電荷が集中してゐる事を實驗的證明を與へた。其處で原子のモデルとして中心に正の電荷のある核が存在して其の周圍に電子が太陽の圍を地球が廻つてゐる様に廻轉してゐるとしたが困つた事には斯様の系では廻轉してゐる電子が漸次エネルギーを失つて遂には中心の核の中に落ち込む事になる。然るに原子なるものは一般に極めて安定なる存在である。其處に思想上大なる矛盾が存在する。此の困難を除去したのが有名な Bohr (1913) であつて、即ち Bohr は古典力學以外に量子論を應用して、水素のモデルを興へて、夫から漸次擴張して原子全體のモデルを考へた。Bohr の興へた原子内の電子の配列は其の後改良されて今では量子論

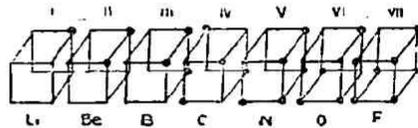
化 学 總 論 (坂場信吉)

(37)

		K	L	M	N ₁	N ₂	N ₃	N ₄	O ₁	O ₂	O ₃	P ₁	P ₂	P ₃	Q
		1	2	3	4				5	6	7	8			9
		-	-	-	0	1	2	3	0	1	2	0	1	2	0
					s	p	d	f	s	p	d	s	p	d	s
37	Rb	2	8	18	2	6			1						
38	Sr	2	8	18	2	6			2						
39	Y	2	8	18	2	6	1		2						
40	Zr	2	8	18	2	6	2		2						
41	Nb	2	8	18	2	6	4		1						
42	Mo	2	8	18	2	6	5		1						
43	Mn	2	8	18	2	6	5		2						
44	Ru	2	8	18	2	6	7		1						
45	Rh	2	8	18	2	6	8		1						
46	Pd	2	8	18	2	6	10								
47	Ag	2	8	18	2	6	10		1						
48	Cg	2	8	18	2	6	10		2						
49	In	2	8	18	2	6	10		2	1					
50	Sn	2	8	18	2	6	10		2	2					
51	Sb	2	8	18	2	6	10		2	3					
52	Te	2	8	18	2	6	10		2	4					
53	J	2	8	18	2	6	10		2	5					
54	X	2	8	18	2	6	10		2	6					
55	Cs	2	8	18	2	6	10		2	6		1			
56	Ba	2	8	18	2	6	10		2	6		2			
57	La	2	8	18	2	6	10		2	6	1	2			
58								1							
ヨリ	稀土類	2	8	18	2	6	10	13							
71								13							
72	Hf	2	8	18	2	6	10	14	2	6	2	2			
73	Ta	2	8	18	2	6	10	14	2	6	3	2	2		
74	W	2	8	18	2	6	10	14	2	6	4	2	2		
75	Re	2	8	18	2	6	10	14	2	6	5	2	2		
76	Os	2	8	18	2	6	10	14	2	6	6	2	2		
77	Ir	2	8	18	2	6	10	14	2	6	7	2	2		
78	Pt	2	8	18	2	6	10	14	2	6	8	2	2		
79	Au	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	2	2		
80	Hg	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	2	2		
81	Tl	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	2	2	1	
82	Pb	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	2	2	2	
83	Bi	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	2	2	3	
84	Po	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	2	2	4	
85	-	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	2	2	5	
86	Ne	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	2	2	6	
87	-	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	2	2	6	1
88	Ra	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	2	2	6	2
89	Ac	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	2	2	6	1
90	Th	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	2	2	6	2
91	Pa	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	2	2	6	2
92	U	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	2	2	6	2

