

等方的に並進運動する分子の分布でアレニウスの式を理解する

2.1 分子の並進運動の速さには分布がある

2.2 分子間の衝突の頻度にも分布がある

2.3 アレニウスの式の意味

2.4 反応速度の測定データと反応機構

2.5 測定データの回帰分析

〔発展〕 拡散：反応速度を決めるもう一つの要因

〔発展〕 機械学習の発展と注意

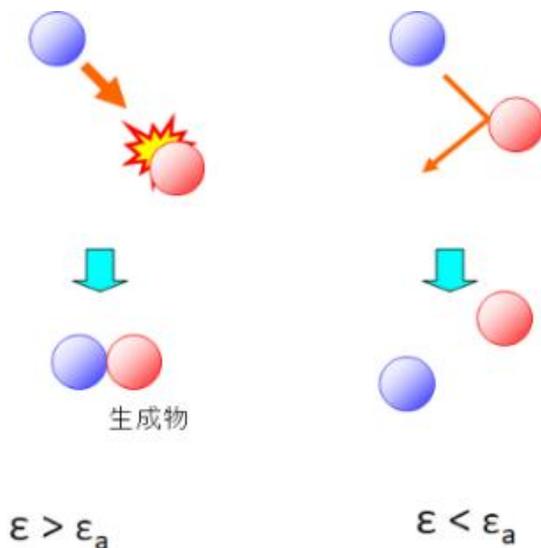
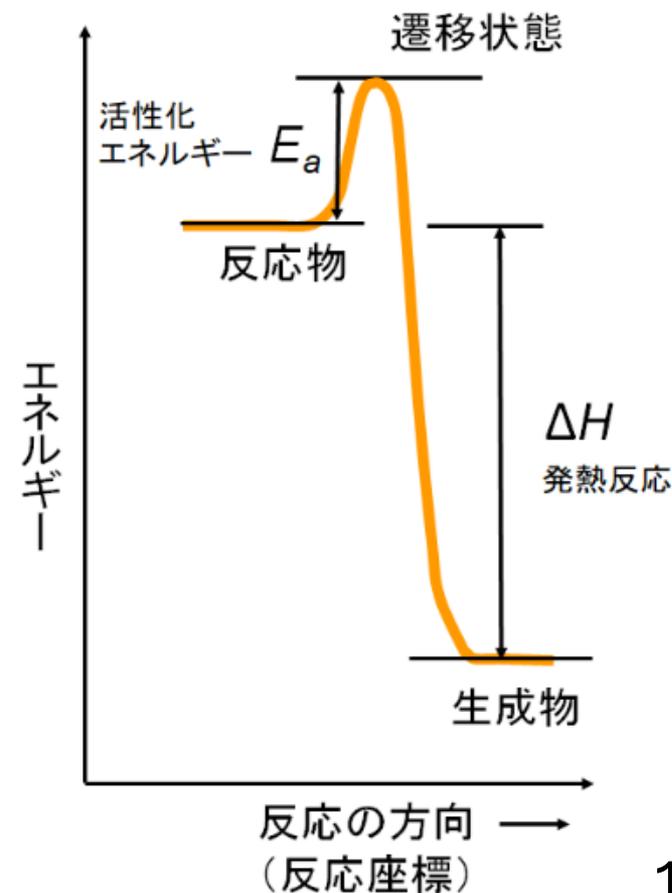
ポリウレタンが用いられたシューズや
ジャージは、着用していない状態でも、
国内で数年～十数年でボロボロになり
裂けてしまう。これを防ぐ保管方法を
考えてみよう。



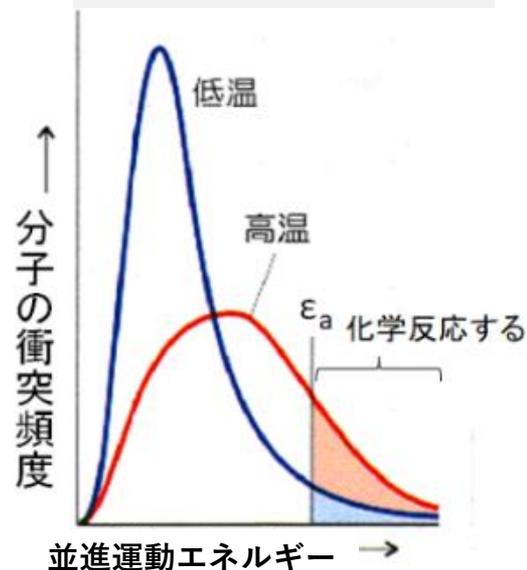
2.1 分子の並進運動の速さには分布がある

物性化学ノート2025 p.1欄外

化学反応に関与する分子のうち
閾値を超えた並進運動エネルギーをもつ
ものが化学反応して安定化する



物性化学ノート2025 図2-3



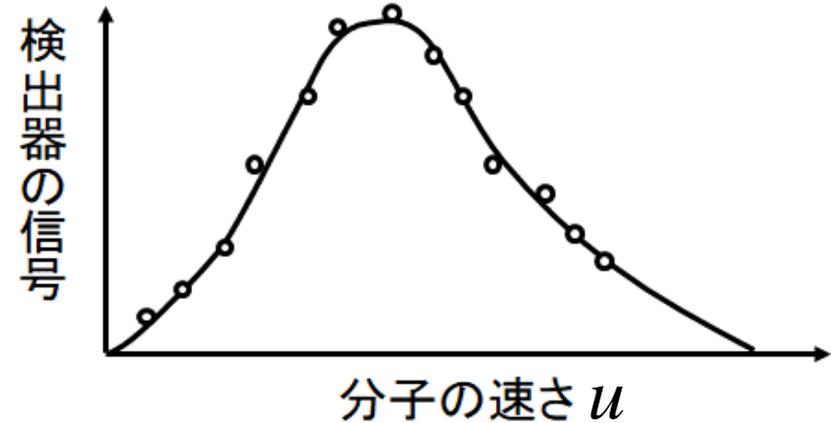
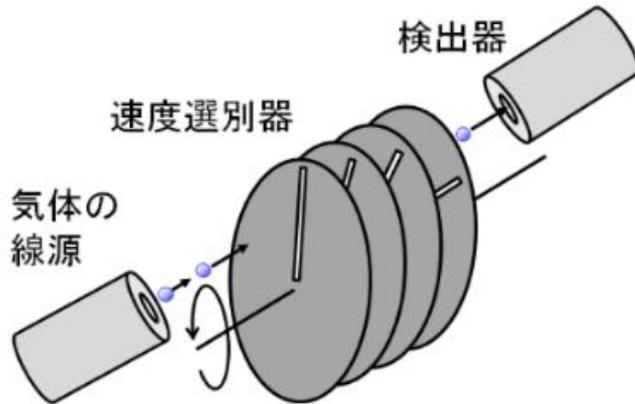
1分子あたりの並進運動エネルギーの閾値 ϵ_a

活性化エネルギー $E_a = N_A \epsilon_a [\text{J mol}^{-1}]$

マクスウェルボルツマン分布

気体の分子の速さの分布は、釣り鐘形状ではなく、右にすその広い形である

物性化学ノート2025 図2-1



$$F(u) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} u^2 \exp \left(\frac{-mu^2}{2k_B T} \right)$$

m : 粒子（原子・分子）の質量

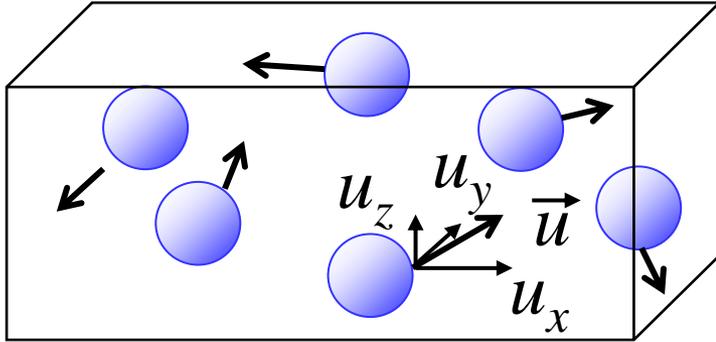
T : 温度

k_B : ボルツマン定数 ($k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$)

