

Maxwell 分布に基づく 反応速度の温度依存性のシミュレーション

中島 敏*

(2019 年 1 月 7 日受理)

1. はじめに

本高専の低学年で使用している化学の検定教科書¹⁾では、「化学反応の速さと平衡」の章の中で、反応の速さを決める条件のひとつとして温度を上げ、「一般に、温度が 10 K 上昇すると反応速度は 2~4 倍になる場合が多い。このように温度が高くなると、反応速度は著しく大きくなる」と述べている。また、このようなことの生じる背景として、「活性化エネルギーを超える運動エネルギーをもつ分子の数の割合が急激に増え、分子が衝突した際に反応物が活性化状態になりやすくなるためである」と述べている。これを説明するための図では、横軸に「分子の運動エネルギー」をとり、異なる 2 種の温度（低温と高温）の条件で、縦軸に「分子の数の割合」を確率分布としてプロットしたグラフを模式的に示しながら、一定のエネルギー（活性化エネルギー）より右側でグラフが囲む面積について「反応する可能性のある分子の数の割合」と説明している。また、平成 30 年度の改訂からは、分子の運動エネルギーの確率分布のグラフの形状がより正確になるとともに、発展の項でアレニウスの式についても触れ、反応速度定数の温度依存性についての説明が書き加えられた。特に、化学反応速度の温度効果の測定から、アレニウスプロットにより活性化エネルギーを見つめる実験を紹介している点は、非常に大きな前進だと思われる。

以上の内容は、もちろん正しいのであるし、指数関数についての数学的な理解を深めれば、アレニウスの式から読み取れる情報だけであっても、一気に増えるだろうが、高校低学年のレベルでの授業において、数学的な面からの煩雑な説明を避けながらできる必要十分な説明であると思われる。

一方で、ごく一部の、もっと踏み込んだ説明が欲しいと思う学生にとってはおそらく不十分である。たとえば理論的背景として説明している「運動エネルギーの確率分布」の説明から、温度が低いよりも温度が高い方が活性化エネルギーを超える分子の割合が増えることを図

的に理解することはできても、それがどのように定量的に反応速度の上昇につながるのかなどが理解しがたい。実際に、筆者が過去に高専 2 年生を対象に行った授業において、上記の説明の部分は数学的、理論的にはどのようなのか、と問われたことがある。その質問を受けたときには、少々詳しい説明を書いたハンドアウトを刷って渡したが、必ずしもその学生の好奇心に対して完全に答えることができたとは言えないと思う。

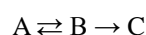
昨今、数値計算による式のグラフ化やシミュレーションは、学生にとってもさほど関心の高いものではなくなってきたように思える。そこで、今回、数式的な理論の展開を、数値計算によるグラフ化、シミュレーションと組み合わせることを提案したい。この方法により、学生自身が実験を行うのと同じように試行錯誤しながら反応速度の温度依存性を確かめることができる。

今回、プログラミング言語には「十進 BASIC」²⁾を用い、数値計算の際には JIS Full BASIC に準拠した十進 15 桁モードを用いた。

2. 背景

この章では、反応の温度依存性についての一般的な議論をまとめておく。

先に挙げた教科書の中の説明においても、「一般に」と書かれているように、化学反応の速度の温度依存性はただ一様ではない。もちろん、温度によって反応の機構が変わるようなものは例外になり得る。たとえば酵素などが触媒するような反応では、温度上昇で酵素が失活すれば反応は遅くなるだろう。それ以外でも、例えば



のような複雑な機構で進行する反応であるような場合、**B** から **C** を生成する反応の活性化エネルギーよりも、**A** に戻る逆活性化エネルギーの方が大きいなど、温度が上昇したときの反応速度の上昇が、**B** が **C** を生成する場合よりも **A** に戻る逆反応で大きいならば、**A** が **C** を生成する見かけ上の速さは温度の上昇とともに小さくなる

* 物質工学科

こともあり得る。このような場合には、見かけ上の活性化エネルギーが負であると表現されることがある³⁾。

また、素反応であっても、活性化エネルギーが十分に小さい場合には、反応の温度依存性はほとんど見られない。これは、ある温度における反応速度定数 k を与えるアレニウスの式から導かれる結論の一つである。アレニウスの式は次式で示される。

$$k = A \exp(-E_a/RT)$$

ここで、 k はその温度における反応速度定数、 E_a がその素反応における活性化エネルギー、 R は気体定数、 T が絶対温度である。 A は頻度因子などと呼ばれる反応ごとに決まる定数であり、 $E_a \rightarrow 0$ 、または $T \rightarrow +\infty$ の極限で k がとる値である。また、 $\exp(-E_a/RT)$ の項は、ボルツマン分布に基づいて、活性化エネルギー E_a を超えるエネルギーをもつ分子の割合と解釈できる量である。

アレニウスの式は経験式であり、ある温度における反応速度の活性化エネルギーに対する依存性と、狭い温度範囲においては温度依存性を見積もることができるのである。そのため、アレニウスの式は、反応速度の温度依存性について調べるための最初の手がかりになる。

