HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	賦活エネルギーの研究(第一報)：賦活エネルギーに關する一新經驗則
Author(s)	音在, 清輝
Description	原報 Original Papers
Citation	觸媒, 7, 78-91
Issue Date	1951-02
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/22429
Type	departmental bulletin paper
File Information	7_P78-91.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

賦活エネルギーの研究　(第一報)

賦活エネルギーに關する一新經驗則

音在清輝*)

(昭和24年6月15日受理)

Research on the Activation Energy. I.

A New Empirical Rule for the Calculation of Activation Energy

Kiyoteru Otozai

Abstract

Under the fundamental assumption that the bond distance in an activated complex is equal to that corresponding to the inflexion point on the potential-energy curve of the pair of atoms, a new simple method of calculation of activation energy for various kinds of reactions has been deviced.

I. 緒　　論

任意の單位反應の賦活エネルギーを純理論的に計算することが極めて困難である所から，これに關する經驗則乃至は半經驗則が種々提出されてゐる.

例へば，原子反應の發熱方向の賦活エネルギーは零に近いか，又は極めて小であり，吸熱方向のそれは吸熱量に極めて近いといふ經驗的事實は，よく知られてゐる通りである. 即ち，Eyring 氏等[1]によれば，

$$X + YZ = XY + Z \qquad (1)$$

なる三原子反應の發熱方向の賦活エネルギーは切斷さるべき Y—Z 結合のエネルギーの約 5% に相當するといふ. 又，Hirschfelder, Daniels 兩氏[2]は，同じく發熱三原子反應 (1) について，X と Z との間の相互作用を無視し，且 Y—Z 結合の全結合エネルギーの 14% がクーロン・エネルギーであると假定して，London の方程式を用ひて計算した結果，その賦活エネルギー A は，次の式によつて求め得べしとしてゐる.

$$A = 0.055\,D_e \qquad \text{(發熱三原子反應)} \qquad (2)$$

但し，D_e は YZ 分子の解離エネルギーに零點エネルギーを加へたもので，平衡解離エネルギーと呼ばれるものである. 尙，一般に或反應に於て，切斷される結合を切斷結合と呼び，切斷結合の結合エネルギーの總和を B で表はし，又，生成される結合を生成結合と呼び，生成結合の結合エネルギーの總和を P で表はすことにすると，零點エネルギーを無視することによつて，

*) 大阪大學理學部化學科

$$D_e \fallingdotseq B$$

となる故，(2) 式は又，

$$A \fallingdotseq 0.055\,B \qquad \text{(發熱三原子反應)} \tag{3}$$

とすることが出來る.

更に，Eyring 氏等[1] によれば，

$$XY + WZ = XW + YZ \tag{4}$$

なる二原子分子間の複分解型の反應に於ては，發熱方向に於て，

$$A \fallingdotseq \frac{1}{4}B \qquad \text{(發熱四原子分子反應)} \tag{5}$$

なる關係があるといふ.

なほ，最近菟原氏[3] は，

$$A = 0.65\,B - 0.35\,P \qquad \text{(原子反應を除く)} \tag{6}$$

なる經驗則を提出し，この關係が發熱吸熱の別なく成立し，且氣相均一非接觸分子反應をはじめとして，原子反應を除く殆どあらゆる速度課程に適用しうるといふ可能性について論じてゐる.

筆者[4] も亦，先に氣相均一非接觸反應について考察を行つた結果，賦活エネルギーと結合エネルギーとを經驗的に關係づける爲には，やはり發熱方向のみを取扱ふ方がよいこと，分子反應と原子反應とを同時に滿足せしめる様な經驗則を見出すことは困難であること，及び特に賦活エネルギーの小さな分子反應は特別の取扱ひを要することを知り，次の様な經驗則を作つた.

$$A = 0.29\,B \quad (A \geqq 22.2\ \text{kcal.}) \qquad \text{(發熱分子反應)} \tag{7}$$

$$A = 0.29\,B - 22.2\ \text{kcal.} \quad (A \geqq 0) \qquad \text{(發熱原子反應)} \tag{8}$$

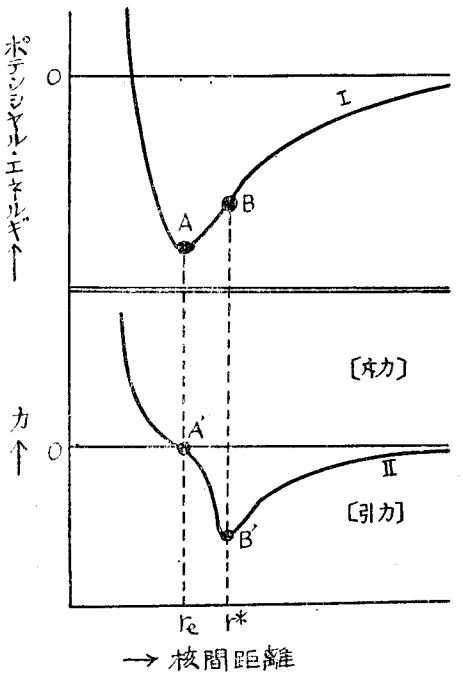
以上の諸經驗則は，何れも賦活エネルギーを結合エネルギーに關係づけんとしたものであつて，形は一般に簡單であるが，賦活錯合體の幾何學的の大きさに關して何らの知見を與へないこと，及びその適用範圍の廣さと精度の良さとが相反することを，共通の缺點としてゐる.

