

8. 集合体としての気体

化学が対象とする物質は、通常、莫大な数の分子からなる集合体として存在している。このため巨視的な物質に対しては、個々の原子・分子の構造や性質に注目するのは異なる見方が必要となる。この章では最も扱いの簡単な気体を取り上げ、集合体の性質が分子集団の平均値として表されることを確認し、その平均値を与える分布がどのようなものか概観する。さらに、気体中の分子がどれほどの速さで飛び回っているかを計算してみる。化学反応の速度に対する温度の影響も調べる。

8. 1 理想気体の状態方程式

■**気体の圧力** 多数の粒子が一辺 L の立方体中に閉じこめられているとして、粒子が衝突することによって容器の壁が受ける圧力を計算する。一般に気体の体積は液体や固体の数百倍なので、粒子の大きさは分子間距離に比べて非常に小さい。そこで、ここでは粒子の大きさを 0 と考え、粒子は質量のみを持つ質点と考える。粒子同士、および壁と粒子の衝突は**完全弾性衝突**であるとし、壁は決して動かないものとする。この完全弾性衝突という仮定は人為的にも見えるが、圧力が衝突の様子の詳細によらないことは次のような事実から納得できる。すなわち、もし圧力が衝突の様子の詳細によるなら、表裏が区別できる紙片（たとえば写真）は表裏の圧力差によって移動するはずであるが、経験によればそのようなことは起こらない。つまり、圧力は（壁の表面の様子に支配されるような）衝突の詳細にはよらないはずである。したがって、壁との完全弾性衝突を仮定した以下の計算は、一般的に正しい結果を与えると期待される。

粒子の総数を N 、質量を m とする。 i 番目の粒子の速度を $\mathbf{v}_i [= (v_{xi}, v_{yi}, v_{zi})]$ とする（図 8.1）。 x 軸に垂直な壁 YZ にこの粒子が衝突すると、完全弾性衝突をするので $2mv_{xi}$ だけの運動量の x 成分が変化する。衝突は時間 $(2L/v_{xi})$ に一度起きるので、時間 Δt 当たり

$$2mv_{xi} \times \Delta t / (2L/v_{xi}) \quad (8.1.1)$$

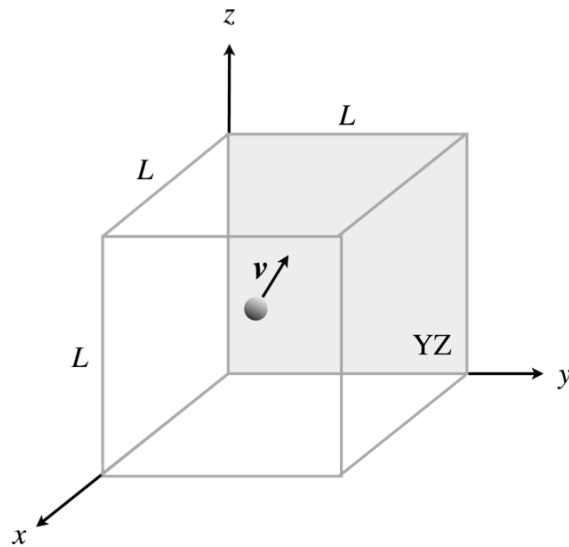


図 8.1 箱の中の粒子の運動.

の運動量 (の x 成分の) 変化が生じる. 別の面との衝突を考えると運動量の他の成分の変化が同様に計算できる. どの粒子についても同じように考えることができるので, 各々の粒子についての運動量変化量を足し合わせれば, 壁と気体の衝突による合計の運動量変化量が求められる. たとえば, x 成分は

$$\sum_i \frac{mv_{xi}^2}{L} \Delta t = \frac{m\Delta t}{L} \sum_i v_{xi}^2 \quad (8.1.2)$$

である. 運動量の変化量はその時間 (Δt) 内の力積 ($\mathbf{F}\Delta t$) に等しいので, 壁 YZ の受けている力 (F_x) は, (時間についての) 平均として

$$F_x = \frac{m}{L} \sum_i v_{xi}^2 \quad (8.1.3)$$

となる. 壁 YZ が受けている圧力 p は単位面積あたりに受ける力なので, 結局

$$p = \frac{m}{L} \left(\sum_i v_{xi}^2 \right) \times \frac{1}{L^2} = \frac{m}{V} \sum_i v_{xi}^2 \quad (8.1.4)$$

となる. 最後の等式では $L^3 = V$ を用いた.

v_x^2 の平均値を $\langle v_x^2 \rangle$ と書くことにすると

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_i v_{xi}^2 \quad (8.1.5)$$

なので, 式(8.1.4)は

$$p = \frac{N}{V} m \langle v_x^2 \rangle \quad (8.1.6)$$

と書き直すことができる。また

$$|\mathbf{v}|^2 = \mathbf{v} \cdot \mathbf{v} = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \quad (8.1.7)$$