化學分子の結合の原因を電氣的に考へる事は化學者では古く Berzelius(1779-1848)によつて稱導された。然し此は一方正の電荷のものと負の電荷のものが相引きあつて結合すると云ふ考へであつたが其の時代には H_2 , N_2 等の分子の事が考へられて居らなかつたから困難が無かつたが若し此等の分子の原子間の結合を如何に考へるかと問へば忽ち困難に遭遇するのである。又多數の有機化合物の分子の結合も Berzelius の電荷の正負では説明が困難である。Kekulé はベンゼン環の構造を與へ原子價をボンド(價標)で説明する様になつて一般に化學者は此の説を信頼し實際此の考への應用は有機化學の非常なる發達の基もなし其の後の光輝ある有機化學の時代を形造つたのである。化學上の事實に基いたボンド説は Van't Hoff や Le Bel によつて立體的に擴張せられて立體化學が出来上つた。其處で近時發達した原子の構造から見た原子價電子とその化學上のボンドとは如何なる關係に結び付け得られるかが問題である。物理學者の方からは原子内の電子で核の周圍に廻轉して居ると云ふが化學上の事實は原子價は寧ろそれぞれ一定の方向を有してゐて固定してゐると考へ度い。其處には充分融合の出来ない點があつた、米國の G. N. Lewis は Octet Theory を出した。

即ち八面體の頂點に各原子價電子が固定してゐると云ふ。其後 Lewis は八面體は重要では無い。たゞ原子間の結合は電子の對で出



来る、即ち $H:H$, $:\ddot{O}:H$ (黒點は電子を示す) の如くである。即ち今迄のボンドを二つの電子で置き換へて書いたものである。此れでも原子内の電子は自由に核の周には廻轉は出来ない。然るに 1926 年來新量子論が發達して來てその議論では電子の軌道など云ふ問題を具體的に考へる必要が無くなつた。London は此の新量子論を應用して化學原子價の問題を論議して而して Lewis の考への如く化學原子價の結合は電子の對によつて行はれる事を物理的に證明した。此處に於て原子價の考

が化学者の實驗的事實による思想と物理學者の理論的の誘導とが一致點を見出したのである。然し尙ほ化學上の事實、二重結合や三重結合の問題は Werner の興へた錯化合物の Co-ordination の論議等物理的に解決を待たねばならぬ問題が多数残されてゐる。(Lonon の學説に就ては本誌 3 卷紹介 215 頁を参照を乞ふ)

II. 聚 合 態 論

前項に略述した如く原子が結合して各物質の分子を形づくつてゐるが吾人の普通實驗室で取り扱ふ問題は斯の如き個々の原子や分子を扱ふ事は一般には無い。分子の聚合體を取り扱ふのである。其の聚合體の形は普通、瓦斯體、液體、固體である。よつて先づ此等の状態に就て論じなければならない。

物質運動論からすると分子と云ふ粒子が前後左右に自由自在に運動してゐるのが瓦斯體である。其の粒子が一つの理想的彈性體であつて其等の衝突は彈性體の法則に支配され且つ一つの衝突から次の衝突迄の距離(所謂自由徑路)がその粒子の大きさに比して大い時、尙ほ其等分子間に引力を無視し得る場合に於ては此を理想氣體とする。此の假説から吾人の實驗的事實より推定した理想氣體の状態式 $PV = nRT$ の關係を誘導し得るのである。勿論この理想氣體の方程式が正確にあてはまる様な氣體は實在して居らない。たゞ氣體が其の壓力が少に容積が大になる時には理想氣體の状態に近くのである。

分子間の引力並に分子の實在の容積の補正を上式の状態式に施したものが有名な Van der Waals の方程式である。

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = nRT$$

而してこの方程式が液體の場合迄も擴張し得るものである。

液體では瓦斯體と異り分子相互の距離が極めて接近してゐる。従つて其の分子間の引力が大い問題となる。其の一つの表はれは吾人のよく知つてゐる表面張力の問題である。今此の表面張力の簡單なる測定から液體分子の形並に大きさ等が推定される實驗がある。

(講演の際は此處で米國の Langmuir 英國の Adam 等により研究された水の表面に油の膜を作りその表面張力の測定から油の分子の大きさ形等を定め又水の表面上の油の分子の運動を二次限空間の瓦斯體として取り扱ふ等の面白い研究に就いて話しをしたが本稿には之を省く。本誌第二巻の紹介 277 頁を参照せられたい。)

次に瓦斯體並に固體の比熱に就て一言し様と思ふ。比熱とは 1 瓦の物體を溫度一度上昇せしめるに要する熱である。それを 1 モルに就て云へば分子熱と云ふ。偕て此を數式にて示せば、

$$C_v = \left(\frac{dU}{dT}\right)_v, \quad C_p = \left(\frac{dU}{dT}\right)_v + p \left(\frac{dV}{dT}\right)_p = C_v + R$$

