

液體分子運動説より見たる、液相系に於ける 粘性、擴散及び反應速度

松 山 秀 雄

液體は種々の點に於て氣體と固體の中間に位するものである。従つて液體分子の熱運動も、恐らく氣體分子と固體分子の熱運動の中間の性狀を有するであらう。斯かる意味に於ける液體分子運動説の見地より、最近液體の諸性質及び種々の化學現象が逐次説明されんとする傾向にある。茲に筆者は R. S. Bradley が提出した液體內反應速度のかゝる見地より試みた理論的誘導* に就て、主として紹介したい意向であるが、又液體の粘性は從來より屢々液體內反應速度式に用ひられて來た關係もあり、又内部機構に於て氣體の粘性と異なる事が、實驗的に豫想せられる點に興味がある故、E. N. da C. Andrade が以上の見地より導いた液體粘性の理論式に就ても附隨的に述べようと思ふ。尚液體內の擴散も、反應速度と密接な關係にあるから、之も論述上必然的に觸れなければならない。

〔I〕 液體分子運動説

(1) 液態及び固態間の連續性¹⁾

從來液體は、密度を除く他のすべての點に於て、固體よりも氣體により類似してゐると信じられてゐた。殊に同一の Van der Waals 式で同一物質の液體及び氣體狀態が説明せられる事實は、この信念を更に強めるものである。然るに近來液體は、特に融解點の近傍では氣體よりも寧ろ固體に類似したものであると云ふ見解を、密度の點に於てのみならず構造及び熱運動の性狀の點に於て強調する、若干の新實驗事實が見出されて來たのである。

扨て、固體結晶狀態と液體狀態とは構造の規則性の有無によつて區別される事は勿論であるが、この區別は丁度固體の剛性 (rigidity) と液體の流動性 (fluidity) に基く區別の如く、必ずしも定性的なものでなく寧ろ定量的のものである。實際原子又は分子配列の規則性の缺如、換言すれば或る程度の無定形性が、殊に融解點の近傍に於て結晶の内部に見出される。同時に液態内にも、溫度の上昇と共に減少はするが、或る程度の規則性、換言すれば結晶性が保持されてゐるのである。

先づ、結晶内に見出される不規則性は、高溫度に於ける結晶狀固體内の擴散現象及びイオン結晶に於ける電氣傳導度により示される。結晶内の擴散は、Hevesy によれば 2 個の接近原子の位置の轉換と考へられるが、この過程に要する時間は恐らく原子の自由振動の時間と大差がないであらうから、何等著しい不規則性を結晶に齎らす事はなからうと一應考へられるのであるが、Frenkel²⁾ によれば、個々の原子又はイオンの解離は規則的結晶構造に多少の永久的歪みを與へるものであると結論して居る。又同じく Frenkel²⁾ によれば、NaCl, NaNO₃ の如きイオン結晶の電氣傳導度は、液狀電解質に於ける如く物質の運動によるもので、通常は唯正電荷の解離イオンの流動によるものとして説明せられてゐる。斯かる原子の解離は、必然的に解離前

* 之に就ては既に筆者によつて〔本誌, 9, [抄] 26 (昭和10年)], 又水渡氏によつて〔本誌, 11, [和] 490 (昭和12年)] 簡単に紹介されてゐるが, Bradley は其の後この問題を更に詳細に論じてゐるから, 重複をも顧みず茲に紹介しようと思ふ。

に位置せる格子點を空虛にする. 斯くして生ずる空所 (holes) は時々周囲の原子により充填され, 随つて原子位置の轉換が起るであらう. 此の見解は Jost³⁰⁾ の理論的計算によつても支持される. 斯くて結晶内の規則性の缺如の度合は, 原子位置の轉換による以外に, 解離原子及び空所の夫々の周囲に於ける結晶格子に歪みを與へる事によつて更に増加するものと考へられる. 換言すれば解離原子及び空所は, 結晶内部に於ける固溶體の一種と見做されるべきもので, 融解點以下に於て既に結晶内に無定形相が生じつゝある事を示すものである. 而して斯かる解離原子及び空所の數は, U を解離エネルギーとすれば, Boltzmann の因子 $e^{-U/KT}$ によつて温度と共に増加し, 融解點の近傍では可成の程度に達するであらう事が想像される.

次に液態に於ても尙方位的規則性が残存してゐる事は, Stewart³¹⁾ による多數の例に就ての X 線的研究により明らかである. 即ち液態と固態の X 線干涉圖の類似性より, 液體內に cybotactic group なる分子群の存在が暗示される. 而して斯かる cybotactic group の數は非常に多く, 液體の全容積の大部分を占めてゐる. 例へばエチルエーテルに對しては室温で 7~10 % の分子のみが cybotactic group を形成してゐないと云はれる. 又 Kratky³²⁾ による, 單純な液體に就ての X 線干涉圖は, 任意の原子が, 若干 diffuse せる構造を有する結晶格子の中心であると假定する事によつて説明せられる. 而して Stewart によれば, 一般に融解點に於て, 原子及び分子間の力は急激に變化するものでなく, 温度の上昇と共に徐々に結晶性が崩壊せられると考へられてゐる. 斯くの如く液體が準結晶構造 (quasi-crystalline structure) を有するであらうと云ふ見解は, 又 Bernal 及び Fowler の水の構造に對する研究によつても支持される. 是等に就ては既に本誌に詳細に紹介されてゐるから適宜参照されたい. [川北, 液體の構造に就て, 本誌, 9. [紹] 1 (昭和10年); 萩原, 水及氷の構造と Hydrogen Bond に就て, 本誌 11. [紹] 43, 121 (昭和12年)].

固態と液態との間には勿論融解又は凝固の現象によつて限定された劃然たる境界の存する事は明らかな事實であるが, 液體及び固體はその構造の點に於て全然無關係のものでなく, その間に何等かのつながりのある事が, 以上述べた處により略々推定されるのである. 尙此の構造の點に關しては後に今少しく述べようと思ふ. 次に, 果して液體分子も固體の分子又は原子と同様な熱運動をして居るものか何うか, この點を明らかにして見たい.

一般に種々な聚合状態に於ける原子又は分子の運動型式を調べる際に, 夫々の比熱の測定値は重要な資料を提供するものである. 既に氣體及び固體に對する比熱の測定値は, 夫々に於ける分子又は原子の運動の説明に大いに貢獻した處であるが, 之より考ふれば液態に於ける比熱も氣體及び固體の比熱の中間の値を有するであらう事が期待される. 實際多くの測定値はこの豫想を充分裏書してゐるのである.³³⁾ 特に低温度に於て即ち凝固點附近に於ては, 液體の比熱は固體の比熱に殆ど等しいのであつて, 通常は對應する結晶性固體の比熱より幾分大きい値をさへ得てゐるのである. 此の見地より Frenkel³⁴⁾ は液態及び固態に於ける熱運動は, 大體同様な振動の性質を有するものと推論し, 液體は斯かる觀點より取扱はれるべきであると強調してゐる. 併し斯かる見解は殊更新らしいものでなく, 既に Boltzmann の時代から多くの研究者によりかゝる考へが大體行はれて居たのである.

挾て結晶狀固體では通常原子又は分子は比較的一定した平衡位置の周りに振動してゐると考へられてゐる. 然し乍ら必ずしも振動の平衡位置が一定してゐない事は, 前述の結晶内の擴散及びイオン結晶に於ける電氣傳導度より明かで, 時々刻々又或る場所から他の場所に, 原子間距離に相當する大さの距離を平衡位置が移動してゐるであらう. 而して温度の上昇と共に

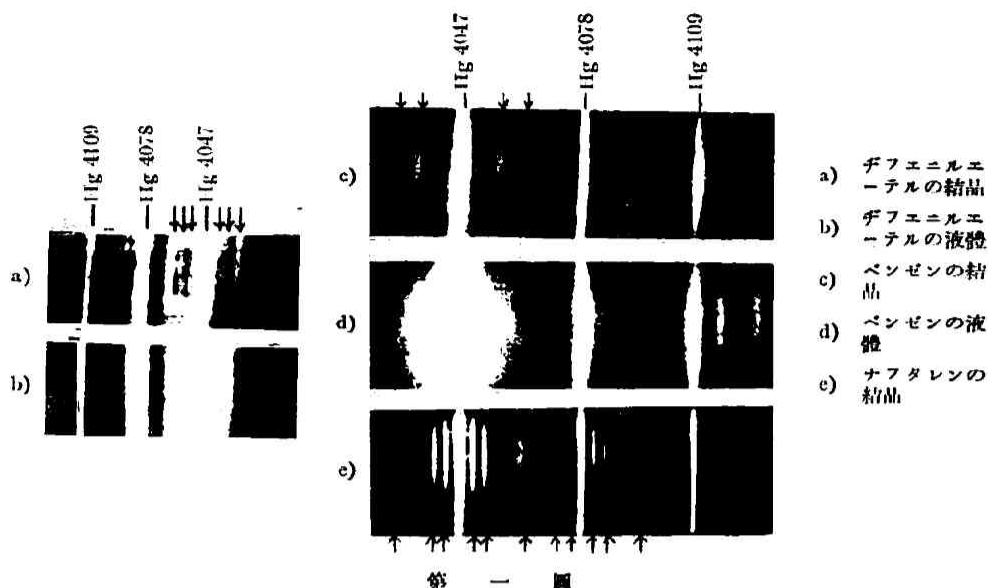
の振動性は徐々に失はれ, 一定平衡位置の周りの振動の平均数は $e^{U/kT}$ の因子により減少するであらう. 更に高温度例へば臨界温度附近ではこの振動性は事實上完全に消失し, 分子の熱運動は氣體に於ける自由並進運動又は自由廻轉運動に近付くと考へられる. 之は高温度に於ける液体の比熱が之に對應する氣體の比熱に近付く事實によつて明らかである.

従つて液体の如き無定形状態に於ける熱運動は, 理想氣體に於ける如く單なる並進運動でもなく, 又理想固体に於ける如き單なる振動運動でもない. 液体分子はこの兩者の性質を共に有し, 常に一定しない平衡位置の周りの振動であると考へられる.

以上の考察は明かに單原子よりなる物體に限られる. 比較的簡單な分子よりなる液体に於ては, 分子の重心の振動や並進運動以外にこの重心の周りの廻轉運動を考慮すべきで, 低温度では振動性の廻轉をなし, その平衡方位も時々一方向から他方向へ轉換されると考へられる. 勿論高温度では氣體特有の自由廻轉に近付くであらう.

