

三分子反應の理論

吉 田 武 子

私は先頃、アンモニアと二酸化炭素との反應に就いて反應速度を測定したところが二次的に進行し且つ負溫度係數を示す事を見た¹⁾。今迄知られて居るところでは負溫度係數を持つ様な反應は甚少く、且三次反應であつて、其の説明に就いては古典運動論では不十分であつた²⁾。然るに近來 Eyring³⁾ 一派の理論的研究は三次反應にして負溫度係數を有するは理論の要求するところなる事を報告して居るので自分の研究に關聯して興味深く感じて茲に其理論を簡単に御紹介致し度いと思ふ。

論文中に出る述語の意味は前の守谷氏の御紹介を御参照頂き度い。(本誌10, 4 紹介)

緒 論

三次反應速度恒數を有する反應は二つの異つた型に分ける事が出来る。其一つは過剰のエネルギーの運搬體として第三體が存在する場合で (I) の如くである。他の一つの型は三つの分子が總べて反應に與る場合である、(II) 式にて示す如くで、



吾人が茲に三分子反應と稱するものは後者 (II) の場合であつて茲に論ぜんとするものは之れである。

従來の三分子反應理論の批判

上述の定義に従ふところの三分子反應は今迄に四個の反應が知られて居る。即ち、NO に對する O₂, Cl₂, Br₂ 及び H₂ 等の反應である。之等は特異的に緩慢なる反應速度を有し、之が説明には従來の古典運動論的衝突説では甚だ不十分であつた。加ふるに NO+O₂ の反應に於ては負の溫度係數を示すのである。此の現象を説明する爲 Kassel⁴⁾ は反應分子が完全氣體では無いと云ふ事實に基く補正を加へて古典運動論的に説明したのであるが、其れによつて此の反應の負溫度係數になる事は説明出来るが其の理論による反應速度の計算値は實驗値に比すれば實に 10⁹ 程も違つて來るのである。此の事は NO+O₂ のみならず他の三つの反應に對しても同様の差を生ずるのである。

此の理論値と實驗値との間に生ずる相違は何處にありやを考ふるにその理由は容易に見出されるのである。それは普通の運動論上に於てなされるところの假定に原因するのである。即ち運動論に於ては各分子は三ヶの併進の自由度を持ち廻轉及び振動を考へないところの球として考へて居る。吾人は斯る球の三次衝突回數を、此の二つの球が一所にくつついて居る時に第三の球が二球の内の一つと衝突するときの確率にてを決定するのである。計算の結果はそれは二次衝突回數の約 1/1000 なるを知つた。

何故に斯る方法が化學反應速度に關して重要な説明を與えて呉れないか。それには數箇の理由があるのである。先づ、第一に、分子の一つが他の分子と複雑な衝突をなすに係らず、假定に於ては明かに之を度外視して居るのである。更に重大な事は分子は球狀に對稱では無くて、

且つ一般に廻轉して居り而して内部自由度を持つのである。反應の間に其の自由度の或るものは變化を受けるが故に非常に嚴密なる統計的計算は之を包含せねばならない。

然るに衝突説に於ける剛球の型はか様な影響は無視すると假定して居るのである。實際に於て分子はやはり球ではないのであつて、古典衝突説の缺陷は完全に此の點にあると指摘し得るのである。

最近二三の論文は此の分子の廻轉及内部自由度が反應速度に對して持つところの關係を論じて居る。即ち、Rice 及 Gershinowitz⁵⁾ 等によれば、もしも斯る事を考慮に入れれば大きな分子の二分子會合に於ける小さな立體因子 steric factor をも説明する事が出来ると述べて居る。又、Eyring⁶⁾ は更に一般的な見地から此の問題を取扱つて次の如き事を明かにした。即ち反應分子が中間生成複合物を作ると假定し、而して此の複合物は解離の起る方向の一の自由度だけを除けばその複合物は普通の分子と同じ性質を有すると假定するならば、反應速度は三分子反應に對する Eyring の方法にて決定されるところの複合物の濃度によつて決定されるのである。