こゝに C_v , C_p は恒容の許に於ける並に恒壓の許に於ける分子熱を示し、 U はその物質の内部エネルギーである。

之を物質運動論から考へて見る。今一原子瓦斯の内部エネルギーは直線運動のエネルギーのみと考へる。即ち粒子は前後左右 x, y, z の方向の運動と見られるから三自由度を持つ事になる。物質運動論では一自由度に對しては $\frac{1}{2}RT$ の運動のエネルギーを有する事から $U = \frac{3}{2}RT$ 故に

$$C_v = \frac{dU}{dT} = \frac{3}{2}R \doteq 3 \text{ cal. per degree}$$

となる。實際 He, Ar, 等の一原子瓦斯はこの分子熱が 3 である。二原子瓦斯(O—O)の如き形をしてゐるものは直線運動の他に廻轉運動が問題となり其の廻轉の運動のエネルギーの中二つの自由度が存在するから $U = \frac{5}{2}RT$ 従つて

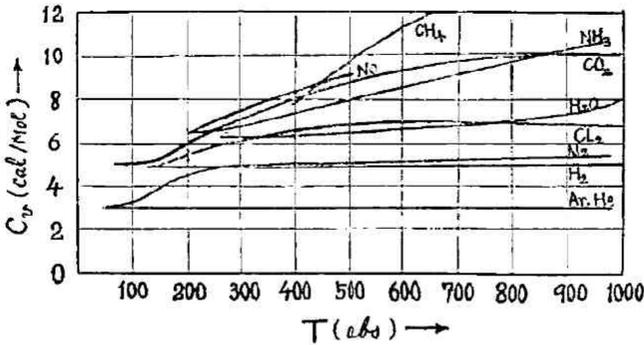
$$C_v \doteq 5$$

三原子瓦斯  の形では廻轉運動のエネルギーに於て三自由度が存在するから $U = \frac{6}{2}RT$ 従つて

$$C_v \doteq 6$$

實際各種の瓦斯が尙ほ大なる分子熱を示すのは分子内の原子の振動のエネルギー等が加はつて來るからである。然し此の理論からすると分子熱は溫度に無關係である

わけであるが實際は温度で變る。其の例を挙げると次圖の様である。



水素の如きは絶対温度 250° 邊から漸次降下して遂に一原子瓦斯と同様になる。此は廻轉のエネルギーが加はらなくなるのである。水素分子の廻轉のエネルギーに就ては後に再び述べる。

固體の原子の配列は結晶體では X 線分析で解る様になつた。NaCl の如きその原子の格子が正確に知られてゐる事は周知の事である。かゝる原子の運動は一定の固定した位置に於て振動するから運動のエネルギーとポテンシャルエネルギーとで 6 の自由度を有するから $U = \frac{6}{2}RT$ 従つて $C_p = 6$ となる。此れは古くから Dulong-Petit の法測として知られたものに解釋を與へた事になる。但し固體の分子熱も温度が低下せば漸次降下して絶対零度の附近には零に近づく。此の事實を Einstein が量子説を用せて巧に説明した。量子説が一般に認められたのは此の Einstein の研究からである。

水素の廻轉のエネルギーに量子説を用ひてもどうも實驗上の結果を正確に解決し得ない。處で新量子説が出て來てから水素分子には二種ある即ち水素分子の二つの核の旋轉運動が平行するオルソ水素と、その旋轉運動が反平行にある、パラ水素の二種あると考へられた。普通の水素は此の二種の水素分子の混合物であつてオルソ水素、分子の存在の公算が大であつてパラの三倍にあたるかと考へられてゐる。依つて

