

# 擬一次反応の統計力学的考察

6年A組 山縣 暖  
指導教員 増井 大二

## 1. 概要

高校化学では、最も反応が単純な場合に、反応速度式の<sup>べき</sup>冪と化学反応式の係数が一致するとされている一方で、化学反応は分子同士の衝突によって引き起こされるとも説明されるが、これら2つの説明をつなげ、反応速度式を理論的に導出することは行われていない。研究では、擬1次反応について、反応速度式に理論的な根拠を与えるために、2つの数理モデルを考案した。多くの粒子を含む物質中で生じる素反応を統計的に処理し、反応時間が統計力学におけるボルツマン分布と類似の形式で表現されると仮定することによって反応速度式を導出した。さらに、溶液中での粒子の衝突というミクロな現象が、反応速度というマクロな現象とどのように対応するのかについて2つのモデルを比較検討して明らかにした。

キーワード 擬1次反応 反応速度式 数理モデル ボルツマン分布 統計力学

## 2. はじめに

高等学校の化学教科書には、反応速度は反応物の濃度の累乗に比例するが、その指数は実験によってのみ求めることができるという記述<sup>1)</sup>がある。

ところで、最も単純な反応では、化学反応式の係数と反応速度式中の冪は一致するとされている<sup>2)</sup>。この場合では、化学反応は活性化エネルギー以上の運動エネルギーを持った反応物分子同士の衝突で説明できる<sup>3)</sup>。しかし、分子同士の衝突という現象から、反応速度式の冪と反応式の係数との一致を理解することは容易ではない。

例として、酸塩基反応の指示薬として用いられるフェノールフタレイン (PP) 溶液の退色を取り上げた。無色の PP 溶液に塩基を加えると赤色に着色するが、強塩基性の溶液中で時間が経つと退色する。この反応の反応速度や反応機構はすでに報告されており<sup>4)</sup>、PP 分子は塩基性溶液中で2価の陰

イオン(PP<sup>2-</sup>)となって赤色を示すが、周りの水酸化物イオン(OH<sup>-</sup>)と結合して、無色である3価の陰イオン(PP<sup>3-</sup>)となる。このとき、水酸化物イオン濃度[OH<sup>-</sup>]は、2価イオンの濃度[PP<sup>2-</sup>]に比べてはるかに大きいことから、この反応の反応速度は[PP<sup>2-</sup>]に比例、すなわち、[PP<sup>2-</sup>]の1次式で表され、このときの変化は擬一次反応と呼ばれる。実際にPPの退色がどのように時間変化するか、吸光光度計を用いて確認実験を行い、反応速度がPP濃度に比例することを確かめることができた。

このような、化学反応の中でも最も単純な場合の1つである擬1次反応において、物質の濃度変化と時間の関係や反応速度式は、分子運動や分子同士の衝突という化学反応の背景がどのように表れた結果であるのかを考えた。

### 3. 目的

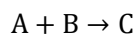
擬 1 次反応における反応物濃度および反応速度の時間変化が、下の(4)式および(5)式で与えられる。本論文では、数理モデルを構築し、これらの式を導出することにより、反応速度式の冪と化学反応式の係数の一致について、理論的な根拠を与える。

また、それらのモデルがどのような物理的意味をもつのか考えることで、化学反応に見いだされる原理や法則について考察する。

### 4. 反応速度および反応物の濃度の時間変化式の導出

#### 4-1 モデル反応とその反応速度式

はじめに、反応速度に関する数式の導出を確認する。



という、A に対して B が過剰な場合に擬 1 次反応となる化学反応について考える。

A と B との反応において化学量論係数と反応速度式の冪が一致するとした場合、反応速度式は(1)式で表される。

$$v = kx \quad (1)$$

$k$ は(1)式の比例定数であり、物質 B の濃度  $H$  と、反応速度定数  $k'$  を用いて、 $k = Hk'$  と表される。 $x$  を A の濃度と設定する。