であるから

$$\langle v^2 \rangle = \langle |\mathbf{v}|^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle \quad (8.1.8)$$

が成立するが、空間には特別な方向がないため

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle \quad (8.1.9)$$

が成立するはずである。したがって、式(8.1.6)は

$$p = \frac{mN}{3V} \langle v^2 \rangle \quad (8.1.10)$$

と書き直すことができる。気体が壁に及ぼす圧力は、それぞれの粒子の及ぼす効果の平均値として与えられる。

1個の粒子の**運動エネルギー**は $mv^2/2$ なので、式(8.1.10)は運動エネルギーの平均 $\langle e \rangle$ を使って書き直すことができる。

$$p = \frac{2N}{3V} \frac{m}{2} \langle v^2 \rangle = \frac{2N}{3V} \left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle = \frac{2N}{3V} \langle e \rangle \quad (8.1.11)$$

これを**ベルヌーイの式**という。圧力が運動エネルギーの平均値と粒子の数密度（単位体積あたりの粒子の数、 N/V ）で決まっていることを示している。

■**温度と平均運動エネルギー** 一般に、物質の圧力 (p) と体積 (V) と（熱力学）温度 (T) には一定の関係がある。この関係式を**状態方程式**という。常温常圧のような極端でない条件では、多くの気体は次の状態方程式

$$pV = nRT \quad (8.1.12)$$

を良い精度で満たすことが知られている（**ボイル-シャルルの法則**）。ここで n は物質量である。式(8.1.12)を**理想気体の状態方程式**という。 R は**気体定数**という**普遍定数**である。状態方程式(8.1.12)を完全に満たす仮想的な気体を**理想気体**という。 **統計力学**の方法によって、先に計算した質点からなる気体は理想気体として振る舞うことがわかっている。

式(8.1.12)は、物質量を用いて表されているが、粒子数を用いて書き直すと

$$pV = \frac{N}{N_A} RT = N \frac{R}{N_A} T = Nk_B T \quad (8.1.13)$$

となる. いうまでもなく N_A はアボガドロ定数である. 粒子 1 個あたりの気体定数に相当する普遍定数 k_B をボルツマン定数という.

式(8.1.10)あるいは(8.1.11)と式(8.1.13)を比べると

$$\left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle = \langle e \rangle = \frac{3}{2} k_B T \quad (8.1.14)$$

が得られる. これは温度が (乱雑な運動の) 運動エネルギーの平均値を表す物理量であることを示している. 運動エネルギーに最小値があることは明らかだから, $T = 0 \text{ K}$ (絶対零度) の意味も明らかであろう. 量子力学でいう零点エネルギー以外のエネルギーを持たない状態が絶対零度 (0 K) に対応している.

式(8.1.14)から, 分子の速さの一つ目の目安として, 速さの二乗の平均の平方根が

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad (8.1.15)$$

となることがわかる (M は分子量). これを根二乗平均速さあるいは根二乗平均速度という. 室温 ($T = 300 \text{ K}$) の窒素分子 ($M = 28 \text{ g mol}^{-1}$) を考えて計算すると, $5.2 \cdot 10^2 \text{ m s}^{-1}$ という非常に大きな値になる.

■乱雑さとエントロピー 前節で「乱雑な運動の」と限定したのは, 乱雑でない運動の運動エネルギーは温度に寄与しないからである. 上述の計算過程でいえば, 式(8.1.9)を仮定する際に特別な方向がないことを使っている. 具体的には, 新幹線内の分子を考えると, 停車しているときと走っているときでは, 地面に対する分子の速さが 1 割ほど異なっている. だからといって走り出したとたんに車内の気温が 1% (約 3 K!) も上昇することなどない. 「乱雑な運動」であることに温度の本質があることがわかる.

「乱雑さ」は「無秩序さ」あるいは無秩序度と言い換えることもできる. 無秩序度を定量的に表す物理量はエントロピーである. エントロピーは, 歴史的には, 熱力学において「力学的に実現できる過程とできない過程を定量的に区別する」量として導入された. 自然に進む過程 (自発的過程) の進む向きや, 平衡状態の性質と深く関わっており, 熱力学第 2 法則として知られている. 第 2

法則は**エントロピー増大**の法則と表現することもできる。エントロピーは、原子・分子の運動・状態から巨視的な量を計算する処方を与える**統計力学**によって、前節で問題になったような「ミクロな無秩序度」を表すことが明らかになった。

