

化学反応速度論 (Chemical Reaction Kinetics)

熱力学: 化学反応が進むかどうかを、反応前と反応後の状態だけを考慮して自由エネルギー変化によって議論する。

反応の経路、反応途中のエネルギー障壁を考慮に入れていないという欠点。

反応速度論: 化学反応が進むかどうかを、反応途中の_____を調べて(反応機構を記述して)議論する。

例

$\text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{Cl}$
 $\text{Cl} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{COCl}$
 $\text{COCl} + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{COCl}_2 + \text{Cl}$

熱力学:
[実際] _____

状態Cを考える学問: 化学反応速度論(反応機構論)

反応速度の濃度依存性

$a\text{A} + b\text{B} \longrightarrow c\text{C} + d\text{D}$

反応物(原系)から出発する化学反応
時間が経過すると ・ 反応物の濃度が _____
・ 生成物の濃度が _____

反応速度

- 単位時間当たりの濃度変化 [mol·dm⁻³·s⁻¹]
- 濃度に比例

$V = \frac{1}{a} \frac{d[\text{A}]}{dt} = \frac{1}{b} \frac{d[\text{B}]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[\text{C}]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[\text{D}]}{dt}$

[M]: 濃度 (減少するものなら負)
v: 反応速度 (reaction rate)

kの単位は速度と濃度との比例関係により変化。
 $V = k[\text{A}]^{\alpha}[\text{B}]^{\beta}$ k: 速度定数 (rate constant)

【反応の種類】

素反応

反応物の分子が1回の衝突で起こす反応

ただし、衝突=反応ではない。衝突して化学反応が起こる確率は一般に低い。

- 分子1個が関与: 単分子反応 (1分子反応)

$\text{A} \longrightarrow \text{P}$ [Pは1種類とは限らない]

1次反応 $v = k[\text{A}]$
- 分子2個が関与: 2分子反応 (2次反応)

$\text{A} + \text{B} \longrightarrow \text{P}$ $2\text{A} \longrightarrow \text{P}$

$v = k[\text{A}][\text{B}]$ $v = k[\text{A}]^2$

各濃度に対しては1次反応の形態
全体では2次反応

反応(速度式)の種類

$v = k[\text{A}]^{\alpha}[\text{B}]^{\beta}[\text{C}]^{\gamma}[\text{D}]^{\delta}$ n = n₁ + n₂ + ... n を反応次数という。

素反応	速度式	kの単位	分子数
$\text{A} \longrightarrow \text{P}$	$v = k[\text{A}]$	s ⁻¹	単分子
$\text{A} + \text{B} \longrightarrow \text{P}$	$v = k[\text{A}][\text{B}]$	dm ³ ·mol ⁻¹ ·s ⁻¹	2分子
$2\text{A} \longrightarrow \text{P}$	$v = k[\text{A}]^2$	dm ³ ·mol ⁻¹ ·s ⁻¹	2分子
$2\text{A} + \text{B} \longrightarrow \text{P}$	$v = k[\text{A}]^2[\text{B}]$	dm ⁶ ·mol ⁻² ·s ⁻¹	3分子

一般に $a\text{A} + b\text{B} \longrightarrow c\text{C} + d\text{D}$ の時には
 $v = k[\text{A}]^{\alpha}[\text{B}]^{\beta}[\text{C}]^{\gamma}[\text{D}]^{\delta}$ のように濃度のべき乗(累乗)の関係となる。

$\alpha, \beta, \gamma, \delta$: それぞれの化学種についての反応次数

注: $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ は a, b, c, d の値とは等しくならない。
 $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ は実験により測定される。

反応次数の例

ホスゲンの生成

$\text{Cl}_2 + \text{CO} \longrightarrow \text{COCl}_2$ $v = k_f[\text{CO}][\text{Cl}_2]^{3/2}$

ホスゲンの分解

$\text{COCl}_2 \longrightarrow \text{Cl}_2 + \text{CO}$ $v = k_r[\text{COCl}_2][\text{Cl}_2]^{1/2}$

$\text{H}_2\text{N}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2$ + $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ (HCHO) \longrightarrow $\text{H}_2\text{N}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{CH}_2\text{OH}$
 尿素 (urea) ホルムアルデヒド (Formaldehyde) 生成物 (Product)

