

(15)

(城野和三郎) 氣體一分子反應に就て (講演)

氣體一分子反應に就て (講演)

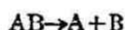
(十一月十日京都化學談話會にて)

城 野 和 三 郎

緒 言

溶液中に於ても一分子反應の速度式に従つて進行する反應も可成り多く存在するが今茲に氣體の場合のみに限つたのは、溶液中に於ては存在する溶媒の分子が問題を非常に複雑にする爲であつて、氣體反應の中でも特に均一系に於けるものみに就て述べやうと思ふ。

一分子反應とは



なる形で示される反應であつて、反應する分子の數は濃度の一乗に比例する。即ちその速度恒數が濃度に無關係な反應である。換言すれば濃度に無關係に絶えずその一定分數が變化する所の反應であつて、その速度式は一般に次の式で示される。

$$-\frac{dN_{AB}}{dt} = kN_{AB}$$

k は一分子反應の速度恒數、 N_{AB} は單位容積中の AB 分子の數である。五酸化窒素、Propionaldehyde、Dimethyl ether、Diethyl ether 及び Azomethane 等の分解は何れも一分子反應に屬する反應と考へられてゐる。

上述の如く一分子反應は濃度の一乗に比例する故に、反應する分子の數は分子間の衝突の回數に比例することは有り得ない。従つて分子が以前に受けた衝突は分子を異常状態に持ち來るに關係あると否とに拘らず、實際の化學變化は孤立せる單獨分子内に起る變化でなければならない。

—(附 録)—

本當の意味の一分子反應が實際存在するか否かといふ事は可成り問題であつて若しこれが實在しないものならば本問題に就て論議することは無用である。一時これが無いとせられてゐた事もあつたが現在では一般に有ると信ぜられてゐるのであつて、こゝに於ても亦これが實在するものとして議論を進めて行く。

一分子反應に屬する反應はその數比較的少く、從令あるとしても極めて例外的な存在である。然らば如何にして斯かる例外的な存在が起るのであるか、又如何なる機構によつて反應に與かる分子が活性化されるのであるかといふ二つの問題が茲に生れてくる。反應速度が溫度によつて非常に變ることは單に溫度の上昇による分子運動のエネルギーの増加によつては説明出來ない。そこで Arrhenius は分子が豫め活性化され、この活性分子が反應に與かるとした。活性分子の本性に就ては種々の考へがあるが要するに通常分子に比してエネルギーを多く有する分子であつて、その存在する分數は溫度によつて $e^{-E/RT}$ なる式に従つて變化する故に活性分子の存在を假定することによつて反應速度の溫度による變化をよく説明することが出来る。Arrhenius によれば速度恒數の溫度による變化と活性エネルギー Q_a との關係は次の式によつて表はされる。

$$\frac{d \log k}{dT} = -\frac{Q_a}{RT^2}$$

一般に一分子反應に屬する反應は反應速度の溫度係數が大であつて、從つてその反應には必ず豫め分子が活性化される必要がある。

一分子反應に於ける反應分子の活性化

分子の活性化の方法を大別すれば輻射の吸収と分子間の衝突である。

輻射による活性化

佛國の化學者 Perrin は一分子反應に興味を持ち、一分子反應は濃度に無關係なる故、無限に膨脹させた場合を考へれば同じ變化が全然孤立せる分子に於ても起らなければならない。從つて分子の活性化には輻射を措いて他に無いと考へ

(18)

(城野和三郎) 氣體一分子反應に就て (講演)

て 1919 年に提出したのが彼の所謂單一輻射説である。W. G. McC. Lewis も亦 Perrin と 獨立に同様の説を唱へた。Langmuir はこれに反對して輻射説から化學反應を説明することの不可能なるを實例に就て論じてゐる。更に McC. Lewis 及び McKeown は Langmuir の説を駁してゐる。