一般の理論

反應速度を決定する階段がポテンシャル障壁を越えて行く過程であるならば一つの反應に對する反應速度恒數 k_1 は次式にて表はされる。

$$k_1 = cF_a' / F_n \cdot kT/h \cdot \exp(-E_0/RT) \dots \dots \dots (1)$$

上式に於て、 F_n は活性複合物を作る爲に集合して居るところの總べての各分子の partition function * (分配函数) の積である。 F_a' は活性複合物の有する分配函数であつて、分解の起るべき一つの坐標を除きたる他の總べての normal co-ordinates に關する函数を含むものである。而して此の分解の生ずる方向の座標の分配函数は (1) 式に於ける後の部分に含まれてゐるのであつて、複合物が反應進行方向にポテンシャル障壁を横切つて通過する時の平均速度との積は次の函数で與へられるのである。即ち、 $kT/h \cdot \exp(-E_0/RT)$ である。茲に E_0 は活性化されない分子と活性化複合分子とのエネルギーの差であつて絶対零度に於て比較したものである。

茲に注意すべきは絶対零度に於ける活性化エネルギーと稱するものは、此の E_0 の事であつて之は温度には無關係である。絶対零度よりも他の任意の温度に於ては此の E_0 は Tolman の云ふところの活性化エネルギーとは等しくないのである。Tolman のは反應する分子の平均エネルギーと總べての分子の⁸⁾ 平均エネルギーとの差であつてその差を活性化エネルギーと定義して居るのである。故に其れは温度の函数となる⁹⁾。

c なる因子は透過係數であつてポテンシャル障壁上の椅點を一度通つたところの系が反應して逆の方向には其の點を通して戻らないといふ確率である。現今、實驗的にも理論的にも c は殆ど 1 に等しくなる。此の c は k_1 に於て從來の統計力學にては考へに入れなかつたところの分子の機械的な性質に歸因するところの唯一の因子であつて興味あるものである。

各分子の分配函数

既知の三分子反應は皆何れも二原子分子を含むもののみである。原子は夫々三ケの併進の自由度と二つの廻轉及び一つの振動の自由度を有し且、又電子的及核に關する自由度を有して居る。而して各分子は夫々次の様な分配函数を持つて居る。

$$F_1 = \underbrace{q_{tr} \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2}}_{\text{併 進}} \underbrace{\left(\frac{8\pi^2 I_1 k T}{\sigma h^2} \right)}_{\text{廻 轉}} \underbrace{(1 - \exp(-h\nu_1/kT))^{-1}}_{\text{振 動}} \dots \dots \dots (2)$$

茲に m_i は分子の質量, I_i はその慣性能率, σ_i は対称数, ν_i は振動数である。次に g_i 及び i_i は夫々電子及核状態に於ける重量である。

活性複合物の分配函数

今若し、三分子の活性複合物が直線的で無い様に結合して居るとすれば、電子及核の自由度の他に三つの併進、三つの廻轉の自由度と $3n-6$ (n は原子の總数) 即ち、12ヶの内部的自由度を有するものであつて最後のものは今の所は振動と考へるのであるがその内の或るものは常溫では自由廻轉に相當するものである。而して此の内部自由度の内の一つは分解が生ずるところのものであつてそれは $kT/h \exp(-E_0/RT)$ の中に含まれて居るのである。故に吾人は此の自由度をのぞきたる活性複合物に對して次の様な分配函数を與へるのである。

$$F_a' = g_a i_a \left(\frac{2\pi(m_1+m_2+m_3)kT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{8\pi^2}{\sigma_a} \left(\frac{(8\pi^3 A^* B^* C^*)^{1/3} kT}{I^2} \right)^{3/2} \prod_{j=1}^n \left(1 - \exp\left(-\frac{h\nu_j}{kT}\right) \right)^{-1} \dots\dots (3)$$

茲に $A^* B^* C^*$ は活性複合物の三ヶの主軸慣性能率である。他の記號は前出の如くである。

反 應 速 度 式

此處に於て反應速度を示すところの (1) 式に今、求めたる (2) 式及 (3) 式を夫々代入すれば (4) 式を得る。

$$k_r = \frac{c g_a i_a \left(\frac{2\pi(m_1+m_2+m_3)kT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{8\pi^2}{\sigma_a} \left(\frac{(8\pi^3 A^* B^* C^*)^{1/3} kT}{I^2} \right)^{3/2}}{\prod_{j=1}^n g_i i_i \left(\frac{2\pi m_i kT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{8\pi^2 I_i kT}{\sigma_i h^2} (1 - \exp(-h\nu_i/kT))^{-1}} \times \prod_{j=1}^n (1 - \exp(-h\nu_j/kT))^{-1} \frac{kT}{h} \exp(-E_0/RT) \dots\dots (4)$$