#### 4-2 反応速度式からの反応物濃度と時刻の関数の導出

$$v = -\frac{dx}{dt} \quad (2)$$

(2)式は反応速度  $v$  の定義式であり、 $t$  は時間を表す。これと(1)式を用いて、

$$-dx/kx = dt$$

$$-\int \frac{dx}{kx} = \int dt$$

$$-\frac{1}{k} \log x = t + C \quad (C \text{は積分定数})$$

$$\log x = -k(t + C)$$

$$x = e^{-k(t+C)} \quad (3)$$

ここで、 $t = 0$  のときの A の濃度を  $x_0$  とすると、(3)式は

$$x_0 = e^{-kC}$$

よって(3)式に代入し、

$$x = e^{-kC} e^{-kt}$$

$$x = x_0 e^{-kt} \quad (4)$$

(4)式を  $t$  で微分すると、反応速度  $v$  の時間変化は(5)式となる。

$$\frac{dx}{dt} = -kx_0 e^{-kt}$$

$$v = kx_0 e^{-kt} \quad (5)$$

以上より、実験から得られる反応速度式(1)を解き、反応物の濃度の時間変化の式(4)と反応速度の時間変化の式(5)を導出することができた。

### 5. モデル化

次に、分子運動のモデルを構築し、そのモデルから、反応速度式 ((1)式) もしくはそれを解いた(4), (5)式が導かれるかを検討する。

#### 5-1 モデル 1 : Maxwell 速度分布を用いた反応速度式の導出

粒子の分子運動する速さには分布がある。ここでは、速さの分布として、よく知られた Maxwell 速度分布を採用してモデル化を行う。ただし、Maxwell 速度分布は次の(6)式で表される ( $v$ :溶液内の A の速さ、 $m$ :粒子の質量、 $k$ :ボルツマン定数、 $T$ :絶対温度)。

$$P(v) = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \quad (6)$$

### モデル1の仮定

- 1.1 溶液内の A の平均の速さ (以下で定義) の分布は, Maxwell 速度分布 ((6)式) に従う。
- 1.2 A の濃度は B の濃度に対して非常に小さいため, B の濃度は反応開始から終点まで変化しないとする。
- 1.3 反応状態に移行する際, 一つの A 分子と一つの B 分子が衝突するものとする。
- 1.4 A と B は, 反応前には均等に分散しているものとする。

#### 1-1 平均の速度について

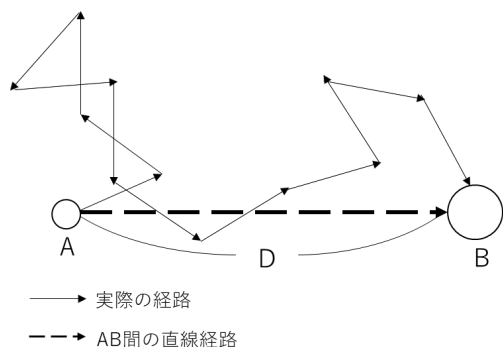


図 1

ここで, 図1のように, 動く A が静止している B に, ランダムな方向に進みながら衝突する。B は A に対して大量に存在するため, 仮定 1.2, 1.4 より反応中は常に等間隔に存在するとし, 理想的に動かないと考える (実際は水分子によって B は運動するものの, 簡単のために, 大量に存在する B は動かないとする)。

以下では, 平均の速さを定義する。A が図1のように距離 D だけ離れた最初の状態から B に衝突するまでの時間を  $t$  とする。また, A は一定の距離ごとに進行方向を変え

るものとする。この状態で, A の平均の速さ  $V$  を

$$V = \frac{D}{t} \quad (7)$$

と定義する。

#### 1-2 モデル1による(4)式の導出

仮定 1.1 より, (6)式は  $v$  についての分布を表す関数であるため, この関数内の変数  $v$  が平均の速さ  $V$  に置き換わる。また, 以降では簡略化のため,

$$4\pi x^2 \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mx^2}{2kT}\right) = \text{maxwell}(x)$$