Dushman は Trautz の $k = se^{-Q/RT}$ なる反應速度式を半實驗的に

$$k = \nu e^{-Q/RT}$$

と置いて如何様な結果を與へるかを見、更に之に輻射説の考へを入れて

$$k = \nu_a e^{-h\nu_a/RT} = \frac{Q_a}{nh} e^{-Q/RT}$$

なる式を與へた。こゝに ν_a は活性化振動の振動數、 Q_a は一モルの分子を活性化するに要するエネルギーである。Dushman はこの式の物理的意味を與へなかつたが、これが比較的良好に實驗と一致する所を見れば反應速度を表はす方法として可成り正しい方向に進んでゐる様である。Polanyi 及び Wigner によれば上式の ν は多くの反應に就て 10^{13} 乃至 10^{14} であつて、分子内の原子の振動に相當するものらしい。Dushman の式はその後 Tolman, McC. Lewis 及び McKeown 等によつて少しく改訂された。Dushman の式に物理的意味を與へる企てが 1923 年に Rodebush によつて全く運動論的に爲され同様の結果に到達した。又 Rice は分子が二つの部分から成つて居り、それが振動してゐる間に一定の距離に離れたならば分解するといふ考の下に Dushman と同一の速度式を導いた。斯く異なる方々によつて同一の結果を得た事は、Dushman の式が比較的良好に實驗と一致する事實と考へ合す時甚だ興味ある事柄である。

化學反應の輻射説は Perrin の指摘したる如く、一分子反應の存在によつて有力なる支持を得たのである。所が 1922 年の Faraday Society に於て輻射説に關する一般の討論が行はれ、その席上で輻射説は多くの反對に遭遇した。殊に Lindeman は分子が活性化されてから反應する迄に有限の時間を有するとすれば

分子間の衝突によつても亦一分子反應を説明することは必ずしも不可能でないことを提言してから輻射説は大いにその威力を減じた。Lindeman のこの考へを普通 Lindeman の機構と稱してゐる。

Lewis 及び Perrin の輻射説は非常に美しく且簡單なものである。分子の活性化にはスペクトルの狭い帯が有効であつて、その振動の振動数を ν とすれば斯かる輻射の中に存在する分子はその内部構造が許せば $h\nu$ なる量子を吸収し或は放射して輻射と平衡を保つてゐる。而して活性化に有効なる輻射に對しては

$$Nh\nu = E$$

とするのである (E は一モルの活性化エネルギー)。Planck の法則によれば ν なる振動の輻射の密度 u_ν は ν の大なる場合には次の式で表はされる。

$$u_\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} e^{-h\nu/RT}$$

こゝに c は光の速度である。反應速度恒數 k は輻射の密度に比例する故に

$$k = Ce^{-h\nu/RT}$$

故に
$$\frac{d \log k}{dT} = \frac{h\nu}{kT^2} = \frac{Nh\nu}{RT^2} = \frac{E}{RT^2}$$

ν はこの式から計算される。これは多くの反應に就て赤外線の部分に存在する。従つて反應する分子はこの振動の輻射に對して吸収帯を有する筈である。所がこれを實驗的に確めやうとした企てが凡て失敗に歸したのであつて、こゝに輻射説の第一の困難がある。次に輻射によつて反應速度に對應する充分なる活性化を與へるエネルギーがあるか否かを見なければならぬ。所がこれも Christiansen 及び Kramers 並に Tolman 等の計算によれば不足であるといふ事になつてゐる。即ち輻射説の第二の困難である。

此等の困難を除く爲輻射説は色々修正された。例へば a) 二つ以上の量子を同時に吸収すること。 b) 量子を逐次的に吸収すること。 c) 連續した範圍の振動の輻射を吸収すること。 d) 大なる量子を吸収して同時に餘分のエネルギーを