■**エネルギー等分配の法則** 質点の運動方向は互いに直交する3方向であった。このような、可能な「独立な運動」の数を**自由度**という。すなわち、質点の自由度は3である。一方、**剛体**（変形しない3次元物体）は**並進**（重心の移動）以外に（重心まわりの）**回転**が可能であり、回転軸も独立に3本とれるから、回転自由度が3個あることになり、全自由度は6になる。一般の分子では、各原子が並進自由度3を持つから、分子内の原子数を n としたとき全運動自由度は $3n$ である。ここで運動自由度と限定したのは電子励起なども場合によっては自由度として数えることがあるためである。非直線型分子の $3n$ 自由度のうち、3自由度は（分子の）並進自由度、3自由度は（分子の）回転自由度であり、それ以外の $(3n - 6)$ 自由度は分子内振動による分子内自由度である。

運動の式(8.1.9)を考慮すると、式(8.1.14)は1自由度について質点の運動エネルギーの平均値が $k_B T/2$ に等しいことを示している。これは（古典）統計力学的には一般的に成立する事実であり、**エネルギー等分配則**（あるいは**エネルギー等分配の法則**）という。固体の熱容量についての初期の経験法則であるデュロンプティの法則（4章）は、このエネルギー等分配則に基づいている。

8. 2 ボルツマン分布

■**状態分布とその普遍性** 前節において、多数の粒子からなる巨視的物質の性質を、平均値に注目することにより特徴づけることができることをみた。ここでは、全粒子について速度の二乗を足し合わせ、全粒子数で割って平均値を求めた。このため、どういう速度の粒子がどういう割合で存在するかについては関係なく計算を行うことができた。これからは、この「どのように分布しているか」について考える。

ある量 A の平均値 $\langle A \rangle$ は

$$\langle A \rangle = \frac{1}{N} \sum_i A_i \quad (8.2.1)$$

によって求めることができる。ここで N は標本の数、 A_i は i 番目の標本の A の値である。式(8.2.1)は

$$\langle A \rangle = \int dx [f(x)A(x)] \quad (8.2.2)$$

と書くこともできる。 $f(x)$ は x を独立変数とする**分布関数**であり、規格化

$$1 = \int f(x) dx \quad (8.2.3)$$

されているものとする。これから考えるのは N_A ($\approx 6.0 \times 10^{23}$) ほど多数の粒子なので式(8.2.2)の方が扱いやすい。

エネルギーの平均値 $\langle e \rangle$ は

$$\langle e \rangle = \int dx [f(x)e(x)] \quad (8.2.4)$$

と書けるはずである。先に述べたとおり、エネルギーのような明確に力学的意味を持った量だけを扱う限り、 $f(x)$ はどんな関数でもよいと考えられる。物質によって決まってさえいけば、物質ごとに異なっていてさえ構わないとも考えられる。ところが、熱と温度に関する現象論である熱力学は物質によらず成立する。熱力学に最も特徴的な量であるエントロピーは、エネルギーの温度微分（熱容量）と（物質によらない）普遍的な関係を持つ。このためには分布関数である $f(x)$ の独立変数や関数形には強い制約があるはずである。つまり、この $f(x)$ に普遍的な物理法則が表されていると考えるべきであることがわかる。

■**エネルギーに対する分布関数** 熱力学を再現するような（普遍的な）分布関数を求め、それに基づき種々の巨視的物理量を計算する処方箋を与える学問体系を**統計力学**という。統計力学の原理はボルツマンらにより 19 世紀初めに確立された。結論からいうと、巨視的物質の性質は、粒子数が莫大であるが故に、統計法則に支配され、平均的な状態の出現確率が圧倒的に大きい。**統計学**（数学）において**大数**（たいすう）の**法則**として知られている事実と関係している。

理想気体を念頭に、理想気体における分布関数を求める。上述の通り、「平均的な状態」の出現確率が圧倒的に大きいので、この「平均的な状態」における分布関数を求める。この最も確からしい分布を**最尤**（さいゆう）**分布**という。

気体の全運動エネルギーが一定の条件で考察を行う。これは、孤立した理想気体を考察の対象としていることに相当する。はじめに適切な独立変数が何であるかを考える。気体の状態を微視的に指定するには、全粒子についてある時刻で位置と速度（あるいは運動量）を指定すればよい。しかし、これは粒子数が莫大な場合には事実上不可能であるし、状態方程式が成立するという経験に照らせば、情報過多といえる。また、どこに気体をおいたか、どちら向きに気体をおいたかに関係なく状態方程式は成立するから、位置や速度そのものが気体中の分子の分布を特徴づけるのに適切な変数ではない。したがって、個々の分子の運動エネルギーそのものが分布関数の独立変数である。