分子衝突論⁴⁾の扱いは、頻度因子 A は \sqrt{T} に比例する。運動エネルギー $1/2mu^2$ が温度上昇に比例して大きくなるため、衝突する分子間の相対速度 u は \sqrt{T} に比例して上がり、衝突頻度が増すことに由来する。しかし、狭い温度範囲においては、頻度因子 A の温度依存性を無視することもしばしば行われる。これは、たとえば 300 K から 350 K までの変化では、 \sqrt{T} の項が 1.08 倍になるだけであり、それ以降の $\exp(-E_a/RT)$ における変化の方が一般的にずっと大きな影響をもつからである。

プログラムソース①は、アレニウスの式において頻度因子に温度依存性が無いことを仮定し、活性化エネルギーを指定した時に、温度毎に反応の相対速度（反応速度定数 $k(T)$ の比）がどのように変化するかを繰り返し処理で印字するものである。数値の詳細は表 8 にまとめたが、活性化エネルギー 50 kJ/mol のとき、300 K での相対速度を 1 とし、310 K では 1.91、320 K では 3.50、330 K では 6.19 の結果を与える。1.91² = 3.65、1.91³ = 6.97 であることを考えると、10 K の温度上昇毎に同じ倍率で速度上昇があると近似してもよさそうであることが簡単に確認できる。また、たとえば、 $E_a = 100$ kJ/mol としたときに、 $k(310)/k(300) = 3.64$ であることより「典型的な（すなわち、活性化エネルギーがおよそ 40 ~ 100 kJ/mol 程度の）素反応において、室温付近 300 K で温度を 10 K 上げるごとに反応の速さが 2~4 倍速くなる」という記述に矛盾が無いことを確認できる。

アレニウスの式から導かれるこのような温度依存性を「反応速度が、温度上昇に対して指数関数的な増加をする」と表現する場合もある。しかしながら、これは活

性化エネルギーの大小にも依存するが、相対的に低温

(40~100 kJ/mol の活性化エネルギーの場合には、300 K は十分に低温)の領域でのみ成り立つのであって、温度が高いときには温度上昇に伴う速度の上昇が頭打ちになる。そのため、安易に「指数関数的な増加をする」と表現するべきではない。朝倉⁵⁾は、「化学反応速度の温度依存性を、感情的に「指数的」とか「加速度的」と単純にとらえるのではなく、一步認識を深めて「アレニウスの」あるいは「逆数減衰的」などと呼ぶ方がよいのではないだろうか」と述べている。

アレニウスの式は、式の単純さから、反応速度の温度依存性を理解しやすいという利点があるが、経験式であり、頻度因子の温度依存性があいまいなままで、理論的な背景が乏しいという欠点がある。また、今回の教科書で理論背景として挙げている、分子速度のマックスウェル分布に基づく運動エネルギーの確率分布との対応も、必ずしも直感的ではないように思われる。そこで、本稿では、次章以降で、マックスウェル分布式を展開することにより、任意に定めた活性化エネルギーを超える分子の割合を算出するようなシミュレーションを行うこととする。

3. マックスウェル速度分布式の展開

マックスウェル速度分布式は次式で表される⁴⁾。

$f(u)du = (4/\sqrt{\pi}) \times u^2 (m/2k_B T)^{1.5} \exp(-mu^2/2k_B T) du \dots (1)$
ただし、 u は分子の併進運動の速度、 $f(u)du$ は $u \sim u + du$ の範囲の速度を持つ分子の割合（確率）である。また、 m はその気体分子の質量、 k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度である。

このままでは式の形が煩雑なので、

$$v = u / (2k_B T/m)^{0.5} \quad (\because dv/du = (m/2k_B T)^{0.5})$$

となるように定義した v を用いると、次式を得る。

$$f(v)dv = (4/\sqrt{\pi}) v^2 \exp(-v^2) dv \dots (2)$$

分子の速度 u は、実際には、分子の質量や温度によって変化するが、 $u_{mp} = (2k_B T/m)^{0.5}$ は、マックスウェルの速度分布における最大確率速度（The most probable speed）である。そのため u を u_{mp} で除して得た (2) 式は、温度 T 、分子質量 m に依存せず、常に $v=1$ で極大を取るように規格化されている。また、 v の定義からも分かるように、例えば温度が 2 倍に上がると、極大は右に $\sqrt{2}$ 倍シフトする。このグラフが確率分布を表すことから、全面積は 1 で保存されるので、極大における高さも $1/\sqrt{2}$ 倍になる。

横軸を、分子の速度の代わりに運動エネルギーになるようにグラフを描くようにしたいので、

$$e_r = mu^2/k_B T = 2v^2 \quad (\because de_r/dv = 4v)$$

となるように定義した e_r を用いると、次式を得る。

$$f(e_r)de_r = (e_r/2\pi)^{0.5} \exp(-e_r/2) de_r \dots (3)$$

この (3) 式は、温度 T 、分子質量 m に依存せず、常に $e_r = 1$ で極大を取るが、反応速度に対する分布とは異なり、例えば温度が2倍に上がると、極大は右に2倍シフトし、値も $1/2$ となる。