のようにあらわすと, 平均の速さが  $V$  である確率  $p(V)$  は

$$p(V) = \text{maxwell}(V)$$

となる。

ここで, (7)式より  $D$  が一定という仮定 1.4 を置いているので,  $V$  が定まると  $t$  が求まることがわかる。以上より  $t$  がその値をとる確率を  $p(t)$  とすると,

$$p(t) = p(V) = \text{maxwell}\left(\frac{D}{t}\right)$$

よって, ある粒子が  $t$  秒後に衝突する確率が  $\text{maxwell}(D/t)$  で表されるので, A の濃度と衝突確率  $p(t)$  の積から時間  $t$  で衝突する粒子の濃度が求められる。これを  $n(t)$  と表す。 $n(t)$  と衝突時に反応が進行する確率  $q$  (活性化エネルギーを超える分だけの運動エネルギーを A が持つ確率。平均の速さと  $q$  の間には関係がないとする。) の積が, 時刻  $t$  (1-1 の「衝突するまでの時間  $t$ 」と同じ) で反応する粒子の濃度  $N(t)$  である。以上の説明を式で表すと,

$$n(t) = x_0 \text{maxwell}\left(\frac{D}{t}\right)$$

となり,

$$N(t) = qn(t) = qx_0 \text{maxwell}\left(\frac{D}{t}\right)$$

が成立する。

$N(t)$ は、「 $dt$ の時間に減少するAの濃度」を表すため、はじめてAとBが衝突する時間を $t_0$ とし、ある時間 $t$ でのAの濃度を $x$ とすると、

$$x = x_0 - \int_{t_0}^t qx_0 \text{maxwell}\left(\frac{D}{t}\right) dt \quad (8)$$

となる。

### 1-3 モデル1についての考察

モデル1による式(8)の妥当性について検証する。(8)式を時間 $t$ について微分すると、

$$\frac{dx}{dt} = -qx_0 \text{maxwell}\left(\frac{D}{t}\right)$$

となる。これは、反応速度の時間変化は、Maxwell分布式に従うことを表しているが、これは実験的事実より導出される(5)式に明らかに反する。つまり、モデル1はモデル化に失敗したと言える。

(8)式が(5)式と一致しない原因の一つは、モデル1がAとBのたった一度の衝突についてのみ扱っているからである。モデル1は、図1のようにAとBが初めて衝突するまでの衝突時間の分布を導出した。しかし、実際はAとBは何度も衝突しうる。つまり、モデル1が扱ったAとBが1回衝突するまでの時間分布は、化学反応が起こるまでの時間にあまり重大な影響をもたらさないと考えられる。

### 5-2 モデル2: 等確率の原理を用いた反応速度式の導出

1-3で述べたように、化学反応が進行する途中、あるAはBと何度も衝突すると考えられる。そこで、モデル2ではモデル1と考え方を変え、「Aが何回目のBとの衝突で

反応するかは、完全にランダムであり等確率である」と仮定する。

#### モデル2の仮定

- 2.1 等確率の原理の拡張
- 2.2 総衝突回数一定
- 2.3 AとBの衝突回数 $n$ と時間 $t$ には

$$n = aHt \quad (10)$$

が成立する。(a, Hについては2-3参照)

#### 2-1 仮定2.1 (等確率の原理の拡張) の説明

等確率の原理は、あるエネルギーを持つ粒子が分布していて、それぞれの粒子を区別するとき、粒子全体があるエネルギー状態をとる確率が等しいとする統計力学の原理である。この原理をAがBと衝突して化学反応を起こすまでの衝突回数に適用できると仮定する。

まず状況を設定する。 $N$ 個のAそれぞれを区別して考える。あるAがBと化学反応するときのBとの衝突回数を $n$ とする。この時、仮定2.1は、すべての $n_0$  ( $n_0$ は自然数)について $n = n_0$ の値をとる確率と、 $n = n_0 + 1$ となる確率が等しい、と仮定している。

