

絶對反應速度に関する二三の問題

守 谷 健 一

緒 論

化學反應の速度が1850年 Wilhelmy¹⁾により測定されて以來幾多の化學者がその機構の問題を明瞭ならしめんとして努力して來た。Van't Hoff の熱力學的考察に續いて、活性化分子を根本的概念とする Arrhenius²⁾ それより Scheffer 及び Kohnstamm³⁾ の活性化エントロピー、W. C. McC. Lewis⁴⁾ の二分子反應速度を活性化衝突數と等しと置いた計算、Lindemann の一分子反應機構への暗示、Brönsted⁵⁾ の溶液反應への活性係數の導入、及び Polanyi と Wigner⁶⁾ の mechanics の觀點から反應速度の取り扱い、更に London の斷熱的過程で多くの反應が進むと云ふ假定から Polanyi 及び Eyring の反應に對するポテンシアル曲面を構成して反應速度を理論的に求めるのである。

以上は歴史的に反應速度に就いて進歩して來た経過であるが、ポテンシアル曲面の構成による反應速度の計算は今その發展の途上にあり、尙又一方 Hinshelwood の如く從來の動力學的考察も疎かに出來ない。Polanyi¹⁰⁾ 及び Eyring¹¹⁾ 等の反應速度の計算の方法は主として統計力學的に導かれるものである。この方法は決してそう新しいものでなく Herzfeld¹²⁾ Tolman,¹³⁾ 及び Fowler¹⁴⁾ により考へられたもので、化學反應に於て、出發反應物質の狀態とその活性化狀態と、最後の狀態とを考へ、その活性化への確率を求め、又活性化分子の最後の狀態へ轉移する確率を以て化學反應が起るものとする。一分子反應にしても、二分子反應にしても、その反應速度恆數 k は次の式によつて表はされる p の値が、反應物質によつて非常に異なつて居る。

$$k = p \cdot Z \cdot e^{-E/RT}$$

この p は所謂立體因子 (Steric factor) であり、 Z は反應分子の衝突數、 E は活性化エネルギーを示す。この p の値は普通 1 と 10^{-1} の間にあるのであるが、或る場合には 10^{-8} の大きさを持つことがある。かうした p の値に大きな差異のあることは、一方から云ふと反應分子が活性化される確率が異なることである。而もそれが分子の複雑性、即ちその有する自由度の數と大きな關係があるが、必ずしも複雑な分子が立體因子が小さいとは限らない。従つてこゝに反應分子の活性化といふことが問題になつて來る。Eyring はこの活性化に關して活性複合物 (Activated Complex) なるものを考へ、Hinshelwood¹⁵⁾ は豫備活性化と臨界活性化といふ二種類の活性化を考へて居る。以下こゝに紹介しやうとするのは、この活性化について Polanyi 及び Eyring の考へ方及び Hinshelwood の考へ方の概略である。この一見相反する理論に於て矢張根本的には同じもので、ただ方法を異にするに過ぎない。しかし之等は未だ實驗例に乏しく、實際の場合どの程度に一般性のあるものであるかどうかは疑問である。又この場合考へられる反應は主として一分子反應及び二分子反應に就いてであつて、活性化の速度が反應を支配するといふ様な系に限定される。

I. 轉移狀態の方法又は活性複合物

Eyring の考へと Polanyi の考へはただ用ふる言葉が違ふだけで、その内容は全く同一であるから、主として Polanyi の言葉を以て説明してゆかうと思ふ。反應系の最初及び最後の狀態

の間に一つのエネルギー障壁があると考へ、化學反應は最初の状態からこのエネルギー障壁の頂上 (系がここにある時、轉移状態と名付けられる) を越える系に存在する。この系が障壁の頂上にある時位置のエネルギーの減少に對應する變化は、一元的でなければならない。そう云ふ意味でこの系は一次元的であらう。この次元は一般にあらゆる座標の函数であらうが、それ自身座標として用ひられてよい。こゝで考へられる座標はエネルギー障壁の頂上に於ける反應路に對する切線であるこの座標を l とする。

位置のエネルギー障壁の頂上でその系は、進行及び廻轉の運動をそれぞれ三つの方向に持ち得る。更に l なる方向に運動し得るのであるから、これらはすべてで 7 次元となる。 l なる方向に於ける變化を除く他のすべての次元の變化は、その座標ではその系の位置のエネルギーを増加せしめる。そして l なる方向の變化は、反對に減少せしめる。故にその系は n を原子の数とすれば、 $3n-7$ 次元のポテンシャルのくぼみにあるわけである。かくてその障壁の頂上にある轉移状態の系にあつては $3n-7$ 個の特有振動数を與へる。

