

## 氣體一分子反應速度に就て (其一)

城野和三郎

一分子反應とはその反應速度が濃度に無關係な反應であつて、その反應速度は一般に次の式で表はされる。

$$-\frac{dN_{AB}}{dt} = KN_{AB} \quad (1)$$

一分子反應に屬するものは凡てその反應速度の溫度係數が大きい。

Arrhenius<sup>1)</sup>はこの大きな溫度係數を説明する爲、活性分子なるものを考へ、これが反應に與かるものとした。而して速度恒數の溫度による變化を

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{Q_a}{RT^2} \quad (2)$$

で與へた。こゝに  $Q_a$  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。活性分子の本性に就ては Arrhenius 以來種々考が變つ來たが、何れにしても化學反應に何等かの形の活成分子の存在を必要とするならば、その活性化エネルギーは何處から來るかといふことが問題になつてくる。

一分子反應が濃度に無關係な所からこれを輻射に求めたのは化學反應の輻射說であつて、この説は最初 Perrin<sup>2)</sup> 及び Lewis によつて各獨立に提出せられたのである。輻射說によれば反應に必要な活性化エネルギーは周圍の輻射から與へられ、一モルの分子を活性化するに要するエネルギーを  $Q_a$  とすれば

$$Q_a = Nh\nu_a$$

なる關係式で與へられる  $\nu_a$  は活性化振動であつて、反應物質は周圍か

(24)

(城野和三郎) 氣體一分子反應速度に就て (其一)

ら  $h\nu_a$  なる量子を吸収し、反應速度は  $\nu_a$  なる輻射の密度に比例する。一方分子間の衝突によつて反應を説明せんとする所謂衝突説は古くからあり、最初は極めて簡單なものであつたが、多くの學者によつて種々に修正され、輻射説と共に最近大いに進歩した。併し乍ら輻射説も衝突説も反應の實際を説明するには何れも一長一短あり、最近に於けるそれらの著しき進歩にも拘らず、その何れがよりよく實際の反應を説明し得るか、又は反應はこの兩者の共同作用によるか、或は他に活性化作用があるか、これは今日に於ても未だ完全に決定されない問題である。今氣體反應の諸説の中特に一分子反應に關するものの最近の進歩に就て少しく述べてみようと思ふ。

化學反應は分子間の衝突によつて起るといふことは古くから考へられてゐたが、反應速度の大きな溫度係數は普通の分子の單なる衝突では説明されない。殊に一分子反應は濃度に無關係であることから衝突説は一見甚だ不適當に思はれる。それ故に Perrin<sup>3)</sup> は特に一分子反應の存在を前提として化學反應の輻射説を提出したのである。Lewis<sup>3)</sup> も亦 Perrin と獨立に同じ説を唱へた。Langmuir<sup>4)</sup> 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論じてゐる。更に Lewis 及び McKeown<sup>5)</sup> は Langmuir の説を駁してゐる。

Dushman は 1921 年に Trautz の一分子反應の速度式

$$K = s e^{-Q/RT} \quad (3)$$

の  $s$  は  $t^{-1}$  のデメンションを有することから、 $s$  は振動數でなければならぬとして次の式を與へた。

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

又量子論からエネルギーの吸収及び放射は電子の移動を伴ひ、而して電子の移動は  $h\nu$  の倍數で起らなければならない。このことから

—(紹介)—

$\nu_a$  を活性化振動とすれば

$$\frac{Q_a}{RT} = \frac{N h \nu_a}{RT} = \frac{h \nu_a}{kT}$$

故に

$$K = \nu e^{-\frac{h \nu_a}{kT}} \quad (4)$$

Dushman は更に  $\nu = \nu_a = \frac{Q_a}{N h}$  と假定して、一分子反應の基礎的關係式として結局次の式を導いた。

$$-\frac{dC}{dt} = C \nu_a e^{-\frac{h \nu_a}{kT}} = \frac{Q_a}{N h} e^{-\frac{Q_a}{RT}} C$$

この式は Phosphine ( $\text{PH}_3$ ) の分解とよく一致する。

一般に(3)式を一分子反應に應用する際に  $s$  及び  $Q$  に就いて色々な意味が與へられてゐる。Trautz は  $S$  を分子を構成する部分の衝突に關するとして  $\text{PH}_3$  の分解を説明する爲に

$$K = 8.72 \times 10^4 \frac{\sigma^2}{\sigma_1^3} \sqrt{\frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2}} T^2 e^{-\frac{Q_a}{RT}}$$

を提出した。ここに  $\sigma_1$  及び  $\sigma$  は夫々分子及び各部分の直径であつて  $M_1, M_2$  は二つの部分の分子量である。Lewis<sup>9)</sup> は實驗式として次の式を與へた。

$$K = \frac{102.3 \times 10^{50}}{Q^3} e^{-\frac{Q}{RT}}$$

Daniels and Johnston<sup>9)</sup> によつて測定された五酸化窒素の分解に當てはめると、この二つの式はあまり遠ひ過ぎる。然るに Dushman の式は比較的良好に一致する。尙  $\text{PH}_3$  の分解に當てはめても正しい結果を得てゐる。それ故に Dushman は自分の式の物理的意味を與へ得なかつたし、又(4)式は決して完全なものではないけれども少くとも正しい方向に進んでゐる様に思はれる。Dushman と同じ考へから Rideal<sup>10)</sup> は同様な

(26)

(城野和三郎) 氣體一分子反應速度に就て (其一)

式を1920年に導いてゐる。併し何れも $\nu$ を單一の振動と考へてゐる。多くの化學反應が示す如く $\nu$ はスペクトルの廣い範圍であらうといふ考へから Tolman<sup>11)</sup> は Dushman の式を修正して

$$K = e^{\int \frac{Q}{RT^2} dT} = e^{\int \frac{dQ}{RT}} e^{-\frac{Q}{RT}} = se^{-\frac{Q}{RT}} \quad (5)$$

とした。

1922年の Faraday Society では Lindeman, Arrhenius, Langmuir, Dhar, McC. Lewis, Perrin 等によつて輻射説に関する討議が行はれ、こゝで輻射説は多くの反對に遭遇した。この際 Lindeman は一分子反應に就て、分子が分解するに充分な廻轉の速度を得ても、それが分解するまでには或有限の時間があるとすればよいといふ考へを述べてゐる。斯様に活性分子の生命を考へると壓力が低くなつて分子間の衝突の間の時間が活性分子の平均生命に比較し得る大さになれば反應は最早濃度に無關係ではなくなる筈である。

