

化学反応速度論 vol.2

担当教員:野々瀬真司

物質科学コース 専門教養科目

講義概要

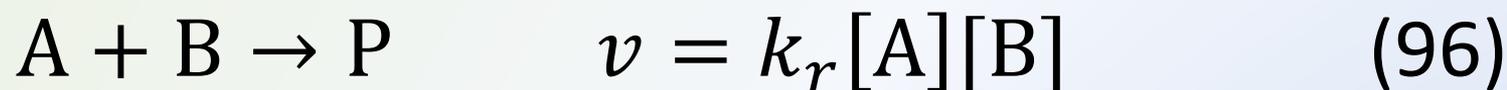
1. 化学反応の速度; 反応速度の定義、速度式と速度定数
2. 積分型速度式; 1次反応、2次反応
3. 平衡に向かう反応; 緩和法
4. アレニウスの式; 活性化エネルギー、頻度因子
5. 反応機構; 複合反応と素反応、逐次反応、定常状態近似、律速段階
6. 反応機構の例; 重合の速度論、水素と臭素との反応 $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$
7. 光化学; 量子収量、共鳴エネルギー移動
8. 酵素; ミカエリス-メンテン機構、酵素阻害
9. 衝突理論; 気体における衝突頻度; RRKモデル
10. 拡散律速の反応
11. 遷移状態理論; アイリングの活性錯合体理論
12. 分子衝突の動力学; 反応のポテンシャルエネルギー曲面

講義概要

1. 化学反応の速度; 反応速度の定義、速度式と速度定数
2. 積分型速度式; 1次反応、2次反応
3. 平衡に向かう反応; 緩和法
4. アレニウスの式; 活性化エネルギー、頻度因子
5. 反応機構; 複合反応と素反応、逐次反応、定常状態近似、律速段階
6. 反応機構の例; 重合の速度論、水素と臭素との反応 $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$
7. 光化学; 量子収量、共鳴エネルギー移動
8. 酵素; ミカエリス-メンテン機構、酵素阻害
9. **衝突理論; 気体における衝突頻度; RRKモデル**
10. **拡散律速の反応**
11. **遷移状態理論; アイリングの活性錯合体理論**
12. **分子衝突の動力学; 反応のポテンシャルエネルギー曲面**

第9章 衝突理論； 気体における衝突頻度；RRKモデル

2分子の素反応



のアレニウス式

$$k_r = A e^{-E_a/RT} \quad (97)$$

の正しいことを示そうとするものである。

• 反応性の出会い

分子の平均速さ $v_{\text{mean}} \propto (T/M)^{1/2}$

また反応速度 $v \propto \sigma \left(\frac{T}{M}\right)^{\frac{1}{2}} [A][B]$

衝突断面積・・・ σ

運動エネルギーが E' を越える衝突でのみ反応が起こる。

$v \propto \sigma \left(\frac{T}{M}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-E'/RT} [A][B]$

ボルツマン因子・・・ $e^{-E'/RT}$

(96)より

$$k_r \propto \sigma \left(\frac{T}{M} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-E'/RT}$$

原系物質がある決まった向きで衝突する必要がある。

$$k_r \propto P \sigma \left(\frac{T}{M} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-E'/RT} \quad (97)$$

立体因子・・・ P

出会いの確率・・・ $\sigma \left(\frac{T}{M} \right)^{\frac{1}{2}}$

最小エネルギーの要請・・・ $e^{-E'/RT}$

※復習 気体の運動論モデル

(教科書37-44頁)

項目

1B・1 モデル

(a) 圧力と分子の速さ

具体例 1B・1 分子の速さ

(b) 速さのマクスウェル-ボルツマン分布

(c) 平均値

例題 1B・1 気体中における
分子の平均速さの計算

具体例 1B・2 分子の相対速さ

1B・2 衝突

(a) 衝突頻度

具体例 1B・3 分子衝突

(b) 平均自由行程

1B・1 モデル

運動論のモデルは次の三つの仮定に基づいている。

1. 気体は、古典力学の法則に従い、不規則に絶え間なく運動する質量 m の分子からなる。
2. 分子の直径が、それらが衝突と衝突の間に移動する平均距離よりはるかに小さいという意味では、分子の大きさは無視できる。
3. 分子は単純な弾性衝突を通してのみ相互作用する。

弾性衝突²⁾とは、衝突の間、分子の全並進運動エネルギーが保存される衝突である。

(a) 圧力と分子の速さ

運動論モデルの合理的な仮定から、気体の圧力と体積の間に、

$$pV = \frac{1}{3} nMv_{\text{rms}}^2 \quad \text{完全気体 圧力 (1B・1)}$$

の関係が成り立つことを次の「根拠」で述べる。ここで、 M は質量 m の分子のモル質量であり、 $M = mN_A$ である。また、 v_{rms} は分子の根平均二乗速さであり、

$$v_{\text{rms}} = \langle v^2 \rangle^{1/2} \quad \text{定義 根平均二乗速さ (1B・2)}$$

である。

根拠 1B・1 運動論モデルに従う気体の圧力

図 1B・1 の配置を考える。質量 m の粒子が x 軸に平行に速度成分 v_x で移動する。右側の壁に衝突して跳ね返ると (粒子が反対方向に移動する), その直線運動量は衝突前の mv_x から衝突後の $-mv_x$ に変化する。それゆえ、運動量の x 成分は、衝突ごとに $2mv_x$ 変化する (y 成分と z 成分は変化しない)。時間 Δt の間に多くの分子が壁と衝突する。このときの全運動量変化は、 Δt の間に壁に到達する分子数と各分子の運動量変化との積である。

速度成分 v_x をもつ分子は、 Δt の間に x 軸に沿って距離 $v_x \Delta t$ だけ移動できる。したがって、壁からの距離

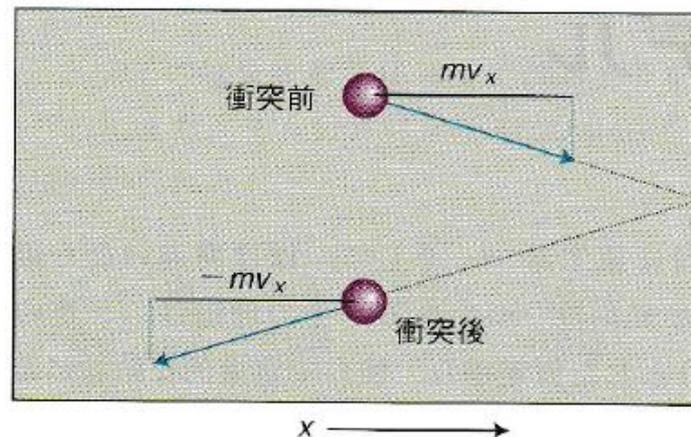


図 1B・1 気体の圧力は分子が壁に及ぼす衝撃から生じる。 x 軸に垂直な壁と分子との弾性衝突では、速度の y 軸および z 軸成分は変化しないが、速度の x 成分は逆転する。

$v_x \Delta t$ 内に存在するすべての分子は、もしそれらが壁に向かって移動しているならば、 Δt の間にすべて壁と衝突するであろう (図 1B・2)。壁の面積を A とすると、体積 $A \times v_x \Delta t$ の中のすべての粒子は (それらが壁に向かって移動しているならば) Δt の間に壁に到達するであろう。粒子の数密度は nN_A/V である。ここで、 n は体積 V の容器に含まれる分子の全物質質量である。また、 N_A はアボガドロ定数である。すると、体積 $A v_x \Delta t$ 中の分子数は $(nN_A/V) \times A v_x \Delta t$ である。

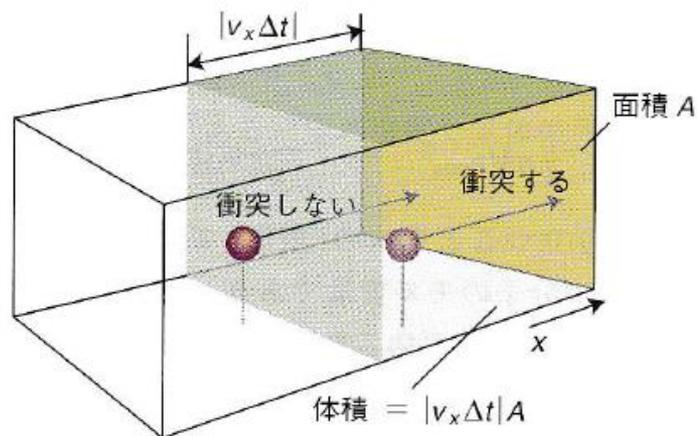


図 1B・2 分子が壁からの距離 $v_x \Delta t$ 内に存在し、右方向に移動しているなら、それらの分子は時間 Δt の間に右側の壁へ到達するであろう。

ある瞬間、粒子の半分は右方向に、残りの半分は左方向に動く。それゆえ、 Δt の間に壁と衝突する平均回数は $\frac{1}{2} n N_A v_x \Delta t / V$ である。この間の全運動量変化は、この回数と運動量変化 $2mv_x$ との積である。つまり、

$$\begin{aligned} \text{運動量変化} &= \frac{n N_A v_x \Delta t}{2V} \times 2mv_x \\ &= \frac{\overbrace{nm}^M N_A v_x^2 \Delta t}{V} = \frac{n M A v_x^2 \Delta t}{V} \end{aligned}$$

である。

次に、力を求めるために運動量の変化率を計算する。運動量の変化率は、この運動量変化を時間 Δt で割ること

$$\text{運動量の変化率} = \frac{n M A v_x^2}{V}$$

これは(ニュートンの運動の第二法則により)力に等しい。圧力は、単位面積あたりに作用する力である。つまり、

$$\text{圧力} = \frac{n M v_x^2}{V}$$

が導かれる。すべての分子が同じ速度で移動しているわけではない。検出される圧力 p は速さの平均($\langle \dots \rangle$ で表す)を使って次のように書ける。

$$p = \frac{n M \langle v_x^2 \rangle}{V}$$

この表現はすでに完全気体の状態方程式に似たかたちをしている。

圧力を根平均二乗速さ v_{rms} で表すために、一つの分子の速さ v を $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ と書くことから始めよう。根平均二乗速さは $v_{\text{rms}} = \langle v^2 \rangle^{1/2}$ で定義されるので、

$$v_{\text{rms}}^2 = \langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle$$

が導かれる。しかし、分子は不規則に動いているので、三つの平均値はすべて等しい。したがって、 $v_{\text{rms}}^2 = 3 \langle v_x^2 \rangle$ である。この関係を $\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v_{\text{rms}}^2 \rangle$ と書き換え、 $p = n M \langle v_x^2 \rangle / V$ に代入すると直ちに(1B・1)式が得られる。

(1B・1) 式は、運動論モデルの鍵となる結果の一つである。もし、分子の根平均二乗速さが温度にのみ依存するならば、一定温度では、

$$pV = \text{一定}$$

となり、ボイルの法則となる。さらに、(1B・1) 式が完全気体の状態方程式となるためには、右辺が nRT に等しくなければならない。したがって、気体分子の根平均二乗速さは、ある温度 T において、

$$v_{\text{rms}} = \left(\frac{3RT}{M}\right)^{1/2} \quad \text{完全気体} \quad \text{根平均二乗速さ} \quad (1B\cdot3)$$

でなければならない。

具体例 1B・1 分子の速さ

25 °C の窒素分子に対して、根平均二乗速さ v_{rms} は、 $M = 28.02 \text{ g mol}^{-1}$ を用いて、

$$v_{\text{rms}} = \left\{ \frac{3 \times (8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (298 \text{ K})}{0.02802 \text{ kg mol}^{-1}} \right\}^{1/2}$$

$$= 515 \text{ m s}^{-1}$$

となる。この後すぐに出てくる平均速さ v_{mean} と最確速さ v_{mp} は、それぞれ、

$$v_{\text{mean}} = \left(\frac{8}{3\pi}\right)^{1/2} v_{\text{rms}} = 0.921\cdots \times (515 \text{ m s}^{-1})$$

$$= 475 \text{ m s}^{-1}$$

$$v_{\text{mp}} = \left(\frac{2}{3}\right)^{1/2} v_{\text{rms}} = 0.816\cdots \times (515 \text{ m s}^{-1})$$

$$= 420 \text{ m s}^{-1}$$

である。

(b) 速さのマクスウェル-ボルツマン分布

(1B・2) 式は分子の根平均二乗速さに対する式である。しかしながら、実際の気体において、個々の分子の速さは幅広い範囲にわたって分布している。また、その速さは分子どうしの衝突によって、分子間で連続的に再分配される。衝突前に速く移動している分子が、衝突後にはさらに加速されてより大きな速さをもつかもしれない。しかし、次の衝突が起こると再びゆっくりと動くようになるかもしれない。 v と $v + dv$ の間の速さをもつ分子の割合は、その幅に比例するので $f(v) dv$ と書ける。ここで、 $f(v)$ を速さの分布¹⁾ という。他の分布関数と同様に、 $f(v)$ はこれに注目している速さの幅を掛けることで初めて物理的意味をもつことに注意せよ。次の「根拠」において、 v と $v + dv$ の間の速さをもつ分子の割合が $f(v) dv$ であることを示す。このとき、 $f(v)$ は、

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} v^2 e^{-Mv^2/2RT}$$

完全気体 マクスウェル-ボルツマン分布 (1B・4)

であり、速さのマクスウェル-ボルツマン分布²⁾という。

根拠 1B・2 速さのマクスウェル-ボルツマン分布

ボルツマン分布 (基本事項 B) は、速度成分 v_x, v_y, v_z をもつ分子の割合がその運動エネルギーを指数部の変数とする関数に比例することを示唆する [$f(v) = K e^{-\varepsilon/kT}$]。ここで、 K は比例定数である。運動エネルギーは、

$$\varepsilon = \frac{1}{2} m v_x^2 + \frac{1}{2} m v_y^2 + \frac{1}{2} m v_z^2$$

である。それゆえ、 $a^{x+y+z} = a^x a^y a^z$ という関係を使って、

$$\begin{aligned} f(v) &= K e^{-(m v_x^2 + m v_y^2 + m v_z^2)/2kT} \\ &= K e^{-m v_x^2/2kT} e^{-m v_y^2/2kT} e^{-m v_z^2/2kT} \end{aligned}$$

と書ける。分布は三つの項に因数分解できる。 $f(v_x) = K_x e^{-m v_x^2/2kT}$ とおく (ほかの二つの軸に対しても同様) と、 $f(v) = f(v_x) f(v_y) f(v_z)$ 、 $K = K_x K_y K_z$ と書ける。

次に定数 K_x を求める。ある一つの分子が、 $-\infty < v_x < \infty$ の範囲のいずれかの速度成分をもたなければならないことに注目すると、

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(v_x) dv_x = 1$$

が成り立つ。 $f(v_x)$ を巻末資料「積分公式」で置き換えると、

$$1 = K_x \int_{-\infty}^{\infty} e^{-m v_x^2/2kT} dv_x \stackrel{\text{積分G・1}}{=} K_x \left(\frac{2\pi kT}{m} \right)^{1/2}$$

を得る。これより、 $K_x = (m/2\pi kT)^{1/2}$ となる。この関係を使って、 $f(v_x)$ は、

$$f(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-m v_x^2/2kT} \quad (1B・5)$$

と書ける。それゆえ、分子が v_x と $v_x + dv_x$, v_y と $v_y + dv_y$, v_z と $v_z + dv_z$ の間の速度をもつ確率は、

$$f(v_x)f(v_y)f(v_z) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-mv_x^2/2kT} e^{-mv_y^2/2kT} e^{-mv_z^2/2kT} \times dv_x dv_y dv_z$$

$$= \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT} dv_x dv_y dv_z$$

である。ここで、 $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ である。

方向にかかわらず分子が v と $v + dv$ の間の速さをもつ確率を求めるために、三つの速度成分が“速度空間”における三つの座標を定義しているとみなす。“速度空間”は、座標が (x, y, z) の代わりに (v_x, v_y, v_z) でラベルされている以外、通常空間と同じ性質をもつ。ちょうど通常空間における体積要素が $dx dy dz$ であるように、速度空間における体積要素は $dv_x dv_y dv_z$ である。通常空間において、中心から距離 r にあるすべての体積要素の和は、半径 r で厚み dr の球殻の体積になる。その体積は球殻の表面積 $4\pi r^2$ と厚み dr との積で、 $4\pi r^2 dr$ となる。同様に、速度空間における類似の体積は、半径 v で厚み dv の球殻の体積、つまり $4\pi v^2 dv$ である (図 1B・3)。いま、前出の数式の青で記した項からわかるように、 $f(v_x)f(v_y)f(v_z)$ は v^2 にのみ依存し、半径 v の球殻のどこでも同じ値をもつ。したがって、 v と $v + dv$ の間の速さをもつ分子の全確率は、青で記した項と半径 v で厚み

が dv の球殻の体積との積となる。この確率を $f(v) dv$ と書くと、

$$f(v)dv = 4\pi v^2 dv \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT}$$

となる。すこし変形することで、 $f(v)$ について、

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2kT}$$

が得られる。 $m/k = M/R$ なので、この式は (1B・4) 式となる。

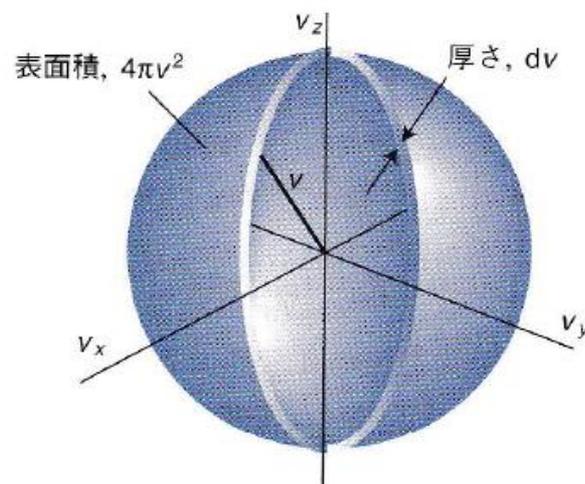


図 1B・3 分子が v と $v + dv$ までの速さをもつ確率を求めるためには、半径が $v = (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)^{1/2}$ の球の表面のどこかの速度をもつ全確率を計算する。それは原点から距離 v のところの体積素片 $dv_x dv_y dv_z$ の中にその速度がある確率を合計する。

マクスウェル-ボルツマン分布の重要な特徴は次の通りである。その特徴を図1B・4に図示する。

物理的解釈

- (1B・4) 式は減衰する指数関数(より明確にはガウス関数)を含んでいる。 x が大きいとき e^{-x^2} は非常に小さくなるので、高速で動く分子の割合は非常に小さくなる。
- 指数部分の v^2 に掛かる因子 $M/2RT$ は、モル質量 M が大きいほど大きく、指数部分は速やかに0に減衰する。つまり、高速で動く重たい分子はあまり見いだされない。
- 逆もまた真である。温度 T が高いとき、指数部分の因子 $M/2RT$ は小さくなり、 v の増加に対して指数部分は比較的ゆっくりと減衰する。言い換えれば、高速で動く分子の割合は、低温よりも高温において大きくなる。
- v^2 という因子 (e の前の項) が指数関数にかかっている。 v が0に向かうと、この因子も0に向かう。したがって、分子の質量に関わらず、低速の分子の割合もまた非常に小さくなる。
- 残りの因子 [(1B・4) 式の () 内の項と 4π] は、速さが0から無限大までの全範囲にわたる割合の和が1になることを単に保証するためのものである。

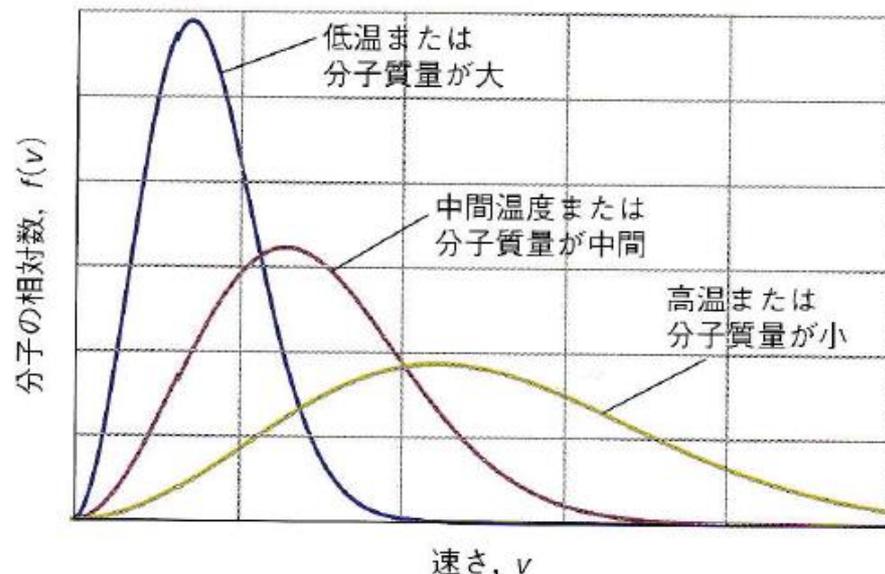


図1B・4 温度と分子質量による分子の速さの分布。(分布のピークに対応する) 最確速さは温度とともに増加し、分子質量とともに減少する。また、同時に分布の幅が広がることに注意せよ。

(c) 平均値

マクスウェル-ボルツマン分布がわかると、適当な積分をすることで速さの累乗の平均値を計算できる。たとえば、 v_1 から v_2 までの速さをもつ分子の割合は、次の積分で求められる。

$$F(v_1, v_2) = \int_{v_1}^{v_2} f(v) dv \quad (1B\cdot6)$$

この積分は v の関数として描かれたグラフ f と v 軸とで囲まれた面積である。この積分は、特別な場合を除いて、数学ソフトウェアを用いて数値を求めなければならない(図 1B・6)。 v^n の平均値を求めるために、次の積分を計算する。

$$\langle v^n \rangle = \int_0^{\infty} v^n f(v) dv \quad (1B\cdot7)$$

特に、 $n=2$ の場合は、温度 T における分子の平均二乗速さ (v^2) に対する (1B・3) 式に帰結する。気体分子の根平均二乗速さは温度の平方根に比例し、モル質量の平方根に反比例する。すなわち、温度が高いほど、根平均二乗速さは速くなる。また、温度が一定の条件では、重たい分子ほどゆっくり移動する。音波とは圧力の波である。それらが伝搬するためには、気体分子が圧力の高い領域と低い領域をつくりながら動かなければならない。それゆえ、分子の根平均二乗速さは、空気中の音速 (340 m s^{-1}) と同程度であると予想される。たとえば、すでに「具体例 1B・1」で見たように、298 K において窒素分子の根平均二乗速さは 515 m s^{-1} である。

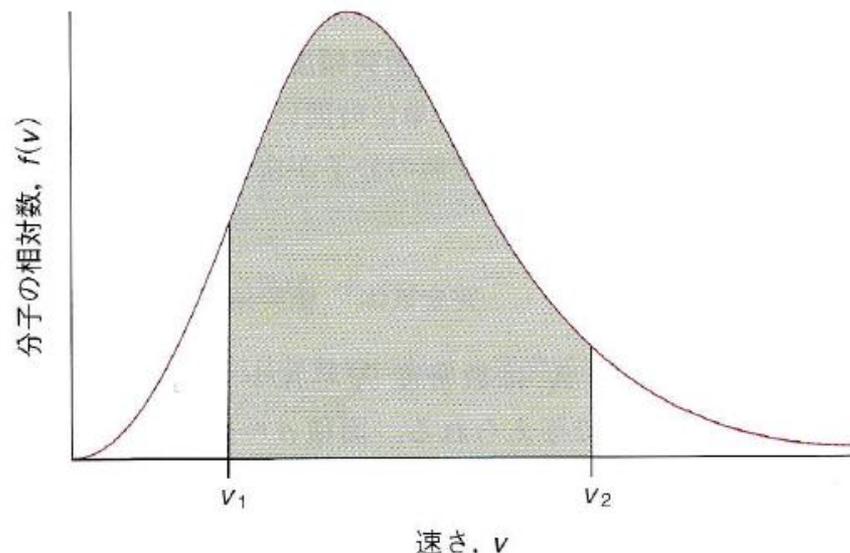


図 1B・6 分子が v_1 から v_2 までの速さをもつ確率を計算するために、分布をこの範囲で積分する。積分は、色で示したように、この範囲の曲線の下の面積に等しい。

例題 1B・1 気体中における分子の平均速さの計算

25 °C における空気中の窒素分子の平均速さ v_{mean} を計算せよ。

解法 平均速さを求めるには、(1B・4) 式で与えられる $f(v)$ を用いて、次の積分、

$$v_{\text{mean}} = \int_0^{\infty} v f(v) dv$$

を計算すればよい。(数値)積分には、数学ソフトウェ

アを使うか巻末資料の標準的な「積分公式」を使う。

解答 求める積分は、

$$v_{\text{mean}} = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^3 e^{-mv^2/2RT} dv$$

積分G・4

$$\hat{=} 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} \times \frac{1}{2} \left(\frac{2RT}{M} \right)^2 = \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2}$$

である。データを代入すると、

$$v_{\text{mean}} = \left(\frac{8 \times (8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (298 \text{ K})}{\pi \times (28.02 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1})} \right)^{1/2}$$
$$= 475 \text{ m s}^{-1}$$

を得る。1 J = 1 kg m² s⁻²を用いている。

「例題 1B・1」で見たように、マクスウェル-ボルツマン分布を使って気体分子の**平均速さ**¹⁾ v_{mean} を求めることができる。

$$v_{\text{mean}} = \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} = \left(\frac{8}{3\pi} \right)^{1/2} v_{\text{rms}}$$

完全気体 **平均速さ** (1B・8)

分布のピーク位置は**最速速さ**²⁾ v_{mp} を与える。

$$v_{\text{mp}} = \left(\frac{2RT}{M} \right)^{1/2} = \left(\frac{2}{3} \right)^{1/2} v_{\text{rms}}$$

完全気体 **最速速さ** (1B・9)

$f(v)$ の v に関する導関数が ($v=0$ と $v=\infty$ 以外で) 0 となる v のとき、分布はピークを示す(「応用問題 1B・3」を見よ)。この様子を図 1B・7 にまとめる。このうち、いくつかの値を実際に「具体例 1B・1」で計算した。

平均相対速さ³⁾ v_{rel} は、ある分子が同じ種類の他の分子に近づくときの平均速さである。これは次式によって分布から計算できる。

$$v_{\text{rel}} = 2^{1/2} v_{\text{mean}}$$

完全気体、
同一の分子種 **平均相対速さ** (1B・10a)

この結果を導くのはたいへん難しいが、図 1B・8 の図解はこれが妥当であることを示す助けとなるはずである。質量

が m_A と m_B の二つの異種分子に対して、平均相対速さは、

$$v_{\text{rel}} = \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} \quad \mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

完全気体 平均相対速さ (1B・10b)

である。

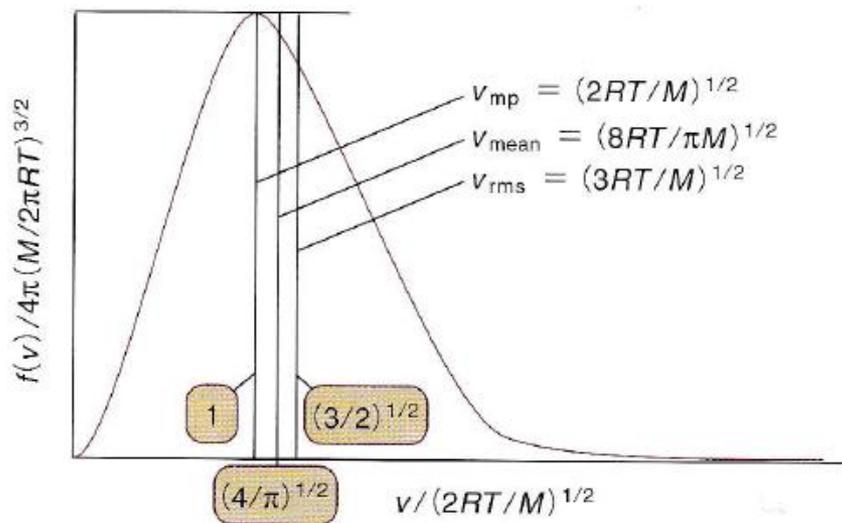


図 1B・7 温度 T においてモル質量 M の分子に対するマクスウェル分布から導かれる結論のまとめ。ここで、 v_{mp} は最確速さ、 v_{mean} は平均速さ、 v_{rms} は根平均二乗速さである。