我々は厚さ dl なる無限少にうすい相空間の層を l なる次元に垂直な面を以て定義し l より他のすべての次元では無限大になるといふことによつてその轉移状態の確率を定義する。状態の確率は l に獨立である状態の確率に dl を乗じたもの、即ち $P \cdot dl$ である。すべての力は調和振動を起すものと假定する。さもないとそう云ふ状態の確率を表はすことは出来ない。轉移状態といふのは、その系をあらはす點が、この dl なる層の中にあるといふすべての系である。代表點が、いずれかの方向に、上に定義した層を横切る時はいつでも、その方向に化學反應を完成するのである。即ち先づそれが l に沿ふて障壁に近づき、それを横切り次に反應完結状態へと移るのである。このエネルギー障壁の頂上にある分子は、活性複合物と呼ばれ殆ど普通分子と同じ性質を持つて居ると考へられる。この場合、活性複合物は l なる方向以外のすべての次元については、正の曲率を有し、 l については負の曲率を有する。更にその障壁は頂上附近で平坦であるのでトンネル効果は殆ど起らないと考へて差支へない。

さて代表點がれ何かの方向に dl なる層即ちその轉移状態から去る場合、完全にエネルギーの分散がなくてはならない。それ故に、エネルギーの分散又は蓄積により反應速度が支配されるといふ反應は考慮外に置き得る。轉移状態を去る場合何等エネルギーを離さない、最後の状態に行かず、その代表點が轉移状態に戻ると云ふ可能性があるであらう。そこで轉移状態を去る總ての代表點が、轉移状態に戻る前に最初の或は最後の状態に行かねばならぬと考へやう。それ故に dl なる層を離れる一つの代表點はその方向に化學反應を導びくものと云ひ得る。

更に反應生成物が最初の状態に反應物質として參加しないといふ條件をつけると、連鎖反應は除外される。

この轉移状態の方法により考へられる系は、上に述べた制限以内に於ては全く一般的であつて、氣體液體不均一系反應をも含むものであるが、たとへこれ以上の本質的制限が必要でなくとも、實際上の制限はどんな場合にでも非常に複雑になるかも知れない。

1 反應速度恒數と平衡恒數

反應系の最初及び最後の状態の間に或る平衡が存在する時、前へ或は逆の方向に厚さ dl なる層から轉移する確率はそれぞれ獨立である。故にいずれかの方向に於ける反應速度は轉移状態の確率とその代表點の生命期間、即ちその代表點が反應の方向にその層を横切るに要する時間から計算し得る。

反応の最初及び最後の状態の間の完全な平衡に於て、轉移状態にある代表點は、その平衡の最初及び最後の状態から達する點から出来て居るであらう。そこで平衡にある轉移状態の代表點の数の半分が、一方の方向或はもう一つの方向への反應速度を與へることになるであらう。

即ち

$$\text{反應速度} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\text{轉移點の確率}}{\text{生命期間}}$$

さて轉移状態の確率は $P \cdot dl$ である。轉移點にある代表點の生命期間を dl/v と定義する。 v は 1 なる次元の方向の障壁の頂上の代表點の平均速度である。その時

$$\text{反應速度} = \frac{1}{2} P \cdot v,$$

この式には轉移状態を定義する爲に選定された dl なる厚さはいつて居ない。

最初の状態と最後の状態の間の平衡は熱力學的表現を以て可能である。その平衡恆數 K を次の如く定義しよう。 $K \cdot dl$ が轉移状態の確率 $P \cdot dl$ に比例する。この平衡恆數は反應に於ける眞の平衡恆數 K 及び最後の状態と轉移状態との間の平衡恆數と次の様に關係づけられる。

$$(K_1 \cdot dl)/(K_2 \cdot dl) = K$$

同様に正及び逆反應の反應速度恆數は次の如くなる。

$$k_1 = \frac{1}{2} K_1 \cdot dl \cdot v / dl = \frac{1}{2} K_1 v, \quad k_2 = \frac{1}{2} K_2 \cdot dl \cdot v / dl = \frac{1}{2} K_2 v$$

故に

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{K_1}{K_2} = K$$

之等の式に於て衝突の因子は、動力學的には表はれるものが、なくなつて居る。即ち動力學的大さが、衝突状態といふ熱力學的確率で置きかへられたのである。今轉移状態の確率及び變化し得る環境の變化と共にこの確率の變化を考へよう。 K は平衡恆數であるから一般に次の形で表はすことが出来る。

$$\frac{d \log K}{df} = \frac{a - a'}{RT}$$

こゝに K は先に定義した通り最初の状態と轉移状態の間の平衡恆數で、轉移状態の確率に比例し、 a 及び a' は、 $(a - a')f$ が最初の状態から轉移状態に移る時その系のエネルギー變化である様な因子である。 f が温度である場合、 $(a - a') = Q/T$ であり、上の方程式は Arrhenius の方程式と同じになる。 f を hydrostatic pressure とすると $a - a' = \Delta V$ となり、轉移状態の形成に伴ふ容積の變化となる。従つてこの場合 $\frac{d \log K}{df} = \frac{\Delta V}{RT}$ 、一般にはこの f に對して明らかに様々な變數、例へば誘電分極性、双極子能率、受磁率、或は交互に電磁場といふ様なものをとり得るであらう。

かくして反應速度恆數は轉移状態にある代表點の濃度、即ち活性複合物の濃度を求めると得られる。一般的には活性複合物の濃度は、その慣性能率と振動數が與へられるならば、統計力學的に得られる。或は又 1 なる方向に運動する平均の速度は、運動量を p とし、有效質量を m とすれば p/m で與へられる。この活性複合物の濃度を求めるに先立つて、分配函數なるものに一言觸れて置く必要がある。

