

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

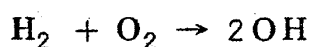
応速度論の研究者の仕事である。これらの点が明らかになれば、温度、圧力、反応物濃度等の初期条件から反応過程の詳細を予言することが出来る。残念乍ら此の事が可能なのは極めて簡単な反応に限られているが、実験データの蓄積により次第に多くの反応に適用出来る様になることは明らかである。

実験化学者の立場から、理論に求めることは分子原子に関する知識を用いて任意の素反応の速度の計算が可能となることである。此の目的には、衝突論及び遷移状態論が用いられて来たが、特に後者は反応分子種間の相互作用をポテンシャルエネルギー曲面で表わし、この曲面上の反応径路上の遷移状態を通過する速度から反応速度を求めると言う点で化学者に分かり易く広く用いられて来た。併し計算に用いるパラメーターの値に任意性があること、又理論の前提にあいまいな点があることから、最近では厳密な力学的モデルに基いた反応軌道 (trajectory) の計算が盛んになって来ている。これら反応速度理論に関する問題点は専門の執筆者が述べられることゝ思うので、筆者の専門分野から私見を述べてみたい。

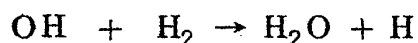
筆者は現在衝撃波管を用いて高温における気相酸化反応を研究しているが、衝撃波管を用いた高温高速反応研究のメリットは反応速度が早いため反応容器の器壁による触媒反応を無視出来ると同時に高温で不安定な中間体を含む素反応が起りにくゝなることなどのため反応を単純化して研究出来る点である。此の方法をも含めて一般に高速反応の実験手段が速度論研究に適しているため、之等の手段による実験が速度論研究の主流を占めつゝあると言っても過言ではない。実験法の詳細に就いては文献¹⁾を参照されたい。高温における酸化反応で最も簡単な反応と言えは水素と酸素の反応であるが此の反応を例にとって問題点を論じてみたい。

2. 高温における水素—酸素反応機構および計算による反応過程の予言

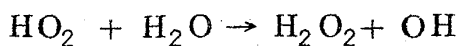
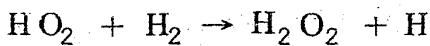
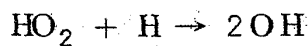
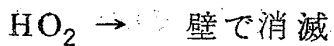
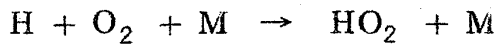
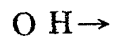
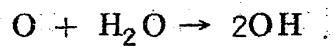
比較的低温における此の反応は Semenov, Hinshelwood その他の多くの研究者の努力により殆んど完全に解明され、次の様な素反応から構成されると考えられている。²⁾



連鎖生起



連鎖伝播



連鎖分岐

壁で連鎖停止

気相で連鎖停止

HO_2 ラジカルによる
連鎖伝播

此の様に最も簡単な酸化反応である水素と酸素の反応でも多くの素反応から成り立っており可成り複雑である。此の研究は 900°K 以下の低温で行われたが、更に高温での研究は Schott ら³⁾により衝撃波管を用いて始めて行われた。彼らは衝撃波で加熱した水素-酸素混合物（反応熱の影響を出来るだけ小さくするためアルゴンでうすめてある）に就いて、反応の結果生じた OH ラジカルの紫外吸収の変化を分光的に追跡した。代表的な変化を図 1 に示すが、