以上は大體, 液体の比熱より推論したのであるが, 次に述べる液体のラマンスペクトル²⁾はこの見解に對し重要な支持を與へるものである. 今液体に ν なる單色光を照射すると入射線 ν に相當するレイレイ散射光の外に $(\nu \pm \nu_0)$ なるラマン散射光が現はれる. 之は分子内の核振動によるもので, 分子の廻轉によるものは普通殆ど問題とならない. 然るに従來このレイレイ散射光の極く近くに連続スペクトルが現はれるのである. 通常之はレイレイ線の兩側に 15~20 Å の範圍を占めてゐる. 之は一般に "Wings" と稱せられる現象で, この低い振動は最初分子の廻轉運動に歸せられてゐたのである. 處が Bhagavantam 及び Rao³⁾ がベンゼンに就て調べた處によると, この強度分布が廻轉スペクトルの要求するものと全然異なる事を見た. 若しこの Wings が分解されないラマン線によるものとすれば, 温度の上昇によつて Wings の幅員増加 (broadening) が起らなければならない. Gross 及び Vuks⁴⁾ がキシレン, チフェニルエーテルに就て温度影響を調べた處 (前者に於ては絶對温度にして1.5倍, 後者に於ては2倍) Wings の幅には變化が無かつたのである. 唯 Wings のレイレイ線に最も近い部分が僅かに強度が増加する. 従つて之より Wings は2つの異なる部分, 即ち, レイレイ線に近い内側の部分 (約 20 cm⁻¹) と外側の Wings の大部分を占める部分よりなり, 加熱により夫々異なる舉動を示す事が判る. 即ち外側の部分は加熱により幅員増加を示さない. 之は丁度分子内振動による通常のラマン線が加熱によつて變化しない事に類似してゐるから, この Wings の外側の部分は緩い結合による遅い振動によるものと考へられる. 又内側の僅かの部分は恐らく分子廻轉に起因するものであらう. Gross 及び Vuks は更にチフェニルエーテル, ベンゼン, ナフタレンの結晶に對するラマンスペクトルを調べた處, 液体の場合に見られる Wings は現はれず, 同一位置に4つの線がレイレイ線の兩側に現はれる (ストークス及び逆ストークス線). チフェニルエーテルに就ては $\nu_1=21$, $\nu_2=39$, $\nu_3=69$, $\nu_4=100$ (cm⁻¹) で, 第一圖に示す如くである. 即ちこれらの結晶を融解すると, 以上の4つの線が連続スペクトルとなるが, 他のラマン線には何等變化がない. 従つて前者の線スペクトルは結晶格子に特有な振動で, これらの線が液体に於ても消失しないと云ふ事實は, 液態に於ても結晶格子に相當する何等かの要素が, 變形されては居るが尙殘存してゐる事を示すものである.

Wings は多くの液体に於て特性的に見られる現象であるから, Stewart 及び Debye が X 線の干渉から, 又 Briegleb⁵⁾ が電氣光學的效果 (electro-optic effect) から結論した如く, 一般に液体は結晶類似の構造を有すると信ぜざるを得ないと同時に, 液体分子も固体分子と同様な振動を行つてゐると推定されるのである.



第一圖

併し今少し液體の構造に就て考察を進めよう。通常液體のX線干渉圖に對しては2つの異なる説明が可能であるとされてゐる。即ち微結晶構造 (micro-crystalline structure) 及び準結晶構造 (quasi-crystalline structure) の2説である。前者に於ては非定位 (non-oriented) 分子よりなる液體内に完全結晶の小集團が浮遊する考へるに對し、後者に於ては周囲分子の相互定位と距離の間に1つの關係を考へ、この關係は多くの分子に適用されるが、分子間距離の増加と共に漸増的に弱まるものとする見解である。Bernal¹²⁾によれば、この2説はラマンスペクトルよりその何れが妥當であるかを決定する事が出来る。今比較的多數の分子が微結晶を造るものとせば、分子間の振動による帶スペクトルの位置及び幅は固體及び液體に於て全く同一の筈で、唯その強度が融解により減少するものと考へられる。之に對し、1つの分子を直接に圍繞する分子層の構造に變形を推定する準結晶説では、何等認むべき強度の弱化は考へられない。寧ろ固體の帶スペクトルに比して、液體の帶スペクトルは幅を増し、より低い振動數の方へ僅かの變位をする事が期待せられる。之は前述の如く Gross 及び Vuks が見出した處で、随つて微結晶説では極く僅かの分子が夫々の分子集團に含まれてゐるとする假定が必要になつて来る。而も分子内帶スペクトルの相當大なる強度を説明する爲には、かゝる微結晶の多數の存在を假定しなければならない。之は極限に於て準結晶構造説に一致する。更に Noll¹¹⁾ 及び Spangler は、エチルエーテルのX線的研究に於て、cybotactic group の存在する實驗的證據は温度の上昇により漸次稀薄となる事を見てゐる。此の見地よりすれば温度の上昇効果は cybotactic group を小にしたり、數を少くすると考へるよりも、寧ろこの group 内の分子の整向度を減すると考へられる。斯くて以上の論證により液體は一般に準結晶構造を有するものと假定する事が最も妥當の様である。

(2) 液體分子の振動

液體が準結晶構造を有するとする見解に基く液體分子振動の概念は、更に R. S. Bradley¹³⁾ 及び T. S. Wheeler¹³⁾ によつて夫々獨立に發展せしめられた。茲には單に Bradley の理論的取扱

ひに就て述べようと思ふ。

今液体の近似的模型として分子は球形で、緊密充填 (close-packed) と假定すると、各分子は夫々かゝる緊密充填に對して12個の他分子により取圍れてゐる筈である。従つて液体の各分子は、近接分子より取圍まれたこの1つの近似的球状空間、換言せば1つの籠 (cage) の内部で前後左右に運動してゐるものと考へられる。而してこの運動は絶えず振動軸を變ずる振動と解せられる。尙この籠を球状とする假定は、分子の廻轉を考へると單に振動のみを考慮した場合より一層眞實性を帯びて来る。

扱て、分子が斯かる熱運動を行ふ所の球状空間の半径即ち實效半径 (virtual radius) r は、緊密充填の假定の基に1個分子に割當てられる容積を考ふれば、次式により與へられる筈である。

$$r = \left(\frac{3 \times 0.74 M}{4 N \rho \pi} \right)^{\frac{1}{3}}$$

M は液体分子の分子量、 N はアボガドロ數、 ρ は密度である。今 a を振動の兩極端間の分子中心の平均變位、即ち分子振動の平均振幅の2倍、 v を分子速度とし、氣體運動論の $\frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2}kT$ (m 及び k は一分子の質量及び氣體恒數、 v^2 は平均自乗速度、 T は絶対温度) なる關係を用ひると、完全な一振動の半分に要する時間 τ は次式で與へられる。

$$\tau = \frac{a}{v} = a \left(\frac{m}{3kT} \right)^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots (1)$$

更にこの關係は一般に液体の密度が温度と共に直線的に變化する事實により書き換へられる。即ち分子の振動振幅は温度と共に次式に従つて増加する。

$$r = r_0 + bT$$

茲に r_0 は絶対零度まで外挿して求めた r の値、 b は恒數である。例へば L -ビネンに就ては第一表の如くである。

第 一 表

T	273°	290.9°	332.4°	352.6°
r (實測), Å 單位.....	3.561	3.583	3.632	3.657
r (計算), Å 單位.....	3.561	3.582	3.631	3.655

夫故に半径 r なる球状の籠の内部に於ける、半径 r_0 なる球状分子の振動運動を考へると、 a は次式で與へられる。

$$a = 2(r - r_0) = 2bT \dots\dots\dots (2)$$

此の b 因子は 10^{-3} 程度の大さであるから、通常の温度では a は大體 $2r_0/3$ 即ち 10^{-8} cm の程度である。(2)式よりこの a は又平均運動エネルギー E に比例する。即ち

$$ac = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{E}{N} \dots\dots\dots (3)$$

茲に c は比例恒數である。従つて半振動の時間 τ は結局次の如く書ける。

$$\tau = \frac{a}{v} = \frac{1}{2}mv/c = \left(\frac{Em}{2N} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{c}$$

然るに種々の運動エネルギーを有する分子は、之に對應する種々異なる τ 値を有する筈である。次にかゝる種々の運動エネルギーを有する總ての分子に付いて、 τ の平均を求めて見る。今 $\frac{E}{N}$ と $\frac{E+dE}{N}$ の間の運動エネルギーを有する、従つて又之に對應する τ' と $\tau'+d\tau'$ の間の半振動の時間を有する l.c.c. 中の分子數を dn とすると、 dn は $ne^{-E/RT}dE$ (n は l.c.c. 中の分子數)

6 松山、液体分子運動説より見たる、液相系に於ける粘性、擴散及び反應速度 (紹介) Vol. XII

に比例するから、半振動の平均時間 τ は次式で與へられる。

$$\tau = \frac{\int_0^\infty \left(\frac{E_m}{2N} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{c} e^{-E/RT} dE}{\int_0^\infty e^{-E/RT} dE} = \frac{\sqrt{\pi} (RT_m)^{\frac{1}{2}}}{2} \frac{1}{c} = \frac{a}{v} \left(\frac{\pi}{3} \right)^{\frac{1}{2}} \dots (4)$$

従つて $\tau = \frac{a}{v}$ なる (1) の近似式の代りに、半振動の平均時間として、 $\tau = \frac{a}{v} \left(\frac{\pi}{3} \right)^{\frac{1}{2}}$ を用ひる方が正しい。

故に完全振動の振動数は次式で與へられる。

$$\nu = \frac{1}{2\tau} = \frac{3}{2a} \left(\frac{kT}{\pi m} \right)^{\frac{1}{2}} \dots (5)$$

然るに a は (2) により次式で與へられる。

$$a = 2(r - r_0) = 2 \left(\frac{3}{4\pi} \times \frac{0.74}{N} \right)^{\frac{1}{3}} (V^{\frac{1}{3}} - V_0^{\frac{1}{3}})$$

茲に V , V_0 は T 及び絶対零度に於ける分子容で、 V_0 は液体状態に於ける値から外挿によつて求められる。従つて (5) 式は

$$\nu = \frac{5.8 \times 10^{11} \cdot T^{\frac{1}{2}}}{M^{\frac{1}{2}} (V^{\frac{1}{3}} - V_0^{\frac{1}{3}})} \dots (6)$$

之に對し前に述べた Wheeler⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾ は、液体分子間の力は距離の11乗に逆比例するものと假定して次式を得てゐる。

$$\nu = \frac{16}{7} \left(\frac{6}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{[P]}{V} \right)^{\frac{4}{3}} \frac{r}{(mkT)^{\frac{1}{2}}} \dots (7)$$

茲に $[P]$ はパラコアである。然るに實際 (6) 式から計算した ν の値は (7) 式による計算値と充分良く一致するのである。

今この (6) 式を用ひて、茲に Gross 及び Vuks が調べた液体に就て、融解點に於ける分子振動数 ν を計算すると、第二表に見る如く同體のスペクトルより實測された平均ラマン振動数と極めて良好な一致が見られるのである。

第 二 表

化 合 物	レイレイ線よりのラマン振動数の變位 cm^{-1}	平均ラマン振動数	融點に於ける ν (計算)	a (Å 單位)
C_6H_6	62, 104	2.40×10^{12}	2.44×10^{12}	0.560
$p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$	20, 34, 93	1.50×10^{12}	2.07×10^{12}	0.578
C_{10}H_8	45, 73, 109, 124	2.64×10^{12}	2.60×10^{12}	0.473