2 分配函數 (partition function)

分配函數は Planck の所謂 Zustand Summe と同じ意味を有する確率函數であつて、Fowler¹⁾ の提唱したものである。

Fowler の定義する所によれば分配函数は次の如くである。今 planck の振動體よりもはるかに複雑な量子化された系の二つの型の集合 (assembly) を考へやう。一般に A 型の系の数が M あつて $\varepsilon_0, \varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots$ なる範囲までエネルギーを取り得、これらの状態は統計重量因子 $p_0, p_1, p_2, \dots$ を持つて居ると考へる。同様に B 型の系の数が N あり、統計重量 $q_0, q_1, q_2, \dots$ をもつて、 $\eta_0, \eta_1, \eta_2, \dots$ のエネルギーを取り得る。あらゆる及び η が整数として表はされる様なエネルギーの基礎単位を決定することが出来る。更にそれらに共通な因子がないと考へると簡単になる。A 型に於て r 番目の胞内の a 個の分子 a_r がエネルギー ε_r を持ち、B型では b_s が η_s を持つといふ。特殊性に對應する複合の統計重量数を定めやう。その数 C は次の如く與へられる。

$$C = \frac{M!}{a_0! a_1!} p_0^{a_0} p_1^{a_1} \dots \frac{N!}{b_0! b_1!} q_0^{b_0} q_1^{b_1} \dots$$

そして a 及び b は次式を満足するすべての値を取り得る。

$$\sum_r a_r = M, \quad \sum_s b_s = N, \quad \sum_r \varepsilon_r a_r + \sum_s \eta_s b_s = E$$

こゝで、次の函数を考へると、

$$f(Z) = p_0 Z^{\varepsilon_0} + p_1 Z^{\varepsilon_1} + p_2 Z^{\varepsilon_2} + \dots$$

$$g(Z) = q_0 Z^{\eta_0} + q_1 Z^{\eta_1} + q_2 Z^{\eta_2} + \dots$$

C は $[f(Z)]^M [g(Z)]^N$ の係数となる。この場合、上の二つの函数を分配函数と名付けるのである。

3 分配函数の公式化^{(1), (2)}

各分子は各々進行、廻轉、振動運動の自由度を有して居る。従つて、分子全體の分配函数を f 、進行の自由度の分配函数を f_T 、廻轉の自由度のそれを f_R 、振動のそれを f_v とすれば

$$f = f_T f_R f_v \dots \dots \dots (1)$$

となる。進行運動の自由度に加つて居る状態の統計力學的重量数は次の如く與へられる。

$$\frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} dq_i \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(\frac{-p_i^2}{2m_i kT}\right) dp_i = \frac{(2\pi m_i kT)^{1/2}}{h} \dots \dots \dots (2)$$

こゝに q_i は一般化された長さ、 p_i は運動量、 m_i はこの自由度に對する質量で h は planck の恒數、 l_i は $l_i = 1$ と置けば 1cm について單位細胞の數となる様な長さである。同じ様にして振動の自由度に對して次の如く得られる。

$$\frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(\frac{-p_i^2}{m_i kT}\right) dp_i \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(\frac{-f_i q_i^2}{2kT}\right) dq_i = \frac{kT}{h\nu_i} \dots \dots \dots (3)$$

こゝに f_i は力の恒數、 ν_i は振動數である。しかし量子化状態全部にわたつて和をとると、調和振動體の統計力學的重量をもつた状態の數について、量子論で理論的に得るられ式、即ち $(1 - \exp(-h\nu_i/kT))^{-1}$ を得る。一般には $\prod_{i=1}^n (1 - \exp(-h\nu_i/k))^{-1}$ 勿論 $h\nu_i \ll kT$ に對しては、この式の値は $kT/h\nu_i$ に等しくなる。直線的に配列して居る分子の二つの廻轉の自由度に對する、状態の統計的重量をもつた數は、次の如く表はされる。

$$\sum_{j=0}^{\infty} 2(j+1) \exp\left(\frac{-j(j+1)h^2}{8\pi^2 I T}\right) \dots \dots \dots (4)$$

こゝに I は慣性能率である。今量子數によつてポテンシャル曲面上の活性複合物の位置が影響されると云ふ場合にはそしてその臨界形體が j にあまり關係せず、 $j(j+1)h^2/8\pi^2 I \ll kT$ なる時總和の代りに積分する。

$$\int_0^{\infty} 2 \left(j + \frac{1}{2} \right) \exp \left(- \frac{\left(j + \frac{1}{2} \right)^2 h^2}{8\pi^2 I k T} \right) dj = \frac{8\pi^2 I k T}{h^2} \dots (5)$$

直線的に配列して居ない分子に対しては $8\pi^2 (8\pi^3 ABC)^{1/2} (kT)^{3/2}/h^3$ と書くことが出来る。
A, B, C. は慣性能率を示す。