Dushman の式に物理的意味を與へようとする企てが1923年に Rodebush<sup>12)</sup> によつて全然運動論の方から行はれた。Rodebush は分子の或定つた部分にエネルギーを與へるのが活性化であり、又反應速度を決定するのは活性分子の存在する數ではなく、分子が活性化される割合であるといふ假定の下に統計力學を用ひて次の様に問題を解いた。分子内の特殊の原子が臨界量よりも大なる振動のエネルギーを有する所の分子數を $\bar{N}$ とし、 $\bar{\nu}$ をその原子の平均振動數とすれば、分子内の原子が振動によつて衝突する時にエネルギーを失ふ故に單位時間に臨界エネルギーを失ふ分子の數は

$$dN = 2\bar{\nu}\bar{N}$$

個々の分子内に於ける或特殊の様式の運動エネルギーの分配は

—(紹介)—

$$dN = \frac{N}{\sqrt{\pi}} e^{-E/RT} d\sqrt{E/RT}$$

故に

$$\bar{N} = \frac{N}{\sqrt{\pi}} \int_{E=E_0}^{E=\infty} e^{-E/RT} d\sqrt{E/RT}$$

$E_0$  が  $RT$  に比して大きい時は

$$\bar{N} = N \sqrt{\frac{RT}{E_0 \pi}} e^{-\frac{E_0}{RT}}$$

それ故に單位時間に活性を失ふ分子の数は

$$dN = 2\bar{v}N \sqrt{\frac{RT}{E_0 \pi}} e^{-\frac{E_0}{RT}}$$

こゝで  $\bar{v} = E_0/Nh$  とおき、上に述べた如き臨界エネルギーを得た分子が直ぐに分解するとせば

$$K = \frac{dN}{N} = \frac{\sqrt{E_0 RT}}{Nh \sqrt{\pi}} e^{-\frac{E_0}{RT}} \quad (6)$$

(6)式は  $N_2O_5$  の分解に當てはめてよく一致する。

1923年に McKeown<sup>14)</sup> は輻射と物質の相互作用に関する Einstein の概念と後に述べる所の Christiansen の説を用ひて、一分子反應の速度に對して次の式を得た。

$$K = \frac{p_m}{p_n} \nu e^{-h\nu/kT} \quad (7)$$

(7)式は Dushmann の半實驗式とよく一致する。

前述の如く  $K = \nu e^{-h\nu/kT}$  なる式は實驗的支持を持つてゐるのであるが、1923年に Rice<sup>15)</sup> は前に述べたのとは全然別の方法で Dushman と同じ結果に到達してゐる。これはこの式が正しい方向に進みつゝあることを考へる時非常に面白いことである。Rice の導き方は大體次の様である。

分子が二つの部分から成つてゐるとし、その距離のみの座標を考へ、こゝ

(28)

(城野和三郎) 氣體一分子反應速度に就て (其一)

れを  $q$  とする。  $q$  は零から無限大迄變り得る。相互間のポテンシャルエネルギー  $\phi(q)$  は  $q=c$  に達する迄は増加し、それ以上は減するか或は一定とする。分子の有するエネルギーを  $\varepsilon$ , 運動量を  $p$  とすれば

$$\varepsilon = a\dot{q}^2 + \phi(q)$$

$$p = 2a\dot{q}$$

故に

$$\varepsilon = \frac{p^2}{4a} + \phi(q)$$

分解した分子は分解しない分子と統計的平衡にあるとする。

$p, q$  と  $p+dp, q+dq$  の phase extension にある分解しない分子の数は

$$\Lambda e^{-\mu\varepsilon} dq dp$$

こゝに  $\mu=1/kT$  で  $\Lambda$  は恒数である。故に分解しない分子の總数は

$$\Lambda \int_0^c \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\mu\varepsilon} dq dp \quad (8)$$

分子の分解速度は  $q$  が増して  $c$  になる割合で與へられる。  $\delta t$  時間後にこの臨界状態に達する分子の数は  $c - \dot{q}\delta t, p$  と  $c, p+dp$  なる phase extension にある分子数をとればよい。即ち

$$\Lambda e^{-\mu[\phi(c)+p^2/4a]} p \delta t dp / 2a$$

$\mu/4a = \alpha$  とおけば分解の割合は

$$\begin{aligned} \Lambda e^{-\mu\phi(c)} \int_0^{\infty} e^{-\alpha p^2} p dp / 2a &= \Lambda e^{-\mu\phi(c)} / 4\alpha a \\ &= kT \Lambda e^{-\mu\phi(c)} \end{aligned} \quad (9)$$

(8) 式と (9) 式から

$$K = \frac{(9)}{(8)} = \frac{kT e^{-\mu\phi(c)}}{\int_0^c \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\mu\varepsilon} dq dp} \quad (10)$$

(10) 式を書きかへると

$$\frac{d \log K}{dT} = \frac{\phi(c) - \bar{\varepsilon} + kT}{kT^2}$$

—(紹介)—

臨界エネルギーが平均エネルギーに比して大なる時は

$$\frac{d \log K}{dT} = \frac{\phi(c)}{kT^2}$$

と置くことが出来る。分子の部分の運動が harmonic motion なる時は

$$a = \text{恒数} \quad \phi(q) = bq^2 \quad (b \text{ は他の恒数})$$

故に 
$$2\pi\nu = \left(\frac{b}{a}\right)^{\frac{1}{2}}$$

斯くすることによつて計算すれば(10)式の分母は結局  $kT/2\nu$  になる。

故に 
$$K = \frac{kTe^{-\mu\phi(c)}}{kT/2\nu} = 2\nu e^{-\mu\phi(c)}$$

臨界ポテンシャルエネルギーを  $h\nu$  とすれば

$$K = 2\nu e^{-\frac{h\nu}{kT}} \quad (11)$$

斯くして  $K$  の値として Dushman の式に 2 の入つたものを得た。

W. C. McC. Lewis<sup>16)</sup> は振動器が  $\frac{\lambda^2}{\pi}$  の面積を通る輻射を吸収し得るといふ假定をした。斯かる振動器によつて一秒間に吸収される輻射の量は

$$\begin{aligned} & \frac{\lambda^2}{\pi} \frac{c}{n} u_\nu d\nu \quad (n \text{ は屈折率}) \\ & = 8h\nu \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} d\nu = 8h\nu e^{-\frac{h\nu}{kT}} d\nu \end{aligned} \quad (12)$$

(12)を  $h\nu$  で割ると一秒間に  $\nu$  なる振動の量子を吸収する分子数になる。それ故に一分子反應の速度恒数は

$$K = 8e^{-\frac{h\nu}{kT}} d\nu$$

$d\nu$  は Band の廣さで適當な値を入れると

$$K = 8 \times 0.17 \nu e^{-\frac{h\nu}{kT}}$$

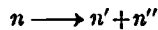
—(紹介)—

(30)

(城野和三郎) 氣體一分子反應速度に就て (其一)