[U] [F] [P]

$v = k[\text{U}][\text{F}]$ それぞれの濃度に対し1次型の2分子反応
反応としては2次反応である。

反応例

$$\text{H}_2\text{N}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{C}=\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{N}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{CH}_2\text{OH}$$

$v = k[\text{U}][\text{F}]$ 尿素 (urea) ホルムアルデヒド (Formaldehyde) 生成物 (Product)

$v = -\frac{d[\text{F}]}{dt}$ から下図の傾きが反応速度になる。

$v = 1.032 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$
 $= 1.720 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$

初期濃度が $[\text{U}]_0 = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$,
 $[\text{F}]_0 = 1.96 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 だったとすると、
 $v = k[\text{U}][\text{F}]$ の関係より、
 $k =$ _____
 $=$ _____ $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ 40

1次反応 (first-order reaction)

$$\text{A} \longrightarrow \text{P} \quad ; \quad v = k[\text{A}] = -\frac{d[\text{A}]}{dt} \longrightarrow -kdt = \frac{d[\text{A}]}{[\text{A}]}$$

$$\int_{[\text{A}]_0}^{[\text{A}]_t} \frac{1}{[\text{A}]} d[\text{A}] = -\int_0^t k dt \quad , \quad \text{初期濃度 } [\text{A}]_0, \text{ 時間 } t \text{ 後の濃度を } [\text{A}]_t \text{ とした。}$$

$$\Rightarrow$$

1次反応では、濃度の対数 $\log[\text{A}]$ と時間 t をプロットすると、
 _____ の切片で傾きが _____ の直線になる。

$\ln \frac{[\text{A}]_t}{[\text{A}]_0} = -kt \longrightarrow [\text{A}]_t =$ _____

半減期 初期濃度が半分減少するのに要する時間。

$$t_{1/2} = -\frac{1}{k} \ln \frac{[\text{A}]_0 / 2}{[\text{A}]_0} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{k}$$

1次反応の半減期は初期濃度によらない。

2分子同種の2次反応 (second-order reaction)

$$2\text{A} \longrightarrow \text{P} \quad ; \quad v = \quad = \quad \longrightarrow -kdt = \frac{d[\text{A}]}{[\text{A}]^2}$$

初期濃度 $[\text{A}]_0$ 、時間 t 後の濃度を $[\text{A}]_t$ とする。

$$\int_{[\text{A}]_0}^{[\text{A}]_t} \frac{1}{[\text{A}]^2} d[\text{A}] = -\int_0^t k dt \quad , \quad \text{_____} = \text{_____}$$

時間に対して濃度の逆数をプロットすると、切片が _____ で傾きが _____ の直線となる。

2分子同種の2次反応 (時間と濃度の関係)

時間と濃度の逆数が比例
 切片は $1/[\text{A}]_0$ 、傾き k の直線。
半減期
 $t_{1/2} =$ _____

2次反応の半減期は初期濃度 (の逆数) に依存する。

1次反応: 半減期は濃度に依存しない。
 $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{k}$

2分子異種の2次反応 (second-order reaction) : 濃度が同じなら同種と同じ

$$\text{A} + \text{B} \longrightarrow \text{P} \quad ; \quad v = \quad = \quad =$$

$v = k[\text{U}][\text{F}]$

$$\text{H}_2\text{N}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{C}=\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{N}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{CH}_2\text{OH}$$

尿素 (urea) ホルムアルデヒド (Formaldehyde) 生成物 (Product)

$v = -\frac{d[\text{F}]}{dt}$

初期の濃度変化から反応速度 v が求められ、理論式より速度定数 k も計算できる。

一般解はどういう形？

$v = k[A][B] = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt}$ の一般解 補遺参照 ($a \neq b$), ($b \& a \geq x$)

$$\frac{1}{(a-b)} \left(\ln \frac{b}{b-x} - \ln \frac{a}{a-x} \right) = \frac{1}{(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = kt$$