〔II〕 液體の粘性

液体が一つの固体表面上を流れる時、この表面より $x+dx$ 及び x 丈離れた二液層の流速は前者の方が大である。此の流速の差を dv とせば速度勾配は $\frac{dv}{dx}$ で與へられる。斯かる場合に生ずるこの二液層の接觸面間の内部摩擦が即ち液体の粘性 (viscosity) で、この接觸面積 A に對する摩擦力 F は

$$F = \eta A \frac{dv}{dx}$$

で表はされ、この η をこの液體の粘性係數 (viscosity coefficient) と呼ぶ。

此の二平行層間の切線の方向の摩擦力は、氣體の場合は、個々の氣體原子が一層から他層へ移動し、之によつて運動量の運搬がなされる事によるものとして、既に Maxwell により明解に説明せられてゐる處である。斯かる粘性機構を又液體にも適用せんとする試みは從來屢々行はれたが、元來 Maxwell の理論では分子の平均自由路長と直徑に相當の差異のある事が必要であるから、液體の場合はこの粘性機構では説明出來ないのである。又液體の粘性機構が氣體のそれと異なるべき事は、氣體粘性が温度の上昇と共に増加するに對し、液體粘性が温度と共に減少する事實によつても明らかである。斯くて種々な見地より液體の粘性に對する理論式が提出されてゐるが、之等は何れも實驗結果 (特に Bridgmann¹⁴⁾ の高壓の實驗結果) を満足に説明する事が出來ない状態である。然るに既に [I] に於ても述べた如く、液體の理論は從來の立脚點たる氣體運動論の見地よりも、寧ろ密度の點に於て類似せる固體の見地より接近すべきであるとする最近の見解を基に、Andrade¹⁵⁾ は液體の粘性に液體運動論的の説明を與へてゐるから、之に就て次にその概略を述べようと思ふ。

(1) 氷點近傍に於ける單純液體の粘性

Lindemann¹⁶⁾ によれば、固體の融解は固體分子の平衡位置を中心とせる振動の振幅が、原子間の平均距離を或る程度凌駕せる時に起ると考へられてゐる。而して融解後固體內の平衡は攪亂せられ、かくてこの固體物質は流動性を帯びるが、併し融解點近傍に於ては液體は尙固體と多くの共通點を有してゐる事は容易に想像せられる。即ち液態に於ける分子配列は固體のそれに極似し、從つて一個分子に作用する平均分子間力も大差がないと假定せられる。唯固液兩態に於ける主なる差異は、分子振動の振幅の大きさである。即ち液態に於てはこの振幅が非常に大で、この振動の各極端に於て分子同志が接觸する結果、分子の平衡位置は徐々に移動する。斯かる分子運動狀態の豫想せられる氷點近傍に於ける液體の粘性に就て先づ考へて見よう。

今例によつて液體內に互ひに平行な二平面層を考へ、之に垂直な方向に $\frac{dv}{dz}$ の速度勾配があるものとする。而して液體の粘性も氣體の場合の如く運動量の傳達によるものとする。而もこの運動量の傳達はこの二隣接層の分子の周邊に於て、分子が一時的結合 (temporary union) をする事によつて起るが、一層から他層への分子の平衡位置の移動によつては殆ど影響されないものと假定する。又此の一時的結合は一般に各分子の振動の兩極端に於て起るものと假定すると、この結合の時間は、二分子が一時的に共通な並進運動速度を獲得するに足る、極く僅かの時間と考へられる。Andrade の液體鉛に就ての計算によれば、分子中心間の距離を分子が移動する時間 1.89×10^{-11} sec に 76 回 (他の計算では 90 回) 分子衝突をする。從つて分子は近似的に元の平面層に平衡位置を固定して振動してゐると考へて差支へない。

今四方八方に振動してゐると考へられる分子の内、液層に直角に振動する分子のみが運動量の傳達を行ひ得るとすれば、之に相當する分子數は通常の假定の如く全體の $\frac{1}{3}$ と考へられる。而して一つの層の單位面積に存在する分子數は、 σ を分子中心間の平均距離とすれば $\frac{1}{\sigma^2}$ で與へられる。運動量の傳達が振動の各兩極端にて起るとする上述の假定を換言すれば、一層中の一分子は、運動量を傳達しつつ、完全な一振動毎に、流れに平行な一平面を 2 回横切る筈である。又隣接層の分子に對しても同様である。

扱て一秒間に分子が ν 回振動するとせば、單位時間、單位面積に對する運動量の傳達量は次式で與へられる。

8 松山: 液体分子運動説より見たる, 液相系に於ける粘性, 擴散及び反應速度 (紹介) Vol. XII

$$\frac{4}{3} \frac{1}{\sigma^2} \nu m \frac{dv}{dz} \sigma = \eta \frac{dv}{dz}$$

$$\eta = \frac{4}{3} \frac{\nu m}{\sigma} \dots \dots \dots (8)$$

今近似的にこの ν に對し Lindemann が與へた固態に對する振動数を與へよう。Lindemann¹⁰⁾によれば ν は次式で與へられる。(尚本紹介末尾の附記を参照されたい。)

$$\nu = C \sqrt{\frac{T_m}{A V_A^{2/3}}} \dots \dots \dots (9)$$

茲に T_m は融點, A は原子量, V_A は溫度 T_m に於ける原子容, C は通常 2.8×10^{21} で與へられる恒数である。又(9)式に於て N をアボガドロ數とすると, $\sigma = (V_A/N)^{1/3}$, $m = A/N$ であるから, 結局(8)式は

$$\eta = 5.1 \times 10^{-4} \frac{(A T_m)^{1/2}}{V_A^{1/3}} \dots \dots \dots (10)$$

此の式による η の理論値と實測値を, 單原子金屬の若干に付て示せば第三表の如くである。

第三表

金 属	η (計 算)	η (實 測)	結 晶 構 造
Hg	0.021	0.021	緊密充填(に近い)
Pb	0.025	0.028	緊密充填
Sn	0.019	0.020	緊密充填(歪んだ)
Cu	0.028	0.038	緊密充填
Sb	0.015	0.024	{ 六方菱面體 (緊密充填にあらず)
Bi	0.018	0.023	

第三表の最初の4金屬に就ては, 假定の近似的性質にも拘らず理論と實驗は驚く可き一致を示してゐる。併し Sb, Bi に就ての一致は前者程ではない。之は曩に融點近傍では液體內の結晶構造は局部的に而して暫時にして再生すると假定した事による。尙氣態に於て二原子分子と考へられる液體即ち液體のハロゲン, 液體の酸素及び水素に對しても同様な計算を試みた處, 計算値は大體に於て實驗値と一致し, 殊に O_2 , H_2 の小さな η の値が説明せられる。

(2) 液體粘性の溫度變化

氣體の粘性と溫度係数が正負相反せる液體の粘性に對して, 溫度の上昇による粘性の減少は, 分子振動の兩極端に於ける運動量の交換が熱運動によつて妨げられる結果と考へられる。曩に假定した如くこの運動量の交換は隣接分子の一時的結合によつて行はれる。然るに Boltzmann の分子會合 (association) に對する見解によれば, 分子の表面には「敏感な領域」(empfindliche Bezirke) があつて, 分子の一時的結合は之が重なり合ふ時に起る。従つて分子の相對的整向 (orientation) が必要となる。然るに液體は特に氷點附近に於て多結晶固體に近似せる準固體構造を持つと考へられる。而して溫度の上昇と共にかかる結晶的集團内の分子の整向度は熱攪拌によつて減ずるものと思はれる。夫故に分子の一時的結合に最も好都合な場合は, かゝる氷點近傍に於ける液態に於てであると假定される。然るに最近の見解, 特に Kossel¹⁷⁾によれば一般の分子は勿論, 高度に對稱な分子でさへも, 分子の力場は分子表面の場所により著しい差異がある。又光の散射の結果, 總ての分子に於て誘起能率の方向は誘起力の方向と合致しない事が實證されてゐる。従つて分子間力の靜電氣力場に於て, 分子のポテンシャルエネルギーは分

子の整向に左右されるに相違ない。之を要するに運動量の傳達に必要な、分子の一時的結合には接近分子の相對的整向が必要で、従つて接近分子はかゝる接近の性質により特定付けられる、或る一定のポテンシャルエネルギーを相互間に有さなければならぬ筈である。而して分子の接近には引力の大なる状態が考へられるから、このエネルギーは負の値である。従つて Boltzmann の分配律により、運動量の傳達に好都合な場合の数は、温度の上昇と共に減する譯である。

扱て液體分子の振動数 ν を一定であると假定せば、温度による粘性の變化は、振動の極端に於てこのポテンシャルエネルギー $(-E)$ を有する分子の割合に支配せられるであらう。今温度 T, T' に於ける粘度を $\eta_T, \eta_{T'}$ とせば、次の關係式が得られる。

$$\eta_T/\eta_{T'} = e^{-E/RT} e^{E/RT'}$$

$$\therefore \eta_T = \eta_{T'} e^{-E/RT} e^{E/RT'} = A e^{C/T} \dots\dots\dots (11)$$

この式は明かに粘性の温度變化を示す式である。之によれば液體の粘性に關する種々の一般性が容易に説明せられる。例へば Porter¹⁸⁾ の實驗式、即ち二種の液體が同一の η を有すべき温度を T_1, T_2 とする場合、種々の温度に對して成立する $T_1/T_2 = a + \beta T_1$ (a, β は恒數) なる關係は、(11) により $A_1 e^{C_1/T_1} = A_2 e^{C_2/T_2}$ (A_1, C_1 及び A_2, C_2 は夫々の液體に關する恒數) と置けば容易に導かれる。

扱て(11)式の誘導に際しては、温度による容積の變化は考慮されてゐない。併し分子間の平均距離は $v^{1/3}$ によつて温度の上昇と共に増加し (v は比容積)、従つて單位面積に對する分子数は $v^{-2/3}$ により減少するであらう。之がために η は $v^{-1/3}$ に従ひ減少する筈である。更に運動量の傳達に必要視せられるポテンシャルエネルギーも、恐らく容積の或る函數 $f(v)$ であらう。然るに分子の平均ポテンシャルエネルギーは、van der Waals の式に於ける a/v の項の a で近似的に與へられると考へられるから、この場合のポテンシャルエネルギーも a/v の如く變化するものとせば、結局(11)式は

$$\eta v^{1/3} = A e^{\frac{C}{vT}} \dots\dots\dots (12)$$

で與へられる。尙 (11) 式の誘導及び修正は、既に Guzman 以來多くの人々によつて種々の見地から行はれたが、茲に述べた Andrade の理論式が最も注目すべきものである。¹⁹⁾

今(12)式に付て兩邊の對數をとり、實測の η と(12)式より計算の η を比較すれば、殆ど總ての液體に對し満足な一致を與へる。今 CCl_4 を一例にとり、兩者を比較表示すれば第四表の如く、その他若干の液體に就て百分率誤差を示せば第五表の如くである。

第 四 表

温 度 ($^{\circ}\text{C}$)	η (實 測)	η (計 算)	百分率誤差	(14) 式 (後 出) による百分率誤差
0.00	1132	1317	+1.1	+2.9
7.15	1188	1184	+0.3	+1.2
14.89	1047	1050	-0.3	-1.1
21.21	951	957	-0.6	-1.1
27.56	870	875	-0.6	-1.4
35.21	785	789	-0.5	-1.3
42.08	719	722	-0.4	-1.2
49.17	656	659	-0.4	-1.2
56.29	607	607	0	-0.3
62.87	565	563	+0.3	+0.7
69.80	524	521	+0.5	+1.6
74.16	501	497	+0.6	+2.0