(4) 式中にて溫度の函数なる量を取り残して他の溫度に關係なき項を一纏めにして A で表せば (4) 式を (5) の様に書き替へられる。

$$k_r = c \cdot A \cdot \frac{\prod_{j=1}^n (1 - \exp(-h\nu_j/kT))^{-1}}{\prod_{i=1}^n (1 - \exp(-h\nu_i/kT))^{-1}} \times \frac{\exp(-E_0/RT)}{T^{7/2}} \dots\dots (5)$$

(5) は又次の (5a) 式の様にも書ける。

$$\frac{k_r \prod_{j=1}^n (1 - \exp(-h\nu_j/kT))^{-1} T^{7/2}}{\prod_{i=1}^n (1 - \exp(-h\nu_i/kT))^{-1}} = c A \exp(-E_0/RT) \dots\dots (5a)$$

E_0 の 計 算

故に (5a) の對數を取り $\frac{1}{T}$ で微分すれば次式を得る。

$$\frac{d}{d(1/T)} \cdot \ln \left(\frac{k_r \prod_{j=1}^n (1 - \exp(-h\nu_j/kT))^{-1} T^{7/2}}{\prod_{i=1}^n (1 - \exp(-h\nu_i/kT))^{-1}} \right) = \frac{-E_0}{R} \dots\dots (6)$$

故に $\ln k_r + \ln \prod_{j=1}^n (1 - \exp(-h\nu_j/kT))^{-1} + 7/2 \ln T - \ln \prod_{i=1}^n (1 - \exp(-h\nu_i/kT))^{-1} \dots\dots (6a)$ を $\frac{1}{T}$ に對し圖示し得られるところの直線の傾斜を求むれば $-E_0/R$ が與えらるべきである。

反應速度と溫度との關係

而して (5) 式から吾人は反應速度と溫度との一般的な傾向を窺知し得る。今茲にその關係を吟味して見様とする。

先づ 1) 内部自由度の影響を無視しよう、即ち此の事は振動数が甚だ大なる事を意味するものである。然る時は E_0 即ち活性エネルギーが非常に小なるか又は零なる時は溫度が上昇するに従つて反應速度が減少する事が理解される。之は (5) 式の中 $\frac{e^{-E_0/RT}}{T^{7/2}}$ に就いて吟味すればよい。

若し E_0 が中間の値を持つとすれば非常に低温にては温度と共に反応速度は大になるのである。而して温度が上昇するに従つて極大に達し而して減少するのである。

2) 若し活性複合物の内部自由度が存するか又は低い振動数を持つとすれば之等の影響は温度が上昇するに従つて反応速度は増大する様に作用するのである。

以上の一般理論の証明として實際の反應に就いて吟味して見る必要がある。

$2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ なる反應

$2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ なる反應は上述したる理論を確むるに適當なものである。何となれば此の反應は他の三次反應に比して實驗結果が完全で、且つ正確であるからである。

此の反應に就き測定されて居る温度と實驗者を挙げれば次の様である。

80.1~348.1°K.....Briner, Pfeiffer, Malet, 後藤。

273.1~661.9°K.....Bodenstein

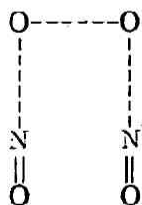
反應速度の實驗値

Bodenstein 及 Ramstetter は逆反應速度と平衡恒數から 592~656°K に於ける反應速度を計算した。即ち第一表に於て第二欄は Briner, Pfeiffer 及 Malet¹¹⁾ の速度恒數, 第三欄は Bodenstein¹²⁾ の直接測定値で第四欄は上記 Bodenstein 及 Ramstetter¹³⁾ の計算値である。前二者の實驗値は同じ温度範囲にてよく一致して居らない。之は Briner, Pfeiffer 及 Malet の結果が流出法によるものであつて、不正確を免れないからである。吾人は Bodenstein の方がより正確なものと認むべきである。