4 分配函数による平衡恒数の計算

さて上に述べた如く分配函数は、ある系の状態のエネルギーの状態を表す函数であるが故に今最初の状態の分配函数と轉移状態の分配函数を知れば、その間の平衡恒数が解るわけである。従つて平衡恒数 K は次の式であらはされる。⁶⁾

$$K = \frac{F_a'}{F_n} e^{-E/KT} \dots (6)$$

F_a' は轉移状態の分配函数であり、 F_n は反應物質の分配函数である。廻轉の状態が充分勵起される位に温度が高いと假定して、式(2), (3), (5) より一般に

$$f = f_T f_R f_V$$

なる故に

$$f = V \frac{(2\pi m k T)^{3/2}}{h^3} \cdot V \frac{8\pi^2 (8\pi^3 I_1 I_2 I_3)^{1/2}}{\sigma h^2} (kT)^{3/2} \prod_i (e^{-h\nu_i/kT})^{-1} \dots (7)$$

となる。こゝに m は質量、 V は分子容、 I_1, I_2, I_3 は慣性能率である。 ν は振動数で σ は對稱数とよばれるものである。

前にも述べた如く、振動数が小さい場合は $\prod_i \frac{kt}{h\nu_i}$ となるから、これが一般に用ひられて差支へない。この分配函数を各反應分子又は原子の最初の正規状態について上の如く求め、次にその轉移状態のそれを求めて式(6)より K を求めることが出来る。その簡単な例を示せば次の通りである。今次の様な反應を考へる。



然るとき A 及び B が複雑な分子であるとすれば、

$$K = \frac{f_{A'B'}}{f_A f_B} e^{-E/RT}$$

$$K = \frac{\left(\frac{2\pi (m_1 + m_2) k T}{h^3} \right)^{3/2} V 8\pi^2 \cdot \frac{(8\pi^3 I_1 I_2 I_3)^{1/2} (kT)^{3/2}}{\sigma_1 h^2} \cdot \prod_i \left(1 - \exp \left(- \frac{h\nu_i}{RT} \right) \right)^{-1}}{\left(\frac{2\pi m_1 k T}{h^2} \right)^{3/2} V \cdot \left(\frac{2\pi m_2 k T}{h^2} \right)^{3/2} V \cdot \frac{8\pi^2 (8\pi^3 I'_1 I'_2 I'_3)^{1/2} (kT)^{3/2}}{\sigma h^2} \cdot \frac{8\pi^2 (8\pi^3 I''_1 I''_2 I''_3)^{1/2} (kT)^{3/2}}{\sigma h^2}}$$

$$\prod_j \prod_k (1 - \exp(-h\nu_j/kT))^{-1} \times \left(\frac{2\pi m k T}{h} \right) e^{-E/RT} \dots (8)$$

最後の $\frac{2\pi m k T}{h}$ はなる反應の座標について進行運動の分配函数である。 m は反應系の有效質量である。 I を以て示されるものは、それぞれの慣性能率をあらはす。

かくて我々は最初の状態と轉移状態と或は後者と最後の状態との間の平衡恒数を分配函数を用ひてあらはすことが出来る。

或は又 K は次の關係¹⁷⁾を用ひて計算することが出来る。

$$-RT \ln K = \Delta H - T \Delta S \dots (9)$$

こゝに ΔH は活性化熱 ΔS は活性化エントロピーである。

5 反応速度恒数の計算

かくの如くして我々は K を計算することが出来ると、反応速度恒数は、これに反応路に沿ふ 1 次元に垂直な面を以て定義した厚さ dl なる層を、反応系の代表點がエネルギー障壁の頂上附近で横切る平均速度を乗じて得られるであらう。¹⁾ その速度を v とすれば、

$$\bar{v} = \bar{p}/m \quad \dots\dots\dots (10)$$

である。 p は 1 次元、即ち反応路に對應する、座標に沿ふて平均の運動量であり、 m は有効質量である。これは

$$\bar{p}/m = \left(\int_0^\infty \exp(-p^2/2m \cdot kT) p/m \, dp \right) / \left(\int_0^\infty \exp(-p^2/2m \cdot kT) \, dp \right) = kT / (2\pi m \cdot kT)^{1/2} \quad \dots\dots\dots (11)$$

従つて今、分解の起る座標に沿ふて進行運動の自由度の分配函数は、先に $(2\pi m \cdot kT)^{1/2} h$ である。故にこの積 $(2\pi m \cdot kT)^{1/2} h \cdot \bar{p}/m = kT/h$ となる。この因子はいかなる反応にも同じ様に現れて来るであらう。そこで一般に任意の相に於ける任意の次數の反応に對する速度恒数 k_i は次の如くなる。

$$k_i = x K \frac{(2\pi m kT)^{1/2}}{n} \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} = x K \frac{kT}{h} \quad \dots\dots\dots (12)$$

x はエネルギー障壁を越えて元に戻らないと云ふ確率である。 x は透過係數であつてエネルギー障壁を越える系と反応系との比である。簡単なエネルギー曲面を有する反応では近似的に 1 である。而も x は直接統計力學的には得られない。これによつて我々は絶対反応速度恒数の一般的公式を得たといふことになる。上の式を¹⁰⁾により或は次の如く書ける。

$$k_i = x e^{\frac{\Delta S}{R}} e^{\frac{-\Delta H}{RT}} \frac{kT}{h} \quad \dots\dots\dots (13)$$