(2) 式および (3) 式に従い十進 BASIC で作図した確率分布のグラフを図 1、2 に示した。

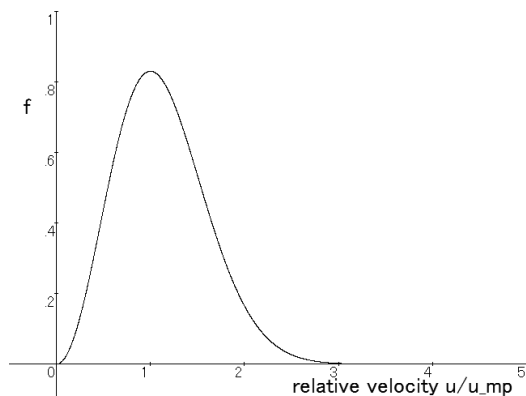


図 1 速度の確率分布

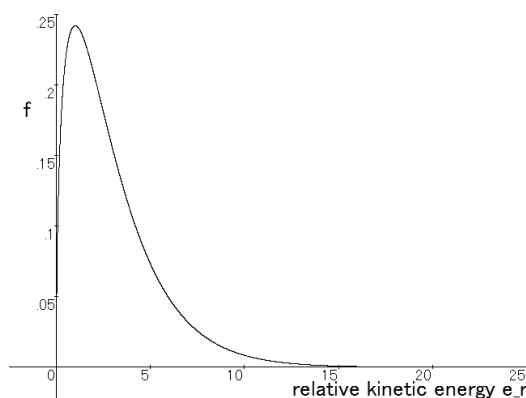


図 2 運動エネルギーの確率分布

速度の確率分布 (図 1) は、最確値 (極大値) に対して左右対称性が高い形をしているのに対し、運動エネルギーの確率分布 (図 2) では、その対称性は失われ、最確値よりも高エネルギー側では、近似的に指数関数的な減衰であるように見える。これは、式 (3) の形からも明らかで、高エネルギー側では $\exp(-e_r/2) = \exp(-v^2)$ による減衰が支配的となる。

式 (3) において、 e_r は分子の運動エネルギー $mu^2/2$ と $k_B T/2$ の比で与えたのであるから、300 K において極大が 1 になるようなプロットでは、 $e_r = 1$ のエネルギー間隔は、 $RT/2 = 1.25$ kJ/mol 程度に相当している。

ここで、独立変数である e_r 温度に依存しない相対運動エネルギーを、再び温度に依存する運動エネルギーに変換する。このために次の関係式を用いる。

$$e = mu^2/2 = e_r k_B T/2 \quad (\because de/de_r = k_B T/2)$$

この関係式により、式 (3) を変換すると

$f(e)de = (2/k_B T)(e/\pi k_B T)^{0.5} \exp(-e/k_B T) de \quad \dots (4)$
を得る。ここでさらに k_B を気体定数 $R (=N_A k_B)$ で置き換えると、気体 1 分子のエネルギーから気体 1 mol のエネルギーに置き換えることができる。

$$f(e)de = (2/RT)(e/\pi RT)^{0.5} \exp(-e/RT) de \quad \dots (5)$$

図 3(a) ~ (c) に、(5) 式に基づき、300 K から 600 K まで 30 K 刻みで温度を変えたときの、分子の運動エネルギーに対してプロットしたグラフ、および、同じグラフの高エネルギー側の裾部分を拡大したものを示す。