等方的に3次元空間を並進運動する分子の速度の確率分布

3つの軸方向のそれぞれの速度の確率分布 f は互いに独立であると仮定

物性化学ノート2025 p.2欄外



$$g(u) = h(u_x, u_y, u_z) = f(u_x)f(u_y)f(u_z)$$

1つの軸方向の速度 u_x の確率分布 f を求めると

$$f(u_x) = \sqrt{\gamma/\pi} \exp(-\gamma u_x^2) \quad (\gamma \text{ はある定数})$$

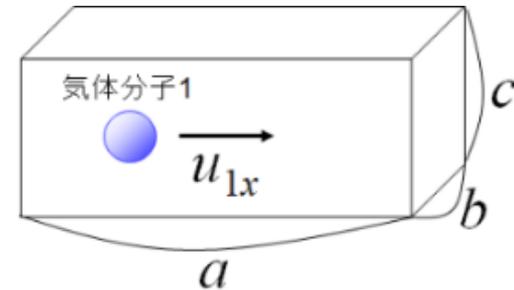
理想気体の気体分子運動論から u_x^2 の平均値 $\langle u_x^2 \rangle$ が

$$\langle u_x^2 \rangle = RT/M$$

なので ($M = N_a m$: モル質量)、 $-\infty < u_x < \infty$ で $u_x^2 f(u_x)$ を積分

$$\langle u_x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} u_x^2 f(u_x) du_x = \frac{RT}{M} \quad \therefore \gamma = \frac{M}{2RT} = \frac{m}{2k_B T}$$

物性化学ノート2025 p.3欄外



等方的に**3次元空間**を並進運動する分子の速さの確率分布

速さ u の分布の関数 $F(u)$ は、3次元方向で考えて

$$\begin{aligned} F(u)du &= f(u_x)du_x f(u_y)du_y f(u_z)du_z \\ &= \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left(\frac{-m(u_x^2 + u_y^2 + u_z^2)}{2k_B T}\right) du_x du_y du_z \\ &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} u^2 \exp\left(\frac{-mu^2}{2k_B T}\right) du \quad \left[\begin{array}{l} u^2 = u_x^2 + u_y^2 + u_z^2 \\ du = 4\pi u^2 du_x du_y du_z \end{array} \right] \end{aligned}$$

マクスウェル-ボルツマン分布

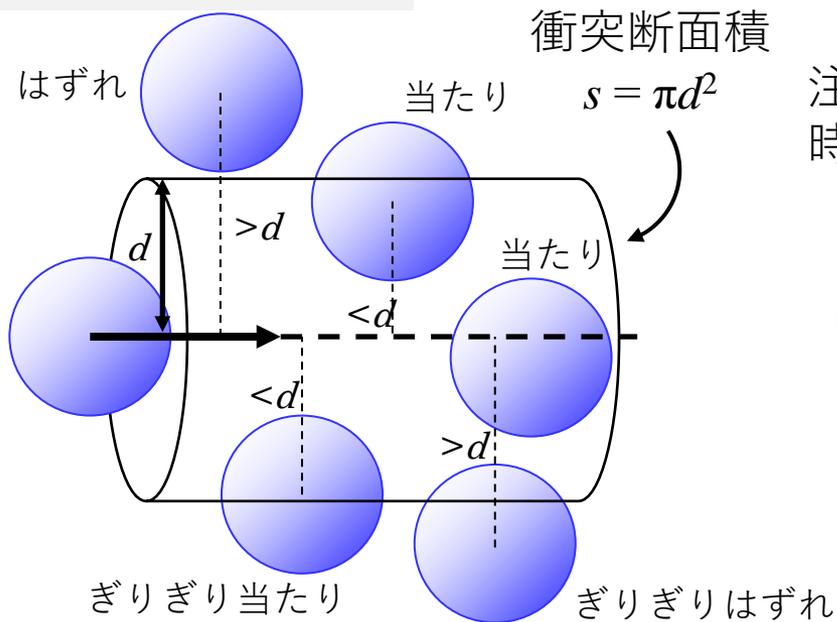
マクスウェル-ボルツマン分布 $F(u)$ を用いて分子の速さの平均値 $\langle u \rangle$ を求める

$0 \leq u < \infty$ で $uF(u)$ を積分

$$\begin{aligned} \langle u \rangle &= \int_0^\infty uF(u)du = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty u^3 \exp\left(\frac{-mu^2}{2k_B T}\right) du \\ &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} \times \frac{1}{2} \left(\frac{2k_B T}{m}\right)^2 = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \end{aligned}$$

2.2 分子間の衝突の頻度にも分布がある

物性化学ノート2025 図2-2



注目している分子以外の分子が動いていなければ、時間 dt における衝突数 dN_{coll} は、

$$dN_{\text{coll}} = \rho s \langle u \rangle dt$$

(ρ は密度) であり、衝突頻度 z_A は

$$z_A = \frac{dN_{\text{coll}}}{dt} = \rho s \langle u \rangle = \rho s \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$$

気体分子A (直径 d_A , 質量 m_A) と気体分子B (直径 d_B , 質量 m_B) からなる混合気体では、化学反応する分子AとBについての単位体積当たりの衝突頻度 Z_{AB} は

$$Z_{AB} = \rho_A \rho_B s_{AB} \langle u_r \rangle = \rho_A \rho_B s_{AB} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}}$$

$$s_{AB} = \pi \left(\frac{d_A + d_B}{2} \right)^2,$$

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B},$$

$$\langle u_r \rangle = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}}$$

衝突断面積

換算質量

相対的速さの平均値



衝突の確率分布

一方で、衝突の頻度は速さに依存するので、衝突の確率 dZ_{AB} は、速さの確率に速さを乗じた $u_r F(u_r)$ に比例するとみなせる。

$$dZ_{AB} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \rho_A \rho_B S_{AB} \left(\frac{\mu}{k_B T} \right)^{3/2} u_r^3 \exp\left(\frac{-\mu u_r^2}{2k_B T} \right) du_r$$

さらに、相対的速さ u_r に由来する 並進運動のエネルギー $\varepsilon_r = \frac{\mu u_r^2}{2}$ に置き換えれば

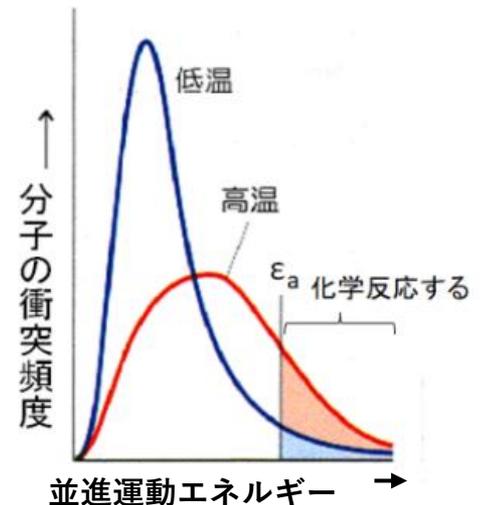
$$dZ_{AB} = \sqrt{\frac{8}{\pi \mu}} \rho_A \rho_B S_{AB} \left(\frac{1}{k_B T} \right)^{3/2} \varepsilon_r \exp\left(\frac{-\varepsilon_r}{k_B T} \right) d\varepsilon_r$$