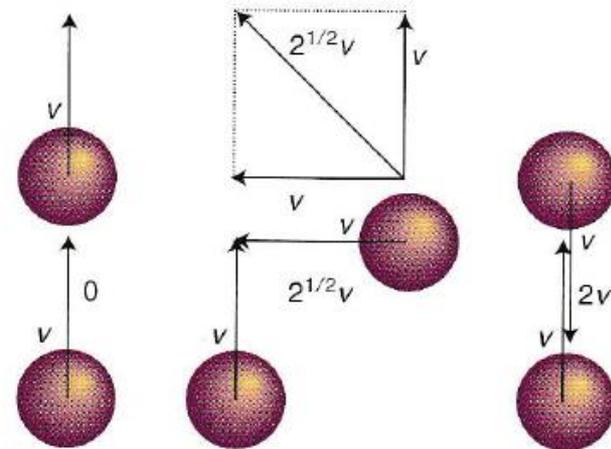


図 1B・8 気体分子の平均相対速さが平均速さに関係していることを示す図の簡略版。二つの分子が同じ方向に動いているとき、平均相対速さは 0 である。一方、分子が互いに近づくと、平均相対速さは $2v$ となる。分子が互いに接近する際の典型的な平均方向は横からである。この場合の平均相対速さは $2^{1/2}v$ である。この接近方向は分子が互いに接近する仕方の特徴を最もよく示しており、接近の平均速さがおおよそ $2^{1/2}v$ となることが予測できる。この値はより詳細な計算によって確かめられる。

具体例 1B・2 分子の相対速さ

すでに 25°C における窒素分子の根平均二乗速さ (rms 速さ) が 515 m s^{-1} であることを (「具体例 1B・1」において) 示した。(1B・10a) 式を使うと、それらの平均相対速さとして、

$$v_{\text{rel}} = 2^{1/2} \times (515 \text{ m s}^{-1}) = 728 \text{ m s}^{-1}$$

が得られる。 $v_{\text{rel}} = 2^{1/2} \times v_{\text{mean}}$

1B・2 衝突

運動論モデルでは、気体を絶え間なく動き衝突している分子の集合体としてとらえることで、その描像をより定量的に記述できる。特に、分子衝突が起こる頻度や、衝突の間に分子が移動する平均距離が計算できる。

(a) 衝突頻度

分子運動論は分子を質点と仮定しているが、二つの分子の中心間の距離が d のときはいつでも“衝突”と数えることができる。ここで、衝突直径 d は、分子の実際の直径と同じ程度である（互いに通り抜けることのできない剛体球に対して、 d はその直径である）。以下の「根拠」で示すように、運動論モデルを使って衝突頻度¹⁾ z を推定できる。衝突頻度とは、一つの分子が単位時間に起こす衝突の回数である。体積 V の空間に N 個の分子が含まれているとき、衝突頻度は、

$$z = \sigma v_{\text{rel}} \mathcal{N} \quad \text{完全気体} \quad \text{衝突頻度} \quad (1B\cdot11a)$$

となる。ここで、 \mathcal{N} は数密度 $\mathcal{N} = N/V$ である。また、 v_{rel} は (1B・10) 式で与えられる。面積 $\sigma = \pi d^2$ は分子の衝突断面積²⁾ という。衝突断面積のいくつかの典型的な値を表 1B・1 にあげる。(次の「根拠」で示すが) 衝突頻度を圧力で表すと、

$$z = \frac{\sigma v_{\text{rel}} p}{kT} \quad \text{完全気体} \quad \text{衝突頻度} \quad (1B\cdot11b)$$

となる。

表 1B・1^{a)} 衝突断面積 (σ/nm^2)

	σ/nm^2
C_6H_6	0.88
CO_2	0.52
He	0.21
N_2	0.43

a) 巻末資料「データ」にさらに多くの値がある。

根拠 1B・3 運動論モデルによる衝突頻度

すべての分子の位置を考えよう。ただし、ある一つの分子以外はすべて運動が凍結しているものとする。このとき、運動することができるただ一つの分子が、時間 Δt の間、平均相対速さ v_{rel} で移動すると、何が起こるかに注目しよう。その際、運動している分子は断面積 $\sigma = \pi d^2$ で、長さ $v_{\text{rel}} \Delta t$ 、つまり体積 $\sigma v_{\text{rel}} \Delta t$ の“衝突管”を通過する(図 1B・9)。衝突管の内部に分子の中心が位置している静止した分子の数は、数密度 $\mathcal{N} = N/V$ と管の体積との積により $\mathcal{N} \sigma v_{\text{rel}} \Delta t$ となる。 Δt の間に移動する分子が、静止した分子と衝突する回数は、これに等しい。したがって、この衝突回数を時間で割ることによって、(1B・11a) 式である $\mathcal{N} \sigma v_{\text{rel}}$ となる。気体の圧力による表現は、完全気体の方程式を、

$$\mathcal{N} = \frac{N}{V} = \frac{nN_A}{V} = \frac{nN_A}{nRT/p} = \frac{p}{kT}$$

のように書くことで得られる。

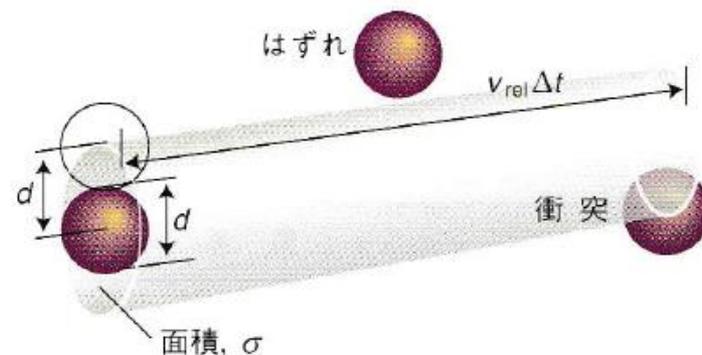


図 1B・9 気体運動論における衝突頻度と平均自由行程を計算するための図。

(1B・11a) 式は、体積一定において、温度の上昇とともに衝突頻度が増加することを示している。(1B・11b) 式は、温度一定において、衝突頻度は圧力に比例することを示している。このような比例関係は妥当である。なぜなら、圧力が大きくなると、試料中の分子の数密度も増加し、その結果、たとえ分子の平均の速さは同じままであっても、分子が互いに出会う頻度が大きくなるからである。

具体例 1B・3 分子衝突

「具体例 1B・2」から、1.00 atm (101 kPa), 25 °C の試料中の N₂ 分子に対して、 $v_{\text{rel}} = 728 \text{ m s}^{-1}$ である。それゆえ、表 1B・1 から $\sigma = 0.43 \text{ nm}^2$ ($0.43 \times 10^{-18} \text{ m}^2$ に相当) を用いると、(1B・11b) 式から、

$$z = \frac{(0.43 \times 10^{-18} \text{ m}^2) \times (728 \text{ m s}^{-1}) \times (1.01 \times 10^5 \text{ Pa})}{(1.381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}) \times (298 \text{ K})}$$
$$= 7.7 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$$

を得る。したがって、ある一つの特定の分子は、単位時間あたりおよそ 8×10^9 回衝突する。気体で起こるできごとの時間スケールがわかり始めたことだろう。

(b) 平均自由行程

衝突頻度がわかると平均自由行程¹⁾ λ (ラムダ) を計算することができる。 λ はある分子が衝突してから次の衝突までに移動する平均距離である。ある分子が頻度 z で衝突すると、その分子は衝突と衝突の間の自由な飛行時間に $1/z$ を費やし、距離 $(1/z) v_{\text{rel}}$ を移動する。つまり、平均自由行程は、

$$\lambda = \frac{v_{\text{rel}}}{z} \quad \text{完全気体} \quad \text{平均自由行程} \quad (1B \cdot 12)$$

である。(1B・11b) 式の z を上式に代入すると、

$$\lambda = \frac{kT}{\sigma p} \quad \text{完全気体} \quad \text{平均自由行程} \quad (1B \cdot 13)$$

を得る。圧力が 2 倍になると平均自由行程は半分になる。

具体例 1B・4 平均自由行程

「具体例 1B・2」では、25 °C の N₂ 分子に対して $v_{\text{rel}} = 728 \text{ m s}^{-1}$ であることを示した。また、「具体例 1B・3」では、1.00 atm のとき $z = 7.7 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ であることを示した。このときの N₂ 分子の平均自由行程は、

$$\lambda = \frac{728 \text{ m s}^{-1}}{7.7 \times 10^9 \text{ s}^{-1}} = 9.5 \times 10^{-8} \text{ m}$$

である。これは 95 nm であり、分子直径のおよそ 10^3 倍に相当する。

• 気体における衝突頻度

衝突密度 Z_{AB} … ある時間内にある領域で起こる(A,B)の衝突の数を体積と時間で割ったもの

$$Z_{AB} = \sigma \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} N_A^2 [A][B] \quad (98)$$

(教科書940頁、具体例21A.1)

(教科書940頁、根拠21A.1)

衝突断面積 … σ

$$\sigma = \pi d^2 \quad d = \frac{1}{2} (d_A + d_B) \quad (99)$$

(教科書940頁、図21A.1)

具体例 21A・1 衝突密度

衝突密度は非常に大きいこともある。たとえば、25 °C、1.0 bar の窒素において、 $[N_2] \approx 40 \text{ mol m}^{-3}$ で $\sigma = 0.43 \text{ nm}^2$ 、 $m_{N_2} = 28.02 m_u$ のとき、衝突密度は、

$$\begin{aligned} Z_{N_2N_2} &= (4.3 \times 10^{-19} \text{ m}^2) \\ &\times \left(\frac{4 \times (1.381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}) \times (298 \text{ K})}{\pi \times 28.02 \times (1.661 \times 10^{-27} \text{ kg})} \right)^{1/2} \\ &\times (6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})^2 \times (40 \text{ mol m}^{-3})^2 \\ &= 8.4 \times 10^{34} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

となる。1 cm³ 中であつても、1 ps の間に 8×10^{16} 回以上の衝突が起こっている。

自習問題 21A・1 同じ条件下で、水素分子の衝突密度を求めよ。 [答: $Z_{H_2H_2} = 2.0 \times 10^{35} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$]

根拠 21A.1 衝突密度

「トピック 1B」で扱ったように、A 分子の気体で、質量が m_A のある 1 個の A 分子の衝突頻度 z は、 $z = \sigma v_{\text{rel}} \mathcal{N}_A$ となる。 \mathcal{N}_A は A 分子の数密度、 v_{rel} は平均相対速さである。「トピック 1B」で示したように $v_{\text{rel}} = 2^{1/2} v_{\text{mean}}$ 、ここで、 $v_{\text{mean}} = (8kT/\pi m)^{1/2}$ である。あとで便利になるので、 $\mu = \frac{1}{2} m$ (質量 m の同種分子の場合) として、 $v_{\text{rel}} = (8kT/\pi \mu)^{1/2}$ と書く。この式は μ を異種分子種の換算質量であると解釈すれば、その平均相対速さでも成り立つ。

全衝突密度は衝突頻度に A 分子の数密度を掛けたものであるから、

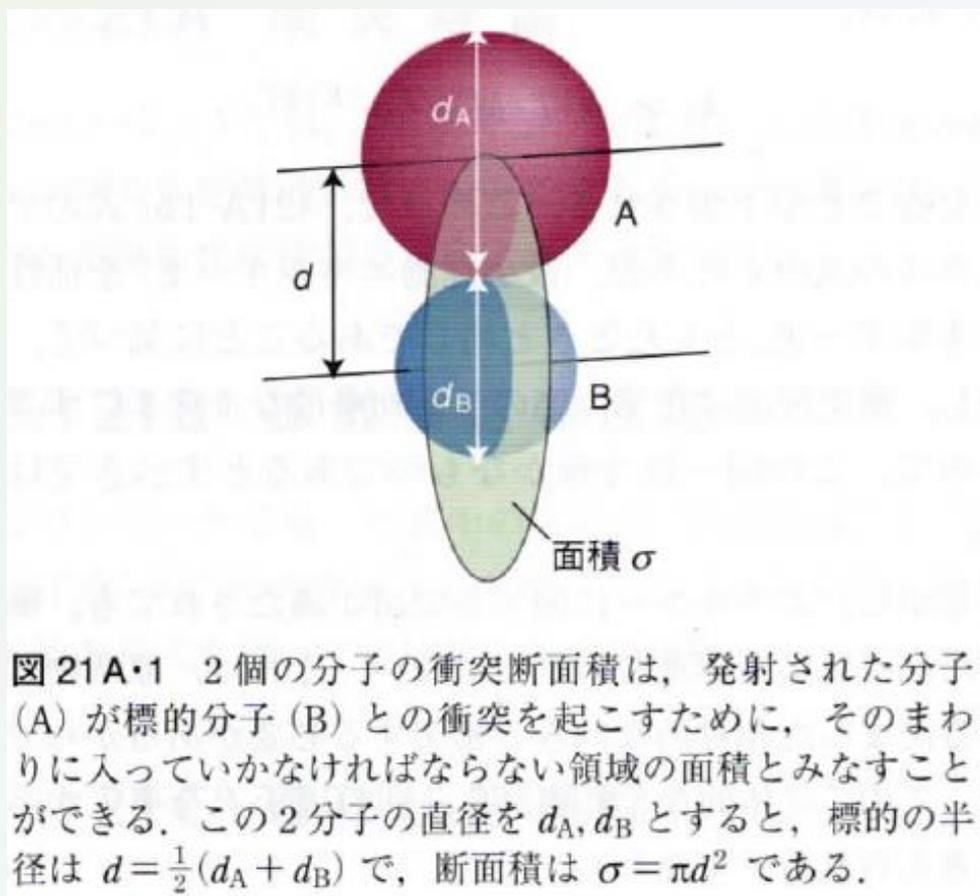
$$Z_{AA} = \frac{1}{2} z \mathcal{N}_A = \frac{1}{2} \sigma v_{\text{rel}} \mathcal{N}_A^2$$

で与えられる。 $\frac{1}{2}$ という因子は衝突数を二重に数えるのを避けるためである。(それらの正体はともかく、一つの A 分子ともう一つの A 分子が衝突するのを 1 回と数える)。数密度が $\mathcal{N}_A, \mathcal{N}_B$ の A と B の分子の衝突に対しての衝突密度は、

$$Z_{AB} = \sigma v_{\text{rel}} \mathcal{N}_A \mathcal{N}_B$$

である。ここで、 $\frac{1}{2}$ の因子がないのは、ある A 分子が任意の B 分子と衝突するのを、1 回の衝突と数えるからである。分子 J の数密度は $\mathcal{N}_J = N_A [J]$ である。ここで、 $[J]$ はそのモル濃度、 N_A はアボガドロ定数である。そこで (21A.3) 式が得られる。

教科書940頁、図21A.1



A,Bの直径・・・ d_A, d_B

換算質量・・・ μ

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \quad (100)$$

分子Aどうしの衝突では

$$Z_{AA} = \sigma \left(\frac{4kT}{\pi m_A} \right)^{1/2} N_A^2 [A]^2 \quad (101)$$

• エネルギーについての要請

A分子の数密度 $\cdot \cdot N_A$

$$\frac{dN_A}{dt} = -\sigma(\varepsilon)v_{\text{rel}}N_A N_B \quad (102)$$

モル濃度を用いると

$$\frac{d[A]}{dt} = -\sigma(\varepsilon)v_{\text{rel}}N_A[A][B] \quad (103)$$

相対運動の運動エネルギーは $\varepsilon = \frac{1}{2}\mu v_{\text{rel}}^2$ なので、
相対速度は $v_{\text{rel}} = (2\varepsilon/\mu)^{1/2}$ である。

ボルツマン分布関数で平均する。

$$\frac{d[A]}{dt} = -\left\{ \int_0^{\infty} \sigma(\varepsilon) v_{\text{rel}} f(\varepsilon) d\varepsilon \right\} N_A [A][B] \quad (104)$$

速度定数は

$$k_r = N_A \int_0^{\infty} \sigma(\varepsilon) v_{\text{rel}} f(\varepsilon) d\varepsilon \quad (105)$$

運動エネルギーが ε_a 以下では反応に至る衝突断面積は0とする。

運動エネルギーが ε_a 以上では

$$\sigma(\varepsilon) = \left(1 - \frac{\varepsilon_a}{\varepsilon}\right)\sigma \quad (106)$$

(教科書941頁、根拠21A.2)

(教科書941頁、図21A.2)

(104)の積分を計算して

$$k_r = \sigma N_A v_{\text{rel}} e^{-E_a/RT} \quad (107)$$

(教科書942頁、根拠21A.3)

教科書941頁、図21A.2

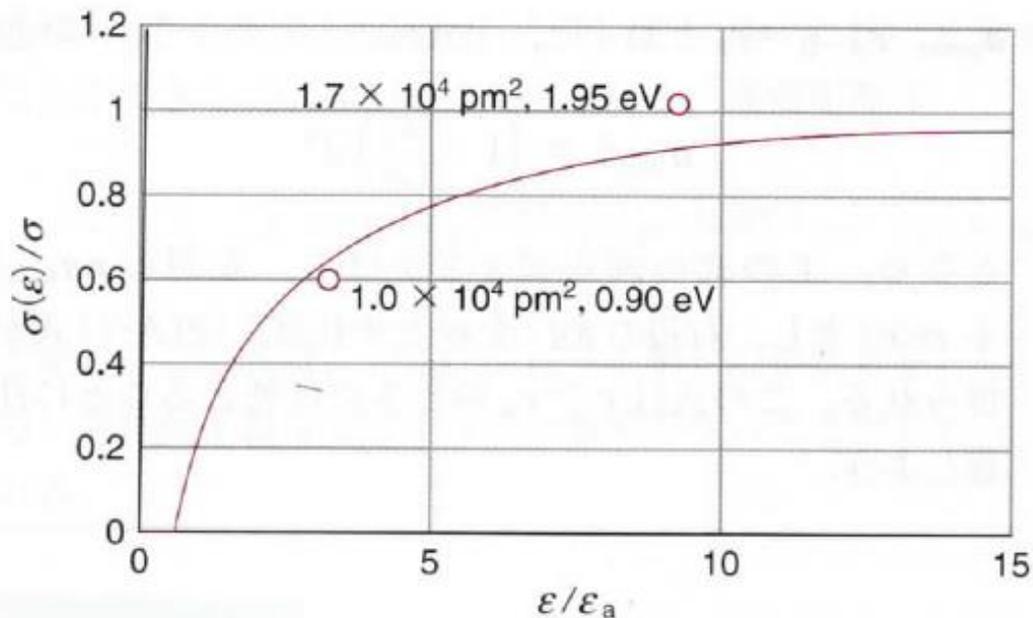


図 21A・2 エネルギーを (21A・7) 式で表したときの反応性の断面積の変化. データ点は反応 $\text{H} + \text{D}_2 \rightarrow \text{HD} + \text{D}$ の実験からのもの [K. Tsukiyama, *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **84**, 1934 (1986).]

根拠 21A.2 速度定数

2個の分子AとBとが相対速さ v_{rel} , 相対運動エネルギー $\epsilon = \frac{1}{2}\mu v_{\text{rel}}^2$ で衝突すると考えよう(図21A.3). 直感的にはAとBの正面衝突が化学反応をひき起こすのに最も効果的であろう. その場合は, AとBの中心を結ぶベクトルを含む軸に沿った相対速度の成分 $v_{\text{rel,A-B}}$ が大きいはずである. 図21A.3に示された角 θ と距離 a と d の定義から, 三角法を使うと,

$$v_{\text{rel,A-B}} = v_{\text{rel}} \cos\theta = v_{\text{rel}} \left(\frac{d^2 - a^2}{d^2} \right)^{1/2}$$

が得られる. 運動エネルギーのうち, 正面衝突成分 $\epsilon_{\text{A-B}}$ だけが反応に有効であると仮定しよう. 上の式の両辺を2乗して $\frac{1}{2}\mu$ を掛けると,

$$\epsilon_{\text{A-B}} = \epsilon \times \frac{d^2 - a^2}{d^2}$$

となる. 生成物ができるためのしきい値 ϵ_a があるということは, a にある最大値 a_{max} があって, それを超えると反応が起こらないということである. 上の式で $a =$

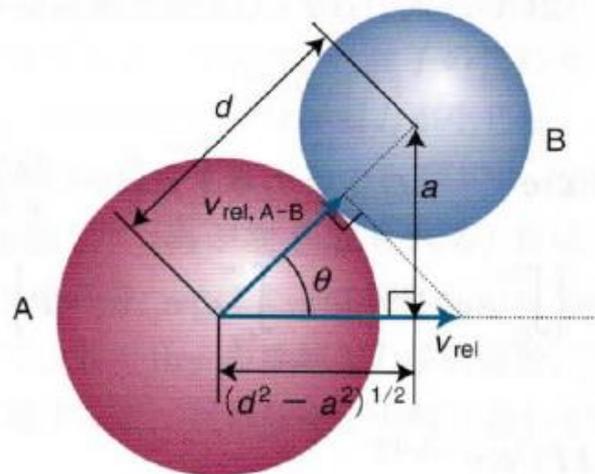


図21A.3 A, B 2分子の衝突断面積の相対的運動エネルギーへの依存性の計算に使ったパラメーター.

a_{max} , $\epsilon_{\text{A-B}} = \epsilon_a$ とおくと, 上式は,

$$a_{\text{max}}^2 = \left(1 - \frac{\epsilon_a}{\epsilon} \right) d^2$$

となる. 上の式の両辺に π をかける. 左辺の πa_{max}^2 を $\sigma(\epsilon)$ とし, 右辺の πd^2 を σ とすれば, (21A.7) 式が得られる. この式は $\epsilon > \epsilon_a$ のときだけ使えることに注意しよう.

根拠 21A・3 速度定数

分子の速さのマクスウェル-ボルツマン分布は「トピック 1B」の (1B・4) 式,

$$f(v) dv = 4\pi \left(\frac{\mu}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-\mu v^2/2kT} dv$$

(ここでは M/R を μ/k とした) となる。この式は、 $\varepsilon = \frac{1}{2}\mu v^2$ と書けば、運動エネルギー ε で表すことができ、 $dv = d\varepsilon/(2\mu\varepsilon)^{1/2}$ となる。このとき、

$$\begin{aligned} f(v) dv &= 4\pi \left(\frac{\mu}{2\pi kT} \right)^{3/2} \left(\frac{2\varepsilon}{\mu} \right) e^{-\varepsilon/kT} \frac{d\varepsilon}{(2\mu\varepsilon)^{1/2}} \\ &= 2\pi \left(\frac{1}{\pi kT} \right)^{3/2} \varepsilon^{1/2} e^{-\varepsilon/kT} d\varepsilon = f(\varepsilon) d\varepsilon \end{aligned}$$

となる。それゆえ、求めなければならない積分は、

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \sigma(\varepsilon) \overbrace{\left(\frac{2\varepsilon}{\mu} \right)^{1/2}}^{v_{\text{rel}}} f(\varepsilon) d\varepsilon \\ &= 2\pi \left(\frac{1}{\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^\infty \sigma(\varepsilon) \left(\frac{2\varepsilon}{\mu} \right)^{1/2} \varepsilon^{1/2} e^{-\varepsilon/kT} d\varepsilon \\ &= \left(\frac{8}{\pi\mu kT} \right)^{1/2} \left(\frac{1}{kT} \right) \int_0^\infty \varepsilon \sigma(\varepsilon) e^{-\varepsilon/kT} d\varepsilon \end{aligned}$$

ここで、(21A・7) 式の $\sigma(\varepsilon)$ の近似を導入して、

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \varepsilon \sigma(\varepsilon) e^{-\varepsilon/kT} d\varepsilon &\stackrel{\substack{\varepsilon < \varepsilon_a \text{ のとき} \\ \sigma = 0}}{\hat{=}} \sigma \int_{\varepsilon_a}^\infty \varepsilon \left(1 - \frac{\varepsilon_a}{\varepsilon} \right) e^{-\varepsilon/kT} d\varepsilon \\ &= \sigma \left\{ \int_{\varepsilon_a}^\infty \varepsilon e^{-\varepsilon/kT} d\varepsilon - \int_{\varepsilon_a}^\infty \varepsilon_a e^{-\varepsilon/kT} d\varepsilon \right\} \end{aligned}$$

積分E.1

$$\hat{=} (kT)^2 \sigma e^{-\varepsilon_a/kT}$$

を求めればよい。したがって (21A・8) 式の場合と同様に得られる (ただし、 $\varepsilon_a/kT = E_a/RT$ とおく)。

$$\int_0^\infty \sigma(\varepsilon) v_{\text{rel}} f(\varepsilon) d\varepsilon = \sigma \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} e^{-\varepsilon_a/kT}$$

これはアレニウス式 $k_r = Ae^{-E_a/RT}$ の形になっている。
活性化エネルギー E_a とは接近線方向の運動エネルギー
頻度因子 A とは反応性の衝突の起こる頻度の目安
 A, B それぞれの衝突断面積が $\sigma_A = \pi d_A^2, \sigma_B = \pi d_B^2$
であるとき、 AB の衝突断面積は $d = \frac{1}{2}(d_A + d_B)$ として
$$\sigma = \pi d^2 \approx \frac{1}{4}(\sigma_A^{1/2} + \sigma_B^{1/2})^2$$

となる。

(教科書942頁、具体例21A.2)

教科書942頁、具体例21A.2

具体例 21A.2 反応速度

反応 $\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$ の 628 K における反応速度定数を計算するために、まず、 $m(\text{H}_2) = 2.016 m_u$ および $m(\text{C}_2\text{H}_4) = 28.05 m_u$ を用いて換算質量を計算しなければならない。直接計算すると、 $\mu = 3.123 \times 10^{-27} \text{ kg}$ が得られる。したがって、

$$\left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{1/2} = \left(\frac{8 \times (1.381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}) \times (628 \text{ K})}{\pi \times (3.123 \times 10^{-27} \text{ kg})}\right)^{1/2}$$

$$= 2.65 \cdots \text{ km s}^{-1}$$

となる。表 1B.1 より、 $\sigma(\text{H}_2) = 0.27 \text{ nm}^2$ 、 $\sigma(\text{C}_2\text{H}_4) = 0.64 \text{ nm}^2$ であるから、 $\sigma(\text{H}_2, \text{C}_2\text{H}_4) \approx 0.44 \text{ nm}^2$ となる。表 21A.1 より活性化エネルギーは 180 kJ mol^{-1} の大きさなので、結果として、

$$k_r = (4.4 \times 10^{-19} \text{ m}^2) \times (2.65 \cdots \times 10^3 \text{ m s}^{-1})$$

$$\times (6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})$$

$$\times e^{-(1.80 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1}) / (8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (628 \text{ K})}$$

$$= \overbrace{7.04 \cdots \times 10^8 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}}^A \times e^{-34.4 \cdots}$$

$$= 7.5 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

すなわち、 $7.5 \times 10^{-4} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ となる。

自習問題 21A.2 反応 $\text{NO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{NOCl} + \text{Cl}$ に対

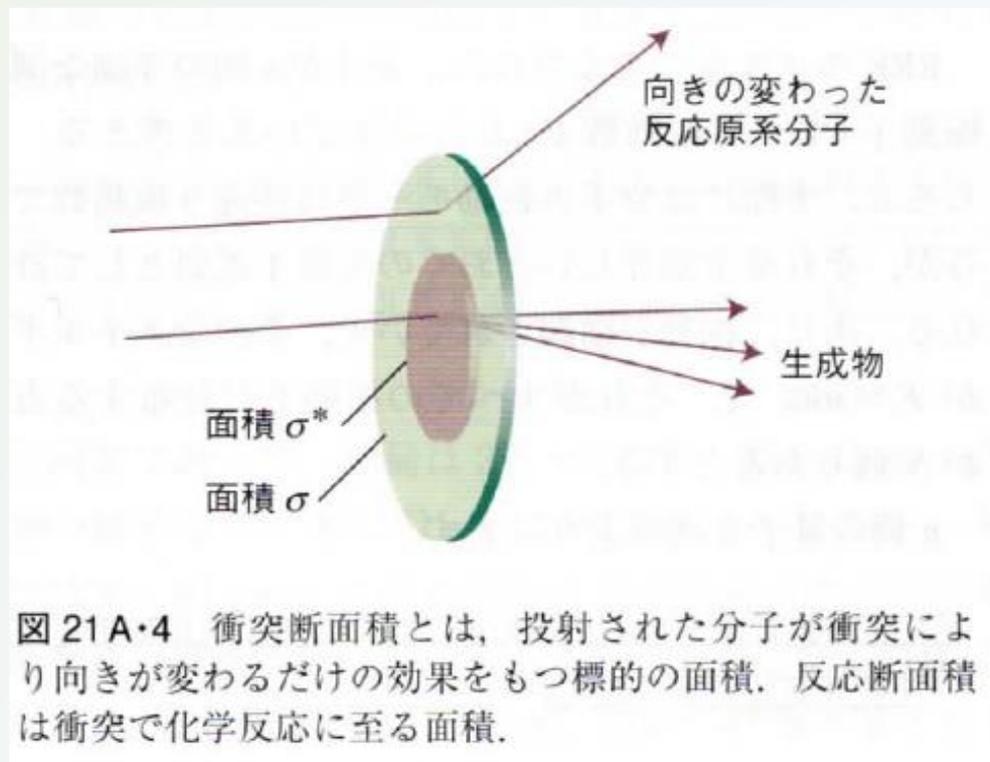
- 立体的関係についての要請
気相反応のアレニウスパラメーター
(教科書943頁、表21A.1)
立体因子 P
(教科書943頁、図21A.4)