斯くして又 Dushman の式を得た。

Christiansen und Kramers<sup>17)</sup> は次の如く考へた。一つの分子が反應する爲には分子間の衝突或は輻射の如き外力によつて先づ活性化されることを必要とし、それが第二の衝突或は輻射により又はそれ自身で分解するのであるが、一定の溫度に於て一定濃度を有する活性分子と活性分子の分解するプロバビリティーとの積が反應速度を決定する。而して反應が一分子的である爲には活性化速度は反應速度に比して非常に大きくなければならない。今次の如き反應を考へ



$n$  が先づ活性化されそれが  $n'$  と  $n''$  とに分れるとすれば、

$$\frac{C_a}{C_n} = \frac{p_a}{p_n} e^{-\frac{E_a - E_n}{RT}} \quad (13)$$

こゝに  $C_a, C_n$  は夫々活性分子及び通常分子の濃度、 $p_a, p_n$  は統計的の重さ (Statistical Weight) てあつて、夫々の存在のプロバビリティーの係数である。この式から活性分子が一秒間に分解する確率を  $A$  で表はせば

$$K = -\frac{dC_n}{dt} \frac{1}{C_n} = A \frac{p_a}{p_n} e^{-\frac{E_a - E_n}{RT}} \quad (14)$$

Christiansen und Kramers は先づこの反應に於て活性分子が通常分子と溫度平衡を保ち得るだけ充分早く活性化が起るかどうかを計算した。

輻射により一秒間に活性化される分子の數は

$$N_{ar} = C_n B_n^a \rho_r \quad (15)$$

$B_n^a \rho_r$  は  $\rho_r$  なる輻射密度の黒體輻射によつて  $n$  なる状態から  $a$  なる状態になる確率である。(13)式並に Einstein の式から (15)式は次の様な形で表はされる。

$$C_n B_n^a \rho_r = \frac{p_a}{p_n} \cdot A_a^n e^{-\frac{E_a - E_n}{RT}} \frac{1}{1 - e^{-\frac{E_a - E_n}{RT}}} \cdot C_n$$

—(紹介)—



$A_a^n$  は量子飛躍的に  $a$  状態から  $n$  状態に移る確率を意味する。

$E_a - E_n = Q$  であつて  $Q$  が大なる時は

$$\frac{1}{1 - e^{-\frac{Q}{RT}}} \doteq 1$$

而して  $\frac{p_a}{p_n} \doteq 1$   $A_a^n \leq 10^3$

故に

$$N_{str.} \leq 10^3 \cdot e^{-\frac{Q}{RT}} C_n$$

次に衝突による活性化を考へる。二つの分子がその中心線上に投射した分速度  $v$  をもつて衝突する際に  $\frac{1}{4} M v^2 \geq Q$  ならば活性化が起る。この條件を充たす衝突の数は

$$N_{stoss.} = C_n^2 Z_n^n e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (16)$$

こゝに  $Z_n^n$  は單位濃度の時の衝突数であつて、夫々の値を入れると、一氣壓、300–500° 絶對溫度に於ては

$$N_{stoss.} = 10^{10} e^{-\frac{Q}{RT}} C_n$$

然るに實驗的に得た氣體—分子反應の速度は

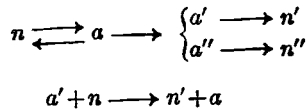
$$-\frac{dC}{dt} = 10^{14} e^{-\frac{Q}{RT}} C_n$$

それ故に活性化は輻射と衝突の兩作用によるとしても尙不足である。

そこで Christiansen und Kramers は反應が最初先づ分子の活性化の結果起り、出來た反應生成物質の分子がエネルギーを持つてゐて、これが新しい分子を活性化するといふ所謂反應の連鎖機構なるものを考へた。勿論この場合に於ても活性分子は必ずしも分解するのではなく、大部分は再び活性を失ふのである。この機構を式で示せば次の様である。

(32)

(城野和三郎) 氣體一分子反應速度に就て (其一)



今  $a', a''$  の中で  $a'$  が全エネルギーを持つてゐるとする。反應が定常状態の時は

$$\frac{dC_a}{dt} = 0, \quad \frac{dC_{a'}}{dt} = 0 \quad (17)$$

反應の最初に於ては  $C_{n'}$  は非常に小さい故に,  $A$  を一秒間に活性分子の分解する確率とし,  $Z_n^{a'}$  を  $n$  と  $a'$  分子の衝突数とすれば

$$0 = \frac{dC_{a'}}{dt} = -C_n C_{a'} Z_n^{a'} + A C_a \quad (18)$$

右邊の第一項は  $a'$  が  $n$  と衝突して  $n'$  の状態となり, 第二項は  $a$  が分解して  $a'$  が出来るのを示す。又分子間の活性化衝突の数を  $Z_n^a \xi$  とし,  $n$  が  $a'$  と衝突して活性化される確率を  $\alpha$  であらはせば

$$0 = \frac{dC_a}{dt} = C_n^2 Z_n^a \xi + \alpha C_n C_{a'} Z_n^{a'} - A C_a - C_n C_a Z_n^a \quad (19)$$

(19) 式の右邊の第一項第二項は夫々反應物質の衝突による活性化及び反應生成物質の分子による活性化を意味し, 第三項第四項は夫々活性分子の分解及び活性分子と普通の分子との衝突による  $a$  分子の失はれることを表はす。最後に

$$-\frac{dC_n}{dt} = C_n^2 Z_n^a \xi + \alpha C_n C_{a'} Z_n^{a'} - C_n C_a Z_n^a \quad (20)$$

(18)(19)(20) から  $C_a, C_{a'}$  を消去すれば

$$K = -\frac{1}{C} \frac{dC_n}{dt} = A \cdot \frac{C_n Z_n^a \xi}{C_n Z_n^a + A(1-\alpha)} \quad (21)$$

$1/A$  は活性分子の生命を示すものであつて, これが非常に短いことから活性状態を考へに入れない方がよい様な結果にもなるが併しそれ

—(紹介)—

にしてもやはり(21)と同じ形の式が得られる。今(21)式に就いて少しく吟味してみると

$\alpha=1$  なる時は  $K=A\frac{Z_n^n \epsilon}{Z_a^n}$  になつて一分子反應である。

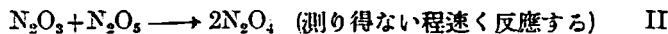
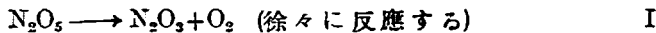
$\alpha<1$  になれば最早一分子反應ではなく、

$\alpha=0$  ならば完全に二分子反應である。

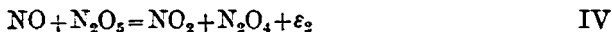
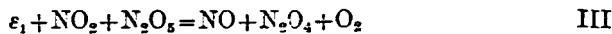
$\alpha$  が零から大きくなるに従つて二分子反應ではあるが反應速度は次第に大きくなる。