反應速度の理論値の計算

此の反應に對する理論値を計算するには先づ實驗値から E_0 を求めなければならない。何んとなれば活性化エネルギーを計算する理論的方法は未だ此の反應に應用されて居ないからである。 E_0 は上記の (6a) 式から實驗的に求める事が出来る。

i) 活性複合物の型



第一圖

此の (6a) 式を用ふる爲には此の反應の活性化状態の性質を知らねばならぬ。第一圖は大體此の反應の活性化複合物の構造を示すものである。 E_0 は此の活性複合物の dimension に関して何等の假定もなしに計算する事が出来る。扱て酸素は單線にて結合されて保持されて居るから此の結合に對しては自由廻轉があるべきである。然らば (4) は次の (7) 式の如くなる。

$$k_r = \frac{c g_{\text{int}} \left(\frac{2\pi(m_1 + m_2 + m_3)kT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{8\pi^2}{\sigma_a} \left(\frac{8\pi^3 A^* B^* (\pi^*)^{1/2} kT}{h^2} \right)^{3/2}}{\prod_{i=1}^3 g_{\text{int}} \left(\frac{2\pi m_i kT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{8\pi^2 I_i kT}{h^2} (1 - \exp(-h\nu_i/kT))^{-1}} \times \\ \prod_{j=1}^3 (1 - \exp(-h\nu_j/kT))^{-1} \left(\frac{2\pi I_4^* kT}{h^2} \right)^{1/2} \frac{kT}{h} \exp(-E_0/RT) \dots (7)$$

I_4^* は $\text{O} \cdots \text{O}$ 結合の周りの廻轉の慣性能率である。今 (7) を一瓦分子に對する數値 m_i 分子量 g/mol, 及 I^i (又は $\text{\AA}^2$) ($\text{g}\text{\AA}^2/\text{mol}$) で表はせば

$$k_r = \frac{c g_a i_a \frac{1}{\sigma_a} (m_1^3 + m_2^3 + m_a^3)^{3/2} (A^3 B^3 C^3)^{1/2} (I_a')^{1/2}}{\prod_{i=1}^3 g_i i_i \frac{1}{\sigma_i} (m_i')^{3/2} I_i' (1 - \exp(-h\nu_i/kT))^{-1} T^3} \times \\ \prod_{j=1}^n (1 - \exp(-h\nu_j/kT))^{-1} \exp(-E_a/RT) \cdot 8.01 \times 10^{18} \text{ cm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ sec}^{-1} \dots (7a)$$

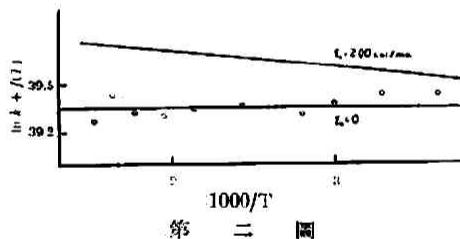
ii) 活性複合物及反応物質の振動数

(7a) の実際の計算に當つて ν 即ち振動数を知る必要がある。第一圖に見る様に活性化複合物は恰も N_2O_4 分子に類似して居る。 N_2O_4 の振動数は Sutherland⁽⁴⁾ の測定による赤外スペクトルから得られる。そこで最初の一次近似として此の活性複合物の振動数が N_2O_4 のそれに等しいとして假定することとする。此の實驗の温度範囲に於て 900 cm^{-1} よりも高い振動数の振動の影響は無視してよろしい。 N_2O_4 の最低の振動は此の活性複合物に於ては自由廻轉にて置き變へ得る。

扨て (7a) に於て複合物の振動数に次の 7 個の数値を代入せねばならぬ。 $\nu_1=283 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_2=380$, $\nu_3=500$, $\nu_4=600$, $\nu_5=752$, $\nu_6=813$, $\nu_7=813$ (Sutherland の ν_7 を彼の ν_4 に等しと假定した) 二原子分子の振動数は非常に大で振動の項は即ち $(1 - \exp(-h\nu/kT))^{-1} \approx 1$ なる關係が成立する。

iii) E_a の計算

次に (6) に従ひ $[\ln k_r + 3 \ln T - \ln \prod_{j=1}^n (1 - \exp(-h\nu_j/kT))^{-1}]$ を $1/T$ に對して圖示すれば Bodenstein の數値から第二圖が得られる。よく此の圖を見れば求めた直線は横軸に平行なのである。即ち $E_a=0$ なる事を示して居る。一見之は驚くべき結果の如くであるが、併し、茲に記憶すべき事は NO と O_2 とが双方共に常磁性であると云ふ事である。即ち自由基又は原子の如き性質を示す事を思へば彼等が結合するには活性化エネルギーは必要が無い事は考へ得られる。