此の他に，賦活エネルギーの推算に關しては，主として Eyring 氏の行つてゐる所謂半經驗法がある. この方法は周知の様に，3 箇の S-電子からなる系に對する London の方程式を基礎として，半經驗的に賦活エネルギーを計算するものであつて，理論的の根據を有する點で注目され，又賦活錯合體の幾何學的の大きさを與へる點で興味があるのであるが，ただ，この方法には，或一つの結合の全結合エネルギーの中のクーロン・エネルギーの關與する割合 ρ を選擇する上に可成りの任意性が含まれ，從つて一義性に缺けてゐる點に，重大な缺點があると思はれるのである.

賦活エネルギーの推算に關する以上の如き實狀に鑑み，筆者は適用範圍の廣いこと，精度

の高いこと，賦活錯合體の幾何學的の大きさについて知見を與へること，及び一義性を持つてゐること等の諸點に着目して，若干の試みを行つた結果，やや滿足すべき經驗則を得ることに成功したので，ここにその概要について報告する．

II.　ポテンシヤル・エネルギー曲線の變曲點



第1圖　二原子分子のポテンシヤル・エネルギー及び力

二原子分子のポテンシヤル・エネルギーと核間距離との間の關係が大體第1圖の曲線Ⅰの如き形になることはよく知られてゐる．但しこの圖に於て A は極小點を示し，B は變曲點を示す．然るに此の曲線Ⅰの距離に關する微係數の符號を變へたものは，二原子分子の力を示すもので，これを距離に對して盛れば，曲線Ⅱの如き形になる．そして，此の曲線Ⅱの上の點 A' に於ては，引力と斥力とが釣合つて，力は零となり，從つて平衡距離 r_e に於ては，二原子分子は安定である．これに反して，點 B' に於ては，引力が極大であり，從つて，距離 r^* は極めて特徴のある臨界的な距離である．この距離 r^* を賦活核間距離と呼ぶことにする．平衡距離 r_e が安定分子の構造を支配するのと同じ様な意味で，この賦活距離 r^* が賦活錯合體の構造を支配するのではなからうか，これが筆者をして，本經驗則に導いた基本的な着想である．

III.　經　驗　則

經驗則の內容は次の如くである．“切斷結合と生成結合との何れもが夫々の賦活核間距離に保たれてゐる様な構造の內で，賦活結合（切斷結合でも生成結合でもなく，賦活錯合體に於てはじめて現はれ得る結合）の結合エネルギーの和が極小になる様なものを選べば，この賦活結合エネルギーの和の極小値が，その反應の發熱方向の賦活エネルギーに等しく，又その時の構造が賦活錯合體の構造である．”

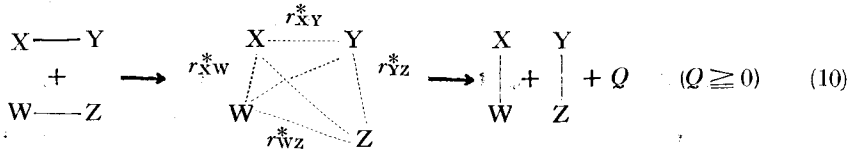
例へば，

$$X + Y - Z \longrightarrow \overset{\overset{\delta+}{X}\cdots\overset{\delta-}{Y}\cdots\overset{\delta+}{Z}}{} \longrightarrow X - Y + Z + Q \quad (Q \geqq 0) \qquad (9)$$

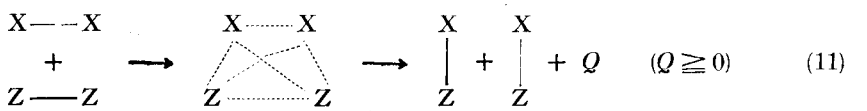
（原　系）　（賦活錯合体）　（生成系）

なる發熱三原子反應に於ては，切斷結合は Y—Z，生成結合は X—Y，賦活結合は X—Z である．そして，X…Y の距離を X—Y 結合の賦活距離 r^*_{XY} にとり，Y…Z の距離を Y—Z 結合の賦活距離 r^*_{YZ} にとつて，考へ得る色々な三角形の內で，X…Z の結合エネルギーが極小（即ちこの場合は X…Z の距離が極大）なる如き構造は恰度直線形になる．この様な直線形が賦活錯合體の構造であつて，その時の X…Z の結合エネルギーが，この反應の賦活エネルギーに等しい．尙，賦活結合 X…Z の結合エネルギーといつてゐるのは，二原子 X 及び Z を賦活錯合體の中に於ける X…Z なる距離から，無限の遠方にまで引き離すに要するエネルギーといふ意味である．

又，



なる發熱二原子分子複分解型反應に於ては，切斷結合は X—Y と W—Z，生成結合は X—W と Y—Z，賦活結合は X…Z と Y…W とである．そして，X…Y，W…Z，X…W 及び Y…Z の距離を夫々 r^*_{XY}，r^*_{WZ}，r^*_{XW} 及び r^*_{YZ} に固定して，考へ得る色々な立體的構造の內で，X…Z と Y…W との結合エネルギーの和が極小なる如き構造は平面形の或一つの四角形であるが，この様な四角形が賦活錯合體の構造であつて，その時の X…Z と Y…W との結合エネルギーの和が，この反應の賦活エネルギーに等しい．尙，特別の場合として X と Y とが相等しく，且 W と Z とが相等しい様な，



の如き反應に於ては，賦活錯合體の形が梯形となることは，容易に證明することが出來る．

IV. ポテンシヤル・エネルギー曲線の近似的導出

上述の經驗則に從つて實際に計算を行ふには，任意の二原子について，その間のポテンシヤル・エネルギー曲線を描く必要がある．併し乍ら，これを分光學的の實驗結果から直接精密に描くには非常な手間が必要であるのみでなく，また，これに必要な實驗値もまだ充分でない．それで，筆者は計算を迅速に行ふ便宜上，近似的實驗式を用ひることにした．そして，この様な近似式として，現在迄に提出されたものには，Morse, Kratzer, Rydberg, Beutler 及び Mie, Rosen 及び Morse, Pöschl 及び Teller 等の諸氏のものがあり，夫々特色を持つてゐるが，近似の良好な點と，形の簡單な點とからみて，ここでは Rydberg 氏の式を採用することにした．