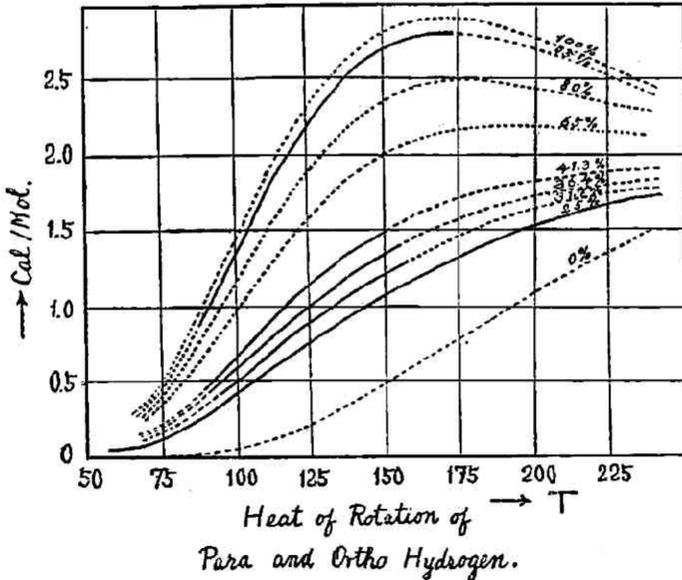
(42)

化 學 總 論 (堀場信吉)

水素の廻轉エネルギーによる分子熱は。

$$C_p = \frac{C_{mp} + 3C_m}{4}$$

$C_{r,p}$ $C_{r,o}$ は各々パラ及びオルソ水素の廻轉の分子熱である。絶対温度 200° 以上ではオルソ、パラの分子のエネルギーは殆んど等しいが其れ以下の低温では異つてゐる。其處で實際普通の水素が此の様の混合物であるかと云ふに昨年 Bouloeffler 及び Harteck 又 Eucken 及び Hiller は水素を液體空氣や液體水素で永く保つてオルソをパラにかへてその分子熱を測定した。その廻轉分子熱はよく理論と實驗で一致してゐる事は次圖に示す様である。圖の % はパラ水素の混合の割合を示してゐて 25% のものが普通の水素である。點線は理論の値を示し實線は實驗値を示してゐる。



II 熱力學第二法則

聚合體の状態を知つた後に吾人はそれ等の物質が相互に變化する事に就て研究を

進めねはならぬ。其れには變化に伴ふエネルギーの變化が重要な事項になる。

エネルギーの變化の極めて一般的の論義は熱力學の教へる處である。熱力學の第一法則はエネルギー不減の法則であつて各人周知の事であつて此處に述べる迄もない。第二法則は宇宙間に自然に行はれる變化には或る一定の方向がある事を示した所謂エントロピーの法則である。此の法則の物理的の意義を最も解りやすく述べると凡ての變化は最も安定な方向へ自然に進んで行くと云ふ事である。(此の事の説明の最も平易なイラストレーションは本誌第一卷 395 頁の筆者の講演を御参照願ふ) 此の熱力學第二法則に従へばある系の内部エネルギー U は

$$U = F + TS \quad (1)$$

の二つの項に分けられる。即ち F は自由エネルギー TS は束縛エネルギー (T は絶對溫度 S はエントロピー) である。此の系が I の状態から II の状態に變化する時そのエネルギーの變化は、

$$U_{I-II} = F_I - F_{II} - T(S_{II} - S_I) \quad (2)$$

で示され ($F_I - F_{II}$) 及び ($S_{II} - S_I$) はそれが自然に行はれる變化の際は常に正 (Positive) であり $F_I - F_{II}$ が其の變化の際なし得る仕事の量を示すものである。

よつて $F_I - F_{II} = A$ と示す時 (2) の式は

$$A_{I-II} - U_{I-II} = T(S_{II} - S_I) \quad (3)$$

の形に書く事が出来る。此れが化學變化を熱力學的に吟味する基礎式になるのである。

今例へば $A+B=C+D$ なる形の化學變化がありとする。 $A+B$ を I の状態とし $C+D$ を II の状態とする。然る時 A_{I-II} は $A+B \rightarrow C+D$ なる變化に於てなし得る最大仕事の量を示すもので多くの場合直接の測定は困難であるが後に述べる如く此の反應の平衡状態から間接に計算が出来る。又此の反應を電氣化學的に行はしめ、即ち此の反應で電池を作り其の電池の電壓から計算する事も出来る。 U_{I-II} の方は $A+B \rightarrow C+D$ の變化に於ける内部エネルギーの變化で此の反應の總熱

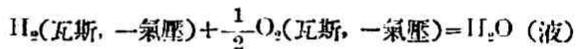
(44)

化 學 總 論 (堀場信吉)