ここで、 $a \gg x$ とする。(つまり $a > b$ が成り立っている時)

$$\ln \frac{b}{b-x} = k(a-b)t \quad \rightarrow \quad \frac{b}{b-x} = \exp\{k(a-b)t\}$$

$$x = b[1 - \exp\{-k(a-b)t\}]$$

Copyright © Asano 13

半減期 $\frac{1}{(a-b)} \left(\ln \frac{b}{b-x} - \ln \frac{a}{a-x} \right) = \frac{1}{(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = kt$ ($a \neq b$), ($b \& a \geq x$)

$a/2 > b$ の時には $x = a/2$ の半減期は成り立たない。
(b-x)が負になる

$a/2 > b$ の時

実際の反応の2つの原料を A、B と振り分けるには、それぞれの初期濃度 a、b が $a/2 > b$ となるように適当に決める。

半減期 ($x = b/2$): $kt = \frac{1}{(a-b)} \ln \frac{b(a - \frac{b}{2})}{a(b - \frac{b}{2})} = \frac{1}{(a-b)} \ln \frac{2a-b}{a}$

Copyright © Asano 14

$$\text{H}_2\text{N}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{C}=\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{N}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{CH}_2\text{OH}$$

尿素 (urea) ホルムアルデヒド (Formaldehyde) 生成物 (Product)

$k = 8.78 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 初期濃度

$a/2 > b$ の時 \rightarrow $[\text{U}]_0 = 0.10 \text{ mol-dm}^{-3} \rightarrow a$
 $[\text{F}]_0 = 1.96 \times 10^{-2} \text{ mol-dm}^{-3} \rightarrow b$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k(a-b)} \ln \frac{2a-b}{a}$$

$$= \frac{1}{8.78 \times 10^{-3} \times (0.10 - 0.0196)} \times \ln \left\{ \frac{(2 \times 0.10) - 0.0196}{0.10} \right\}$$

\rightarrow 約 秒 = 分 秒

Copyright © Asano 15

【速度定数 k の温度依存性】 アレニウス (S.A. Arrhenius) の式

1次反応 (first-order reaction)

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt \quad \rightarrow \quad [A]_t =$$

化学反応の速度は温度に依存することは、よく知られている。
 上式の k には温度の項がない。したがって、正確には、設定した各温度において成り立つのであり、測定した温度を k に記入して、例えば k_{100} 、 $k(100)$ などと書いて、測定温度を明示する必要がある。

Copyright © Asano 16

例1: $\text{CH}_3\text{I} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-\text{Na}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_3 + \text{Na}^+\text{I}^-$
 $V = k [\text{CH}_3\text{I}] [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-\text{Na}^+]$

CH_3I と $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-\text{Na}^+$ の反応

$k \rightarrow k(T)$

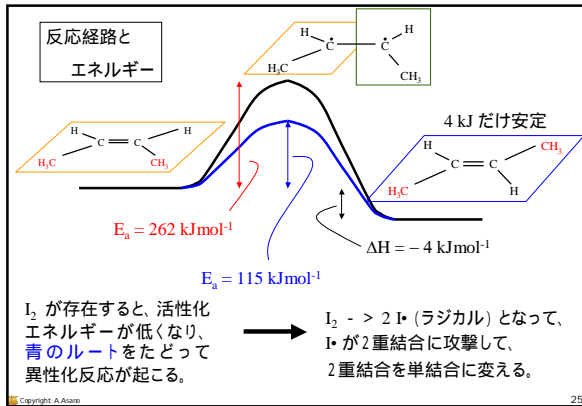
Y軸をlogでプロットし、
 X軸を $1/T$ でプロット。

Copyright © Asano 17

例2: $2 \text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$

$\log(k) \propto \frac{1}{T}$ $1/T$ で直線関係となる
 ことがわかります。

Copyright © Asano 18



Ea が 262 kJ mol^{-1} から 115 kJ mol^{-1} に変化した時の反応速度

I_2 触媒のある時 $k_{I_2} =$

I_2 触媒のない時 $k =$

反応速度が触媒により何倍になるか

$\log e = \frac{1}{\ln 10}$

$e^x = 10^P \Rightarrow P = x \log e$

例: $\exp(-115 \times 10^3 / RT) = 10^P$

$P = -115 \times 10^3 / RT \cdot \ln 10$

$= -115000 / 8.314 / 500 / 2.303$

$= -12.01$

$\frac{k_{I_2}}{k} \approx \frac{1 \times 10^{-12}}{4 \times 10^{-28}} = 2.5 \times 10^{15}$

活性化エネルギーが約2/5になっただけで 10^{15} 倍速く反応している!