表 21A・1^{a)} 気相反応のアレニウスパラメーター

	$A/(\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1})$		$E_a/$ (kJ mol^{-1})	P
	実験	理論		
$2\text{NOCl} \rightarrow 2\text{NO} + 2\text{Cl}$	9.4×10^9	5.9×10^{10}	102	0.16
$2\text{ClO} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{O}_2$	6.3×10^7	2.5×10^{10}	0	2.5×10^{-3}
$\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	1.24×10^6	7.4×10^{11}	180	1.7×10^{-6}
$\text{K} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{KBr} + \text{Br}$	1.0×10^{12}	2.1×10^{11}	0	4.8

a) 巻末資料「データ」にさらに多くの値がある。

教科書943頁、図21A.4



反応断面積 $\sigma^* = P\sigma$

$$k_r = P\sigma N_A \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} e^{-E_a/RT} \quad (108)$$

(教科書943頁、具体例21A.3)

反応 $K + Br_2 \rightarrow KBr + Br$ の実験値 $P=4.8$

銩機構・・電子(銩)がKから Br_2 へ跳び移る。

(教科書944頁、例題21A.1)

教科書943頁、具体例21A.3

具体例 21A.3 立体因子

反応 $\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$ の頻度因子は、628 K で $1.24 \times 10^6 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であることが実験により明らかになっている。「具体例 21A.2」で、 $A = 7.04 \cdots \times 10^{11} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ が得られた。したがって、この反応の立体因子は、

$$P = \frac{A_{\text{experimental}}}{A_{\text{calculated}}} = \frac{1.24 \times 10^6 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}}{7.04 \cdots \times 10^{11} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}} \approx 1.8 \times 10^{-6}$$

となる。非常に小さな P の値は、この反応でそれなりの速度を得るためになぜ触媒が必要かという理由の一つになる。一般的には、より複雑な原系分子ほど、 P の値が小さくなる。

自習問題 21A.3 反応 $\text{NO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{NOCl} + \text{Cl}$ に対して、298 K で $A = 4.0 \times 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ である。この反応の P 因子を計算せよ。（「自習問題 21A.2」を見よ） [答: 0.019]

例題 21A.1 立体因子の予測

電子がKからBr₂に跳び移るのがエネルギー的に有利となる距離を計算することで、銩機構のPの値を求めよ。ここで、反応物を球とみなし、その半径の和を400 pmとせよ。

解法 まず、衝突する粒子の間の相互作用エネルギーへのすべての寄与を数え上げる。K + Br₂ → K⁺ + Br₂⁻の過程のエネルギーには三つの寄与がある。第一はKのイオン化エネルギーIである。第二は、Br₂の電子親和力E_{ea}である。第三はイオンができたときのイオン間のクーロン相互作用エネルギーである。これは、間隔がRのとき $-e^2/4\pi\epsilon_0 R$ である。これらの三つの寄与の和が正から負に変わるとき(すなわち和が0のとき)電子が跳び移り、エネルギー的に有利となる。

解答 間隔Rで、電子移動が起こるときのエネルギーの正味の変化は、

$$E = I - E_{ea} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

である。イオン化エネルギーIはE_{ea}より大きいから、Eが負になるにはRが、

$$R = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0(I - E_{ea})}$$

で与えられるある臨界値R*よりも小さい値にまで減少したときだけである。粒子の間隔がこの値になったとき、KからBr₂へ銩が発射されるので、反応性断面積は $\sigma^* = \pi R^{*2}$ であるとする事ができる。このσ*の値から、立体因子は、

$$P = \frac{\sigma^*}{\sigma} = \frac{R^{*2}}{d^2} = \left\{ \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 d(I - E_{ea})} \right\}^2$$

となる。ここで、dは球とした反応物の半径の和で $d = R(K) + R(\text{Br}_2)$ である。I = 420 kJ mol⁻¹ (0.7 aJに相当)、E_{ea} ≈ 250 kJ mol⁻¹ (0.42 aJに相当する)、d = 400 pmを入れると、P = 4.2 となって実験値(4.8)と良く一致する。

自習問題 21A.4 NaとCl₂が銩機構で反応するときのPを求めよ。d ≈ 350 pmでE_{ea} ≈ 230 kJ mol⁻¹とせよ。
[答: 2.2]

復習:ボルツマン分布

(教科書15-17頁)

(a) ボルツマン分布

$T > 0$ で試料中の分子は絶えず熱運動しているので、そのとり得るエネルギー準位に分子が分布している。ある分子は、ある瞬間に低エネルギー準位の状態をとり、その後直ちに、別の高エネルギー準位に励起することがあるだろう。ある単一分子の状態の成り行きを把握することは不可能であるが、各状態にある分子の平均の数について言及することは可能である。つまり、(温度が同じに保たれるならば)個々の分子は衝突の結果としてその状態を変えるかもしれないが、各状態にある平均の数は一定である。

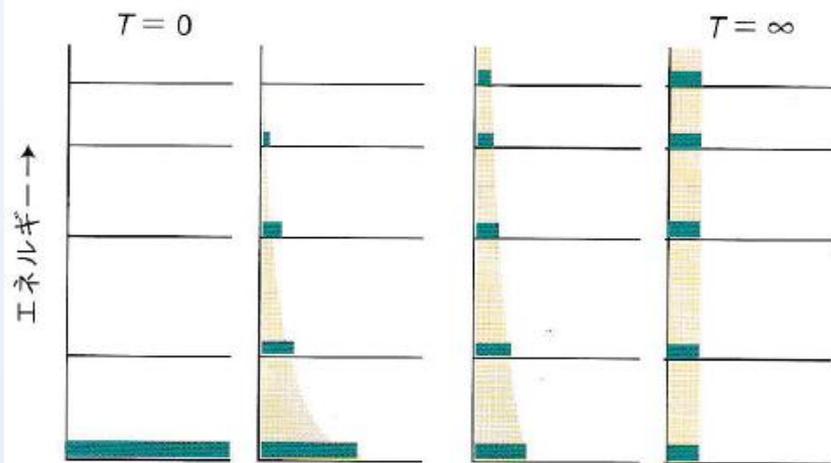
ある状態にある分子の平均の数を、その状態の**占有数**¹⁾という。 $T=0$ では、最も低いエネルギー状態だけが占有される。いくつかの分子は、温度の上昇によってより高いエネルギー状態に励起する。さらに温度が上昇すると、より多くの状態が占有できるようになる(図B・4)。19世紀の終わり、オーストリアの科学者であるボルツマン²⁾によりさまざまなエネルギー状態の相対的な占有数を計算するための式が導かれ、これを**ボルツマン分布**³⁾という。この式は、

$$\frac{N_i}{N_j} = e^{-(\epsilon_i - \epsilon_j)/kT} \quad \text{ボルツマン分布} \quad (\text{B} \cdot 25 \text{a})$$

与えられ、エネルギー ϵ_i と ϵ_j の状態を占める粒子数の比が得られる。ここで、 k は**ボルツマン定数**⁴⁾であり、 $k = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ の基礎物理定数である。化学では、一般に個々の分子のエネルギーではなく、分子のモル当たりのエネルギー E_i が使われ、 $E_i = N_A \epsilon_i$ である。ここで、 N_A はアボガドロ定数である。(B・25a)式の指数部分の分子と分母の両方に N_A を掛けると、(B・25a)式は、

$$\frac{N_i}{N_j} = e^{-(E_i - E_j)/RT} \quad \text{別のかたち} \quad \text{ボルツマン分布} \quad (\text{B} \cdot 25 \text{b})$$

となる。ここで、 $R = N_A k$ である。 k の“モル当たり”の量は、しばしば気体定数 R として現れる。ボルツマン分布は、物質の巨視的な性質を微視的な振舞いで表現するために欠くことができない。



図B・4 5つのエネルギー準位をもつある系が、温度が0から無限大に上昇するときの占有数のボルツマン分布。

- 占有数の分布はエネルギーと温度の指数関数で表される。
- 温度が上昇するほど、より多くのエネルギー準位が占有される。
- kT に比べて (回転状態や並進状態のように) エネルギー準位が互いに接近しているならば、(振動状態や電子状態のように) 大きく離れている場合よりも、多くの準位が占有されている。

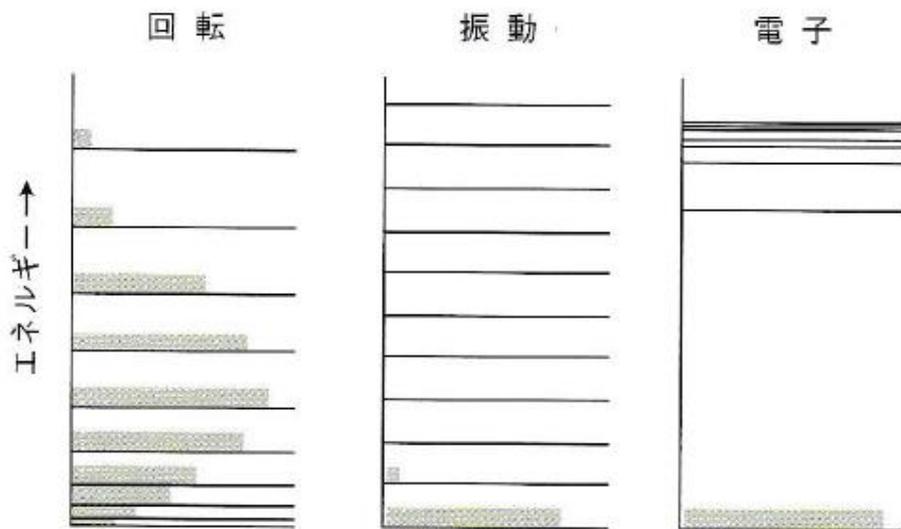
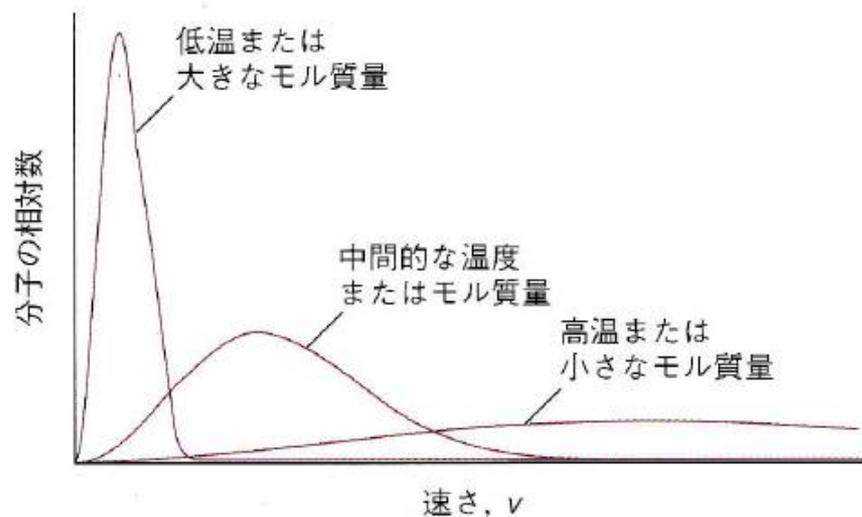


図 B・5 室温における回転、振動、電子のエネルギー準位の占有数のボルツマン分布。

微視的性質とバルクの性質との関係を述べた最も簡単な例の一つは、完全気体のモデルの一つである**分子運動論**¹⁾である。このモデルでは、分子をその大きさが無視できる粒子と考え、絶え間なく不規則に運動し、単純な衝突以外の相互作用をしないと仮定する。速さの違いはエネルギーの違いに対応する。したがって、ボルツマン分布を用いると、特定の温度において、ある速さをもつ分子の割合を予測することができる。ある特定の速さをもつ分子の割合を与える式は、**マクスウェル-ボルツマン分布**²⁾という。この分布の特徴を図 B・6 にまとめた。マクスウェル-ボルツマン分布は、分子の平均速さ v_{mean} が温度とその分子のモル質量に依存することを示す。

$$v_{\text{mean}} = \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} \quad \text{完全気体} \quad \text{分子の平均速さ} \quad (\text{B} \cdot 26)$$



復習:ボルツマン分布

(教科書15A, 649-655頁)

(a) そのときどきの配置

ある時刻に、 ε_0 のエネルギーをもつ 0 番目の状態に N_0 個の分子が、 ε_1 のエネルギーをもつ 1 番目の状態に N_1 個の分子が、それ以上の状態でも同様に分子が占拠しており、系の分子数の合計は $N_0 + N_1 + \dots = N$ であるとする。まず、これらのすべての状態が厳密に同じエネルギーをとるときを考えよう。各状態の占有数 N_0, N_1, \dots の集合 $\{N_0, N_1, \dots\}$ を考え、その数値をすべて指定したものを、この系のそのときどきの**配置**¹⁾という。分子どうしの衝突が各状態の占有数を変えることがあるので、そのときどきの配置は時間的に揺らいでいる。ここではすべての配置のエネルギーが同等になっているので、特に条件を付けることなく N 個の分子は各状態に何個ずつでも配分できる。

そのときどきの配置としては、多数の異なったものを書き出すことができる。たとえば、すべての分子が 0 番目の状態にある $\{N, 0, 0, \dots\}$ とか、分子 2 個だけが 1 番目の状態にある $\{N-2, 2, 0, 0, \dots\}$ 、などである。前者と比べると後者の方がそもそもずっと蓋然性が高い。これは、 $\{N, 0, 0, \dots\}$ は 1 通りしかとりようがないのに対し、 $\{N-2, 2, 0, \dots\}$ には $\frac{1}{2}N(N-1)$ 通りの異なる可能性があることによる(図 15A・1 およびこの後の「根拠」を参照のこと)。ということは、分子衝突によって系が $\{N, 0, 0, \dots\}$ と $\{N-2, 2, 0, \dots\}$ の配置の間を揺らいでいるときには、系はほとんどいつでも後者の、よりとりやすい配置に見いだされることになる。特に、 N が大きいときはなおさらである。そのため、この二つの配置間を自由に往き来している系は、ほぼ純粋に後者の配置に由来する性質を示すこととなる。一般の配置 $\{N_0, N_1, \dots\}$ が \mathcal{W} 個の異なるとり方を許すとき、この \mathcal{W} をこの配置の**重み**²⁾(重率)という。配置の重みは、

$$\mathcal{W} = \frac{N!}{N_0!N_1!N_2!\dots} \dots \quad \text{配置の重み} \quad (15A\cdot 1)$$

で与えられる。ここで、 $x! = x \cdot (x-1) \cdot \dots \cdot 2 \cdot 1$ を意味し、 $0! = 1$ である。(15A・1) 式は前出の式 $\mathcal{W} = \frac{1}{2}N(N-1)$ を一般化したもので、配置 $\{N-2, 2, 0, \dots\}$ に対しては元の式へと還元される。

根拠 15A・1 配置ごとの重み

まず、配置 $\{N-2, 2, 0, 0, \dots\}$ の重みを考えてみよう。この配置は、配置 $\{N, 0, 0, 0, \dots\}$ から、状態 0 にある分子のうち 2 個を状態 1 に移動したものである。どの分子を状態 1 に移動するかには N 通りの選び方がある。二つ目の分子を選ぶには $N-1$ 通りの可能性があるので、2 個を移動するには都合、 $N(N-1)$ 通りとなる。ただし、ここで(太郎、花子)というとり方と(花子、太郎)というとり方は同じ配置に相当し区別すべきではないので、総計のうち半分のみが区別しうる配置となり、その総数は $\frac{1}{2}N(N-1)$ 通りとなる。

では、この知見を一般化しよう。 N 個のボールを複数の容器に分配するやり方の数を考える。一つ目のボールは N 通りの異なる選び方ができる。次のボールは残ったものから $N-1$ 通りの異なる選び方ができる。続けて選んでいって、容器にボールを移す選び方は最終的に $N \cdot (N-1) \cdot \dots \cdot 2 \cdot 1 = N!$ 通りとなる。しかし、たとえば ε_0 と名づけられた容器に N_0 個のボールが入っているとすると、同じボールを選びとるにしても $N_0!$ 通りの異なる順番が考えられる(図 15A・2)。同様に、 ε_1 と名づ

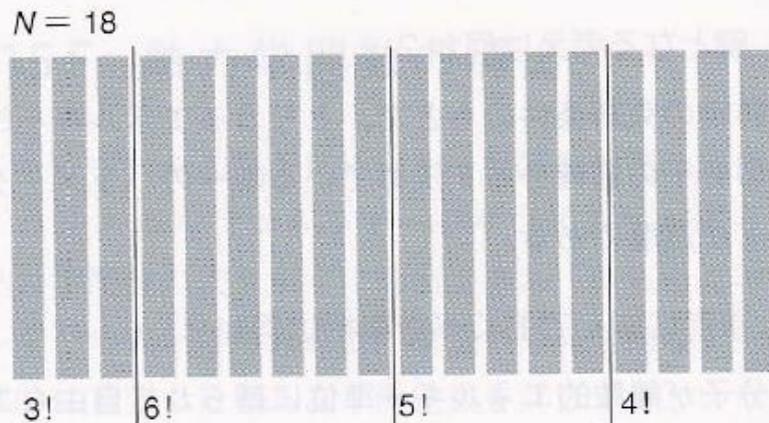


図 15A・2 ここに示したように 18 分子を四つの容器 (3 本の垂直線で隔てられている) に分配するには $18!$ 通りの異なる並べ方がある。しかしながら、一つ目の容器に 3 分子を入れる $3!$ 通りの選び方は等価であり、二つ目の容器に 6 分子を入れる $6!$ 通りの選び方も等価である。それ以降も同様なので、区別可能な分配の仕方は $18! / (3!6!5!4!)$ 、すなわちおよそ 5 億 1 千 5 百万通りとなる。

けられた容器に N_1 個のボールが入っているなら $N_1!$ 通りの異なる順番が可能であるし、以下同様に考えられる。そこで、ボールを入れた順番によらず、容器 ε_0 に N_0 個、容器 ε_1 に N_1 個、等々となるよう分配する、区別可能な分け方の総数は、 $N! / (N_0! N_1! \dots)$ となり、(15A・1) 式と一致する。

のちにわかるように、重みそのものよりも重みの自然対数 $\ln \mathcal{W}$ を使う方がずっと便利である。すると、次の式、

$$\ln \mathcal{W} = \ln \frac{N!}{N_0! N_1! N_2! \dots}$$

$$\ln\left(\frac{x}{y}\right) = \ln x - \ln y$$

$$\stackrel{\uparrow}{=} \ln N! - \ln N_0! N_1! N_2! \dots$$

$$\ln xy = \ln x + \ln y$$

$$\stackrel{\uparrow}{=} \ln N! - \ln N_0! - \ln N_1! - \ln N_2! - \dots$$

$$= \ln N! - \sum_i \ln N_i!$$

が必要となるだろう。 $\ln \mathcal{W}$ を導入する理由の一端は、近似が容易になることである。特に、階乗についてはスターリングの近似式¹⁾、

$$\ln x! \approx \left(x + \frac{1}{2}\right) \ln x - x + \frac{1}{2} \ln 2\pi \quad x \gg 1$$

スターリングの近似式 (15A・2a)

で簡単なかたちに行える。この近似は、 x がおよそ 10 を越えると誤差 1 パーセント未満となる。ここで扱う x はさらにずっと大きな値であるので、簡易版の式、

$$\ln x! \approx x \ln x - x \quad x \gg 1$$

スターリングの近似式 (15A・2b)

で十分である。そこで、重みの近似式は、

$$\ln \mathcal{W} = \{N \ln N - N\} - \sum_i \{N_i \ln N_i - N_i\}$$

$$= N \ln N - N - \sum_i N_i \ln N_i + N \quad \left[\sum_i N_i = N \text{ より}\right]$$

$$= N \ln N - \sum_i N_i \ln N_i \quad (15A \cdot 3)$$

となる。

ここで、分子が異なるエネルギー状態をとってもよいものとしよう。困難の1点目は、この変更に伴って生じるのだが、系の全エネルギーが指定された一定のものとなるような配置のみが許容されるという制限を課さなくてはならない。この要請は多数の配置を除外することになる。たとえば、配置 $\{N, 0, 0, \dots\}$ と $\{N-2, 2, 0, \dots\}$ は (ϵ_0 と ϵ_1 がたまたま同じエネルギーでない限り) 異なるエネルギーをもつので、一つの孤立系でともに起こることはありえない。重みが最大となる配置を探すうえで、その配置が条件、

$$\sum_i N_i \epsilon_i = E \quad \begin{array}{l} \text{一定の} \\ \text{エネルギー} \end{array} \quad \text{エネルギー条件} \quad (15A\cdot4)$$

をも満たす必要があることがわかる。ここで、 E は系の全エネルギーである。

制約の2点目は、系の全分子数も (N 個に) 固定されているので、すべての状態の占有数を同時に任意の値へと変化させるわけにはいかない、という点である。そのため、ある状態の占有数を1だけ増やすと、どれか他の状態の占有数を1だけ減らす必要に迫られることとなる。すると、 \mathcal{W} の最大値の探索に際して、条件、

$$\sum_i N_i = N \quad \begin{array}{l} \text{一定の全分子数} \end{array} \quad \text{分子数条件} \quad (15A\cdot5)$$

がさらに課される。次節で示すように、最大重みをもつ配置においては、(15A・4) 式および (15A・5) 式の束縛条件のために、状態の占有数はその状態のエネルギーに依存し、ボルツマン分布²⁾、

$$\frac{N_i}{N} = \frac{e^{-\beta \epsilon_i}}{\sum_i e^{-\beta \epsilon_i}} \quad \text{ボルツマン分布} \quad (15A\cdot6a)$$

に従っている。(15A・6a) 式の分母を記号 q で表し、これを分配関数³⁾、

$$q = \sum_i e^{-\beta \epsilon_i} \quad \text{定義} \quad \text{分配関数} \quad (15A\cdot6b)$$

(c) 状態の相対占有数

状態の相対占有数だけを知りたいのであれば、ボルツマン分布の分母にある和を計算する必要がなくなる。これは、比をとると相殺するためである。

$$\frac{N_i}{N_j} = \frac{e^{-\beta \epsilon_i}}{e^{-\beta \epsilon_j}} = e^{-\beta(\epsilon_i - \epsilon_j)}$$

$$\text{熱平衡} \quad \text{ボルツマン占有数の比} \quad (15A\cdot8a)$$

15A・2 ボルツマン分布の導出

すでに述べたように、 \mathcal{W} をそのまま使うよりも $\ln \mathcal{W}$ の方が扱いやすい。そこで、ボルツマン分布の式の導出にあたっては、 \mathcal{W} を直接扱うのではなく、 $\ln \mathcal{W}$ を極大化する条件を求めよう。 $\ln \mathcal{W}$ はすべての N_i に依存しているので、配置が変化して N_i が $N_i + dN_i$ になるとき、その関数 $\ln \mathcal{W}$ は $\ln \mathcal{W} + d \ln \mathcal{W}$ へと変化する。ここで、

$$d \ln \mathcal{W} = \sum_i \left(\frac{\partial \ln \mathcal{W}}{\partial N_i} \right) dN_i$$

である。この式が意味しているのは、 $\ln \mathcal{W}$ の変化が個々の N_i の変化に伴う寄与の和で表されるということである。

(a) 束縛条件の役割

極大においては $d \ln \mathcal{W} = 0$ となる。しかし、 N_i の変化は、二つの束縛条件、

$$\sum_i \varepsilon_i dN_i = 0 \quad \sum_i dN_i = 0 \quad \text{束縛条件} \quad (15A\cdot9)$$

のもとで行う必要がある。初めの条件は、全エネルギーが保存されなくてはならないという意味であり、二つ目のものは、全分子数が変わらないことを意味する。この二つの制約のため、すべての dN_i が独立ではなくなり、 $d \ln \mathcal{W} = 0$ を単純に $(\partial \ln \mathcal{W} / \partial N_i) = 0$ とおいて解くことはできなくなる。

束縛条件を勘定に入れる方法を考案したのはフランスの数学者ラグランジュで、その方法を**未定乗数法**¹⁾ (道具箱 15A・1) という。この方法で必要になる手順は次のようなものである。

- 束縛条件をそれぞれ、ある定数倍して、対象とする変分方程式に加える。
- そうすると、変数がすべて独立として扱えるようになる。
- 導入した定数は、計算の最後に定められる。

道具箱 15A・1 ラグランジュの未定乗数法

複数の変数 x_1, x_2, \dots, x_n をもつ、ある関数 f の極大値 (もしくは極小値) を見いださなくてはならないとしよう。変数が x_i から $x_i + \delta x_i$ へとわずかに変化するとき、関数のほうは f から $f + \delta f$ へと変化する。ここで、

$$\delta f = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right) \delta x_i$$

と表せる。極小点もしくは極大点では $\delta f = 0$ となることから、

$$\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right) \delta x_i = 0$$

である。 x_i がすべて独立であれば、すべての δx_i は任意にとることができる、この式は個々の微係数を $(\partial f / \partial x_i) = 0$ とおいて解くことができる。 x_i がすべて独立ではないときには、 δx_i もすべて独立にはならず、もはやこのように単純には解けなくなる。そこで次のようにする。

変数の間に成り立つ束縛条件が $g=0$ のかたちの式で与えられるものとしよう。束縛条件 $g=0$ は常に成り立つので、この g は x_i が変わろうとも変化しない。すなわち、

$$\delta g = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial g}{\partial x_i} \right) \delta x_i = 0$$

となる。 δg が 0 なので、それにパラメーター λ を乗じて問題式に加えてもよい。

$$\sum_{i=1}^n \left\{ \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right) + \lambda \left(\frac{\partial g}{\partial x_i} \right) \right\} \delta x_i = 0$$

この式は、 δx のうちの一つ、たとえば δx_n を他のすべての δx_i で表すかたちに解くことができる。この系に課される束縛条件は一つだけと考えているので、 δx_n を除くすべての $\delta x_i (i=1, 2, \dots, n-1)$ は独立である。さて、 λ は任意の数なので、

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x_n} \right) + \lambda \left(\frac{\partial g}{\partial x_n} \right) = 0 \quad (A)$$

を満たすように選んでもかまわない。すると、

$$\sum_{i=1}^{n-1} \left\{ \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right) + \lambda \left(\frac{\partial g}{\partial x_i} \right) \right\} \delta x_i = 0$$

が得られる。この式に含まれる $n-1$ 個の変数は、今度は独立であるので、この式の解は、

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right) + \lambda \left(\frac{\partial g}{\partial x_i} \right) = 0 \quad i=1, 2, \dots, n-1$$

で与えられる。ところが、(A) 式がこの式とぴったり同じかたちをしているので、関数 f の極小点もしくは極大点を求めるために解くべき式は、

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right) + \lambda \left(\frac{\partial g}{\partial x_i} \right) = 0 \quad i=1, 2, \dots, n$$

となる。束縛条件がさらに数多く、 $g_1=0, g_2=0, \dots$ となるときには、この結果を各束縛条件に相当する乗数因子 $\lambda_1, \lambda_2, \dots$ を使って一般化し、

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right) + \lambda_1 \left(\frac{\partial g_1}{\partial x_i} \right) + \lambda_2 \left(\frac{\partial g_2}{\partial x_i} \right) + \dots = 0, \quad i=1, 2, \dots, n$$

を解けばよい。

かくして、二つの束縛条件に対応する二つの定数、 α および $-\beta$ を導入して、

$$\begin{aligned} \sum_i \left(\frac{\partial \ln \mathcal{W}}{\partial N_i} \right) dN_i + \alpha \sum_i dN_i - \beta \sum_i \varepsilon_i dN_i \\ = \sum_i \left\{ \left(\frac{\partial \ln \mathcal{W}}{\partial N_i} \right) + \alpha - \beta \varepsilon_i \right\} dN_i = 0 \end{aligned}$$

と書ける。こうすれば、すべての dN_i を独立に扱うことができる。ゆえに、 $d \ln \mathcal{W} = 0$ を満足する唯一の方法は、おのおのの i に対して、

$$\left(\frac{\partial \ln \mathcal{W}}{\partial N_i} \right) + \alpha - \beta \varepsilon_i = 0 \quad (15A \cdot 10)$$

が成り立つこととなる。このとき、 N_i はすべて最も確からしい値になっている。次の「根拠」で示すように、

$$\frac{\partial \ln \mathcal{W}}{\partial N_i} = -\ln \frac{N_i}{N} \quad (15A \cdot 11)$$

であるので、(15A・10)式から、

$$-\ln \frac{N_i}{N} + \alpha - \beta \varepsilon_i = 0$$

となり、結局、

$$\frac{N_i}{N} = e^{\alpha - \beta \varepsilon_i} \quad (15A \cdot 12)$$

が得られる。もうほとんどボルツマン分布が得られたといってもよい。

根拠 15A・2 重みの導関数

(15A・3)式から \mathcal{W} は、

$$\ln \mathcal{W} = N \ln N - \sum_i N_i \ln N_i$$

と与えられる。 $\ln \mathcal{W}$ を N_i で微分する前に準備をしておこう。この式は、

$$\ln \mathcal{W} = N \ln N - \sum_j N_j \ln N_j$$

と等価である。状態の“名前”を i から j に置き換えただけなのであたりまえであるが、和をとるのに使う i と、微分変数 N_i の i を混同しないために必要な操作である。この式を微分すると、

$$\frac{\partial \ln \mathcal{W}}{\partial N_i} = \frac{\partial (N \ln N)}{\partial N_i} - \sum_j \frac{\partial (N_j \ln N_j)}{\partial N_i}$$