量に當るから直接熱量計で計る事が出来る。 S_{II-I} は此の反應のエントロピーの變化であつて熱力學の理論の上から最大仕事の温度係數即ち $\frac{dA}{dT}$ に等しい。此の反應を電氣化學的に行ふ事が出来る時はその電池の電壓の温度係數から計算が出来る。(3)式から明かなる如く A_{I-II} , S_{II-I} を知る場合 U_{I-II} は求められるが U_{I-II} を測定しても S_{II-I} の知識が無ければ A_{I-II} の決定は出来ない。一般の反應に於て A_{I-II} と U_{II-I} とは等しくない。其は (3) 式から明かなる如く $T=0$ か又は $S_{II-I}=0$ の時でなければならぬ。

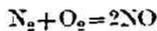
緒て化學反應の親和力を決定するものは何かと考へて見るに一般に發熱反應が自然に多く行はれる事から一見反應熱でその親和力の大小が比較出来る如く見ゆるが實際は左様で無い。自然に進行する反應の中にも吸熱反應がある。よつて化學變化の親和力の尺度とすべきものはその變化の最大仕事の量 A_{I-II} であつて U でない。在來熱化學で測定せられたものは U_{I-II} であつて A_{I-II} なる最大仕事の量は比較的近年漸次測定せられる様になつた。

例へば 25°C で



の反應の $U_{I-II} = 68270\text{cal}$, $A_{I-II} = 56560\text{cal}$ である。

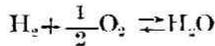
此の A_{I-II} は可なり大いから 25°C で熱力學的に考へて酸素水素は自然に化合して水を生ずべきである。然し實際 25°C で此の二つの瓦斯を混合しても爆發的に反應が進行しないのは其處にある抵抗が存在するからで若し海綿白金の如き觸媒の存在せばたやすく化合が進行する。此に反し次の反應は 25°C では



A_{I-II} は -41700cal であつてその大なる負の値は $\text{N}_2 + \text{O}_2$ が化合して NO を造る傾向が全くない事を示し又 NO は其の温度にて極めて不安定の化合物なる事を示すものである。

此の如く化學親和力を示す A_{I-II} なる最大仕事の量とその反應の平衡との間に

は次の関係がある。今



の反應に於てその平衡恒数 K_p は次の式で與へられる。

$$K_p = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2} p_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}}$$

p_{H_2} , p_{O_2} 及び $p_{\text{H}_2\text{O}}$ は各 H_2 , O_2 , 及び H_2O の平衡の際の分壓である。此の反應の Δ_{1-11} と平衡恒数との間には熱力學上から

$$A = RT \ln K$$

で示される。これは 1 氣壓の酸素, 1 氣壓の水素から 1 氣壓の水の出来る時の最大仕事の量であるから液體の水の出来るのには 1 氣壓の水から液體の水の出来る仕事の補正が必要である。

上述の如く化學反應に於ける總熱量 U_{1-11} の知識は勿論必要であるが化學親和力の如何を知るには Δ_{1-11} の知識がより以上必要である。再び (3) 式に歸り

$$\Delta_{1-11} - U_{1-11} = T(S_{11-1})$$

の式を見て解る如く U_{1-11} の實測の知識があつても S_{11-1} の知識が無ければ Δ_{1-11} は求まらない。其處で反應に與る各物質のエントロピーを知る必要が生じて來る。熱力學第二法則はエントロピーの法則であつてエントロピーなる函數の性質を教へ温度の變化によるエントロピーの變化は比熱の測定から計算できる事を示してゐるがエントロピーの絶對値を定める方法は與へない。Nernst はかれの熱定理に於て (3) 式が

$$\Delta_{1-11} = U_{1-11}$$

となるは $T=0$ の點のみでなく $T=0$ 附近でも此の關係が成立する (但し凝縮系に於て) と假定した。Planck は此の考へを擴張して絶對零度に近づくに従ひ各物質 (凝縮態) のエントロピーは零に近づくとした。