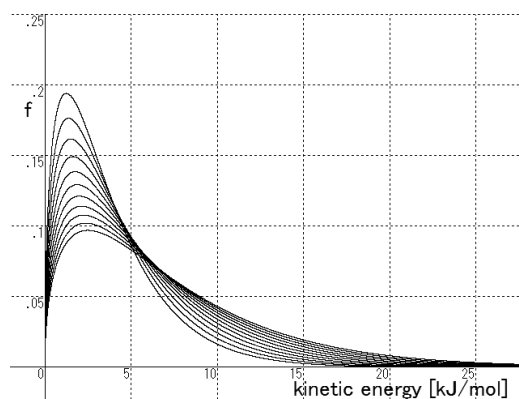


図 3(a) 300 K から 600 K まで、30 K 刻みでの分子の運動エネルギー確率分布

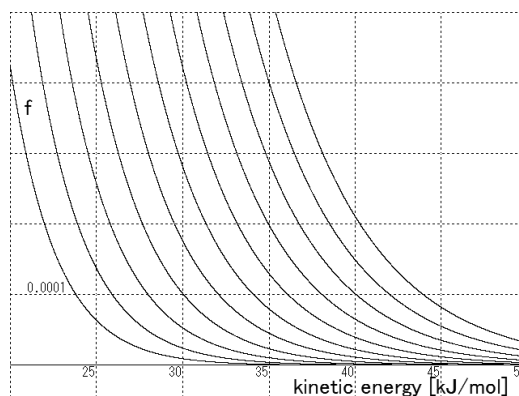


図 3(b) 高エネルギー側の裾の部分拡大 縦軸の拡大率 500 倍

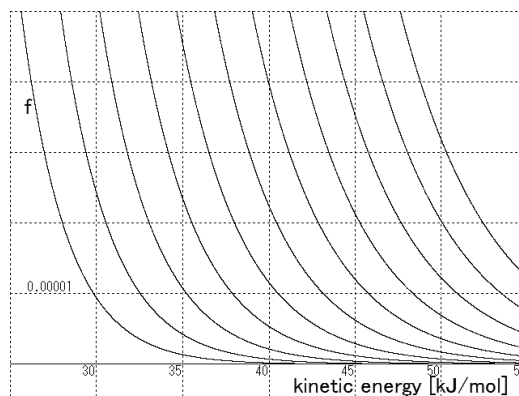


図 3(c) 高エネルギー側の裾の部分拡大 縦軸の拡大率 5000 倍

異なる温度でプロットした運動エネルギーの確率分布は、図 3(a) に示されるように、グラフが交差する点が存在する。活性化エネルギーがこの点より大きい時は、高温側のグラフがそれより右側で常に上側に存在しているため、グラフが右側で囲む面積は必ず高温側で大きくなる。活性化エネルギーがグラフの交点より低い場合は、高温側のグラフの方が常に下側に存在しているために、左側で囲む面積が高温側で小さい。つまり、確率分布のグラフで全面積は等しく 1 であるのだから、右側で囲む面積は、やはり必ず高温側で大きい。すなわち、「活性化エネルギーの大小にかかわらず、常に温度を上げれば上げるほど、その活性化エネルギーよりも大きい運動エネルギーをもつ分子の割合が増える（ために反応が速くなる）こと」がわかる。

指数関数的減衰 $y = \exp(-x)$ のグラフは、その特徴として、縦軸を同じ倍率で拡大していったとき、相似な形が右へ平行移動しながら現れてくる（その様子は、たとえばプログラムソース⑤の実行で確認することができる）。図 3(b)、(c) は、縦軸の倍率を変えて示しているが、横軸の目盛り間隔は同じである。同じ温度のグラフが、図 3(b) と図 3(c) ではほぼ相似な形のグラフとして現れていることから、図に示された領域では、すでに確率分布が指数関数的に減衰しているという近似が十分に成り立っていそうである。

また、同じ 30 K の間隔で温度を上げていったときにも、この指数関数的減少のグラフはほぼ等間隔で右へ平行移動しているように見えること、そしてその間隔が、高エネルギー側で縦軸を大きく拡大したときほど広くなっている様子が見てとれる。このことから、より大きい活性化エネルギーの値に着目したときほど、温度を同じだけ上昇させたときに見られる関数値の増大がより高倍率になることを読み取ることができる。次の章で議論するように、この関数値は、このグラフが右側で囲む面積と見做すことができるので、「活性化エネルギーが大きいときほど、同じ温度上昇幅でも反応の速さの上昇倍率が大きくなる」という意味になる。

4. 反応速度の温度依存性のシミュレーション

反応速度に直接影響を与える主要因は、活性化エネルギーを超えた分子の割合であり、つまり、このグラフがある活性化エネルギーより右側で囲む面積である。グラフを与える式が分かっているのであるから、グラフが活性化エネルギーより左側で囲む面積については、数値積分を取ることが可能である。たとえば、300 K のとき、40 kJ/mol より左側で囲む面積は、0.9999995 に及ぶので、右側で囲む面積は、これを 1 から差し引いて 5×10^{-7} 程度である⁹⁾。0.5 ppm という割合は随分小さいように見えるが、アボガドロ数 6.02×10^{23} を掛けると十分に大

きい値になるため、実際には活性化エネルギーが 40 kJ/mol 程度の反応も、室温付近、数分から数十分単位の時間経過で反応の進行を確認できる程度になり得る。

また、指数関数的減衰 $y = \exp(-x)$ の形のグラフの特徴として、 $x = a$ より右側の面積、 a から ∞ の範囲の定積分は、 $\exp(-a)$ の値に等しくなる。そのため、この関係を用いると、裾に近い部分では、ある閾値を超えた分子の相対的な割合を、その右側の面積というよりも、直接その閾値にあたる関数値から読みとることができる。

以下に、この 2 つの方法について、シミュレートした結果を基に考察を行った。なお、計算に用いた十進 BASIC のソースは、末尾にまとめて示した。

4-1. 数値積分による計算

表 1 は、プログラムソース②を用い、台形求積法を用いた数値積分により左側で囲む面積を S として求め、1 から差し引いたものを右側で囲む面積とした。

表 1 各活性化エネルギーにおける 300 K を基準とした反応の相対速度（活性化エネルギーより左側で囲む面積を台形求積法により求める方法、プログラムソース②、 $xstep = 1 \times 10^{-3}$ での実行結果に基づく）

Ea [kJ/mol]	300K	310K	320K	330K	340K	350K
10	1.00	1.12	1.25	1.39	1.52	1.67
20	1.00	1.28	1.60	1.99	2.43	2.93
30	1.00	1.42	1.98	2.71	3.67	4.88
40	1.00	1.10	1.27	1.55	1.97	2.57
50	1.00	0.96	0.92	0.89	0.88	0.88
60	1.00	0.95	0.91	0.87	0.83	0.80
70	1.00	0.95	0.91	0.87	0.83	0.79

表 1 では、一見ただけで E_a が 50 kJ/mol より大きいとき、反応速度に温度依存性がほとんどなく、また高温ほど遅くなるといった矛盾した結果になっていることがわかる。これは、 S の計算時の誤差の蓄積が、 $1-S$ に比して大きいことを反映していると考えられる。上述したように、 $E_a > 40$ kJ/mol では、室温付近における $1-S$ の値が 1 ppm 以下の非常に小さい値になってしまっているためである。