放射すること等である。これによれば第一の困難即ち $E = Nh\nu$ から計算した ν と吸収帯との一致しない點は除かれるが、第二のエネルギーが不足であるといふ困難は依然として解決されない。のみならず多くの實驗に示された所を見れば一般に赤外部の輻射は化學反應に不活性である。その後輻射説に関する多くの研究があるが、物理化学の進歩第一卷第一輯に堀場教授によつて紹介されてゐる Roy の輻射の如きはその一例である。Roy はこれによつて後に述べる五酸化窒素の分解説明し得たと稱してゐるが、恐らく輻射説は—分子反應を説明する一般の理論ではないだらう。

衝突による活性化

分子が他の分子との衝突によつて活性化され、これが反應に與かるといふ考へは二分子反應には一般に用ひられ、而してよくこれを説明することが出来る。これは

$$N(\text{反應する分子の數}) = Z(\text{全衝突數}) \times e^{-E/RT}$$

とするのであつて、此を—分子反應に應用する場合には二つの疑問が起る。即ち活性化は分子間の衝突によつて起るに拘らず反應は何故に濃度に無關係に進行するか、又反應の速度に對應するに充分なる活性化を斯かる機構によつて與へ得るか否かといふ事である。第一の問題は Lindeman の機構によれば説明されるのであつて、此に就ては後に述べる。第二に $Ze^{-E/RT}$ が活性化される分子の總數であるとすれば、これは實際反應する分子の數に比して非常に少い。併し乍ら今分子が多くの自由度を有し、各自由度にあらゆる可能なる状態に分配されてゐるエネルギーが凡て活性化に關係するものとすれば活性化の速度は非常に増し、第二の問題に對しても説明がつく。分解反應が二分子反應に屬するもの及び—分子反應に屬するものゝ例を挙げると次の表に示す様である。

二分子反應	一分子反應	低壓の場合に於ける速度恒數
HI	N_2O_5	0.01 耗に於ても不變
N_2O	(SO_2Cl_2)	實驗値不完全
Cl_2O	CH_3COCH_3	低壓の場合の實驗なし
O_3	C_2H_5CHO	80 耗以下で小さくなる
CH_3CHO	$C_2H_5OC_2H_5$	150 耗 "
	CH_3OCH_3	350 耗 "
	$CH_3N:NCH_3$	0.259 耗(290°C)に於て高壓の値の四分の一
	$C_3H_5N:NCH_3$	0.25 耗に於て不變

上の表から明かなる如く實際一分子反應に屬するものは一般に複雑な分子である。従つてこれが多くの自由度を有するとしても少しも差向へない。Hinshelwood, Fowler 及び Rideal, Rice 及び Ramsperger 及び Kassel 等は皆この考へによつて一分子反應の理論を進めて行つたのである。今例を Rice 及び Ramsperger の理論に取つて極めて概略の説明を試みよう。

先づ活性分子に就て次の様に定義してゐる。分子が反應する爲には或特殊の自由度に少くとも ϵ なる活性のエネルギーを持つことを要し、此は衝突による他に分子の他の部分からも得ることが出来る。斯くして必要な自由度に ϵ より大なるエネルギーを得れば分子は直ちに分解する。分子全體として ϵ より大なるエネルギーを有するものは活性分子であつて、 ϵ より過剰に存在するエネルギーは分子内部に於てエネルギーが必要な場所に達するプロバビリティーを決定する故に反應するプロバビリティーは又これに比例する。

$W, d\epsilon$ を分子内部のエネルギーが ϵ と $\epsilon + d\epsilon$ の間にある分數とすれば他の分子との衝突によつて單位時間に ϵ と $\epsilon + d\epsilon$ の範圍を去る分子の數は $\alpha N^2 W, d\epsilon$ である。茲に α は氣體運動論から知られる恒數、 N は單位容積中の分子の數であり、活性分子は他の分子との衝突によつて必ず活性を失ふものとした。通常分子(n)と活性分子(a)及び分解する分子(d)とは

(22)

(城野和三郎) 氣體一分子反應に就て (講義)



