

## 温度と変化

### Temperatutre and Change

會川義寛

Yoshihiro AIKAWA

#### 1. はじめに

すべて世の中のものとは独立して存在しているものではなく、大抵は相互にそれぞれ多かれ少なかれ依存しかつ影響しあって存在している。したがって、ひとつのものが変化すると、それに連動して他のすべてのものも多少なりとも変化する。

いまここにあるもの  $x$  が  $x_1$  から  $x_2$  へと変化したとしよう。するとたとえばその近辺にある別のもの  $y$  もその影響を受けて  $y_1$  から  $y_2$  へと変化する。このとき、 $x_1$  のときは  $y_1$ 、 $x_2$  となると  $y_2$  という対応が成り立つから（いまこのふたつのもの以外の変化の影響は考えないこととする）、これを一般化して  $y$  を  $x$  の関数と考えることができる。すなわち、 $y(x)$  である。

このときの  $x$  の変化を  $dx = x_2 - x_1$ 、 $y$  の変化を  $dy = y_2 - y_1$  とすれば、 $G = dy/dx$  は、 $x$  の  $y$  への影響の大きさを表わしている。

以下に、温度の影響を考えるとということで、この  $x$  として温度  $T$  を選んで考察してみよう。

#### 2. 温度と寒熱

古代より、熱 heat と寒 cold とはそれぞれ各現象に対して、妄行と凝滞という性質を与えることが知られていた。すなわち寒熱は動きやすさに影響するという認識である。冷えて凍ると水の流れが悪くなる。暑いと脈拍が速くなる。冬枯れている草花も春になると芽が生長する。炎の中に火の粉が舞い上がる。これらの動きに関する変化には寒熱の影響があると考えたのである。

温度 temperature は、この寒熱という多分に感覚的な概念を、数値によって表わそうとしたものである。水の沸点を  $100^\circ\text{C}$ 、凝固点を  $0^\circ\text{C}$  とし、その間を 100 等分して度数とする。その「等分」とは何のことかはよくわからなくとも、この「寒熱」

が数値で表わされ、相互に比較できるようになったことは画期的なことであった。

その後、熱とエネルギーの同等性、運動の自由度当りのエネルギーと温度との関係などに関する考察から、絶対温度  $T$  が導入されるに及び、温度は真の意味で数えられる対象となった。

#### 3. 動きと温度

さて、世の中には様々な動きがある。この動きは一概には定義できないが、これをともかく  $v$  で表わすことにしよう。するとこの  $v$  は、上述の古来の認識によれば、一般に温度  $T$  によって加速されるであろう。その加速のされ方を

$$v(T) = v_0 \exp(-E_A/kT) \quad (1)$$

で表わされるとしよう。ここで、 $k$  は Boltzmann 定数、また  $E_A$  はこの動き  $v$  の活性化エネルギーと呼ばれるものである。この  $E_A$  は一般には温度に依存しない。世の中の動きが果たしてこの様な簡単な式にうまく載るかどうかは一概には言えないが、まづはこの形になっているかどうかを最初に試すことになっている。

#### 4. 指数関数の復習

さて、ここで指数関数  $\exp x$  について復習しておこう。指数関数を  $x=0$  の廻りに Taylor 展開すると

$$\exp x = 1 + x + x^2/2! + x^3/3! + \dots$$

となることは周知である。この式の右辺を見ると、数字の 1 と変数  $x$  とが足し算になっている。これは 1 と  $x$  の次元が同じことを意味する。1 は勿論無次元なので、 $x$  も無次元でなければならない。すなわち指数関数の括弧の中身は無次元数でなければならない。

ひるがえって、(1)式を見てみよう。この式の指

数函数の中身を見れば、 $E_A$  と  $kT$  との比になっている。指数函数の中身が無次元でなければならないということは、 $E_A$  も  $kT$  もどちらも同じエネルギーの次元を持つ量でなければならないことになる。エネルギーとエネルギーの比較が無次元になるのである。したがって  $E_A$  を活性化エネルギーというのに対し、 $kT$  を温度エネルギーということがある。