第 五 表

物 質	$\Lambda \times 10^6$	C	最大百分率誤差	
			+	-
四 鹽 化 炭 素	397	560	1.1	0.6
ク ロ ロ ホ ル ム	607	412	0.2	0.2
鹽 化 エ チ レ ン	444	668	1.0	0.6
醋 酸 エ チ ル	440	767	0.4	0.3
ベ ン ゼ ン	331	1007	0.8	0.7
鹽 化 ベ ン ゼ ン	548	703	1.2	0.9

又(12)式はかゝる非會合液体のみならず第一、第二アルコールや醋酸の如き會合液体にも適用される。唯水と二、三の第三アルコールに対しては不満足である。之を要するに、この Andrade の式(12)は單に2つの恒数を用ひて、液体の粘性が温度により100倍も異なる如き極端な場合でも粘性の温度による變化を良く説明する。

(3) 壓力による粘性の變化

曩に液体分子の振動数 ν には Lindemann の式(9)を用ひた。然るに固体原子の振動数は次式でも與へられる。

$$\nu = C v_a^{1/6} \frac{1}{\sqrt{x}} \dots \dots \dots (13)$$

茲に C は恒数、 v_a はモル容積、 x は斷熱壓縮率である。而して(12)式の Λ は ν に比例するから、 ν の値として(13)式を用ひると次式が得られる。

$$\eta \nu^{1/6} = \frac{A'}{\sqrt{x}} e^{\frac{C}{vT}} \dots \dots \dots (14)$$

此の式も(12)式程ではないが實測の η を良く説明する(第四表参照)。

扨て(13)式によれば、分子の振動数は壓力と共に $\sqrt{x}$ に逆比例して増加する。従つて壓力による粘性の變化を表はす式は、(14)式により

$$\frac{\eta_p}{\eta_1} = \left(\frac{v_1}{v_p} \right)^{1/6} \sqrt{\frac{x_1}{x_p}} e^{\frac{C}{T} \left(\frac{1}{v_p} - \frac{1}{v_1} \right)} \dots \dots \dots (15)$$

茲に η_1 , η_p は夫々1氣壓及び高壓に於ける粘度である。

次に Bridgman¹⁴⁾ による高壓の實驗結果と、(15)式を用ひて計算した値とを比較すれば第六表の如くで、約3000氣壓までは満足な一致が得られる事が判る。

第 六 表

物 質	温 度	壓 力 (氣壓)	$x \times 10^4$	η_p/η_1	
				實 測	計 算
エ ー テ ル	20°	1	1.835	—	—
		500	0.830	1.58	1.68
		1000	0.605	2.15	2.11
		2000	0.388	3.33	2.98
		4000	0.220	6.29	4.65

アセトン	40°	1	1.450	—	—
		500	0.708	1.35	1.59
		1000	0.564	1.67	1.90
		2000	0.397	2.34	2.52
		4000	0.225	3.03	3.90
臭化エチル	40°	1	1.476	—	—
		500	0.806	1.34	1.49
		1000	0.590	1.71	1.89
		2000	0.364	2.50	2.66
		4000	0.230	4.36	3.85
沃化エチル	40°	1	1.136	—	—
		500	0.698	1.30	1.40
		1000	0.546	1.66	1.70
		2000	0.360	2.43	2.34
		4000	0.210	4.48	3.56

尚壓力が2000氣壓を超えると、粘度の實測値は計算値より急激に増大する。pに對する ν の恒溫變化に關する Bridgman¹⁴⁾の實驗結果によれば、非常な高壓では分子間の空間は消失し、分子自身が非常に變形される。丁度3000氣壓附近で $\left(\frac{\partial^2 \nu}{\partial T^2}\right)_p$ が符號を變ずる事實は、Bridgmanによればこの點で分子間力が、分子の非常な接近によつて非直線的になるのである。従つて約3000氣壓迄の壓力による粘性の變化は、主として固有振動 ν の増加に歸せられるが、更に之より高壓の場合は、現在の理論式で説明されない新たな諸因子が介入して來るものと考へられる。

〔III〕 溶液内の擴散

溶液内に溶質濃度の差異が存在する場合、溶質分子は濃厚濃度の場所より稀薄濃度の場所に向つて擴散する。Fickによれば、 dc/dz なる濃度勾配がある場合に、Aなる面積を通りdtなる時間に擴散する溶質の量dsは、 dc/dz に比例する。即ち

$$ds = DA \frac{dc}{dz} dt$$

茲にDは擴散係數(diffusion coefficient)と呼ばれる。

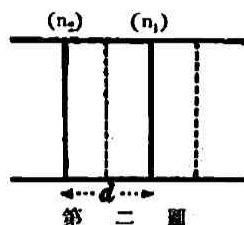
Einsteinはこの擴散係數Dに對し、Stokesの法則を用ひて運動論的に次の如き理論式を得てゐる。

$$D = \frac{RT}{3\pi\eta N r} \dots\dots\dots (16)$$

之に對しBradley¹⁵⁾は、上述の液体分子運動説を基に、(16)式の如く η を含まない擴散理論式を導いてゐるから、以下之に就て説明しよう。

今周囲の溶媒分子に包圍された、籠の中で振動する一個の溶質分子を考へると、この分子はこの包圍を突破するに充分なエネルギーを與へられた時、始めてこの籠より飛び出すであらう。斯かる自己擴散に必要なエネルギーを、今1瓦分子に付き E_2 としよう。而して實際上の擴散はかゝる飛躍の連續により起ると考へ、かゝる飛躍の一つの距離をdで表はそう。今溶液を含む單位斷面積の一つの管を考へ、その管中にdなる距離の2つの平面1及び2を畫び、その平面

に於ける溶質分子の濃度を n_1, n_2 とする (第二圖参照)。而して d なる間隔内の溶質分子が



第 二 圖

すべて平面 1 及び 2 に集つてゐるものと考へると、各平面に於ける溶質分子数は dn である。又これらの分子は凡ゆる方向に振動してゐるであらうが、今便宜上互ひに直角なる方向の 6 つの組に區分する。* 従つて平面 1 を離れ、管の軸に沿つて平面 2 に向ふ分子数は、 τ 時間に、

$$\frac{E_2}{RT} \frac{dn_1}{6} e^{-E_2/RT}$$

である。平面 2 から 1 へ逆に進む分子数に對しても、之と同様式で與へられる。* 茲に E_2/RT なる因子が含まれる理由は、衝突する溶質と溶媒の各分子のエネルギーが、夫々振動のポテンシャルエネルギーと運動エネルギーの 2 つの自由度 (f) で表はされるから、衝突に際して擴散の活性化エネルギーに、結局 $2f=4$ の自乗項があづかると考へられるからである。従つて一平方厘の斷面積を一秒間に實際上流れる量は、分子振動數 $\nu = \frac{1}{2\tau}$ を用ひて、次式の左邊で與へられる。之は擴散係數 D を用ひた次式の右邊に等しい筈である。

$$\frac{d}{2\tau} (n_1 - n_2) \frac{E_2}{RT} e^{-E_2/RT} = \frac{D}{d} (n_1 - n_2)$$

夫故に D は次式で與へられる。

$$D = \frac{d^2}{12\tau} \frac{E_2}{RT} e^{-E_2/RT} \dots\dots\dots (17)'$$

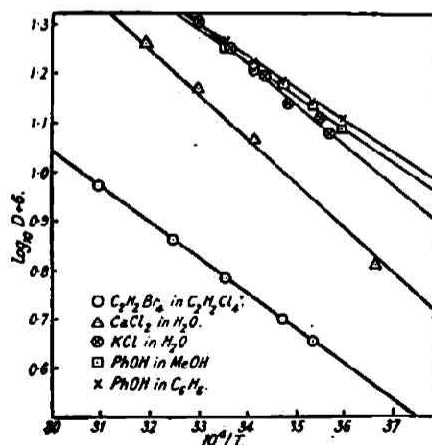
この τ に (4) 式を代入すれば

$$D = \frac{d^2}{4a} \left(\frac{kT}{\pi m} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{E_2}{RT} e^{-E_2/RT} \dots\dots\dots (17)$$

茲に注意すべき事は、この式には Einstein の式 (16) の如く、式中に η を含んで居ない (1 個分子に對する η は實際上無意味である)。又溫度係數が反應速度の場合に似てゐる事である。

從來用ひられて來た Einstein の式 (16) からは溶液内の擴散は溫度と指數函数的に變化するとは考へられない。併し實際實驗結果に就て、 $\log D$ を $1/T$ に對して圖示すると、第三圖の如く直線が得られる。此の結果を (16) 式で説明する爲に、通常この溫度變化は、 η が溫度の函數である結果としてゐる。²⁰⁾ 之に對し (17) 式が妥當なる事は、固體内に於ける不活性氣體の擴散の如き物理的變化に對しても、同様な法則が見出されてゐる事によつて支持される。

今 d の値として $r_1 + r_2$ 、即ち溶質と溶媒分子の實效半径の和を採用し、(17) 式を用ひて D を計算すると、第七表の如く實測値と極めて良



第 三 圖

* 之によつて別に、後の結果に大した影響は與へない。

** 管の軸に直角の方向への擴散は n に影響を與へない。尙この管に沿つて濃度勾配がない場合にも擴散は起つてゐるが、濃度變化は實際上起らない事は明らかである。

き一致を示す。但し第七表中の E_3 は, $D = (\text{恒数}) \cdot e^{-E_3/RT}$ より求めた, 擴散に對する實測の活性化エネルギーである。此の E_3 値より E_0 を求めて, (17) 式の計算がなされたのであるから, 第七表に於ける兩者の一致は誠に良好な一致と言はなければならぬ。

第七表

溶 質	溶 媒	$E_3 = E_0 - \frac{1}{2}RT$	D (實 測) 25°C	D (計 算) 25°C
PhOH	MeOH	3151	1.79×10^{-5}	1.15×10^{-5}
PhOH	C_6H_6	3078	1.84×10^{-5}	1.21×10^{-5}
Sym- $C_2H_2Br_4$	Sym- $C_2H_2Cl_4$	3365	0.61×10^{-5}	0.72×10^{-5}
Br_2	CS_2	1536	3.32×10^{-5}	3.41×10^{-5}
$CaCl_2$	H_2O	4410		
KCl	H_2O	3060		

此の(17)の Bradley の式に對し, Wheeler⁽⁹⁾ は ν に對する自己の式(7)を, (17)' 式に代入してゐる。尙 Wheeler によれば, この臨界エネルギー E_0 は $2f$ の自乗項で定義され, 分子の内部エネルギーも之に關與し得るものと考へてゐるが, 實際實驗値との良き一致を得る爲には, Bradley の場合の如く f が小なる値である事を必要とする。

〔IV〕 溶液内の反應速度

溶液内の反應速度を衝突機構によつて説明せんとする試みは最近若干行はれたのである。之等の中現在採用されてゐる説明は次の2つに分けられる。(a) 二分子反應に對する衝突数は同濃度に於ける氣相中の衝突数と全く同一と考へる。(b) 若干の場合に, 一分子反應速度を決定する溶質と溶媒間の衝突に對して, 衝突数は

$$Z_0 = \frac{3\pi\eta\sigma}{2m_1} \dots\dots\dots (18)$$

で與へられる。茲に η は媒質の粘度, σ 及び m_1 は溶質分子の直徑及び質量である。今一つの衝突式は

$$Z_0 = \frac{8RT(M_1 + M_2)}{3\pi DM_1 M_2} \dots\dots\dots (19)$$

で, 茲に M_1, M_2 は夫々溶質及び溶媒の分子量, D は溶質の擴散係數である。併してこの式の D に Einstein の理論式(16)を代入すると, 之は大體(18)の式と等しくなる。