なる關係に存在し、高壓の場合には $n \rightarrow a$ 及び $a \rightarrow n$ に比して $a \rightarrow d$ は無視し得る程小なる故に $aN^3W_\epsilon d\epsilon$ は又單位時間に ϵ と $\epsilon+d\epsilon$ のエネルギーの範囲に入り来る分子の数になる。低壓の場合 ϵ と $\epsilon+d\epsilon$ のエネルギーの範囲に實際存在する分子の数を $Z_\epsilon d\epsilon$ とすれば、この場合には最早 $a \rightarrow d$ は無視出来なくなり、活性を失ふことによつてこの範囲を去る分子の数は $aNZ_\epsilon d\epsilon$ であり、一方反應する分子の数は $b_\epsilon Z_\epsilon d\epsilon$ である。反應が定常狀態に進行する際は

$$aN^3W_\epsilon d\epsilon = aNZ_\epsilon d\epsilon + b_\epsilon Z_\epsilon d\epsilon \dots\dots\dots(1)$$

これから

$$Z_\epsilon = \frac{aN^3W_\epsilon}{aN + b_\epsilon} \dots\dots\dots(2)$$

ϵ と $\epsilon+d\epsilon$ の間のエネルギーを有する分子による速度恒数を $k_\epsilon d\epsilon$ とすれば

$$k_\epsilon d\epsilon = \frac{b_\epsilon Z_\epsilon d\epsilon}{N} = \frac{aNW_\epsilon b_\epsilon d\epsilon}{aN + b_\epsilon} \dots\dots\dots(3)$$

速度恒数 k は上式を活性化エネルギー ϵ_0 から無限大まで積分すればよい。

$$k = \int_{\epsilon_0}^{\infty} k_\epsilon d\epsilon = \int_{\epsilon_0}^{\infty} \frac{W_\epsilon b_\epsilon d\epsilon}{1 + b_\epsilon / kT} \dots\dots\dots(4)$$

W_ϵ , b_ϵ を求めてこの式に代入すれば速度恒数が計算される。高壓の場合 b_ϵ は aN に比して無視し得る故に高壓の速度恒数 k_∞ は簡単に

$$k_\infty = \int_{\epsilon_0}^{\infty} W_\epsilon b_\epsilon d\epsilon \dots\dots\dots(5)$$

分子が n 個の自由度を有するとすれば、 $W_\epsilon d\epsilon$ 即ち n 自由度に ϵ と $\epsilon+d\epsilon$ の間のエネルギーを有するプロバビリティーは

$$W_\epsilon d\epsilon = \frac{1}{\Gamma(\frac{n}{2})} \left(\frac{\epsilon}{kT} \right)^{\frac{n-2}{2}} e^{-\frac{\epsilon}{kT}} \frac{d\epsilon}{kT} \dots\dots\dots(6)$$

分子の全内部エネルギーが ϵ と $\epsilon+d\epsilon$ の間にあつて、その中の特殊の自由度に

$\epsilon_0 (\epsilon \leq \epsilon)$ より大なるエネルギーを有する分子が凡て反應するものとすれば、反應の速度はこの種の分子の存在する數に比例する。このプロバビリティーは一つの自由度が ϵ_1 と $\epsilon_1 + d\epsilon_1$ の間のエネルギーを有するプロバビリティーと他の $n-1$ 個の自由度がその残りの全部のエネルギーを有するプロバビリティーとの積を ϵ_1 に就て活性化エネルギー ϵ_0 から分子の有する全エネルギー ϵ まで積分すれば求められる。途中の計算を略して、これは

$$\alpha W.b. = \frac{1}{\sqrt{\pi} \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)} \frac{e^{-\epsilon/kT}}{(kT)^{\frac{n}{2}}} \frac{2\epsilon_0^{-\frac{1}{2}} (\epsilon - \epsilon_0)^{\frac{n-1}{2}}}{n-1} \dots\dots\dots (7)$$