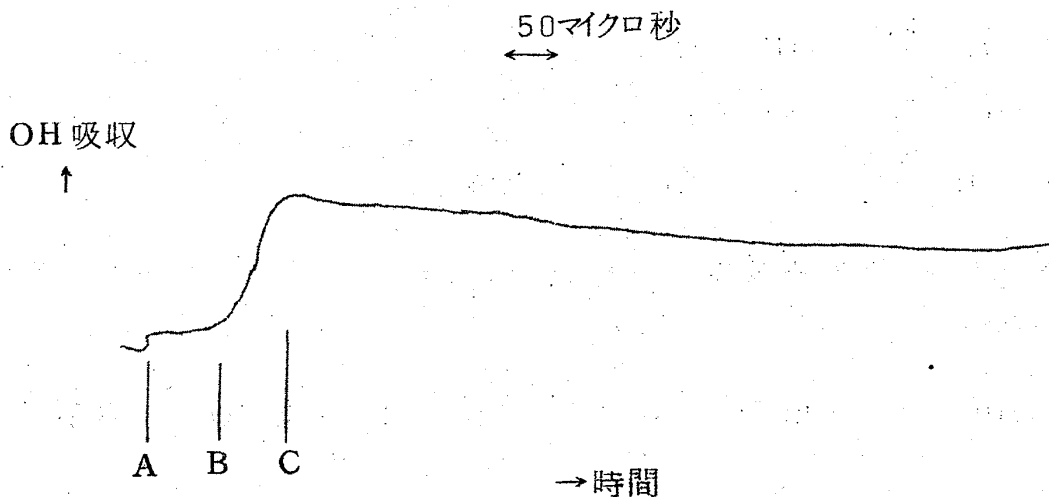


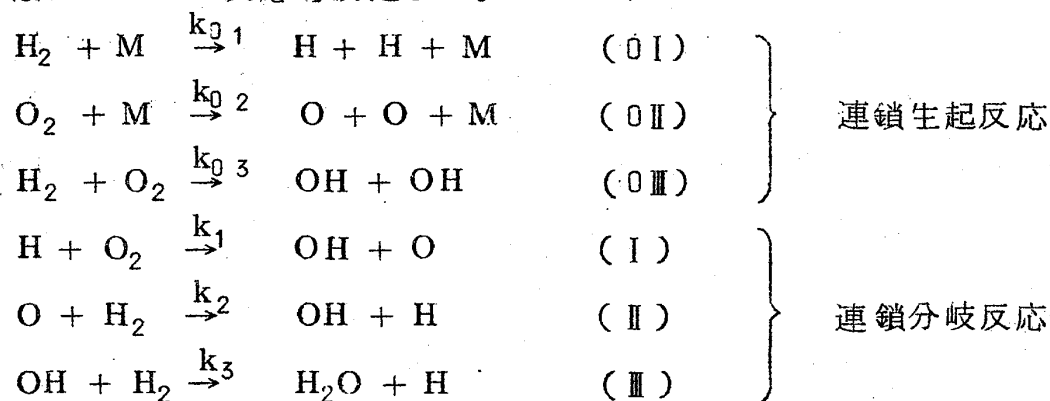
図 1 OH 吸収の時間変化

A は衝撃波の到着，AB は誘導期 (t_i)，C 以降は次第に平衡に近づく領域を示す。

衝撃波で一定温度に加熱後の $3067 \text{ \AA}$ における OH 基の吸収変化を表わしている。この図から次の事がわかる。

- 1) 加熱後すぐ OH はあらわれず一定時間の誘導期間を経て OH が増加してくる。
- 2) 次第に OH 濃度は上昇して完全平衡濃度以上になる。すなわち "over shoot" の現象を示す。
- 3) 続いて OH は減少して平衡に到達する。

上記 1) の誘導期間では反応の進行の程度も少なく、又遅い反応であるラジカルの再結合反応も起っていないため、反応機構が簡単である。従って以下では此の期間の反応について考えることにする。前にも述べた様に高温の衝撃波反応では壁での反応又 HO_2 の存在も無視出来るので機構は一層簡略化される、従って各素反応速度が分かれば誘導期間における反応過程を計算することは容易である。此の計算および実験との比較は Gardiner ら⁴⁾によって行われたが、彼等は次の 6 つの反応を仮定した。



こゝで k はそれぞれの素反応の速度定数である。以上の反応から次の連立速度式が得られる。

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{OH}]}{dt} = & k_1 [\text{H}] [\text{O}_2] + k_2 [\text{O}] [\text{H}_2] - 2k_3 [\text{OH}] [\text{H}_2] \\ & + 2k_{03} [\text{H}_2] [\text{O}_2] \end{aligned}$$

$$\frac{d[\text{O}]}{dt} = k_1 [\text{H}] [\text{O}_2] - k_2 [\text{O}] [\text{H}_2] + 2k_{02} [\text{O}_2] [\text{M}]$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{H}]}{dt} = & k_2 [\text{O}] [\text{H}_2] + k_3 [\text{OH}] [\text{H}_2] - k_1 [\text{H}] [\text{O}_2] \\ & + 2k_{01} [\text{H}_2] [\text{M}] \end{aligned}$$

こゝで $[H_2]$, $[O_2]$, $[M]$ の初期濃度は実験条件から既知であり, 又各素反応の速度定数値として従来の測定値を用いれば, 未知数 $[OH]$, $[O]$, $[H]$ に関して数値的に解を求めることが出来る, 即ち実測と比較するための $[OH]$ の時間変化を求め之から誘導期間 t_i を求めることが出来る。図2に t_i の計