扱てこの (a), (b) の説明の最大難點は, 之等に對して液體分子運動説に充分な考慮が拂はれてゐない事である。假令之等の式により計算した反應速度の數値が實測値と大體一致するとしても, 之等の式は溶液内に於ける衝突の真相を恐らく示してはゐないであらう。更に (a), (b) の間には説明上何等聯關がない。又液體の粘度は分子の混亂せる運動が秩序正しい運動に變化する事に對する抵抗の測度であるから, 粘度がこの理論に明白に入つて來る事は信じ難い。而してかゝる概念を分子の混亂せる運動自身に適用し得るか何らか疑はしい。換言すればコロイド粒子の擴散理論を, 之が Stokes の法則を含む限りに於て, 分子擴散に適用する事は正しくない様に思はれる。

扱て Bradley の分子運動説によれば, かゝる粘度の項を用ひずに一分子及び二分子反應速度式を理論的に導く事が出来るのである。¹²⁾ 尙前述の擴散に要する活性化エネルギーの大きさより見て, 振動分子の内, 自己擴散する分子は極く少數で (0.5~1%) あるから, 一分子反應速度の

計算には通常擴散現象は之を度外視しても大過はないのであるが、二分子反應の場合は明らかに之を考慮する必要がある。

(1) 溶液内の一分子反應

a) 液相(純液體)に於ける一分子反應

溶媒の全然存在しない、而して自ら化學變化をする反應分子のみよりなる、液相に於ける一分子反應に對して、分子衝突數には(5)式が直ちに用ひられる筈である。併しこの場合の衝突も、反應の本質上、反應する液體分子同志の二分子衝突である。此の衝突分子一個に付いて、活性化に際して、振動の位置エネルギーと運動エネルギーの二個の自由度があづかるから、衝突に際して結局4自由度が考慮される事は、前述の擴散の場合と同様である。此の點は Moelwyn-Hughes の考察と本質的に異なる所である。Moelwyn-Hughes は

$$Z_a = 3\pi\eta\sigma/2m_1 \cdot e^{-E/RT} \left(\frac{E}{RT}\right)^F \frac{1}{F!} \dots\dots\dots (20)$$

なる一分子反應速度式に於て實驗結果との一致を得る爲に、反應の種類により種々の内部自由度を考慮する必要があつた。之に反し Bradley の場合は、反應の如何に拘らず、すべて一定の4自由度を考へるのみで、何等内部自由度を考へないものである。實際内部自由度の分子内に於ける配分は明らかでない。従つて之を速度式に用ひる事は、理論速度式を實驗によつて吟味する事を不可能ならしめるものである。

扨て(5)式から明らかな様に、衝突は振動の兩極端に於て起るから、夫々の分子が周囲の壁と衝突する回数は、1秒間に $2\nu = 1/\tau$ である。若し 1c.c. に n 個分子が存在するならば、1秒間に 1c.c. 中で起る全衝突數は

$$= \frac{1}{2} n \cdot 2\nu \dots\dots\dots (21)$$

で與へられる。茲に $\frac{1}{2}$ は 1c.c. に付いて總和をとる時に、各分子を2回宛算へてゐるからである。今若し、衝突に際してのエネルギーが臨界量 E を超過する様な、分子と周壁との衝突はすべて、實際上反應を引起すものとするならば、この場合の速度係數 k は次式で與へられるであらう。

$$\begin{aligned} k &= \frac{1}{2} \cdot 2\nu \cdot \left(\frac{E}{RT}\right) e^{-E/RT} \\ &= \frac{3}{2a} \left(\frac{kT}{\pi m}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{E}{RT} e^{-E/RT} \dots\dots\dots (22) \end{aligned}$$

茲に E/RT なる因子は4自由度を考慮する事によつて導入されたものである。更にこの式より

$$d \log k / dT^{-1} = -E/R + \frac{3}{2} T$$

なる關係が得られる。従つて E の實際の数値は、實測により得られる値(即ち實測値に就て $\log k$ を $1/T$ に對して圖示して得られる直線の傾斜から求められる値) E_s に $\frac{3}{2} RT$ を加へる事により得られる。即ち $E = E_s + \frac{3}{2} RT$ である。従つて(22)式は次の如く書き改められる。

$$k = \frac{3}{2a} \left(\frac{kT}{\pi m}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{E}{RT} e^{-3/2} e^{-E_s/RT} = ze^{-E_s/RT} \dots\dots\dots (23)$$

今 d-pinene より dipentene への遷移に就て上式を吟味して見よう。然るに此の場合の E_s は

遺憾乍ら、この純液體に就て未だ測定されてゐない。併し氣體及び石油溶液に於ては、夫々 43,710cal 及び 41,210cal である。²⁰ 扱てこの純液體に於ける 457.5° の場合の實測の速度係數 4.99×10^{-7} によつて、(22)式を用ひ逆に E を計算すると、41,860cal が得られる。之は石油溶液に於ける E_a 値に非常に近い。従つてこの値は、恐らく E の眞の値に近いものであらう。逆にこの場合の活性化エネルギーが、石油溶液の場合のそれと大差ないものとして衝突數を計算すると、 1.4×10^{14} per sec となり、實測値の 5.52×10^{14} と満足すべき一致を示してゐる。

b) 溶液に於ける一分子反應

此の場合の速度式も a) の場合と同様に得られるのである。併しこの場合、1c.c. に付いての總和を求める際に、各分子は唯一回算へる丈であるから、(21)式に於ける $\frac{1}{2}$ の因子は消失する。

$$k = \frac{3}{a} \left(\frac{kT}{\pi m} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{E}{RT} e^{-E/RT} \quad \text{.....(24)}$$

先づ2つの反應例に就て、上式を吟味して見よう。i) アーリン溶媒に於ける $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H} \rightarrow \text{CHCl}_3 + \text{CO}_2$ なる反應の實測の速度係數 k は $6.7 \times 10^{-7} \text{sec}^{-1}$ で、²¹ 之に對し(24)式よりの計算値は、 ν に對し Bradley の式 (6) を用ひた場合は $0.68 \times 10^{-7} \text{sec}^{-1}$ 、又 Wheeler の式 (7) を用ひた場合は 1.07×10^{-7} となる。以上の結果は、實測の活性化エネルギー E_a を求める際に、1000cal 程度の誤差はまぬがれ得ない事を思へば、充分良き一致であると云はねばならない。ii) 水溶液に於ける diethyl malonic acid の分解に對する實測の k 値は $2.0 \times 10^{-8} \text{sec}^{-1}$ 、²² 之に對し(22)式よりの計算値は $0.16 \times 10^{-8} \text{sec}^{-1}$ 、又 ν に (7) 式を用ひた場合は 0.20×10^{-8} である。

扱て(24)式に含まれる a を算出する爲には反應物質の密度の測定値が必要である。併し遺憾乍ら多くの場合、これ等の分子が不安定なる事に半ば原因して、今之を自由に利用する事が出来ない。之に對し ν の理論式に (7) を用ひ、之を(22)式に代入し2を乗すれば、(24)式と同價値で、而も計算に便利な次式が得られる。

$$k = 2.8 \times 10^{12} \frac{[P]^{\frac{1}{2}}}{M^{\frac{1}{2}} V^{1/3}} \cdot \frac{E}{RT^{3/2}} e^{-E/RT} \quad \text{.....(25)}$$

$[P]$ の値は原子及び成分の恒數から可成正確に求められる。又 V の値は、之に近似せる化合物の密度 ρ から V を決定する事によつて、非常に正確に算出される。

今この(25)式によつて、多くの溶液内一分子反應の 333° (絶對溫度) に於ける速度係數を計算した結果を纏めて第八表に掲げる。尙比較の爲に、Moelwyn-Hughes²³ が(20)式により計算した k 値及び F の値をも附加した。

第 八 表

化 合 物	溶 媒	[P]	E_a cals	k (實測) sec ⁻¹	k (計算) (25)式 sec ⁻¹	k (計算) (20)式 sec ⁻¹	F
o-toluene diazonium chloride	H ₂ O	353.3	23,440	8.97×10^{-3}	7.91×10^{-3}	5.00×10^{-3}	3
m-toluene diazonium chloride	H ₂ O	353.3	23,800	8.89×10^{-3}	19.7×10^{-3}	1.22×10^{-2}	3
Mesoxalic acid	H ₂ O	218.2	33,700	1.82×10^{-3}	0.125×10^{-3}	1.33×10^{-3}	3
Triethyl sulphonium bromide	AcOH	401.5	31,030	8.51×10^{-7}	1.07×10^{-7}	5.43×10^{-7}	3
Acetone dicarboxylic acid	H ₂ O	296.2	23,320	5.48×10^{-2}	0.46×10^{-2}	2.05×10^{-2}	4
Benzene diazonium chloride	H ₂ O	314.3	23,360	3.43×10^{-3}	10.7×10^{-3}	6.70×10^{-3}	3
2:4:6-trinitrobenzoic acid	H ₂ O	442.8	29,970	3.33×10^{-6}	0.24×10^{-6}	3.91×10^{-6}	4
Camphor carboxylic acid	PbCOMe	475.3	28,900	1.59×10^{-6}	2.25×10^{-6}	2.39×10^{-6}	3
"	H ₂ O	475.3	29,640	3.31×10^{-7}	8.40×10^{-7}	2.18×10^{-7}	2

Bradley の式 (24) は, Moelwyn-Hughes の式 (20) の如く粘度の項を含まない。従つて (24) 式では $\log Z$ は温度によつて極く僅かしか變化しない。然るに (20) 式では, η の温度影響によつて $\log Z$ が變化して來ると考へられる。尙 Bradley は溶媒による脱活性衝突 (deactivating collision) や内部自由度の影響を全然度外視してゐるが、特別な場合には之等をも考慮する必要があるであらう。

(2) 溶液内の二分子反應

二分子反應に對する現在の見解は、氣相及び液相に於ける衝突數が、全然等しいとする大なる假定の上に立脚してゐる。而して從來溶液反應に對しては何等溶液特有の衝突機構が考慮されてゐなかつたのである。唯 Ölander²⁴⁾ が粘度の項を用ひ二分子反應の衝突數を求めてゐる位のものである。Bradley は又二分子反應に對しても、理論速度式を分子運動論的に誘導してゐるから、以下之に就て述べようと思ふ。

先づ非常に稀薄な溶液に於ける二分子反應を考へよう。此の場合には溶質分子の大多數は溶媒分子により完全に包圍されて居る。唯極く少數の溶質分子が隣接してゐて、かゝる場合にのみ反應が直ちに起る。従つて反應が繼續して起る爲には、何うしても擴散によつて溶質分子の接觸が起らなければならない。即ち稀薄溶液に於ける二分子反應の場合には、溶質分子の擴散速度が反應速度を支配する事が判る。而からば、かゝる概念の下に取扱ひ得る稀薄溶液とは幾許の溶質濃度に相當するであらうか、次にその概算を試みよう。