ある閾値 ε_a を超えたエネルギーをもって並進運動している分子の全衝突頻度 $Z_{AB}(\varepsilon_r \geq \varepsilon_a)$ は

$$\begin{aligned} Z_{AB}(\varepsilon_r \geq \varepsilon_a) &= \sqrt{\frac{8}{\pi \mu}} \rho_A \rho_B S_{AB} \left(\frac{1}{k_B T} \right)^{3/2} \int_{\varepsilon_a}^{\infty} \varepsilon_r \exp\left(\frac{-\varepsilon_r}{k_B T} \right) d\varepsilon_r \\ &= \underbrace{\sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}} S_{AB}}_{\text{分子種に固有}} \underbrace{\left(1 + \frac{\varepsilon_a}{k_B T} \right) \exp\left(\frac{-\varepsilon_a}{k_B T} \right)}_{\text{エネルギーの閾値 } \varepsilon_a \text{ に依存}} \rho_A \rho_B \end{aligned}$$

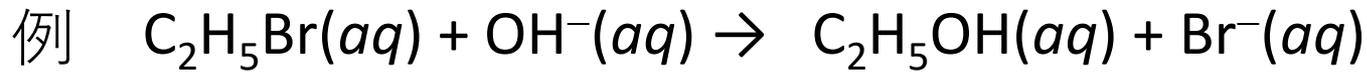
分子種に固有 エネルギーの閾値 ε_a に依存

物性化学ノート2025 図2-3

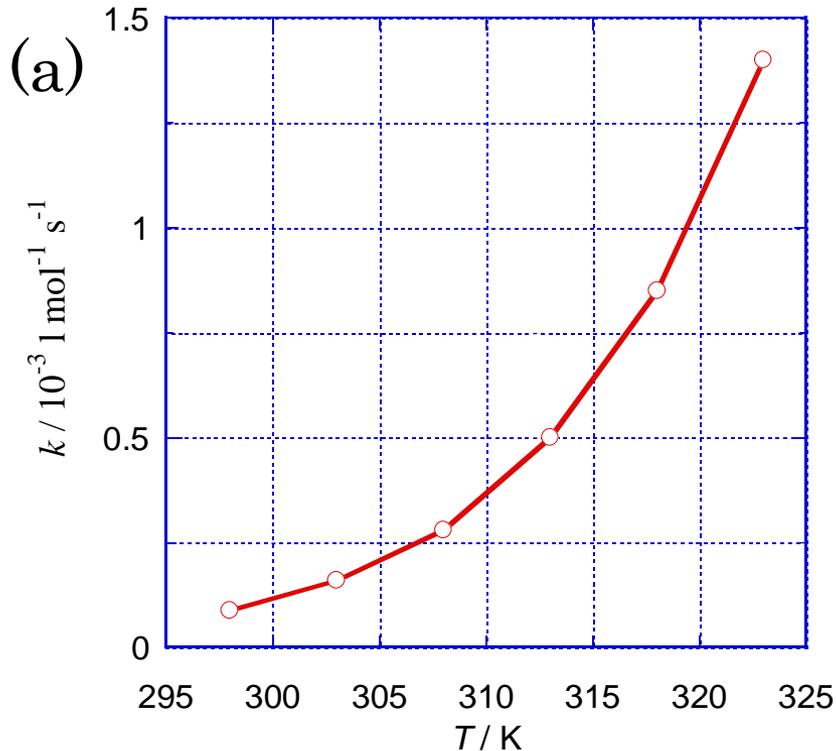


2.3 アレニウスの式の意味

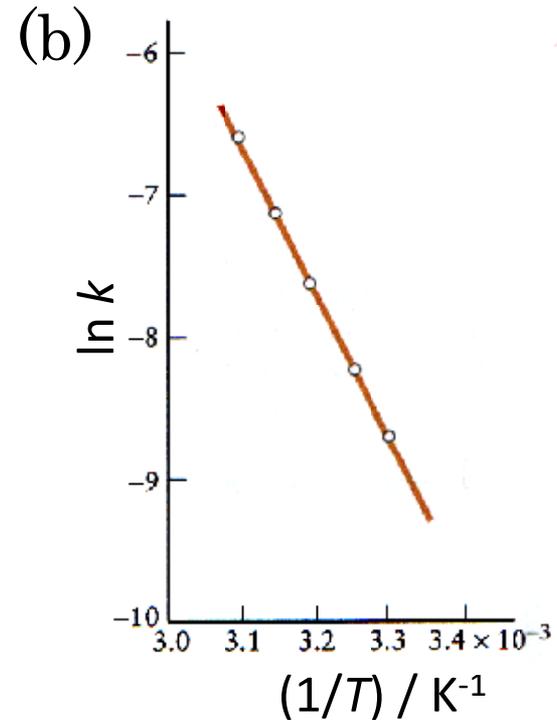
k



物性化学ノート2025 図2-4



アレニウスプロット



反応速度定数は、温度に対して比例ではなく、下に凸の増加関数となる

反応速度定数と活性化エネルギー

反応速度定数 k と温度 T との間には

$$\ln k = \ln C - \frac{D}{T}$$

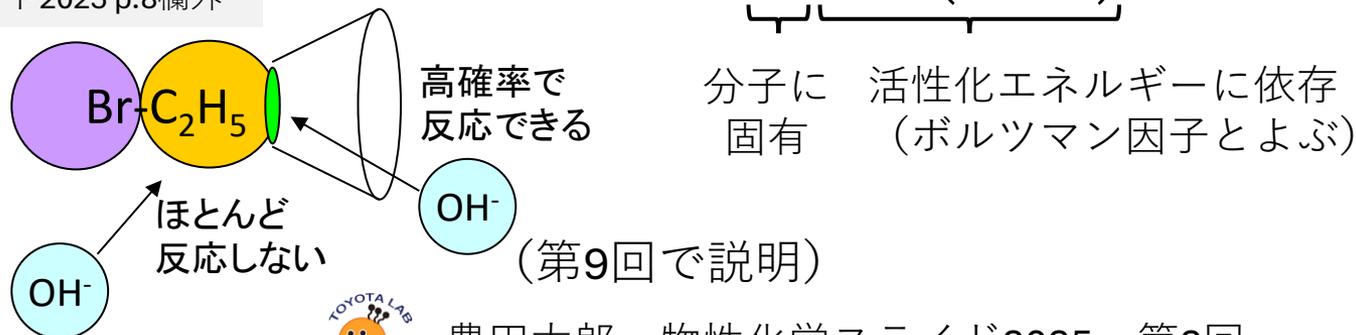
の関係がある (C, D はある定数)。ファントホッフは次のように意味づけをおこなった (A : 衝突因子、 E_a : 活性化エネルギー)。

$$\boxed{\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right)} \Leftrightarrow k = A \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right) \text{ アレニウスの式}$$

反応速度 v は、活性化エネルギー E_a を超えて並進運動する分子の全衝突頻度に対応している。

$$v = k[\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}][\text{OH}^-] = \underbrace{A \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right)}_{\text{分子に固有}} [\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}][\text{OH}^-]$$