Rydberg 氏の式[7] は次の如くである．

$$U(r) = -D_e\{a(r-r_e)+1\}e^{-a(r-r_e)} \tag{12}$$

但し，此の式に於て，$U(r)$ は獨立原子よりなる系を基準に取つて測られた，核間距離 r の函數としてのポテンシヤル・エネルギーであり，單位には kcal/mole を取ることにする．又，D_e は前述の如く，平衡解離エネルギーであつて，解離エネルギー D と零點エネルギー E_0 との和に等しく，

$$D_e = D + E_0 \tag{13}$$

そして，後者は，

$$E_0 = \frac{1}{2} N_A h \nu_e$$
$$= 1.45 \times 10^{-3} \omega_e \tag{14}$$

によつて與へられる．但し，此の式に於て，N_A はアボガドロ數，h はプランク恒數，ν_e は平衡振動數，ω_e は平衡波數で單位は cm^{-1} である．尙，D_e, D, E_0 等のエネルギー關係の量は，總て kcal/mole を單位として求めたが，解離エネルギー D が eV を單位として與へられた場合には，

$$1\,eV = 23.05\,kcal/mole \tag{15}$$

なる關係によつて，これを kcal 單位に換算した．又，r, r_e 等の距離の單位には何れも Å を用ひた．

次に (12) 式中の a は，次の様な內容を持つた恒數であつて，單位は $Å^{-1}$ で測られる．

$$a = 9.28 \times 10^{-3} \omega_e \sqrt{\mu / D_e} \tag{16}$$

但し，式の中の μ は 1 モル當りの換算質量であつて，兩原子の原子量 M_1 及び M_2 から次式によつて求められる．

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \tag{17}$$

尙，(12) 式から第 1 圖曲線 I の上の變曲點 B に相當する核間距離卽ち賦活核間距離 r^* を求めると，

$$r^* = r_e + \frac{1}{a} \tag{18}$$

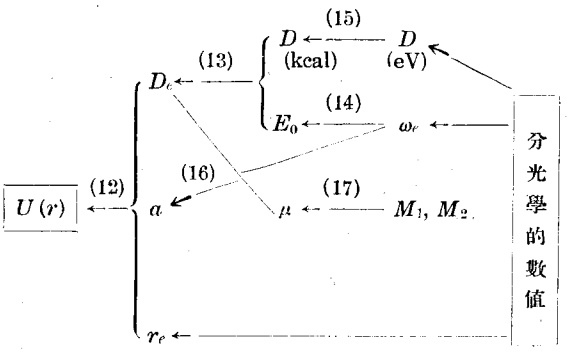
なる關係式が得られる．

V. Rydberg 曲線を描くための數値

Rydberg 曲線，卽ち (12) 式の $U(r)$—r 曲線を實際に描くには，第 1 表に示してある様な手續を取つた．卽ち，Sponer 氏[6]，又は Evons 氏[7] の分光學の書物に記載されてゐる既測値から，D (eV)，ω_e 及び r_e の値を求め，D (eV) は (15) 式に從つて D (kcal/mole) に換算し，又，ω_e を用ひて (14) 式で E_0 を算出し，かくして得られた D (kcal/mole) と E_0 とから (13) 式で D_e を求

める. 又, 一方 M_1 と M_2 とから (17) 式で μ を求め, かくして得られた μ と前の D_e 及び ω_e とから (16) 式によつて a を求める. この様にして D_e, a 及び r_e の値が判つたならば, 最後にこれらの値を (12) 式に入れれば, これで $U(r)$ を數値的に與へる式が得られる. 計算の結果は第2表に記載してある.

第1表 Rydberg 曲線の描き方



第2表 Rydberg 曲線を描くに用ひた數値

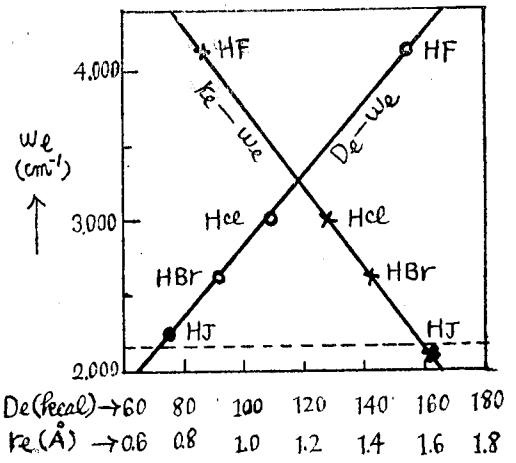
記號	D	ω_e	r_e	D	E_0	D_e	μ	a	r^*
單位	eV	cm^{-1}	Å	kcal	kcal	kcal		$Å^{-1}$	Å
分子＼出所	Sponer; Evons			(15)式	(14)式	(13)式	(17)式	(16)式	(18)式
H——H	4.45	4276	0.75	103	6.2	109.2	0.50	2.68	1.12
H——F	6.40	4141	0.86	148	6.0	154.0	0.95	3.02	1.19
H——Cl	4.40	2989	1.27	102	4.3	106.3	0.97	2.65	1.65
H——Br	3.78	2649.7	1.41	87	3.8	90.8	0.99	2.59	1.80
H——J	3.10	(2175)	1.62	71	3.2	74.2	0.99	2.33	2.05
F——F	2.77	1081.4	0.96	64	1.6	65.6	9.5	3.81	1.22
Cl——Cl	2.47	564.9	1.98	57	0.8	57.8	17.8	2.91	2.32
Br——Br	1.96	323.86	2.28	46	0.5	46.5	40.0	2.78	2.64
J——J	1.54	214.26	2.66	36	0.3	36.3	63.5	2.62	3.04
Cl——Br	2.25	430	(2.13)	52	0.6	52.6	24.6	2.73	2.50
Cl——J	2.14	384.18	2.32	49	0.6	49.6	26.7	2.61	2.70
Br——J	1.81	267.4	(2.47)	42	0.4	42.4	49.0	2.65	2.85
N——H	4.2	3060	1.08	97	4.4	101.4	0.93	2.73	1.45
O——H	4.4	3734.9	0.96	102	5.4	107.4	0.94	3.25	1.27
Csol.——H	—	(2859)	(1.12)	—	—	(52)	0.92	3.55	1.40
Na——H	2.24	1170.8	1.88	51.7	1.7	53.4	0.96	1.49	2.55
K——H	1.91	983.3	2.24	44.1	1.4	45.5	0.97	1.34	2.99