今 1c.c. 中の溶質及び溶媒分子の數を n_1 及び n_2 とすると、或る一つの溶質分子の隣り分子が同じく溶質分子であると云ふ確率は、 $n_1/(n_1+n_2)$ である。今若し溶質及び溶媒分子の半徑が大體等しいものと假定すれば、曩にも述べた如く、或る一個の分子は他の 12 個の分子と接觸してゐる事になる。従つて之等 12 個分子の中の $n_1/(n_1+n_2)$ だけが溶質分子の筈である。夫故に或る一個の溶質分子の隣りに (平均して) 一つ以上の溶質分子が存在する爲に必要な條件は、 $12n_1/(n_1+n_2) > 1$, 即ち $n_1 > n_2/11$ である。若し溶媒が水であるならば、かゝる條件を満足する溶質濃度は大體 4N である。従つて、之以上の濃厚な溶液に於て、反應に對する活性化エネルギーが非常に大なる場合には、反應速度が擴散によつて支配せられるとは最早考へられない。

次にかゝる限界以下の稀薄溶液に對して Smoluchowski²⁵⁾ の擴散理論を適用し、求むる理論速度式を誘導しよう。今 n_1, n_2 を 1c.c. 中の溶質分子數、 D_1, D_2 を夫々の擴散係數とし、更に d を分子の中心から中心迄の距離とすれば、(1c.c. に) n_1 個の種類 1 の分子の隣り迄、即ち分子 1 から d の距離の所迄、 t 時間に擴散して來る種類 2 の分子の總數は、Smoluchowski により

$$\int_0^t 4\pi(D_1+D_2)n_1n_2d \left[1 + \frac{d}{(\pi Dt)^{1/2}} \right] dt \\ = 4\pi d(D_1+D_2)n_1n_2t + 8\pi^{1/2}(D_1+D_2)^{1/2}d^2n_1n_2^{1/2} \dots (26)$$

で與へられる。Harper²⁶⁾ は Smoluchowski と別な方法によつて之と同一の結果を得た。Fuchs²⁷⁾ も又別な論證によつてこの結果を支持してゐる。此の (26) 式は、 t なる時間中 n_1, n_2 が大體一定である限りに於て正しい。而もこの t はこの時間中に非常に多數の擴散飛躍が可能な如き大さの時間である。従つて t はかゝる條件を満足する便宜上選んだ最小の時間である。斯かる場合には $t \gg d^2/(D_1+D_2)$ なる關係が成立し得ると考へられるから、(26) 式の第二項は第一項に對して無視出来る。

従つて t 時間に溶質分子 1 及び 2 が衝突する數は、1c.c. に付き、次式で與へられる。

$$\frac{1}{2} 4\pi d(D_1 + D_2)n_1n_2t \dots\dots\dots (27)$$

但し $\frac{1}{2}$ の因子は各分子を 2 回宛算へたからである。併し茲に問題となるのは、一度衝突可能の圈内まで擴散して來た分子が、相手の分子と一回も衝突せずに、再び擴散して行く様な事が無いかがどうかと云ふ事である。今 25° に於ける、擴散に對する活性化エネルギーを 3000cals とすると(第七表参照)、例へば溶質分子 2 が 35 回振動する間に約 1 回丈之を包圍する籠から飛び出す機会がある計算になる。之に對し、溶質分子 2 が溶質分子 1 まで擴散して來ると、溶質 1 が 12 回振動する間に約 1 回は溶質分子 2 と衝突すると考へられる。夫故に上述の如き懸念は不必要となる。従つて溶質分子 1 及び 2 の衝突數は(27)で良い事になる。今一つ考慮すべき點は、連續衝突 (recurrence of collision) 即ち一度接觸した溶質分子同志が暫時離脱する事なしに、連續的に衝突する事に對する補正に就てである。即ち、1 より大なる或る補正因子を(27)の衝突數に乘すべきであると考へられる。併し後述する如く、この因子は非常に小であるから、此處では簡單のため之を省略する事にする。

扱て反應速度の單位に gm. mols/litre を用ひると、反應速度は $dn/dt = k n_1 n_2 \frac{1000}{N}$ なる形で表はされるから、従つて二分子反應に對して次式が得られる。

$$k = 2\pi d_{12}(D_1' + D_2') \frac{N}{1000} \frac{E}{RT} e^{-(E+E_2)/RT}$$

茲に $(D_1 + D_2) = (D_1' + D_2') e^{-E_2/RT}$ ((17)式参照)で、擴散に對する活性化エネルギー E_2 は兩種の溶質分子に對して、簡單の爲同一と見做す。次に D に (17)' 式の用ひると、上式は結局次の如く書き換えられる。

$$k = 2\pi \frac{d_{12}}{6} \frac{N}{1000} (d_1^2 \nu_1 + d_2^2 \nu_2) \frac{E_2}{RT} \cdot \frac{E}{RT} e^{-(E+E_2)/RT} \dots\dots\dots (28)$$

茲に $d_1 = r_1 + r_s$, $d_2 = r_2 + r_s$, $d_{12} = r_1 + r_2$ である。従つて一分子反應の場合の如く、 k の實測値の溫度係數から得られる活性化エネルギー E_3 ($k = ze^{-E_3/RT}$) は、眞の活性化エネルギー ($E + E_2$) と次の如き關係にある。

$$E_3 = E + E_2 - \frac{5}{2} RT \quad \text{或は} \quad E = E_3 - E_2 + \frac{5}{2} RT$$

今例によつて $E_2 = 3000\text{cals}$ と假定しよう。而してこの E_2 及び實測の E_3 等を用ひ、(28)式に就て k の計算を行はんとするのであるが、 $E + E_2$ に對しては實驗により一定値が得られるのであるから、假令 $E_2 = 3000\text{cals}$ と假定しても $e^{-(E+E_2)/RT}$ の項には何等影響を興へない。唯 $\frac{E_2}{RT}$ 及び $\frac{E}{RT}$ の二項が、 E_2 値の任意の選擇によつて影響されるのみであるから、結局この假定によつて、全體の計算には極く僅かの誤差しか起り得ないであらう。次に ν に對する式としては、Bradley の式(6)を用ふるよりも、Wheeler の式(7)を用ふる方が計算に便利である事は、前述の一分子反應の場合と同様である。従つて、(28)式は次の如く表はせる。

$$k = 8.88 \times 10^{12} d_{12} \left(\frac{d_1^2 [P_1]^1}{V_1^{1/3} M_1^{1/2}} + \frac{d_2^2 [P_2]^1}{V_2^{1/3} M_2^{1/2}} \right) \frac{E_2 E}{R^2 T^{5/2}} e^{-(E+E_2)/RT} \dots (29)$$

従つて

$$Z = 8.88 \times 10^{12} d_{12} \left(\frac{d_1^2 [P_1]^1}{V_1^{1/3} M_1^{1/2}} + \frac{d_2^2 [P_2]^1}{V_2^{1/3} M_2^{1/2}} \right) \frac{E_2 E}{R^2 T^{5/2}} e^{-5/2} \dots\dots\dots (30)$$

尙之に對し、Ölander は液體の粘性が衝突數に影響を興へると云ふ前提の下に、稀薄溶液に於ける二分子反應に對して次の如き理論衝突數を興へてゐる。

$$z = \frac{\pi}{6} \frac{kT}{\eta} \frac{(r_1 + r_2)^2}{r_1 r_2} \dots\dots\dots (31)$$

今 Ölander²⁹⁾ が擴散により溶質分子の衝突數を求めた際に使用した Einstein の式、 $D_1 = kT/6\pi\eta r_1$ 、 $D_2 = kT/6\pi\eta r_2$ を用ひて、(31)式の η を消去すると、結果に於て (27)式と類似した式が得られる。即ち $z = \pi^2(D_1 + D_2)(r_1 + r_2)$ となり、(27)とは數的因子が異なつてゐるのみである。然し乍ら(31)式には、分子衝突に粘性の概念を用ひてゐる（この點は眞に一分子反應の所で述べた如く、疑問視される點である）が、(30)式には全然之を含んでゐないから、(30)と(31)の兩式は全く同等のものではない。

扨て、次に實驗結果により(30)式を吟味しようと思ふが、遺憾な事には不解離分子による二分子反應の適例が非常に少ないのである。併し第九表に掲げた如く、氣相及び液相に於て調べられ、而も之等の速度係數及び活性化エネルギーが兩相に於て實驗的に同一であると云はれる反應が若干知られてゐる。²⁸⁾ 若し然りとすれば、かゝる反應に對しては溶液及び氣體に於ける速度係數の比即ち、

$$k_a/k_g = 2.8 \times 10^{12} \frac{\pi}{6} \left[\frac{d_1^2 (P)^4}{V_1^{11/3} M_1^{1/2}} + \frac{d_2^2 (P)^4}{V_2^{11/3} M_2^{1/2}} \right] \frac{E_a E}{R^2 T^{5/2}} / d_{12} [8\pi RT (M_1^{-1} + M_2^{-1})]^{1/2} \dots\dots\dots (32)$$

は近似的に 1 とならなければならない。次にこの點を吟味して見よう。今簡單の爲に E_a は近似的に E に等しいと置いて計算する。勿論溶液の場合には擴散の活性化エネルギーが考へられるが、眞に述べた如く溶液では、 $E_a = E + E_2 - 5/2RT$ なる關係があるから、以上の假定は先づ正しいものと考へられる。而も以下述べる反應の最初の反應に於ては、反應の活性化エネルギーは零で、従つて(32)式から E/RT な因子は除かれる。斯くして計算せる結果は第九表に示す如くである。

第 九 表

反 應	溶 媒	E_a cals	T° abs.	k_a/k_g	
				實 測	計 算
$p\text{-H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow o\text{-H}_2 + \text{O}_2$ (a)	H_2O	0	293	1.15	1.31
$2\text{Cl}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Cl}_2 + \text{O}_2$ (b)	CCl_4	21,000	338	1.02	832
$\text{C}_2\text{H}_4\text{I}_2 + \text{I} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{I} + \text{I}_2 + \text{I}$ (c)	CCl_4	13,000	363	0.2 (約)	424.7

之に對し Moelwyn-Hughes が (30) 式の代りに Ölander の式 (31) を溶液の速度式に用ひて計算した結果は、 $k_a/k_g = 1800$ (a), 1050 (b), 1500 (c) なる値を得てゐる。²⁹⁾ 之を第九表と比較すれば、(31)式より(30)式がより正しい衝突數を與へる事が判る。更にこの第九表の結果を夫々の反應に就て検討して見よう。先づ第一の反應 (a) に於ては計算と實驗結果の一致は誠に良好であつて、之は(30)式が、溶液に於ける正しい衝突數を與へる事を保證するものである。従つて又逆に、この反應の E_a は氣液兩相に於て、共に零である事は恐らく眞實であらう。唯問題になるのは (b), (c) の反應の場合で、この場合の活性化エネルギーが氣液兩相に於て等しいか否かは幾分疑問である。氣相に於ける (b) の反應は實際上簡單な反應ではなく、Arrhenius の式を用ひて得られる E_a は E_a の平均値である。同様に液相に於ける反應も複雑で、濃度を變へる事により E_a も變つて來る。従つて k_a/k_g の計算値は恐らく、兩相に於ける E_a が異なる爲に、實驗値と一致しないのであらう。今溶液に於ける E_a が (擴散の活性化エネルギー

に相當する) 3000cal 丈, 氣相の場合より大なりとすれば, $e^{-3000/RT}$ の因子は實驗と計算の差異を良く説明する. 又(c)の反應に於ても, 活性化エネルギーの計算には, CCl_4 に於ける沃素の解離熱が使用されるのであるが, この値は未だ實驗的に知られてゐない. 加ふるに Arrhenius 式より得られる E_a は, 勿論 1000cal の誤差を脱ぬがれ得ない. 従つて第九表の兩値の違ひは已むを得ないものものと考へられる.