これに対し、後述する関数値を用いて $1-S$ の値を近似する方法を用いると、 $E_a = 70$ kJ/mol、300 K の条件でも、 $1-S$ は約 1.5×10^{-12} 程度なので、変数の精度（10 進 15 桁）上は問題なく $1-S$ の値に 2 から 3 桁以上の精度を持たせることができる。

数値積分における S の計算精度を上げるため、部分求積における刻み幅を小さくした結果を、以下の表 2、3 に示す。 $xstep$ が小さいほど、 S の計算精度が高くなり、

表2 各活性化エネルギーにおける 300 K を基準とした反応の相対速度 (活性化エネルギーより左側で囲む面積を台形求積法により求める方法、プログラムソース②、 $xstep = 1 \times 10^{-4}$ の実行結果に基づく)

Ea [kJ/mol]	300K	310K	320K	330K	340K	350K
10	1.00	1.12	1.25	1.39	1.52	1.67
20	1.00	1.28	1.60	1.99	2.43	2.94
30	1.00	1.45	2.06	2.85	3.88	5.18
40	1.00	1.58	2.46	3.77	5.65	8.31
50	1.00	1.09	1.27	1.60	2.16	3.06
60	1.00	0.96	0.92	0.89	0.88	0.89
70	1.00	0.95	0.91	0.87	0.83	0.80

表3 各活性化エネルギーにおける 300 K を基準とした反応の相対速度 (活性化エネルギーより左側で囲む面積を台形求積法により求める方法、プログラムソース②、 $xstep = 1 \times 10^{-5}$ の実行結果に基づく)

Ea [kJ/mol]	300K	310K	320K	330K	340K	350K
10	1.00	1.12	1.25	1.39	1.52	1.67
20	1.00	1.28	1.60	1.99	2.43	2.94
30	1.00	1.45	2.06	2.86	3.89	5.19
40	1.00	1.65	2.64	4.10	6.20	9.16
50	1.00	1.73	3.01	5.12	8.54	13.87
60	1.00	1.06	1.24	1.60	2.29	3.50
70	1.00	0.96	0.91	0.88	0.84	0.86

より正しい値に収束すると仮定すると、表1に示した $xstep = 1 \times 10^{-3}$ の計算結果では、 $Ea \leq 20$ kJ/mol 程度までの範囲については正しく評価できていると考えられる。一方で、表3の $xstep = 1 \times 10^{-5}$ まで小さくした結果においても、 $Ea > 50$ kJ/mol に対しては十分な精度ではないように思われる。S の計算精度は、数値計算における求積の刻み幅 ($xstep$) を小さくすると上がるが、計算の時間が $1/xstep$ に比例して長くなってしまいうため限度がある。

そこで次に、二次のシンプソンの公式を用いて数値積分の精度を上げることを試みた。計算結果を表4に示す。表4を、同じ刻み幅での計算結果である表3と比較すると、計算の精度が改善されていることが示唆されるものの、依然として $Ea > 60$ kJ/mol の値に対しては十分な精度とは言えないことが分かった。

表5には、活性化エネルギーが小さい領域の計算結果を示す。計算には二次のシンプソンの求積公式を用い、 $xstep = 1 \times 10^{-5}$ で計算した。 $xstep = 1 \times 10^{-4}$ で計算した時に、すべての値で、小数点以下2桁目まで一致していたことから、すでに十分な計算精度であったと考えられる。

表4 各活性化エネルギーにおける 300 K を基準とした反応の相対速度 (活性化エネルギーより左側で囲む面積をシンプソン法により求める方法、プログラムソース③、 $xstep = 1 \times 10^{-5}$ の実行結果に基づく)

Ea [kJ/mol]	300K	310K	320K	330K	340K	350K
10	1.00	1.12	1.25	1.39	1.52	1.67
20	1.00	1.28	1.60	1.99	2.43	2.94
30	1.00	1.45	2.06	2.86	3.89	5.19
40	1.00	1.65	2.64	4.11	6.22	9.19
50	1.00	1.86	3.33	5.79	9.74	15.90
60	1.00	1.45	2.40	4.17	7.37	12.93
70	1.00	0.97	0.95	0.92	0.90	1.15

表5 各活性化エネルギーにおける 300 K を基準とした反応の相対速度 (活性化エネルギーより左側で囲む面積をシンプソン法により求める方法、プログラムソース③、 $xstep = 1 \times 10^{-5}$ の実行結果に基づく)

Ea [kJ/mol]	300K	350K	400K	450K	500K	550K
1	1.00	1.03	1.06	1.07	1.09	1.10
2	1.00	1.08	1.14	1.19	1.23	1.26
3	1.00	1.14	1.25	1.34	1.41	1.47
4	1.00	1.20	1.37	1.51	1.63	1.74
5	1.00	1.26	1.50	1.71	1.89	2.05
6	1.00	1.33	1.65	1.94	2.20	2.43
7	1.00	1.41	1.82	2.20	2.56	2.89
8	1.00	1.49	2.00	2.50	2.99	3.45
9	1.00	1.58	2.20	2.85	3.49	4.11
10	1.00	1.67	2.43	3.25	4.08	4.91
11	1.00	1.76	2.68	3.70	4.77	5.86
12	1.00	1.87	2.96	4.22	5.58	7.00
13	1.00	1.97	3.27	4.81	6.53	8.37
14	1.00	2.09	3.61	5.49	7.65	10.01
15	1.00	2.21	3.98	6.26	8.96	11.98