となる。右辺の第1項にある微分(青字)は、

$$\begin{aligned} \frac{\partial (N \ln N)}{\partial N_i} &= \overbrace{\left(\frac{\partial N}{\partial N_i} \right)}^1 \ln N + N \overbrace{\left(\frac{\partial \ln N}{\partial N_i} \right)}^{(1/N) \partial N / \partial N_i} \\ &= \ln N + \overbrace{\frac{\partial N}{\partial N_i}}^1 = \ln N + 1 \end{aligned}$$

と計算できる。右辺2行目の第1項の $\ln N$ (青字) は、 $N = N_1 + N_2 + \dots$ をどの N_i で微分しても1になる、すなわち $\partial N / \partial N_i = 1$ となることから出てくる。右辺2行目の第2項は、 $\partial(\ln N) / \partial N_i = (1/N) \partial N / \partial N_i$ から出てくる。最後の1も同様に $\partial N / \partial N_i = 1$ から得られたものである。

第2項の微分には、まず、

$$\frac{\partial \ln N_j}{\partial N_i} = \frac{1}{N_j} \left(\frac{\partial N_j}{\partial N_i} \right)$$

から手をつけよう。 $i \neq j$ ならば N_j は N_i と独立であるので、 $\partial \ln N_j / \partial N_i = 0$ となる。しかしながら、 $i = j$ ならば $\partial \ln N_j / \partial N_i = 1$ なので、

$$\frac{\partial N_j}{\partial N_i} = \delta_{ij}$$

と書ける。ここで、 δ_{ij} はクロネッカーのデルタ ($i = j$ ならば $\delta_{ij} = 1$ 、それ以外は $\delta_{ij} = 0$) である。すると、

$$\begin{aligned} \sum_j \frac{\partial N_j \ln N_j}{\partial N_i} &= \sum_j \left[\overbrace{\left(\frac{\partial N_j}{\partial N_i} \right)}^{\delta_{ij}} \ln N_j + N_j \overbrace{\left(\frac{\partial \ln N_j}{\partial N_i} \right)}^{(1/N_j) \partial N_j / \partial N_i} \right] \\ &= \sum_j \left[\delta_{ij} \ln N_j + \left(\frac{\partial N_j}{\partial N_i} \right) \right] \\ &= \sum_j \delta_{ij} (\ln N_j + 1) = \ln N_i + 1 \end{aligned}$$

になる。二つの項を合わせると、

$$\frac{\partial \ln \mathcal{W}}{\partial N_i} = \ln N + 1 - (\ln N_i + 1) = -\ln \frac{N_i}{N}$$

と書くことができ、(15A・11)式が導かれた。

(b) 定数の値

ここに至り、

$$N = \sum_i N_i = \sum_i N e^{\alpha - \beta \epsilon_i} = N e^{\alpha} \sum_i e^{-\beta \epsilon_i}$$

となることがわかる。この式の両辺で N は相殺して、

$$e^{\alpha} = \frac{1}{\sum_i e^{-\beta \epsilon_i}} \quad (15A \cdot 13)$$

となり、それゆえに、

$$\frac{N_i}{N} = e^{\alpha - \beta \epsilon_i} = e^{\alpha} e^{-\beta \epsilon_i} = \frac{e^{-\beta \epsilon_i}}{\sum_i e^{-\beta \epsilon_i}}$$

$$\text{ボルツマン分布} \quad (15A \cdot 14)$$

と、(15A・6a)式が得られた。

復習: 分配関数

(教科書15B, 656-667頁)

15B・1 分配関数の重要性

分子分配関数¹⁾は,

$$q = \sum_{\text{状態 } i} e^{-\beta \epsilon_i} \quad \text{定義} \quad \text{分子分配関数} \quad (15B \cdot 1a)$$

と定義される。ここで、 $\beta = 1/kT$ である。「トピック 15A」でも強調したように、この和は状態に関してとっており、エネルギー準位についてとったものではない。 g_i 個の状態が同じエネルギー ϵ_i をもっている (すなわち、準位が g_i 重に縮退している) ときには,

$$q = \sum_{\text{準位 } i} g_i e^{-\beta \epsilon_i} \quad \text{もう一つの定義} \quad \text{分子分配関数} \quad (15B \cdot 1b)$$

と書いて、このときには和を個々の状態ではなくエネルギー準位 (同じエネルギーをもつ状態の組) を使って計算する。これも「トピック 15A」で強調したが、エネルギー最低の状態を通常、エネルギーの原点に用い、 $\epsilon_0 = 0$ とする。

具体例 15B・1 分配関数

次のような非縮退のエネルギー準位, $0, \epsilon, 2\epsilon, \dots$ をもつ分子を考えよう (図 15B・1; のちに見るようにこの準位列は分子振動を扱うときに出てくる)。

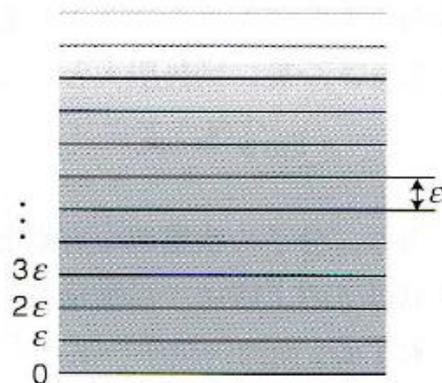


図 15B・1 分配関数の計算に使う、等間隔で無限に続くエネルギー準位。調和振動子がこれと同じ準位のスペクトルを示す。

このとき、分子分配関数は、

$$q = 1 + e^{-\beta \epsilon} + e^{-2\beta \epsilon} + \dots = 1 + e^{-\beta \epsilon} + (e^{-\beta \epsilon})^2 + \dots$$

である。幾何級数 $1 + x + x^2 + \dots$ の和は $1/(1-x)$ であるので、この場合は、

$$q = \frac{1}{1 - e^{-\beta \epsilon}}$$

となる。この関数を図 15B・2 にプロットした。

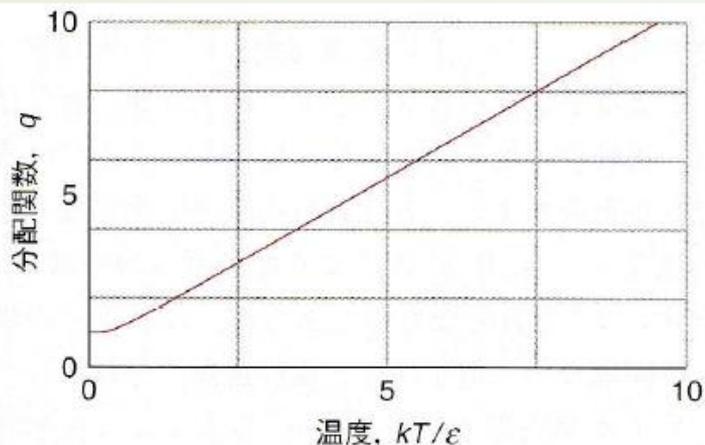


図 15B・2 図 15B・1 に示した系 (調和振動子) の分配関数を温度の関数として示した。

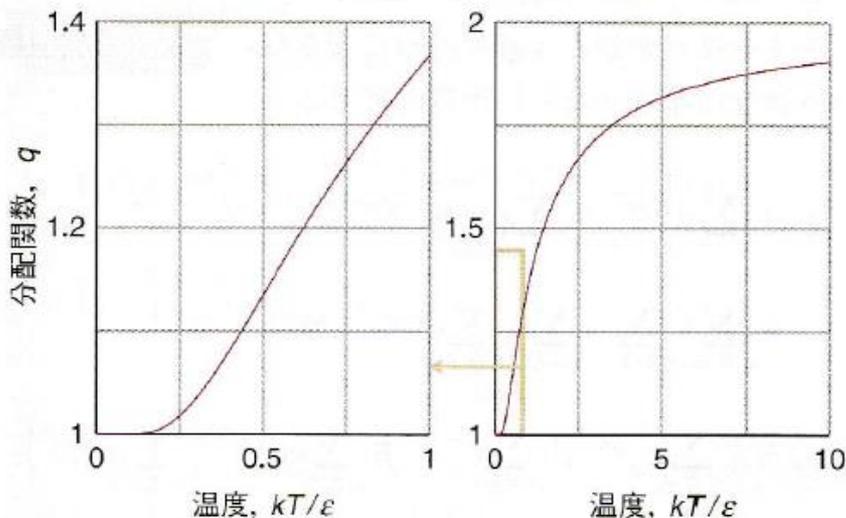


図 15B・3 二準位系の分配関数を温度の関数として示した。温度軸のスケールを変えた二つのグラフを見ると、 $T \rightarrow 0$ で 1 に、 $T \rightarrow \infty$ ではゆっくりと 2 に漸近することがわかる。

間隔 ϵ でずっと続くはしご状の準位の分配関数の式、

$$q = \frac{1}{1 - e^{-\beta\epsilon}} \quad \begin{array}{l} \text{ずっと続く} \\ \text{はしご状の準位} \end{array} \quad \text{分配関数} \quad (15B \cdot 2a)$$

を導出したが、この重要な式を使って分配関数の物理的意味を読み解くことができる。そのためにはまず、このエネルギー準位列へのボルツマン分布から、エネルギー ϵ_i の状態の分子の占有率 $p_i = N_i/N$ が、

$$p_i = \frac{e^{-\beta\epsilon_i}}{q} = (1 - e^{-\beta\epsilon})e^{-\beta\epsilon_i}$$

$$\text{ずっと続くはしご状の準位} \quad \text{占有率} \quad (15B \cdot 2b)$$

で与えられることに注目しよう。図 15B・4 に p_i の温度変化を示した。きわめて低い温度 (β が大きい) では q は 1 に近く、ほとんど最低状態しか占有されていない。温度が上がるにつれ、占有分子は最低状態を脱して高エネルギー状態へと徐々に移動し、そちらの寄与が高くなっていく。それと同時に、分配関数は 1 より大きくなっていき、その温度で占有している状態の範囲の目安となっていることがわかる。“分配関数”の名は、全分子数がすべてのとりうる状態にどのように分布しているか、分配されているか、の目安を q が与えてくれることを意味している。

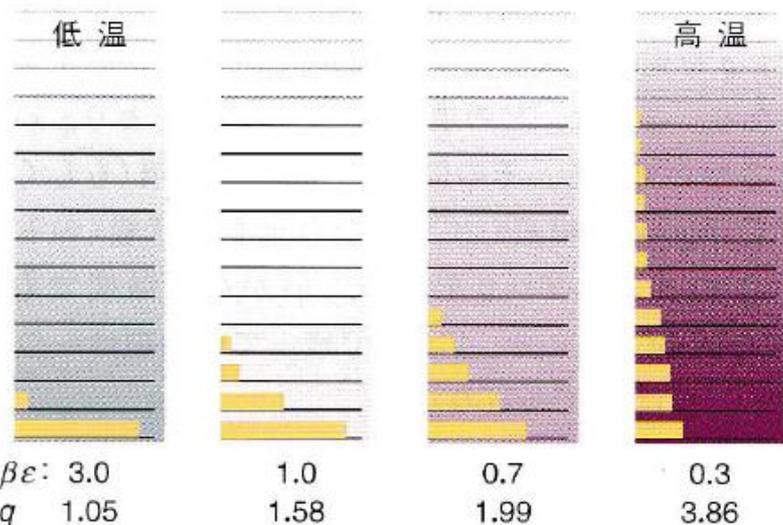


図 15B.4 図 15B.1 に示した系の異なる温度におけるエネルギー準位の占有数, (15B.2b) 式で計算した, 各温度での分配関数の値を付した. なお, $\beta = 1/kT$ である.

15B.2 分配関数の内訳

分子のもつエネルギーは, いろいろな運動自由度からの寄与の和,

$$\epsilon_i = \epsilon_i^T + \epsilon_i^R + \epsilon_i^V + \epsilon_i^E \quad (15B.5)$$

で表される. ここで, T は並進運動, R は回転運動, V は振動, E は電子状態の寄与を示す. 電子状態の寄与は, 実際には“運動自由度”にはあたらないが, ここでは含めておくほうが都合がよい. 各運動自由度は完全に独立というわけではなく, (15B.5) 式のような各項への分離は(並進

運動を除いて) 近似的なものであるが, ほとんどの場合こうしても問題ない. 電子状態と振動運動の分離が許されるのは, 分子が基底電子状態にあり(さもなくば振動特性は電子状態によって異なる), 基底状態ではボルン-オープンハイマー近似が成り立つ(トピック 10A) からである. 振動自由度と回転自由度の分離は, 回転定数(トピック 12B) が振動状態に依存しない限り, 行ってもよい.

エネルギーが独立な寄与の和で表されるとき, 分配関数は各寄与の積のかたちに因数分解でき,

$$\begin{aligned} q &= \sum_i e^{-\beta\epsilon_i} = \sum_{i(\text{すべての状態})} e^{-\beta\epsilon_i^T - \beta\epsilon_i^R - \beta\epsilon_i^V - \beta\epsilon_i^E} \\ &= \sum_{i(\text{並進})} \sum_{i(\text{回転})} \sum_{i(\text{振動})} \sum_{i(\text{電子})} e^{-\beta\epsilon_i^T - \beta\epsilon_i^R - \beta\epsilon_i^V - \beta\epsilon_i^E} \\ &= \left(\sum_{i(\text{並進})} e^{-\beta\epsilon_i^T} \right) \left(\sum_{i(\text{回転})} e^{-\beta\epsilon_i^R} \right) \left(\sum_{i(\text{振動})} e^{-\beta\epsilon_i^V} \right) \left(\sum_{i(\text{電子})} e^{-\beta\epsilon_i^E} \right) \end{aligned}$$

すなわち,

$$q = q^T q^R q^V q^E \quad \text{分配関数の因数分解} \quad (15B.6)$$

(a) 並進運動からの寄与

長さ X の一次元の箱の中を自由に運動する質量 m の粒子に対し、エネルギー準位の間隔がきわめて狭く、常温で多数の状態をとりうることに着目すると、並進分配関数を計算することができる。次の「根拠」で示したように、この系では、

$$q = \frac{X}{\Lambda} \quad \text{一次元の箱} \quad \text{並進分配関数} \quad (15B\cdot7a)$$
$$q_X^T = \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{1/2} X$$

となる。あとでその便利さを実感することになるが、この式を、

$$\Lambda = \frac{h}{(2\pi mkT)^{1/2}} \quad \text{定義} \quad \text{熱波長} \quad (15B\cdot7b)$$

(b) 回転運動からの寄与

直線形の回転子のエネルギー準位は量子数 $J=0, 1, 2, \dots$ を使って $\varepsilon_J = hc\tilde{B}J(J+1)$ で与えられる (トピック 12B)。最低エネルギーの状態ではエネルギーが 0 になっているので、この式で計算したエネルギーには補正は必要ない。各準位は $2J+1$ 重に縮退した状態からなっている。よって、非対称直線形分子 (AB) の分配関数は、

$$q^R = \sum_J \overbrace{(2J+1)}^{g_J} e^{-\overbrace{\beta hc\tilde{B}J(J+1)}^{\varepsilon_J}} \quad (15B\cdot11)$$

となる。真正面から q^R を計算するには、この式に回転エネルギー準位の測定値を代入して、数値的に級数和をとればよい。

(c) 振動からの寄与

分子の振動分配関数は、 q^V の定義式に出てくる指数項に実測の振動エネルギー準位を代入して数値的に和をとれば計算できる。しかし、振動を調和的であると仮定することができるなら、計算はずっと簡単になる。このとき、振動エネルギー準位は一定の間隔 $hc\tilde{\nu}$ をもつはしご形をとり(トピック8Bおよび12D)、まさに「例題15B・1」で解いた問題そのものとなるので、(15B・2a)式に集約できる。すなわち、この式を使って $\epsilon = hc\tilde{\nu}$ とすると、直ちに、

$$q^V = \frac{1}{1 - e^{-\beta hc\tilde{\nu}}} \quad \text{調和近似} \quad \text{振動分配関数} \quad (15B \cdot 15)$$

が得られる。図15B・11にこの関数をプロットした(この図は図15B・1と基本的に同じものである)。同様に、各状態の占有率も(15B・2b)式で表される。

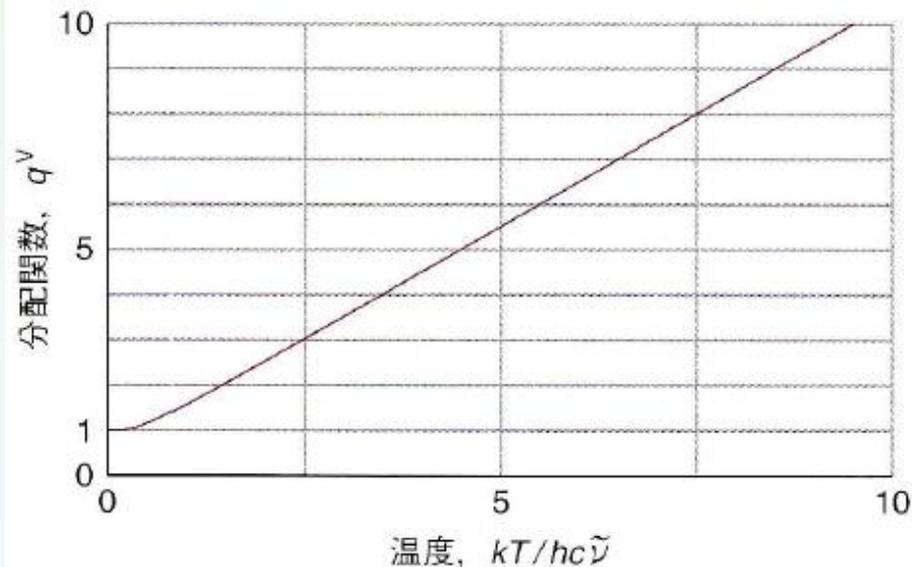


図15B・11 調和近似のもとでの分子の振動分配関数。高温($T \gg \theta^V$)では分配関数が温度に比例して増加していることがわかる。

298.15 Kにおける I₂ 分子の分配関数を計算するには、表 12D・1にある、その振動波数 214.6 cm⁻¹ を使えばよい。まず、298.15 K では $kT/hc = 207.224 \text{ cm}^{-1}$ であるので、

$$\beta\varepsilon = \frac{hc\tilde{\nu}}{kT} = \frac{214.6 \text{ cm}^{-1}}{207.224 \text{ cm}^{-1}} = 1.035\cdots$$

となる。すると、(15B・15) 式から、

$$q^V = \frac{1}{1 - e^{-1.035\cdots}} = 1.55$$

がわかる。実質的に占有されているのは基底状態および第一励起状態のみであると推測できる。

多原子分子では、基準振動モード(トピック 12E)のおおのが、それに対応した分配関数を与える(非調和性が十分に小さくて各モードが独立となるときに限られる)。すべての基準振動モードを含めた振動分配関数は、個々の分配関数の積となり、 $q^V = q^V(1)q^V(2)\cdots$ と書ける。ここで、 $q^V(K)$ は K 番目の基準振動モードの分配関数で、すべてのモードのエネルギーの実測値を使い、そのまま和をとって計算できる。

H₂O の三つの基準振動モードの波数は、3656.7 cm⁻¹、1594.8 cm⁻¹、3755.8 cm⁻¹ である。1500 K における振動分配関数を計算せよ。

解法 各モードに対して(15B・15)式を用い、得られた三つの寄与の積をつくれ。1500 K では $kT/hc = 1042.6 \text{ cm}^{-1}$ である。

解答 各モードの寄与を次の表のように求める。

モード	1	2	3
$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	3656.7	1594.8	3755.8
$hc\tilde{\nu}/kT$	3.507	1.530	3.602
q^V	1.031	1.276	1.028

そこで、すべての基準振動モードを含めた振動分配関数は、

$$q^V = 1.031 \times 1.276 \times 1.028 = 1.352$$

復習:ボルツマン分布・分配関数
これで終わり

- **RRKモデル**

ライス-ラムスパーガー-カッセル

(Rice-Ramsperger-Kassel) (RRK) モデル

分子の持っているエネルギーは分子のあらゆる内部自由度に分散しているので、反応が起こるのは全エネルギーのごく一部が特定の自由度に集中したときだけである。

$$P = \left(1 - \frac{E^*}{E}\right)^{s-1} \quad (109)$$

s ・・・エネルギーが分散できる内部自由度の数

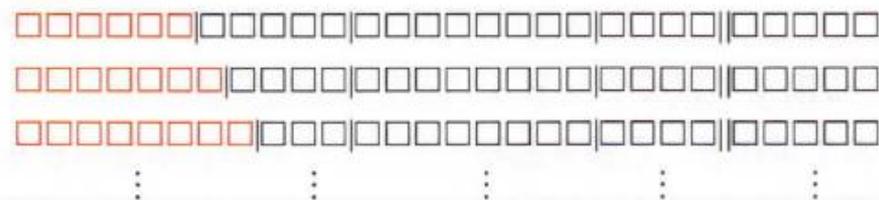
E^* ・・・注目する結合を切るのに

必要なエネルギー

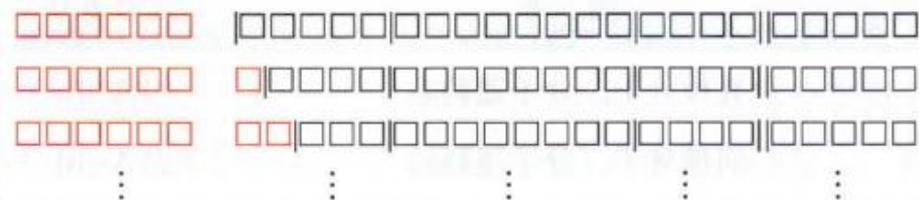
(教科書944頁、根拠21A.4)

となる。

分子全体にエネルギーが分布しているということは、いわばあらゆるモードに薄く広く分散していて、どれか1本の結合が解離するほどには十分に励起されないということである。もし、ある結合が切れるためには結合が少なくとも $E^* = n^* h\nu$ まで励起されなければならないと考える。したがって、ある1個の振動子を選んで、取出し、少なくとも n^* という量子をもてば解離を起こすとし、残りの $n - n^*$ の量子は残りの $s - 1$ 個の振動子に入るとする(つまり、上で使った $s - 1$ 個の壁ではなく $s - 2$ 個の壁とする)。たとえば、6つの振動子に分布した28個の量子を考える。そのうち、少なくとも6個の量子が解離に必要とすると、次のような仕分けはすべて解離を起こす。



(左端の部屋が選んだ振動子を表す)しかし、これらの仕分け方は、



と同等であって、結局は $28 - 6 = 22$ (一般には $n - n^*$) 個の量子と 5 (一般には $s - 1$) 個の壁、全部で 27 (一般には $n - n^* + s - 1$) 個の物体を並べる組合わせの問題になる。計算は前に N について行ったのと全く同様で、ただ、 s 個の部屋 (壁は $s - 1$ 個) に $n - n^*$ 個の量子を入れる、区別できる並べ替えの数を求めればよい。したがって、その数 N^* は N の式で n を $n - n^*$ で置き換え

れば得られる。

$$N^* = \frac{(n - n^* + s - 1)!}{(n - n^*)!(s - 1)!}$$

以上の説明から、ある一つの振動子が解離できるほどの十分な励起を起こす確率は N^*/N で、これは、

$$P = \frac{N^*}{N} = \frac{n!(n - n^* + s - 1)!}{(n - n^*)!(n + s - 1)!}$$

である。この式は、階乗を展開して、

$$\begin{aligned} P &= \frac{n(n-1)(n-2)\cdots 1}{(n-n^*)(n-n^*-1)\cdots 1} \\ &\quad \times \frac{(n-n^*+s-1)(n-n^*+s-2)\cdots 1}{(n+s-1)(n+s-2)\cdots 1} \\ &= \frac{(n-n^*+s-1)(n-n^*+s-2)\cdots(n-n^*+1)}{(n+s-1)(n+s-2)\cdots(n+2)(n+1)} \end{aligned}$$

と書いてもまだ扱いにくい。しかし、 $s-1$ は小さい ($s-1 \ll n-n^*$ だから) ことを考えて、この式を、

$$P = \frac{\overbrace{(n-n^*)(n-n^*)\cdots(n-n^*)}^{s-1 \text{ 因子}}}{\underbrace{(n)(n)\cdots(n)}_{s-1 \text{ 因子}}} = \left(\frac{n-n^*}{n}\right)^{s-1}$$

と書いて近似することができる。 P のこの表現に対する他の導出は「応用問題 21A・7」で行う。励起分子のエネルギーは $E = nh\nu$ で、その臨界値は $E^* = n^*h\nu$ であるから、上の式は (21A・10) 式のように、

$$P = \left(1 - \frac{E^*}{E}\right)^{s-1}$$

と書いてもよい。

カッセル型の速度定数は

$$k_r = \left(1 - \frac{E^*}{E}\right)^{s-1} k_b \quad (109)$$

k_b ・・・リンデマン型の速度定数（※第6章反応機構の例・1分子反応を参照）

（教科書945頁、図21A.5）

ある決まった励起エネルギー E に対して内部自由度 s が大きいと速度定数 k_r は小さくなる。

しかしが非常に大きくなると、 s に関係なく k_r の値は変わらなくなる。

（教科書946頁、具体例21A.4）

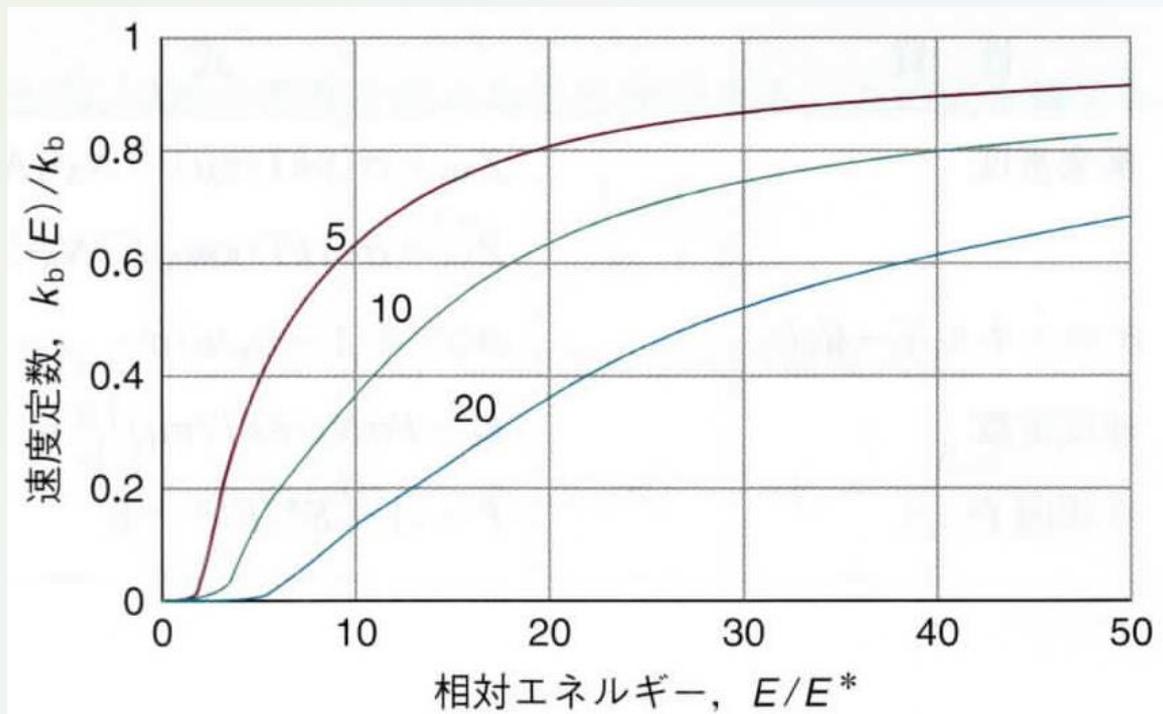


図 21A・5 (21A・10b) 式で与えられる三つの s の値に対する速度定数のエネルギー依存性.