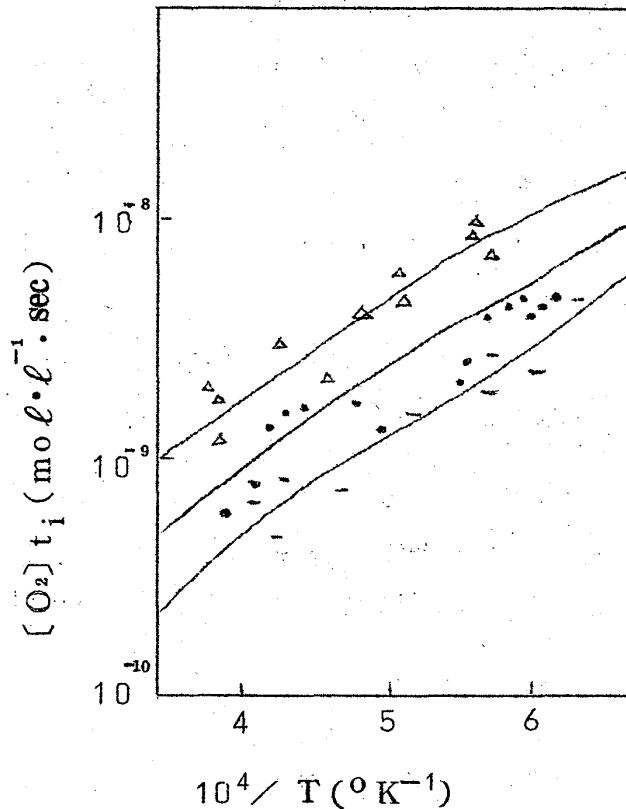


図2 t_i の計算値と実測値との比較

- △ $[H_2] : [O_2] : [Ar] = 1 : 3 : 96$
- $[H_2] : [O_2] : [Ar] = 1 : 1 : 98$
- $[H_2] : [O_2] : [Ar] = 3 : 1 : 96$

算値と実測値の比較を示すが両者の一致は可成り見事である。(上述の衝撃波反応は比較的高圧—低温の領域になると更に複雑になるが詳しくは文献5)を参照されたい。)

比の様な計算による反応過程の予言は反応機構即ち全反応を構成している素反応が分っていること又各素反応の速度定数が分っていることが必要である。今の所反応機構は実験的に決定する他はない。又上述の計算に用いた各素反応速度定数も実験から求めたものである。併し速度定数値は理論的に求めること

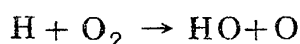
か可能であり，このことも含めて素反応に就いて以下で考えてみる。

3. 素反応に就いて

素反応はその関与する分子種の数によって単分子反応，二分子反応，三分子反応（解離再結合反応）と分類されるが，単分子反応に関しては理論も完成に近く余り問題はなく，興味があるのは後二者であろう。これらについて上述の水素—酸素反応を例として考えてみよう。二分子反応は（Ⅰ）および（Ⅱ）～（Ⅲ）の反応であるが，比較的報告の多い（Ⅰ）をとりあげてみる。二分子反応の速度定数はEyringの遷移状態論を用いて求めることが出来るが，Knrzins ら⁶⁾は遷移状態でのOとOHの相互作用が弱いと仮定して（Ⅰ）の速度定数を求めた。一方Mayerら⁷⁾はこの様な量子力学的ポテンシャル面の代りに，経験的な法則及び経験パラメーターを用いてポテンシャル面を作成して同様な計算を行なった。両者何れも妥当な速度定数値を与えるが，何れも任意性のあるパラメーター或いは経験的な法則やパラメーターを用いているのが弱点である。基礎となる理論の背景及び批判に関しては文献8)を参照されたい。

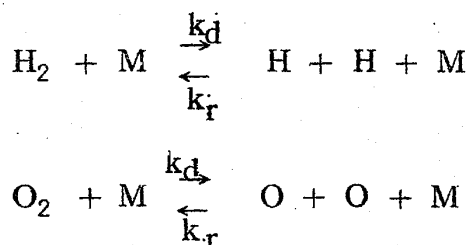
（Ⅰ）の反応に就いて重要な点は化学反応と振動緩和の coupling である。

即ち



においてO₂の振動が励起されている場合は励起されていない場合に比べて反応速度が早い筈である。Polanyi⁹⁾は上述のSchottの実験に対して此の影響が認められると述べているが，浅羽ら¹⁰⁾およびWhite¹¹⁾は之を確かめるためのt_iの測定を行った。併し両者の結論は相反しており，更に精密な実験および之を検討するための理論が必要である。理論に関しては反応物の軌跡（trajectory）計算に基く方法が正しい方向ではないかと思われる⁸⁾。