物性化学ノート2025 p.8欄外



2.4 反応速度の測定データと反応機構

反応機構は、反応速度の計測データから考える。化学反応式をみただけではわからない。

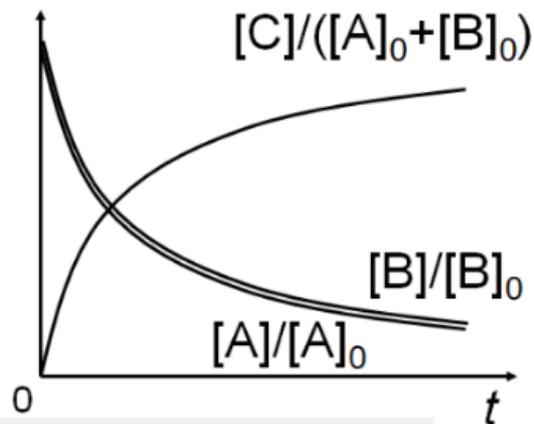
$A(g) + B(g) \rightarrow C(g)$ の反応速度 v を計測したところ、 v は A のモル濃度 $[A]$ にも、B のモル濃度 $[B]$ にも比例して変化したとする (2次反応とよぶ)。

反応速度定数を k 、各初期濃度を $[A]_0, [B]_0$ とすると、反応速度 v は

$$v = \frac{d[C]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = k[A][B]$$

(i) $[A]_0 = [B]_0$ のとき

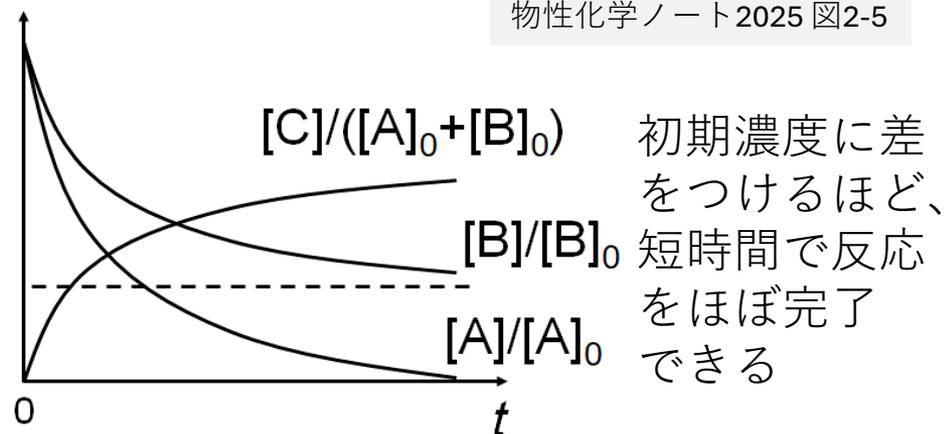
$$[A] = [B] = \frac{[A]_0}{[A]_0 kt + 1}$$



物性化学ノート2025 p.9欄外

(ii) $[A]_0 < [B]_0$ のとき

$$\frac{[B]/[B]_0}{[A]/[A]_0} = \exp(([B]_0 - [A]_0)kt)$$



物性化学ノート2025 図2-5

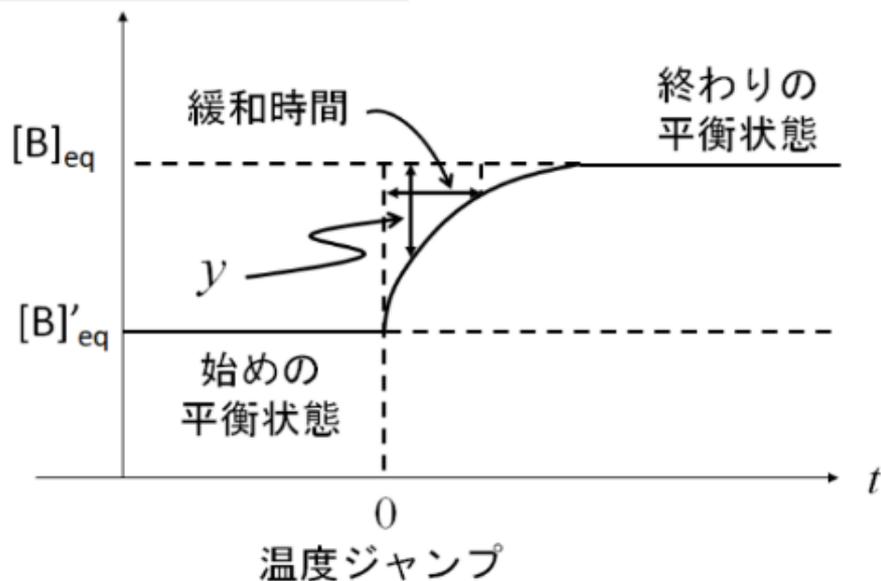


可逆反応での反応速度定数の算出：温度ジャンプ法

$A(g) \rightleftharpoons B(g)$ の化学平衡が成り立つ系で、正反応も逆反応も1次の反応であるとする。正反応と逆反応の各反応速度定数 k_a, k_b をいかに計測するのか？

化学平衡時から低温（または高温）へ系を変化させて、いったん平衡状態にしてから、瞬時に温度を変化させて元の温度へ戻す。

物性化学ノート2025 図2-6



$$K = \frac{k_a}{k_b} = \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}}$$

濃度変化量 y を $[B] = [B]_{eq} - y$ とおくと

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_a([A]_{eq} + y) + k_b([B]_{eq} - y)$$

$$\frac{dy}{dt} = -(k_a + k_b)y$$

$$\therefore y = y_0 \exp(-(k_a + k_b)t)$$

y が y_0/e となるときの緩和時間 τ と平衡定数 K を測定しておけば

$$k_a = \frac{K}{\tau(K + 1)}$$

$$k_b = \frac{1}{\tau(K + 1)}$$

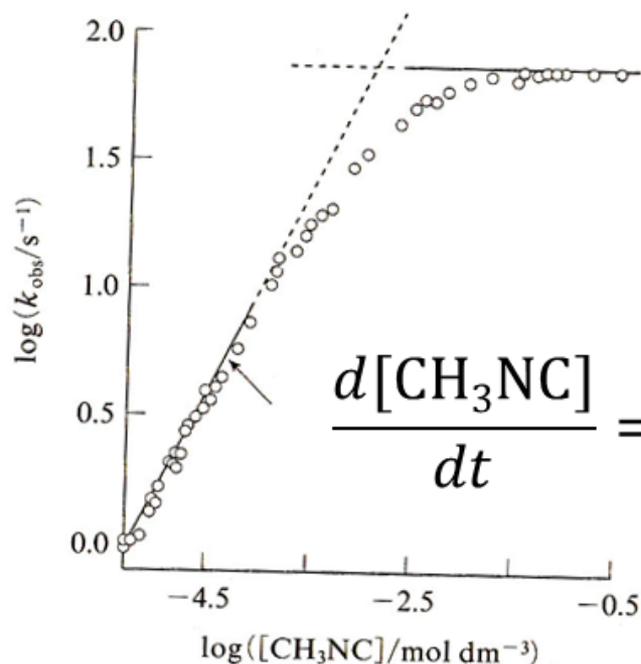


反応速度定数が反応物濃度に依存してしまうケース

$\text{CH}_3\text{NC} \rightarrow \text{CH}_3\text{CN}$ の反応速度を測定し、見かけの1次反応として反応速度定数 k_{obs} を算出したところ、 $[\text{CH}_3\text{NC}]$ が高濃度的时候会に k_{obs} は一定だが、低濃度的时候会は $[\text{CH}_3\text{NC}]$ が高くなるほど k_{obs} は増加した。

物性化学ノート2025 図2-7

メチルイソシアニド濃度の減少



$$\frac{d[\text{CH}_3\text{NC}]}{dt} = -k_{obs}[\text{CH}_3\text{NC}] \text{ に従う}$$