II. Hinshelwood の所説¹⁴⁾

大體反應分子の活性化の方法に二種類あると假定し、一つは豫備活性化、第二は臨界活性化と名付けられる。前者は分子が非常に多くのエネルギーを受けとつたので、このエネルギーが適當に分子内部に再分布して後分解する場合であり、後者は分子が、分子内振動の次の週期以内に分解するに足るエネルギーを活性結合手に、又は分解の起るべき結合手内に持つて居る場合である。今反應速度を一方又は他方に決定する主な因子を形式的に述べると、一分子反應にしても二分子反應にしても、反應分子の活性化は衝突によるものであつて、連鎖反應が起るのでなければ、反應速度は活性化の可能な速度より大となり得る筈がない。こゝで豫備活性化速度は、上に定義した意味に於て $Z \cdot f(E, n) \cdot e^{-E/RT}$ である。 Z は衝突數、 E は豫備活性化の過程に於て關係するエネルギー、 n は含まれて居る自乗項の數である。豫備活性化が臨界活性化となり得る最大速度は $Z \cdot f(E, n) \cdot e^{-E/RT} \alpha/\beta$ である。こゝに α は何等脱活性が起らないと云ふ假定に基いて、エネルギーが分子内の正しい場所に落ち着く速度であり、 β は分子の豫備活性化が單獨分子反應の場合は衝突で、二分子反應の場合は、お互ひの分離で再び破壊されるといふ速度である。

α 及び β の性質に關して次に簡単な考察してみやう。

單獨分子反應に於て $k_i c^2$ を濃度 c なる正規分子が衝突によつて活性化される速度とする。

a を活性分子の定常濃度とし、活性分子は速度 k_3a で分解を受け、速度 k_2ca で正規分子と衝突して脱活性されると考へる。その時

$$k_1c^2 - k_2ca - k_3a = 0$$

故に 反應速度 $= k_3a = k_3k_1c^2 / (k_2 + k_3c)$

この反應が一次である位に c が大であると、 $(k_3k_1/k_3)C$ となる。かくてその速度は k_3 の k_2 に對する比に關係して來る。二分子反應に於て活性化の速度は $k_1c_1c_2$ である。衝突分子が一時的な複合物となつて結合して居ると考へると、それはどちらも k_2x なる速度で離れる。 x は其の複合物の定常濃度で、自然的配列を受けて k_3x なる速度で反應生成物となる。其時 $k_1c_1c_2 - k_2x - k_3x = 0$ となる。従つて、

$$\text{反應速度} = k_3x = k_3k_1c_1c_2 / (k_2 + k_3)$$

若し豫備活性化狀態から臨界活性化狀態への変化が難かしいと云ふ様な事があれば、其時 k_2 は k_3 に比して大である。従つて

$$\text{速度} = k_1c_1c_2 \cdot k_3/k_2$$

となり、 k_3/k_2 が反應速度を決定する。 α 及び β は、これらの式の濃度の項を省略する爲に一般化して書かれたものである。

次に二つの分子の衝突に際して任意に效果的に接觸する表面部分を G_1, G_2 とし、之を考察すると、最大反應速度は、次の如く書かれる。

$$p = G_1G_2 \cdot f(E, n) \cdot \alpha/\beta \cdot e^{-E/RT}$$

III. 立 體 因 子

先に述べた如く、或る反應に於ては、反應分子が衝突しても、なかなか反應が起らない。即ち立體因子が非常に小さい、言ひ換へると、活性化され難い場合がある。これは最初の狀態から轉移狀態になる確率が小であると云ふことを意味する。

今簡単に立體因子を求める方法¹⁵⁾を述べると次の如く、二つある。第一には $K = k_1/k_2$ なる關係より、 k_1 及び K が實驗的に得られるとき、又 $k_2 = pZe^{-E/RT}$ なる關係があると

$$k_2 = k_1/K$$

故に $pZe^{-E/RT} = k_1/K$

$$\text{即ち} \quad p = \frac{k_1}{KZe^{-E/RT}}$$

こゝに、 p は立體因子、 k_1 及び k_2 は反應速度恆數、 K は平衡恆數、 E は活性化熱である。 Z は衝突數である。

第二の方法は、平衡恆數が溫度の函數で與へられる。即ち熱力學第三法則と同じ形で次の如く與へられる。即ち

$$\ln K = \frac{Q}{RT} + f(T) + C$$

こゝに C は恆數である。然して、

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{A_1 e^{-E_1/RT}}{pZe^{-E_2/RT}} = \frac{A_1}{pZ} e^{Q/RT}$$

Q は反應熱、かくて

$$\ln K = \frac{Q}{RT} + \ln \frac{A_1}{pZ}$$

故に

$$\ln \frac{A_1}{pZ} = f(T) + C$$

こゝで $f(T) + C$ が解ると、 A_1 及び Z の値を代入して、 p を求めることが出来る。

立體因子は一般に分子の複雑性に關係する。二分子會合反應に於て、複雑な分子間の反應に於ける立體因子が、簡単な分子又は原子のそれに比較して非常に小さい。これは轉移狀態の確率の減少の爲である。しかしながら、必ずしも、そうとは限らず、もう一つの因子、即ち反應分子の位置の禁制が重要である。この禁制が狭ければそれだけ立體因子は小になる。たとへ複雑な分子でもこの禁制が小であれば立體因子は大であつて差支へない。即ち轉移狀態の確率が增加する爲である。