上述の水素—酸素反応において三分子反応は（Ⅰ）および（Ⅱ）である。



之等の反応は正の方向へ進行すれば解離反応，逆方向では再結合反応である。

一般に平衡定数を K とすれば $k_d/k_r=K$ となる筈である。 H_2 の解離反応を例にとると、若し H_2 の各エネルギー準位間の遷移速度が H_2 の解離速度に等しいか又はより小さいと、 H_2 のエネルギー準位が非平衡な分布となる。従って k_d および k_r の値が平衡値よりずれて来て上式が成立するかどうかは疑問である。之から分る様に此の型の反応に就いて最も重要な点は、分子の解離と内部緩和速度との関係であり、之に関しては種々の理論が提案されている⁸⁾。この中で特に具体的な結果を与える理論としては、はしご登段 (ladder-climbing) 理論があげられる。之は解離反応において分子の励起は低い準位からはしごを登る様にして起り、高い振動状態に励起された分子から解離が起り、解離が起る振動レベルでの population は著しく減ってボルツマン分布が成立しなくなるというモデルに基いた理論である。 O_2 分子の解離の場合は生じた O 原子が反応に関与するため取り扱いが複雑になる。 H_2 の場合は反応が簡単で、振動準位数も $v=0, 1, \dots, 14$ の 15 準位であり可成り計算が楽になる。此の計算は Pritchard¹²⁾ によって行なわれたが、彼は上述のモデルにおいて振動準位のはしご登段過程が全反応速度を支配する律速段階であると考えた。詳細を略して結果を図3および図4に示す。図3は $0^\circ K$ の H_2

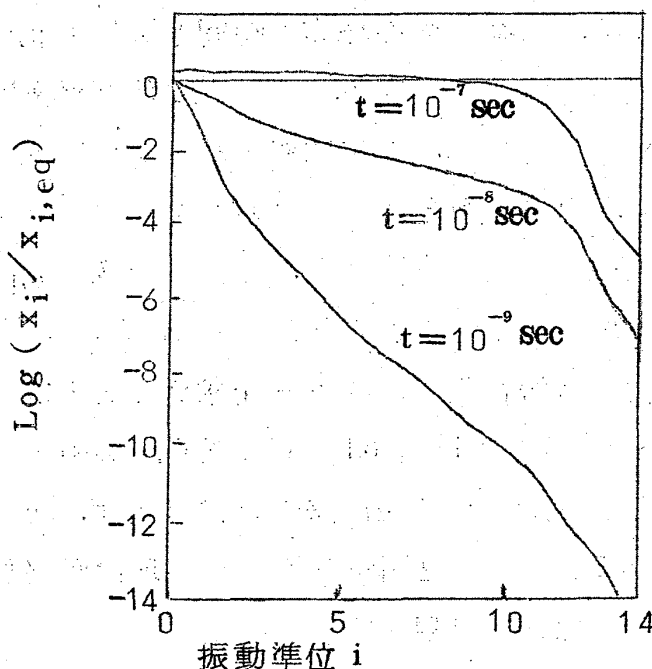


図3 H_2 の振動準位の population X_i は i 準位の population, $X_{i,eq}$ はその平衡値。(見易くするため低準位の population は 0.25 log 単位だけ増してある。)