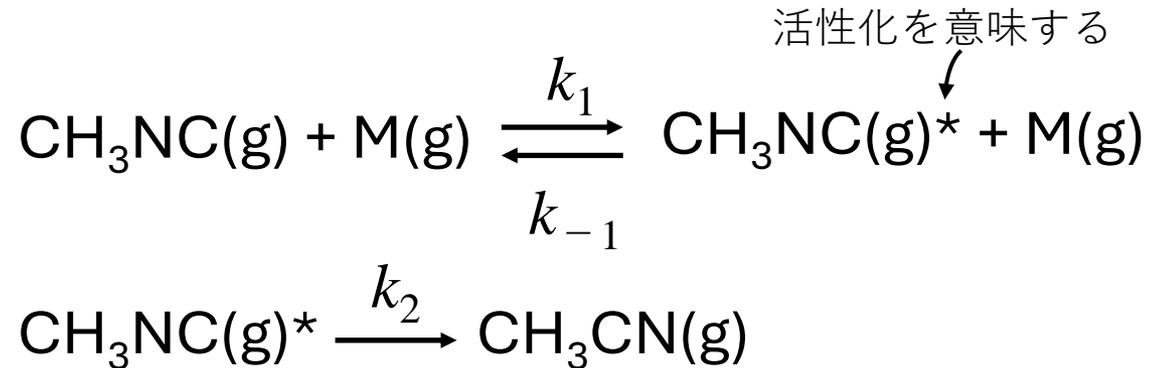
$$\frac{d[\text{CH}_3\text{NC}]}{dt} = -k'_{obs}[\text{CH}_3\text{NC}]^2 \text{ に従う}$$

千原秀昭・江口太郎・齋藤一弥「マッカーリサイモン物理化学(下)」東京化学同人, p.1247.

リンデマン機構

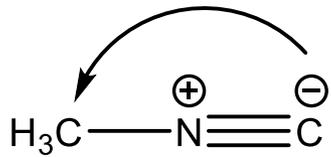
リンデマンによる反応機構の提案

- 分子どうしは2分子衝突する
- 衝突による活性化と反応とには時間差がある
(時間遅れによって失活してしまうこともある)

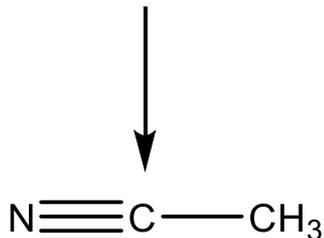
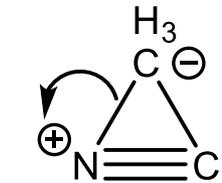


M(g): 第3体 (またはメディエータ)
別の反応分子でも、生成分子でも、気相中の他の分子でもよい

分光測定やシミュレーションで解明されつつある反応機構



化学反応式での巻き矢印は電子対の移動を表す



物性化学ノート2025 p.11欄外

リンデマン機構による見かけの反応速度定数 k_{obs} の解釈

A: $\text{CH}_3\text{NC}(\text{g})$, A^* : $\text{CH}_3\text{NC}(\text{g})^*$, B: $\text{CH}_3\text{CN}(\text{g})$ において

$$\frac{d[\text{A}^*]}{dt} = k_1[\text{A}][\text{M}] - k_{-1}[\text{A}^*][\text{M}] - k_2[\text{A}^*], \quad \frac{d[\text{B}]}{dt} = k_2[\text{A}^*]$$

定常状態として近似して $\frac{d[\text{A}]}{dt}$ を求めると $\frac{d[\text{A}]}{dt} = -\frac{d[\text{B}]}{dt} = \frac{-k_1k_2[\text{M}][\text{A}]}{k_2 + k_{-1}[\text{M}]}$

(i) Mの濃度が十分に大きい場合,
 $k_{-1}[\text{A}^*][\text{M}] \gg k_2[\text{A}^*]$
 $\Leftrightarrow k_{-1}[\text{M}] \gg k_2$

(ii) Mの濃度が十分に小さい場合,
 $k_{-1}[\text{A}^*][\text{M}] \ll k_2[\text{A}^*]$
 $\Leftrightarrow k_{-1}[\text{M}] \ll k_2$

$$\frac{d[\text{A}]}{dt} \sim \frac{-k_1k_2[\text{M}][\text{A}]}{k_{-1}[\text{M}]} = \frac{-k_1k_2[\text{A}]}{k_{-1}}$$

$$\therefore k_{obs} = \frac{k_1k_2}{k_{-1}}$$

➡ 1次の反応

$$\frac{d[\text{A}]}{dt} \sim \frac{-k_1k_2[\text{M}][\text{A}]}{k_2} = -k_1[\text{M}][\text{A}]$$

反応初期において
Mの大半はAである

➡ おおよそ2次の反応

2.5 測定データの回帰分析

反応機構は、反応速度の計測データから考える。化学反応式をみただけではわからない。

➡ 計測データをできるだけ精確に取得し、正しく解析する必要がある。

誤差: 真の値 X と測定値 x との差

$$\text{誤差} = (\text{偶然誤差}) + (\text{系統誤差})$$

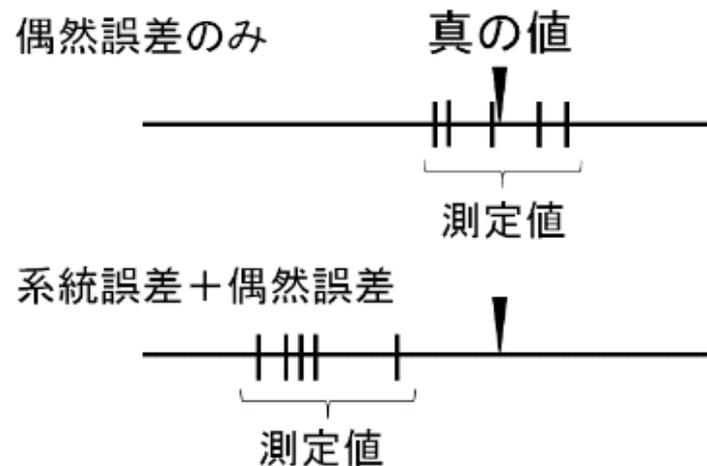
偶然誤差: 測定実験では避けられない, 測定回数を増やすと, 真の値の周囲で正負同等にばらつく誤差。

系統誤差: 不適切な実験操作などで, 真の値から系統的にずれた測定値を与える誤差。

※計算誤差: **PCで小数を扱う際**, 小数を2進数で処理することになり, その結果, 有限のメモリ内で割り切れない2進数を丸めて計算する過程で生じる誤差。

複数回の測定を行って真の値にもっとも近いだろう値 (最確値とよぶ) を求めることになる。ただし, 実験手順は少なくする必要がある。最確値も誤差を含むことに留意する。

