

氣體一分子反應速度に就て (其二)

城野和三郎

氣體一分子反應速度に關する諸說に就て爰に (本誌第四卷第一輯) 述べたものを大別すれば衝突說と輻射說とであるがこれらの衝突說によれば何れも充分なる活性化速度を與へることが出来ない。一方輻射說も亦一分子反應に關する限り尙未だ不十分な様に思ふ。J. J. Thomson は五酸化窒素の分解の速度恒數が低壓の場合大きくなるといふ。Hirst 及び Rideal の實驗結果を基礎として一分子反應速度式を導いたのは爰に述べた如くである。然るにこの Hirst and Rideal の實驗結果が疑はしいといふことを Loomis and Smith¹⁾ は實驗的に指摘してゐる。却つて他の多くの物質の一分子反應に關する實驗結果は凡て低壓の場合速度恒數が小さくなるといふことを示してゐる。斯かる事實は如何にして説明し得るだらうか。分子の運動エネルギーのみを考へるならば活性化衝突の數は反應する分子の數に比して非常に小さい。併しながら Lindeman は分子が多くの自由度を有し、それが凡て活性化に與かるとすれば活性化速度は非常に大きくなるだらうと言つてゐる。Hinshelwood²⁾ はこの Lindeman の機構によれば一分子反應の模様を説明し得るだらうと考へて次の様な説を出した。

分子の活性化が二三の自由度のみに關するものとすれば、 E より大なるエネルギーを有する分數は $e^{-E/RT}$ なる故に、二次反應ならば簡單に

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

で表はされる。所が分子の n 個の自由度が活性化に與かるとすれば、

(103)

(城野和三郎) 氣體一分子反應速度に就て (其二)

一自由度に $E, E+dE$ の間のエネルギーを有する確率は

$$\frac{1}{(\pi RT)^{\frac{1}{2}}} E^{-\frac{1}{2}} e^{-E/RT} dE$$

で與へられる故に, n 自由度に於て全エネルギーが $E, E+dE$ の間にある確率は,

$$\begin{aligned} & \frac{1}{(\pi RT)^{\frac{1}{2}n}} \int_0^E \int_0^{E-Q_1} \cdots \cdots Q_1^{-\frac{1}{2}} e^{-Q_1/RT} dQ_1 \times Q_2^{-\frac{1}{2}} e^{-Q_2/RT} dQ_2 \cdots \cdots \\ & \cdots \cdots \left\{ E - (Q_1 + Q_2 + \cdots) \right\}^{-\frac{1}{2}} e^{-\{E - (Q_1 + Q_2 + \cdots)\}/RT} dE \\ & = \frac{e^{-E/RT} E^{\left(\frac{1}{2}n-1\right)} dE}{\Gamma\left(\frac{1}{2}n\right) (RT)^{\frac{1}{2}n}} \end{aligned}$$

$$Q_1 + Q_2 + \cdots = E$$

これを E から無限大迄積分し (n を偶数とすれば積分が可能である),
これに E/RT が非常に大きいといふ假定を入れると, n 自由度に E より大なるエネルギーを有する確率として次の式が得られる。

$$\frac{e^{-E/RT} (E/RT)^{\frac{1}{2}n-1}}{\left\{ \frac{1}{2}n-1 \right\}} \quad (1)$$

(1)式は自由度の小さい時の $e^{-E/RT}$ に相當する値である。従つて反應速度恒數はこれに比例する筈である。それ故に速度恒數の對數を取つて微分すれば

$$\frac{d \log K}{dT} = \frac{E - \left(\frac{1}{2}n-1\right)RT}{RT^2} = \frac{Q}{RT^2} \quad (2)$$

(2)式からわかる様に本當の活性化エネルギー E は Arrhenius の式から得た値に $\left(\frac{1}{2}n-1\right)RT$ を加へたものである。斯く活性化エネルギー

の大きくなることは衝突説に不利であるが一方 $\frac{(E/RT)^{\frac{1}{2}n-1}}{\frac{1}{2}n-1}$ なる因子は n が大きければ非常に大きい故に、大なる自由度の数を考へることによつて分子の活性化速度は非常に増すことになる。

壓力 760 mm. 絶對溫度 800° に於て Propionaldehyde の分解する分子数は $Ze^{-E/RT}$ の約四百倍である。而して壓力が 80 mm. 以下になれば速度恒数が小さくなる。故に 80 mm. 附近の壓力の時に Lindeman の機構によつて丁度充分な活性化衝突があることになる。然る時は一氣壓に於ては活性化衝突の数が分解する分子の数の約十倍になる。これらの事から

$\frac{(E/RT)^{\frac{1}{2}n-1}}{\frac{1}{2}n-1}$ なる因子は約 4000 でなければならない。今これを 10^4 とする。Arrhenius の式から計算すれば $E=55,000$ となり、絶對溫度 800° に於ては $E/RT=34.7$ 。自由度の数を 8 とすれば $\left(\frac{1}{2}n-1\right)RT=3RT$ となり、従つて $\frac{E}{RT}=34.7+3=37.3$ となつて結局 $\frac{(E/RT)^{\frac{1}{2}n-1}}{\frac{1}{2}n-1}=10^{3.95}$ 。所が

$e^{-E/RT}$ は $e^3=10^{1.30}$ だけ小さくなつてゐる故に、分子に 8 自由度を與へることによつて $\frac{10^{3.95}}{10^{1.30}}=10^{2.65}$ だけ活性化の割合は大きくなる。同様の計算を 10, 12, 14 の自由度に就て行へば Propionaldehyde の分解には 12 乃至 14 の自由度があれば充分であることがわかる。 N_2O_5 の分解速度は非常に低壓までも變らない故に非常に大なる自由度の数を與へなければならない。上に述べた機構によつて何故に一分子反應を説明し得るかといふに、この機構によれば單位時間にエネルギーが E より