以上は立體因子が轉移狀態の確率にのみ關係すると考へて居るのであるが、時としてエネルギー項としてあらはれることがある Hinshelwood¹⁹⁾に依れば $p = G_1 G_2 f(E, n) \alpha / \beta$ である。今單獨分子反應について考へると、 $G_1 G_2$ は1である。何故ならば、豫備活性化は反應の群に關係せず、どこに行つてもよいからである。 n について云へば、 $f(E, n)$ は大になる。普通約 10^4 の値を取る。 α / β は豫備活性化から脱活性衝突まで時間と、妨害されない分子のエネルギーの再分布によつて臨界活性化狀態になるに要する時間に關係し、一般にそれは1より小さいが、甚だしくは小さくない。かくの如くして p は非常に大きくなる。二分子反應に於て G_1 及び G_2 は反應の群が適當に方向づけられねばならないから、1より小であらう。 α / β を考へると、二分子反應では衝突の期間が非常に短かい。従つて α は衝突複合物の豫備活性化が、若しお互ひに離れないものとする、臨界活性化になる速度であるから、小になり、 β は單獨分子反應に於けると同様であるから、 α / β は單獨分子反應に於けるよりも、幾倍も小となる筈である。この時間の因子に於ける差異は、二種の型の p の値が10の指數をもつた差を説明する。この場合豫備活性化エネルギーが臨界活性化になる過程を衝突複合物内部のエネルギーの再分布と考へるならば、その時この複合物の生命が非常に重要になり、従つてその生命を長くしやうとする如何なる因子も反應の可能性を著るしく増加せしめる。何ら複合物の生成が起らないものとするれば分子が任意の有効度を以てエネルギー交換を起すに充分近く接觸して居る時間は、自由に運動する分子が、分子の直徑を横切るに要する時間の $1/10$ 位の小さいものである。この時間と衝突間の平均の時間の比は、普通の壓力で 10^{-4} 又はそれより小である。かくて臨界活性化の機會は、どうしてもそれが衝撃の瞬間に起るのでなければ、小さい。従つてそのエネルギーが再分布を必要としないで、正しい部分に置かれねばならないといふ特殊な條件を必要とする。かくて G_1 及び G_2 を共に考へ、時として見出される p の非常に小さな値が説明される。この所説の正當性を次に述べやう。

一般に單獨分子反應は沃度と云ふ様な均一系觸媒に敏感である。その場合活性化エネルギーは、非觸媒反應の場合より低く、その活性化速度を説明する爲に引證される自由度の数が少ない。そしてその速度は $Z \cdot e^{-E/RT}$ で表はされる場合が非常に多い。之は豫備活性化が直ちに臨界活性化になる、即ち觸媒は直接活性部分に活性化エネルギーを置くことを意味する。二三の典型的例を挙げやう。

- a) 沃度分子はアルデヒド及びエーテルの分解に¹⁹⁾
- b) ハロゲン原子は亞酸化窒素の分解に²⁰⁾
- c) 酸化窒素はクロラール及びアセトアルデヒドの分解に²¹⁾
- d) 酸素はアセトアルデヒドの分解に²²⁾

それぞれ觸媒作用がある。これから考へると觸媒物質と反應物質との間に強い作用があるに違ひない。従つて沃度とか酸化窒素の様な分子は均一系氣體反應で活性化エネルギーを直ちに臨界活性化エネルギーとする様な効果的方法で與へるのである。がこゝで次の因子を考へなくてはならない。即ち a) では沃度が非常に分極性であり、反應物質は分子の活性部分に於て、双極子を有して居る。b) では觸媒が自由原子價を有する。c) では奇數の電子を有して居り、d) では酸素自身が磁性をもつて居る。之等の諸條件は恐らく特殊なエネルギー移行に都合がよいのであらう。衝突の際に振動エネルギーの移遷に對する重要な條件は、衝突分子のポテンシャルエネルギー曲線の強いお互の歪み²⁹⁾である。上の様な場合はこの歪みに都合のよい條件を與へるのである。

多くの觸媒物質を比較すると、次の二つの因子を含んで居る。第一にはその觸媒物質が原因する活性化エネルギーの低下、第二は衝突の影響の下にその分子の正當な部分の活性化を容易にすることである。この二つはお互に關係がある様である。その臨界結合手を最大に弱める觸媒は反應分子の其部分に正確に作用する特殊な力によるものであらう。この特殊な作用は、衝突の際に分子の同じ部分へエネルギーの移行を容易ならしめるといふ種類のものである。

若し或る型のエネルギー移行に對して衝突の有効率が非常に變化するならば、それに對して p の値も變つて來なければならない。荷電をもつた多くの $XY+Z^-=XZ+Y^-$ の様な反應は p が 1 に近づいて居る。

IV.