そして、この仮定を用いて、 $N$ 個のA全体の、反応するまでにBと衝突した回数の分布について考える。

$N$ 個のAの衝突回数についての分布は、図2のように表現することができる。ここでそれぞれのAを $A_1, A_2, A_3, \dots, A_N$ と番号を付け、区別する。

図2はAが衝突して反応を起こす時のBとの衝突回数を、棒グラフのように図式化し、それを番号順に並べたものである。例えば図中の $A_N$ は、 $n$ 回目の衝突で反応したことが読み取れる。また、 $n$ 回目の衝突でBと

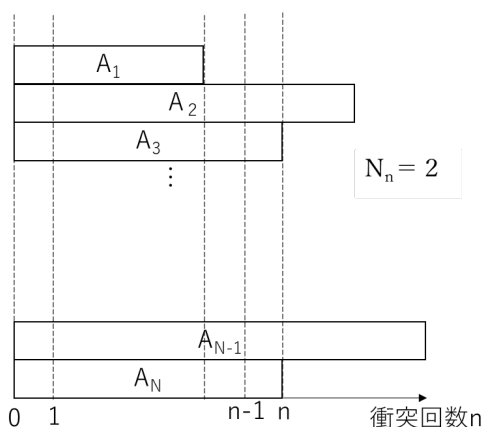


図 2

化学反応を起こした A の数を、 $N_n$  と表す。図 2 において、 $n$  回目の衝突では  $A_3$  と  $A_N$  の 2 つが反応するため、 $N_n = 2$  となる。

仮定 2.1 は一つの A の衝突回数について等確率であるとしていたが、仮定 2.1 を用いると、図 2 のような A 全体の反応時の衝突回数の分布も、A を区別して数えるときにはどのような場合であっても等確率で起こりえる。

### 2-2 仮定 2.2 の説明：総衝突回数一定

A の数が  $N$  個、またすべての A が反応し終わった時の B との衝突回数を  $i$  とする。このとき、 $i$  回目までの衝突におけるすべての A についての B との衝突回数の合計はいかなる分布でも一定である、と仮定する。つまり、上記の仮定を表すと

$$\sum_{n=0}^i N_n n = \text{一定} \quad (9)$$

とするものである。

### 2-3 仮定 2.3 の説明

簡単のためにすべての A は同時に B と衝突する、と考える。また、単位時間あたりの A と B の衝突回数は、反応の進行度合いによらず一定である。なぜならば A の濃度に対して B の濃度が非常に大きいので、A の濃度反応の進行による B の個数の減少は B の濃度には影響がないからである。A と B

との衝突回数は B の濃度と時間に比例するため、衝突回数  $n$  (実数全体を動く) と時間  $t$ 、比例定数  $a$  を用いて

$$n = aHt \quad (10)$$

と表せるとする。ただし、この  $a$  は単位時間・B の単位濃度あたりの衝突回数だけでなく、立体的な分子構造の障壁による反応確率も含める。また  $a$  の単位は  $L/mol \cdot s$  である。

### 2-4 分布と場合の数について

2-1 では、図 2 のような A それぞれが何回目の B との衝突で反応するかについての分布について述べた。しかし、実際に A を  $A_1, A_2, A_3, \dots, A_N$  と区別して分布を調べることは不可能なので、区別を排除して考えなくてはならない。反応速度式より導出された A の濃度—時間関係 ((4) 式のこと) は、つまり何個の A が何回目の B との衝突まで残っているかについての分布である。よって、以下ではそれぞれの A を区別せず、何個の A が何回目の衝突で B と反応したのか、つまり図 2 中の  $N_n$  について考える。以下では、図 3-1 のような  $n$  に対する  $N_n$  の分布を、「衝突分布」とする。