此の事は熱力學第一並に第二法則に含まない吾人の經驗的事實であるから Nernst

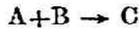
の熱定理を熱力学の第三定律と云ふのである。緒て絶対零度に於ける各物質のエントロピーを零と置く事に於て吾人は各物質のエントロピーの絶対値を定め得る方法を發見したのであつて従つて化學反應に於ける S_{II-I} の計算が可能になつた。依つて反應に與る各物質の熱値(比熱)の測定 U_{I-II} の知識から A_{I-II} なる化學親和力の計算が出来る様になつた。現在の處尚ほ各種の反應の U_{I-II} は多數測定が出来てゐるが A_{I-II} の方は尚ほ未だ計算の不充分のものが多く今後の研究を俟たねはならぬ。(本誌第三卷紹介 122 頁参照)

IV. 化學反應速度論

前項に於て吾人は熱力学の立場から化學反應の親和力の計算の可能なるを示した。此によつてある温度に於て吾人の欲する化學反應の進行の可能であるや否やはその親和力の値から推測が出来る。熱力學的に進行不可能とせられるものは自然の狀態で如何にしても進行せしめる事は出来ない。他からエネルギーを與へねばならぬ。例へば水の電氣分解の如く電氣エネルギーを加へる。又植物の同化作用の如く太陽のエネルギーを吸收する等の方法によらねはならぬ。

然しながら熱力學的可能たる反應でも實際上進行しないものがある。前に述べた室温にて酸素と水素との化合の如きである。これには觸媒を用ひて反應の速度を大ならしめてやらねはならぬ。化學反應の速度と云ふ事はこれ又極めて重要な問題でいくら可能の化學反應であつてもその反應速度が非常に遅い時吾人の實驗室に於て研究も出来ねば又工業上の目的のものであれば此を工業化する事も出来ない。其處で化學反應の速度の研究は化學の理論的研究と同時に又實用上の立場からも極めて緊要の事となるわけである。

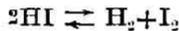
既に繰り返して述べた如く熱力学は化學反應の平衡の狀態を教へ又その親和力の値を示して呉れるが化學反應の進行する機構に就ては何等教へて呉れない。化學反應の機構の吟味は化學反應の速度の研究から始まるのである。今最简单なる場合



の如き瓦斯反應を考へる。A 瓦斯の分子とB 瓦斯の分子とが衝突して其處に始めて反應が生じて C をつくるのであるから此の反應の進行の速度は A の分子と B の分子との衝突の數に比例するわけである。而してその衝突數は A, B の濃度の積に比例するから此の反應の速度 $\frac{dX}{dt}$ は下の形て表はされる。

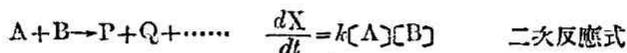
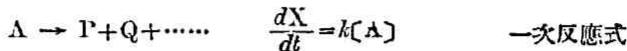
$$\frac{dX}{dt} = k[A][B]$$

これは吾人が二次反應速度式と稱するもので此の反應速度式の當て嵌る場合が多數ある。A の分子と B の分子が衝突せば皆反應して C の分子に變るかと思ふにそうでは無い。其の衝突の際有して居るエネルギーがある一定の量以上のものでなければ反應は生じない。その一定の量と思ふのは反應によつて特性的のものであつて此を活性化熱と思ふ。一體瓦斯分子は一定の溫度で一定の平均運動エネルギーを有してゐるが個々の分子の持つてゐる運動エネルギーは皆異てゐる。其のエネルギーが如何様に分配されてゐるかは物質運動論から解つてゐる。其處で A 分子・B 分子が衝突した時もそれぞれその衝突のエネルギーは異つてゐて、ある一定のエネルギー以上の衝突の回數も運動論から容易に誘導する事が出来る。上の反應速度式の k と云ふ恒數はその有効衝突の回數を示すものである。例へば



の反應で右から左への反應も左から右への反應も共に二次反應である。 $2HI \rightarrow$ の反應に於て其の活性化熱は 1 モルに就て 44000cal であり $H_2 + I_2 \rightarrow$ に於ては 40,000cal でありかくしてその有効衝突數を計算して其の反應速度を計算して見ると實驗した結果とよく一致する。

上述の二次反應式の類例から

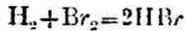


(48)

化 學 總 論 (堀場信吉)



の如き反應式が考へられる實際の反應の速度を測定して如何様の反應式にあて嵌まるかを研究して後其から反應の機構を考察するのが現在の反應速度論の方法である。實際の反應速度式は必しも化學量論の方程式とは一致しない。例へば