も小さくなる分子の数は $\frac{Ze^{-E/RT}(E/RT)^{\frac{1}{2}n-1}}{\frac{1}{2}n-1}$ であつて、これは又平衡狀

(110)

(城野和三郎) 氣體一分子反應速度に就て (其二)

態に於て單位時間にエネルギーがEより大きくなる分子の數に等しい。分子内部の多くの自由度に於ける活性化を考へるならば簡単な分子は活性化されると直ちに分解するが複雑な分子は活性化されてから分解する迄に或有限の時間がある。而して活性分子が他の分子と衝突すれば活性を失ふ。高壓の場合は反應する分子の數に比して活性化及び非活性化の數が非常に大きい故に、化學變化によつて活性分子の存在する割合には殆ど影響を與へない。即ち反應分子數は全分子中の一定の百分數存在する活性分子のその一定の百分數であつて、従つて反應は一次的である。併し乍らこれには一定の限界があつて、壓力が低くなると反應は最早一分子的ではなくなる筈である。

Propionaldehyde, Diethyl ether 等にはこの點が認められて居り、又 Diethyl ether の場合は水素を加へることにより低壓に於ける速度恒數の小さくなることを防ぎ得る。Hinshelwood³¹は斯かる反應を擬一次反應(Quasi-unimolecular reaction)と名づけた。 N_2O_5 の如き反應もある故凡ての一次反應がこの形式によるものとは斷言出来ないがこれは非常に面白い考へ方である。Hinshelwood³¹は更に Diethyl ether の實驗結果を説明するにはこの機構によつて $n=8$ とすればよいことを計算してゐる。一般に擬一次反應は比較的複雑な分子でなければ起り得ない筈である。今 Hinshelwood の與へた分子の複雑さと反應様式とを示せば次の様である。

二次反應 一次反應

III	N_2O_5	速度恒數は 0.01mm. に於ても變らない。
	N_2O (SO_2Cl_2)	實驗値不完全。
	Cl_2O CH_3COCH_3	速度恒數の小さくなることに就て實驗がない。
	O_3 C_2H_5CHO	80mm. 以下で速度恒數が小さくなる。

— $C_2H_5OC_2H_5$, 150mm. 以下で速度恒数が小さくなる。

CH_3CHO CH_3OCH_3 , 350mm. 以下で速度恒数が小さくなる。

Fowler and Rideal⁴⁾は又同様の考へによつて衝突による分子の活性化数を計算してゐる。今極めて簡単にこれを述べる。分子はその Hamilton 函数が s 個の自乗項を有するとして、その内部座標が $p_1, p_1+dp_1, \dots, q_1, q_1+dq_1$ なる分子の分數を求め、これからエネルギーが ϵ_1 と $\epsilon_1+d\epsilon_1$ の間にある分子の分數及び、エネルギーが ϵ_0 よりも大なる分子の分數として次の (3) (3') 式を得た。

$$\frac{1}{\Gamma\left(\frac{1}{2}s\right)} \left(\frac{\epsilon_1}{kT}\right)^{\frac{1}{2}s-1} e^{-\epsilon_1/kT} \frac{d\epsilon_1}{kT} \quad (3)$$

$$\frac{1}{\Gamma\left(\frac{1}{2}s\right)} \left(\frac{\epsilon_0}{kT}\right)^{\frac{1}{2}s-1} e^{-\epsilon_0/kT} \quad (3')$$

この s が自由度の數になるとしてゐる。次に分子量が夫々 m_1, m_2 , 分子密度が夫々 ν_1, ν_2 なる二種の分子を考へて、その相對速度が V と $V+dV$ の間にある衝突數を求め、これを $\eta = \frac{1}{2} m_1 m_2 V^2 / (m_1 + m_2)$ なる關係によつて運動のエネルギー η で置きかへると、運動のエネルギーが η と $\eta+d\eta$ の間にある衝突の數は

$$\frac{8\pi^2 \sigma_{12}^2 \nu_1 \nu_2}{(2\pi kT)^{\frac{1}{2}}} \left(\frac{m_1+m_2}{m_1 m_2}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\eta/kT} \eta d\eta \quad (4)$$

(3) と (4) から二分子が衝突する際に内部エネルギーが $\epsilon_1, \epsilon_1+d\epsilon_1$ 及び $\epsilon_2, \epsilon_2+d\epsilon_2$, 運動のエネルギーが $\eta, \eta+d\eta$ なる凡ての衝突數がわかる。これを $\epsilon_1+\epsilon_2+\eta \geq \epsilon_0$ なる凡ての値に就て積分すれば (ϵ_0/kT が非常に大きいとして)

$$\frac{2(2\pi)^{\frac{1}{2}} \nu_1 \nu_2 \sigma_{12}^2}{\Gamma\left(\frac{1}{2}s_1 + \frac{1}{2}s_2 + 2\right)} \left(\frac{m_1+m_2}{m_1 m_2} kT\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\epsilon_0}{kT}\right)^{\frac{1}{2}s_1 + \frac{1}{2}s_2 + 1} e^{-\epsilon_0/kT} \quad (5)$$

(112)

(城野和三郎) 氣體—分子反應速度に就て (其二)

これは活性化に有効な全衝突数である。又 $\varepsilon_0=0$ として積分を行へば衝突の總数が得られる。

$$2(2\pi)^{\frac{1}{2}} v_1 v_2 \sigma_{12} \left(\frac{m_1+m_2}{m_1 m_2} kT \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5')$$