物性化学ノート2025 p.13欄外

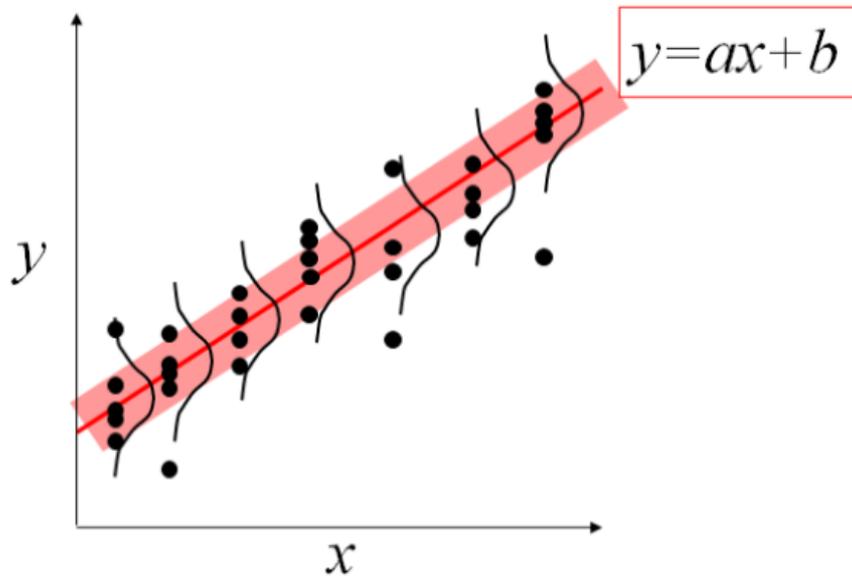


直線回帰

実験条件の変数 x_i を変えて得られた測定値 y_i の組 $(x_1, y_1), (x_2, y_2), \dots, (x_n, y_n)$ を考える。測定値 y_i の分布 $p(y_i)$ はガウス分布に従い（標準偏差 σ は等しいとする）、変数 x_i には誤差がないという前提を認めてよいとき、

$$y = ax + b$$

が期待されるとする（ a, b は定数）。



最小二乗法

$$\sum_{i=1}^n (y_i - (ax_i + b))^2 \equiv S(a, b)$$

が最小となるような定数 a, b （これが最確値となる）を求めればよい

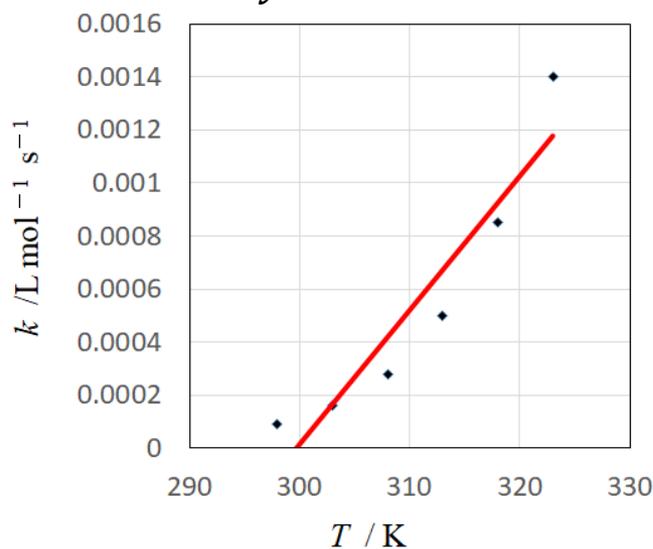
➡ 統計のアプリやプログラムの利用を推奨

回帰分析の例 (1) 反応速度定数と温度の関係

温度 / K	$k / \text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
298	8.8×10^{-5}
303	1.6×10^{-4}
308	2.8×10^{-4}
313	5.0×10^{-4}
318	8.5×10^{-4}
323	1.40×10^{-3}

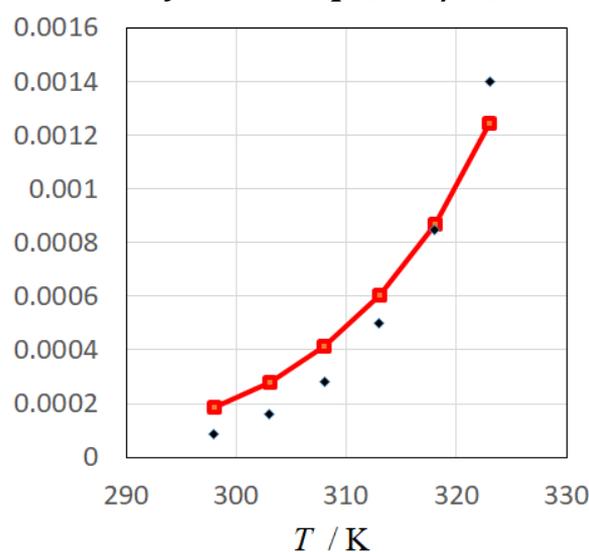
物性化学ノート2025 p.12欄外

(a) 直線回帰
 $y = ax + b$



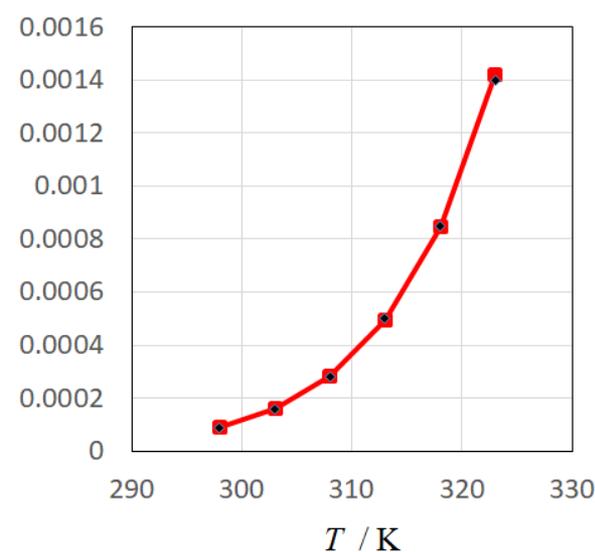
特徴をとらえられない

(b) 曲線回帰
 $y = a \exp(-b/x)$



平均値から遠ざかるほど
測定値からずれる

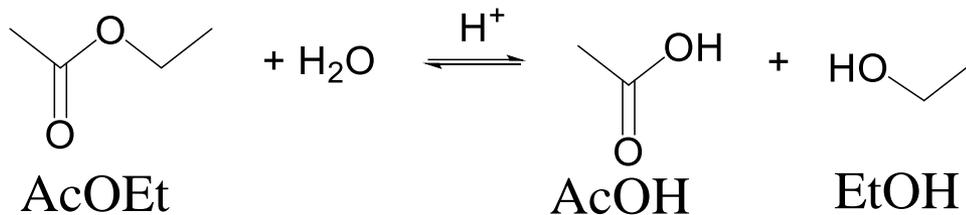
(c) アレニウスプロット
で直線回帰



因果律をふまえた解析
につながる

回帰分析の例 (2) 酢酸エチルの加水分解

反応時間 / 分	酸の総濃度 / mol L ⁻¹
5.13	0.9483
12.95	0.9677
18.15	0.9930
29.08	1.021
40.18	1.049
51.15	1.080
61.70	1.109
74.75	1.133
91.33	1.169
106.58	1.194
127.57	1.228
147.88	1.256
181.00	1.296
210.10	1.321
240.25	1.347
300.72	1.373
367.65	1.400
420.97	1.416
486.52	1.423
555.48	1.433
1569.30	1.444
1712.15	1.444

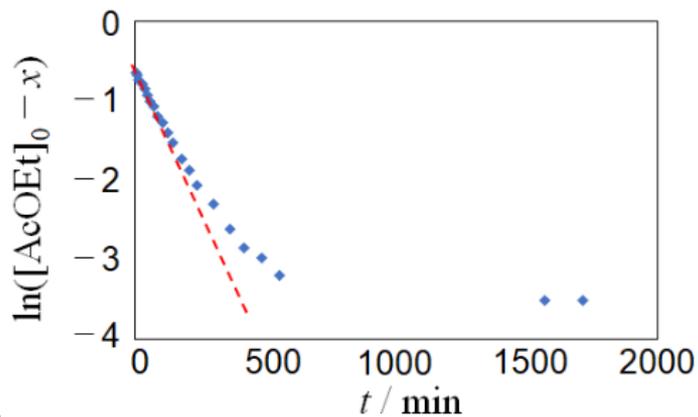


反応速度 $v = k_1[\text{AcOEt}][\text{H}_2\text{O}] - k_{-1}[\text{AcOH}][\text{EtOH}]$