この式を $\epsilon = \epsilon_0$ から無限大迄積分して(5)式と比較することによつて α が求められる。この α を(7)式に代入すれば $W.b.$ が得られ、従つて(4)式から k は直ちに計算される。

$$k = \frac{k_\infty}{kT \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)} \int_0^\infty e^{-\frac{\epsilon - \epsilon_0}{kT} \left(\frac{\epsilon - \epsilon_0}{kT}\right)^{\frac{n-1}{2}}} d(\epsilon - \epsilon_0) \dots\dots\dots (8)$$

$$1 + \frac{\beta}{p} \frac{(\epsilon - \epsilon_0)^{\frac{n-2}{2}}}{e^{\frac{\epsilon - \epsilon_0}{kT}}}$$

$$\text{茲に } \beta = \frac{\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)} \sqrt{\frac{m}{\pi}} \frac{1}{4\delta^2} e^{\epsilon_0/kT}$$

(8) 式は Rice 及び Ramsperger の與へた反應速度式であつて、これは一見複雑であるが、圖示法によつて積分され實驗と比較し得る形である。

Kassel も並獨立にこれと略同じ説を提出してゐる。自由度の數に對して適當な値を與へることによつて一般の一分子反應の速度は上の式でよく説明される。

然らば反應に與かる分子の活性化は二次的衝突によるに拘らず何故に反應は一分子的であるか。Lindeman の機構によれば分子が活性化されてから反應する迄に有限の時間を持つとするのであつて、活性化された分子が分解する以前に衝突

すれば再びそのエネルギーを失ふ。この場合勿論活性化及び脱活性を受ける分子の数は反應する分子の数に比して非常に多いと考へる。それ故にこの場合は存在する活性分子の分數は化學反應によつて殆ど影響を受けない。斯様な場合に存在する活性分子の分數は(6)式に示す如く濃度に無關係であつて、その一定分數(b_0)が絶えず分解する故に反應は濃度に無關係になる。併し乍らこれは上述の假定からも明かなる如く、壓力の比較的高い場合の事であつて、低壓になれば最早この事が言へなくなる筈である。即ち壓力が少し小さくなれば活性分子の生成される速度は小さくなるが同時に活性分子の平均生命が殆ど同じ割合で大きくなり、反應の速度には關係がない。所が壓力が非常に小さくなれば分子の平均自由徑路は非常に長くなり、殆ど凡ての活性分子が次の衝突を受ける前に分解するに至る。斯様な状態になれば壓力が更に小さくなることによつて、活性分子の生成速度が小さくなるに拘らず活性分子の分解する分數はこれ以上殆ど増えない。斯くして反應の速度恒數が次第に小さくなり、活性化された分子が全部分解する點になれば完全に二次反應になる筈である。この現象は五酸化窒素を除く他の一分子反應例へば Propionaldehyde, Diethyl ether, Dimethyl ether, Azomethane 等の分解に於て認められる所であつて、而も實驗的に得た速度恒數の小さくなる點から計算した自由度の大きさは何れもこの種の分子に對して許さるべき程度の大きさである。こゝに Lindeman の機構は有力なる實驗的支持をもつてゐる。

上述の機構が果して實際の化學反應に行はれてゐるものとすれば一分子反應と二分子反應との間には本質的區別がなく單に分子の内部構造と壓力とによつて互に變り得るものであるといふ事になる。Hinshelwood はこれに對して擬一次反應なる名稱を與へた。

二分子反應の場合には一般に $N = Ze^{-E_0/RT}$ なる式で表はれてゐる。これは又分子が反應する爲には衝突によつて或一つの自由度に E_0 より大なるエネルギーを受ける必要があることを示してゐるとも見られる。分子が二原子又はそれ以上か

ら成つてゐても或特定の自由度に E , より大なるエネルギーを得るプロペビリチーは $e^{-E_0/RT}$ であつて、斯かる活性化を受けた分子は直ちに分解する。直接衝突によつて必要な自由度にエネルギーを受ける確率は如何なる複雑な分子にも存在する。従つて如何なる分子の分解にも必ず二分子反應の部分が存在すると言ふことが出来る。