(5)/(5') は活性化に充分なるエネルギーを有する衝突の分數である。

$$\frac{\left(\frac{\varepsilon_0}{kT} \right)^{\frac{1}{2} s_1 + \frac{1}{2} s_2 + 1} e^{-\varepsilon_0/kT}}{\Gamma\left(\frac{1}{2} s_1 + \frac{1}{2} s_2 + 2\right)} \quad (6)$$

(6)は單なる ε_0/kT よりは大きい。而して理論上の活性化エネルギーは Arrhenius の式の活性化エネルギーに $\left(\frac{1}{2}s-1\right)kT$ を加へたものであつて Hinshelwood²⁾の結果と全く一致してゐる。

N_2O_5 が NO_2 , NO_2 , O からなつてゐるとすれば $s=15$ となる。今 $s=14$, $\sigma_{12}=10^{-2}cm$ として計算すれば(5)式によつて活性化に有効な全衝突数は

$$5.11 \times 10^{15} v e^{-Q/RT}$$

而して Hirst and Rideal の實驗値は

$$-\frac{dv}{dt} = 2.53 \times 10^{14} v e^{-Q/RT}$$

それ故にこの機構によつて充分説明し得ると言つてゐる。

Propionadehyde の分解速度は低壓に於て小さくなることは前に述べた通りであるが、その後 Rice and Ramsperger⁵⁾はこの事實を基礎として Hinshelwood と同様の考へ方により更に精密に考察を進めて行つた。先づ活性化エネルギーとは分子が分解する爲に持たなければならない極小のエネルギーであつて、これが分子運動以外の凡ての自由度に分配されてゐるとした。斯様に定義して種々の説が考へられるが、主として次の二つの説に就て考察してゐる。

—(紹介)—

第一説 活性化された分子はその自由度の中に於けるエネルギーの分配及びその有するエネルギーの量に無關係に反應の一定のプロバビリティーがある。にれは Hinshelwood と同じ考へである。

第二説 分子が反應する爲には特殊の自由度に少くとも ϵ_0 なる活性化エネルギーを持つことを要し、これは分子の他の部分から得ることが出来る。(J.J. Thomson も亦この考へを用ひた)。而して特殊の自由度が ϵ_0 なるエネルギーを得れば直ちに分解する。分子全體として ϵ_0 よりも大なるエネルギーを有する分子が活性分子であつて、 ϵ_0 よりも過剰に有するエネルギーの量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これに比例する。

第一説第二説の何れによるも高壓に於ては單獨の分子内に起る作用が反應速度を決定する故に一分子反應を與へる。

第一説

單位容積中の分子數を N 、活性分子の分數を W とすれば高壓に於ては NW は單位容積中に存在する活性分子の數を表はし、 aN^2W ($a = 4\pi c \sqrt{\pi kT/m}$) は單位容積中の活性分子の單位時間に於ける衝突數、即ち活性を失ふ割合であり、同時にこれは又活性化の割合に等しい。

低壓の場合に實際に存在する活性分子の數を Z とすれば、 aNZ は低壓の場合に於て單位時間に活性を失ふ數であり、 bZ は單位時間に分解する單位容積中の分子數である。それ故に平衡狀態に於ては

$$aN^2W = aNZ + bZ$$

故に

$$Z = \frac{aN^2W}{aN + b} \quad (7)$$

(114) (城野和三郎) 氣體一分子反應速度に就て (其二)

$$\text{又} \quad K = \frac{bZ}{N}$$

$$K_{\infty} = \frac{bNW}{N} = bW$$

K, K_{∞} は夫々低壓及び高壓の場合に於ける速度恒數である。これらの關係から

$$K = \frac{K_{\infty}N}{N + K_{\infty}/(aW)} = \frac{K_{\infty}p}{p + K_{\infty}kT/(aW)} \quad (p = NkT) \quad (8)$$

活性分子の分數 W , 即ち n 自由度に ϵ_0 より大なるエネルギーを有する確率は Hinshelwood の(1)式によつて與へられてゐる故にこれを(8)式に代入すれば

$$K = \frac{K_{\infty}}{1 + \beta_1/p}$$

$$\beta_1 = \frac{K_{\infty} \sqrt{m} (kT)^{\frac{n-1}{2}} e^{\frac{\epsilon_0}{kT}} \Gamma\left(\frac{n}{2}\right)}{4\sqrt{\pi} \epsilon^2 \epsilon_0^{\frac{n-2}{2}}}$$

活性化エネルギーも亦 Hinshelwood によつて與へられてゐるのと全く同様である。

第二説

$W_{\epsilon} d\epsilon$ を全内部エネルギーが ϵ と $\epsilon + d\epsilon$ の間にある分子の數とすれば高壓の場合に單位時間に ϵ と $\epsilon + d\epsilon$ なるエネルギーの範圍に入る分子の數は $aN^2 W_{\epsilon} d\epsilon$ であつて、これは又 ϵ と $\epsilon + d\epsilon$ の範圍を去る分子の數に等しい。低壓の場合に於て ϵ と $\epsilon + d\epsilon$ の範圍に實際存在する分子の數を $Z_{\epsilon} d\epsilon$ とすれば活性を失ふことによつてこの範圍を去る分子の數は $aNZ_{\epsilon} d\epsilon$ であつて、化學反應によつてこの範圍を去る分子數は $b_{\epsilon} Z_{\epsilon} d\epsilon$ である。平衡状態に於ては

$$aN^2 W_{\epsilon} d\epsilon = aNZ_{\epsilon} d\epsilon + b_{\epsilon} Z_{\epsilon} d\epsilon.$$

(城野和三郎) 氣體—分子反應速度に就て (其二) (115)

$$\text{故に} \quad Z_\varepsilon = \frac{\alpha N^2 W_\varepsilon}{\alpha N + b_\varepsilon} \quad (10)$$