$\alpha>1$  なる時は反應は爆發的である。

Christiansen und Kramers はこの連鎖機構を  $N_2O_5$  の分解を説明する爲に用ひてゐる。即ち  $N_2O_5$  の分解を次の二つの反應に分つた。



II で出來た  $N_2O_4$  が常に  $N_2O_5$  を活性化するならばこの反應は運動論的に一分子反應である。或は又  $N_2O_4$  が  $N_2O_5$  の分解を促進することから次の様にも考へられる。



連鎖機構を  $N_2O_5$  の分解に用ひることは色々無理と思はれる點もあるが、要するに Christiansen und Kramers のこの考へによれば一分子反應も二分子反應も本質的には結局同じものであるといふことになり衝突説によれば何れも斯かる結論に達するのではないかと考へられる。

Alexejew<sup>13)</sup> は又反應は分子間の衝突のみで説明されるとし、連鎖機構を考へに入れて次の式を得た。

$$K = Z' \alpha = \sqrt{2} \pi \sigma^2 \bar{c} \alpha$$

こゝに  $Z' = \frac{Z_0}{n} = \sqrt{2} \pi \sigma^2 \bar{c}$ ,  $Z_0$  は全衝突數,  $\alpha = e^{-Q/RT}$  である。

(34)

(城野和三郎) 氣體—分子反應速度に就て (其一)

Christiansen und Kramers の計算によれば輻射も分子間の衝突も共に充分な活性化作用を有しなかつた。そこで連鎖機構の方へ進んで行つたのであつて、これは非常に面白い考へではあるが次の様な難點がある。即ち第一に一分子反應を行ふものの中には吸熱反應に屬するものがあること、第二に一分子反應である所の  $N_2O_5$  の分解は他の氣體の存在に於ても、又溶液内に於てさへも變らないこと等連鎖機構によつて説明することは困難である。それ故に衝突輻射以外に何等かの活性化作用を求めるか、或は輻射及衝突によつて Christiansen und Kramers の計算したよりも大なる活性化作用があるかどうかをみななければならない。この目的を以て G. N. Lewis and Smith は 1925 年に一つの論文を發表した。

先づ或臨界エネルギー  $\epsilon_a$  よりも大なるエネルギーを有する分子を活性分子とするならば、活性分子の分數  $dw$  は二つの廻轉の自由度を有する分子に就ては

$$dw = \frac{1}{kT} e^{-\frac{\epsilon}{kT}} d\epsilon$$

を  $\epsilon = \epsilon_a$  から  $\epsilon = \infty$  まで積分すればよい。今までは單に活性分子の分數によつてのみ反應速度が決定されるとしてゐたが更に反應速度は分子の活性化に必要なより以上に分子が有するエネルギー  $(\epsilon - \epsilon_a)$  にも比例するとせば反應速度恒數は

$$\begin{aligned} K &= A \int_{\epsilon_a}^{\infty} (\epsilon - \epsilon_a) \frac{1}{kT} e^{-\frac{\epsilon}{kT}} d\epsilon \\ &= AkTe^{-\frac{\epsilon_a}{kT}} \end{aligned} \quad (22)$$

こゝに  $A$  は一つの恒數である。而して

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{kT + \epsilon_a}{kT^2}$$

—(紹介)—

$\varepsilon_a$  が  $kT$  に比して大なる時は次の様に置かれる。

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\varepsilon_a}{kT^2}$$

Christiansen und Kramers は衝突による活性化を計算する際に運動のエネルギーのみを考へに入れたのであるが更に分子の内部エネルギーをも計算に入れるならば活性化衝突に必要な運動のエネルギーは非常に少くてよいことになる。併し Lewis and Smith は實際これを計算せずに輻射説の方に進んで行つた。即ち先づ光量子の有効面積を

$$\sigma = \frac{\lambda^2}{8\pi} = \frac{c^2}{8\pi\nu^2} \quad (23)$$

と假定した。 $\nu$  と  $\nu + d\nu$  の間の輻射の単位容積中にある量子の数は

$$\frac{\partial \rho}{\partial \nu} = \frac{u_\nu}{h\nu}$$

これに Wien の式

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

によつて表はされた輻射の密度を入れると

$$\frac{\partial \rho}{\partial \nu} = \frac{8\pi \nu^2}{c^3} e^{-\frac{h\nu}{kT}} \quad (24)$$

単位容積中の量子数  $(\partial \rho / \partial \nu) d\nu$  によつて一秒間に被はれる容積は、

$$d\phi = \sigma c \frac{\partial \rho}{\partial \nu} d\nu$$

これは即ち量子と単位容積中の分子との衝突の確率である。故に分子が  $\nu'$  よりも大なる振動の量子と出會ふ確率は

$$\phi' = \int_{\nu'}^{\infty} \sigma c \frac{\partial \rho}{\partial \nu} d\nu$$

これに (23) (24) の兩式を入れて積分すれば、

—(紹介)—

(36)

(城野和三郎) 氣體一分子反應速度に就て (其一)

$$\varphi' = \frac{kT}{h} e^{-\frac{h\nu'}{kT}} \quad (25)$$

内部エネルギー  $\varepsilon$  なる分子が  $\nu'$  より大なる振動の量子と衝突する時に  $\varepsilon + h\nu' = \varepsilon_a$  即ち  $\nu' = \frac{\varepsilon_a - \varepsilon}{h}$  ならばこの衝突は活性化に有効である。 $\varepsilon$  と  $\varepsilon + d\varepsilon$  の間のエネルギーを有する分子の分數は  $dw = (\partial w / \partial \varepsilon) d\varepsilon$  なる故に、斯かる群の分子が  $\nu'$  より大なる量子と衝突する確率は

$$dP = \varphi' \left( \frac{\partial w}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon$$

故に活性化衝突の全確率は

$$P_a = \int_0^{\varepsilon_a} \varphi' \left( \frac{\partial w}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon = \frac{kT}{h} \int_0^{\varepsilon_a} e^{-\frac{\varepsilon_a - \varepsilon}{kT}} \frac{\partial w}{\partial \varepsilon} d\varepsilon \quad (26)$$

分子が二自由度を有するのみならば前の  $\frac{\partial w}{\partial \varepsilon}$  の値を(26)に入れて、

$$P_a = \frac{\varepsilon_a}{h} e^{-\frac{\varepsilon_a}{kT}} \quad (27a)$$

一般に  $n$  自由度を有する分子に就ては

$$\frac{\partial w}{\partial \varepsilon} = \frac{1}{\Gamma\left(\frac{n}{2}\right) (kT)^{\frac{n}{2}}} \varepsilon^{\frac{n}{2}-1} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}$$

故に

$$P_a = \frac{1}{h \Gamma\left(\frac{n}{2} + 1\right) (kT)^{\frac{n}{2}-1}} \varepsilon_a^{\frac{n}{2}} e^{-\frac{\varepsilon_a}{kT}} \quad (27b)$$