iv) 活性複合物の大きさと反應速度

絶對反應速度の計算を更に進める爲には活性状態の dimension を決定し慣性能率を知る必要がある。此處にて忘れてならぬ事は計算により得たる速度値の大きさは活性状態に關する勝手な特別な假定に關係しない事である。即ち此の活性状態に就き任意の假定を設けても此の理論による計算値は實驗値の 20~30 倍になるのであつて素晴らしくよく一致して居る。(最初に述べた様に古典運動論によるものが 10^9 倍になるに比して甚よき正確さを持つものと言へよう。) 然るに、なほ、振動数及活性状態に於ける dimension に就いて正當なる假定を採用する事によつて此の正確さは更に實驗値の 5 倍位に迄よく一致させる事が出来る。而して此の正當なる假定と云ふのは眞に勝手な任意な假定では無くて他方、既知實驗値から check 出来るところのものである。

此の理論は單なる統計力學の一つの應用に過ぎないのである。而してもし吾人が此等の系のポテンシャル-エネルギー表面を造り得れば吾人は眞に正確なる反應速度を得べきであるが左様な時が来るまで之等の表面を概測する爲に分光學的及熱化學的實驗値を用ひねばならぬ。

今、活性状態の複合物に對して次の dimension を與へる。即ち、 $\text{N}=\text{O}$ の距離を $1.22 \text{ \AA}$,

O—O の距離を $1.32 \text{ \AA}^{15)}$, N—O の距離を $5 \text{ \AA}$ とする。後者は二原子分子のポテンシャル表面に於ける廻轉振動の極大の場所に相當する核距離であつて、即ち、活性状態の二原子分子の原子間隔よりの類推より、採りたるところのものである。

O—O 結合の周りの自由廻轉は、主軸慣性率に殆んど影響がないと考られる。そこで吾人は活性複合物を剛體分子と做し其の主軸慣性率を計算してもよろしい。二原子分子の慣性率¹⁶⁾は分光學的實驗値から求め得る。

次に活性複合物の對稱数は酸素の如く 2 である。又多くの化學變化に於て核の統計學的重量は一定であるが故に i 等は相殺されてしまふ。

そこで (7a) 式に之等の數値を代入すると (8) 式を得る。

$$k_r = c \frac{g_a}{g_n} \times 1.57 \times 10^{17} \frac{\prod_{j=1}^i (1 - \exp(-h\nu_j/kT))^{-1}}{T^3} \text{ cm}^6 \cdot \text{mole}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1} \dots\dots (8)$$

g_n は容易に分光學的實驗値から計算し得る。即ち NO の正規状態は $^2\Pi$ であつて、エネルギー準位間の距離を考へに入れると今、問題にして居る様な溫度範圍では重量因子は 3×1 となる。酸素は $^3\Sigma$ の状態にありて重量は 3 である。因つて $g_n = 3(3.1)^2$ である。活性化状態は $2\text{NO} + \text{O}_2$ と 2NO_2 分子との中間物であるから結局活性状態複合物の三つの triplet states は實際的には singlet state の如くに容易に反應し得るのである。故に (8) に於て $\frac{g_a}{g_n}$ なる比は $4/[3 \times (3.1)^2]$ と 1 との間にあると考へられる。此の中 1 なる比は非斷熱轉移が殆んど斷熱轉移の様

第 一 表

T, °K	B.P.M.	$k_{\text{obsd.}} \times 10^{-9}$ B.	B.R.	$k_{\text{calcd}} \times 10^{-9}$	
				Non-adiabatic	Adiabatic.
80.1	41.8			308	42.3
90.1	40.1			217	29.8
143.1	20.2			57.9	7.95
163.1	16.6			40.9	5.62
193.1	12.6			27.5	3.78
228.1	10.1			18.9	2.60
253.1	8.62			15.0	2.06
273.1	7.88	8.94		12.6	1.73
293.1	7.38			12.0	1.65
303.1		7.06		11.2	1.54
323.6	6.62			10.6	1.46
333.1		5.58		10.0	1.37
348.1	5.85			9.79	1.34
363.1		4.51		8.95	1.23
413.4		3.98		8.15	1.12
470.8		3.34		7.62	1.05
514.2		3.05		7.44	1.02
563.6		2.82		7.27	1.00
592			2.78		
603.8			2.77		
613.2		2.82		7.63	1.05
627			2.69		
651.5			2.89		