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

$$K_\varepsilon d\varepsilon = \frac{b_\varepsilon Z_\varepsilon d\varepsilon}{N} = \frac{\alpha N W_\varepsilon b_\varepsilon d\varepsilon}{\alpha N + b_\varepsilon}$$

$$\text{故に} \quad K = \int_{\varepsilon_0}^{\infty} K_\varepsilon d\varepsilon = \int_{\varepsilon_0}^{\infty} \frac{W_\varepsilon b_\varepsilon d\varepsilon}{1 + b_\varepsilon kT/(\alpha p)} \quad (11)$$

高圧の場合は αN に比して b_ε を無視し得る故に

$$K_\infty = \int_{\varepsilon_0}^{\infty} W_\varepsilon b_\varepsilon d\varepsilon \quad (11')$$

$W_\varepsilon d\varepsilon$ 即ち n 自由度を有する分子が ε と $\varepsilon+d\varepsilon$ の間のエネルギーを有するプロバビリティーは統計力學から次の様である。

$$W_\varepsilon d\varepsilon = \frac{1}{\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)} \left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^{\frac{n-2}{2}} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \frac{d\varepsilon}{kT} \quad (12)$$

内部エネルギーが ε と $\varepsilon+d\varepsilon$ の間にあつて特殊の自由度に $\varepsilon_0(\varepsilon \geq \varepsilon_0)$ より大なるエネルギーを有する分子が凡て分解するとすれば分解の割合は平衡状態に於て通常存在する所のこの種の分子の數に比例する。

特殊の一自由度が ε_1 と $\varepsilon_1+d\varepsilon_1$ の間のエネルギーを有する確率は

$$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{\varepsilon_1}{kT}\right)^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}} \frac{d\varepsilon_1}{kT} \quad (13)$$

他の凡ての自由度 $(n-1)$ が全體で $\varepsilon - \varepsilon_1 - d\varepsilon_1$ と $\varepsilon - \varepsilon_1 + d\varepsilon_1$ の間のエネルギーを有する確率は

$$\frac{1}{\Gamma\left(\frac{n-1}{2}\right)} \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_1}{kT}\right)^{\frac{n-3}{2}} e^{-\frac{\varepsilon - \varepsilon_1}{kT}} \frac{d\varepsilon + d\varepsilon_1}{kT} \quad (14)$$

—(紹介)—

(116) (城野和三郎) 氣體一分子反應速度に就て (其二)

(13)と(14)との積は分子全體が ε と $\varepsilon+d\varepsilon$ の間のエネルギーを有し且その特殊の自由度に ε_1 と $\varepsilon_1+d\varepsilon_1$ の間のエネルギーを有する確率よりも明かに大きい。若し $d\varepsilon+d\varepsilon_1$ の代りに $d\varepsilon-d\varepsilon_1$ ($d\varepsilon_1 < d\varepsilon$ として)とおけば (13)×(14)の方が小さい。 $d\varepsilon_1$ が $d\varepsilon$ に比して小さい時は(14)式はこの何れの方法で書いてもよい故にこれを簡単に(14')の如き形で表はす

$$\frac{1}{\Gamma\left(\frac{n-1}{2}\right)} \left(\frac{\varepsilon-\varepsilon_1}{kT}\right)^{\frac{n-3}{2}} e^{-\frac{\varepsilon-\varepsilon_1}{kT}} \frac{d\varepsilon}{kT} \quad (14')$$

(13)と(14')との積を ε_1 に就て ε_0 から ε まで積分すれば $d\varepsilon_1$ が小さいといふ制限が無くなり分子全體が ε と $\varepsilon+d\varepsilon$ の間のエネルギーを有し、その中の特殊の自由度が ε_0 よりも大なるエネルギーを有する確率になつて、これは $\alpha W_\varepsilon b_\varepsilon$ で表はされる。これは近似的に

$$\alpha W_\varepsilon b_\varepsilon = \frac{1}{\sqrt{\pi} \Gamma\left(\frac{n-1}{2}\right)} \frac{e^{-\varepsilon/kT}}{(kT)^{\frac{n}{2}}} \frac{2\varepsilon_0^{-\frac{1}{2}} (\varepsilon-\varepsilon_0)^{\frac{n-1}{2}}}{n-1} \quad (15)$$

α を求める爲に(15)式を ε に就て ε_0 から無限大まで積分すれば

$$\alpha \int_{\varepsilon_0}^{\infty} W_\varepsilon b_\varepsilon d\varepsilon = \frac{2\varepsilon_0^{-\frac{1}{2}} e^{-\varepsilon_0/kT} (kT)^{\frac{1}{2}} \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)}{(n-1)\sqrt{\pi} \Gamma\left(\frac{n-1}{2}\right)} \quad (16)$$

(11)'式と(16)式とを比較すれば α が求められる。この値を(15)式に代入すれば

$$W_\varepsilon b_\varepsilon = \frac{K_\infty}{\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)} \frac{e^{-\frac{\varepsilon-\varepsilon_0}{kT}}}{kT} \left(\frac{\varepsilon-\varepsilon_0}{kT}\right)^{\frac{n-1}{2}} \quad (17)$$

(12)式の W_ε の値を(17)式に入れると b_ε が求められる。

$$b_\varepsilon = \frac{K_\infty \Gamma\left(\frac{n}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)} \frac{e^{\varepsilon_0/kT}}{(kT)^{\frac{1}{2}}} \frac{(\varepsilon-\varepsilon_0)^{\frac{n-1}{2}}}{\varepsilon^{\frac{n-2}{2}}} \quad (18)$$