以上に於て大體絶對反應速度を求める統計力學的方法即ち、轉移状態に依る方法、並びに Hinshelwood の所説を紹介したつもりであるが、Kassel³⁴⁾ も指摘して居る様に、不確定性原理に基く疑問がある。 10^{-5} cm/sec の速度をもつて、非常に大まかな 5×10^{-9} cm の深さの反應帶でその活性複合物は僅か 5×10^{-14} sec の間しか存在しない。そして 2×10 sec⁻¹ 或は 700 cm⁻¹ のエネルギーで不確定性がある。

その複合物の振動の量子化は、かくして非常に不完全なものである。轉移状態の方法による絶對反應速度式は $h\nu < kT$ なる場合即ち高い温度に於て、漸近的に正しい。Kassel はこのことを $A+BC=ABC=AB+C$ なる型の反應を例にとつて理論的に説明して居る。先に Eyring 及び Gershinowitz³⁵⁾ は上の方法を、三分子反應、 $2NO+O_2 \rightarrow 2NO_2$ なる反應に應用して、その極端に遅い反應速度に就いて理論的に説明して居る。この場合その反應速度恒数は次の式であらはされる

$$K_1 = A_0 e^{-E_0/kT}$$

A_0 は温度に關係する因子であり、 E_0 は絶對零度に於ける活性複合物の有するエネルギーをあらはす。この場合、振動の自由度のみを問題として、内部自由度の作用を無視して居る。上の式を自然對數をとり $\frac{1}{T}$ について微分して

$$d \ln K_1 / d(1/T) = -E_0/k$$

となる。 k_0 が小さいか、零なる場合、反應速度は温度の増加と共に減少し、 E_0 が適當な値をとるならば、充分低い温度でその速度は温度と共に増加する。温度が増加するにつれて、速度は極大に近づき、それから減少を始める。而も E_0 は一定であるから、或る反應に於ける反應速度が温度に關係するのはのみであると考へる。O. K. Rice³⁶⁾ は、之について、 E_0 を絶對零度

に於ける活性化エネルギーと考へず、之を正規状態に於ける反応分子の平均エネルギーと活性複合物の平均のエネルギーとの差とし、不確定性原理に基いて、上の理論を發展せしめて居る。即ちエネルギー障壁の頂上、即ちポテンシャルの山と山との間の鞍部は反応路の方向に同じ高さにあるのではなくて或る傾きをなして居る。即ち反応路の方向に活性複合物の振動の零點エネルギーの或る高さがあると考へられる。今ある代表點が、これを越えやうとする場合に、反応路と直角の方向に或る target area がある。かうした系は、その方向に零點振動のエネルギーを持たねばならない。そして反応路の方向のエネルギーが零より小でないからこの場合には正の活性化エネルギーを與へる。かくの如くして古典的意味に於ける自由度が振動にのみ固定せられて活性複合物が出来、それによつてのみ反応速度が決定されるといふ反應は、あらゆる温度で正の活性化エネルギーを有し、それは温度と共に増加するのである。負の活性化エネルギーは多少安定な中間化合物又は分子狀複合物をつくることを意味するものである。更に Rice は之を $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ なる反應に適用し、その反應機構について論議して居る。又 Eyring²⁷⁾ は水素原子及び重水素原子の再結合に、統計力學的用法とポテンシャル曲面を用ひて、反應速度を計算し、理論的に第三物質として、原子の方が分子よりも有効であるといふ結論を得て居る。これは Steiner の實驗結果とよく一致して居る。又 Polanyi 及び Evans¹⁰⁾ は之を液液系の反應に應用し、その溶液系内の分子の衝突數を求めて居る。それについて簡単に述べると次の如くである。

液液系反應について Brönsted の與へた一般方程式は反應 $A' + B' \rightarrow A'' - B'' \rightarrow a' + \beta'$ に就て

$$\frac{d[A']}{dt} = k K [A'] [B'] \frac{f_{A'B'}}{f_A f_B}$$

こゝ k には速度恆數、 K は第一階梯の平衡恆數、 f_s は活性度を示す。が Polanyi によれば

$$\frac{d[A']}{dt} = K_v [A'] [B']$$

である。こゝに K は普通の意味の平衡恆數でなく、そのディメンジョンは普通の平衡恆數に cm^{-1} を乗じたものである。この式によればの方程式で定義されて居ない k が、少なくとも原則的に絶対値として與へられる。以上の二點に於て、二つの方程式は異なつて居る。而も後者の方が、はるかに普遍妥當性をもつて居る。 k の値を求める爲に衝突數を計算してみやう。