の HBr 生成の速度は單なる二次反應式では示されない。即ち

$$\frac{d(2HBr)}{dt} = \frac{k[H_2] \sqrt{[Br_2]}}{m + \frac{[2HBr]}{[Br_2]}}$$

の如き複雑なる式で示される。此れは此の反應が

- (1) $Br_2 = 2Br$
- (2) $Br + H_2 = HBr + H$
- (3) $H + Br_2 = HBr + Br$
- (4) $H + HBr = H_2 + Br$

の如く進行すると考へると解釋が出来る。

尙ほ一次反應に就て一言する。 $\frac{dX}{dt} = k[A]$ の形で反應が進行するものがあるとせばその機構は如何いふものか。二次反應の時は二つの分子の衝突と考へた。一次の場合は何んと考へてよいか。此れは放射性原子の崩壊の速度と同じ形である。實際 N_2O_5 の分解 ($2N_2O_5 = 2N_2O_4 + O_2$) は數氣壓の高壓から (吾人の實驗室の城野學士の實驗による) 1 托の分數の壓力の範圍まで壓力に無關係に一次反應式に従つて分解する。此れは極めて不可思議の事である。この分解の活性化エネルギーは何處から來るか。故に二次反應と同様衝突で來ると考へても衝突で必要の活性化エネルギーを得る速度より分解の速度の方が早い。其では周圍の副射エネルギーから得るか。否副射エネルギーも其を活性化するには足りない。其處で此の反應の機構は今尙ほ疑問とし残つてゐる。勿論連鎖反應を考へることか分子内のエネルギーを考慮に入れるとか色々の解釋の方法もあるが尙一定しては居らない。

(一次反應に就ては本誌第四卷城野學士の紹介参照を乞ふ)

次に反應速度論で最も重要なるものは觸媒作用の問題である。殊に工業上非常に重要なるものは接觸々媒の作用であつて其の理論的研究は最近漸く其の緒についた此の問題に關しては本誌の前輯(第四卷第二輯)に筆者の講演を掲げたから其を参照して貰ひ度い。

V 光 化 學 反 應

本項に述べんとする處の大體の主意は本誌第一卷 395頁にのせた筆者の光化學作用と生命と關するものの中に述べたから此を参照せられたい。

光化學反應の種類を二つに分ける事が出来る。一つは光なくとも自然に進行する反應即ち熱力學第法二則に従つて進行する反應をたゞ光の作用で促進せしめるもの他は熱力學第二法則の示す方向と反對に反應を行はしめるもの即ち光のエネルギーを吸収してこれを化學エネルギーに變ぜしめるものである。前者の例は鹽素、水素から光による鹽化水素の生成の如きもの後者の例は植物の光による炭酸瓦斯の同化作用の如きものである。此の如く二つに區別をするが此の兩者何れも光による最初期の反應に注目する時は共にまづ光を吸収して反應分子の活性化が行はれるに區別は無い。然る後幾段かの階段的變化を経て最後の生成物が出發物質より其の化學エネルギーの含量が少なる時は前者の反應であり其のエネルギーの含量が大なる時は後者の反應となる。其處で光化學反應で最初期の反應が最重要性を帯びる。最初期の反應は所謂 Einstein の光化學當量の定律が當て嵌るものであつて用ひたる光の振動數が ν の時其一光子 $h\nu$ が反應の最初の物質一分子に吸収せられて此を活性化するのである。其處で最簡單な反應は1モルの分子が反應するに $Nh\nu$ (N は Avogadro の數) の光の吸収によるものである。然も一般には最初期の反應から幾段かの連続せる反應を経て一つの化學反應が終結するものであるから必しも吸収せる光子の數と反應せる分子數と簡單な關係を示さない。鹽化水素の生成の如きは $1 h\nu$ の吸収

で極めて多数の分子が作用するのである。(此の光化学反応の機構に関しては本誌前輯市川學士の論文参照) 但し Einstein の當量説にて明かなる事は光化学反応を起さしめるに必要な事は用ひる光の波長が反応の最初の分子を活性化するに充分のエネルギーを有する事である。云ひ換へると $Nh\nu$ が 1 モルの活性化熱より大なる事である。光子の小さい光を如何程強く即ち光の密度を増加しても一光子のエネルギーが一分子の活性化のエネルギーに達して居らぬ時は反応は始まらない。次に光の各波長による $Nh\nu$ をカロリーにて示す。