以下の議論は、ボルツマン分布の導出と対応付けて説明することができる。衝突分布は A を区別しないで数えているために、逆に、ある衝突分布が与えられた時、その衝突分布には A の区別の仕方の場合の数が定義できる。

図 3 は衝突分布とそれに対する A の区別の仕方の具体例である (図 3 は参考文献 5) の図 5-3 を参考にした)。

$(N_1, N_2) = (2, 1)$  という分布について考える。図 3-1 は与えられた  $N_n$  の条件を、軸が衝突回数になるように図示したものであり、これが衝突分布に対応する。それに対して、

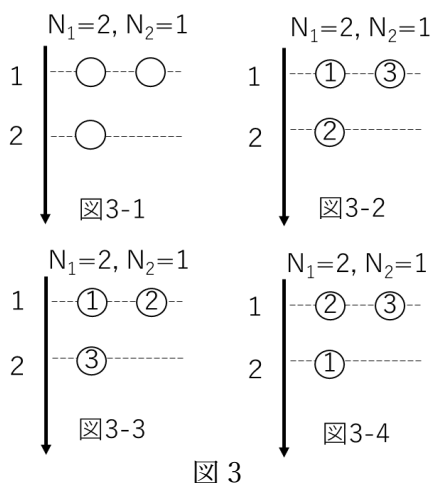


図 3

図 3-2, 3-3, 3-4 は与えられた  $N_n$  の条件をみだし、さらに A に 1 から 3 の番号を付け区別した分布である。仮定 2.1 より、図 3-2 ~ 図 3-4 の 3 つの分布は、それぞれが起こる確率が等しい。衝突分布  $(N_1, N_2) = (2, 1)$  には、以上の 3 つの A の当てはめ方が存在する。

以上の議論を一般の衝突分布について当てはめると、ある衝突分布に対する場合の数  $W$  の計算式は、同じものを含む順列の考え方より

$$W = \frac{N!}{N_0! N_1! \dots N_i!} \quad (11)$$

である。

ところで、確率は

$$(\text{事象}X\text{が起こる確率}) = \frac{(\text{事象}X\text{が起こる場合の数})}{(\text{起こりえるすべての場合の数})}$$

で求まるので、(11)式より求まる場合の数が最も大きい衝突分布から実際の反応で起こる A の濃度分布を導出することができる。

### 2-5 場合の数を最大化する分布の導出

(この節は、参考文献 5)からの引用)

まず、前提となる条件を求める。  $N_n$  を足し合わせると A の個数と一致するため、

$$\sum_{n=0}^i N_n = N \quad (12)$$

はいかなる分布も満たす条件である。

以下では、(9), (12)式を満たし、かつ場合の数  $W$  を最大にする衝突分布を導出する。また、その衝突分布を、特に最大分布  $N_p$  (また、その分布の衝突回数も  $n$  ではなく  $p$  で表す)とする。

ここで、場合の数  $W$  は、衝突分布を  $N_n$  で区別すると、(このとき、最大分布  $N_p$  は、  $N_n$  の特別な場合となる。)  $N_n$  の関数となっている。

最大分布  $N_p$  は、場合の数  $W$  が最大値をとるときの  $N_n$  の値であり、つまり

最大分布  $N_p$  は、すべての  $n$  に対して

$$\frac{\partial W}{\partial N_n} = 0$$

を満たす必要がある。 …(13)

((13)式は極大値が最大値と一致すると考えており、極小値の場合も(13)式を満たすが、それについては 2-7 で述べる。)

