

反 応 研 究 の 問 題 点

阪大理 広 田 鋼 蔵

化学と物理学との相異は、一般によく理解されていないように思える。特に物性物理学との領域とは、対象までか使用装置まで共通点が多いのでそう考えるのも当然かも知れない。そこでその点を説明してから本題に入る必要がある。

まず化学は、その文字の示すように、“化”の学問である。それは化学変化、すなわちある分子から他の分子への変化を研究の対象とする。私は反応とはこの化学変化と定義する。これに対し分子としては変化のない場合を物理変化と呼び、これは物理学と化学との境界乃至共通分野といえよう。こう定義すると物理化学は化学の中心でないことになるが、別に科学として低位ではないから、こう言ってもその研究者に対し別に失礼にはなるまい。

さて化学が生れて以来、反応の研究が当然行われてきたが、それには多種多様な問題点が存在する。つぎにそれぞれを簡条書して問題点を説明してみよう。

1) 分子線による研究の問題点

反応がおきるためには、異性化反応のごときを除けば、分子間の原子の組み替えが必要だから、必ず分子相互間に気体運動論でいう“衝突”がおこらねばならない。その点から分子線による研究は興味がある。すでにPolanyiは1930年代の初めにアルカリ金属とハロゲンとの反応($M + X_2 \rightarrow MX + X$)をこの種の方法で行い、重要な成果を得ている。しかしそれが日本でも京大の佐々木申二先生のそれをのぞけば、戦後に至るまで続かなかった。つぎのようにより緊急の問題がより重要と見做されたためと私は考える。

一般に反応がおこるためには、分子間の衝突が単に分子に過剰エネルギーを与えるに止まり、これがどう分子の組み替えに影響するかが重要である。一箇の分子でおこる単分子反応ですら、衝突を必要とするが、一般に“反応”は衝突後に一定時間を経て生ずる。これは衝突時の両分子の飛行エネルギーのみならず、回転や振動のエネルギーの交換が問題となるからである。したがって、この点に関する知識がやっと集まったので分子線を用いる研究が最近になり、

再開されたのであろう。

2°) 反応機作決定の問題点

反応の中には、（実用上の反応では特にそうであるが、）いくつかの過程（素反応）の組合せによっておこるものが多く、実は現実の反応の大部分とさえいえる。すなわち複合反応が通例である。したがって真に反応が判ったというのは、その各素反応の全部の知見を得たことになる。所がこまったことに現在ではこれらの組合せ方（これを“反応の構造”という人もある）さえ判っていない複合反応が多く、むしろ判ったものが少い状態である。その上困ることに同一の反応式で示される場合でも、反応条件により“反応の構造”が変わることも珍らしくない。この厳格な立場からいえば、何か反応の中間体と思われるものをみつけてもそれが全反応を構成する素反応のどこに位置するか決定される必要があり、少くともそれができていなければ反応の構造が判ったといえない。その上各素過程の速度定数の決定も必要で、それが完結して初めて反応の機作（Mechanism）がきまったというべきである。反応論者は現在この種の困難な研究に追われているといえる。

3°) 素反応速度研究の問題点

以上のようにして素反応をとり出し、それについて研究することが、実験的に可能となったとしよう。所がこれを理論的に取扱い場合の難点が立ちふさがっている。

第一に反応といっても爆発反応のように速いものから、人間の寿命内では不変とみなせる程おそいものもある（火山から吹き出した岩漿の分化反応）。速い場合にはつぎのような問題点がある。反応中の系は平衡ではないが、多くの速度理論では平衡論で得られた知識を利用している。有名な Eyring の絶対反応速度式は以上の理由から適用に注意を要する。おそい反応程このような心配が少くなるが、それではどの位おそければよいかとの判定の基準がない。この点から大変な努力をして活性錯会体の分配関数を計算しても（それが如何に困難であるかは周知と思い、ここには省略する）、得られた結果には不安が残されている。

出発系分子中で原子の組み替えの有資格なのは活性化エネルギーを内部に余分に貯えたものであり、生成系分子は反応熱に相当するエネルギーを前者より余計有する。(そして多くの場合、反応熱は発熱的である)。したがって飛行エネルギーについて眺めると、反応の進行中には出発系分子のその大きな部分は Maxwell 分布に相当するより小で反応系分子ではその逆となる。その上他の内部エネルギーについても、同様に熱力学的に非平衡な分布が生ずるであろう。以上の傾向は高速反応になる程、反応系と器壁とのエネルギー交換がむずかしくなるから、その傾向は大となろう。このような点を組み入れた理論もその必要が感ぜられるようになることであろうが、大変むずかしいことである。

以上の他にも、まだいくつかの問題点があるが、これだけを考えても反応の研究は理論的にも実験的にも仲々の難事といえよう。現在までの反応の基本的関係といえば、Arrhenius の式 (1889) : $k = A \exp(-E_A/RT)$ 位なものであるが、これは反応の研究がいかに難かしいかを示している。1935年頃に Polanyi と Eyring によって発展させられた活性錯合体理論も、前述の Eyring の式も実際に応用となると Arrhenius の式と大した差がなくなってしまふからである。幸い最近反応理論への研究者の関心がたかまり、多数の論文があらわれているから、近い内に一大進歩がこの分野では実現するのではあるまいか。

反応速度論における問題点。

水素 - 酸素反応を例にとって

東レ株式会社基礎研究所 三 山 創

1. はじめに

一見簡単にみえる化学反応でも詳しくしらべてみると多くの素反応 (elementary reactions) から成り立っていることがわかる。与えられた化学反応がどのような素反応から成り立っているか即ち反応機構を明らかにし、又一つ一つの素反応がどのような速さですゝむか即ち素反応速度を求めるのが反