斯く考へるならば一般に均一系に於ける氣體反應の次数は次の様に變る。非常に高壓に於ては活性分子の受ける衝突の回数は非常に多く、衝突によつて直接必要な自由度にエネルギーを得たもの以外は殆ど全部反應する以前に活性を失ふ。従つて反應の速度を支配するものは直接必要な自由度に活性エネルギーを得た分子であつて、これは衝突数の函數なる故に二分子反應が起る。壓力が次第に低下すれば Lindeman の機構による一分子反應が現はれ始め遂にこれが主となる。更に壓力が低くなれば一分子反應の速度恒數が次第に小さくなり始め、遂に再び二分子反應となる。而して低壓の二分子反應の速度恒數は高壓のそれに比して遙かに大である。勿論分子の構造によつてこの段階の全部が現はれるものではなく、例へば二原子分子には原則として高壓の二次反應のみ可能である。

分子間の衝突によつて一分子反應を説明せんとする今一つの説は第二種の衝突による反應分子の活性化であつて Christiansen 及び Kramers は反應生成物の分子が更に反應分子を活性化する所謂連鎖機構によつて一分子反應が説明されるとしてゐる。

J. J. Thomson は分子内部の原子が不連續な力の作用を受けてゐる時は分子内部に於て衝突によらずして Maxwell の分配に似たエネルギーの分配が起り、必要な自由度に活性化を受けて反應するといふ考へから一分子反應を説明せんとしてゐる。この理論は五酸化窒素の分解の速度恒數が低壓の場合却つて大きくなるといふ Hirst 及び Rideal の誤れる實驗結果を説明せんとして導かれたものであつて、此の場合實驗結果の誤りは此の理論に對して少しも支障を來さないのでは

るが茲には説明を略する。

一分子反應の例

普通の壓力の下で一分子反應を行ふと考へられてゐる分子、及びその速度恒數は次の様である。

Aceton	$\ln k = 34.95 - 68,500/RT$
Propionaldehyde	$\ln k = 27.93 - 54,000/RT$
Diethyl ether	$\ln k = 26.47 - 53,000/RT$
Dimethyl ether	$\ln k = 30.33 - 58,500/RT$
Pinene	$\ln k = 33.21 - 43,710/RT$
Azomethane	$\ln k = 36.37 - 51,200/RT$
Azoisopropane	$\ln k = 31.36 - 40,900/RT$
N_2O_5	$\ln k = 31.45 - 24,700/RT$

この中で Propionaldehyde, Dimethyl ether, Diethyl ether, Azomethane 等はよく Lindemann の機構に従つて分解する事は上述の通りであつて、これらに就ては詳しく説明する要が無い。凡ての一分子反應が皆これと同じであれば問題は無いのであるが、こゝに五酸化窒素(N_2O_5)の分解が未解決のまま残されてゐる。

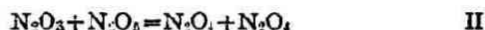
五酸化窒素の分解

五酸化窒素の分解は Daniels 及び Johnston の研究以來多くの人々によつて種々の條件の下に於て實驗され、氣體均一系に於ける異義の無い一分子反應とせられてゐる。而して赤外部の輻射はこの反應に不活性であり、他の氣體の存在によつて速度恒數が變らず、溶液中に於てさへも同一の速度で分解する。のみならず低壓の場合は Loomis 及び Smith 並に Hibben 等の研究によれば數百分の一程の低壓に至る迄速度恒數が不變である。この點は Lindemann の機構によつて説明困難である。筆者が嘗て京大物理化学研究室に於て堀場教授指導の下に五