この式を  $N_2O_5$  の分解に當てはめて充分なる活性化が得られたと言つてゐる。

これまで述べた以外にも一分子反應に關する多くの説が提出せられてゐるが、一先づ Tolman<sup>20)</sup> に従つてこれらの諸説を比較考察してみやう。Tolman は活性化機構を四つに大別した。

1. 大なる運動のエネルギーを有する分子の普通の衝突による活

性化

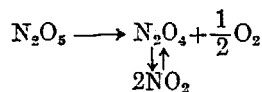
2. 第二種の衝突による活性化
3. 單一輻射説による活性化
4. 精密輻射説による活性化

分子の活性状態を假定すれば一分子反應の速度式は

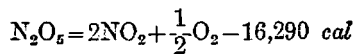
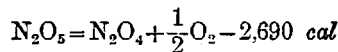
$$-\frac{dC}{dt} = KC = K'e^{-E/RT}C$$

活性化が反應に比して非常に大なる時は反應速度は活性化の過程に無關係である。

種々の機構を吟味するのに Tolman の用ひた反應は  $N_2O_5$  の分解である。これは現今では異議のない均一系に於ける一分子反應とせられてゐる反應であつて最後の結果は



この反應は熱化學的にみれば室温附近に於ては



而して Daniels and Johnston の得た反應速度式は

$$K = 4.56 \times 10^8 e^{-24,700/RT}$$

1. 大なる運動のエネルギーを有する分子の衝突  
衝突によつて與へられる極大の運動エネルギーは

$$\varepsilon = \frac{1}{2} \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} V^2$$

$\varepsilon$  なるエネルギーを與へる衝突が全部活性化に有効とすれば

—(紹介)—

(38)

(城野和三郎) 氣體一分子反應速度に就て (其一)

$$\frac{dN_a}{dt} = Ze^{-\frac{\epsilon}{RT}}$$

$Z$  は全衝突數であつてこの値を入れると

$$\frac{dC_a}{dt} = NC^2\sigma^2\sqrt{\frac{4\pi RT}{M}}e^{-\frac{\epsilon}{RT}} \quad (28)$$

(28) 式を實驗結果と比較するに活性化速度は非常に小さい。又充分活性化されない中間狀態の分子を考へても、その存在のprobabiltiesは小さい故に活性化速度をあまり大きくしない。

## 2. 第二種の衝突

Christiansen und Kramers の連鎖機構の如きはその一例であつて、この種の衝突が化學反應に於て可成り重要な役目を演ずることがある。併しこの機構を  $N_2O_5$  の如き一分子反應に應用する時は前述の如き種々の困難がある。

## 3. 單一輻射説

Langmuir<sup>4)</sup> はこの説に反對して反應容器の壁からの輻射では到底活性化が説明されないと云つてゐる。又 Christiansen und Kramers と同じ方法で輻射による活性化を計算してみたが活性化速度は小さ過ぎた。この他に  $E=Nh\nu$  に相當する  $\nu$  が實驗的に認められない。

## 4. 精密輻射説

これを四つに別つ

### a. 二つ以上の量子を同時に吸収すること

これは  $\nu$  が實驗と一致しない難點を切り抜ける爲に最初 Perrin によつて唱へられたのであるが多くの點から見て適當とは思はれない。

### b. 量子の逐次吸収

これは通常狀態から直接活性狀態になる以外に、その間に多くの段



階のエネルギー状態のものを考へるのであるが、斯くしても衝突説の場合と同じ理由によつて活性化の割合は別段大きくならない。

#### c. 連続した範圍の振動を吸収

多くの段階の活性状態を認め、而してこれが連続範圍の振動を吸収して起るとするのである。今  $K_\nu$  を  $\nu$  の吸収によつて起る速度恒数とすれば、絶対温度  $T$  に於ける反應速度は次の式で表はされる。

$$K_T = \int_0^\infty \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} K_\nu d\nu \quad (29)$$

斯くすることによつて反應速度は非常に大きくなる。この考へは理論的にも實驗的にもよい様に思はれるが、これによつて果して如何程活性化速度を増すかは計算出来ないと Tolman は言つてゐる。

#### d. 量子的同時的吸収及び放射

これは反應物質の分子が臨界状態になるに必要なより以上の大きな一つの量子を吸収して、最後に反應生成物を通常状態にした場合に於ける過剰を輻射として出す、即ち螢光の様な現象である。斯かる經過のプロバビリティーは Einstein and Ehrenfest によつて與へられてゐる。即ち一秒間に通常状態  $S_n$  から最後の状態  $S_f$  に至る數は

$$-\frac{dN_n}{dt} = N_n B_{na} \rho_{na} (A_{af} + B_{af} \rho_{af}) \quad (30)$$

$N_n$  は最初の通常状態にある分子數、 $\rho_{na}, \rho_{af}$  は夫々吸収された量子及び放射された量子に相當する輻射密度であつて、他はプロバビリティーの係數である。而して  $A_{af}$  と  $B_{af}$  とは次の關係がある。

$$A_{af} = \frac{8\pi h \nu_f^3}{c^3} B_{af}$$

この關係及び  $\rho_{na}, \rho_{af}$  の値を (30) 式に入れると。

—(紹介)—

(40) (城野和三郎) 氣體—分子反應速度に就て (其一)

$$-\frac{dN_n}{dt} = N_n B_{na} B_{af} \frac{8\pi h \nu_{na}^3}{c^3} \frac{8\pi h \nu_{af}^3}{c^3} e^{-\frac{h\nu_{na}}{kT}} \left(1 + e^{-\frac{h\nu_{af}}{kT}}\right)$$

$E_a$  を一モルの活性化エネルギーとし、 $C$  を最初の濃度  $S_n$  に等しとしてこの式を一分子反應に應用すれば

$$-\frac{dC}{dt} = B e^{-\frac{E_a}{RT}} C$$

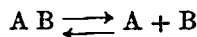
こゝに

$$B = B_{na} B_{af} \frac{8\pi h \nu_{na}^3}{c^3} \frac{8\pi h \nu_{af}^3}{c^3}$$

$B_{af}$ ,  $B_{na}$  に適當な値を入れると必要な活性化が得られる。それ故に Tolman がこの最後の方法が分子の活性化を説明するに最も有望な説と思はれると言つてゐる。併しながら輻射説は尙未だ甚だ不完全な説たるをまぬがれない。所が 1926 年に Roy はこの説に一つの大きな進歩をもたらした。

Roy<sup>21)</sup> は輻射説によつて一分子反應の問題を解かうとししたのである。この Roy の輻射説は堀場先生が既に本誌第一卷に於て詳述されてゐる故に、こゝでは只極めて大體を述べるに止める。

今次の如き平衡を考へる



$\phi$  を  $AB$  を離すに要するエネルギーとし、 $h\nu$  なる量子を吸収して  $AB$  が分解し、それが  $v$  なる相對速度で離れて行くとすれば

$$\frac{1}{2} \left( \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \right) v^2 = h\nu - \phi$$