具体例 21A.4

RRK モデル

「具体例 21A.3」で、反応 $\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$ において $P = 1.8 \times 10^{-6}$ を得た。これは 1 分子過程ではないが、結合の解離生成が生じる領域では、ある意味、衝突エネルギーが蓄積されるので、これを RRK 理論に基づいて解析してみよう。ここで、 C_2H_4 は 6 原子からなるので、 $s = 12$ の振動モードを有する。 E^*/E 比は、

$$\left(1 - \frac{E^*}{E}\right)^{11} = 1.8 \times 10^{-6}$$

を解くことにより見積もることができる。すなわち、

$$\frac{E^*}{E} = 1 - (1.8 \times 10^{-6})^{1/11} = 0.70$$

教科書946頁、具体例21A.4

である。この結果は、反応を進めるために必要とされるエネルギー（ここでは C_2H_4 の炭素-炭素結合を切るエネルギー）は、概して典型的な衝突のエネルギーの70パーセント程度である、という一つの解釈を与える。もし、8つの原子すべてが衝突エネルギーを分け合うことに関与しているとすれば、その比は0.54となる。

自習問題 21A.5 「自習問題 21A.3」では、 $NO + Cl_2 \rightarrow NOCl + Cl$ において $P = 0.019$ となったが、この反応に同じ解析を適用せよ。活性錯合体の原子数を4とすれば、 $s = 6$ である。 [答: 0.55]

第10章 拡散律速の反応

- 溶液中の反応

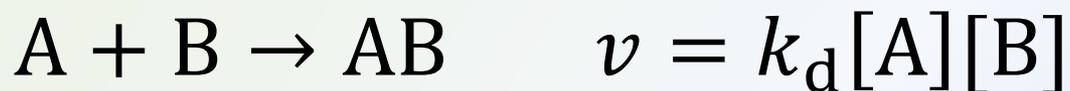
反応する分子は溶媒に囲まれている。

溶液中では分子が移動するのに時間がかかる。

反応する分子どうしが互いに近接した距離に留まっている。・・・籠効果

反応の種類

出会いのペアの生成速度



生成物Pの生成、ABの分解が擬一次反応と仮定する。



定常状態近似を用いて

$$\frac{d[AB]}{dt} = k_d[A][B] - k'_d[AB] - k_a[AB] = 0$$

これより

$$[AB] = \frac{k_d[A][B]}{k_a + k'_d}$$

したがって、生成物の反応速度式は

$$\frac{d[P]}{dt} = k_a[AB] = k_r[A][B] \quad k_r = \frac{k_a k_d}{k_a + k'_d} \quad (110)$$

拡散律速の極限、 $k'_d \ll k_a$ では、

$$k_r \approx \frac{k_a k_d}{k_a} = k_d \quad (111)$$

活性化律速の極限、 $k'_d \gg k_a$ では、

$$k_r \approx \frac{k_a k_d}{k'_d} = k_a K \quad (112)$$

・拡散と反応

2個の原系の分子が互いに距離 R^* 以内に接近して反応するときの速度定数

$$k_d = 4\pi R^* D N_A \quad (113)$$

D ・・・2個の分子の拡散係数の和

R^* ・・・臨界反応距離

(教科書948頁、具体例21B.1)

(教科書948頁、根拠21B.1)

(教科書949頁、図21B.1)

具体例 21B.1 拡散律速 1

R^* の大きさのオーダーは、 10^{-7} m (100 nm) であり、水中におけるある分子の D の大きさのオーダー

は 10^{-9} m² s⁻¹ である。(21B.3) 式より、

$$\begin{aligned} k_d &\approx 4\pi \times (10^{-7} \text{ m}) \times (10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}) \times (6.022 \times 10^{23}) \\ &\approx 10^9 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

つまり、 10^{12} dm³ mol⁻¹ s⁻¹ となる。よって速度定数が 10^{12} dm³ mol⁻¹ s⁻¹ のオーダーであれば反応が拡散律速であるとみなされる。

自習問題 21B.1 $R^* \approx 100$ nm としたとき、ベンゼン ($D \approx 2 \times 10^{-9}$ m² s⁻¹) 中の拡散律速反応における速度定数を求めよ。 [答: 1.5×10^{12} dm³ mol⁻¹ s⁻¹]

根拠 21B・1 動径拡散方程式の解

「トピック 19A」の拡散方程式の一般的なかたちは、 $D_B \nabla^2[B](r, t) = \partial[B](r, t)/\partial t$ である。したがって、系が定常状態 ($\partial[B](r, t)/\partial t = 0$) に達したときの B の濃度は $\nabla^2[B](r) = 0$ を満足する。ここで、濃度 B は場所のみに依存し、時間には依存しない。球対称の系では、 ∇^2 は動径の導関数だけで置き換えることができるから (表 7B・1)、場所による濃度の関数を $[B](r)$ と書くと、 $[B](r)$ が満足すべき方程式は、

$$\frac{d^2[B](r)}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d[B](r)}{dr} = 0$$

である。この方程式の一般解は、

$$[B](r) = a + \frac{b}{r}$$

である。この解は元の式に代入してみれば確かめることができる。この2個の定数 (a, b) の値を求めるには境界条件が2個必要である。その一つは、 $r \rightarrow \infty$ で、 $[B](r)$ がバルクの値 $[B]$ になるというもの、もう一つは、 $r = R^*$ 、すなわち反応が起こる距離で B の濃度が0になるというものである。 $a = [B]$ 、 $b = -R^*[B]$ が得られるので、 $r \geq R^*$ では、

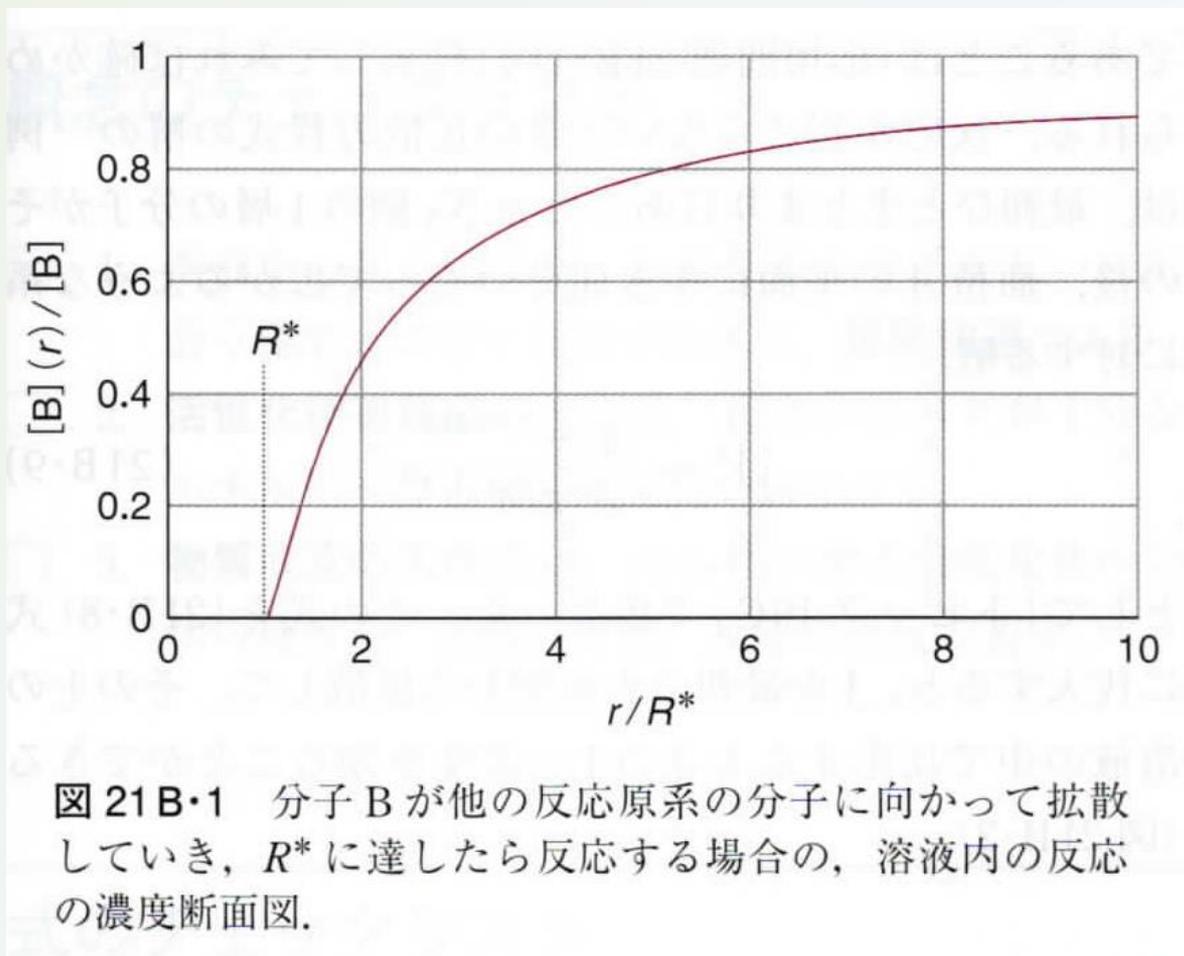
$$[B](r) = \left(1 - \frac{R^*}{r}\right) [B]$$

となる。この式で表される濃度変化を図 21B・1 に示してある。

反応速度は、 A の方へ向かう反応物 B の (モル) 流束 J に B が通らなければならない半径 R^* の球の表面積を掛けたもの、

$$\text{反応速度} = 4\pi R^{*2} J$$

である。フィックの第一法則〔「トピック 19C」の (19C・3) 式、 $J = -D \partial [J] / \partial x$ 〕より、 A に向かう B の流束は濃



度勾配に比例するから、半径 R^* においては、

$$\begin{aligned} J &= D_B \left(\frac{d[B](r)}{dr} \right)_{r=R^*} = -D_B [B] R^* \left(-\frac{1}{r^2} \right)_{r=R^*} \\ &= \frac{D_B [B]}{R^*} \end{aligned}$$

となる (r が減少していく方向への流束に注目しているので符号を変えた)。したがって、

$$\text{反応速度} = 4\pi R^* D_B [B]$$

が得られる。拡散律速反応の速度は、試料中のすべての A 分子に向かう B 分子の平均の流れに等しい。A のバルクの濃度を $[A]$ とすると、体積 V の試料中の A 分子の数は $N_A[A]V$ であるから、すべての A に向かうすべての B の全体の流れは、 $4\pi R^* D_B N_A [A] [B] V$ となる。もちろん、すべての A が静止していると考えるのは非現実的である。この制約を外すには、 D_B をこの 2 種の物質の拡散係数の和で置き換え、 $D = D_A + D_B$ とすればよい。そうすると、AB の濃度の変化速度は、

$$\frac{d[AB]}{dt} = 4\pi R^* D N_A [A] [B]$$

である。拡散律速の速度定数は (21B.3) 式で与えられたようになる。

ストークス-アインシュタインの式
(19B・19式. 詳しくは教科書19章参照)

$$D_J = \frac{kT}{6\pi\eta R_J}$$

η ・・・粘性率

R_J ・・・流体力学的半径

これより、 $R_A = R_B = \frac{1}{2} R^*$ として、

拡散律速の速度定数

$$k_d = \frac{8RT}{3\eta} \quad (114)$$

トピック19B 液体の運動

項目

19B-1 実験結果

(a) 液体の粘性率

具体例 19B-1 液体の粘性率

(b) 電解質溶液

例題 19B-1 極限モル伝導率を求める

19B-2 イオンの移動度

(a) ドリフト速度

具体例 19B-2 イオンの移動度

(b) 移動度と伝導率

具体例 19B-3 イオンの伝導率

(c) アインシュタインの関係

具体例 19B-4 移動度と拡散

概念のチェックリスト

式のチェックリスト

▶ なぜこの題材を学ばなければならないか？

液体は化学反応の中心であり、液体中の分子や溶質の移動度が条件によってどのように変わるかを知ることが重要である。イオンの運動は液体中の溶質の運動を調べる方法の一つであり、イオンを動かすために電気的な力を印加する。拡散する電気的に中性の分子の性質もまた電気的な測定から推定することができる。

▶ 鍵となる考えは何か？

液体の粘性率は温度の上昇とともに減少する。イオンに働く電気的な力が溶媒の粘性による負荷と釣り合うとき、終端速度に達する。

▶ 事前に学んでおくべき事柄は何か？

粘性の説明は「トピック19A」で導入した粘性率の定義から始める。「トピック19A」で使われた流速と同じ説明を使って誘導を行う。最後の節はドリフト速度と溶質粒子に働く一般化された力との関係を示す。これは「トピック19C」で導く。「基本事項B」で導入した静電気学のいくつかの概念を知っている必要がある。

このトピックでは、液体中の運動について二つの側面を考える。最初に純液体を扱う。液体の粘性率の測定から得られる分子の移動度が、温度によってどのように変わるかを調べる。それから溶質の運動を考える。特に単純で、ある程度の制御が可能な運動はイオンの運動である。イオンの運動から得られる情報を使って、電荷をもたない化学種の振舞いを推察することもできる。

19B-1 実験結果

液体中の分子運動はいろいろな方法で実験的に調べることができる。NMR(トピック14C)やEPRの緩和時間を分子の移動度で解釈することができ、高粘性流体中の大きな分子は小さな一連のステップ(およそ 5°)で回転するが、低粘性流体中の小さな分子は各ステップでおよそ1ラジアン(57°)の跳躍をすることが示されている。他の重要な手法は中性子非弾性散乱¹⁾である。中性子が試料中を通過するときに受け取ったり手放したりするエネルギーをその粒子の運動で解釈することができる。同じ手法を使って高分子の内部運動を調べることができる。

(a) 液体の粘性率

ある流体の直線運動量の流速と速度勾配との間の比例定数である粘性率(粘度) η (イータ)を、現象論的な係数として「トピック19A」で導入した「トピック19A」の(19A-5)式)。

$$J_x(\text{運動量の } x \text{ 成分}) = -\eta \frac{dv_x}{dz} \quad \text{粘性率 (19B-1)}$$

いくつかの液体に対する値を表19B-1に与える。粘性率のSI単位はキログラム/メートル/秒($\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$)であるが、等価な単位であるパスカル秒(Pa s)で報告されるこ

表 19B-1^{a)} 298 Kにおける液体の粘性率,
 $\eta / (10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1})$

ベンゼン	0.601
水銀	1.55
ペンタン	0.224
水 ^{b)}	0.891

a) 巻末資料「データ」にさらに多くの値がある。
b) 水の粘性率は0.891 cPに対応する。

ともある。非SI単位であるポアズ(P)やセンチポアズ(cP)もまだ広く用いられることがある。1P = 10^{-1} Pa sであるから1cP = 1mPa sとなる。

液体中を動く分子は気体とは異なり、少なくとも隣接分子から逃れるための最小のエネルギー(「トピック20D」の言葉で「活性化エネルギー」)を必要とする。ある分子が少なくともエネルギー E_a をもつ確率は $e^{-E_a/RT}$ に比例する。したがって、液体中の分子の移動度はこの型の温度依存性に従うであろう。粘性率は粒子の移動度に反比例するので、

$$\eta = \eta_0 e^{E_a/RT} \quad \text{粘性率の温度依存性(液体) (19B-2)}$$

が期待できる(粘性率が移動度に反比例するので、指数部分が正の符号をもつことに注意せよ)。この式は、温度の上昇によって粘性率が急激に減少することを示している。そのような変化が、少なくとも程よく狭い温度範囲にわたって実験的に見いだされている(図19B-1)。粘性率の典型的な活性化エネルギーは分子間相互作用の平均ポテンシャルエネルギーと同程度である。

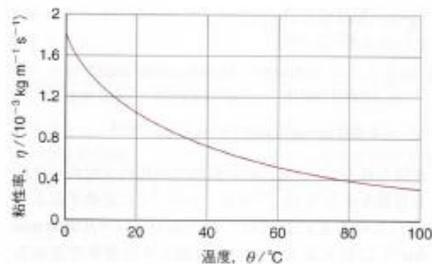


図 19B-1 水の粘性率の温度依存性の実験値。温度が上昇すると、隣接分子によってつくられるポテンシャルの井戸からより多くの分子が逃れることができる。したがって、液体はより流動性を増す。

粘性率の測定に伴う問題の一つは、熱せられた液体の密度変化が粘性率の温度変化に顕著な寄与をすることである。こうして体積一定(密度が一定のとき)での粘性率の温度依存性は、圧力一定での粘性率の温度依存性よりかなり小さくなる。液体の分子間に働く相互作用が E_a の大きさを支配するが、それを計算する問題は非常に困難で、いまだに大部分が解決されていない。水の粘性率は低温では圧力が増加するにつれて減少する。この挙動は、水分子の移動をひき起こすために水素結合を切断する必要があることと一致している。

具体例 19B-1 液体の粘性率

水の粘性率は、 25°C と 50°C においてそれぞれ0.890 mPa sと0.547 mPa sである。(19B-2)式から、分子移動の活性化エネルギーは、

$$\frac{\eta(T_2)}{\eta(T_1)} = e^{(E_a/R)(1/T_2 - 1/T_1)}$$

の解であり、

$$E_a = \frac{R \ln \left\{ \frac{\eta(T_2)}{\eta(T_1)} \right\}}{1/T_2 - 1/T_1} \\ = \frac{(8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \ln(0.547/0.890)}{1/320 \text{ K} - 1/298 \text{ K}}$$

すなわち 17.5 kJ mol^{-1} となる。この値は水素結合の強さと同程度である。

自習問題 19B-1 これらの温度において、対応するベンゼンの粘性率は0.604 mPa sと0.436 mPa sである。粘性率に対する活性化エネルギーを求めよ。

[答: 11.7 kJ mol^{-1}]

(b) 電解質溶液

分子運動の性質に対するさらなる洞察は、溶液中の荷電を帯びた化学種の正味の移動を調べることによって得られる。これは試料に浸した2本の電極間に電位差を印加することでイオンを溶媒中で引っ張ることができるからである。電解質溶液中の電荷の移動を調べることで、溶液で起こる出来事についてイメージをつくり上げることができる。そして、ある場合には、その結論を電荷が0の化学種、つまり中性分子へ外挿することすることができる。

イオンの運動を研究するために用いられる基本的な方法は、溶液の電気抵抗 R を測定することである。溶液のコンダクタンス¹⁾ G はその抵抗 R の逆数、つまり $G = 1/R$ である。抵抗をオーム Ω で表すと、試料のコンダクタンスは Ω^{-1} で表される。オームの逆数にはmho(モー)というよび方が使われていたが、現在、そのSI単位系のよび名はジーメンスSであり、 $1\text{S} = 1\Omega^{-1} = 1\text{C V}^{-1} \text{s}^{-1}$ である。試料のコンダクタンスは試料の長さ l とともに減少し、その面積 A とともに増加する。それゆえ、

$$G = \kappa \frac{A}{l} \quad \kappa \text{の定義} \quad \text{伝導率 (19B-3)}$$

と書ける。ここで、 κ (カッパ)は電気伝導率²⁾である。コンダクタンスはジーメンスの単位をもち、 A/l はメートルの単位をもつので、 κ のSI単位としてジーメンス/メート

856

19. 分子の運動

ル (S m^{-1}) が導かれる。

溶液の伝導率は存在するイオンの数に依存する。そこで、ふつうは**モル伝導率**¹⁾ A_m を導入し、これを、

$$A_m = \frac{\kappa}{c} \quad \text{定義} \quad \text{モル伝導率} \quad (19\text{B}\cdot4)$$

と定義する。ここで、 c は添加した電解質のモル濃度である。モル伝導率のSI単位はジーメンス(メートル)²/モル ($\text{S m}^2 \text{ mol}^{-1}$)である。また、その典型的な値はおよそ $10 \text{ mS m}^2 \text{ mol}^{-1}$ (ここで $1 \text{ mS} = 10^{-3} \text{ S}$)である。

(19B・4)式で計算されるモル伝導率の値は濃度で変わることが見いだされている。この濃度依存の理由の一つは、溶液のイオンの数が電解質の名目の濃度に比例するとは限らないことにある。たとえば、弱電解質溶液のイオンの濃度は溶質の濃度に依存するが、その仕方は複雑で、加えた溶質の濃度を2倍にしてもイオンの数が2倍になるわけではない。第2に、イオンは互いに強く相互作用するので、溶液の伝導率は存在しているイオンの数に正確に比例するわけではない。

19世紀に行われた広範囲にわたる一連の測定において、コールラウシュ²⁾は低濃度では強電解質のモル伝導率が濃度の平方根に対して直線的に変化するという**コールラウシュの法則**³⁾を確立した。

$$A_m = A_m^\circ - \mathcal{K}c^{1/2} \quad \text{コールラウシュの法則} \quad (19\text{B}\cdot5)$$

彼はまた、濃度0の極限におけるモル伝導率である**極限モル伝導率**⁴⁾ A_m° が、電解質の個々のイオンからの寄与の和であるということも確立した。カチオンの極限モル伝導率を λ_+ 、アニオンの極限モル伝導率を λ_- と定義すると、彼は**イオンの独立移動の法則**⁵⁾として、

$$A_m^\circ = \nu_+ \lambda_+ + \nu_- \lambda_- \quad \text{イオンの独立移動の法則} \quad (19\text{B}\cdot6)$$

ということ述べている。ここで、 ν_+ と ν_- は電解質の化学式単位中のカチオンとアニオンの数である。たとえば、 HCl 、 NaCl 、 CuSO_4 に対して $\nu_+ = \nu_- = 1$ であり、 MgCl_2 に対して $\nu_+ = 1$ 、 $\nu_- = 2$ である。

例題 19B・1 極限モル伝導率を求める

25°Cにおける KCl(aq) の伝導率は、 $c = 1.0000 \text{ mol dm}^{-3}$ のとき 14.688 mS m^{-1} であり、 $c = 5.0000 \text{ mol dm}^{-3}$ のとき 71.740 mS m^{-1} である。極限モル伝導率 A_m° とコールラウシュ定数 \mathcal{K} を求めよ。

解法 (19B・4)式を使って、二つの濃度でモル伝導率を求める。それからコールラウシュの法則、つまり(19B・5)式を次のかたちで使おうと、

$$A_m(c_2) - A_m(c_1) = \mathcal{K}(c_1^{1/2} - c_2^{1/2})$$

\mathcal{K} を求めることができる。そして、次のかたちのコールラウシュの法則から、

$$A_m^\circ = A_m + \mathcal{K}c^{1/2}$$

A_m° を見つけることができる。より多くのデータが使える場合は、直線回帰を行うのがより良い方法である。

解答 $c = 1.0000 \text{ mol dm}^{-3}$ のとき(これは $1.0000 \text{ mol m}^{-3}$ と同じである)、 KCl のモル伝導率は、

$$A_m = \frac{14.688 \text{ mS m}^{-1}}{1.0000 \text{ mol m}^{-3}} = 14.688 \text{ mS m}^2 \text{ mol}^{-1}$$

である。同様に、 $c = 5.0000 \text{ mol dm}^{-3}$ のときのモル伝導率は $14.348 \text{ mS m}^2 \text{ mol}^{-1}$ である。これらの値を使って、

$$\begin{aligned} \mathcal{K} &= \frac{A_m(c_2) - A_m(c_1)}{c_1^{1/2} - c_2^{1/2}} \\ &= \frac{(14.348 - 14.688) \text{ mS m}^2 \text{ mol}^{-1}}{(0.0010000^{1/2} - 0.0050000^{1/2}) (\text{mol dm}^{-3})^{1/2}} \\ &= 8.698 \text{ mS m}^2 \text{ mol}^{-1/2} / (\text{mol dm}^{-3})^{1/2} \end{aligned}$$

が得られる(この見目が複雑だが便利な配列の単位を等価な $10^{-3/2} \text{ S m}^{7/2} \text{ mol}^{-3/2}$ に変換するよりも、このままにしておくのがよい)。 $c = 0.0100 \text{ mol dm}^{-3}$ に対するデータから極限モル伝導率を求める、と、

$$\begin{aligned} A_m^\circ &= 14.688 \text{ mS m}^2 \text{ mol}^{-1} + 8.698 \frac{\text{mS m}^2 \text{ mol}^{-1}}{(\text{mol dm}^{-3})^{1/2}} \\ &\quad \times (0.0010000 \text{ mol dm}^{-3})^{1/2} \\ &= 14.963 \text{ mS m}^2 \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

となる。

自習問題 19B・2 25°Cにおける $\text{KClO}_4(\text{aq})$ の伝導率は、 $c = 1.000 \text{ mmol dm}^{-3}$ のとき 13.780 mS m^{-1} であり、 $c = 5.000 \text{ mmol dm}^{-3}$ のとき 67.045 mS m^{-1} である。この系における極限モル伝導率 A_m° とコールラウシュ定数 \mathcal{K} を求めよ。

[答: $\mathcal{K} = 9.491 \text{ mS m}^2 \text{ mol}^{-1/2} / (\text{mol dm}^{-3})^{1/2}$,
 $A_m^\circ = 14.08 \text{ mS m}^2 \text{ mol}^{-1}$]

19B・2 イオンの移動度

伝導率測定を解釈するために、なぜイオンが異なる速度で動くのか、なぜイオンは異なるモル伝導率をもつのか、なぜ強電解質のモル伝導率はモル濃度の平方根で減少するのか、を知る必要がある。この節の中心となる考えは、主としてあるイオンの運動は不規則のままであるが、電場の存在によってその運動に偏りが生じ、イオンが溶液で正味の移動を行う、というものである。

(a) ドリフト速度

距離 l だけ離れた2枚の平板電極間の電位差が $\Delta\phi$ のとき、この電極間の溶液に存在するイオンは、大きさ、

$$E = \frac{\Delta\phi}{l} \quad (19\text{B}\cdot7)$$

の均一な電場を感じる。そのような電場のもとで、電荷 ze のイオンが受ける力の大きさは、

$$F = zeE = \frac{ze\Delta\phi}{l} \quad \text{電場による力} \quad (19\text{B}\cdot8)$$

である。ここで、この節では表記上の複雑さを避けるために電荷数の符号を無視する。

カチオンは印加された電場に対し、負電極に向かって加速するように応答する。しかし、この加速は短寿命である。イオンが溶液で動くとき、イオンは摩擦による減速力 F_{fric} を受ける。この力はイオンの速さに比例する。この力は速さ s で移動する半径 a の球形粒子に対して、次の**ストークスの法則**¹⁾で与えられる。これは連続流体中を通過する球の流体力学を考えることで導かれる。

$$F_{\text{fric}} = fs \quad f = 6\pi\eta a \quad \text{ストークスの法則} \quad (19\text{B}\cdot9)$$

ここで、 η は粘性率である。(19B・9)式を書くときに、力は分子スケールで加えられていると仮定している。磁気共鳴から独立に得られる証拠は、少なくともそれが大きさにおいて正しいオーダーであることを示唆している。

加速する力が粘性による抗力と釣り合うとき、二つの力が逆方向に作用し、イオンが速やかにある終端速さ(ドリフト速さ²⁾)に到達する。 $fs = zeE$ すなわち、

$$s = \frac{zeE}{f} \quad \text{ドリフト速さ} \quad (19\text{B}\cdot10)$$

であるとき、正味の力は0である。イオンのドリフト速さは印加された電場の強さに比例する。したがって、

$$s = uE \quad u \text{の定義} \quad \text{移動度} \quad (19\text{B}\cdot11)$$

と書ける。ここで、 u をイオンの**移動度**³⁾という(表19B・2)。最後の二つの式を比較すると、

$$u = \frac{ze}{f} = \frac{ze}{6\pi\eta a} \quad \text{移動度} \quad (19\text{B}\cdot12)$$

であることが示される。

具体例 19B・2 イオンの移動度

イオンの移動度の大きさを見積もるために、 $z=1$ とし、イオンの半径 a に Cs^+ (170 pm)を用いるとしよう(これはより小さなイオンが水和したときの球形の典型的な大きさである)。粘性率について、 $\eta = 1.0 \text{ cP}$ (1.0 mPa s 、表19B・1)を使う。すると、

$$\begin{aligned} u &= \frac{1.6 \times 10^{-19} \overset{\text{J V}^{-1}}{\text{C}}}{6\pi \times \left(1.0 \times 10^{-3} \overset{\text{Pa s}}{\text{J m}^{-2} \text{ s}} \right) \times (170 \times 10^{-12} \text{ m})} \\ &= 5.0 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

となる。この値は溶液中で1 cm当たり1 Vの電位差があるとき(つまり $E = 100 \text{ V m}^{-1}$)、ドリフト速さはおよそ $5 \mu\text{m s}^{-1}$ であることを意味する。この速さは遅いように見えるかもしれないが、分子のスケールで表すとそうでもない。つまり、この速さは一つのイオンが1秒間におよそ 10^4 個の溶媒分子を通過することに相当する。

自習問題 19B・3 水中の SO_4^{2-} の移動度は25°Cにおいて $8.29 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ である。このイオンの有効半径はいくらか。 [答: 205 pm]

ドリフト速さは電荷を帯びた粒子が輸送される速度を支配するので、溶液の粘性率とイオンの大きさが増加するほど伝導率が減少すると予想するかもしれない。これらの予測は、 $(\text{R}_1\text{N}^+ \text{ or } \text{RCO}_2^-)$ のような嵩の高いイオンに対して実験的に確かめられているが、小さなイオンについては必ずしもそうではない。たとえば、アルカリ金属イオンのイオン半径が Li^+ から Cs^+ にかけて増加するにもかかわらず、水中の移動度は Li^+ から Cs^+ にかけて増加する(表