酸化窒素の高壓の場合の分解を研究した。即ち數氣壓の壓力から液狀のもの迄實驗した。液狀のものはその密度から計算すれば少くとも二百氣壓以上の密集状態に分子が存在するものと考へられる。この場合上述の理論によれば二分子反應になるか、少くとも二分子反應の部分が現はれるだらうといふ豫想の下に實驗したのであるが結果はこの場合にも一分子反應であつて、その速度恒数が常壓の場合と變らないことを示した。この點も亦 Lindeman の機構と一致しない。Rice 及び Ramsperger 並に Kassel 等は必要な自由度に活性エネルギーを得た分子は直ちに分解するとしたのであるが、今假に斯かる分子と雖も直ちに分解することなく振動してゐる間に最も不安定な所を通過する時に分解するとすれば非常に高壓に於ては反應は再び一分子的になる。數百氣壓の壓力になれば分子の衝突の回数が非常に大となり、分子の各部分の振動數と比較し得る程度の大さとなる故にこの假定は正當のものと思はれる。併し乍らこれにしても速度恒数が常壓の場合と變らないといふ點は依然として説明されない。

斯様に考へ來れば五酸化窒素の分解は一分子反應中でも例外に屬すべきものではないだらうか。放射性元素の崩壊は恐らく本當の意味の一分子反應である。併し乍ら同様の變化が五酸化窒素分子に於ても起るとするのは全然不可能とする理由はないが、五酸化窒素が比較的簡單な分子であること及びその反應速度が溫度によつて非常に變化すること等から考へて甚だ不自然であると思はれる。

然らば Christiansen 及び Kramers の連鎖機構をこの場合に當はめて如何であるか。Christiansen 及び Kramers は彼等の與へた反應連鎖の考へによつて五酸化窒素の分解を説明することが出來るとして、最初次の様な反應の連鎖を提出した。



N_2O_5 が或溫度に於て一定分數の活性分子を有し、これから出發した反應によ

つて出来た N_2O_4 が絶えず新しい N_2O_3 分子を活性化するならば分解は一分子的に進行する筈である。Bodenstein 及び Sprenger は低壓の場合の分解を研究し、非常に低壓になれば反應が起らないと報告してゐることは連鎖機構に對して非常に都合のよいことである。

五酸化窒素の分解が連鎖反應であるといふ説に對する第一の反對は、この反應が吸熱反應であるといふ點である。これに對して Bodenstein の説明を引用すれば、反應は全體として少しの吸熱であつても反應によつて生ずる全エネルギーが反應生成物の分子に同様に分配されてゐる必要はない (内部エネルギーに就て)。例へば鹽素分子が光量子を吸収して解離する際に一つは通常状態の原子で他は興奮されてゐる。同様の現象が五酸化窒素の分解の場合にも起ると考へられ、斯くして出来たエネルギー豊富な分子が新しい N_2O_3 を活性化するならば連鎖が起り得るのであつて、斯く一つだけが活性であることは寧ろ反應が爆發にならない爲の必要條件であるとさへ考へられる。然も N_2O_3 が N_2O_4 と殆ど瞬間的に反應することが實驗的に認められて居り、第二段 反應は小なる發熱反應である。連鎖機構に對する第二の反對は分解が他の氣體の存在によつて影響されない事である。併し乍ら分子間のエネルギー移動に振擇性のあることは多くの場合に認められる事實であつて、分解に必要なエネルギーが分子の運動のエネルギーで無い限り斯かる現象は有り得べき事である。従つて五酸化窒素の分解は連鎖反應によつて非常に廣範圍に亘つて一分子反應を行ふものであると考へてあまり差向へは無い様である。

Azoisopropan の分解

Azoisopropan の分解も 0.25 mm の低壓迄速度恒数が變らないのであつて、これを Rice 及び Ramsperger の理論から説明する爲には 60 の自由度を與へなければならぬ。従つてこの反應も亦五酸化窒素同様例外として取扱つた方が適當ではなからうかと思はれる。

文 献

反應速度論に關するもの

Arrhenius, Zeitschr. f. phys. Chem., 4, 226 (1889).