表5から、活性化エネルギーがゼロに近づいても、温度の上昇により反応速度がたとえわずかであっても加速されるという結果を正しく再現できていることが分かる。なお、 $Ea = 0$ の時は、 $S = 0$ となるため、いずれの温度においても $1-S$ の比で算出される反応速度比は常に1である。

活性化エネルギーがこのように小さい範囲で、昇温による反応の加速効果が小さくなるのは、低温でも十分に速い反応が起きるためである。

なお、数値計算に必要な時間はコンピュータなどの性能に依存するので一概には言えないが、活性化エネルギーの低い領域では、繰り返し処理をする上限が小さくな

るため、刻み幅を小さくして計算精度を上げて、処理に必要な時間が比較的短く、長時間の処理待ちをせずに済んだ。

4-2. 関数値を用いて 1-S の値を近似的に求める方法

次に、確率分布式 (5) を、指数関数的減衰と近似し、ある閾値 $x=a$ より右側の面積 1-S を関数値 $f(a)$ で近似できるものと仮定して求めた反応の相対速度の予測結果を示す。この近似は、活性化エネルギーが大きく、また、高温であるようなグラフの裾に近いほど正しいと予想される。

まずは、この方法の限界を端的に示すために、表 5 と同じ範囲での計算結果を表 6 に示した。

表 6 各活性化エネルギーにおける 300 K を基準とした反応の相対速度 (関数値を用いる方法、プログラムソース④の実行結果に基づく)

Ea [kJ/mol]	300K	350K	400K	450K	500K	550K
1	1.00	0.84	0.72	0.62	0.55	0.48
2	1.00	0.89	0.79	0.71	0.64	0.58
3	1.00	0.94	0.88	0.81	0.75	0.70
4	1.00	1.00	0.97	0.93	0.88	0.84
5	1.00	1.06	1.07	1.06	1.04	1.00
6	1.00	1.12	1.19	1.21	1.22	1.20
7	1.00	1.18	1.31	1.39	1.43	1.44
8	1.00	1.25	1.45	1.59	1.68	1.73
9	1.00	1.33	1.60	1.81	1.97	2.08
10	1.00	1.41	1.77	2.07	2.31	2.49
11	1.00	1.49	1.96	2.37	2.71	2.99
12	1.00	1.58	2.16	2.71	3.18	3.59
13	1.00	1.67	2.39	3.09	3.74	4.31
14	1.00	1.77	2.64	3.54	4.39	5.17
15	1.00	1.87	2.92	4.04	5.15	6.20

300 K から 550 K まで温度を変えてプロットした確率分布のグラフは、活性化エネルギー 5 kJ/mol 前後で交差するが、これと対応して、表 6 において、 $E_a < 6$ kJ/mol 程度の領域では温度が上昇するほど反応が遅くなるという誤った結論を示した。 $E_a > 10$ kJ/mol の領域の数値には大きな矛盾は見られないものの、表 5 の値よりも倍率が小さめに見積もられていることがわかる。その程度は、主に温度に比例しており、高温側でより顕著であった。これは、より高温のグラフほど、裾から遠く極大値に近い位置で比較することになり、指数関数的な減少と見做したときの誤差が大きいためである。

活性化エネルギーを 10 kJ/mol 以上、表 1 と同じ範囲での計算結果を表 7 にまとめた。また、比較のため、ア

表 7 各活性化エネルギーにおける 300 K を基準とした反応の相対速度 (関数値を用いる方法、プログラムソース④の実行結果に基づく)

Ea [kJ/mol]	300K	310K	320K	330K	340K	350K
10	1.00	1.08	1.17	1.25	1.33	1.41
20	1.00	1.23	1.50	1.80	2.13	2.49
30	1.00	1.40	1.93	2.59	3.41	4.42
40	1.00	1.60	2.47	3.72	5.47	7.84
50	1.00	1.82	3.18	5.36	8.76	13.91
60	1.00	2.07	4.08	7.72	14.05	24.66
70	1.00	2.35	5.24	11.12	22.51	43.73
80	1.00	2.68	6.74	16.00	36.08	77.54
90	1.00	3.05	8.66	23.04	57.82	137.50
100	1.00	3.47	11.12	33.18	92.67	243.80

表 8 各活性化エネルギーにおける 300 K を基準とした反応の相対速度 (アレニウスの式に基づいて計算、プログラムソース①の実行結果に基づく)

Ea [kJ/mol]	300K	310K	320K	330K	340K	350K
10	1.00	1.14	1.28	1.44	1.60	1.77
20	1.00	1.30	1.65	2.07	2.57	3.14
30	1.00	1.47	2.12	2.98	4.12	5.57
40	1.00	1.68	2.72	4.30	6.60	9.89
50	1.00	1.91	3.50	6.19	10.57	17.53
60	1.00	2.17	4.50	8.91	16.95	31.08
70	1.00	2.47	5.78	12.82	27.16	55.11
80	1.00	2.81	7.42	18.46	43.53	97.72
90	1.00	3.20	9.54	26.58	69.77	173.26
100	1.00	3.64	12.25	38.28	111.81	307.22