以上は簡單のため, 稀薄溶液のみに限定したのであるが, 次に濃厚な場合に就て述べよう. 以下考察の方法は Wheeler が濃度の全領域に亘つて採用した方法で, 之は既に一分子反應の所で述べたのと非常に類似してゐる. 扱て濃厚な溶液の場合は最早擴散は問題とならない. 今濃厚溶液に於て 1 なる種類の任意の溶質分子 1 個を考へると, 之は周囲の分子と一秒間に $2\nu_1$ 回衝突をする. 若し 1c.c. 中に種類 1 の分子が n_1 個存在せば, 全衝突数は $2n_1\nu_1$ である. 夫故に 1 と 2 の分子間の, 1c.c. 中に於ける衝突数は, 1 秒間に

$$2n_1\nu_1 \frac{n_2}{n_1+n_2+n_3} \doteq \frac{2n_1\nu_1\nu_2}{n_3} \text{ (近似的に) } \dots\dots\dots (33)$$

茲に n_3 は 1c.c. 中の溶媒分子数で, 可成濃厚な溶液に於ても尚 n_3 は n_1, n_2 に比して充分大きいと考へられる. 併し始めに, 溶質分子として 1 の種類の分子を任意に選んだが, 上式に於て ν_1 の代りに $\nu_1+\nu_2$ の平均を取る方が, より正しい衝突数を表はす譯である. 従つてこの場合の速度係数は次式で與へられる.

$$k = \left(\frac{\nu_1+\nu_2}{n_3} \right) \frac{N}{1000} \frac{E}{RT} e^{-E/RT} \dots\dots\dots (34)$$

今(34)と(28)の兩式を比較して見ると次の如くである. 但し近似的に $d_1=d_2=d_{12}=d$ とする.

$$k_{(28)}/k_{(34)} = \frac{\pi}{3} n_3 d^3 \frac{E_2}{RT} \frac{1}{e}$$

更に右邊に夫々適當な數を入れて概算を試みると, 其の結果は大約 2 となる. 従つて之よりこの兩式は實際上等價値である事が判る. 夫故に, 反應の活性エネルギーが大で, 溶液が比較的濃厚な場合に於ける二分子反應に對しても, 尚擴散の項を含んだ(28)式が用ひられる事になる.

次に, 曩に保留して置いた連続衝突の問題を考へると, 以上述べた(27)式を與へる擴散理論と(33)式を與へる衝突理論の關係が一層明白になる. 今擴散理論に基く 1c.c., 1秒間の衝突數, 即ち(27)式で與へられる衝突數を C_d で表はし, 1回の衝突後直ちに離れる事なく再び戻つて來て衝突をする確率を a とすると, 全衝突數は, $C_d(1+a+a^2+\dots) = C_d/(1-a)$ となる. 今假りに衝突しても全然反應が起らないものとする, この結果は(33)式によつて與へられる衝突數(C_u)と全く等しいに相違ない. 即ち $C_u = C_d/(1-a)$ なる關係が成立する.

次に以上の考察に, 更に反應を加味して考へよう. 今溶質分子 1 及び 2 の衝突の中, r 丈が實際反應を起すものとせば, 反應を引起すべき衝突の全數は

$$C_d[r + (1-r)a + (1-r)^2a^2 + \dots] = C_d/[1 - (1-r)a]$$

即ち, 最初の衝突に於て $(1-r)$ 丈が反應せずに残り, 更にこの内の a 丈が再び衝突し, その又 r 丈が反應を起す, 夫故に, 擴散による結果 $C_d r$ に, 連続衝突の補正因子として $1/(1-a+ar)$ を乗すべきである. 但し r は小であるから, 之は $1/(1-a)$ としても大差はない. 扱てこの a の値は, 2 の分子が 1 の分子から逃げる機會と, 衝突の機會を比較する事によつて

求められる。今擴散の活性化エネルギーに適當な數値を任意に選んで計算すると、 α は大體0.5の程度である事が判る。尙 Rawinowitch³⁰⁾ は溶液内分子衝突を機械的模型により調べた處、衝突が集團的に、即ち連続して起る事 (collision-set) を實驗した。之によれば、通常の濃度に於ては衝突が2~3回連続的に起る程度であると云はれてゐる。従つて、假令連続衝突の補正を全然省略しても、實際上何等大なる誤差を生ずるものでない事が判る。

次に、以上の考察に基いて理論値と實測値との比較を多數の例に就て行ひたいと思ふが、曩にも述べた如く適當な中性分子間の反應の實例は餘りない。従つて已むを得ずイオンと中性分子の反應に就て之を行はなければならない。然し乍ら、例へば多價陽イオンの如き小さいイオンの場合は、水の如き有極性溶媒分子が、中性溶質分子の場合より更に強く附着してゐると考へられるから、以上行へる振動數の計算を直ちに之に適用する事は出来ない。即ち、このイオンに直接に附着せる周囲の溶媒分子は、このイオンが擴散する際にそのまゝ伴はれ、之がために更に外部の比較的弱く位置する溶媒分子の包圍が、或は形成され又は分散される結果を來たす。従つて、この溶媒分子の内部的包圍を突破するに要するエネルギーは、中性分子の場合よりは大きくなり、且つイオンの運動範圍が一層制限せられる結果、中性分子の場合より振動數も大となるであらう。之に對し、陰イオンの如き大なるイオンでは、溶媒和 (solvation) は考へる必要がなく、又この電荷は單に擴散の活性化エネルギーに影響するのみである。又このイオンの變位は非常に小さく且つ稀れであるから、イオン零圍氣の影響も考慮する必要がない。斯うする條件は、現在の理論に對し、より好都合であると云はなければならぬ。

今かゝる條件を滿足する、陰イオンとハロゲン化物分子との反應の若干例に就て、實測の衝突數と(30)式より計算せる理論衝突數を第十表に擧げる。夫々の値は溫度 298°K に於ける値である。尙この計算に際してはイオンのパラコア及び分子容は求め得ない爲、基 (radical) 即ち原子團の値を便宜上用ひてある。即ち、基に負電荷が一つ加はつても、半径の値を大して變化する事なく、又式の形からも之によつて計算結果が著しく影響される事はない。今第十表の結果で注意すべき事は、 z の計算値は實測値と對照して誠に良き一定値を示す事である。又之等の反應の實驗値から、(28) 式を用ひて逆に α の値即ち分子振動の兩極端の距離を求めると、大體期待される大さ、即ち $0.2 \sim 2.8 \times 10^{-8}$ cm なる値が得られる。

第 十 表²⁰⁾

反 應	溶 媒	E_a	z (計 算)	z (實 測)
$\text{OMe}^- + 1:2:4\text{-C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{Cl}$	MeOH	17,450	1.88×10^{12}	1.91×10^{11}
$\text{OEt}^- + 1:2:4\text{-C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{Cl}$	EtOH	16,760	1.64×10^{12}	1.80×10^{11}
$\text{OMe}^- + \text{MeI}$	MeOH	21,180	1.67×10^{12}	1.12×10^{12}
$\text{OEt}^- + \text{MeI}$	EtOH	19,490	1.37×10^{12}	2.42×10^{11}
$m\text{-4: xylyl oxide} + \text{MeI}$	EtOH	20,500	1.24×10^{12}	1.53×10^{12}
$m\text{-4: xylyl oxide} + \text{EtI}$	EtOH	19,500	1.28×10^{12}	0.75×10^{12}
$m\text{-4: xylyl oxide} + \text{PrI}$	EtOH	21,700	1.87×10^{12}	0.97×10^{12}
$\text{OEt}^- + \text{EtI}^{31)}$	EtOH	20,740	1.51×10^{12}	1.23×10^{13}

(3) 二分子反應に對する壓力の影響

溶液内二分子反應に對する2つの異なる見解、即ち以上述べ來つた Bradley の擴散説と、Moelwyn-Hughes による、氣體衝突と同一であるとする説は、反應速度に對する壓力の影響を考へる場合明かに區別されて來る。後者の見解の場合は z 因子に對する壓力の影響を計算する

事が出来ない。従つて Moelwyn-Hughes は、已むを得ず活性化エネルギーに對する壓力の影響のみに注意を集中してゐる。²⁹⁾ 然し乍ら Williams, Perrin & Gibson³¹⁾ の高壓實驗によれば、 z に對する壓力 p の影響は決して無視する事が出来ない。例へば、 $C_2H_5I + C_2H_5O^-$ の反應に於て、 1Kg/cm^2 では $k=1.28 \times 10^{13} e^{-\frac{20,740}{RT}}$ 、之に對し 3000Kg/cm^2 では $k=2.23 \times 10^{13} e^{-\frac{20,800}{RT}}$ で、 E に對する p の影響は殆ど無視出来る。従つて壓力の影響の殆ど全部は、實際上 z に對する p の影響によつて説明されるものと考へられる。

扱て、 z に對する壓力の影響の計算は、以上述べた液體分子運動説にのみ許される處であるが、更にこの場合の振動數 ν の計算は Bradley の式 (6) によらなければならない。即ち Wheeler の式 (7) では、 $[P]$ に對する壓力の影響が未だ知られてゐないが、(6) 式では、壓力の影響は單に容積の變化のみで表はされる。従つて二分子反應の衝突數は次式で與へられる。

$$z = B(V_1^{\frac{1}{3}} + V_2^{\frac{1}{3}}) \left[\frac{(V_1^{\frac{1}{3}} + V_s^{\frac{1}{3}})^2 A_1}{(V_1^{\frac{1}{3}} - V_{10}^{\frac{1}{3}})^2} + \frac{(V_2^{\frac{1}{3}} + V_s^{\frac{1}{3}})^2 A_2}{(V_2^{\frac{1}{3}} - V_{20}^{\frac{1}{3}})^2} \right] \dots\dots\dots (35)$$