斯くして最後に(11)の反應速度式は次の如き形になる。

$$K = \frac{K_\infty}{kT I \left(\frac{n+1}{2} \right)} \int_0^\infty \frac{e^{-\frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{kT}} \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{kT} \right)^{\frac{n-1}{2}}}{1 + \frac{\beta_2}{p} \frac{(\varepsilon - \varepsilon_0)^{\frac{n-1}{2}}}{\varepsilon^{\frac{n-1}{2}}}} d(\varepsilon - \varepsilon_0) \quad (19)$$

$$\beta_2 = K_\infty \frac{\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)} \sqrt{\frac{n}{\pi}} \frac{1}{4s^2} e^{\varepsilon_0/kT}$$

(19)式は圖示法によつて積分され實驗と比較し得る形である。

Rice and Ramspergerは更に大なるエネルギーを有する分子が衝突によつて殆ど全部活性を失ふことを理論的に説明してゐる。 n 自由度を有する二つの分子が衝突すれば兩方で $2n$ 自由度がある。その中で一つの分子が ε_2 と $\varepsilon_2 + d\varepsilon_2$ の間のエネルギーを有する確率は

$$\frac{1}{\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)} \left(\frac{\varepsilon_2}{kT} \right)^{\frac{n-2}{2}} e^{-\varepsilon_2/kT} \frac{d\varepsilon_2}{kT} \quad (20)$$

他の分子が $\varepsilon' - \varepsilon_2$ と $\varepsilon' - \varepsilon_2 + d\varepsilon'$ の間のエネルギーを有する確率は

$$\frac{1}{\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)} \left(\frac{\varepsilon' - \varepsilon_2}{kT} \right)^{\frac{n-2}{2}} e^{-(\varepsilon' - \varepsilon_2)/kT} \frac{d\varepsilon'}{kT} \quad (20')$$

二つの分子を一緒にして ε' と $\varepsilon' + d\varepsilon'$ の間のエネルギーを有する確率は

$$\frac{1}{\Gamma(n)} \left(\frac{\varepsilon'}{kT} \right)^{n-1} e^{-\varepsilon'/kT} \frac{d\varepsilon'}{kT} \quad (21)$$

(20)×(20')/(21) は二つの分子が一緒にして ε' なるエネルギーを持つてゐるならばその中の或一つが ε_2 と $\varepsilon_2 + d\varepsilon_2$ の間のエネルギーを有する確率である。 Propionaldehyde の活性化エネルギーは 54,000 カロリーであ

(118)

(城野和三郎) 氣體一分子反應速度に就て (其二)

つて、576°Cに於ける平均エネルギーは9,300カロリーである。又65,000カロリー以上のエネルギーを有する分子は約11%、59,000カロリー以下のエネルギーを有する分子は約8%しか互に關係しない。それ故にエネルギー65,000カロリーの分子が平均エネルギーを有する分子と衝突した際その何パーセントが59,000カロリーのエネルギーを持つて残るか即ち活性を失はないものが幾何あるかを計算するには65,000カロリーの分子と9,300カロリーの分子が衝突した際にその何れか一つが59,000カロリー(一モルに就て)(ϵ'')を持つて出てくるプロバビリティーを計算すればよい。即ち $\int_{\epsilon''}^{\epsilon'} \frac{(20) \times (20')}{(2I)} \times 2$ に上の數値を入れて計算し、 $\epsilon_0/\epsilon' = 1$ と假定すれば次の様になる。

$$\frac{4I\Gamma(n)}{n\left[\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)\right]}\left(\frac{\epsilon' - \epsilon''}{\epsilon'}\right)^{\frac{n}{2}} = 0.081$$

これが非常に小さい事から活性分子が衝突によつて活性を失ふといふ最初の假定が正しいといふことになる。

第一説第二説を Propionaldehyde の分解に應用した所が何れもよく實驗と一致する結果を得た。それ故に Propionaldehyde の分解によつてはこの何れがよいか確かめられない。その後 Ramsperger⁷⁾によつて Azomethane の分解が研究された。そこで Rice and Ramsperger⁸⁾は第一説及び第二説を Azomethane の分解に應用してみた所がこの場合第一説は全く實驗と一致しない。然るに第二説はよく一致する。この場合 $n=25$ $\epsilon_0=50,600$ $s=6 \times 10^{-8}$ とすれば第二説によつて速度恒數の小さくなる點がよく説明される。Diethylether の分解にも亦第二説が第一説よりもよくあてはまる。この場合第二説では $n=6$ なるを要す。斯様に第二説はよく實驗結果を説明し得るが諸種の物質に就てその自由

度數の定め方が甚だ任意である。併し乍ら Propionaldehyde, Diethyl ether, Dimethyl ether, Azomethane 等が高壓に於ては一次的に分解するに拘らず、低壓になれば速度恒數が小さくなるといふ實驗的事實は分子の内部自由度の考へが導入されたのと相俟つて、衝突説には非常に都合よい様に思はれる。

Kassel¹⁰⁾ は 1928 年にやはり分子の内部自由度の考へを入れて一分子反應速度式を導いてゐる。これは Rice and Ramsperger と殆ど同じ方法であるがその物理的考想及び計算方法が少しく異なる故に今比較の爲その大體の導き方を述べ様と思ふ。

Rice and Ramsperger の第一説は活性分子の反應する割合を凡て一樣と看做すのである故に Hinshelwood と同じ考へ方である。Kassel も亦最初此の考によつて計算して Rice and Ramsperger の (9) と同様の式を得た。これを實驗結果と比較してやはり Propionadehyde は一致するが Diethyl ether, Dimethyl ether, Azomethane に就ては反應速度の壓力による變化を定量的に説明し得ない事を見出した。それ故に次に導いた説は分子が分解する爲にはこれが大なるエネルギーを有するのみならず、それが分子の弱點に蓄へられる必要があり、この弱點を分子の結合手と見るのである。即ち Rice and Ramsperger は ϵ_0 なる活性化エネルギーが一自由度に集中される必要があるとしたのに對し、Kassel は化學的結合手を考へて、これを二自由度を含む所の單純な振動器の如きものとしたのである。Kassel のこの説を今假に第三説とする。