表 19B・2^{a)} 298 Kにおけるイオンの移動度、 $u / (10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1})$

H^+	36.23	OH^-	20.64
Na^+	5.19	Cl^-	7.91
K^+	7.62	Br^-	8.09
Zn^{2+}	5.47	SO_4^{2-}	8.29

a) 巻末資料「データ」にさらに多くの値がある。

19B-2). このパラドックスは、ストークスの式の半径 a がイオンの流体力学半径¹⁾ (“ストークス半径”) であると考えたと解決する。この半径は、イオンの水和殻内においてイオンと一緒に移動するすべての H_2O 分子を考慮した溶液の有効半径である。小さなイオンは、大きなイオンよりも強い電場をもたらす(半径 r の球表面における電場は ze/r^2 に比例する。これより、半径が小さいほど電場が大きくなるということが導かれる)。したがって、小さなイオンは大きなイオンに比べてより広範囲にわたって溶媒和する。こうして、小さなイオン半径のイオンはたくさんの溶媒分子を引きずって溶液を動くので、大きな流体力学半径をもつことがよくある。しかし、水和している H_2O 分子がたえず入れ替わっており、イオンの配位圏とバルク溶媒との間の交換が電荷の小さなイオンでは非常に速いが、電荷が大きくなるとゆっくりになることが、NMRや同位体を用いた研究で示されている。

プロトンは非常に小さいけれども、非常に高い移動度をもつ(表 19B-2)。ある分子から隣接分子へプロトンが飛び移るのに要する時間がおおよそ 1.5 ps であることが、プロトンおよび ^{15}O -NMR によって示されている。この時間は水分子がおおよそ 1 ラジアン²⁾の再配向を行うのにかかる時間(1~2 ps)と同程度であることが中性非弾性散乱によって示されている。グロツタス機構³⁾によれば、水分子の一群において結合の再配列を伴うようなプロトンの実質的な運動が存在する(図 19B-2)。しかし、実際の機構はまだ大いに議論がある。液体アンモニアにおける NH_4^+ の移動度もまた異常であり、どうやら水と同様の機構で起こるようである。

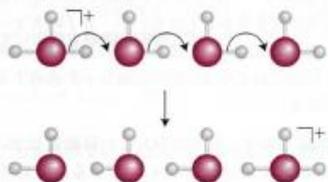


図 19B-2 水中のプロトンの実質的な運動を示している非常に模式的な図解。

(b) 移動度と伝導率

イオンの移動度は、測定可能な量と理論的に導かれる量とをつなぐ、第 1 段階として、次の「根拠」でイオンの移動度とモル伝導率との関係、

$$\lambda = z\mu F \quad \text{イオン伝導率} \quad (19B-13)$$

を確立する。ここで、 F はファラデー定数 ($F = N_A e$) である。

根拠 19B-1 イオンの移動度とモル伝導率との関係

計算を簡潔にするために、以下では符号を無視し、物理量の大きさに注目する。

完全に解離したモル濃度 c の強電解質溶液を考えよう。電解質の化学式単位は、電荷 z_+e をもつ ν_+ 個のカチオンと電荷 z_-e をもつ ν_- 個のアニオンを生じる。それぞれのイオンのモル濃度は、 ν_+c ($\nu_+ = \nu_-$ または ν_-) であり、その数密度は ν_+cN_A である。時間 Δt の間に面積 A の仮想的な窓を通過する同種イオンは、壁から距離 $s\Delta t$ 以内の体積 $s\Delta t A$ 中に存在する(図 19B-3)。「トピック 19A」で気体の輸送特性の説明に用いたのと同様の考え方) この体積中に存在する同種イオンの数は $s\Delta t A \nu_+ c N_A$ に等しい。それゆえ、窓を通過する束流(窓を通過する同種のイオンの数を窓の面積と通過する時間で割ったものである)ので、

$$J(\text{イオン}) = \frac{s\Delta t A \nu_+ c N_A}{\Delta t A} = s\nu_+ c N_A$$

となる。各イオンは電荷 ze を運ぶ。したがって、電荷の流速は、

$$J(\text{電荷}) = z s \nu_+ c N_A = z s \nu_+ c F$$

となる。 $s = uE$ なので、流速は、

$$J(\text{電荷}) = z \nu_+ c F E$$

である。いま、考えているイオンによって窓を通過する電流 I は、電荷の流速と面積の積である。つまり、

$$I = JA = z \nu_+ c F E A$$

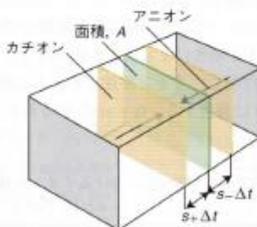


図 19B-3 電流の計算において、距離 $s\Delta t$ 以内(すなわち体積 $s\Delta t A$ 中)に存在するすべてのカチオンは面積 A を通過するであろう。また、窓の反対側の対応する体積中に存在するアニオンもまた同じように電流に寄与するであろう。

である。電場は電位の勾配なので [(19B-7) 式、 $E = \Delta\phi/l$]、

$$I = \frac{z\nu_+ c F A \Delta\phi}{l}$$

と書くことができる。電流と電位差はオームの法則によって、 $\Delta\phi = IR$ と関係づけられる。したがって、

$$I = \frac{\Delta\phi}{R} = G\Delta\phi = \frac{\kappa A \Delta\phi}{l}$$

が導かれる。ここで、(19B-3) 式を $\kappa = GI/A$ のかたちで使っている。最後の二つの式を比較すると、 $\kappa = z\nu_+ c F$ を得る。これをイオンのモル濃度 $\nu_+ c$ で割ると、(19B-13) 式が得られる。

(19B-13) 式をカチオンとアニオンに適用すると、濃度が 0 の極限の溶液に対して(イオンの相互作用がないとき)、

$$\Lambda_m^\circ = (z_+ \nu_+ + z_- \nu_-) F \quad (19B-14a)$$

である。対称的な $z:z$ 型の電解質(たとえば $z=2$ をもつ $CuSO_4$) に対して、この式は簡単になって、

$$\Lambda_m^\circ = z(\nu_+ + \nu_-) F \quad (19B-14b)$$

のようになる。

具体例 19B-3 イオンの伝導率

かつて、典型的なイオンの移動度として求められた値は $5.0 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であった。したがって、カチオンとアニオンの両方に対して $z=1$ である場合、極限モル伝導率の典型的な値として、

$$\begin{aligned} \lambda &= (5.0 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}) \times (9.648 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}) \\ &= 4.8 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ C mol}^{-1} \end{aligned}$$

を得る。しかし、 $1 \text{ C V}^{-1} \text{ s}^{-1} = 1 \text{ S}$ である [(19B-3) 式の直前を見よ]。したがって、 $\lambda \approx 5 \text{ mS m}^2 \text{ mol}^{-1}$ であり、実験と一致して、この値の 2 倍が Λ_m° になる。たとえば、KCl に対する実験値は $15 \text{ mS m}^2 \text{ mol}^{-1}$ である。

自習問題 19B-4 25°C における SO_4^{2-} の水中でのイオン伝導率をその移動度(表 19B-2)から見積もれ。

[答: $16 \text{ mS m}^2 \text{ mol}^{-1}$]

(c) アインシュタインの関係

一つの粒子に働くある種の力 \mathcal{F} とドリフト速さ s との重要な関係、

$$s = \frac{D\mathcal{F}}{RT} \quad \text{ドリフト速さ} \quad (19B-15)$$

を「トピック 19C」で導く。ここで、 D は化学種の拡散係数である(表 19B-3)。溶液中のイオンが強さ E の電場から力 $N_A z e E$ を受けるとき、ドリフト速さ $s = uE$ をもつことを見てきた。(19B-15) 式にこれら既知の値を代入し、 $N_A z e F$ を使うと、 $uE = DFzE/RT$ を得る。したがって、 E を打消し合うとアインシュタインの関係¹⁾、

$$u = \frac{zDF}{RT} \quad \text{アインシュタインの関係} \quad (19B-16)$$

を得る。アインシュタインの関係は電解質のモル伝導率とそのイオンの拡散係数とを関係づける。まず、(19B-13) 式と(19B-16) 式を使うと、各イオンに対して、

$$\lambda = z\mu F = \frac{z^2 DF^2}{RT} \quad (19B-17)$$

と書ける。そうすると、 $\Lambda_m^\circ = \nu_+ \lambda_+ + \nu_- \lambda_-$ から、極限モル伝導率は、

$$\Lambda_m^\circ = (\nu_+ z_+^2 D_+ + \nu_- z_-^2 D_-) \frac{F^2}{RT}$$

ネルンスト-アインシュタインの式 (19B-18)

である。これをネルンスト-アインシュタインの式²⁾という。この式を使うと、伝導率測定からイオンの拡散係数を求めることができる。また、イオンの拡散モデルを使って伝導率を予測することもできる。

(19B-12) 式 ($\mu = ze/f$) は、あるイオンの移動度とそのイオンに割り当てられる力とを関係づける。また、(19B-16) 式 ($\mu = zDF/RT$ を $\mu = zDe/kT$ のかたちとして) は、あるイオンの移動度と拡散係数とを関係づける。二つの式を組み合わせ、 ze を打消し合うと、ストークス-アインシュタインの式³⁾、

表 19B-3^{a)} 298 K における拡散係数、 $D/(10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1})$

分子(溶媒)	水中のイオン			
I_2 (ヘキサン)	4.05	K^+ 1.96	Br^- 2.08	
I_2 (ベンゼン)	2.13	H^+ 9.31	Cl^- 2.03	
グリシン(水)	1.055	Na^+ 1.33	I^- 2.05	
H_2O (水)	2.26		OH^- 5.03	
スクロース(水)	0.5216			

a) 巻末資料「データ」にさらに多くの値がある。

$$D = \frac{kT}{f} \quad \text{ストークス-アインシュタインの式} \quad (19B\cdot19a)$$

を得る。あるイオンに割り当てられる部分的な力がストークスの法則で表されるとすると、拡散係数と媒体の粘性率との関係も得ることができる。

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta a} \quad \text{ストークス-アインシュタインの式} \quad (19B\cdot19b)$$

(19B・19b) 式の重要な特徴は拡散する化学種の電荷に言及していないことである。それゆえ、この式は電荷がきわめて小さな極限、すなわち中性分子にも用いることができる。この特徴はさらに「トピック 19C」でも取上げる。しかし、両方の式はともに粘性による負荷が速さに比例するという仮定に依存していることを忘れてはならない。

具体例 19B-4 移動度と拡散

表 19B-2 から、 SO_4^{2-} の移動度は $8.29 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ である。 $D = uRT/zF$ のかたちで表した (19B・16) 式を使って、 25°C における水中のイオンの拡散係数、

$$D = \frac{\left\{ (8.29 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}) \times (8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (298 \text{ K}) \right\}}{2 \times \left(9.649 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1} \right) \text{ J V}^{-1}}$$

$$= 1.06 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

が導かれる。

自習問題 19B-5 NH_4^+ イオンについてこの計算を繰返せ。 [答: $1.96 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$]

概念のチェックリスト

- 1. 液体の粘性率は温度の増加とともに減少する。
- 2. 溶液のコンダクタンス G は抵抗の逆数である。
- 3. コールラウシュの法則は、低い濃度では強電解質のモル伝導率が濃度の平方根に対して直線的に変化することを述べている。
- 4. イオンの独立移動の法則は、濃度が0の極限におけるモル伝導率は電解質に含まれる個々のイオンの寄与の和であることを述べている。
- 5. 電気的な力による加速が粘性による抵抗と釣り合うとき、イオンはドリフト速さに到達する。
- 6. イオンの流体力学半径は、溶媒相によって幾何的な半径よりも大きくなることもある。
- 7. 水中のプロトンの高い移動度はグロッタス機構によって説明される。

第11章 遷移状態理論； アイリングの活性錯合体理論

・ アイリングの式

分子Aと分子Bの衝突で始まる反応

(教科書952頁、[図21C.1](#) [図21C.2](#))

反応座標・・反応原系から生成物を生成するのに
関わる原子間距離や結合角の変化

活性錯合体・・反応座標に沿ったポテンシャル
エネルギー曲線の極大の近傍の領域

遷移状態・・反応座標に沿ったポテンシャル
エネルギー曲線の極大値をとる点

教科書952頁、図21C.1

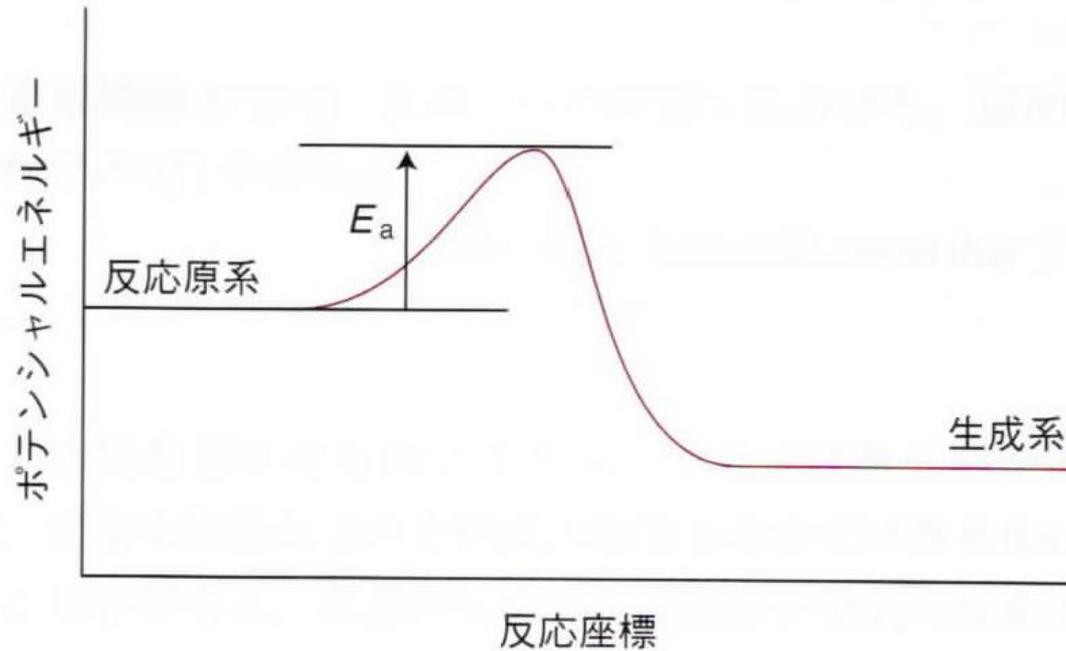


図 21C・1 発熱反応のポテンシャルエネルギーの断面図。反応原系と生成系の間にある障壁の高さがこの反応の活性化エネルギーである。

教科書953頁、図21C.2

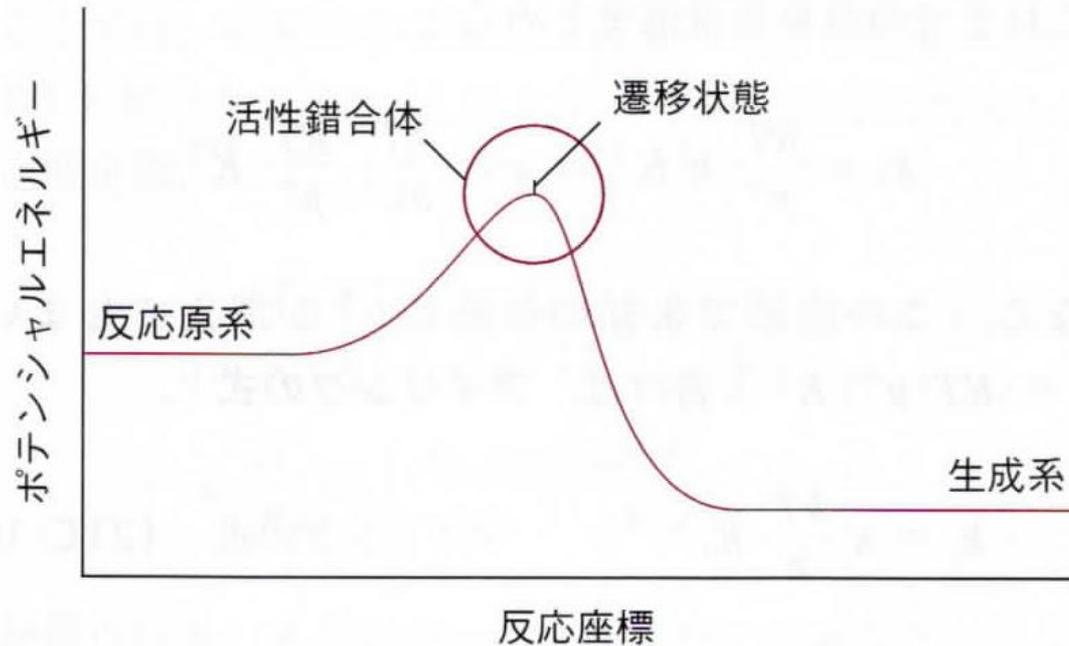


図 21C・2 (発熱) 反応のポテンシャルエネルギー断面図。横軸は反応座標，縦軸はポテンシャルエネルギーを表す。活性錯合体は，ポテンシャルエネルギーの極大値付近の領域を指し，遷移状態は極大値の点自身を指す。

$$A + B \rightleftharpoons C^\ddagger \quad K^\ddagger = \frac{p_{C^\ddagger} p^\ominus}{p_A p_B} \quad (115)$$

それぞれの化学種の活量 $\cdot \cdot \frac{p}{p^\ominus}$

分圧 p_j をモル濃度 $[j]$ で表し、 $p_j = RT[j]$ とおく。

活性錯合体の濃度は

$$[C^\ddagger] = \frac{RT}{p^\ominus} K^\ddagger [A][B] \quad (116)$$

活性錯合体は分解して生成物 P になる。

$$C^\ddagger \rightarrow P \quad v = k^\ddagger [C^\ddagger] \quad (117)$$

よって、以上から

$$v = k_r [A][B] \quad k_r = \frac{RT}{p^\ominus} k^\ddagger K^\ddagger \quad (118)$$

• 活性錯合体の分解速度

活性錯合体は反応座標に沿って振動運動する。
振動数を ν^\ddagger とする。

活性錯合体が遷移状態を通過する割合は ν^\ddagger に
比例する。

$$= \kappa \nu^\ddagger \quad (119)$$

透過係数 $\cdot \cdot \kappa$

• 活性錯合体の濃度
平衡定数の計算

$$K^\ddagger = \frac{N_A q_{C^\ddagger}^\ominus}{q_A^\ominus q_B^\ominus} e^{-\Delta E_0/RT} \quad (120)$$

ここで、

$$\Delta E_0 = E_0(C^\ddagger) - E_0(A) - E_0(B) \quad (121)$$

活性錯合体が遷移状態を通り抜ける振動運動の分配関数

$$q = \frac{1}{1 - e^{-h\nu^\ddagger/kT}} \quad (122)$$

(教科書954頁、図21C.3)

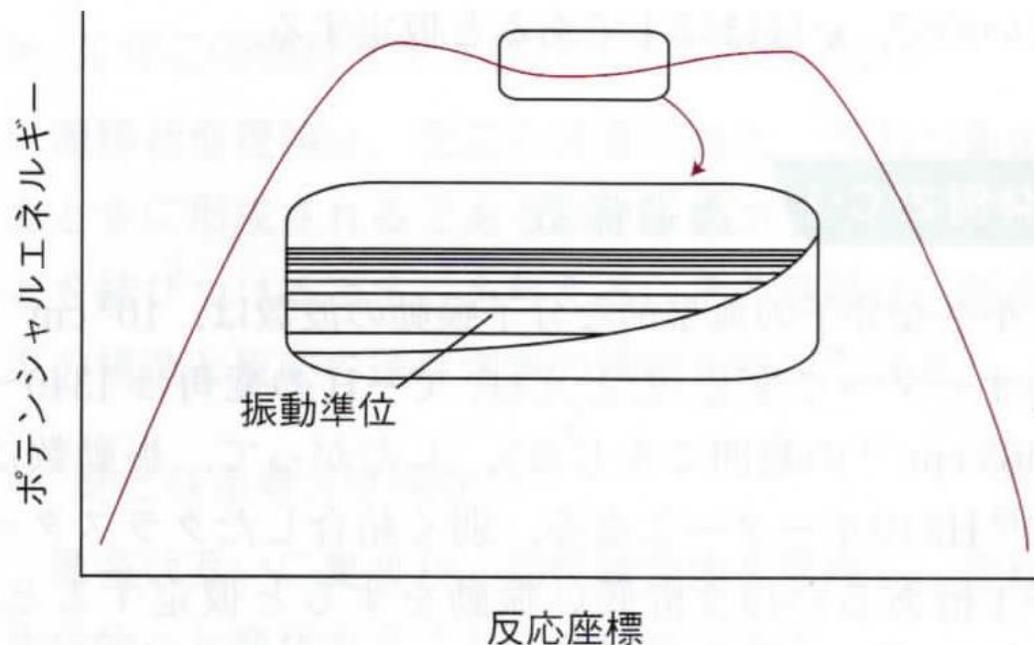


図21C・3 遷移状態の近傍の活性錯合体は初歩的な見方では、ポテンシャルエネルギー面上で、反応座標に沿って広く浅いくぼみがあり、錯合体はその井戸の中でほとんど古典的な調和振動をする。しかし、多くの場合に障壁の頂上にはくぼみはなく、そこでの曲率も、また対応する力の定数も負である。形式的には振動数が虚数になるが、ここでは、この問題は無視する。

この振動運動は一般的な分子振動よりも遙かに振動数が低いので、 $h\nu^\ddagger/kT \ll 1$ であるから

$$q = \frac{1}{1 - (1 - h\nu^\ddagger/kT + \dots)} \approx \frac{kT}{h\nu^\ddagger}$$

となる。それゆえ

$$q_{C^\ddagger}^\ominus = \frac{kT}{h\nu^\ddagger} \bar{q}_{C^\ddagger} \quad (123)$$

\bar{q}_{C^\ddagger} は活性錯合体の他の全てのモードの分配関数

したがって、 K^\ddagger は

$$K^\ddagger = \frac{kT}{h\nu^\ddagger} \overline{K^\ddagger} \quad \overline{K^\ddagger} = \frac{N_A \bar{q}_{C^\ddagger}}{q_A^\ominus q_B^\ominus} e^{-\Delta E_0/RT}$$

(124)

ここで K^\ddagger は一種の平衡定数ではあるが、 C^\ddagger の振動モード1個を欠いている。

• 速度定数

これまでの計算のまとめ

$$k_r = \frac{RT}{p^\ominus} k^\ddagger K^\ddagger = \kappa \nu^\ddagger \frac{kT}{h\nu^\ddagger} \frac{RT}{p^\ominus} \overline{K^\ddagger}$$

未知の振動数 ν^\ddagger が消える。 $\overline{K_C}^\ddagger = \frac{RT}{p^\ominus} \overline{K^\ddagger}$ とおけば、

アイリングの式

$$k_r = \kappa \frac{kT}{h} \overline{K_C}^\ddagger \quad (125)$$

(教科書955頁、例題21C.1)

例題 21C.1 内部構造のない粒子の衝突の解析

内部構造をもたない二つの異なった化学種 A と B の粒子が衝突して、二原子分子に似た活性錯合体になる場合を考える。反応 $A + B \rightarrow$ 生成物 の速度定数を表す式を導け。

解法 原系は $J = A, B$ で、内部構造のない“原子”だから、分配関数への寄与は並進の項だけである。活性錯合体は2原子の集団で、質量が $m_{C^\ddagger} = m_A + m_B$ 、慣性モーメントが I である。振動モードが一つあるが、「具体例 21C.2」で見たように、反応座標に沿った運動で、活性錯合体の標準モル分配関数は並進と回転の寄与のみを有する。対応する分配関数の表現は「トピック 15B」で示した。

解答 並進の分配関数は、

$$q_J^\ominus = \frac{V_m^\ominus}{\Lambda_J^3} \quad \Lambda_J = \frac{h}{(2\pi m_J kT)^{1/2}} \quad V_m^\ominus = \frac{RT}{p^\ominus}$$

ここで、 $J = A, B$ および $m_{C^\ddagger} = m_A + m_B$ である。活性錯合体の分配関数は以下の通りである。

$$\bar{q}_{C^\ddagger}^\ominus = \frac{2IkT}{h^2} \frac{V_m^\ominus}{\Lambda_{C^\ddagger}^3}$$

ここでは、回転の分配関数は高温のかたちを用いている(トピック 15B)。これをアイリングの式に代入し、速度定数、

$$\begin{aligned} k_r &= \kappa \frac{kT}{h} \frac{RT}{p^\ominus} \left(\frac{N_A \Lambda_A^3 \Lambda_B^3}{\Lambda_{C^\ddagger}^3 V_m^\ominus} \right) \frac{2IkT}{h^2} e^{-\Delta E_0/RT} \\ &= \kappa \frac{kT}{h} N_A \left(\frac{\Lambda_A \Lambda_B}{\Lambda_{C^\ddagger}} \right)^3 \frac{2IkT}{h^2} e^{-\Delta E_0/RT} \end{aligned}$$

が得られる。結合長が r の二原子分子の慣性モーメントは、 $\mu = m_A m_B / (m_A + m_B)$ としたとき μr^2 なので、熱的ドブローイ波長を書き下し、打消し合うと、

$$k_r = \kappa N_A \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} \pi r^2 e^{-\Delta E_0/RT}$$

のようになる(応用問題 21C.3)。最後に反応の断面積 $\kappa \pi r^2$ を σ^* とおけば、単純な衝突理論から得られたのと全く同じ式〔(21A.9)式〕が得られる。

$$k_r = N_A \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} \sigma^* e^{-\Delta E_0/RT}$$

自習問題 21C.3 もし、反応が $AB + C \rightarrow$ 生成物で、直線状の活性錯合体の場合、どのような項が追加されるか。

[答: AB の回転及び振動, 変角,

そして活性錯合体の対称伸縮]

- **活性錯合体の観測と操作**

フェムト秒パルスレーザーを用いた Na^+I^-
イオン対の分解反応

(教科書955頁、図21C.4)

(教科書956頁、具体例21C.3)

(教科書956頁、図21C.5)

(e) 活性錯合体の観測と操作

フェムト秒パルスレーザーの発達のおかげで、数ピコ秒ほどの寿命しかない活性錯合体に多くの点で似た、寿命の短い化学種について観測することができるようになった。活性錯合体を検出するように設計された典型的な実験では、フェムト秒パルスレーザーを使って分子を解離寸前の状態にまで励起し、この解離用パルスからある間隔において第2のフェムト秒パルスを照射する。第2のパルスの振動数を解離生成物のどれか一つの吸収に合わせれば、その吸収が解離生成物の量の目安になる。たとえば、最初のパルスでICNが解離すると、光励起状態からCNが生じてくるのを遊離のCNの吸収(一般にはレーザー誘起の蛍光を使うことが多い)が増大するのに注目すれば追跡することができる。このようにして、分解生成物が約600 pm 離れるまでには(これに約205 fsかかる)CNの信号は出ないことがわかった。

化学反応の詳しい機構の研究がどれくらい進んでいるかを感じとってもらうために、 Na^+I^- イオン対の分解反応の例を見よう。図21C・4に示したように、フェムト秒パルスによってイオン対が励起すると、共有結合で結合したNaI分子に相当する励起状態が生じる。この系は二つのポテンシャルエネルギー面で表すことができる。一つはほとんど“イオン性”のもので、他方はほとんど“共有結合性”のものである。この両者は核間距離693 pmで交差する。短いレーザーパルスは、広範囲の振動数を含んでいるから、NaIの多くの振動状態を同時に励起する。その結果、電子的に励起した錯合体はいろいろな状態の重ね合わせの

形で存在する。つまり、図21C・4に示したように、“共有結合性”と“イオン性”のポテンシャルエネルギー面の間を行ったり来たりする局在した波束をつくっている。また、この錯合体は解離することもある(これは図中で解離型の面に沿った核間距離のとても長い方への波束の動きとして示してある)。しかし、外向きに揺れるときは、いつも解離に至るとは限らない。それは、I原子が再度銜を打ち込まれたように戻ってきて、脱出が不成功に終わる場合もあるからである。系の動的挙動を調べるには、検出用の第2のレーザーパルスの振動数を、遊離の生成物であるNa原子の吸収の振動数またはNa原子が錯合体の一部であるときの吸収の振動数に合わせればよい。後者の振動数は $\text{Na}\cdots\text{I}$ の距離に依存するから、錯合体が振動して波束がこの長さに戻るたびに1回吸収(実際にはレーザー誘起の蛍光)が起こる。