Perrin, Ann. de Phys., [9], 11, 5 (1919).

W. C. McC. Lewis, J. Chem. Soc., 107, 796 (1916);

111, 389, 457, 1086 (1917).

Langmuir, J. Amer. Chem. Soc., 42, 2190 (1920).

W. C. McC. Lewis and McKeown, J. Amer. Chem. Soc., 43, 1288 (1921).

Dishman, J. Amer. Chem. Soc., 43, 397 (1921).

Trautz, Zeitschr. anorg. Chem., 106, 81 (1919)

Lewis, Phil. Mag., 39, 31 (1920).

Rideal, Phil. Mag., 40, 461 (1920).

Tolman, J. Amer. Chem. Soc., 43, 269 (1921).

Trans. Farad. Soc., 17, 596—606 (1922).

Rodebush, J. Amer. Chem. Soc., 45, 606 (1923).

McKewon, Phil. Mag. 46, 321 (1923).

Rice, Phil. Mag., 46, 312 (1923)

W. C. McC. Lewis, Phil Mag., 46, 327 (1923).

Christiansen und Kramers, Zeitschr. f. phys. Chem., 104, 451 (1923).

Alexejew, Zeitschr. f. phys. Chem., 118, 119 (1925).

G. N. Lewis and Smith, J. Amer. Chem. Soc., 47, 1508 (1925).

Tolman, J. Amer. Chem. Soc., 47, 1524 (1925).

Roy, Proc. Roy. Soc., 110, 543 (1926)

堀場信吉, 物理化学の進歩, 第一卷, 第一輯, 一頁。

(20)

(城野和三郎) 氣體一分子反應に就て (講演)

- J. J. Thomson, *Phil. Mag.*, [7], 3, 241 (1927).
 Hinshelwood, *Proc. Roy. Soc.*, 113 A, 230 (1927).
 Fowler and Rileal, *Proc. Roy. Soc.*, 113 A, 570 (1927).
 Rice and Ramsperger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 49, 1618 (1927).
 Rice and Ramsperger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 50, 617 (1928).
 Kassel, *J. phys. Chem.*, 32, 225 (1928).
 Kassel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 50, 1344 (1928).

etc.

實驗に關するもの

- Hinshelwood, *Proc. Roy. Soc.*, 114 A, 84 (1927).
 Hinshelwood and Thompson, *Proc. Roy. Soc.*, 113 A, 221 (1926).
 Ramsperger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 50, 617 (1928).
 Hinshelwood, *Proc. Roy. Soc.*, 114 A, 84 (1927).
 Hinshelwood and Hutchinson, *Proc. Roy. Soc.*, 111 A, 245 (1926).
 Hinshelwood and Askey, *Proc. Roy. Soc.*, 115 A, 215 (1927).
 Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, 49, 43 (1927).
 Ramsperger, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 13, 626 (1927).
 Daniels and Johnston, *J. Amer. Chem. Soc.*, 43, 53 (1921).
 H. A. T ylor, *J. Amer. Chem. Soc.*, 48, 577 (1926).
 Daniels, *J. Amer. Chem. Soc.*, 48, 607 (1926).
 Hirst, *J. Chem. Soc.*, 127, 657 (1925).
 Lueck, *J. Amer. Chem. Soc.*, 44, 757 (1922).
 Hibben, *Proc. Nat. Acad. of Sci.* (1927).
 Hirst and Rideal, *Proc. Roy. Soc.*, 109 A, 526 (1925).
 Loomis and Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, 50, 1864 (1928).

(城野和三郎) 氣體一分子反應に就て (講演)

(31)

Sprenger, Zeitschr. f. phys. Chem. 136, 49 (1928).

Rice, Urey and Washburne, J. Amer. Chem. Soc. 50, 2402 (1928).

Kassel, J. Amer. Chem. Soc. 51, 54 (1929).

etc.