スターリングの公式を用いるために場合の数  $W$  の自然対数をとると  $\log W$  も条件(13)を満たし、

$$\frac{\partial \log W}{\partial N_n} = 0$$

となる。  $W$  に対してスターリングの公式を用いて

$$-\sum_{p=0}^i \frac{\partial N_p}{\partial N_n} \log N_p = 0 \quad (14)$$

と変形できる。ただし、  $N_n$  と  $N_p$  は独立な変数ではない。

ここで(9), (12)式を  $N_n$  で偏微分するとそれぞれ

$$\sum_{p=0}^i \frac{\partial N_p}{\partial N_n} p = 0 \quad (15)$$

$$\sum_{p=0}^i \frac{\partial N_p}{\partial N_n} = 0 \quad (16)$$

となる。最大分布 $N_p$ は、(14)、(15)、(16)式を同時に満たす。ラグランジュの未定乗数法を用い、(実数 $\beta, \alpha$ を用いて)

$$-\sum_{p=0}^i \frac{\partial N_p}{\partial N_n} \log N_p + \beta \sum_{p=0}^i \frac{\partial N_p}{\partial N_n} p + \alpha \sum_{p=0}^i \frac{\partial N_p}{\partial N_n} = 0$$

をすべての $n, p$ について満たす $N_p$ を考えると、

$$N_p = e^{\beta p + \alpha}$$

が成立する。ここで $e^\alpha = C$ とおくと、

$$N_p = C e^{\beta p} \quad (17)$$

となる。以上より、条件を満たし、場合の数 $W$ を最大化する分布 $N_p$ の分布を求めることができた。(引用終わり)

## 2-6 反応速度式の導出

2-5 で導出したのは、場合の数を最大化する衝突分布である。この分布を、以下ではAの濃度—時間分布になるよう変形する。

$n-1$ 回目までに反応した粒子の個数を $S_n$ と定義すると、

$$S_n = \sum_{p=0}^{n-1} N_p$$

である。

(17)式に示す通り、 $N_p$ は $p$ についての等比数列なので、(17)式と等比数列の和の公式より、

$$S_n = C \frac{(1 - e^{\beta n})}{1 - e^\beta} \quad (18)$$

となる。ここで、仮定2.2より、最大分布 $N_p$ において、(9)式にあたる $\sum_{p=0}^i N_p p$ がある値に定まる。つまり、(18)式で $n \rightarrow \infty$ の時、 $S_n$ が無限大に発散しないことがわかるので、 $\beta$ は負である。 $i$ の値は十分に大きいので、(18)

式で $n = i$ の時、無限等比級数の公式より

$$N = \frac{C}{1 - e^\beta}$$

が成立する。よって、上式を $C$ について変形して(18)式に代入すると、

$$S_n = N(1 - e^{\beta n})$$

となる。よって、 $n$ 回目の衝突時のAの個数を $X_n$ とすると、

$$X_n = N - S_n = N - N(1 - e^{\beta n})$$

よって

$$X_n = N e^{\beta n} \quad (19)$$

と求まる。

仮定2.3より、(10)式を(19)式の $n$ に代入すると

$$X_n = N e^{\beta a H t} \quad (20)$$

となる。これは実験より導いた(4)式と対応するものである。ここで、AとBの衝突回数が非常に多いため、 $X_n$ は離散的であるが、以降では連続的に扱えるものとする。(20)式の両辺を $t$ で微分すると、

$$\frac{dX_n}{dt} = N \beta a H e^{\beta a H t} \quad (21)$$

となる。ここで $\beta$ の値が負であることと反応速度の定義(溶質濃度の時間微分の絶対値)より、

$$v_{\text{反応速度}} = -\frac{dX_n}{dt}$$

の関係が成立するので、(20)、(21)式と上式より、

$$v_{\text{反応速度}} = -\beta a H X_n$$

が成立する。上式は、Aの個数( $X_n$ が単位体積あたりのAの個数の時、濃度と同一視してよい)に反応速度が比例する関係を表しており、つまり反応速度式(1)式と対応する。

2-7 下線部についての補足

条件(13)は $W$ が極大値、極小値の両方の場合に当てはまる。(9), (12)式はすべての分布が満たす式であるため、よって(17)式は最大分布 $N_p$ もしくは極小の場合の数の衝突分布の可能性はある。