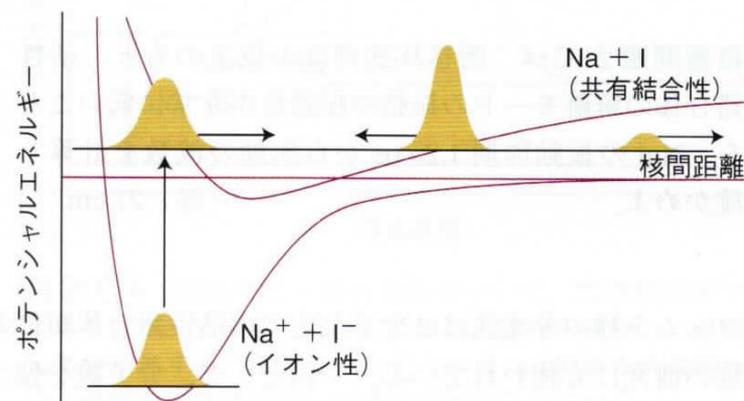


図21C・4 イオン対 Na^+I^- は励起すると共有結合性の励起状態となる。レーザー励起でできる波束の“共有結合性”(上の曲線)の表面と“イオン性”(下の曲線)の表面を往復する動きを示した。

具体例 21C・3 フェムト秒解析

代表的な結果を図 21C・5 に示した。束縛状態の Na の吸収が約 1 ps の間隔で繰返すパルス形で現れる。これは波束がこの周期で振動していることを示す。強度が次第に小さくなるのは、この 2 原子が互いに振動しながら複合体が解離していく速度を示している。遊離の Na の吸収はやはり振動をしながら強度が増す。これも、波束が振動する周期性を表し、1 回振動するたびに解離する機会があることを示す。NaI の正確な振動周期は 1.25 ps である。錯合体は 10 回くらい振動する間は解離しない。これとは対照的に、NaBr の場合は振動数はほぼ同じであるが、1 回の振動で解離してしまう。

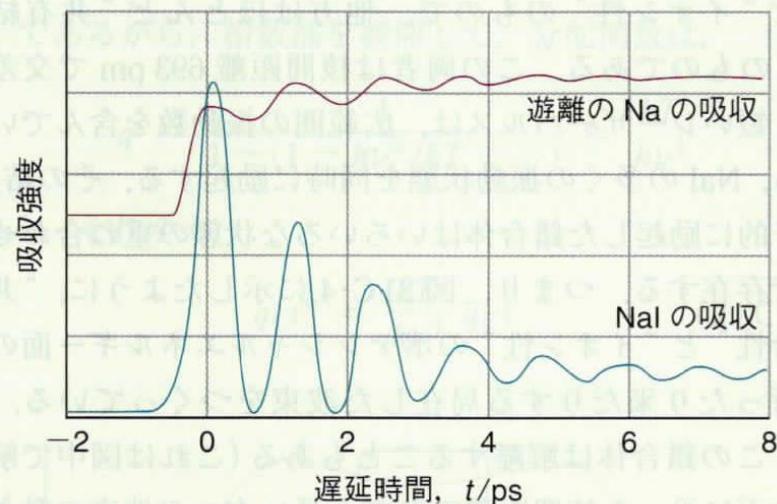


図 21C・5 ヨウ化ナトリウムが Na と I に分離する反応のフェムト秒スペクトル。下の曲線は電子励起した錯合体の吸収、上の曲線は遊離の Na 原子の吸収。〔A. H. Zewail, *Science*, 242 1645 (1988) に基づく。〕

自習問題 21C・4 遷移状態理論の仮定のもと、活性錯合体の解離モードの振動の振動数が非常に低いことを、NaI の振動周期 1.25 ps から振動の波数を計算し確かめよ。 [答: 27 cm^{-1}]

• 熱力学的な見方

活性化ギブズエネルギー

$$\Delta^\ddagger G = -RT \ln \bar{K}^\ddagger \quad (126)$$

\bar{K}^\ddagger ・・・平衡定数

反応速度定数

$$k_r = \kappa \frac{kT}{h} \frac{RT}{p^\ominus} e^{-\Delta^\ddagger G/RT} \quad (127)$$

活性化エンタルピー $\Delta^\ddagger H$ と活性化エントロピー $\Delta^\ddagger S$

$$\Delta^\ddagger G = \Delta^\ddagger H - T\Delta^\ddagger S \quad (128)$$

上式を用いて、 κ をエントロピー一項に組み込むと

$$k_r = B e^{-\Delta^\ddagger S/R} e^{-\Delta^\ddagger H/RT} \quad B = \frac{kT}{h} \frac{RT}{p^\ominus} \quad (129)$$

$E_a = RT^2 \left(\frac{d \ln k_r}{dT} \right)$ から $E_a = \Delta^\ddagger H + 2RT$ である
から

$$k_r = e^2 B e^{-\Delta^\ddagger S/R} e^{-E_a/RT} \quad (130)$$

これより頻度因子

$$A = e^2 B e^{-\Delta^\ddagger S/R} \quad (131)$$

第12章 分子衝突の動力学； 反応のポテンシャルエネルギー曲面

項目

21D・1 分子線

- (a) 分子線の技術
- (b) 実験結果

21D・2 反応性の衝突

- (a) 反応性の衝突の追跡
- (b) 指定状態間の動力学

具体例 21D・1 状態間の速度定数

21D・3 ポテンシャルエネルギー面

具体例 21D・2 ポテンシャルエネルギー面

21D・4 実験と計算の結果

- (a) 攻撃と分離の方向
- (b) 引力的なエネルギー面と

反発的なエネルギー面

具体例 21D・3 引力的なエネルギー面と

反発的なエネルギー面

- (c) 古典的な軌跡
- (d) 量子力学的散乱理論

▶ なぜこの題材を学ばなければならないのか？

化学者は化学反応の詳細に興味をもたねばならない。一つの分子が他の分子と衝突し、原子を交換するとき、反応性の出会いの動力学で学んだ内容以上の詳細なアプローチはない。

▶ 鍵となる考えは何か？

気相中の反応速度は、ポテンシャルエネルギー面上の分子の軌跡を探ることにより調べることができる。

分子線

超音速ジェット流

(教科書962頁、図21D.1-3)

微分散乱断面積 σ

$$dI = \sigma I N dx \quad (132)$$

入射ビーム強度 I 、標的分子の数密度 N

(教科書963頁、図21D.4-5)

剛体球衝突。前方散乱、後方散乱

(教科書964頁、図21D.6)

量子振動、虹散乱

(教科書964頁、図21D.7-9)

教科書962頁、図21D.1

(a) 分子線の技術

分子線実験の基本的な装置を図 21D・1 に示した。線源にある蒸気の圧力を上げていくと、出てくるビーム中の分子の平均自由行程が針穴の直径よりもずっと短くなり、線源の外でも多数の衝突が起こるようになる。これらの衝突は**流体力学的な流れ**²⁾をひき起こすようになるが、その正味の効果は、ビームの進む方向へと運動量を移すことである。そうすると、ビーム中の分子はどれも非常によく似た速さで走るので、流れに沿ってさらに進むと、ほとんど衝突が起こらなくなる。この状態を**分子流**³⁾という。速さのむら⁴⁾が非常に少ないので、分子は並進温度が非常に低いと同じ状態にある(図 21D・2)。並進温度は非常に低くて、1Kまで下がることもある。このようなジェット流は、**超音速**¹⁾であるというが、これはジェット流中の分子の平均の速さが、そのジェット流中での音速よりずっと大きいからである。

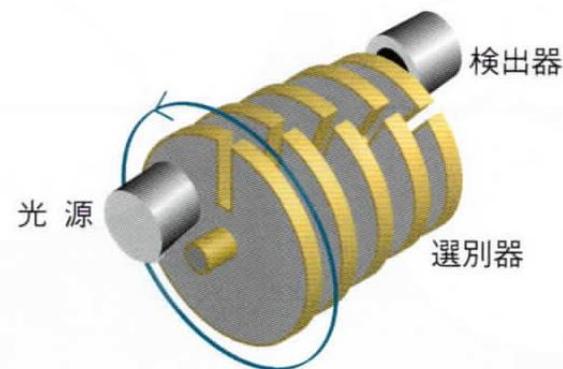


図 21D・1 分子線実験装置の基本的な配置。原子あるいは分子が加熱された熱源から出て、速度選別器、すなわち「トピック 1B」で説明したようなスリットのある一組の回転する円筒を通過する。標的気体(これは別の分子線のかたちをとっていてもよい)によって散乱が起こり、ある角度に設定したときの検出器に入ってくる粒子の流量が記録される。

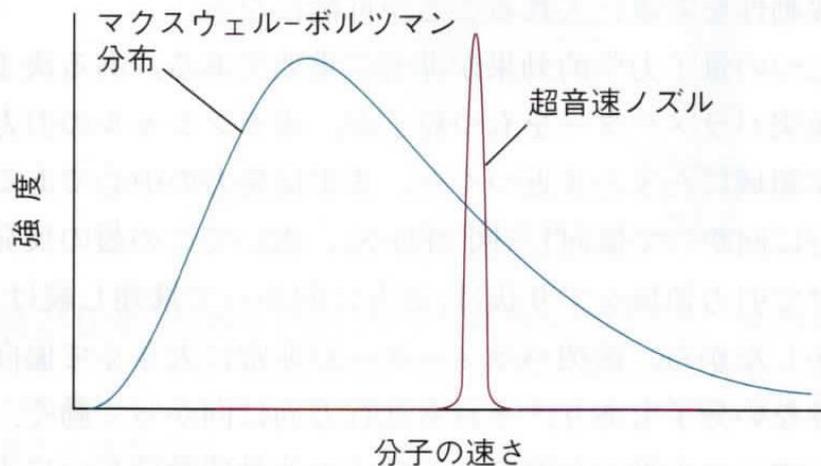


図 21D・2 超音速ノズルを使用することによって、平均の速度のシフトと分布幅の減少が起こる。

超音速ジェット流²⁾は、その流体力学的流れの領域で分子の一部をすくい取り、余分の気体を排気してしまうことによって、もっと平行な超音速ビームに変換できる。漉し器(スキマー)は円錐形のノズルからできているので、超音速衝撃波が反射して気体中へ戻り、そのために並進温度が上昇するのを防ぐような形になっている(図 21D・3)。ジェット流、すなわちビームは、ヘリウムまたはネオンを主気体として使い、その気体の流れが流体力学的であるところに、調べようとする分子を吹き込むことによってもつることができる。

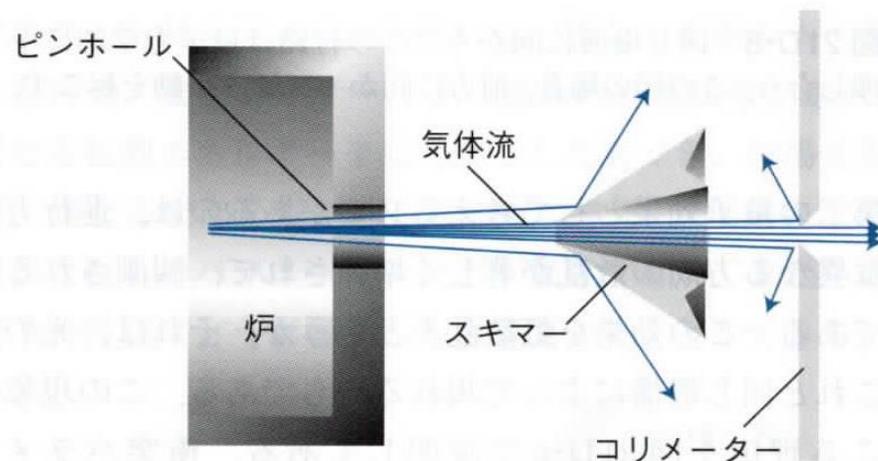


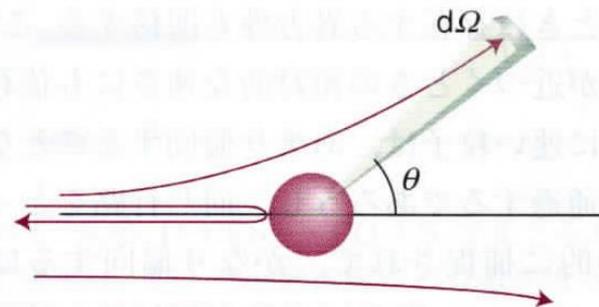
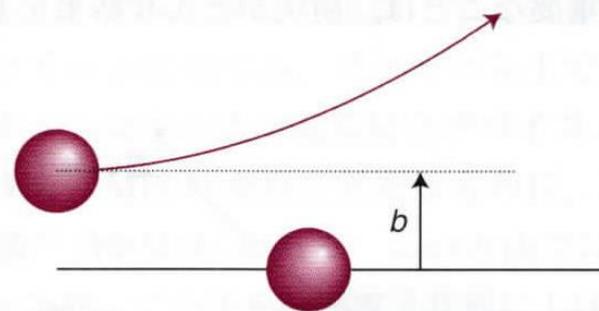
図 21D・3 超音速ノズルは、ジェット流の分子の一部をすくい取り(スキムする)、速度がよく揃ったビームにする。

(b) 実験結果

分子線の実験で得られる主たる情報は、入射ビームのうち、ある特定の方向に散乱される分子の割合である。この割合は、ふつう dI すなわち検出器の“目”の守備範囲の面積を表す円錐(立体角 $d\Omega$ で記述される)の中へと散乱される分子の割合で表す(図 21D・4)。この割合を微分散乱断面積³⁾ σ という。これは dI の値と、入射ビームの強度 I 、標的分子の数密度 \mathcal{N} 、および試料中の無限小行路長 dx との間の比例定数である。すなわち、

$$dI = \sigma I \mathcal{N} dx \quad \text{定義} \quad \text{微分散乱断面積} \quad (21D\cdot1)$$

である。 σ (これは面積の次元をもつ)の値は、衝突パラメータ⁴⁾ b 、すなわち衝突する二つの分子の行路間の垂直距離の初期値(図 21D・5)と分子間ポテンシャルの詳細なかたちに依存する。

図 21D・4 散乱の立体角と $d\Omega$ の定義図 21D・5 衝突パラメータ b は両方の粒子のはじめの行路の間の垂直な間隔と定義する。

衝突パラメーターの役割を最も簡単に理解するためには、2個の剛体球の衝突を考えるとよい(図21D・6)。もし $b=0$ であれば、射出物は正面衝突を起こすような飛跡をとるから、検出器が $\theta=\pi$ の位置にあるときだけ散乱強度が検出される。もし、衝突パラメーターが非常に大きくて、

二つの球が接触しないときは ($b > R_A + R_B$)、散乱は起こらず、 $\theta=0$ 以外のどんな角度のところでも散乱断面積は0である。かすめるような部分接触の衝突、すなわち $0 < b \leq R_A + R_B$ のときは、前方の円錐の中に散乱強度が現れる。

実際の分子は剛体球ではないので、その散乱パターンは分子間ポテンシャルの詳細なかたちに依存するが、分子が球形でないときに存在する異方性も関係する。この散乱は、二つの粒子が近づくときの相対的な速さにも依存する。つまり、非常に速い粒子は、あまり偏向することなしに相互作用領域を通過するであろうし、同じ行路をとっても遅い粒子は一時的に捕捉されて、かなり偏向するはずである(図21D・7)。よって、散乱断面積が相対的な接近の速さによって変化する様子を調べれば、分子間ポテンシャルの強さやそれが及ぶ範囲に関する情報が得られるはずである。

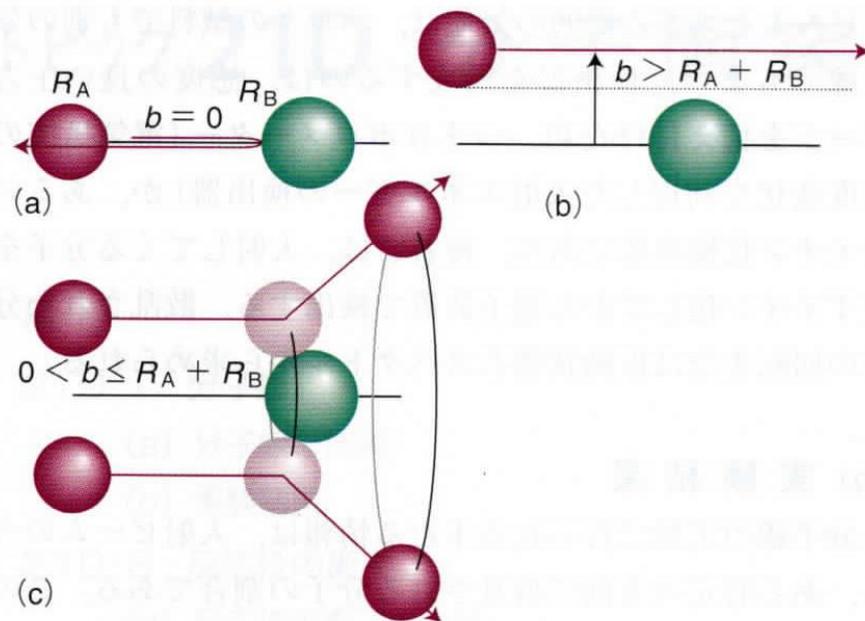


図21D・6 二つの剛体球の衝突の代表的な3例。(a) $b=0$ 後ろ向きの散乱が起こる。(b) $b > R_A + R_B$ 前向きの散乱が起こる。(c) $0 < b \leq R_A + R_B$ 散乱が見込まれる円周上の一点に向かう(標的分子は非常に重くて、ほとんど静止したままであると考えている)。

教科書964頁、図21D.7

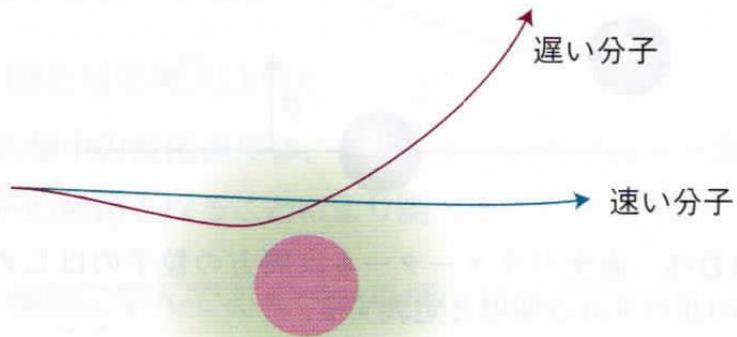


図 21D・7 散乱される度合いは、相対的な接近の速さと衝突パラメーターに依存する。淡紅色の中心部は反発力の中心を表し、その外側の緑のぼやけた部分は長距離引力ポテンシャルを表す。

教科書964頁、図21D.8

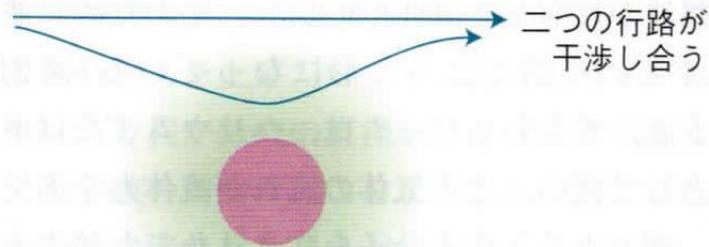


図 21D・8 同じ場所に向かう二つの行路は量子力学的に干渉し合う。この図の場合、前方に向かって量子振動を起こす。

教科書964頁、図21D.9

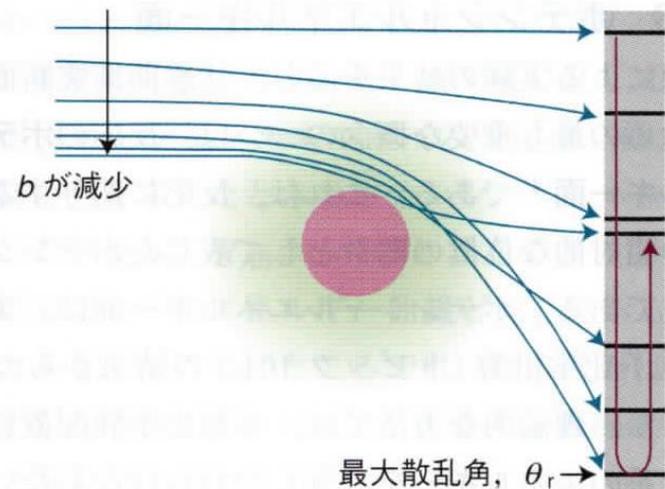


図 21D・9 行路の干渉によって虹散乱が起こる。虹角 θ_r は b が小さくなったときに到達する最大散乱角である。この角度で起こる多くの行路の間の干渉によって散乱強度が著しく変化する。

• 反応性の衝突の追跡

交差分子線

(教科書965頁、図21D.10)

レーザー誘起蛍光分光(LIF)

共鳴多光子イオン化法(REMPI)

・量子状態間の動力学

ボルツマン分布の重みをつけた平均

$$k_r = N_A \int_0^{\infty} \sigma(\varepsilon) v_{\text{rel}} f(\varepsilon) d\varepsilon = \langle \sigma v_{\text{rel}} \rangle N_A$$

量子状態間断面積 $\sigma_{nn'}$ より量子状態間速度定数 $k_{nn'}$

$$k_{nn'} = \langle \sigma_{nn'} v_{\text{rel}} \rangle N_A \quad (133)$$

を足し合わせて

$$k_r = \sum_{n,n'} k_{nn'}(T) f_n(T) \quad (134)$$

教科書965頁、図21D.10

21 D・2 反応性の衝突

反応性の出会いの間にかかる細かな過程の詳しい実験的情報は、分子線、特に**交差分子線**¹⁾から得られる(図 21D・10)。2本の分子線の衝突の生成物を検出する検出器をいろいろな角度のところに移動できるので、生成物の角度分布が測定できる。入射ビーム中の分子がいろいろなエネルギーと配向をもつように調整できるので(たとえば、回転セクターや超音速ノズルを使って、異なる並進エネルギーをもたせ、またレーザーにより望みの励起状態を選択し、異なる振動エネルギーをもたせることもでき、電場を使って、異なる配向をもたせることもできる)、反応に至る衝突がこれらのパラメーターにどう依存するか、また生成物分子の性質にどう影響するかを研究することができる。

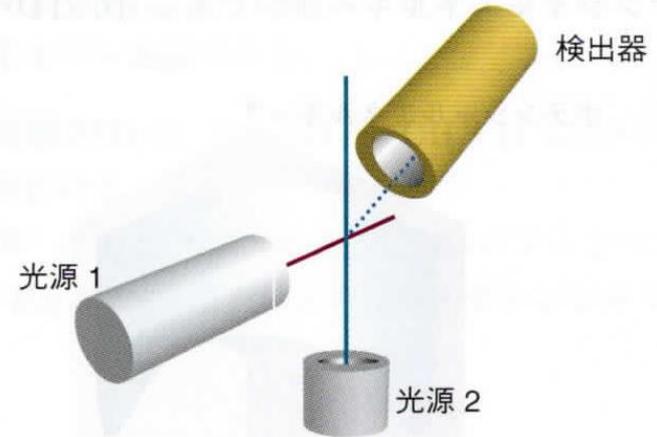


図 21D・10 交差分子線の実験では、分子をそれぞれ異なる状態にしたものを別々の2個の線源で生成させ、それを互いに直角に向ける。検出器はある選んだ方向に散乱される分子(反応が起これば生成物分子)を捉える。

(a) 反応性の衝突の追跡

生成物の内部エネルギー分布を調べる方法の一つは、**赤外化学発光**²⁾である。この方法では、振動励起分子が基底状態に戻るとき赤外線を放射するので、この赤外発光スペクトルの強度を調べると、いろいろな振動状態にある占有数がわかる(図 21D・11)。もう一つの方法は、**レーザー誘起蛍光**³⁾を使うものである。この方法では、レーザーで生成物分子をある特定の振動-回転準位から励起し、励起した上の状態からの蛍光の強度を追跡して最初の振動-回転状態の占有数との関係から解釈する。生成物分子が効率よく蛍光を放射しないときは、さまざまなラマン分光法(トピック 12A)によって反応の進行度を追跡することができる。**多光子イオン化法**⁴⁾(MPI)も蛍光の弱い分子に使うことができる有力な別法である。MPIでは、1個の分子が、一つまたはそれ以上のパルスレーザーから数個の光子を吸収したとき、その光子のエネルギーの合計が分子のイオン化エネルギーよりも大きければ、分子のイオン化をひき起こす。

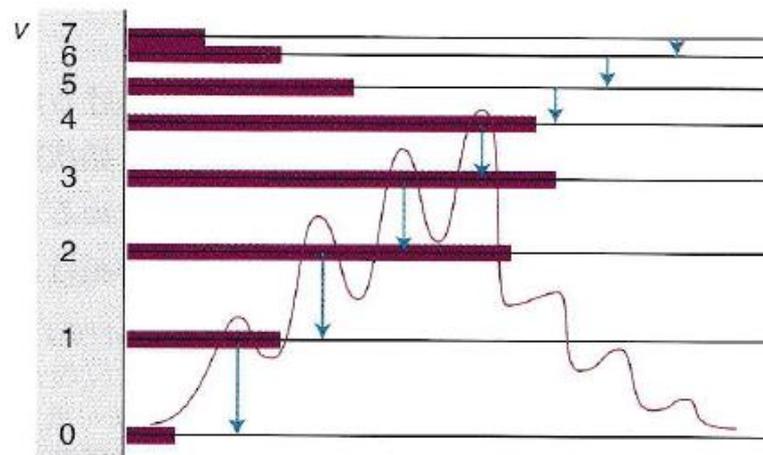


図 21D・11 反応 $O + CS \rightarrow CO + S$ で生じる CO からの赤外化学発光は、CO の振動状態の占有数が非平衡で、平衡への放射性緩和が起こることから生じる。

生成物の角度分布は**反応生成物イメージング法**⁵⁾でも測定できる。この方法では、生成物イオンを電場で加速し、りん光スクリーンに当てる。スクリーン上でイオンが当たった場所から発する光を電荷結合デバイス(CCD)でイメージ化する。MPIの変形で重要なものに、**共鳴多光子イオン化法**⁶⁾(REMPI)がある。この方法では、1個以上の光子を使って分子を励起電子状態に上げ、その励起状態にさらに光子を追加してイオンにする。REMPIが有力な方法となるのは、レーザーの振動数を、どの反応物でも、生成物でも、特定の分子の電子吸収帯に同調させれば選べるところにある。

(b) 指定状態間の動力学

「トピック 21A」で、衝突理論との関係で衝突断面積の概念を導入した。そのとき、2次の速度定数 k_r が、反応性の衝突断面積と、相対的な接近の速さにボルツマン分布の重みをつけた平均で表されることを見た。(21A・6) 式、($k_r = N_A \int_0^\infty \sigma(\epsilon) v_{\text{rel}} f(\epsilon) d\epsilon$) を、

$$k_r = \langle \sigma v_{\text{rel}} \rangle N_A \quad (21D\cdot2)$$

と書こう。 $\langle \rangle$ はボルツマン平均を表す。分子線による研究では、この量はもっと洗練された形で得られ、反応原系の始状態 n から終状態 n' への状態間断面積¹⁾ $\sigma_{nn'}$ より、さらに状態間速度定数²⁾ $k_{nn'}$ が得られる。

$$k_{nn'} = \langle \sigma_{nn'} v_{\text{rel}} \rangle N_A \quad \text{状態間速度定数} \quad (21D\cdot3)$$

速度定数 k_r は状態間速度定数を、すべての終状態についてとった和 (生成物の終状態がなんであっても反応自体は起こるから) と、始状態にボルツマン分布の重みをつけた和 (はじめ反応物は温度 T での特徴的な占有数分布の状態にあるから)、

$$k_r = \sum_{n, n'} k_{nn'}(T) f_n(T) \quad (21D\cdot4)$$

で与えられる。この式で、 $f_n(T)$ は温度 T におけるボルツマン因子である。広範囲の接近の速さ、そして始状態と終状態に対して、状態間断面積を実験や計算で求めることができれば、その反応の速度定数を計算する道が拓けることがわかる。

具体例 21D・1 状態間の速度定数

ある調和振動子が同じ有効質量と力の定数をもったもう一つの調和振動子と衝突することを考えよう。後者の振動の励起の状態間速度定数が、すべての状態 v と v' において、 $k_{vv'} = k_r^\circ \delta_{vv'}$ つまり、励起があるレベルから2つ目の振動子の同じレベルでのみ起こるとする。 q を分子振動分配関数 [「トピック 15B」, $q = 1/(1 - e^{-h\nu/kT})$] とし、 $f_v(T) = e^{-vh\nu/kT}/q$ とするとき、ある温度 T における全体の速度定数は、

$$k_r = \frac{k_r^\circ}{q} \sum_{v, v'} \delta_{vv'} e^{-vh\nu/kT} = \frac{k_r^\circ}{q} \overbrace{\sum_{v'} e^{-v'h\nu/kT}}^q = k_r^\circ$$

となる。

• 反応のポテンシャルエネルギー曲面



共線衝突 $\text{H}_A - \text{H}_B - \text{H}_C$

(教科書966頁、図21D.12-14)

遷移状態・鞍点

反応性衝突・非反応性衝突

並進運動・振動励起

(教科書968頁、図21D.16)