		$h\nu$ (erg)	$U = Nh\nu$ cal.
Red	7500 - 6500	$2.62 - 3.02 \times 10^{-12}$	37,800 - 43,630
Orange	6500 - 5900	3.02 - 3.33 "	43,630 - 48,060
Yellow	5900 - 5100	3.33 - 3.42 "	48,060 - 49,320
Green	5150 - 4900	3.42 - 4.01 "	49,320 - 57,880
Blue	4900 - 4550	4.01 - 4.32 "	57,880 - 62,330
Violet	4550 - 3950	4.22 - 4.97 "	62,330 - 71,800
Ultrav.	2000	4.98×10^{-12}	142,000

VI 膠 質 態

既に第二項に於て物質の存在の三状態に就て述べた。然し吾人はその三状態の他に膠質態なものを知つてゐる。此は吾人の日常生活に最も關係の深い物質の状態であつて生物體の大部分は此の膠質體に屬するものであり吾人の食物も多くは此の膠質態である。結晶態との區別は結晶態の溶液が分子の状態で分數してゐるに反して膠質體はより大なる形の粒子に分散してゐる事にある。即ち粒子の分數の程度で大體下の表の如く區別する。

粒子分散 の程度	懸游態 乳状態	膠質態	分子分散態
	0.1 μ 以上	0.1 μ -1.1 μ	1 μ 以下

有機物質で其の分子の形が大きく 1 μ 以上になれば膠質の性質を持つ様になる。

等しく膠質と稱して可なり性質を異にしてゐる二つの種類に分けられる。一つの種類は多くは吾人の實驗的に作った膠質で金や銀又は硫化砒素等の如く少量の電解質に對して極めて鋭敏なる膠質の種類である。他は多くは天然に産出するものでゼラチンや寒天の如きものである。前者を疎水膠質 (hydrophoba colloid) と云ひ後者を親水膠質 (hydrophile colloid) と云ふ。

疎水膠質が如何にして此の如き極子の分散の程度で安定を保つて居るか。其れは粒子が電荷を有してゐるからである。膠質粒子は溶液中にてブラウン運動で前後左右に運動して全々分子運動と同じ運動をしてゐる。従つて此の運動のため粒子が衝突した際は粒子の吸着力で粒子が凝結せねばならない。然し電荷の爲めに反撥されて其の凝結をさまたげる。此の相反する二つの力の平衡で膠質の安定が保たれてゐるのである。今電解質を加へる時その電荷がある程度に中和されて其處に凝結が生ずるのである。

然らばその膠質の電荷は如何にして生じたか。此は以前には正の電荷を有してゐるものは水の H⁺ イオンを吸着し負の電荷を有して居るものは水の OH⁻ イオンを吸着してゐるのであると考へてゐたが今では各膠質に就いて特種の電氣的二重層を作つてゐるものと考へられ此の二重層の性質の研究が面白い問題となつてゐる。

親水膠質の安定は吸着力に反對して電荷があるのみでない。何んとならばこれらの膠質は電荷を中和してもたゞちに凝結は生じない。即ち電解質に對して可なり安定である。即ち吸着力に對する作用は電荷以外に尙ほ他のものがなくてはならぬ。これは各粒子が分散劑——水と結合して水の皮膜を作つて居るからであつて此の場合水化度が重要な問題となつて来る。現に水化度を減じる様な方法を取る時親水

(52)

化 學 總 論 (堀場信吉)

膠質も疎水膠質の如く電解質に鋭敏になつて来る。

膠質態の化學は尙ほ新しく従つて不明な點が多い。従つて澤山の研究問題が残されてゐる。

結 論

以上私が化學總論として述べた處のものは極めて概説に過ぎないが今日の化學を理論的に見たる一つの體系と思ふ。従つて今日の所謂物理化學なるものの重要な内容を展開したものである。諸君は只今述べた各項に於て如何に吾人の研究の原野が廣いかを了解せられた事と信ずる。