( ) 印は推定値

以上の様に, D, ω_e 及び r_e の既測値があれば, 容易に $U(r)$—r 曲線を描くことが出來るのであるが, 之等の三つの値が分光學的實驗から求められない場合, 又は未だ實測されて居ない場合には, それらの値を適當な方法によつて推定しなければならない. 第2表に掲げた數値の中で, 括弧 ( ) で圍まれたものがこの様な推定値であるが, その推定の根據はそれぞれ次の如くである.

(A) H—J の ω_e: 沃化水素 HJ は反應速度論に於て屢々取扱はれる分子の一つであるが,

その平衡波數 ω_e の値は，分光學的實驗からは求められない．それで，Eyring 氏[8] は此の値として 2272 cm^{-1} を使用してゐるが，その出所は明らかでない．又 Morse[9]，Clark[10]，Badger[11] 等の諸氏は，何れも ω_e の値を推定する方法を提出してゐるが，HJ の ω_e を推定するに充分な數値が與へられてゐない．そこで筆者は次の様な簡單な方法を試みた．即ち第2圖に示す如く，



第2圖　HX の ω_e と D_e, r_e との關係

グラフ上でハロゲン化水素 HX の D_e と ω_e 及び r_e と ω_e との關係を求めると，何れも可成りよく直線的關係を滿足してゐることがわかる故，此の關係を用ひて，HJ の ω_e を推定すると，D_e—ω_e 直線からは約 2250 cm^{-1} 及び r_e—ω_e 直線からは約 2100 cm^{-1} なる値が得られる．先に記した Eyring 氏の採用してゐる數値 2272 cm^{-1} は，この内の前者と略一致してゐるから，この値も亦 D_e と ω_e との關係から求めたものではないかと思はれる．それで筆者はこの兩者の平均を取つて 2175 cm^{-1} を採ることにした．

(B)　Cl—Br 及び Br—J の r_e：　Pauling 氏[12] によれば，任意の二つの元素の共有結合半徑の和は，これらの原子が共有結合で結合せる時の平衡距離に等しい．然るにハロゲンの一重共有結合半徑は夫々，

F	0.64 Å	Br	1.14 Å
Cl	0.99 Å	J	1.33 Å

であるから，之等の値を用ひて Cl—Br 及び Br—J の r_e を求めると，夫々 2.13 Å 及び 2.47 Å なる値が得られる．

(C)　Csol—H の D_e, ω_e 及び r_e：　Sherman 及び Eyring 兩氏[13] によれば，普通の C—H 結合の解離エネルギーは 96 kcal. であるが，固體の炭素と水素原子との間の結合 Csol—H の解離エネルギーは 52 kcal とすべきであるといふ．それで，ここでは此の値を採つた．尙，Csol—H の ω_e 及び r_e は推定し難いので，ここでは普通の二原子分子 C—H の ω_e 及び r_e をその儘用ひることにした．

VI. 三原子反應

先の (1) 式に示した様な型の三原子反應について行つた計算を第3表に示す．但し，此の表に於て，夫々の反應を表はす方程式の末尾に記してある反應熱は，生成結合と切斷結合とのエネルギーの差として計算によつて求めたものである．ここに選んだ10種の反應の内，No. 1 から No. 8 迄は Eyring 氏等の書物[1] の中から，賦活エネルギーの實測値のあるものを拾ひ出し

第3表　三原子反應の賦活エネルギー

番號	反應	實測	賦活エネルギー 計算				
			音在(新)	Eyring(半經) ρ(%)	Eyring(半經) A_0	音在(舊)	H.D.
1	$H + p\text{-}H \longrightarrow o\text{-}H_2 + H + O$	7	10.1	20	7.63	7.8	5.7
2	$H + J_2 \longrightarrow HJ + J + 35$	0	0.2	10 14	2.5 1.8	0	2.0
3	$J + H_2 \longrightarrow JH + H - 32$	34.2	41.2	10 14	43.3 40.4	32	35.9
4	$H + Br_2 \longrightarrow HBr + Br + 41$	1.2	0.3	10 14	3 2.1	0	2.5
5	$Br + H_2 \longrightarrow BrH + H - 16$	18	23.2	20	25.5	19	20.8
6	$H + Cl_2 \longrightarrow HCl + Cl + 45$	2	0.7	14	2.7	0	3.1
7	$Cl + H_2 \longrightarrow ClH + H - 1$	6	9.0	20	11.6	7.8	5.7
8	$F + H_2 \longrightarrow FH + H + 45$	8	10.4	10 14	10.6 6.3	7.8	5.7
9	$H + HNa \longrightarrow H_2 + Na + 51$	—	13.6	別記	8.10	0	2.8
10	$H + HK \longrightarrow H_2 + K + 59$	—	13.0	別記	6.48	0	2.4