に早く起る時に適用出来る。断熱反応とは電子量子数が変化しない様な反応である) 第一表の最後の欄は比の値が $4/(3 \times 3.1)^2$ なる時の反応速度である。而して最後の次の欄は比が1である時である。

v) 実験結果と理論値との比較

吾人は茲に於て次の事実を知るのである。即ち実験速度の値は之等の限界間に落ちて、計算値と全くよく一致するのである。茲に Bodenstein の直接実験測定値と Bodenstein 及 Ramstatter が逆反応より計算したる速度値との間には或る距りがある事を見るが Bodenstein 自身も言ふて居る様に後者がより正確である様に考へられる。而して之は反応速度が極小に達し、更に増加してゐるが、吾人の計算したる値も Bodenstein 及 Ramstatter のそれと一致し極小を示す。而して此極小の生ずる位置も一振動数の差異に於て互に一致する。此の極小の生ずる理由は温度が上ると振動状態の重量が非常に増加し、(8) 式の分母に於る T^2 を超過する様になるからである。

第 二 表

観 測 者	T, °K	k, obsd $\times 10^{-16}$	k, obsd $\times 10^{-16}$	Ratio
T, W	273	5.50	0.669	8.2
T, H	280	5.57	782	7.1
	281.6	4.82	812	5.9
T	282.6	5.60	827	6.8
	284.4	5.87	866	6.8
T, H	288.0	7.80	974	8.0
	289.7	7.53	1.01	7.5
K	291.0	7.61	1.06	7.2
	291.1	7.58	1.06	7.2
T, W	291.2	9.53	1.06	9.0
T	333.4	19.4	2.84	6.8
	355.1	27.2	4.24	6.4
	374.7	41.7	6.01	6.9
	386.2	44.5	7.12	6.3
	401.4	72.2	8.98	8.0
	419.3	107	11.60	9.2
T, W	433.9	192	13.66	14.0
	434.3	102	13.70	7.4
T	441.6	156	15.45	10.0
	451.1	182	17.41	10.4
	473.9	153	22.83	6.7
	505.8	453	31.79	14.2
	528.4	665	41.15	16.2
	566.4	1130	59.2	19.0

$2\text{NO} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{NOCl}$ なる反応

次に $2\text{NO} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{NOCl}$ の反応に就きて此の理論を應用して見様と思ふ。

NO に対する Cl_2 の反応も O_2 の場合と全く同様にして取り扱ふ事が出来る。此の反応に對する実験値は Trauz⁽¹⁷⁾ 及其共同研究者、及 Kiss⁽¹⁸⁾ によるものを用ひた。

第二表は以上の研究者の實驗値を示したものであるが御互の結果は餘りよく一致しては居らぬ。これは恐らく此の反應が完全に均一系反應でない事と同時に副反應¹⁹⁾が起る爲だと考へられる。併し實驗値の次數は略々一定である。そこで一つの溫度に對して幾つも測定値のある場合には其の代表的なものを採る事にした。

i) 活性複合物 此の反應に對する活性複合物としては第一圖に示した様な型で酸素の代りに鹽素を置き換へたものをその構造として採つた。

ii) 反應速度式としては(7a)をとり、振動數としては前と同様に同様分子のスペクトル値より一箇の 200cm^{-1} 二箇の 300cm^{-1} 、二箇の 500cm^{-1} 及一箇の 700cm^{-1} なる七箇を採用した。

iii) 前と同様に $[\ln kn + 3\ln T - \ln H_{j=1}^{\ddagger}(1 - \exp(-h\nu_j/kT))^{-1}]$ を $1/T$ に對して圖示しその直線より E_0 を求むれば 4780cal./mol なる値が得られる。

iv) 次に活性複合物の Dimension であるが先づ $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ bondの距離は一部分解した鹽素分子として $2.5\text{\AA}$ とする。而して $\text{N}\cdots\text{Cl}$ は $4\text{\AA}$ とし、且、 c を1とし非斷熱的反應とすれば反應速度式(9)を得る。

$$k_r = 2.83 \times 10^{16} \times \frac{H_{j=1}^{\ddagger}(1 - \exp(-h\nu_j/kT))^{-1}}{T^n} \times \exp(-4780/RT) \text{cm}^6 \cdot \text{mole}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1} \cdots (9)$$

v) 上の反應速度式より計算したる結果は第二表に示されて居る。茲に於ても亦吾人は此理論値は實驗値とよく一致するを見るのである。

而して茲に若し活性複合物に就いて振動數や又 dimension をもつと適當にとるならばもつとよい一致を示すかも知れないが、併し茲にもつと必要なのはもつと正確なる實驗値を得る事である。