今溶液に於ける反應組成が氣相で反應して居ると考へる。そして液液反應速度は溶液の濃度の函數として氣相のあらゆる濃度にその溶解度を乗じて見出されるとしやう。その時、

$$K' = K \cdot S_{A'B'} / (S_A S_B)$$

溶解度 S に対して一般に Boltzmann の方程式

$$S = N'/N = \int dq_1 \dots \dots \dots dq_n e^{-\frac{Q(q_1 \dots q_n)}{RT}}$$

と書ける。この式で幾つかの積分値を得ると、計算出来る。

近似的方法で、エネルギーの變化が胞の座標に獨立であり、溶質分子の胞全體にわたつて一定であると考へると、Horiuti²⁸⁾ により次の如く書ける。

$$S = e^{Q/RT} \int dq_1 \dots \dots \dots dq_n = a e^{Q/RT}$$

之等の値を K の式に代入し、それに $a_{A'B'} / a_A a_B$ を乗じて、衝突状態の確率を得る。今近似的に

$$a_{A'} \sim a_{A''} \sim a_{A'B'} \sim 10^{-2}$$

と置けば、溶液内の衝突數は氣相中の衝突數の約 100 倍であることが解る。これは Moelwyn-

Hughes²⁸⁾ の表によつて支持される。時にこれよりも小さな衝突数の反応があるが、これは 1/10 の order を持つ立體因子の作用によるものであらう。

Eyring も同様に液液系の反応に應用し、特に活性度を導入して、Brönsted の方程式と同様な式を提出して居る。が polanyi 及び Evans の式の方が一般性がある様に思はれる。polanyi 一派の人々は最近しきりに、イオン反應等に³⁰⁾この理論を適用して居る。また凝縮系の反應³¹⁾或は非斷熱的反應、例へば N_2O の分解³²⁾その他一分子反應³³⁾にも適用されて居る。

これらの理論はまだ連鎖反應といふ特異な反應を説明するに至つて居ない。しかしこの方法 Hinshelwood にしろ Eyring 及び Polanyi 等の方法にしろいづれも、最近の化學反應速度に關する代表的考へ方であらうと思はれるが、現在進歩の過程にある暫定的理論であり多くの實驗結果を待たねばならないにしても、やがて化學反應に於ける量子力學の見地から³⁴⁾活性化の本質的究明、特に溶液系反應機構の發展も近い將來にあるであらうことが想像されないこともない。(11. 3. 26. 於 物理化學雜誌會)

文 献

- 1) Wilhelmy: Pogg. Ann., 81, 413 (1850).
- 2) Van't Hoff: Études de dynamique chimique.
- 3) Arrhenius: Z. physik. Chem., 4, 226 (1889).
- 4) Scheffer and Kohnstamm: Verslag Akad. Wetensch. Amsterdam 19, 878 (1911).
- 5) Lewis, W. C. Mc C.: J. Chem. Soc., 113, 471 (1918).
- 6) Lindemann: Trans. Farad. Soc., 17, 598 (1922).
- 7) Brönsted: Z. physik. Chem. [A], 102, 169 (1922); 115, 337 (1925).
- 8) Polanyi and Wigner: Z. physik. Chem., Haber Band, [A], 139, 439 (1928).
- 9) London: Sommerfeld Festschrift, p. 104. S. Hirzel, Leipzig (1928).
- 10) Evans and polanyi: Trans. Farad. Soc., 31, 875 (1935).
- 11) Eyring: J. Chem. Phys., 3, 107 (1935).
- 12) Herzfeld: Kinetische Theorie der Wärme (Müller Pouillet's Lehrbuch der Physik) 1925.
- 13) Tolman: Statistical Mechanics, Cambridge Catalog Co., 1927.
- 14) Fowler: Statistical Mechanics, Cambridge Univ. Press, 1929.
- 15) Hinshelwood: J. Chem. Soc., 1935, 1111.
- 16) Eyring: Chem. Rev., 17, 65 (1935).
- 17) Rice, O. K., and Gershinowitz: J. Chem. Phys., 2, 853 (1934).
- 18) Bawn: Trans. Farad. Soc., 31, 1536 (1935).
- 19) Bairstow and Hinshelwood: Proc. Roy. Soc. [A], 142, 77 (1933).
- 20) Musgrave and Hinshelwood: ibid., 137, 25 (1932).
- 21) Verhoek: Trans. Farad. Soc., 31, 1521, 1527, 1533, (1935).
- 22) Letort: Compt. rend., 197, 1042 (1933).
- 23) Franck and Eucken: Z. physik. Chem., [B], 23, 460 (1933).
- 24) Kassel: J. Chem. Phys., 3, 339 (1935).
- 25) Gershinowitz and Eyring: J. Amer. Chem. Soc., 57, 985 (1935).
- 26) Rice, O. K.: J. Chem. Phys., 4, 53 (1936).
- 27) Eyring, Gershinowitz and Sun: J. Chem. Phys., 3, 786 (1935).
- 28) Horiuti: Z. Elektrochem., 39, 22 (1933).
- 29) Moelwyn-Hughes: Kinetics of Reaction in Solution, p. 79, Table II. (Oxford Univ. Press) (1933).
- 30) Ogg and Polanyi: Trans. Farad. Soc., 31, 604 (1935).
- 31) Wynne-Jones and Eyring: J. Chem. Phys., 3, 492 (1935).
- 32) Stearn and Eyring: ibid., 3, 778 (1935).
- 33) Rice, O. K. and Gershinowitz: ibid. 5, 473, 490 (1935).
- 34) Hellmann and Jost: Z. Elektrochem., 40, 806 (1934), 41, 667 (1935).