たものであり，No. 9 と No. 10 とは，之等に對する賦活エネルギーの實測値はないが，最近，志田，中田兩氏[14]が Eyring 氏の半經驗法で計算したので，之と比較する爲に選んだものである．計算値の中で音在(新)とあるのは本經驗則によるもの，Eyring(半經)とあるのは Eyring 氏等の半經驗法によるものである．ρ(%) は前述の如く，全結合エネルギー中のクーロン・エネルギーの割合を百分率で表はしたもので，一般には，切斷，生成及び賦活結合に共通に用ひられるが，No. 9 と No. 10 に於ては，H—H には 14%，Na—H には 23%，又，K—H には 26% を用ひてゐる．そして又，A_0 とあるのは，零點エネルギーによる補正が加へてない賦活エネルギーとの意味であつて，古典的賦活エネルギーと呼ばれてゐるものである．次に音在(舊)とあるのは，前述の (8) 式によるものであり，又，H.D. とあるのは Hirschfelder, Daniels 兩氏の (2) 式による計算値である．

此の第3表を見ると，一般に，本則は適當な ρ の値を選んだ場合の半經驗法によるものと同じ程度の精度を示してゐることがわかる．吸熱反應に於ては誤差がかなり大きい樣に思はれるが，このことは Eyring 氏等の半經驗則に於ても同樣であつて，例へば No. 5 に於ては，計算値を小にする爲に ρ を 20% に選んでも尙且 25.5 kcal. となり，實測値 18 kcal. よりも相當に大きな値となつてゐる．尙，No. 9 及び No. 10 については，志田，中田兩氏は，No. 9 の方が No. 10 よりも賦活エネルギーが大であることを見る爲に計算したものであるが，本則では兩者は大差がないといふ結果になつた．

V.　二原子分子間の複分解型の反應

先の (4) 式に示した様な型の二原子分子同志の複分解型の反應について計算した結果は，第4表に示す如くである．但し，此の表に於ける賦活エネルギーの計算値の中で，音在 (舊) とあるのは (7) 式によるもの，Eyring (經) とあるのは (5) 式によるもの，又，菟原とあるのは (6) 式によるものである．此の型の反應には獨立して，所謂孤立反應として進行するものが割合に少ないので，信賴すべき實測値を得るのに困難を伴なふが，それでも大體合理的な結果が得られたものと思ふ．特に No. 6 の様に，賦活エネルギーの小さい分子反應については，從來の經驗則は一般に良好な結果を與へないが，本則による計算値は實測の結果とよく適合してゐることがわかる．　又，No. 2 の水素と沃素との反應は，典型的な二分子反應で，賦活エネルギー計算の試金石とも言ふべきものであるが，Eyring 氏の半經驗法で $\rho = 14\%$ として得られた $A_C = 48.3$ kcal なる値は，餘りに大に過ぎる．もつとも，$\rho = 20\%$ 位にとれば A_C はさらに減少するであらうが，他の同型の反應に對しても $\rho = 20\%$ としたのでは，計算値が過小になる缺點がある．尙，No. 7 の計算値で，約 58 と記してあるのは，計算の都合上 D…D…H の角度を 90° と取つた場合の値であつて，實際はこれよりも僅か小さい値になる筈のものである．又，この場合に，重水素 D と輕水素 H とはポテンシヤル・エネルギーに關しては全く同じものとして計算した．

第4表　二原子分子間の複分解型の反應の賦活エネルギー

番號	反　　應	賦活エネルギー						
		實測	計算					
			音在 (新)	Eyring (半經)		音在 (舊)	Eyring (經)	菟原
				ρ (%)	A_C			
1	$H_2+H_2 \longrightarrow H_2+H_2+0$	>59	76.4	10	約 90	60.0	51.7	62.0
2	$H_2+J_2 \longrightarrow 2HJ+3$	40	38.2	14	48.3	40.5	34.9	40.8
3	$H_2+Br_2 \longrightarrow 2HBr+25$	>43	41.8	10 14 20	45 39 26.5	43.4	37.4	36.1
4	$H_2+Cl_2 \longrightarrow 2HCl+44$	>36	51.0	10 14 20	54 44.5 29.5	46.8	40.3	32.9
5	$H_2+F_2 \longrightarrow 2HF+129$	>25	92.2	10	50	48.4	44.7	5.2
6	$Br_2+Cl_2 \longrightarrow 2BrCl+1$	14	11.3	—	—	—	25.8	30.5
7	$D_2+HCl \longrightarrow HD+DCl+0$	57	約 58	17 20	53 43.6	60.3	52.0	62.2

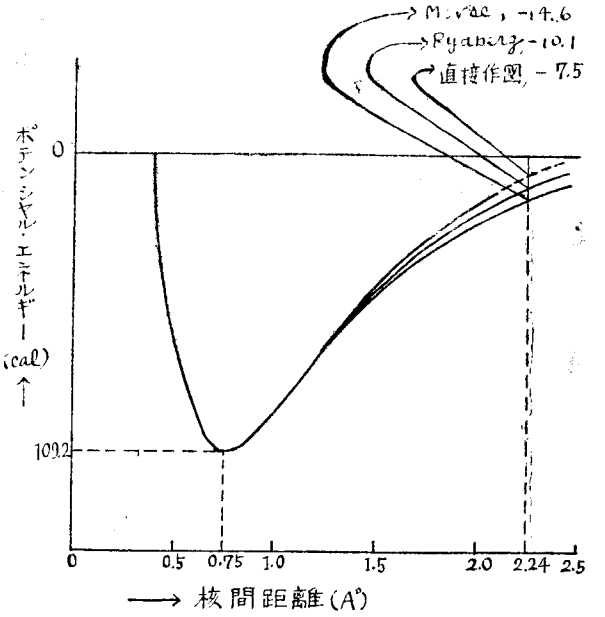
VI.　本經驗則の誤差

上述の氣相均一原子反應及び分子反應についての本則の精度を見ると，發熱反應については大體 ± 3 kcal. の誤差があり，しかも，原子反應については少しく過大に計算され，分子反應については少しく過小に計算される傾向がある．但し，此の傾向はまた他の經驗則にも見ら