レニウスの式に基づいた反応の相対速度の予測結果を表 8 にまとめて示した。

表 7 の数値を表 8 と比較すると、すべての範囲で同じ傾向を示しており、これらの表の領域においては、確率分布式 (5) の関数値で近似する方法で概ね正しく評価できていることが分かる。

確率分布式 (5) は、アレニウスの式と共通の指数項 $\exp(-E_a/RT)$ を持つ。表 8 を算出したプログラムソース①では、前指数項である頻度因子 A に温度依存性が無いことを仮定したのに対し、確率分布式 (5) において、前指数項が温度の -1.5 乗に比例する点が異なっている。この前指数項の温度依存性部分があることで、表 7 の値は、表 8 より小さめに算出された。これは、アレニウス式がボルツマン分布に基づいているのに対し、確率分布式 (5) がマックスウェル分布に基づいていることの差を反映している。その結果として、アレニウスの式は、活性

化エネルギーが非常に小さい場合でも、温度の上昇に伴って反応速度が遅くなるような逆転領域を持たず、すべての温度範囲で一貫した振る舞いを説明できる代わりに、高温側で反応速度の上昇幅を少々大きめに見積もってしまっていると結論できる。その大きさは、室温付近 10 K ごとに約 5% ($(310/300)^{1.5} = 1.05$) 程度なので、一般には無視しても構わない。

また、表 7 の値を、信頼できる精度で数値積分できると考えられる表 4 の $E_a \leq 40$ kJ/mol の範囲で比較すると、ずれの程度は主に温度に依存し、350 K の値は数値積分により求めた値のおよそ 85% であった。更に活性化エネルギーの大きい範囲については、基準として用いることのできる数値積分の値がないが、原理的に式 (5) が指数関数的減衰に近づくので、相対的な誤差の程度は小さくなることはあっても、大きくなることはないと考えられる。

数値積分を用いる方法とは異なり、得られる数値が系統的な誤差をはらむ可能性を否定はできないが、刻み幅といった計算精度に影響を与えるパラメータを考慮する必要のないこと、いくら活性化エネルギーを大きくとっても計算の処理時間が増えないこと、また、より大きな活性化エネルギー側での計算の方が、グラフが活性化エネルギーより右側で囲む面積 (1-S の値) の系統誤差の値が原理的に小さくなること、などから、典型的な活性化エネルギーの範囲、40~100 kJ/mol 程度での比較のためには、数値積分法よりも、関数値による近似法の方が優れているといえる。

5. まとめ

マックスウェル速度分布式を展開し、運動エネルギーの確率分布式 (5) を求めた。この式に基づき、ある活性化エネルギーを上回った運動エネルギーをもつ分子の割合を、2つの方法で算出し、反応速度の温度依存性をシミュレートした。

計算精度に問題なければ、原理的にはもっとも正しい値を与える方法である数値積分法を用いると、活性化エネルギーが 40 kJ/mol 程度より小さい範囲では十分な精度で結果を得ることができた。さらに活性化エネルギーの大きい領域でも十分な結果を得るためには、台形求積法ではなく二次のシンプソン法を用いること、求積の刻み幅を小さくすることが有効であることが示唆されたが、特に後者は計算時間の大幅な増加につながるため、必ずしも実的な解決法ではないと考えられる。

そのため、典型的な素反応の活性化エネルギーである 40~100 kJ/mol の領域での温度依存性を比較するためには、確率分布式 (5) を、指数関数的減衰と近似して、ある閾値 $x = a$ より右側の面積を、直接その閾値にあたる関数値 $f(a)$ で近似することが適切であり、定性的に

は十分に満足できる結果を与えることが示された。この方法では、数値積分とは異なり、関数値を読み取るだけであるので計算処理の時間は短くて済み、ほとんど待ち時間を感じなくて済むので、諸条件を変えたりしながら学生が試行錯誤するのに優れた方法であると言える。

アレニウスの式を用いると、活性化エネルギーがゼロに近い領域から活性化エネルギーが大きい領域まで、一貫して矛盾の無い傾向の数値を得ることができる。しかし、アレニウスの式の頻度因子 A が温度依存性を持たないと仮定した場合の表 8 の値は、高温、高活性化エネルギー側での見積もり時に、温度上昇に伴う反応の加速がやや大きめに現れた。これは、確率分布式 (5) では、前指数項が、温度の -1.5 乗に比例して依存しているのに、アレニウスの式ではこの温度依存項が近似的に無視されているためである。

なお、今回の議論では、一貫して、ある活性化エネルギーを閾値とし、それを超える分子の割合を求めた。しかしながら、アレニウスの式を用いる場合であっても、運動エネルギーの確率分布式 (5) の数値積分、または、関数値を用いるどの場合であっても、活性化エネルギーを超える分子の割合以外に、衝突する分子間の相対速度が上がることに由来する頻度因子の温度依存性 \sqrt{T} を考慮に入れるようにするのは、プログラムソース上容易な変更で済む。