ここでは、条件(13)が表す状況を示す図4について述べる。図4-1は条件(13)を極大値が満たすとき、また図4-2は極小値が満たすときを表している。なお、横軸の $N_n$ がパラメータ $n$ によって変化するので、グラフの形状も同様に $n$ によって変化する。

グラフ上の点は、 $n$ 回目の衝突におけるある衝突分布の $N_n$ の値を横軸、その分布の場合の数を縦軸にプロットしたものである。つまり、図4のグラフは、仮定2.2を満たすすべての衝突分布の $n$ 回目の衝突における $N_n$ と $W$ との組み合わせの集合の軌跡である。よって、以下の条件

$n$ の値が変わるとグラフの形状は変わるが、各衝突分布における $W$ の値は $n$ が変化しても一定である。よって、 $n$ が変化するとグラフ上の点(衝突分布と場合の数の組み合わせである)は横軸方向に平行移動するが、縦軸方向には移動しない。(各衝突分布同士の場合の数 $W$ の大小関係は変化しない)…(22)

が成立する。さらに、2-5節の結果より

(9), (12), (13)を満たす式が(17)式一つし

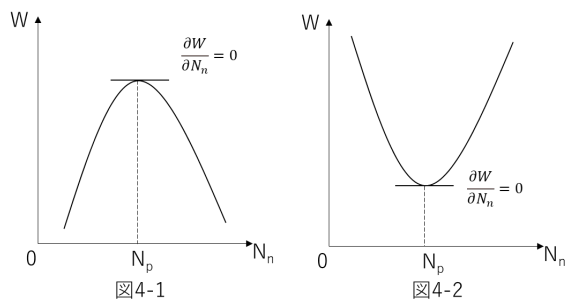


図4

表1

衝突回数	1	2	3	4	...	k	...	i
反応したA	0	0	0	0	...	N	...	0

かないため、すべての $n$ に対して極大値、もしくは極小値を持つ衝突分布 $N_n$ は必ず一つである。…(23)

と言える。

(i)条件(13)を極大値が満たす時:

極大値が最大値であることの説明

条件(23)より、すべての $n$ の値で極大値や極小値を持つ衝突分布は(17)式以外に存在しない。よって、必ず図4-1のような状況( $N_p$ のみが極大値を取る)を満たす $n$ が存在する。このとき、図4-1のグラフより $N_p$ は最大値をとる。条件(22)より、図4-1のような状況が一度成立した時点で、 $N_p$ はすべての $n$ の値で最大値を取り続ける。

(ii)条件(13)を極小値が満たすとき

極小値をすべての $n$ についてとる衝突分布が存在しないことの説明

条件(13)を極小値が満たす場合、最大値の説明と同様にして、図4-2のようなグラフになる $n$ の値が必ず存在することを示すことができる。よって、最小値と極小値は一致する。

ここで、モデル2の3つの仮定を満たす衝突分布のうち、場合の数 $W$ が最小値となるものを求める。これは、明らかに表1に示した場合しかない。すなわち、表1のような衝突分布では、すべてのAが $k$ 回目の衝突で一斉に反応する。表1の場合の数は $W = 1$ であり、これが最小である。しかし、これは極小値が従う(17)式の分布とは明らかに一致しない。このことより、条件(13)は極小値についての条件ではないことが明らかになった。



以上(i),(ii)より、条件(13)とそこから導出した(17)式は、場合の数を最大にする分布を示すことがわかる。

## 2-8 モデル2の考察

モデル2では、3つの仮定をおくことにより反応速度式を導出できた。すなわち、これらの仮定は実際に化学反応が進行する際の原理を表していると考えられる。

仮定2.1により、あるAが何回目の衝突で反応するか正確に予測することは不可能であることが分かる。これは、従来の反応速度論における、分子が活性化エネルギー以上の運動エネルギーを持つときにのみ化学反応することに対応する。