反對に  $A, B$  が  $v$  なる相對速度で接近して結合の際光量子  $h\nu$  を出すとすれば

$$h\nu = \phi + \frac{1}{2} \left( \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \right) v^2$$

—(紹介)—

最初には分子が通常反應し得る状態にあると假定し輻射によつて  $dt$  時間に解離する割合及びその反對の作用に就て次の式を導いた。

$$Q_{n \rightarrow v} dt = \frac{4\pi\alpha_v K_v dv dt}{h\nu}$$

$$Q_{v \rightarrow n} dt = \frac{(\beta_v + \beta'_v K_v) v dt}{V}$$

$K_v$  .....  $\nu$  なる輻射の密度

$\alpha_v$  ..... 分子が  $\nu$  と  $\nu+dv$  の間の振動の輻射で分解して  $\nu$  と  $\nu+dv$  の間の相對速度で離れて行くプロバビリティーであつて、これは量子の有効作用球の切斷面積になる。

$\beta_v$  ..... 輻射に無關係に A, B が結合する際の有効衝突面積

$\beta'_v K_v$  ..... 輻射の放射を伴ふ A, B の結合の際の有効衝突面積

解離せざる分子の存在のプロバビリティーを  $P_n$  とし、解離せる分子 A 及び B が相對速度  $v$  と  $v+dv$  との間にあるプロバビリティーを  $P_v$  とすれば、統計力學的計算を用ひて

$$\frac{P_n}{P_v} = \frac{C e^{\frac{\phi}{kT}} \frac{ah^3}{\mu^3}}{4\pi CV e^{-\frac{1}{2}\mu v^2/kT} v^2 dv} = \frac{ah^3 e^{(\phi + \frac{1}{2}\mu v^2)/kT}}{4\pi V \mu^3 v^2 dv}$$

ここに  $\alpha$  は解離せざる状態の分子の統計的の重さ、 $\mu = \left( \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \right)$  である。又定常状態にある時は

$$P_n Q_{n \rightarrow v} = P_v Q_{v \rightarrow n}$$

これらの關係から  $K_v$  を求めこれを Planck の輻射の式と比較して  $\alpha_v$  (光量子の有効作用球の切斷面積) が波長の自乗に比例するといふ結果に達した。次に  $\nu_0 = \phi/h$  なる振動より大なる輻射が凡て反應に有効であるとし、更に  $\beta_0$  の値を  $A+B \rightarrow AB$  なる逆反應から導いて、一次反應式として次の式を得た。

—(紹介)—

(42)

(城野和三郎) 氣體—分子反應速度に就て (其一)

$$K = \frac{8\pi\mu h^2}{h^3} \cdot \frac{\bar{\beta}_0}{a} \cdot T e^{-\frac{Q_0}{RT}} \quad (31)$$

こゝに  $\bar{\beta}_0$  は反應分子の切斷面に相當する値である。

次に Roy は活性化を含む反應速度を全く同様に於て求め、同じ式を得た。(31)式を書き換へると

$$K = s T e^{-\frac{b}{T}} \quad (32)$$

の様な形になり、Dushman の式と  $s$  の關係が違ふ。この式を  $N_2O_5$  の分解に當てはめてよく實驗と一致する値を得た。

五酸化窒素の分解は筆者が既に本誌第二卷に於て述べた如く、Danels and Johnston 以來異議のない一分子反應としての多くの研究者によつて種々の條件の下でその分解が研究された。殊にその低壓の場合の分解が興味あるものであつて Hunt and Daniels<sup>(24)</sup> は 0.01mm. の低壓までも速度恒數が變らないといふ結果を得た。所がこれに反して 1925 年の Hirst and Rideal<sup>(25)</sup> の實驗は低壓に於て  $N_2O_5$  の分解速度が大きくなるといふ結果を示した。若しこれが正しいとすれば衝突以外に何等かの活性化作用が必要とせらるるのであつて、この作用として先づ第一に輻射が考へられる。J.J. Thomson<sup>(26)</sup> は 1927 年にこの興味ある事實を説明する爲に輻射と衝突を結びつけた式を導いた。併し乍らそれだけでは實驗によつて示された反應速度の増大に對應しない。そこで J.J. Thomson は分子がその周囲の力の場からエネルギーを吸収して活性を帯びるといふ新しい考へを提出したのである。

分子の運動エネルギーによつて  $\delta t$  時間に分解に充分なエネルギー  $w$  を吸収するプロバビリティーは

$$NA e^{-\frac{w}{RT}} \delta t$$

—(紹介)—

$\Lambda$  は  $N$  に無關係な函數であつてこれは後に説明する。一方又衝突以外の原因によつて  $w$  なるエネルギーを受けるプロバビリティーは

$$Be^{-\frac{w}{RT}} \delta t$$

エネルギーを多く持つてゐる分子に就て  $v_i$  をその速度,  $\lambda$  を平均自由徑路とすれば,  $\lambda \propto \frac{1}{N}$  なる故に,  $\delta t$  時間にエネルギーを多く有する分子が衝突する確率即ちそのエネルギーを失ふ確率は次の様を書くことが出来る。

$$\frac{\delta t v_i}{\lambda} = \alpha N \delta t$$

分子内に受けたエネルギーは必ずしも分解に必要な様に分配されてゐない。故に分子がエネルギーを受けてから分解する迄に有限の時間があつて、その間に他の分子と衝突すればエネルギーを失ふ。今エネルギーを多く持つてゐる分子の生命を  $\tau$  とすれば、この種の分子が  $\delta t$  時間に分解する確率は  $\delta t/\tau$  で表はされる。今次の様な符號で各分子の数を示す。

$$\left\{ \begin{array}{l} n \cdots \cdots \text{エネルギーを多く持つてゐる分子の数} \\ M \cdots \cdots \text{反應する分子の数} \\ N \cdots \cdots \text{全分子の数} \\ p \cdots \cdots \text{反應生成物質の分子数} \end{array} \right.$$

$\delta t$  時間に於ける  $n$  の増加は

$$\delta n = \delta t \left\{ NMA e^{-\frac{w}{RT}} + BM e^{-\frac{w}{RT}} \right\} - \delta t \left( n\alpha N + \frac{n}{\tau} \right) \quad (33)$$

(33) 式の右邊に於て第一項、第二項は夫々衝突及び輻射による  $n$  分子の生成であつて第三、第四項は夫々活性を失ふ衝突及び分解によつて  $n$  分子の失はれることを示してゐる。これを書き換へると

(44)

(城野和三郎) 氣體一分子反應速度に就て (其一)

$$\frac{dn}{dt} = e^{-\frac{w}{RT}} \{ANM + BM\} - n \left( \alpha N + \frac{1}{\tau} \right) \quad (33')$$