全エネルギーが一定の条件で、各粒子がどれだけのエネルギーを持つ分布の場合の数が最も大きいかを考える。量子力学により、原子・分子の世界ではエネルギーが離散的であるから、エネルギーの異なる各状態を j で区別することにする。状態 j にある粒子数を N_j とすると、各状態への粒子数の分配 $\{N_1, N_2, \dots, N_j, \dots\}$ で指定される状態の数（場合の数）は

$$W = \frac{N!}{\prod_j N_j!} \quad (8.2.5)$$

である。ここで、 $\prod_j [A_j]$ は A_j を掛け合わせることを意味する。たとえば

$$\prod_{j=1}^5 A_j = A_1 \times A_2 \times A_3 \times A_4 \times A_5 \quad (8.2.6)$$

である。

W の最大値を W_{\max} とし、 W_{\max} を与える N_j の組を $\{N_{\max,1}, N_{\max,2}, \dots, N_{\max,j}, \dots\}$ と表すことにすると、

$$W_{\max} = \frac{N!}{\prod_j N_{\max,j}!} \quad (8.2.7)$$

である。

準位 l から Δ だけエネルギーが異なる二つの準位 k ($e_k = e_l - \Delta$) と準位 m ($e_m = e_l + \Delta$) を考える。はじめに、 $\{N_{\max,1}, N_{\max,2}, \dots, N_{\max,j}, \dots\}$ の状態からはじめ、準位 l から粒子を 2 個とり、1 個を準位 k に、もう 1 個を準位 m に移す。このとき全エネルギーは

$$-2e_l + e_k + e_m = -2e_l + (e_l - \Delta) + (e_l + \Delta) = 0 \quad (8.2.8)$$

だから変化しない. このとき, 場合の数 W_1 は W_{\max} より必ず小さい. すなわち

$$\frac{W_1}{W_{\max}} = \frac{\prod_j N_{\max,j}!}{\prod_j N_{1,j}!} = \frac{N_{\max,l} \cdot (N_{\max,l} - 1)}{(N_{\max,k} + 1) \cdot (N_{\max,m} + 1)} \leq 1 \quad (8.2.9)$$

である. 次に, ふたたび $\{N_{\max,1}, N_{\max,2}, \dots, N_{\max,j}, \dots\}$ の状態からはじめ, 準位 k と準位 m の粒子各 1 個を準位 l に移す. このときも全エネルギーは変化しない.

このときの場合の数 W_2 も W_{\max} より必ず小さい. したがって,

$$\frac{W_{\max}}{W_2} = \frac{\prod_j N_{2,j}!}{\prod_j N_{\max,j}!} = \frac{(N_{\max,l} + 1) \cdot (N_{\max,l} + 2)}{N_{\max,k} \cdot N_{\max,m}} \geq 1 \quad (8.2.10)$$

である. 粒子の総数 N は非常に大きいから, $N_{\max,j}$ はどれも 1 よりずっと大きいと期待される. したがって, 式(8.2.9)および(8.2.10)において 1 や 2 は無視することができるから,

$$1 \leq \frac{(N_{\max,l})^2}{N_{\max,k} \cdot N_{\max,m}} \leq 1 \quad (8.2.11)$$

となる. 不等号の両端がいずれも 1 であるから, 結局,

$$\frac{(N_{\max,l})^2}{N_{\max,k} \cdot N_{\max,m}} = 1 \quad (8.2.12)$$

であることがわかる. これは

$$\frac{N_{\max,l}}{N_{\max,k}} = \frac{N_{\max,m}}{N_{\max,l}} \quad (8.2.13)$$

と変形できる. 式(8.2.13)は, $e_l - e_k = e_m - e_l = \Delta$ であるから, エネルギーの差が同じであれば, 粒子数の比が等しいことを示している. このような性質を持つ関数は指数関数である. したがって, 理想気体ではエネルギー e を持つ粒子の数は, β を定数として $\exp(-\beta e)$ に比例することになる. ここで β の前の負号は, エネルギーが大きい粒子ほど数が少ないと予想されることを先取りしている.

■定数 β と温度 理想気体における分布関数の関数形が決まったので, 未定の定数である β を求める. このためには式(8.1.14)を利用する. 速度ベクトルが (v_x, v_y, v_z) と $(v_x + dv_x, v_y + dv_y, v_z + dv_z)$ の間にある粒子の割合 df は, $e = mv^2/2$ であることを考慮すると

$$df = A \exp(-\beta e) dv_x dv_y dv_z = A \exp\left(-\frac{\beta m v^2}{2}\right) dv_x dv_y dv_z \quad (8.2.14)$$

と書ける。Aは規格化定数である。係数の β とAは

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} dv_x \int_{-\infty}^{\infty} dv_y \int_{-\infty}^{\infty} dv_z A \exp\left(-\frac{\beta m v^2}{2}\right) \quad (8.2.15)$$

および

$$\langle e \rangle = \frac{3}{2} k_B T = \int_{-\infty}^{\infty} dv_x \int_{-\infty}^{\infty} dv_y \int_{-\infty}^{\infty} dv_z \left[\frac{m v^2}{2} A \exp\left(-\frac{\beta m v^2}{2}\right) \right] \quad (8.2.16)$$