また、モデル2で最終的に導出した反応速度式で $-\beta aH$ はAの濃度の比例定数となるが、これを反応速度式と比較すると $-\beta a$ が反応速度式における反応速度定数に対応する。反応速度定数については、次のアレニウスの式が成立することが知られている。

$$k' = Ae^{-E_a/RT}$$

Aは頻度因子(衝突さえすれば必ず反応に至るとした場合の速度定数)、 $e^{-E_a/RT}$ は活性化エネルギー $E_a$ のエネルギーを持ったAの存在割合を示す<sup>6)</sup>。ここで、式(21)で用いた比例定数 $a$ はアレニウスの式における頻度因子に対応するものであり、以上より $-\beta$ が、従来の反応速度論における衝突した時に反応する確率となる。

## 6. まとめ

モデル1では、反応速度式をMaxwell速度分布から導こうとした。しかし、すべてのAがこれから反応するBに向かって等速直線運動しているという仮定が成立せず、またAとBの一回の衝突のみを考慮していた

ために反応速度式の導出には至らなかった。

モデル2では、ボルツマン分布の導出方法や統計力学の等確率の原理を衝突回数に応用した。さらに、AとBのブラウン運動を考慮せず、単位時間あたり一定の回数で衝突すると近似することによって反応速度式を導出することができた。

ここで、仮定1.1と仮定2.3を用いてモデル1とモデル2の関係の考察を行う。モデル1は一つのAの運動、さらにAとBの1回の衝突における衝突時間の確率分布を導出し、そこから反応速度式を導出することが目的である。Aのブラウン運動を平均の速さを用いて等速直線運動であると近似した点が、モデル1が反応速度式の導出に失敗したことの理由の一つである。つまり、モデル1のようなミクロな視点では、ブラウン運動の影響を排除することはできない。

それに対して、モデル2はN個あるAすべてについての反応時間の分布を導出した。つまり、モデル1と比べてモデル2は対象とするAの個数、Bとの衝突回数が多いという点でマクロな視点から導出したモデルである。

モデル2における仮定2.3より、衝突時間と衝突回数は比例する、という簡潔なモデルから反応速度式を導出できたということは、つまり反応速度のような大量の分子についての現象では、複雑なブラウン運動によって生じる、AとBの1回あたりの衝突の時間間隔の確率分布を考慮しなくてもよいということである。つまり、ブラウン運動などの不確定なミクロな現象は、マクロな現象にはあまり大きな影響を及ぼさないと考えられる。

## 7. 今後の展望

モデル 2 より導出できたのは擬 1 次反応における反応速度式のみであるため、今後はモデル 2 の仮定を 2 次反応, 3 次反応の場合にも適用できるか検討し, その場合の反応速度式を導出したい。また, 可逆反応の場合は, 逆反応の衝突分布も考える必要がある。そうした可逆反応の進行を数理モデルで表し, 平衡状態で成立する化学平衡の法則を, モデル 2 で採用した場合の数の概念を用いて説明したい。

## 8. 参考文献

- 1) 斎藤烈, 藤島昭編, 化学改訂版, 啓林館, p.122(2020).
- 2) 石田尚行, 化学と教育, 58, pp.226-229(2010).
- 3) 斎藤烈, 藤島昭編, 化学改訂版, 啓林館, pp.126-129(2020)
- 4) 藤岡和夫, 化学と教育, 48, pp.824-827(2000).
- 5) 竹内淳, 高校数学でわかるボルツマンの原理, 講談社, pp.156-171(2008).
- 6) 千原秀明, 稲葉章, 鈴木晴訳, アトキンス物理化学要論, 第 7 版, 東京化学同人, pp.263, 264(2020).

## 謝辞

今回の研究を行うにあたり, 奈良女子大学理学部化学科の衣川健一先生, 本校の米田隆恒先生, 松浦紀之先生, 及び今年度 SS 課題担当の増井大二先生に様々なアドバイスをいただきました。深くお礼申し上げます。