第三説

一つの振動器が ϵ と $\epsilon + d\epsilon$ の間のエネルギーを有する確率は

$$P_{1,\epsilon,d\epsilon} = \frac{1}{kT} e^{-\epsilon/kT} d\epsilon \quad (22)$$

故に ϵ より大なるエネルギーを有するプロバビリティーは

(120)

(城野和三郎) 氣體—分子反響速度に就て (其二)

$$P_{1,\varepsilon} = e^{-\varepsilon/kT} \quad (22')$$

二つの振動器系が ε より大なるエネルギーを有する確率は $(P_{2,\varepsilon})$ 第一の振動器が ε_0 と $\varepsilon_0 + d\varepsilon_0$ の間にあるプロバビリティーと第二の振動器が ε_0 より大なるエネルギーを有するプロバビリティーとの積を $\varepsilon_0 = 0$ から $\varepsilon_0 = \varepsilon$ 迄積分し、それに第一の振動器が ε より大なるエネルギーを有するプロバビリティーを加へればよい。これを ε で微分すれば二つの振動器系が ε と $\varepsilon + d\varepsilon$ の間のエネルギーを有する確率 $(P_{2,\varepsilon,d\varepsilon})$ がわかる。これを續けて結局 s 個の振動器系が ε より大なるエネルギーを有する確率 $(P_{s,\varepsilon})$ 及び ε と $\varepsilon + d\varepsilon$ なるエネルギーの範囲にある確率 $(P_{s,\varepsilon,d\varepsilon})$ に對して次の式が得られる。

$$\begin{aligned} P_{s,\varepsilon} &= \int_0^\varepsilon \left\{ \left[\frac{1}{kT} e^{-\varepsilon_0/kT} d\varepsilon_0 \right] \left[\frac{1}{s-2} \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{kT} \right)^{s-2} + \dots \right. \right. \\ &\quad \left. \left. \dots + \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{kT} + 1 \right] e^{-(\varepsilon - \varepsilon_0)/kT} \right\} + e^{-\varepsilon/kT} \\ &= \left[\frac{1}{s-1} \left(\frac{\varepsilon}{kT} \right)^{s-1} + \dots + \frac{1}{1} \left(\frac{\varepsilon}{kT} \right) + 1 \right] e^{-\varepsilon/kT} \quad (23) \end{aligned}$$

$$P_{s,\varepsilon,d\varepsilon} = \frac{\partial P_{s,\varepsilon}}{\partial \varepsilon} d\varepsilon = \frac{\varepsilon^{s-1}}{s-1(kT)^s} e^{-\varepsilon/kT} d\varepsilon \quad (23')$$

(23)式の第一項を見ればわかる様にこれは言ひ換へれば s 個の振動器系が全體で ε より大なるエネルギーを有し、同時にその中の特殊の一つが ε_0 と $\varepsilon_0 + d\varepsilon_0$ の間のエネルギーを有する確率に他ならない。この意味で(23)式の積分を行へば次の様になる。

$$C_{s,\varepsilon,\varepsilon_0,d\varepsilon_0} = \left[\frac{1}{kT} e^{-\varepsilon_0/kT} d\varepsilon_0 \right] \left[\frac{1}{s-2} \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{kT} \right)^{s-2} + \dots + \frac{1}{1} \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{kT} + 1 \right] e^{-(\varepsilon - \varepsilon_0)/kT}$$

故に s 振動器系が全體で ε , $\varepsilon + d\varepsilon$ なるエネルギー範囲にあり、特殊の一つが ε_0 , $\varepsilon_0 + d\varepsilon_0$ なるエネルギー範囲にある確率は

$$C_{s,\varepsilon,d\varepsilon,\varepsilon_0,d\varepsilon_0} = \frac{\partial C_{s,\varepsilon,\varepsilon_0,d\varepsilon_0}}{\partial \varepsilon} d\varepsilon$$

—(紹介)—

(城野和三郎) 氣體一分子反應速度に就て (其二) (121)

$$= \frac{1}{s-2} \frac{(\varepsilon - \varepsilon_0)^{s-2}}{(kT)^s} e^{-\varepsilon/kT} d\varepsilon d\varepsilon_0 \quad (24)$$

従つて s 振動器が $\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon$ なるエネルギーの範囲にある時、その中で特殊の一つが ε_0 と $\varepsilon_0 + d\varepsilon_0$ の範囲のエネルギーを有する確率は

$$\begin{aligned} C_{s, \varepsilon, d\varepsilon, \varepsilon_0, d\varepsilon_0} &= \frac{C_{s, \varepsilon, d\varepsilon, \varepsilon_0, d\varepsilon_0}}{P_{s, \varepsilon, d\varepsilon}} \\ &= \frac{(s-1)(\varepsilon - \varepsilon_0)^{s-2}}{\varepsilon^{s-1}} d\varepsilon_0 \end{aligned} \quad (25)$$

(25)式からエネルギー ε なる s 振動器系に於て特殊の一つが ε_0 より大なるエネルギーを有する確率は直ちに計算せられる

$$C_{s, \varepsilon, \varepsilon_0} = \int_0^\varepsilon C_{s, \varepsilon, d\varepsilon, \varepsilon_0, d\varepsilon_0} = \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon} \right)^{s-1}$$