から決まる。式(8.2.15)は、3成分の積分が同じであるから、ガウス積分(付録D)を使って

$$\frac{1}{A} = \left[\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{\beta m x^2}{2}\right) dx \right]^3 = \left(\sqrt{\frac{2\pi}{\beta m}} \right)^3 = \frac{2\pi}{\beta m} \sqrt{\frac{2\pi}{\beta m}} \quad (8.2.17)$$

である。一方、式(8.2.16)は極座標に書き直し

$$\langle e \rangle = \frac{3}{2} k_B T = \int_0^{\infty} 4\pi v^2 \left[\frac{m v^2}{2} A \exp\left(-\frac{\beta m v^2}{2}\right) \right] dv = \frac{3\pi A}{\beta^2 m} \sqrt{\frac{2\pi}{\beta m}} \quad (8.2.18)$$

となる(付録D)。式(8.2.17)と(8.2.18)から

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \quad (8.2.19)$$

$$A = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \quad (8.2.20)$$

であることがわかる。

結局、エネルギーが異なる状態への粒子の分布関数は、状態のエネルギーを e とすると

$$\exp\left(-\frac{e}{k_B T}\right) \quad (8.2.21)$$

に比例することがわかる。このような分布を**ボルツマン分布**という。ボルツマン分布は、エネルギーの異なる状態に(相互作用のない粒子が)どのように分布するかを表していて、ここで考えた理想気体にとどまらない適用範囲を持つ。

ボルツマン分布を表す式(8.2.21)は、温度が微視的な状態への分布を特徴づけ

るパラメータであることを表している。

8. 3 気体中の分子の速さ

■マクスウェル-ボルツマンの速度分布 必要な係数が決まったので、理想気体中の粒子の速度分布を書き下すことができる。1個の粒子の速度ベクトルが (v_x, v_y, v_z) と $(v_x + dv_x, v_y + dv_y, v_z + dv_z)$ の間にある割合（確率）は

$$f(\mathbf{v})dv_x dv_y dv_z = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) dv_x dv_y dv_z \quad (8.3.1)$$

である。これをマクスウェル-ボルツマンの速度分布式という。右辺では簡単のため v を v と書いた。速さ（速度ベクトルの大きさ）に注目するには、極座標に書き換え、角度について積分してしまうと

$$g(v)dv = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) dv \quad (8.3.2)$$

となる。

窒素を例として式(8.3.2)を図8.2に示す。温度が高くなるにつれて速さの大きな分子の割合が増えることがわかる。このように、温度が上昇してエネルギーの高い状態にある分子の数が増加することを熱励起という。

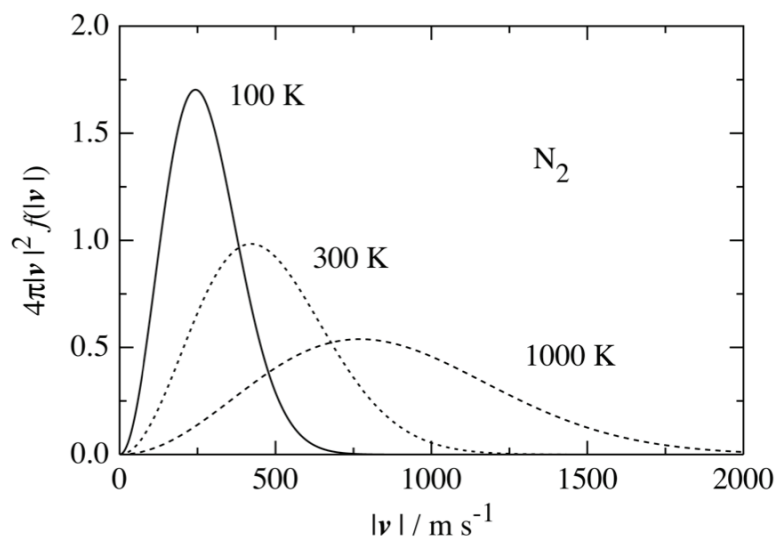


図 8.2 窒素気体中における分子の速さの分布。

■**気体中の分子の速さ** 気体中の粒子の速さを定量的に見るために、式(8.3.2)を使っていくつかの代表値を計算してみる。分布関数の極大は

$$v_{\text{mp}} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \quad (8.3.3)$$

である。速さの二乗の平均の平方根（**根二乗平均速さ**あるいは**根二乗平均速度**）は、式(8.2.18)から

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} \quad (8.3.4)$$

となる。これは（当然のことながら）式(8.1.15)と一致している。速さの平均は

$$\begin{aligned} v_{\text{av}} = \langle v \rangle &= \int_0^\infty v g(v) dv = \int_0^\infty 4\pi v^3 \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T} \right) dv \\ &= \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \end{aligned} \quad (8.3.5)$$