均一触媒 (homogeneous catalyst) と不均一 (heterogeneous) 触媒

均一触媒: 反応物と触媒が同一相内にあるとき。

例:

- ブテンの異性化反応は、 I_2 もブテンも気相である。
- 酸塩基触媒反応や生体物質の酵素反応などは液相。
- 固相では MnO_2 による $KClO_3$ の分解等がある。

反応物 + 触媒 $\xrightleftharpoons{K_1}$ 錯体 $\xrightarrow{k_2}$ 生成物 + 触媒

(中間体)

$K_1 = \frac{[\text{錯体}]}{[\text{反応物}][\text{触媒}]}$

反応速度 = $k_2[\text{錯体}]$

反応速度 = $k_2 K_1 [\text{反応物}][\text{触媒}]$

不均一触媒: 一般に固体触媒。反応物(一般に液体か気体)が触媒の界面上で接触することにより、反応が促進され生成物が生成する。

例:

- 水素化反応、脱水素反応: 金属触媒 (Ni, Fe, Pt, Pd)
- 酸化、還元: 金属酸化物、硫化物 (NiO, Cr_2O_3 , CuO)
- 重合、熱分解、異性化: 酸 (H_3PO_4 , $SiO_2 \cdot Al_2O_3$, H_2SO_4)

は吸着(化学吸着) [chemical adsorption]

$CH_2=CH_2$

$H-H$

CH_3-CH_3 (水素化反応)

金属表面上での不安定な(活性な)結合状態

金属結晶(触媒)

化学反応速度論の応用 (放射性元素の半減期、年代測定)

放射壊変 (radioactive decay (あるいはdisintegration))

天然放射性核種: 壊変と壊変

壊変 $^{226}_{88}Ra \rightarrow ^{222}_{86}Rn + ^4_2He$ 原子番号が2、質量数は4減少する。(He粒子の高速の流れ)

壊変 $^{227}_{89}Ac \rightarrow ^{227}_{90}Th + ^0_{-1}e$ 原子番号が1増加、質量数は不変。(電子の高速の流れ)

壊変 中性子が陽子と電子に変わる。

壊変 や壊変後に、原子核が高エネルギー(準安定状態、励起状態)になっている場合、光を放出して安定状態(基底状態)へ戻ることがある。

光子(フォトン, photon)の放出 $^{60}_{27}Co \rightarrow ^{60}_{28}Ni + ^0_{-1}e + \gamma$ (光)

壊変速度と半減期

放射性核種、N個が放射壊変する場合、その壊変速度(単位時間あたりに壊変する個数)は、Nに比例する。

$-\frac{dN}{dt} = \lambda N$ この式は、一次反応の式と同じ。

λ は壊変定数であり、放射性核種に固有の定数。

すなわち、

$-\frac{dN}{dt} = \lambda N$ は、 $N =$ \rightarrow $t_{1/2} =$

N_0 は壊変開始時の放射性核種の個数

実際には放射能の強さが個数 N に比例するので、縦軸は放射能の強さでプロットする。

半減期が判明していれば、壊変定数がわかる。したがって、その核種の存在量から、年代が推定可能である。

例： ^{14}C の半減期は5600年である。ある遺跡から出土した木片の ^{14}C 存在量を測定したら、現在の木材の1/10であった。この遺跡は何年前のものと考えられるか。

問1 ある物質の分解反応で20%が分解するのに100sの時間を要した。その物質の60%が分解するのに要する時間はいくらか。次の場合で答えよ。

- (1) 反応が1次反応で進行しているとき、
- (2) 反応が2次反応で進行しているとき、

解答:

- (1) 反応が1次の場合

- (2) 反応が2次の場合

問2 ヨウ化水素の気相における熱分解反応 $2\text{HI}(\text{g}) = \text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$ の反応速度定数の \log と温度の逆数をプロットしたところ直線となった。この直線の傾きを求めたところ、 $-9.30 \times 10^3 \text{ K}$ であった。頻度因子 A を $10^{10} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ として次の問いに答えなさい。

- (1) $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ から活性化エネルギーを求めよ。
- (2) 700 Kの時の反応速度定数を求めよ。

解答:

- (1) 活性化エネルギー (E_a)

(2) 700Kの時の反応速度定数

補遺

$$v = k[\text{A}][\text{B}] = -\frac{d[\text{A}]}{dt} = -\frac{d[\text{B}]}{dt} \text{ の一般解}$$

1/3

A, Bの初期濃度をそれぞれ a, b とし、時間 t だけ経過したときに x だけ濃度が減少したとする。

$$k[\text{A}][\text{B}] = k(a-x)(b-x) = -\frac{d[\text{A}]}{dt} = -\frac{d(a-x)}{dt}$$

$$= -\frac{d[\text{B}]}{dt} = -\frac{d(b-x)}{dt} = \frac{dx}{dt}$$

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)$$

$$\frac{dx}{(a-x)(b-x)} = kdt \quad \longrightarrow \quad \frac{1}{(a-b)} \left\{ \frac{1}{(b-x)} - \frac{1}{(a-x)} \right\} dx = kdt$$

t を $0 \sim t$ まで積分し、 x を $0 \sim x$ まで積分。

[$b-x = \xi, a-x = \eta$ において置換積分]

2/3

$-dx = d\xi$ $-dx = d\eta$ $x: 0 \sim x$ の時、 $\xi: b \sim b-x, \eta$ も同様。

$$\frac{1}{(a-b)} \left\{ \frac{1}{(b-x)} - \frac{1}{(a-x)} \right\} dx = \frac{1}{(a-b)} \left\{ -\int_b^{b-x} \frac{1}{\xi} d\xi + \int_a^{a-x} \frac{1}{\eta} d\eta \right\}$$

$$= \frac{1}{(a-b)} \left\{ -[\ln \xi]_b^{b-x} + [\ln \eta]_a^{a-x} \right\} = \frac{1}{(a-b)} \left(\ln \frac{b}{b-x} - \ln \frac{a}{a-x} \right)$$

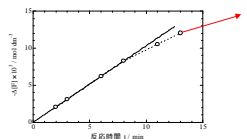
$$\frac{1}{(a-b)} \left(\ln \frac{b}{b-x} - \ln \frac{a}{a-x} \right) = \frac{1}{(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = kt$$

$(a \neq b), (b \& a \geq x)$

反応速度式は異なる2分子の濃度に依存する。

上に凸の曲線。以下のように簡単な仮定から似た曲線を導けます。

3/3



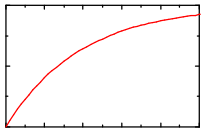
$$\frac{1}{(a-b)} \left(\ln \frac{b}{b-x} - \ln \frac{a}{a-x} \right) = kt$$

ここで、 $a \gg x$ とする。
(つまり $a > b$ が成り立っている時)

$$\ln \frac{b}{b-x} = k(a-b)t$$

$$\frac{b}{b-x} = \exp\{k(a-b)t\}$$

$$x = b[1 - \exp\{-k(a-b)t\}]$$



$$\downarrow e^{-z} = 1 - z, (z \ll 1)$$

$$x = kb(a-b)t \longrightarrow x = k \cdot a \cdot b \cdot t \iff v = k[A][B]$$



補遺 (アレニウスの式)

$$\log(k) \propto \frac{1}{T} \longrightarrow \log(k) = -C \times \frac{1}{T} + B$$

$$\frac{d \log(k)}{dT} = C \times \frac{1}{T^2}$$

不定積分すると上式と同じ。

$$d \log(k) = C \times \frac{1}{T^2} dT,$$

$$\int d \log(k) = \log(k) + B'$$

$$\int d \log(k) = C \int \frac{1}{T^2} dT$$

$$\int \frac{1}{T^2} dT = -\frac{1}{T} + B''$$

$$\log(k) = -C \times \frac{1}{T} + B$$