(33')式を解くと、 $t$ が $\tau$ に比して非常に大なる故に  $n$  は次の様な形で表はされる。

$$n = Me^{-\frac{w}{RT}} \frac{(AN+B)}{\alpha N + \frac{1}{\tau}}$$

故に

$$\frac{dp}{dt} = \frac{n}{\tau} = Me^{-\frac{w}{RT}} \frac{AN+B}{\alpha N\tau+1}$$

斯くして反應の速度は

$$\frac{AN+B}{\alpha N\tau+1} e^{-\frac{w}{RT}} \quad (34)$$

(34)式を見るに壓力が大きい時は  $B$  及び  $1$  は夫々  $AN$  及び  $\alpha N\tau$  に比して無視し得る故に  $\frac{A}{\alpha\tau} e^{-\frac{w}{RT}}$  なる簡単な形になつて、反應速度は壓力に無關係になる。又壓力が非常に小さい時は  $N$  を含んでゐる項を無視し得る故に  $Be^{-\frac{w}{RT}}$  となつて再び壓力に無關係であつて實驗とよく一致する。若し反應に衝突以外の作用が與からないとすれば  $B=0$  になつて壓力が小さくなれば反應速度が零に近付くといふ結果になる。

衝突による活性化を計算する際に分子の内部エネルギーも亦活性化にあづかるとする。而して分子内の各原子は恰かも自由に存在する如くエネルギーを受け又は貯へるものと假定し、これら原子のエネルギーの總和が  $w$  よりも大きい衝突が有効であるとする。先づ分子が  $n$  個の原子から成つてゐて、その各々の速度が  $v_1, v_2, \dots, v_n$  ならば、 $v_1$  が  $v_1$  及び  $v_1+dv_1$  の間にある確率は

$$4 \frac{(hm_1)^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{\pi}} e^{-hm_1 v_1^2} v_1^2 dv_1$$

—(紹介)—

それ故に  $v_1, v_2, \dots, v_n$  が夫々  $v_1$  と  $v_1+dv_1, v_2$  と  $v_2+dv_2, \dots, v_n$  と  $v_n+dv_n$  の間に同時にある確率は

$$4 \frac{(hm_1)^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{\pi}} \cdot 4 \frac{(hm_2)^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{\pi}} \dots \dots \dots 4 \frac{(hm_n)^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{\pi}} e^{-h(m_1v_1^2+m_2v_2^2+\dots+m_nv_n^2)} v_1^2 v_2^2 \dots v_n^2 dv_1 dv_2 \dots dv_n$$

これから單に數學的計算によつて  $\frac{1}{2}m_1v_1^2 + \frac{1}{2}m_2v_2^2 + \dots + \frac{1}{2}m_nv_n^2$  が  $w$  よりも大なる確率  $P$  は

$$P = \frac{1}{\Gamma(\frac{3n}{2})} \cdot \left(\frac{w}{2h}\right)^{\frac{3n-2}{2}} e^{-\frac{w}{2h}} \quad (35)$$

$\bar{c}$  をエネルギーを多く有する分子と反應物質の分子との平均相對速度とし、 $\lambda$  を反應物質の分子がエネルギーを多く有する分子との衝突の間に動く平均距離とすれば  $\delta t$  時間に於ける活性化衝突の数は  $\frac{\bar{c}}{\lambda} \delta t$  である。更に反應分子とエネルギーを多く有する分子との衝突面積を  $\Omega$  とすれば  $NP\Omega\lambda=1$  なる故に

$$\frac{\bar{c}}{\lambda} \delta t = \bar{c} NP \Omega \delta t$$

これを前の  $A$  を含む式と比較し、(35) から  $P$  の値を代入すれば

$$A = \bar{c} P \Omega e^{\frac{w}{2h}} \\ = \frac{\bar{c} \Omega}{\Gamma(\frac{3n}{2})} \left(\frac{w}{2h}\right)^{\frac{3n-2}{2}}$$

$B$  は非常に低壓の場合の  $Be^{-\frac{w}{RT}}$  から計算せられる。

$w$  は分子を活性化さす爲に與へられなければならないエネルギーである。而して分子が衝突すればその重心に對する原子の運動に起因する或エネルギーを得るのであつて、これは絶対温度に比例する。これを  $qRT$  で示し、 $w_0$  を分子の解離に要するエネルギーとすれば

$$w + qRT = w_0$$

—(紹介)—

(46)

(城野和三郎) 氣體一分子反應速度に就て (其一)

一自由度に就て  $\frac{1}{2}RT$  のエネルギーを持つ故に  $n$  原子の分子に就ては  $q$  の最大値は  $\frac{3(n-1)}{2}$  である。而して  $e^{-\frac{w}{RT}} = e^q e^{-\frac{w_0}{RT}}$  なる故に

$$NAe^{-\frac{w}{RT}} = \frac{Nc\Omega}{\Gamma(3n/2)} e^{\frac{3(n-1)}{2}} \left(\frac{w}{RT}\right)^{\frac{3n-2}{2}} e^{-\frac{w_0}{RT}} \quad (36)$$

五酸化窒素の分子は  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}$  の三つの部分から成つてゐるとし、これが獨立にエネルギーを吸収し得るとすれば、即ち  $n=3$  とすれば壓力が 7mm. になるまでは衝突による項は第二の原因によるものに比して大きい。即ち(34)式は壓力に無關係である。これは Hirst and Rideal の實驗と可成りよく一致する。斯くして壓力の大なる場合は衝突によつてよく説明出来るが壓力が非常に小さくなれば實驗の結果は最早衝突では説明されなくなる。それで次に輻射によつて Hirst and Rideal の實驗事實に對應し得るかどうかを考へてみる。

Planck の法則によつて  $Q=h\nu_0$  より大なる輻射の密度は ( $h\nu_0$  が  $RT$  に比して大きい場合)

$$8\pi c^{-2}h \int_{\nu_0}^{\infty} \nu^3 e^{-\frac{h\nu}{RT}} d\nu = 8\pi c^{-2}RT \nu_0^3 e^{-\frac{h\nu_0}{RT}} \quad (37)$$

$\text{N}_2\text{O}_5$  の場合の値を入れると(37)式は  $3 \times 10^{10} e^{-\frac{h\nu_0}{RT}}$  となつて、Hirst and Rideal の實驗値と比較するとこれは非常に小さい。この事は分子間の衝突と輻射とでは充分反應を説明し得ないことを示してゐる。それ故に J.J. Thomson は新しいエネルギーの源として次の様に考へた。

一つの分子内の原子が衝突の如き不連續の力によつて  $I$  なる運動量を得るものとすれば  $\delta t$  時間に於ける運動量の増加は  $I\delta t/\tau$  である。こゝに  $\tau$  は二つの衝突間の平均時間である。而して原子が  $t$  時間に運動量の  $n$  インクレメントを受けるプロバビリティーは  $\frac{1}{n!} \left(\frac{t}{\tau}\right)^n e^{-\frac{t}{\tau}}$  である。最初同じ状態にあつた原子も不連續な力によつて作用せられ