と計算できる。これらには式から明らかなように

$$v_{\text{mp}} < v_{\text{av}} < v_{\text{rms}} \quad (8.3.6)$$

の関係がある。いずれも気体中の粒子速度の目安として使うことができ、温度が高いほど、また、粒子質量が小さいほど大きくなる。室温の窒素ではおよそ 400 m s^{-1} もなる（図 8.2）。非常に高速であることに注意したい。

■**分子の衝突と平均自由行程** 上で求めた分子の速さは非常に大きく、ガス漏れの際の臭いの伝播の速さとはかけ離れている。これは分子に有限の大きさを考えれば説明できる。簡単のため分子を剛体球（半径 r ）と考える（図 8.3）。分子の速さを v とすると、時間 Δt の間に注目している分子は $v\Delta t$ だけ移動する。こ

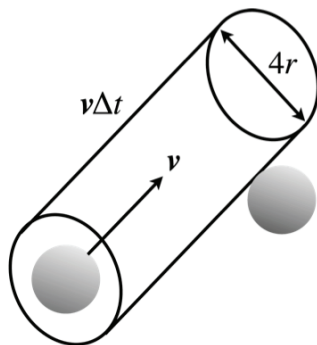


図 8.3 気体中の分子の衝突.

のとき、もし他の分子が底面積 $\pi(2r)^2$ の円筒の内部にあれば衝突が起きる。したがって、この円筒の中におよそ 1 個の分子が含まれるような時間 Δt 毎に、平均すると分子は一度衝突することになる。このような時間を**平均自由時間**、またこの間に移動する距離を**平均自由行程**という。体積あたりの分子の数密度は N/V だから、平均自由時間 Δt が満たすべき関係は

$$\frac{N}{V} \times \pi(2r)^2 \times v\Delta t \approx 1 \quad (8.3.7)$$

となる。この式で等号が成立する時間 Δt で平均自由時間を定義すると

$$\Delta t = \frac{1}{4\pi r^2 v} \cdot \frac{V}{N}, \quad (8.3.8)$$

平均自由行程 l は

$$l = v\Delta t = \frac{1}{4\pi r^2} \cdot \frac{V}{N} \quad (8.3.9)$$

となる。理想気体の状態方程式を使うと式(8.3.9)は

$$l = \frac{k_B T}{4\pi r^2 p} \quad (8.3.10)$$

と変形できる。

窒素は球形分子ではないが、結合距離 (0.11 nm) とファン・デル・ワールス半径 (0.155 nm) を参考に半径を 0.16 nm と考えれば、大気圧では平均自由行程は 0.13 μm になる。また、分子の速さとして 500 m s^{-1} を用いると平均自由時間は 0.26 ns と計算される。

気体中の分子は平均として非常に大きな速さを持っているが、自由に直進する時間は非常に短く、多数の衝突を繰り返している。衝突によって分子は進行方向を変え、行きつ、戻りつする事になる。このため、何回かの衝突の後には、もともとどちらの方向に進んでいたかという「記憶」を失ってしまう。このため、分子の数密度（濃度）がどのように時間変化するかは、確率に支配される**拡散過程**となる。

1 個の分子に注目した場合の、「衝突による行きつ、戻りつ」は**ランダムウォーク**（酔歩ともいう）として知られる運動であり、ステップ数 n と出発点からの距離 L の間には、比例関係 ($L \propto n$) ではなく

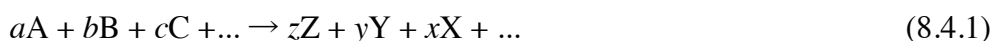
$$L \propto \sqrt{n} \quad (8.3.11)$$

という関係があることを示すことができる。衝突の回数をステップ数と考えれば拡散による広がり時間が時間の平方根に比例する事になる。これは単純な拡散過程における濃度の伝播と一致している。

8. 4 温度と化学反応

■**化学反応** 分子の衝突は、分子の種類と状況によっては化学反応を引き起こす場合がある。分子がどんな反応を起こしてどんな分子になるかは、各論に属するが、化学の主要な研究領域である。どういう向き（配向）で分子が衝突すると、どれだけの割合で反応するかといった詳細も、実験だけでは無く理論的にも精力的に研究が行われている。ここでは、そういったことには立ち入らず、温度が反応にどんな影響を与えるかを概観しよう。

化学反応



について矢印の左側を**反応系**、右側を**生成系**という。また、それぞれの物質を**反応物**と**生成物**という。反応に関わる物質の量的関係を表す a, b, c, x, y, z 等の係数を**化学量論数**あるいは**化学量論係数**という。