結局、この動き  $v$  の温度依存性は、その動きの活性化エネルギーと温度エネルギーとの比によって決まると言ってもよいことがわかる。したがって活性化エネルギーを知ることは、その動きの機構を知る上で重要な意味を持つことになる。

### 5. 温度エネルギー

温度エネルギー  $kT$  は、Boltzmann 定数  $k$  が

$$k = 1.38 \times 10^{-23} \text{J/K}$$

であるから、 $T=300\text{K}$  においては

$$kT = 4.14 \times 10^{-21} \text{J} = 26 \text{ meV}$$

となる。簡単には

$$kT/e = 26 \text{ mV} \quad (2)$$

と暗記するのが都合がよい。

この温度エネルギーは 1 粒子当りのエネルギーであるから、もし活性化エネルギーとして 1 モル当りのエネルギーを用いたいときは、この温度エネルギーも 1 モル当りに直さなければならない。

すなわち Avogadro 数倍しなければならない。1 モル当りの Boltzmann 定数は気体定数  $R$

$$R = N_A k = 8.3 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$$

なので、室温の 1 モル当り温度エネルギーは

$$RT = 2.5 \text{ kJ/mol} \quad (3)$$

となる。これも暗記しやすい値である。

### 6. Arrhenius plot

さて、実験するとなれば、温度  $T$  を色々変えて、その温度ごとの動きの速さ  $v$  を測定することになる。そうすると温度が高くなるにつれて動きも速くなるのが観測される。そこで(1)式の対数を取る。

この対数を取る際に気をつけねばならないことは、この対数函数の中身、すなわち  $\log x$  の  $x$  は、先ほどの指数函数の場合と同じく無次元数でなければならないことである。そして当然  $\log x$  自体も

無次元数である。したがって(1)式の対数は

$$\log v/v_0 = -E_A/kT$$

となるが、ここでもし動き  $v$  の単位を  $a$  とすれば、

$$\log v/a = \log v_0/a - E_A/kT \quad (4)$$

と書くことができる。物理量をその単位で割れば無次元数だからである。しかし便宜上この単位  $a$  は略して書くことが多い。

かくして Arrhenius plot の準備は整った。

縦軸に  $\log v/a$  を取る。横軸には

$$kK/T = 1000K/T$$

を取る。この  $k=1000$  は、Boltzmann 定数  $k$  ではなく、kilo の意である。なぜ横軸に  $K/T$  でなく  $kK/T$  を取るのか？ それは横軸の目盛りを一桁の数にしたいからである。一般に Arrhenius plot においてはこれが作法となっているので、初学のうちはこれに従っておいた方が無難である。

実験をしてデータを得、そのプロットをしてこれが直線に並ぶと嬉しいものである。そこで喜んで直線の傾きを求める。これが  $-E_A/kK$  に等しいので、これより活性化エネルギーが求まる。この傾きの分母は  $T=1000\text{K}$  における温度エネルギーである。

この求まった活性化エネルギーが何を意味するかはあらためて自分で考えねばならない。

### 7. Clapeyron-Clausius の式

有名な Clapeyron-Clausius の式

$$d \ln p / d(1/T) = -\Delta h/R \quad (5)$$

は、例えばこの式を用いて、水の蒸気圧  $p$  の対数  $\ln(p/\text{Torr})$  を縦軸に、 $kK/T$  を横軸に取ってこれが直線になれば、その傾きが  $-\Delta h/RkK$  であり、これより水 1 モル当りの蒸発熱  $\Delta h$  を求めることができる。その手順は先の Arrhenius plot と殆ど同じである。

その基礎は、Gibbs-Helmholtz の式

$$(\partial(G/T)/\partial(1/T))_p = H \quad (6)$$

にあるが、いづれにしてもプロットの際に、横軸に  $kK/T$  を取る遠因は、各現象に対する温度の影響は、その現象を特徴づけるエネルギー（活性化エネルギーまたはエンタルピー）と温度エネルギーの比の形で現れるところにあるのである。

(お茶の水女子大学生生活科学部)