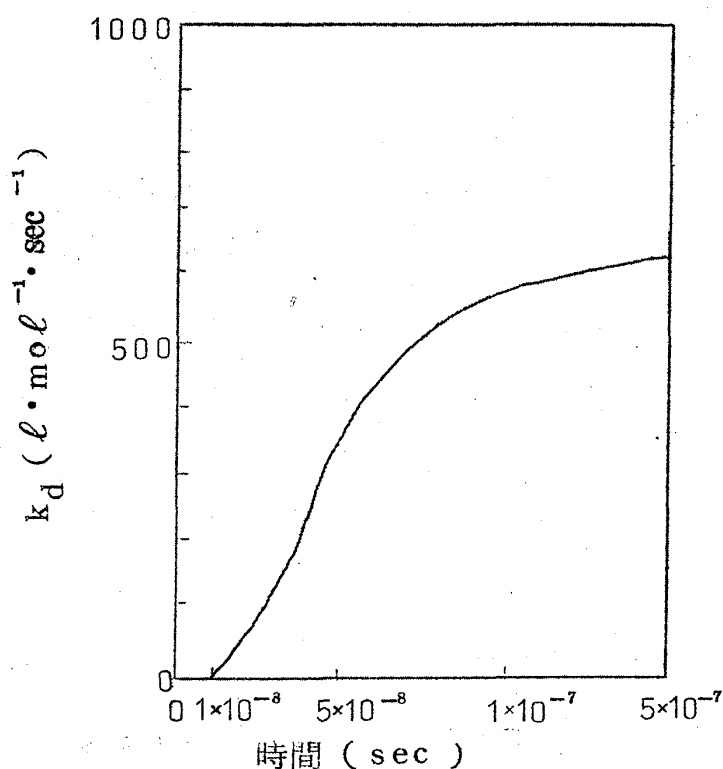


図4 2000°Kにおける水素分子の解離
速度の時間変化

を2000°Kに加熱した時に、振動準位の分布が時間と共に変化する様子を示す。低い準位の分布は早く平衡値に達するが、高い方は仲々平衡に達しないことが分かる。又図4は解離速度定数 k_d の時間変化を示すが、加熱後 10^{-7} secで略一定値に達するが、之は平衡分布における解離速度定数 $k_{\text{deq}} = 1.8 \times 10^6 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ の約 5×10^{-4} 倍である。非平衡の k_d 値は時間が経っても此の値に到達しそうにもないことが分かる。加熱後 10^{-8} sec後の k_d 値の各温度における計算値から活性化エネルギーを求めると84.9Kcalとなり之は H_2 の解離エネルギー104Kcal/molよりも低く、実験と一致する。こゝで述べた理論で解離反応のすべてを説明出来たとは言えず、第3体Mの種類により解離再結合がどの様に違うかを説明するには別の理論が必要になると考えられ、より総合的な理論の出現が望まれる。

4. おわりに

以上の水素-酸素反応の例で分かる様に化学の立場からは反応機構および素反応速度定数の決定、更に此の結果を用いて与えられた条件から反応過程を予

測することが重要課題である。此の場合実測にたよらないで、素反応速度定数を計算することが出来れば之にこしたことはない。此のために任意パラメーターや経験則を用いなくて、分子原子固有の定数値から素反応速度定数値を求める理論の出現が望ましい。更に、反応に関与する分子種のエネルギー状態がどのように反応速度に影響するかを、特に2分子反応および解離再結合反応に就いて研究することは興味ある課題であり、物理の方々が此の方面の研究にとりこんで頂くことを期待する。

文 献

- 1) 笛野高之, 三山創共編, “素反応速度論”, 化学増刊 38, 化学同人 (1969)
- 2) V.N.Kondratiev, “Comprehensive Chemical Kinetics”, Vol.2, Elsevier Publishing Co., Amsterdam-London-Newyork, 81 pp (1969)
- 3) G.L.Schott, J.L.Kinsey, J.Chem.Phys., 29, 1177 (1958)
- 4) D.L.Ripley, W.C.Gardiner, J.Chem, Phys., 44, 2285 (1966)
- 5) 三山 創, 化学の領域, 24, 105 (1970)
- 6) S.C.Kurzins, M.Boudart, Comb.Flame, 12, 477 (1968)
- 7) S.W.Mayer, L.Schilder, J.Phys. Chem., 72, 2628 (1968)
- 8) D.L.Bunker 著, 三上, 笛野訳, “気体素反応速度論” 東京化学同人 (1970)
- 9) J.C.Polanyi, J.Chem.Phys., 31, 1338 (1959)
- 10) T.Asaba, W.C.Gardiner, R.F.Stubbemann, “10th Int.Symp. on Combustion” The Combustion Institute, Cambridge England, pp.295 (1965)
- 11) L.R.White, “11th Int.Symp.on Combustion”, The Combustion Institute, Berkeley, Calif., pp147 (1967)
- 12) D.G.Rush, H.O.Pritchard, *ibid.*, pp.13 (1967)
; H.O.Pritschard, J.Phys.Chem., 65, 504 (1961)