れるものであつて，Eyring 氏の半經驗法では，此の缺點を免れる爲に ρ の値の取り方を加減してゐるし，又，他の經驗則に於て，原子反應と分子反應とを同時に包括する様な式を見出し難いのも，此の點にある．此の様な傾向が，一般に如何なる原因に基づくものであるかは不明であるが，少なくとも筆者の場合には，Rydberg 曲線の誤差が大きな役割を演じてゐるのではないかと思はれる節がある．卽ち 1 例として，第 3 表の No. 1 に揭げた三原子反應の一つである．

$$H + p\text{-}H_2 \longrightarrow o\text{-}H_2 + H$$

なる反應を取り，これについて，第 3 圖に示した様に，水素分子の基底狀態のポテンシヤル・エネルギー曲線を，分光學的實驗結果から直接に作圖したものと，Rydberg の式によるものと，Morse の式によるものとを比較し[5]，且これらの曲線を，いづれも r^*_{HH} の 2 倍の 2.24 Å で切つて，賦活エネルギーを求めて見ると，夫々 7.5, 10.1, 14.6 kcal なる値が得られる．然るに實測値は 7 kcal であるから，直接に作圖した曲線からは極めて良い結果が得られるのに對して，近似曲線から求められたものは，いづれも實測値に比べて過大であることがわかる．併し乍ら，分光學の方面に於ては，この例における様に，ポテンシヤルの高い部分迄精密に描かれた曲線は餘りないので，他の種類の反應についても，これと同様の比較を試み得ないのは遺憾である．



第 3 圖　H_2 の基底狀態のポテンシヤル・エネルギー曲線

VII.　賦活錯合體の大きさ

賦活錯合體の大きさは未だこれを實驗的に求める方法がない．從つて，本則によつて算出された賦活錯合體の大きさが，どの程度に事實と合つてゐるかを確かめることはできないけれども，これに關聯して二つの興味ある比較を行ふことが出來る．

A.　半經驗法との比較

三原子反應について，Eyring 氏の半經驗法と本則とによる賦活錯合體の大きさを比較すると，第 5 表の如くである．この表から明らかな様に，X と Y との距離 r_{XY}，及び Y と Z との間の距離 r_{YZ} に於ては，兩法によつて相當異なるけれども，此の二つを加へ合せた所の，X と Z との距離 r_{XZ}，卽ち賦活錯合體の全長は互に頗るよく一致してゐるのであつて，このことは

何れの方法にとつても相當に有利な事實であると思はれるのである．但し，この様な兩方法の著しい一致は，分子反應には見られないのであつて，このことは Eyring 氏の半經驗法が，分子反應については，一般に精度が低いことと比較して興味がある．

第5表　三原子反應の賦活錯合体の大きさ

賦活錯合体 X…Y…Z	r_{XY} (Å)		r_{YZ} (Å)		r_{XZ} (Å)	
	半　經	本則 (r^*_{XY})	半　經	本則 (r^*_{YZ})	半　經	本　則
H…H…H	0.75	1.12	1.35	1.12	2.10	2.24
H…Br…H	1.40	1.80	2.10	1.80	3.50	3.60
Br…H…H	1.42	1.80	1.50	1.12	2.92	2.92
H…Cl…H	1.33	1.65	2.10	1.65	3.43	3.30
Cl…H…H	1.30	1.65	1.40	1.12	2.70	2.77
H…H…Na	1.69	1.12	1.94	2.55	3.63	3.67
H…H…K	1.84	1.12	2.29	2.99	4.13	4.11

尙，Eyring 氏等[1]は賦活錯合體に於ては，各原子間の結合は安定な平衡距離よりも約 10% 伸びてゐるとしてゐる．之れ對して，本則によれば，賦活錯合體に於ける距離 r^* は，前述の (18) 式の様に，平衡距離 r_e と，

$$r^* = r_e + \frac{1}{a}$$

なる關係にあり，そして多くの結合について a の平均値は 2.69 であつて，これより餘り大きく變化しないから，平均して

$$r^* \fallingdotseq r_e + 0.37$$

と置くことが出來る．即ち，或一つの結合が安定な距離から，賦活錯合體の中に於ける距離迄伸びるのに，Eyring 氏等は相對的に約 10% 伸びるとするが，筆者はむしろ絕對的に約 0.37 Å 伸びると考へたいのである．

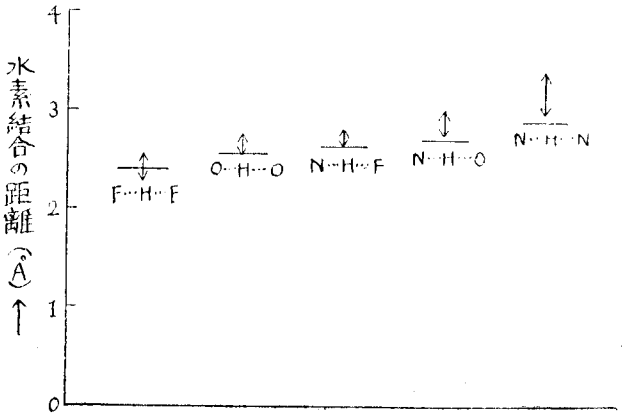
B.　水素結合の距離との比較

水素結合は，二つの電氣陰性度の大きな原子の間に水素原子が挾つて，それらが適當な距離にある時に起る所の弱い結合であるとされてゐる．筆者は水素結合を反應論的な見方から，