てゐる時は同一時間内に受ける運動量のインクレメントが異なる故にエネルギーの違つた状態のものになる。この場合勿論個々の原子についてはエネルギー保存の法則が成り立たないが系全體としてこれが成り立てば差支へない。エネルギーが  $w$  であるプロバビリティーは  $e^{-kw}$  なる形の因子を含んでゐる。又嘗て J.J. Thomson は不連続な力の下で  $t$  時間に於ける衝突が平均値に比して  $p$  だけ過剰或は不足であるプロバビリティーを計算して、これが  $\frac{e^{-\frac{p^2}{2n}}}{\sqrt{2n\pi}}$  であるとした。こゝに  $n=t/\tau$  である。系に働く力の平均が零である様な場合には物體の得る速度  $v$  は  $p$  に比例する。それ故に物體が  $v$  なる速度を得るプロバビリティーは  $\frac{e^{-\frac{v^2}{2n}}}{\sqrt{2n\pi}}$  となり、 $w$  を運動のエネルギーとすれば、この式は  $e^{-kw}$  なる形の因子を含む。即ち  $k$  は  $\frac{1}{w_0}$  に比例しなければならない。従つてエネルギー  $w$  なるプロバビリティーは  $e^{-\frac{w}{w_0}\alpha}$  であつて Maxwell の分配の法則に似てゐる。最初平均値からの違背が  $p$  ならば  $t$  時間後には  $e^{-kt}p$  となる。これによつて平均値違背が  $q$  から  $t$  時間に  $x$  を得て平均よりも  $p$  だけ多い衝突を有する様になるプロバビリティーが計算される。

斯くして原子が不連続な力の作用を受ける時は分子間の衝突によらずして分子内に Maxwell のエネルギー分配が起る。而して大なるエネルギーを有する分子は他の分子との衝突によつてこのエネルギーを得るのではなく、系の力の場合から得るのである。上に述べた如く分子内に於ける速度の分配法則は Maxwell の分配法則と同様である故に、 $M$  を反應物質の分子とすれば反應に適當なエネルギーを持つてゐる分子の数は次の如き形で表はされる。(平均エネルギーは  $RT$  に比例する故に)

(48)

(城野和三郎) 氣體—分子反應速度に就て (其一)

$$Mpe^{-\frac{\alpha w}{RT}}$$

$p$  は  $w_0/RT$  に關する値であつて衝突の場合を考へれば分子内の原子數及び分子のエネルギーを蓄へ得る容量にも關係する。

分子の分解速度は平衡狀態に於て臨界エネルギーを持つてゐる分子の數よりも、それが出来る割合によつてきまる。上に述べたことから  $\frac{1}{k}$  を特別の狀態にある分子の生命とせられる。それ故に  $\delta t$  時間になくなる活性分子の數は

$$Mpe^{-\frac{\alpha w}{RT}} \frac{\delta t}{1/k}$$

これは即ち平衡狀態に於て活性化される分子の數である。故に(34)式によつて、非常に低壓の場合の反應速度は

$$kpe^{-\frac{\alpha w}{RT}}$$

速度の分配は Maxwell の法則に従ふ故に(35)式を導いた方法を應用すれば分子内の原子數  $n$  なる場合の  $p$  の値は、

$$\frac{e^{\frac{3(n-1)}{2}} \left( \frac{w_0}{RT} - \frac{3(n-1)}{2} \right)^{\frac{3n-5}{2}}}{\Gamma\left(\frac{3n}{2}\right)}$$

$N_2O_5$  の分解速度は  $n=30$ ,  $w_0/RT=50$  とすれば

$$2k \times 10^6 e^{-\frac{w_0}{RT}}$$

一方 Hirst and Rideal の實驗からこの速度は

$$2.53 \times 10^{14} e^{-\frac{w_0}{RT}}$$

$k=1.26 \times 10^8$  を入れるとこの両者はよく一致する。

(未完)

## 文 献

- 1) Arrhenius, *Zeitschr. f. phys. Chem.*, 4, 226 (1889).
- 2) Perrin, J., *Ann. de Phys.*, [9], 11, 5 (1919).
- 3) Lewis, W. C. McC., *J. Chem. Soc.*, 107, 796 (1916); 111, 389, 457, 1086 (1917).
- 4) Langmuir, I., *J. Amer. Chem. Soc.*, 42, 2190 (1920).
- 5) Lewis, W. C. McC. and McKeown, J. *Amer. Chem. Soc.*, 43, 1288 (1921).
- 6) Dushman, S., *J. Amer. Chem. Soc.*, 43, 397 (1921).
- 7) Trautz, *Zeitschr. anorg. Chem.*, 116, 81 (1919).
- 8) Lewis, *Phil. Mag.*, 39, 31 (1920).
- 9) Daniels, F. and Johnston, E. H., *J. Amer. Chem. Soc.*, 43, 53 (1921).
- 10) Rideal, E. K., *Phil. Mag.*, 40, 461 (1920).
- 11) Tolman, R. C., *J. Amer. Chem. Soc.*, 43, 269 (1921).
- 12) *Trans. Farad. Soc.*, 17, 596—606 (1922).
- 13) Rodebush, W. H., *J. Amer. Chem. Soc.*, 45, 606 (1923).
- 14) McKeown, A., *Phil. Mag.*, 46, 321 (1923).
- 15) Rice, J., *Phil. Mag.*, 46, 312 (1923).
- 16) Lewis, W. C. McC., *Phil. Mag.*, 46, 327 (1923).
- 17) Christiansen, J. A. und Kramer, H. A., *Zeitschr. f. phys. Chem.*, 104, 451 (1923).
- 18) Alexejew, D., *Zeitschr. f. phys. Chem.*, 118, 119 (1925).
- 19) Lewis, G. N. and Smith, D. F., *J. Amer. Chem. Soc.*, 47, 1508 (1925).
- 20) Tolman, R. C., *J. Amer. Chem. Soc.*, 47, 1524 (1925).
- 21) Roy, S. C., *Proc. Roy. Soc.*, 110, 543 (1926).

(50)

(城野和三郎) 氣體—分子反應速度に就て、(其一)

---

- 22) 堀場信吉. 本誌, 第一卷, 一頁.
- 23) Hunt, J. K. and Daniels, F., J. Amer. Chem. Soc. 47, 1602 (1925).
- 24) 本誌, 第二卷, 一二〇頁.
- 25) Hirst, H. S. and Rideal, E. K., Proc. Roy. Soc. A, 109, 526 (1925).
- 26) Thomson, J. J., Phil. Mag., 7, 3, 241 (1927).