其の他の反應に就いて

$2\text{NO} + \text{Br}_2$ に就きて E_0 を計算する爲には十分な實驗値が無いので茲には行はないが此の反應に於ける活性化エネルギー及び振動數は鹽素の反應の場合よりも遙かに小なるべきであるから(4)式にて計算すれば反應速度の理論値は鹽素の場合よりも大となる筈である。此の事は實驗結果と全くよく一致するのを知るのである²⁰⁾。

$2\text{NO}_2 + \text{H}_2$ に就きては Hinshelwood 及 Green²¹⁾ によつて研究され Kassel²²⁾ によつて十分に論議されて居る。此の反應は見掛上、大なる活性化エネルギーを有する。而して反應速度は以上用ひて來た簡単な方法で計算は出来るが、活性状態に關しては吾人の考へて居るよりは更に緩く結び付いて居るものであるらしく反應も單なる均一三分子反應ではないらしく思はれる。此の反應は以上に述べた諸反應に比して甚だ複雑なる機構のものと考へられるのである。殊に高温に於ては此の反應は連鎖機構である事も見のがせない事であつて、なほ更に實驗研究を待つべきである。

總 括

(1) 三分子の均一系氣體反應に於て此の反應速度は三つの分子を含むところの活性複合物の濃度によるものとしその複合物に於て個々の分子は廻轉運動はしないものであるとした。

(2) 而して(1)に基き導きたる反應速度式より計算したる理論値は $2\text{NO} + \text{O}_2$ 、 $2\text{NO} + \text{Cl}_2$ 、 $2\text{NO} + \text{Br}_2$ 等の場合に於て實驗値と非常によき一致を示す事を見た。之は從來の古典衝突説よりの計算値が實驗値と 10^6 もの誤差ありし事より見て此の理論が正しき事を知らしめるのである。

(3) 此の理論は又、 $2\text{NO} + \text{O}_2$ の反應に於て負溫度係數を示す事をも當然の結果として説明して居る。

(4) $2\text{NO} + \text{H}_2$ に對する計算より吾人は今吾人が考へて居るよりも更に複雑なる反應なるべき事を教へられたのである。

昭和十一年秋 物理化學研究室雜誌會にて

文

獻

- 1) 吉田, Proc. Imp. Acad. Tokyo Vol XII. (1936).
- 2) 後藤, 本誌 5, 23~39.
- 3) Gerschinowitz and Eyring, J. Am. Chem. Soc. 57, 985 (1935).
- 4) Kassel, J. Phys. Chem., 34, 1777 (1930), and "Kinetics of Homogeneous Gas Reactions" Chemical Catalog. Co., New York, 1932, chapter IV and IX.
- 5) Rice & Gerschinowitz, J. Chem. Phys., 2, 853 (1934).
- 6). 7) Eyring, *ibid.*, 3, 107 (1935).
- 8) Tolman, Statistical Mechanics, Chemical Catalog Co., New York 1927, p. 269.
- 9). 6) に同じ. 又, Gerschinowitz and Rice, J. Chem. Phys., 2, 273 (1934).
- 10). 6) に同じ. P. 108 参照.
- 11) Briner, Pfeiffer and Malet, J. chim. phys., 21, 25 (1924). Z. physik. Chem., 100, 87 (1922)
- 12) Bodenstein, Z. Elektrochem., 24, 183 (1918).
- 13) Ramstetter and Bodenstein, *ibid.*, 100 106 (1922)
- 14) Sutherland, Proc. Roy. Soc. [A], 141, 342 (1933).
- 15) Pauling, Proc. Nat. Acad. Sci., 18, 293 (1932).
- 16) Jevons, "Band Spectre of Diatomic Molecules," Cambridge University Press, 1932, Appendix II.
- 17) Trautz, Z. anorg. chem., 88, 285 (1914). Trautz, *ibid.*, 97, 241 (1916). *ibid.*, 110, 237 (1920).
- 18) Kiss, Rec. trav. chim, 42, 112, 665 (1923); 42, 68 (1924).
- 19) Kassel, *op. cit.* p. 173.
- 20) Trautz and Dalal, Z. anorg. Chem., 102, 149 (1918).
- 21) Hinshelwood and Green, J. Chem. Soc., 129, 730 (1926).
- 22) Kassel, *op. cit.*, p. 175.