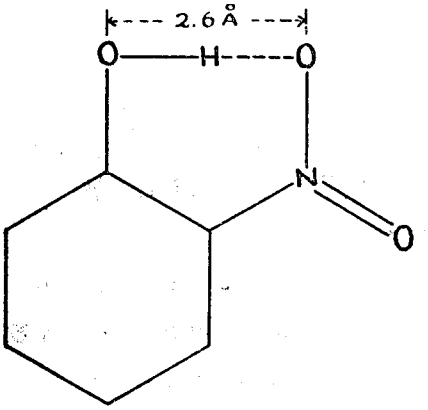
$$XH + Y \rightleftarrows X + HY \qquad (20)$$

なる可逆的な三原子反應が非常に大きな頻度を以て起つてゐるものとしてみた．若しそうだとすれば，正逆兩反應が交互に頻繁に起る爲に，この反應系の兩端にある原子 X と Y との距離は，出來る限り賦活錯合體の距離に近くあるのが都合がよいであらう．即ち，水素結合は X と Y との兩端を固定した X…H…Y なる賦活錯合體であるとすることが出來る．そこで今，此の兩端を固定された X…H…Y と，兩端の自由な普通の三原子反應の賦活錯合體 X…H…Y とを比べてみると，前者は外界から色々な制約を受ける結果として，X と Y との間の結合エネルギーは前者の方が小さいであらう．しかるに，又一方，同一の型の水素結合に於ては，一般に

結合エネルギーが小さい程，結合の距離が長いことが經驗的に知られてゐる．それであるから，結局，三原子反應に於て現はれる賦活錯合體 X…H…Y の中の X と Y との距離は，實測される色々な X…H…Y 型の水素結合の距離の下限を與へるものではあるまいかと思はれる．第4圖は，この豫想の下に試みられた比較の結果を示したものである．但し，此の圖の縱軸の方向には夫々の水素結合の距離をとつてあるが，橫軸には別に意味はない．そして，圖中の橫線は，本則によつて三原子反應の賦活錯合體として計算された X…H…Y の距離であり，その上に記した，上下に矢印のある縱線は，實測された色々な水素結合の距離の範圍を示したものである．例へば O…H…O の場合には，實測された水素結合の距離の上限としては，氷 H_2O の中の 2.76 Å を，下限としては燐酸カリウム KH_2PO_4 の中の 2.54 Å を盛つてあり，この二つのものの間にはペンタエリスリトル $C(CH_2OH)_4$，重曹 $NaHCO_3$ 等合計 11 箇のものの値が入つてゐるが，之等の實測値は Pauling 氏[15] の集めたものによつた．この第4圖を見れば，F…H…F の場合を除き，上述の豫想の如く，三原子反應の賦活錯合體として計算された距離は，水素結合の距離の下限を與へてゐることがわかる．尙，Pauling 氏[16] が適當な假定の下に理論的に計算した F…H…F の距離は 2.32 Å であつて，筆者の計算値 2.38 Å と比較的よく一致してゐる．



第4圖　水素結合の距離



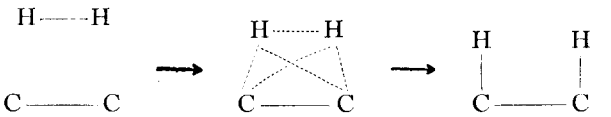
第5圖　オルト・ニトロフエノール

水素結合に對する上述の如き解釋は，餘り根據はないかも知れないけれども，水素結合の距離の下限値が，三原子反應の賦活錯合物として，本則によつて計算された値と大體一致するといふ經驗的の事實は，水素結合生成の條件の一つを與へるものとして，有用なものではあるまいかと思はれる．例へば第5圖に示す如く，オルト・ニトロフエノールに於て，水酸基の酸素原子とニトロ基の酸素原子の一つとは大體一直線上に竝んでおり，それらの間の距離は 2.6 Å 位であるとされてゐる[17]が，此の距離は，本則によつて計算された O…H…O なる賦活錯合體の大きさ 2.54 Å より小さくはないから，從つて，この場合には分子內水素結合が生成する可能性があり，しかも上記の二つの値が頗る近い所からみて，かな