■**反応速度とアレニウス・プロット** 簡単のため、反応系と生成系がそれぞれ 1 種類の物質で化学量論数が 1 である反応



を考える。以下のように微視的に反応機構を検討することのできる基本的な反応を**素反応**という。ここで考える素反応は 1 個の C 分子が自発的に Z に変化する単分子反応である。このとき、反応を記述する変数があると考えられる。たとえば、結合の長さや結合周りの回転角のようなものを想定すれば良い。このような変数を**反応座標**¹という。反応座標を使うと反応に関わる分子のエネルギー

¹ 反応座標を考えることは反応機構を決めることと同義で有り、一般には複数の反応座標が考えられる。また、議論のために適切な反応座標を選ぶことは最も重要な反応機構を特定することである。

一関係は、もっとも単純には図 8.4 のように表すことができる。エネルギーの山（障壁）の左側が反応系，右側が生成系である。反応が起きることは，左側にあった分子が反応座標に沿って状態を変化させ，右側に移ることに相当する。

はじめに反応系だけに注目する。このとき，ボルツマン分布によってそれぞれのエネルギーの状態の分子が存在する。エネルギーが最低（ここでは量子力学的効果による零点エネルギーは無視して議論する）の状態の分子と山の頂上の分子の数の比は， $\exp(-\Delta e/k_B T)$ で与えられるはずである²。山の頂上に達するには，他の分子との多数の衝突が必要であり，このときエネルギーの山を登ってきたという「記憶」は失われている。このため，頂上に達した C 分子が反応系に戻るのか，障壁を越えて Z になるのか障壁の形にはほとんど依らず，1/2 の確率としてよい。したがって，反応の速さ（反応速度 r ）は，C の全分子数を N_C として，大略

$$r(T) = \frac{N_C}{2} \exp\left(-\frac{\Delta e}{k_B T}\right) \quad (8.4.3)$$

となる。温度に依存することを明示するために $r(T)$ とした。このように，単分子反応の反応速度は分子数に比例する一次反応である。

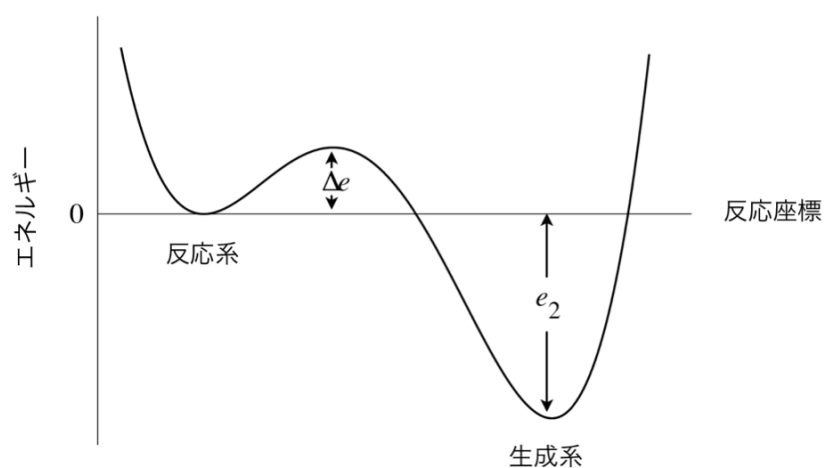


図 8.4 素反応におけるエネルギーの変化。

² 実際には分子の種類に依存した（温度にほとんど依存しない）係数がかかる。以下の議論にこれは影響しない。また，式(8.4.3)以下の式の中の 2 や $\ln 2$ に意味は無い。

式(8.4.3)は分子数に依存する形で表記されているが、化学反応の様子は（分子数が極端に小さくない限り）全分子数にはよらないはずなので、むしろ

$$r(T) = k_c(T)N_c \quad (8.4.4)$$

と書いて、分子数に依存しない量 k_c について議論する方が適切である。 k_c を**反応速度定数**という。式(8.4.4)は温度が高いほど反応速度が大きくなる、すなわち、反応速度定数が大きくなることを示している。

式(8.4.4)の対数をとると

$$\ln k_c(T) = -\frac{\Delta e}{k_B T} - \ln 2 = -\frac{\Delta E}{RT} - \ln 2 \quad (8.4.5)$$

となる。すなわち、反応速度定数の対数を温度の逆数 ($1/T$) に対してグラフを描くと直線が得られ、その傾きが $-\Delta E/R$ となる。このような、「速さ」に関わる量の温度の逆数に対するプロットを**アレニウス・プロット**といい、こうして得られた ΔE を**活性化エネルギー**³という。室温付近では「10 K の温度上昇で反応速度が約 2 倍」といわれることがあるが、これは現実の化学反応の活性化エネルギーが 50 kJ mol^{-1} 程度のものが多いことに由来している。以前に多用された単位 cal ($1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$) を使って 10 kcal mol^{-1} 程度ということである。