分子がその特殊の結合手に ε_0 より大なるエネルギーを得れば直ちに分解する故に、エネルギー ε なる分子の反應する割合は上の式に比例しなければならない。即ちこれは次の様に置くことが出来る。

$$\Lambda \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon} \right)^{s-1} \quad (26)$$

それ故に單位時間に ε と $\varepsilon + d\varepsilon$ の間のエネルギーを有する分子の分解する總數は

$$NK_\varepsilon d\varepsilon = \left[\frac{N\varepsilon^{s-1}}{(s-1)(kT)^s} e^{-\varepsilon/kT} d\varepsilon \right] \left[\Lambda \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon} \right)^{s-1} \right] \quad (27)$$

(27)式の右邊の第一項は分子が ε なるエネルギーを有するプロバビリティーの N 倍である。

單位時間に分解する分子の總數は(27)式を活性分子全體に就て積分すればよい。即ち ε に就て ε_0 から無限大迄積分すればよい。

$$NK_\infty = \int_{\varepsilon_0}^{\infty} NK_\varepsilon d\varepsilon = N\Lambda e^{-\varepsilon_0/kT} \quad (27')$$

(27')から

(122) (城野和三郎) 氣體—分子反應速度に就て (其二)

$$\Lambda = K_{\infty} e^{\varepsilon_0/kT}$$

故に(26)式は次の様にかへられる。

$$K_{\infty} e^{\varepsilon_0/kT} \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon} \right)^{s-1} \quad (28)$$

(28)式は Rice and Ramsperger の b_s に相當するものである(s は $\frac{n}{2}$ に相當する)。Rice and Ramsperger は反應速度恒數 K の式として(13)式を與へてゐる。今これを用ひて

$$\left. \begin{aligned} W_s &= \frac{1}{\Gamma(s)(kT)^s} \varepsilon^{s-1} e^{-\varepsilon/kT} (= P_{s,s,a_1}) \\ b_s &= \Lambda \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon} \right)^{s-1} \\ a &= 4 \sqrt{\frac{\pi kT}{m}} \sigma^2 \end{aligned} \right\}$$

を入れると

$$\frac{K}{K_{\infty}} = D \int_0^{\infty} \frac{e^{-x/RT} dx}{\frac{1}{x^{s-1}} + \frac{\Lambda/BN}{(x+\varepsilon_0)^{s-1}}} \quad (29)$$

$$\left\{ \begin{aligned} x &= \varepsilon - \varepsilon_0 \\ D &= \frac{1}{\Gamma(s)(kT)^s} \\ B &= 4 \sqrt{\frac{\pi RT}{M}} \sigma^2 \end{aligned} \right.$$

これは任意の壓力に於ける反應速度を表はす爲に Kassel の得た最後の式である。

Azomethanane の高壓の場合に於ける分解速度は次の式で可成りよく表はされる。

$$K = 9.228 \times 10^{15} e^{-51130/RT}$$

これを理論式 $K_{\infty} = \Lambda e^{-E_0/RT}$ と比較すれば

$$\Lambda = 9.228 \times 10^{15}, \quad E_0 = 51130.$$

—(紹介)—

今 $\sigma^2 = 5 \times 10^{-16}$ と假定すれば、 $B = 5.214 \times 10^{-11}$ となる故に(29)式に於て T 及び s を定むれば K は N のみの函數として表はされる。斯くして $s = 12$, $\sigma^2 = 1.5 \times 10^{-14}$ とすれば Azomethane の實驗結果がよく説明されるのであるが、斯かる s の値は Azomethane の如き分子には大き過ぎる様に思はれる。Kassel はこれに對して活性分子は非常に大なる内部溫度を有する故に、多くの自由度が興奮されてゐると考へられないこともないと言つてゐる。 N_2O_5 に就ては 0.1 cm の壓力まで K が變らないのはこの理論によつては説明が困難であつて、この場合 s 及び σ^2 は夫々 7 及び 10^{-14} よりも大きくなければならない。

以上述べた三つの説を比較すると第一説は實驗的に不充分なことが證明された。第二説と第三説は只エネルギーを蓄はへる場所が一自由度と化學結合手との相違あるのみで、兩者非常によく似てゐる。第二説よりも第三説の方がその物理的意味に於て勝れてゐる様に思はれるがこれも別段大した問題ではない。多くの實驗にあてはめることによつて始めて兩者の差異がわかるのであらう。

分子の内部自由度の考へを入れて衝突により活性化を説明する機構は、最初 Lindeman によつて唱へられ Hinshelwood は先づこの機構を用ひて一分子反應の問題を解かうと試み、次で Fowler and Rideal, Rice and Ramsperger 及び Kassel 等の夫々獨特の考想と方法によつてこの機構は大いに進歩發展せられたのである。これは化學反應の衝突説に於ける最近の大なる進歩であつて、上述の諸説の優劣は尙多くの實驗結果にあてはめて比較さるべきであるが、何れも一分子反應の實際に可成り近いものではないかと思はれる。果してこの機構によつて化學反應にあづかる分子が活性化されるものとすれば、反應は實際如何なる方法によつて起るか、今少しくこれに就て述べてみやうと思ふ。

(124)

(城野和三郎) 氣體一分子反應速度に就て (其二)