りに強い水素結合が生成するであらうと豫想されるが，この結論が事實と一致してゐることは周知の通りである．

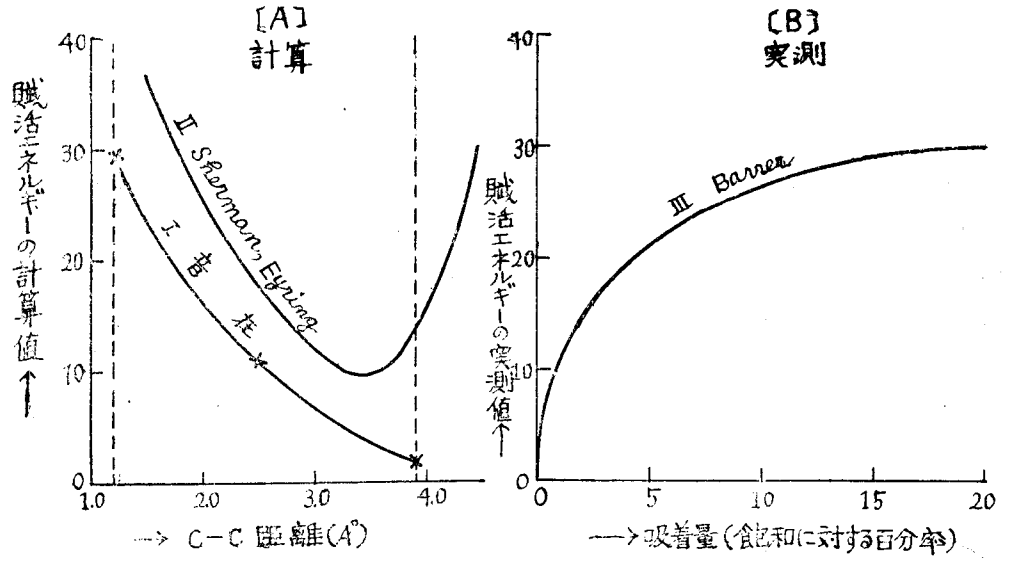
VIII.　木炭による水素の解離吸着

不均一反應への本則の適用の手はじめとして，木炭による水素の解離吸着を計算してみた．木炭の表面に於ける炭素原子間の距離は，水素を吸着する前後に於て變化しないものと假定すると，此の吸着の課程は，次の様に書き表はすことが出來る．



(21)

そして，この反應の賦活エネルギーを計算するに當つて，固體の炭素と，水素原子との間の結合 Csol—H についての諸恒數は第2表に掲げた様な推定値を用ひたが，木炭の表面に於ける C—C 間の距離は判然とわかつてゐない．それで，これに色々な値を取り，その各々について，本則に從つて賦活エネルギーを計算してみると，第6圖の曲線 I の如くなる．



第6圖　木炭に對する水素の解離吸着の賦活エネルギー

但し，この曲線 I の兩端が，夫々 C—C 距離 1.20 Å 及び 3.92 Å の點で切れてゐるのは次の理由によるものである．即ち，左端の C—C 距離 1.20 Å は炭素原子間の三重結合 C≡C の距離であつて，炭素原子間の距離としては，此の値が下限を與へるものと思つたからである．又，右端の C—C 距離 3.92 Å は

$$\underset{}{C}\cdots\overset{1.40}{H}\cdots\overset{1.12}{H}\cdots\underset{}{C}$$

$$\longleftarrow 3.92\ \text{Å} \longrightarrow$$

の如く，C…H…H…C が一直線上に並んだとした時の C—C 距離であつて，本則によれば，

これ以上の距離は考へられないからである．又，この圖の曲線 II は，Sherman, Eyring 兩氏[13]が $\rho = 10\%$ として計算した結果であるが，ρ の値を今少しく大きく取れば，この曲線 II は筆者の曲線 I と全く一致するのではないかと思はれる．尙，兩氏は圖に見る如く C—C 距離 3.6 Å で賦活エネルギーが極小となることを强調してゐるが，本則によれば，賦活エネルギーが極小となる距離は曲線 I の右端即ち 3.92 Å である．又，Barrer 氏[18]の活性炭による水素の吸着の實驗に於ける賦活エネルギーの實測値は，曲線 III に示す様に吸着量の增加と共に增加し，0 から 30 kcal まで漸增してゐるが，此の實驗結果を，水素が賦活エネルギーの小さい C—C 對から順次吸着して行くものと解釋すれば，この結果は本則の計算値とよく一致するものと考へてよいと思はれる．

IX. 總　　括

1. 單位反應の賦活錯合體及び賦活エネルギーの大きさにつき，二原子間のポテンシヤル・エネルギー曲線の變曲點，又は引力の極大の點に着目して，新しい經驗則を提出した．

2. 此の經驗則を，氣相均一非接觸の三原子反應及び二原子分子同志の複分解型反應，竝びに不均一反應への第一着手として，木炭による水素の解離吸着に適用した所，適用範圍，精度，一義性等を綜合的に考慮して，從來の諸經驗則よりも良好であると思はれる結果を得た．

3. 賦活錯合體の大きさに關しては，Eyring 氏等の半經驗法の內，比較的精度のよいと思はれる原子反應については，本經驗則と半經驗法による結果とは，互に極めて良く一致することがわかつた．

4. 水素結合の距離の下限値を，本經驗則によつて大體計算しうることを確かめた．

本研究の遂行に當り，全面的な御指導を賜つた恩師千谷利三教授竝びに分光學的方面の御教示を賜つた堀江忠男先生に對し厚く御禮申上ます．

文　　獻

1) S. Glasstone, K. J. Laidler & H. Eyring, "The Theory of Rate Processes," McGraw-Hill Company, New York & London, 1941, P. 151.
2) 同上，P. 152.
3) 菟原逸郎，私信．
4) 音在清輝，未發表．
5) R. Rydberg, Z. Physik, **73**, 381 (1932).
6) H. Sponer, "Molekülspektren und ihre Anwendung auf chemische Probleme," Springer, Berlin, 1935.
7) W. Evons, "Report on Band-spectra of diatomic molecules", London, 1932.
8) H. Eyring, J.A.C.S., **53**, 2546 (1931).
9) Morse, Phys. Rev. [2], **34**, 57 (1929).
10) C. H. D. Clark, Phil. Mag. [7], **22**, 1137 (1936); ibid., **27**, 389 (1939).
11) R. M. Badger, J. Chem. Phys., **2**, 128 (1934); ibid., **3**, 710 (1935).
12) Pauling, 小泉，化學結合論，P. 180.
13) A. Sherman & H. Eyring, J.A.C.S., **54**, 2661 (1932).
14) 志田正二，中田和夫，昭和 24 年 4 月 2 日，日本化學會第 2 年會にて發表．
15) Pauling, 小泉，化學結合論，P. 366.
16) 同上，P. 325.
17) 同上，P. 347, P. 358.
18) R. M. Barrer, Proc. Roy. Soc. London, **A 149**, 253 (1935).