■**反応速度と化学平衡** 反応系についての上記の議論は、逆の反応



を考えても全く同様にできる。両方の反応速度が等しいとき、C と Z の量は一定になり化学平衡に達する。この条件は、図 8.4 を参照して式(8.4.4)を参考にすると

$$\frac{N_c}{2} \exp\left(-\frac{\Delta e}{k_B T}\right) = \frac{N_z}{2} \exp\left(-\frac{\Delta e + e_2}{k_B T}\right) \quad (8.4.7)$$

となるはずである。これは、両辺に $\exp(-\Delta e/k_B T)$ を含むから約分することができて、

$$N_c = N_z \exp\left(-\frac{e_2}{k_B T}\right) \quad (8.4.8)$$

³ 活性化エンタルピーなどの別の用語を使うのが適切な場合もある。

となる。すなわち、

$$\frac{N_C}{N_Z} = \exp\left(-\frac{e_2}{k_B T}\right) \quad (8.4.9)$$

である。式(8.4.9)は、平衡状態における C と Z の存在量の比は、温度と反応系と生成系のエネルギー差（に相当する量）で決まっていて、両者を隔てるエネルギー障壁の高さには依らないことを示している。生成物をたくさん得るには低温の方が有利であることになる。一方、反応を速やかに進めるには反応速度を大きくする必要があるので、式(8.4.3)からエネルギー障壁を低くすればよいことがわかる。このような役割を持つ物質を**触媒**という。

実際の反応では反応座標に沿ってエネルギーを描いたとき障壁が複数ある場合もある。その場合には、障壁の一つ一つを独立した素反応と考えることができる。全体の反応の速さが最も遅い反応で決まることは容易に理解できよう。全体の反応の速さを律する最も遅い反応を**律速反応**という。

■**二分子反応** これまでと同じ化学反応式(8.4.2)を考えても、2 個の C 分子が衝突し必ず 2 個の Z 分子に変わるという素反応も考えられる。この様な素反応では、2 個の分子のエネルギーの和が Δe になったときに、一定の確率 w (2 分子のエネルギーの分配の様子に依存しても良い) で反応が起きたと考えればよいから、先の議論を繰り返すと反応速度が C の全分子数の二乗に比例することになる。このような反応を**二次反応**という。

同様に考えれば、化学反応



が二分子反応を素反応として起きるなら、その反応速度は、A の分子数と B の分子数の積に比例することになる。このような場合、その反応は全体としては二次、A および B についてそれぞれ一次であるという。

3 個以上の分子が化学反応の時間よりも身近い時間内に引き続き衝突する確率は 2 分子の衝突に比べてはるかにまれである。このため、素反応の多くは単分子反応か二分子反応である。

化学反応式(8.4.2)の素反応として単分子反応も二分子反応も（理屈の上では 3

分子以上の反応をも) 考え得ることが明瞭に示す通り, 一般に化学反応式は反応速度 (と反応機構) について何の情報も与えていない. これらは, 反応毎に実験を行い, また量子化学的な解析を行って始めて知ることができる. **化学反応論**の研究対象である.

■**詳細釣り合いの原理と平衡状態** ここまでの考察を振り返ると, 反応速度に基づいて平衡状態を求めたが, その結論には反応速度を強く支配する活性化エネルギーは現れなかった. 実際, 式(8.4.9)はボルツマン分布の式(8.2.21)そのものともいえる. これから, 平衡状態はミクロな状態変化によって維持されているが, 状態変化の速さは重要では無く, 状態変化の「釣り合い」として実現することがわかる. これは化学反応の問題に限らず平衡状態に対して常に成立しており, **詳細釣り合いの原理**として知られている.

式(8.4.1)のような反応は, 一般には, 多数の素反応が組み合わされたものである. 詳細釣り合いの原理が成り立っているからといって, その一つ一つの素反応について先のような解析を行うのは現実的でない. 一方, 式(8.4.9)は反応速度を解析しなくても平衡状態を決め得ることを示唆している. 実際, 化学平衡の状態を決めるには, 温度と生成系と反応系に含まれる物質のエネルギー (正確にはギブズエネルギーなどのエネルギーの次元を持つ熱力学量) を知れば良いことが**化学熱力学**によって示される.

参考書

D.A. マッカーリ, J.D. サイモン「物理化学 (下) ー分子論的アプローチー」

(千原・齋藤・江口 訳), 東京化学同人, 1999 年.

L. ポーリング, 「一般化学 (原書第 3 版) 上・下」(関・千原・桐山 訳),

岩波書店, 1974 年.

阿竹 徹, 加藤 直, 川路 均, 齋藤一弥, 横川晴美, 「熱力学」,

丸善, 2001 年.

齋藤一弥, 堂寺知成, 「熱と温度」, 放送大学教育振興会, 2008 年.