6. 十進 BASIC のプログラムソース

ソース①

! アレニウスの式による相対反応速度の表示

```
DEF k(T) = A * EXP(-Ea/R/T)
LET R = 8.314/1000 ! kJ/K/mol
LET A = 1
LET Ts = 300 ! K, 基準温度
PRINT Ts; "K の時の反応速度を 1 とした相対値"
PRINT
FOR Ea = 10 TO 100 STEP 10
  PRINT Ea; "kJ/mol"
  FOR T = 300 TO 350 STEP 10
    PRINT T; "K "; k(T)/k(Ts)
  NEXT T
  print
NEXT Ea
END
```

ソース②

! 左側で囲む面積を数値積分により求める

```
DEF f(E, T) = 2/R/T*SQR(E/R/T/PI)*EXP(-E/R/T)
LET R = 8.314/1000 ! kJ/K/mol
LET xstep = 1E-3 ! 部分求積の刻み幅
FOR Ea = 10 TO 100 STEP 10
  PRINT Ea ;
  FOR T = 300 TO 350 STEP 10
    LET S = 0 ! 部分求積値の和 ※↓
    LET b = 0 ! 1 つ前の関数値 台形求積法
    FOR x = 0 TO Ea STEP xstep
```

```

      LET S = S + (f(x,T)+b) * xstep/2
      LET b = f(x,T)
    NEXT x
    PRINT 1 - S ;           ! ※↑
  NEXT T
  PRINT
NEXT Ea
END

ソース③
! 左側で囲む面積を数値積分により求める
! ソース② の LET S = 0 から 7 行を以下に置き替える。
LET S = 0           ! 部分求積値の和           ※↓
LET a = 0           ! 1つ前の変数値   二次のシンプソン公式
FOR x = 0 TO Ea STEP xstep
  LET S = S +(x-a)/6 * (f(a,T) + f(x,T) + 4*f((a+x)/2,T))
  LET a = x
NEXT x
PRINT 1 - S ;           ! ※↑

```

```

ソース④
! 右側で囲む面積を関数値で近似する
DEF f(E,T) = 2/R/T*SQR(E/R/T/PI)*EXP(-E/R/T)
LET R = 8.314/1000   ! kJ/K/mol
LET Ts = 300         ! K
FOR Ea = 10 TO 100 STEP 10
  PRINT "Ea=" ; Ea ; "kJ/mol"
  FOR T = 300 TO 350 STEP 10
    PRINT T; "K "; f(Ea,T) /f(Ea,Ts)
  NEXT T
  PRINT
NEXT Ea
END

```

```

ソース⑤
! 指数関数的減衰の特徴の確認
DEF f(x) = EXP(-x)
LET y = 1           ! 縦軸の拡大率
SET WINDOW -2.5, 25, -y/10, y

```

```

DRAW grid (10, 0.2)
FOR t = 1 TO 10
  SET WINDOW -2.5, 25, -y/10, y
  CALL pl           ! サブルーチン呼び出し
  LET y = y/10
NEXT t
SUB pl              ! グラフ描画サブルーチン
FOR x = 0 TO 30 STEP 0.01
  PLOT LINES : x, f(x);
NEXT x
PLOT LINES
END sub
END

```

7. 参考文献、註釈

- 1) 竹内敬人 他, "改訂 化学", 東京書籍, ISBN 978-4-487-16553-7.
- 2) "十進 BASIC のホームページ", <http://hp.vector.co.jp/authors/VA008683/> (検索日 2018.03.14).
- 3) 近畿大学 神山 匡, "温度と反応速度", <http://www.chem.kindai.ac.jp/class/reaction/temp.htm> (検索日 2018.03.14).
- 4) 妹尾学 他, "大学院 物理化学", 講談社サイエンティフィック, 1992, ISBN 4-06-153340-1.
- 5) 朝倉祝治, "化学反応速度の温度依存性に対する我々の感性は正しいか", 安全工学, vol.23, No2, pp 112-113, (1984).
- 6) ソース③による数値積分を行った結果による。刻み幅 $xstep = 1 \times 10^{-6}$ のとき、 $1-S = 5.0479 \times 10^{-7}$ 、刻み幅 $xstep = 1 \times 10^{-7}$ のとき、 $1-S = 5.0475 \times 10^{-7}$ であったので、ほぼ収束したものと見做した。

Simulation of Temperature Dependence of Reaction Rate Based on Maxwell Distribution

Satoshi NAKAJIMA

A particle kinetic energy probability distribution eqn. (5) is lead from Maxwell distribution. Based on the eqn. (5), the proportion of number of the molecules bearing kinetic energy above a certain activation energy is calculated by two methods, and is used to simulate the temperature dependence of chemical reaction rate.

By performing numerical integration of the eqn. (5), it was possible to obtain the result with sufficient accuracy in the range where the activation energy is less than about 40 kJ/mol. However, it was difficult to obtain calculation result with enough precision in the region of activation energy of about 40 kJ/mol or more, from limitation of the time necessary for a calculation practically.

Since the formula (5) is able to be approximated to exponential decay in the high energy region, it could be considered that it was appropriate to approximate the area on the right side of a certain threshold value $x = a$ to the function value $f(a)$ directly. This approximation gave satisfactory results qualitatively in the range of wide activation energy. In this method, it is unnecessary to perform repetitive processing to enlarge processing time, and it is only necessary to read the function value at once. Therefore, for any students, it is effective to examine various conditions while making trial and error.