(i) 近似した上で回帰させる

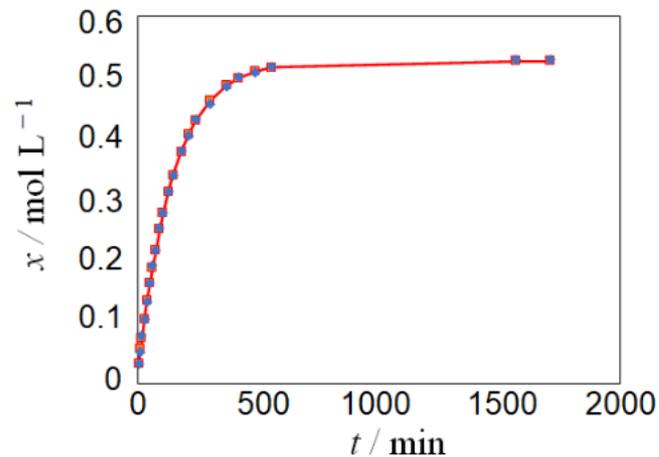
① $[\text{H}_2\text{O}]_0 \gg [\text{AcOEt}]_0$ だから $[\text{H}_2\text{O}] \sim [\text{H}_2\text{O}]_0$ で一定 (オストワルドの分離法とよぶ)。

② $[\text{H}_2\text{O}] \gg [\text{AcOH}], [\text{EtOH}]$ だから逆反応も無視する。



(ii) 近似せずに回帰させる

$[\text{AcOH}] = [\text{EtOH}] = x$ とおく



この測定データの実験条件では、逆反応の反応速度定数が正反応のそれよりも大きく、逆反応を無視できない2次の反応と解釈される。

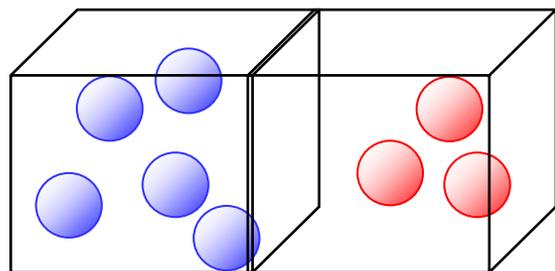
(永井俊, 日本医科大学 基礎科学紀要, 44, 1 (2015))



〔発展〕 拡散：反応速度を決めるもう一つの要因

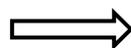
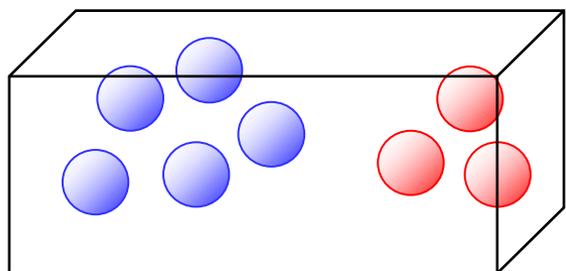
物性化学ノート2025 図2-12

混合前

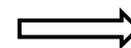
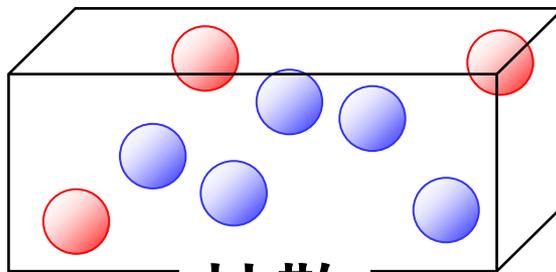


単位時間あたりに移動できる指標：
拡散係数 D

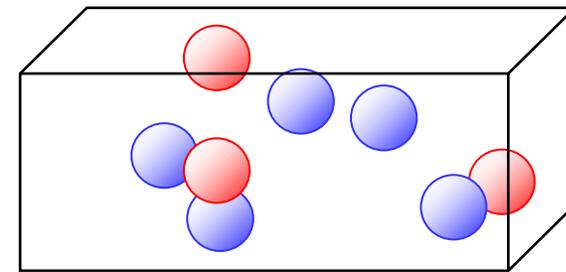
↓
混合直後



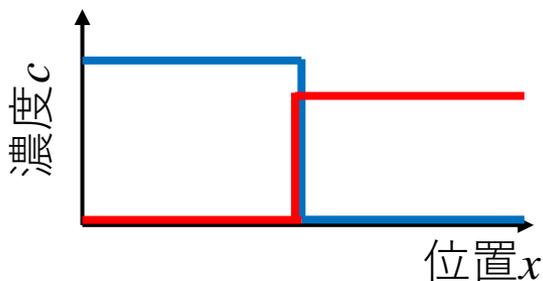
混合中



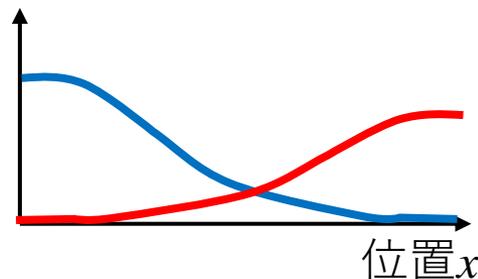
一部が生成物で
のこりは反応物



拡散

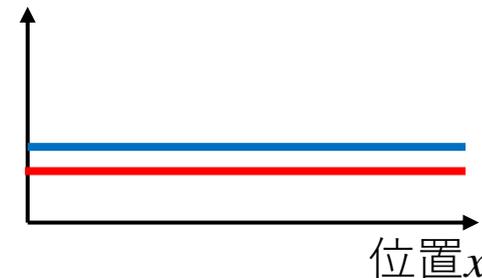


時間経過



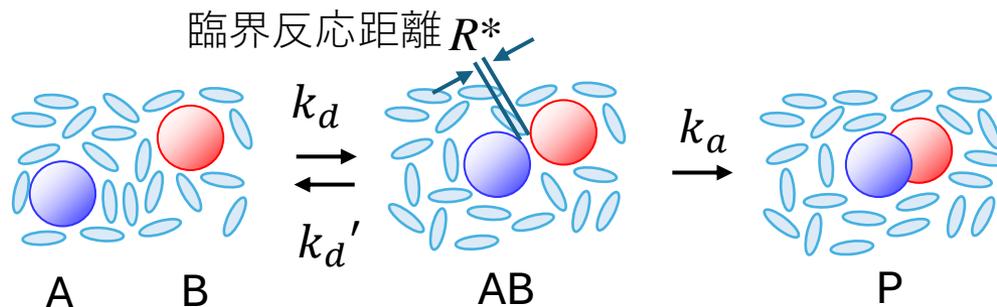
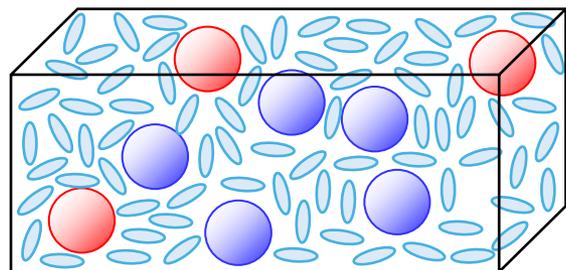
時間経過

空間的に濃度が均一



拡散律速

溶液反応や液相・固相反応



ABの生成速度がAとBのそれぞれの濃度[A], [B]に比例するとみなしてよい時

$$\frac{d[AB]}{dt} = k_d[A][B] - k_d'[AB] - k_a[AB] \quad , \quad \frac{d[P]}{dt} = k_a[AB]$$

定常状態として近似して $\frac{d[AB]}{dt}$ を [A], [B] で表すと $\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_a k_d [A][B]}{k_a + k_d'}$