茲に $A_1=1/M_1$, $A_2=1/M_2$, $B=1.186 \times 10^3 E_2 E$ (25°C) である。次にこの z を p に就て微分する。此の際 2 つの假定を設ける。第一は、壓力は主要として分子振動を縮少する如く作用するから、絶對零度に於ける分子容 V_{10} , V_{20} は壓縮出来ないものと考へる。第二は、實際上屢々近似的に正しい事であるが、 V_1 , V_2 , V_s の壓縮率 $\beta \left(= -\frac{1}{V} \frac{dV}{dp} \right)$ が悉く等しいものと假定する。従つて結局次式が得られる。

$$\begin{aligned} -\frac{1}{B} \frac{dz}{dp} & \left(= -\frac{1}{B} \frac{dz}{dV} \frac{dV}{dp} \right) \\ & = (V_1^{\frac{1}{3}} + V_2^{\frac{1}{3}}) \frac{\beta}{3} \left[\frac{(V_1^{\frac{1}{3}} + V_s^{\frac{1}{3}})^2 (2V_1^{\frac{1}{3}} - 3V_{10}^{\frac{1}{3}})}{(V_1^{\frac{1}{3}} - V_{10}^{\frac{1}{3}})^2} A_1 \right. \\ & \quad \left. + \frac{(V_2^{\frac{1}{3}} + V_s^{\frac{1}{3}})^2 (2V_2^{\frac{1}{3}} - 3V_{20}^{\frac{1}{3}})}{(V_2^{\frac{1}{3}} - V_{20}^{\frac{1}{3}})^2} A_2 \right] \dots\dots\dots (36) \end{aligned}$$

上式より dz/dp は正にも負にもなり得る。此の正確な彎曲點 (point of inflection) は第二次微分法 (second differentiation) によつてのみ得られる。併し通常の温度では $2V^{\frac{1}{3}} < 3V_0^{\frac{1}{3}}$ を満足するから、 dz/dp は正の値である。

扱て、Williams, Perrin & Gibson³¹⁾ が C_2H_5I と $C_2H_5O^-$ の上述の反應に就て行へる高壓實驗の結果より、 1bar (約 1Kg/cm^2) に付ての dz/z (平均) を求めると、 1.46×10^{-10} となる。今之を理論値と比較する爲に、 z に對して (34) 式を、 dz に對し (35) 式を用ひ、適當な數値を代入すれば $z=1.46 \times 10^{13}$ となり、又 1bar に付て $dz/z=0.574$ となる。之は實驗値と満足すべき一致を示してゐる。更にこの吟味をその他の反應に付ても行ふべきであるが、今の處適當な例は以上の反應に限られてゐる。併し乍ら之によつて、 z に對する壓力の影響は無視出来ない事は明らかで、或る場合には壓力による影響の殆ど全部が、 z に對する壓力の影響によつて説明せられるものと考へられる。

最後に以上述べた處を要約する。先づ一分子反應に就て述べる。茲に Bradley が提出した式に於ては、速度恒數 k は何等粘性に對する關係を含んでゐない。従つて爰に述べた Jowett 及び Moelwyn-Hughes の式とは本質的に異なるものである。又最も注意すべく且つ興味ある點

は、Bradley の場合は、活性化エネルギーに對して4自乗項以外に何等の内部自由度を假定する必要がなかつたが、從來の方法では最大7つまでの内部自由度、随つて總計16の自乗項を關與させる必要があつた事である。併し乍ら、Bradley の式は勿論溶液内に於ける活性化衝突説に何等新しく貢獻する處はないが、衝突の計數算法が、液體の構造に立脚した液體分子運動の見地から行はれた事は刮目に値するものである。

次に二分子反應に就ては、Bradley の式は粘性の項を含んだ Ölander の式と似てゐる。即ち(28)式は擴散の溫度係數に關係する E_d を含んでゐるから、Bradley の式は溶媒の粘性の溫度による變化を間接に含んでゐる譯である。之に對し、液體の二分子反應速度に對して、從來の如く氣體に於ける衝突式をその儘用ひる事は、冒頭に述べた液態に對する今日の概念よりするも妥當ではない。従つて液體の構造を基にせる液體分子の運動狀態が明らかになれば、之によつて導かれた速度式は、當然氣體反應速度式に換るべきものである。此の Bradley の式は、未だ溶液反應全體に對する包括的な完全さはないが、以上述べた處により、又良く實驗事實と符合する點より、一分子反應に對する式と共に、蓋し近來待望の理論速度式であつて、之によつて液相系反應速度論に新生面が與へられたものと確信する。

* * * * *

從來液體內の諸現象は多く之を氣體運動論の見地から觀察され、かくて種々の理論式が導かれてゐるが、吾人は之等の觀察及び理論に對して全的に首肯し難い點が數多あつたのである。之は1つに我々が未だ液體の構造に就て充分な知識を持たなかつた事に起因すると思はれる。然るに近來、X線的研究その他の功績により、液體が準結晶構造を有すると言ふ見解は愈々廣く受け入れられるに到つた。茲に於て Andrade, Bradley 及び Wheeler 等が、この液體構造説に立脚せる液體分子の運動概念、即ち振動運動を若干の液體現象に一度取入れるや、從來の理論式で不満足な點の若干は見事説明せられたのである。此等理論の誘導に際しては、未だ多くの假定を餘儀なくされてゐるに拘らず、實驗による諸多の事實が、之によつて或る程度明解に説明せられる事は誠に驚嘆に値するものである。尙今後これらの理論は更に修正されると共に、この概念は更に多くの液體現象を説明するに役立つであらう。現に Wheeler は液體の蒸發、表面張力等にもこの概念を關係付けてゐるが、茲には遺憾乍ら割愛した。特に Wheeler¹³⁾ の諸論文は此の際一讀に値すると思ふ。尙液體の粘性に關しては近着の *Proc. Roy. Soc. [A]*, 163, 319 (1937) に所載の A Discussion on Viscosity of Liquids を参照せられ度い。(昭和十三年一月)

文 獻

- | | |
|--|--|
| <p>1) Frenkel J., <i>Acta Physicochim. U. R. S. S.</i>, 3, 633 (1935); <i>General Discussion of Faraday Society</i>, 58 (1936).</p> <p>2) Frenkel J., <i>Z. Physik</i>, 35, 652 (1926).</p> <p>3) Stewart G. W., <i>Rev. Mod. Physics</i>, 2, 116 (1930); Stewart G. W. & Edwards R. L., <i>Phys. Rev.</i>, 38, 1575 (1931).</p> <p>4) Stewart G. W., <i>Phys. Rev.</i>, 38, 1576 (1931).</p> <p>5) Kratky O., <i>Physik. Z.</i>, 34, 482 (1933).</p> <p>6) Bartholomé E. & Eucken A., <i>General Discussion of Faraday Society</i>, 45 (1936).</p> <p>7) Magat M., ditto, 114 (1936).</p> | <p>8) Bhagavantam & Rao., <i>J. Indian Physics</i>, 8, 437 (1934).</p> <p>9) Gross & Vuks, <i>Nature</i>, 135, 100, 431, 998 (1935).</p> <p>10) Briegleb G., <i>Z. physik. Chem. [B]</i>, 14, 97 (1931); 16, 249 (1932).</p> <p>11) Noll N., <i>Phys. Rev.</i>, 42, 336 (1932).</p> <p>12) Bradley R. S., (a) <i>J. Chem. Soc.</i>, 1910 (1934); (b) <i>Trans. Farad. Soc.</i>, 33, 1185 (1937).</p> <p>13) Wheeler T. S., (a) <i>Indian J. Physics</i>, 8, 521 (1934); (b) <i>Proc. Indian Acad. Sci.</i>, 1, 105 (1934); (c) 1, 795 (1934); (d) 2, 1 (1935);</p> |
|--|--|

- (e) 2, 466 (1935); (f) 4, 291 (1936); (g) 4, 298 (1936).
- 14) Bridgman P. W., 'The Physics of High Pressure,' (1931).
- 15) Andrade E. N. da C., *Phil. Mag.*, 7, 17, 698 (1934).
- 16) Lindemann, *Physik. Z.*, 11, 609 (1911).
- 17) Kossel, *Ann. Physik.*, 49, 229 (1916).
- 18) Porter A. W., *Phil. Mag.*, 23, 458 (1912).
- 19) Ward A. G., *General Discussion of Faraday Society*, 88 (1936).
- 20) Williams & Cady, *Chem. Rev.*, 14, 171 (1934).
- 21) Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, 49, 43 (1927); Conant & Carson, *ibid.*, 51, 3464 (1929).
- 22) Goldschmidt & Brauer, *Ber. Dtsch. chem. Ges.*, 39, 109 (1906).
- 23) Moelwyn-Hughes, *The Kinetics of Reactions in Solution*, 164 (1933).
- 24) Ölander, *Z. physik. Chem.* [A], 144, 118 (1929).
- 25) Smoluchowski, *Z. physik. Chem.*, 92, 129 (1918).
- 26) Harper, *Trans. Farad. Soc.*, 32, 1139 (1936).
- 27) Fuchs, *Trans. Farad. Soc.*, 32, 1146 (1936).
- 28) 水渡, 本誌, 11, [紹] 490 (昭和12年).
- 29) Moelwyn-Hughes, *Acta Physicochim. U. R. S. S.*, 4, 173 (1936); 28) 中の数字は誤植.
- 30) Rawinowitch & Wood, *Trans. Farad. Soc.*, 52, 1381 (1936); 水渡, 本誌, 10, [抄] 360 (昭和11年).
- 31) Williams, Perrin & Gibson, *Proc. Roy. Soc. [A]*, 154, 684 (1936).
- 32) Moelwyn-Hughes, *Trans. Farad. Soc.*, 32, 1723 (1936).
- 33) Jost, *J. Chem. Phys.*, 1, 466 (1933).

附 記

分子の特性振動数はその物質の比熱及び弾性常数を用ひ種々の方法で計算される。即ち (1) Nernst-Lindemann, (2) Einstein, (3) Lindemann, (4) Alterthum, (5) Benedicks, (6) Grüneisen, (7) Debye 等の式がある (Blom, *Ann. Physik.* 42, 1307 (1913)). 然るに Andrade の粘性式(8)から次式が得られる。

$$\nu = \frac{3}{4} \left(\frac{N^2}{\rho A^2} \right)^{\frac{1}{3}} \eta$$

茲に N は アボガドロ数, A は原子量, ρ 及び η は融點に於ける密度及び粘性である。此の Andrade の式はその他の式と異なり何等任意常数を含まず, 且つ唯一の未知常數 η は 0.5% 以内の誤差で容易に決定出来る。Chiong (*Proc. Roy. Soc. [A]*, 157, 264 (1936)) がこの Andrade 式及び上述の (7) 式によつて, 種々の單原子金屬の振動数を計算した結果は下表の如くである。即ち Andrade の式より得た値は Lindemann の式から得た値と非常に良く一致する。従つて逆に Andrade の粘性式(8)に Lindemann の式(9)を代入する事が最も妥當である。尙下表に於て Ga の場合の可成の相違は, 之が特に複雑な結晶構造を有する爲であると考へられる。

元 素	$\nu \times 10^{12}$ Andrade	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
L	1.38	2.02	1.8	1.4	2.2	2.06	—	—
K	2.66	2.1	1.7	2.6	2.1	—	—	—
Na	4.62	3.0	2.9	4.3	3.6	—	—	—
Sn	2.34	3.8	3.5	2.5	3.3	3.1	—	—
Bi	1.63	3.2	2.2	1.8	2.8	2.5	—	2.3
Pb	1.96	1.98	2.2	2.0	2.1	1.96	2.2	1.5
Sb	2.80	5.0	3.1	3.2	4.4	4.0	—	—
Cu	6.37	6.7	6.6	7.4	6.7	7.2	6.7	6.8
Ga	3.54	7.3	—	2.8	—	5.6	—	—