21 D・3 ポテンシャルエネルギー面

分子線による実験の結果を論じ、状態間衝突断面積を計算するための最も重要な概念の一つは、反応の**ポテンシャルエネルギー面**³⁾である。これは、反応に関与するすべての原子の相対的な位置の関数として表したポテンシャルエネルギーである。ポテンシャルエネルギー面は、実験データや、量子化学計算(トピック 10E)の結果からつくることができる。理論的な方法では、多数の空間配置について系統的に系のエネルギーを計算しなければならない。分子や分子集団の中で、電子が相互に接近したり遠ざかったりするとき、電子間の相互作用から生じる電子相関を取入れるために、「トピック 10E」で説明したような特別な数値計算法が使われる。電子相関を取入れる技法は非常に時間のかかる計算なので、 $\text{H} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}$ や、 $\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{H}_2$ のような比較的小さな粒子の間の反応だけがこの種の理論的な取扱いの対象になる。これとは別に、半経験的方法を使うこともある。その場合は、計算結果や実験で得られたパラメーターを使って、ポテンシャルエネルギー面をつくる。

ポテンシャルエネルギー面の特徴を説明するために、1個のH原子と1個のH₂分子の間の衝突を考えよう。詳しい計算によると、H_B-H_C軸に沿ってH_A原子が接近してくるのが、他のどんな接近の仕方よりも反応のために必要なエネルギーが少ない。それで、はじめは直線上での接近に注目することにする。核間距離を求めるのに、2個のパラメーターが必要である。一つはH_A-H_Bの距離R_{AB}、もう一つはH_B-H_Cの距離R_{BC}である。



出会いの初めには、 R_{AB} は無限大で、 R_{BC} は H_2 の平衡結合長である。うまく反応した出会いの最後には、 R_{AB} は平衡結合長に等しく、 R_{BC} は無限大である。この3原子系の全エネルギーは、その相対的な距離に依存するが、これは電子構造の計算で求めることができる。 R_{AB} と R_{BC} に対して系の全エネルギーをプロットすると、この直線上の反応のポテンシャルエネルギー面ができる (図 21D・12)。こ

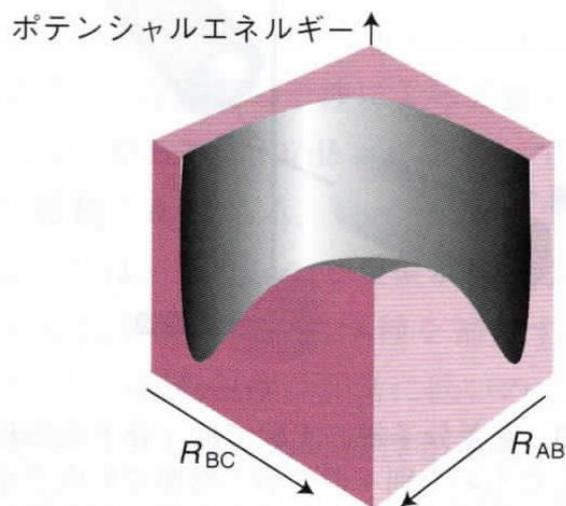


図 21D・12 $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$ 反応でのすべての原子が直線上にある場合のポテンシャルエネルギー面。

教科書966頁、図21D.12-14

の面はふつう、等高線図として表示される (図 21D・13)。

R_{AB} が非常に大きいとき、 R_{BC} の変化に対してこの面で表されるポテンシャルエネルギーの変化は、孤立した H_2 分子の結合長を変えたときのポテンシャルエネルギー変化である。たとえば、 $R_{AB} = \infty$ のところの面の断面は、 H_2 結合のポテンシャルエネルギー曲線と同じである。 R_{BC} が非常に大きな、図の端のところでは、面の断面は孤立した $H_A H_B$ 分子の分子ポテンシャルエネルギー曲線である。

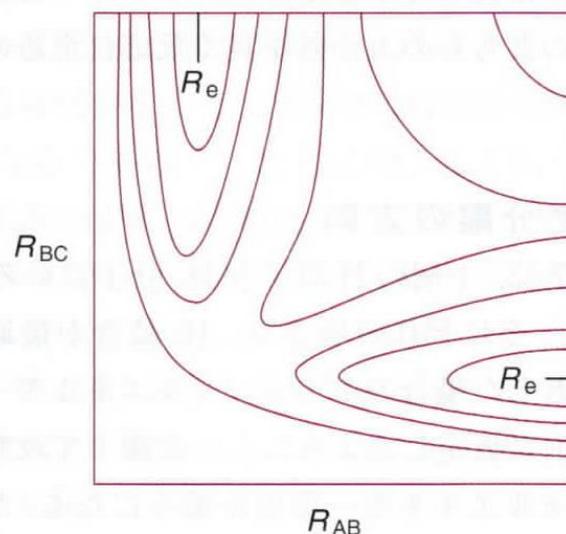


図 21D・13 図 21D・12 の面に対応する等高線図 (ポテンシャルエネルギーの等しい線)。 R_e は H_2 分子の平衡結合長のところを示す (厳密に言えば、第三の原子が無限遠方にあるときの原子の配置に関するもの)。

原子が出会いのときに実際にとる道筋は、運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの和である全エネルギーによって変わる。しかし、最小のポテンシャルエネルギーに対応する経路を探せば、この系がとりうる経路についてさしあたり見当をつけることができる。たとえば、 H_A が H_BH_C に接近するときのポテンシャルエネルギーの変化を考えよう。もし、 H_A がはじめに接近して行く間、 H_B-H_C 結合長が一定とすると、この H_3 クラスターの集団ポテンシャルエネルギーは図21D・14でAと記した経路に沿って上昇する。 H_A を分子に押し込んでいくにつれて、ポテンシャルエネルギーは高い値に上昇するが、 H_C が取れて遠く離れていくにつれて急速に減少する。一方、 H_A がまだ遠くにいる間に H_B-H_C 結合長が増加するような別の経路(B)を考えることもできる。どちらの経路も分子が始めに十分な運動エネルギーをもっていれば可能であるが、いずれにせよ、出会いのときの道筋において、この3原子系をポテンシャルエネルギーの高い領域にもち込むことになる。

教科書966頁、図21D.12-14

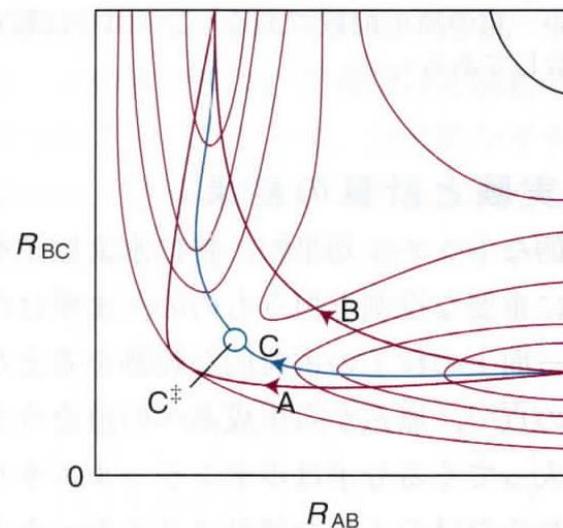


図21D・14 図21D・13に示したポテンシャルエネルギー面上のいろいろな軌跡。経路Aは、 H_A が接近するとき R_{BC} が一定に保たれるルートである。経路Bは H_A が接近する初期の段階から R_{BC} が伸びるようなルートに相当する。経路Cはポテンシャルの谷の瀬を通るルートである。

最小のポテンシャルエネルギーの経路は、Cと記入した経路である。ここでは、 H_A が接近して H_B と結合をつくり始めると、 R_{BC} が伸びる。入ってくる原子のために H_B-H_C 結合が緩んで、ポテンシャルエネルギーが増加はするが、それはせいぜいエネルギー面の鞍の形をした領域までで、 C^\ddagger と書いた鞍点¹⁾へいく。ポテンシャルエネルギーが最小の出会い、原子群がCのルートを取り、谷の瀬を登って鞍点を通り、その後 H_C が離れて新しい H_A-H_B 結合がその平衡の長さになるまで、反対側の谷の瀬を下って行く。この経路が反応座標である。

ここまできると、反応速度の遷移状態理論(トピック 21C)との接点ができる。鞍点近くのポテンシャルエネルギー面上の軌跡を使うと、遷移状態というのは、ある決定的な立体構造で、その構造を通過するすべての軌跡が反応に至るような状態であると認識することができる(図 21D・15)。ポテンシャルエネルギー面上のほとんどの軌跡が、鞍点の上を直接通り過ぎるわけではないため、反応が起こるためには、鞍点のエネルギーよりも明らかに高い全エネルギーが必要である。したがって、実験的に求められた活性化エネルギーは、計算された鞍点のエネルギーよりも大きくなることが多い。

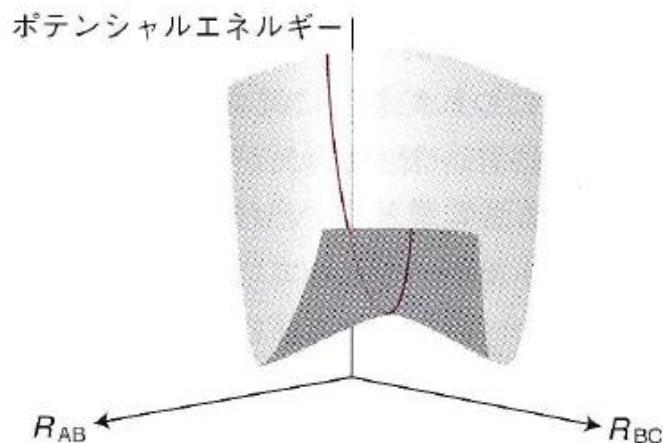


図 21D・15 遷移状態は、反応に至る軌跡が通過しなければならない一組の原子配置である(この図では鞍点を横断する線で示してある)。

具体例 21D・2

ポテンシャルエネルギー面

2分子反応 $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$ は燃焼過程において重要な役割を担う。この反応は、 HO_2 のポテンシャルエネルギー面と二つの直線的な接近の距離 R_{HO_A} と $R_{\text{O}_A\text{O}_B}$ で定義される。もし、 R_{HO_A} が非常に大きければ、 $R_{\text{O}_A\text{O}_B}$ による HO_2 のポテンシャルエネルギーの変化は、結合長が変化したときの孤立した酸素分子のポテンシャルエネルギーの変化に等しい。同様に、 $R_{\text{O}_A\text{O}_B}$ が非常に大きければ、ポテンシャルエネルギー面の断面は孤立した OH ラジカルの分子ポテンシャルエネルギー曲線である。

21D・4 実験と計算の結果

量子力学的なトンネル効果が、特に水素原子や電子移動系の反応性に重要な役割を担うものの、まずはポテンシャルエネルギー面上の粒子の古典的な軌跡を考えなければならない。この点で、原系から生成系への道をうまくたどるためには、入ってくる分子はポテンシャルエネルギー面の鞍点まで登れるだけの十分な運動エネルギーをもっていないなければならない。したがって、ポテンシャルエネルギー面の形は相対的な接近の速さを変え(ビームの速度を選択して)、また振動励起の程度を変えて、反応が起こるかどうかが、生成物が振動励起状態で出現するかどうかを確認すれば、実験によって解明できる(図21D・16)。たとえば、反応原系を壊すためには、並進運動エネルギーを多くした方がよいのか、あるいは高い振動エネルギーをもって近づいた方がよいのかという疑問に答えを出す。C₂*の軌跡ではH_BH_C分子がはじめ振動励起しているが、C₁*の軌跡では全エネルギーは同じだが並進運動エネルギーは大きい。それでは、このどちらの方が効率良く反応に至るのであるか。

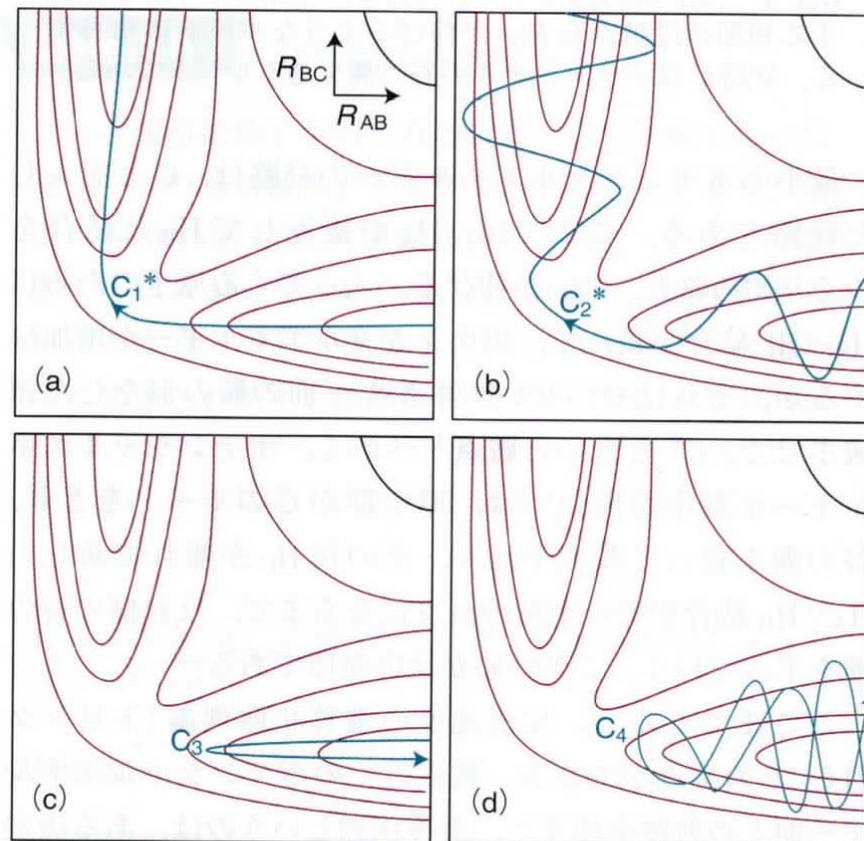


図21D・16 反応に至る出会い(*)と反応しない出会い。
(a) C₁*は谷の瀬に沿った経路。(b) C₂*はAが振動するBC分子に接近し、Cが離れるにつれて振動するAB分子ができる。(c) C₃はAが振動していないBC分子に接近するが、運動エネルギーが不十分な場合。(d) C₄はAが振動するBC分子に接近するが、エネルギーも振動の位相も反応には不十分な場合。

教科書968頁、図21D.16

(a) 攻撃と分離の方向

図 21D・17 に、1 個の H 原子が H₂ 分子にいろいろな角度で接近し、それぞれの場合で、H₂ 結合が最適の長さに緩和できるとした場合のポテンシャルエネルギーの計算結果を示す。前に仮定したように、一直線上で攻撃する場合にポテンシャルエネルギー障壁が最小になる(ただし、他の方向からの攻撃もないわけではなく、全体としての速度に寄与することを忘れてはならない)。これと対照的に、図 21D・18 に 1 個の Cl 原子が 1 個の HI 分子に接近するときのポテンシャルエネルギーの変化を示す。H 原子を頂点とする、半頂角が 30° の円錐の中で接近するとき障壁が最小になる。この結果と、衝突理論の立体因子の計算との関連に注意が必要である。すなわち、衝突の全部が反応性の円錐の中に入るとは限らないから、すべての衝突がうまくいく衝突とは限らないのである。

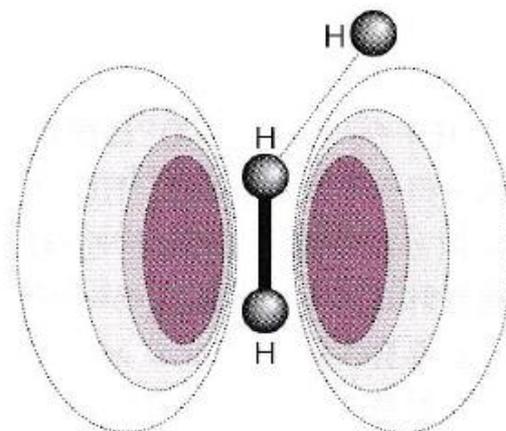


図 21D・17 H が H₂ にいろいろな角度で接近するときのポテンシャルエネルギーの変化の異方性を示す。一直線上からの接近が、反応のポテンシャル障壁が最小である。面は各配置に対する反応座標に沿ったポテンシャルエネルギーの断面を表す。

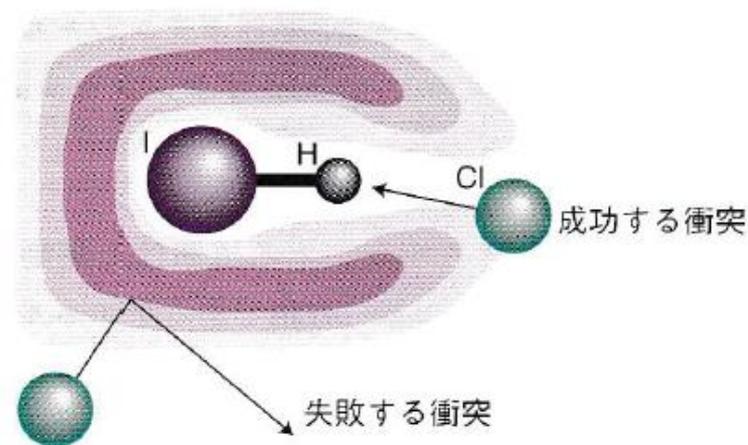


図 21D・18 Cl が HI に接近するときのポテンシャルエネルギー障壁。この場合は、Cl が H 原子を囲む円錐の中で接近するときだけ反応性の出会いが起こる。

(b) 引力的なエネルギー面と反発的なエネルギー面

反応によっては、衝突した分子のエネルギーが、分子の振動状態にすでに一部が消費されているか、あるいは相対的な並進運動エネルギーに残されたままであるか、という点に敏感なものがある。たとえば、2個のHI分子が反応の活性化エネルギーの2倍以上のエネルギーで衝突したとき、もしそれが全部並進エネルギーだと反応が起こらない。F + HCl → Cl + HF では、HClが第一励起振動準位にあるときは、同じ全エネルギーでも基底振動状態にあるときに比べて、反応の効率は約5倍あることが見いだされている。

これらの要請がどこから来るかは、ポテンシャルエネルギー面を調べればわかる。図21D・19は鞍点が反応座標の早いほうに現れる**引力的なエネルギー面**¹⁾である。図21D・20は鞍点が遅く現れる**反発的なエネルギー面**²⁾である。ある方向に引力的な表面は、逆方向には反発的である。

はじめに引力的なエネルギー面を考えよう。もとの分子が振動励起されていると、入ってくる分子との衝突によって系はCの経路をとる。この経路は、反応原系の領域に閉じ込められていて、系は鞍点に達しない。しかし、同じ量のエネルギーが全部並進運動エネルギーとして存在すれば、系はC*に沿って動き、スムーズに鞍点を超えて生成

系になる。したがって、引力的なポテンシャルエネルギー面をもつ反応は、エネルギーが相対的な並進運動にあれば、効率よく進行すると結論できる。さらに、いったん鞍点を過ぎると軌跡は生成系の急な壁を駆け上がってから、横向きに揺れながら生成系の谷を下っていき、生成物に分離する。つまり生成物は振動励起の状態が出てくる。

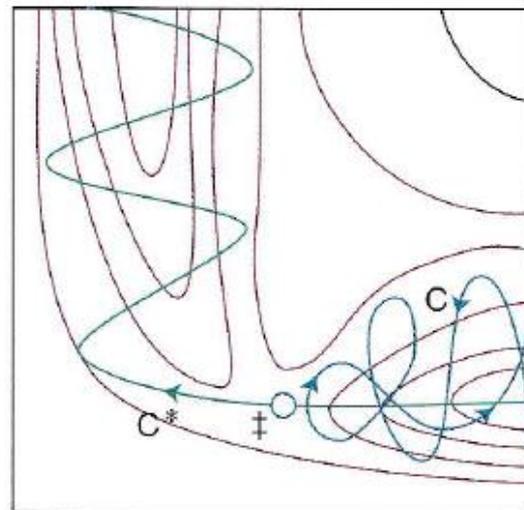


図21D・19 引力的ポテンシャルエネルギー面。反応する出会い(C*)では、並進運動エネルギーが大きいので、振動励起した生成物になる。

今度は反発的なエネルギー面を考えよう。軌跡 C では、衝突エネルギーはほとんどが並進エネルギーである。原系物質が接近するとポテンシャルエネルギーが上昇する。この経路では、谷の反対側の面にあたって反射し、原系領域に戻る。これは、エネルギーが反応に十分でも反応しない出会いの経路である。C* ではエネルギーの一部が原系の分子の振動にあって、その振動運動のために軌跡は鞍点に近づくとき谷の両側の壁を縫うようになる。この運動によって、系は角をうまく回って鞍点に達し、生成系になれるであろう。この場合には、生成物は非励起の振動状態であると期待される。したがって、反発的なポテンシャル面をもつ反応では、過剰エネルギーが振動のかたちであれば効率よく進行すると予想できる。H + Cl₂ → HCl + Cl の反応はこの一例である。

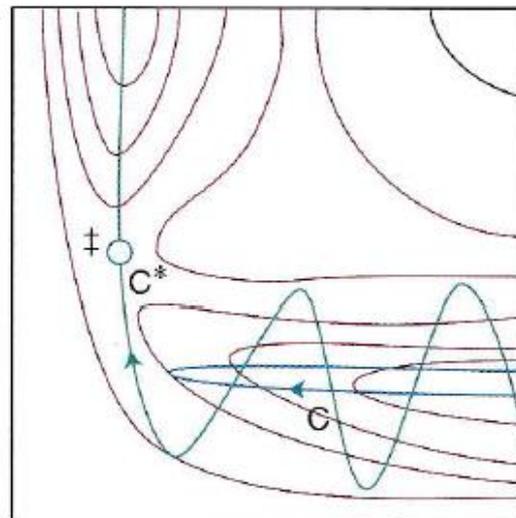


図 21D-20 反発的ポテンシャルエネルギー面。反応する出会い (C*) では、初め振動励起して、生成系は大きな並進運動エネルギーをもつ。引力的なポテンシャルエネルギー面の反応は、逆方向から見ると反発的である。

具体例 21D-3 引力的なエネルギー面と 反発的なエネルギー面

H + Cl₂ → HCl + Cl の反応は、反発的なエネルギー面である。反応 H + Cl₂(*v*) → HCl(*v'*) + Cl を考える。ここで全エネルギーはすべて同じであるとし、(*v*, *v'*) を次のように定義する四つの反応過程を考える。

(a) (0, 0), (b) (2, 0), (c) (0, 2), (d) (2, 2) このとき、(b) は反応物が振動励起し、生成物が非励起振動状態にあるので、最も反応が起こりやすい。

(c) 古典的な軌跡

古典力学を用いて、反応物の各粒子の速度、相対的な向き、内部エネルギーなどの初期条件のセットから原子の軌跡を計算すれば、反応に際して起こることを明瞭に把握することができる。内部エネルギーとして使う初期値には、分子の電子エネルギー、振動エネルギー、回転のエネルギーの量子化が反映されているとしても、量子力学を軌跡の計算に具体的に使うわけではない。

図 21D・21 は反応 $\text{H} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}$ における 3 個の原子の位置をこうして計算した結果である。水平軸は、ここでは時間で、垂直軸は核間距離である。図から、元の分子が振動していることや攻撃する原子の接近が明瞭に読み取れる。反応自身は原子の交換反応で、非常に急速に進行する**直接モード過程**¹⁾の例である。新しく生成した分子は激しく揺れるが、はじき出された原子が遠ざかるにつれて、急速に定常的な調和振動に落ち着いていく。これとは対照的に、図 21D・22 は**複合モード過程**²⁾の例で、活性錯合体がある時間持続する。この図の反応は、 $\text{KCl} + \text{NaBr} \rightarrow \text{KBr} + \text{NaCl}$ という交換反応で、4 原子の活性錯合体が約 5 ps 生き延び、その間に原子が約 15 回振動し、その後解離して生成系になる。

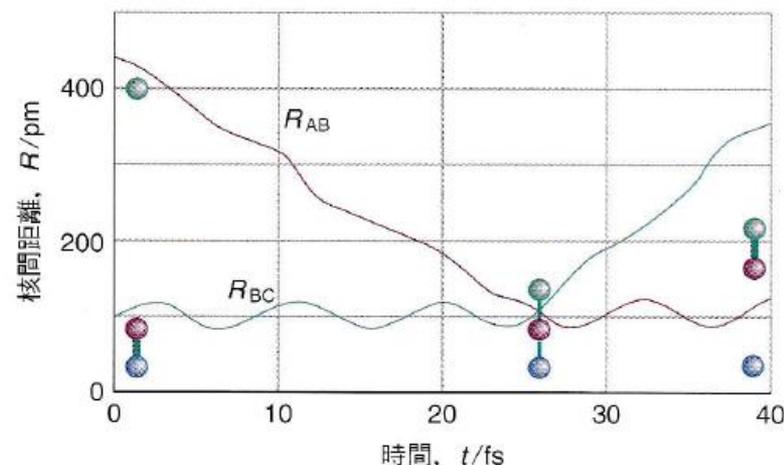


図 21D・21 原子 A と振動している分子 BC との反応性の出会いで、振動する分子 AB が生じるときの軌跡の計算。この直線モード反応は H と H_2 の間のものである。[M. Krplus et al., *J. Chem. Phys.*, **43**, 3258 (1965).]

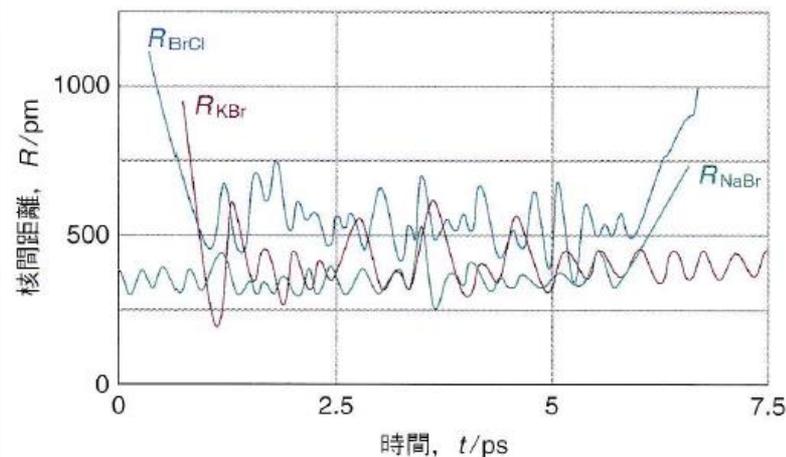


図 21D・22 複合モード反応 $\text{KCl} + \text{NaBr} \rightarrow \text{KBr} + \text{NaCl}$ について計算した軌跡の例。衝突でできたクラスター(原子団)が長い寿命をもつ。[P. Brumer, M. Karplus, *Faraday Disc. Chem. Soc.*, **55**, 80 (1973).]

(d) 量子力学的散乱理論

古典的な軌跡の計算では、原子、電子、核の運動が量子力学によって支配されることを考慮していない。量子力学では軌跡という概念は薄れ、はじめは反応原系を表し、最後は生成系を表す波動関数の展開によって置き換えられる。

軌跡と速度定数の完全な量子力学計算は、ある温度で系に存在するすべての原子、分子が占有できるすべての許される電子、振動、回転の状態を考慮に入れなければならないので、きわめて面倒な計算である。はっきり定義できる量子力学的に許された状態にある一群の分子を“チャンネル”と定義するのが普通である。そうすると、ある温度で原系を表す多くのチャンネルがあり、また可能な生成物を表す多くのチャンネルがあつて、チャンネル間の遷移には許されるものと許されないものがある。さらに、遷移はすべて反応に至るとは限らない。たとえば、 $\text{H}_2^* + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2 + (\text{OH})^*$ という過程（ここではアスタリスク* は励起状態を表す）は H_2 と OH の間のエネルギー移動に対応するし、 $\text{H}_2^* + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$ は化学反応を表す。この簡単な4原子系でも、速度定数の量子力学計算が複雑になるのは、ある温度で存在する多くの反応のチャンネルが目的の生成物

$\text{H}_2\text{O} + \text{H}$ を与えるが、生成物自体がまた多数の異なるチャンネルとして形成されているからである。全エネルギー E が一定のとき、積算反応確率¹⁾ $\bar{P}(E)$ は、

$$\bar{P}(E) = \sum_{i,j} P_{ij}(E) \quad \text{積算反応確率} \quad (21D\cdot5)$$

とかける。ここで、 $P_{ij}(E)$ は反応原系のチャンネル i と生成系のチャンネル j との間の遷移確率で、和は生成系に至るすべての可能な遷移についてとる。そうすると、速度定数は、

$$k_r(T) = \frac{\int_0^\infty \bar{P}(E) e^{-E/kT} dE}{hQ_R(T)} \quad \text{速度定数} \quad (21D\cdot6)$$

で与えられることを示すことができる。 $Q_R(T)$ は温度 T における分配関数密度（分配関数を体積で割ったもの）である。(21D·6) 式の意味は、実測の速度定数と、理論的な量である $\bar{P}(E)$ とを直接結びつける式だということである。