(i) $k_d' \gg k_a$ の場合 (活性化律速)

$$\frac{d[P]}{dt} \sim \frac{k_a k_d [A][B]}{k_d'}$$

(ii) $k_d' \ll k_a$ の場合 (拡散律速)

$$\frac{d[P]}{dt} \sim k_d [A][B]$$

$$k_d = 4\pi R^* N_A (D_A + D_B)$$

$\left[\begin{array}{l} D_A, D_B : A, B \text{それぞれの拡散係数,} \\ N_A : \text{アボガドロ数} \end{array} \right]$



〔発展〕 機械学習の発展と注意

PCは大量のデータを（可能な限り速く）処理できることから、機械学習によるパターン識別の技術が進歩している。

- **教師あり学習**：画像等のデータと解析対象物の名前等（答え）をペアにして大量にPCに読み込ませて特徴を学習させる。
- **教師なし学習**：画像等のデータのみを大量に与えて、似かよったデータから特徴を抽出したり分類したりするようにする。
- **強化学習**：画像等のデータはごくわずかに与えて、そのデータをつかっていろいろなパターンをつくらせて、よい結果が出た時に“報酬”を与えることで学習を強化する。
- **深層学習**：入力データから特徴量を見つけ出し、それにもとづいて予測データを出力する。

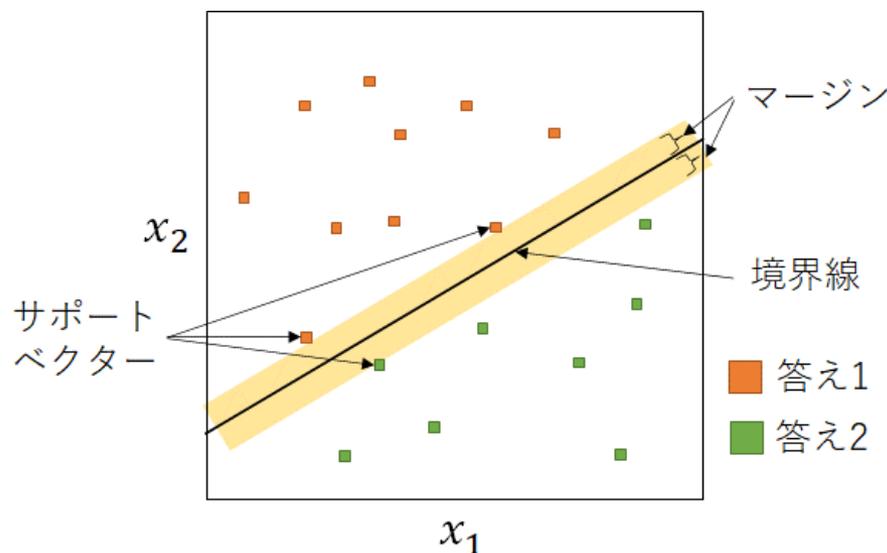
教師あり学習の例：サポートベクターマシン

サポートベクター：学習用データを分割する境界線に最も近いデータ点。

- ① 入力データと答えをペアにした学習用のデータをPCに読み込ませる。
- ② 入力データの画素値を相互に比較し、類似しているものどうしを分類してクラスとするための境界線をひく。
- ③ 境界線とクラス内の各画像データとの間の距離（マージンとよぶ）が最大になる境界線の位置を決める。
- ④ あらためてテストのデータをPCに読み込ませ、その境界線によって分類する（テストの予測結果とよぶ）。

サポートベクターマシンは画像データのパターン識別だけでなく、食品・医療データの分類や自然言語処理にも用いられる。ただし、学習データが増えると計算量が膨大になる（テストの際に答えの出力が遅くなる）、極端に異なる入力データが学習用データに含まれると境界線の位置がずれやすい（テストすると間違った分類による予測結果を出力してしまう）、というデメリットがあることにも注意しよう。

物性化学ノート2025 図2-11



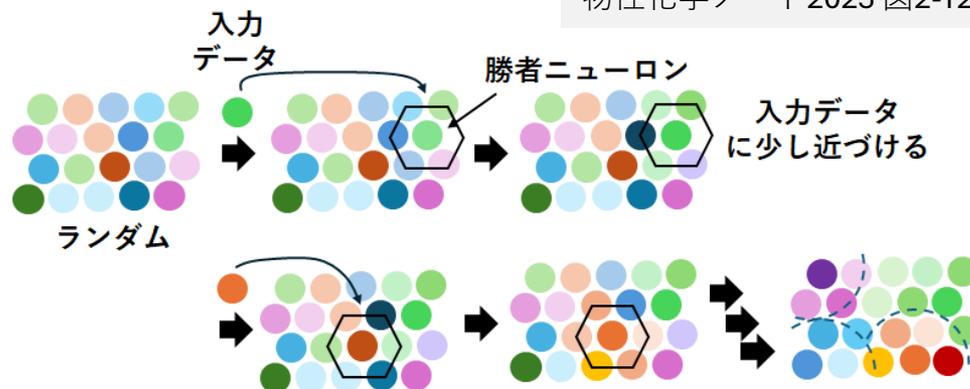
教師なし学習の例：コホネンの自己組織化マップ

教師なし学習は、分類は行えるが、分類結果に対して、人が解釈をつける必要がある。バイアスとなる解釈が存在しないために、潜在的な分類群を発見したり、異常なデータを見つけたりすることに役立てられる。

コホネンの自己組織化マップ:

様々な入力データを与え続けることで、だんだん類似度の高いものが集まり（多くの場合は2次元で表示する）、それらを視覚的に認識することができる。近づけ方に恣意性があり、また、マップが収束しないこともあるので注意しよう。

- ① 入力データの数値の数と同じ数値の束を1個のニューロンとして、始めは乱数をもたせた多数のニューロンを用意し、2次元に敷き詰める。
- ② 入力データセットのサンプルごとに、2次元上で最も近い距離にあるニューロンを見つける（これを勝者ニューロンとよぶ）。
- ③ 勝者ニューロンをその入力データのサンプルに少し近づける。
- ④ 勝者ニューロンの近隣のニューロンも、入力データのサンプルに少しだけ近づける。
- ⑤ 膨大な数の入力データのサンプルをつかった後に、勝者ニューロンをみると、視覚的にデータの分類群がわかる。



今回のチェックリスト

- 気体Aと気体Bが2分子間の衝突によって化学反応するとき、A分子（質量 m_A ）もB分子（質量 m_B ）も球であり、並進運動のみして、衝突に有効な衝突断面積 s_{AB} でのみ衝突するものとする、その反応に関わる衝突頻度は、温度 T 、活性化エネルギー E_A 、気体定数 R 、各気体の数密度（ ρ_A, ρ_B ）を用いて

$$\sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}} s_{AB} \left(1 + \frac{E_a}{RT}\right) \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \rho_A \rho_B$$

となる（ μ はA分子とB分子の換算質量）。この式は、反応速度定数

$$k = C \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

を示すアレニウスの式が、分子の[a]に依存する項（ボルツマン因子とよぶ）と分子の[b]に依存する項（衝突因子とよぶ）で構成されることを説明する。

- 反応の次数は、反応速度を計測したデータで決定される。例えば、 $A(g) + B(g) \rightarrow C(g)$ の反応速度を計測すると、Aのモル濃度[A]にもBのモル濃度[B]にもそれぞれ比例して変化する場合（A, Bについて1次で、全体で[c]の反応という）もあれば、[A]に依存せずに[B]のみに比例する場合（Aについて0次で、Bについて1次で、全体で[d]の反応という）もある。データについては、回帰分析（特に直線回帰）を用いて、既存の機構で説明できるか新しい機構が必要かを評価する。