活性分子の出来る割合が反應する割合に比して非常に大なる時は存在する活性分子の分數は反應によつて殆ど變らない。故に反應は二分子的活性化によつて支持された一次反應である。併し乍ら壓力が低くなればこの事が言へなくなる。換言すれば高壓の場合には分子の平均自由徑路が小さい故に活性分子が殆ど分解しない前に活性を失ふ。壓力が少し小さくなれば活性分子の出来る割合が小さくなるが同時に活性分子の平均生命も殆ど同じ割合で大きくなる故に反應する割合には殆ど影響しない。所が壓力が非常に小さくなれば分子の自由徑路が非常に長く、殆ど凡ての活性分子が衝突を受ける前に分解するに至る。この附近に於て壓力が小さくなれば活性分子の出来る割合を小さくするが、その平均生命を増さない。従つて活性分子の分解する分數が大きくなる。何となればこの分數は殆ど1に近くなつてゐる故である。斯様になれば一分子反應速度恒數は次第に小さくなり活性分子の分解する分數が1になれば完全に二次反應である。この點が前に述べた如く Propionaldehyde, Diethyl ether, Dimethyl ether, Azomethane に於て認められ、第二説及び第三説によつて可成りよく説明されたのである。N₂O₅ には 0.003cm までこの點が認められないのであるが、Azoisopropane に就ても亦 Ramsperger によつて 0.025cm 迄速度恒數の減少しないことが認められてゐる。Azomethane の實驗結果を理論的に説明するには振動の自由度24を與へればよいのであるが、Azoisopropane に就ては $\sigma = 4.47 \times 10^{-8}$ として、少くとも60の振動の自由度を與へなければならないことになる。

一般に二次反應に於ては反應する分子の數は次の式で表はされる。

$$N = Ze^{-E_0/RT}$$

化學變化の條件は分子がその一つの化學結合手にエネルギー E_0 を

得ることであるといふ事實をこの式が示してゐると看做すことが出来る。分子が二原子或はそれ以上から成つてゐても或る結合手にエネルギー E_0 を得る確率は $e^{-E_0/RT}$ であつて必要な結合手が直接衝突によつて興奮される可能性は如何なる複雑な分子にもある故に如何なる分解にも必ず二分子反應の部分が存在すると言ひ得る。従つて多原子分子の典型的分解は壓力と共に次の様に變る。

高壓に於ては上述の機構による二分子反應であつて、一分子反應の部分は無視し得る。所が壓力が低くなつて來ると共にこの一分子反應の部分が重要になつて來て遂にこれが主になるに至る。更に壓力が減少することによつて一次反應の速度恒數が再び小さくなり始め、遂に又二次反應になる。而して低壓の二次反應速度恒數は高壓のそれに比して遙かに大である。勿論分子の種類によつてこの段階が全部あらはれるものではなく特別な場合として二原子分子ならば高壓の二次反應が存するのみである。Hinshelwood によつて二次反應に屬するとせられてゐる中で最も複雑な Acetaldehyde は高壓の二次反應から一次反應に移り變る點を示してゐる。普通の壓力の下で一分子反應をなすと考へられてゐる分解の速度恒數を示せば次の様である。

Aceton ¹²⁾	$\ln K = 34.95 - 68,500/RT$
Propionaldehyde ⁶⁾	$\ln K = 27.93 - 54,000/RT$
Diethyl ether ⁹⁾	$\ln K = 26.47 - 53,000/RT$
Dimethyl ether ¹³⁾	$\ln K = 30.36 - 58,500/RT$
Pinene ¹⁴⁾	$\ln K = 33.21 - 43,710/RT$
Azomethane ⁷⁾	$\ln K = 36.37 - 51,200/RT$
Azoisopropane ¹⁵⁾	$\ln K = 31.36 - 40,900/RT$
N ₂ O ₅ ¹⁶⁾	$\ln K = 31.45 - 24,700/RT$

(126)

(城野和三郎) 氣體一分子反應速度に就て (其二)

これらの反應に就て Kassel¹¹⁾ は一氣壓附近に於ては二分子反應の部分
が非常に小さいことを計算してゐる。

N_2O_5 の分解は上にしばしば述べた所によると甚だ特異な點がある
様に思はれるが、 N_2O_5 のみが特別の機構によつて分解するとは如何
にしても考へ難い事である。これに關しては尙今後の研究に待つべ
き所が多いのであるが結局凡ての一分子反應のみならず、凡ての化學
反應も皆同一の機構によつて説明されるのではないかと思ふ。

文 献

- 1) Loomis, A. G. and Smith, D. F.; J. Amer. Chem. Soc. 50, 1864 (1928).
- 2) Hinshelwood, C. N.; Proc. Roy. Soc., 113 A, 230 (1927).
- 3) Hinshelwood, C. N.; Proc. Roy. Soc. 114 A, 84 (1927).
- 4) Fowler, R. H. and Rideal, E. K.; Proc. Roy. Soc., 113 A, 570 (1927).
- 5) Rice, O. K. and Ramsperger, H. C.; J. Amer. Chem. Soc., 49, 1618 (1927)
- 6) Hinshelwood and Thompson; Proc. Roy. Soc., 113 A, 221 (1926).
- 7) Ramsperger; J. Amer. Chem. Soc., 49, 1495 (1927).
- 8) Kice and Ramsperger; J. Amer. Chem. Soc., 50, 617 (1928).
- 9) Hinshelwood; Proc. Roy. Soc., 114 A, 84 (1927).
- 10) Kassel, L. S.; J. phys. Chem., 32, 225 (1928).
- 11) Kassel, L. S.; J. Amer. Chem. Soc. 50, 1344 (1928).
- 12) Hinshelwood and Hutchinson; Proc. Roy. Soc., 111 A, 245 (1926).
- 13) Hinshelwood and Askey; Proc. Roy. Soc., 115 A, 215 (1927).
- 14) Smith; J. Amer. Chem. Soc. 49, 43 (1927).
- 15) Ramsperger; Proc. Nat. Acad. Sci., 13, 626 (1927).
- 16) Daniels and Johnston; J. Amer. Chem. Soc., 43, 53 (1921).