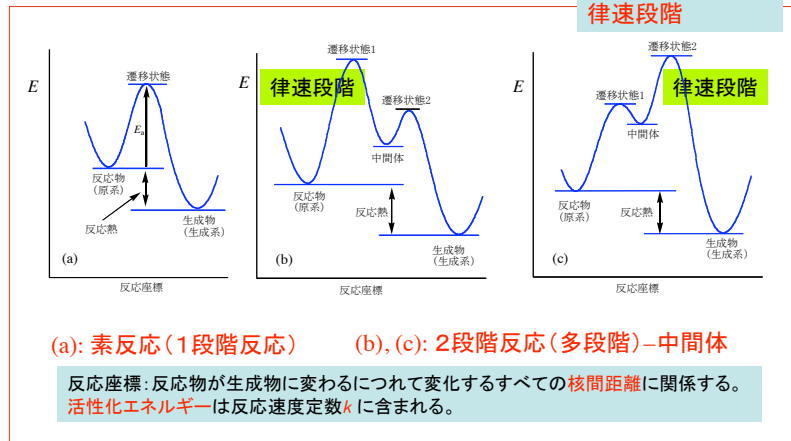


第12章 反応の速度

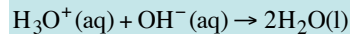
自発的反応がすべて実際に進行するとは限らない。
反応(反応速度)を支配する因子は何か？

12.1 反応のエネルギープロファイル



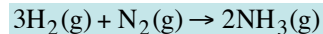
・反応の速さを支配する因子: 活性化エネルギー E_a

(1) E_a が小さい反応例

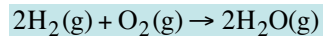


E_a は極めて低く, 両イオンが水溶液中で拡散して衝突する速度に近い。

(2) E_a が大きい反応例



E_a は極めて高く, 反応速度を高める作用をもつ物質(触媒)を使用する。



大きな発熱を伴う反応なので, 一度反応が始まると活性化エネルギーが供給されるので爆発的に進む。

・律速段階

多段階反応において, 活性化エネルギーが最も高い遷移状態を越える段階全体の反応の速度を決定している。

・反応速度に及ぼす温度の影響

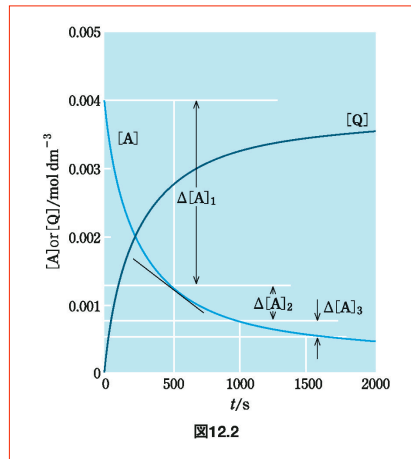
一般に反応は温度が高くなると速くなる。

E_a は以上のエネルギーをもつ分子の割合が高温になるほど大きくなる。

12.2 反応速度

$$v = \frac{\text{反応物の濃度の減少量}}{\text{反応時間}} \quad v = \frac{\text{生成物の濃度の増加量}}{\text{反応時間}}$$

(単位: mol dm⁻³ s⁻¹)



・反応速度は時間に依存
平均速度

Reactin : A → Q

t = 0 ~ 500 s

$$\bar{v}_1 = \frac{\Delta[A]_1}{\Delta t_1} = 5.4 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

t = 500 ~ 1000 s

$$\bar{v}_2 = \frac{\Delta[A]_2}{\Delta t_2} = 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

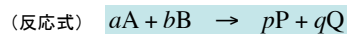
t = 1000 ~ 1500 s

$$\bar{v}_3 = \frac{\Delta[A]_3}{\Delta t_3} = 4.4 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

・反応速度の定義: 微分係数(微係数)

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[Q]}{dt}$$

・反応進行度 ξ と反応速度 v <参考>



(物質量) $n_i(\xi) = n_i^0 + \nu_i \times \xi$ (ν_i : 化学量論係数, 値の正負に注意)

($\xi \rightarrow \xi + d\xi$)
(変化量) $dn_i = n_i(\xi + d\xi) - n_i(\xi) = [n_i^0 + \nu_i \times (\xi + d\xi)] - (n_i^0 + \nu_i \times \xi) = \nu_i d\xi$

$$\therefore d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i} = \frac{dn_A}{-a} = \frac{dn_B}{-b} = \frac{dn_P}{p} = \frac{dn_Q}{q} \quad (> 0)$$

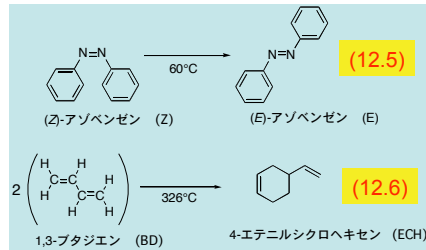
(反応速度) (系の体積 V 一定のとき)

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{V} \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{d}{dt} \left(\frac{n_i}{V} \right) = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[X_i]}{dt}$$

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{p} \frac{d[P]}{dt} = \frac{1}{q} \frac{d[Q]}{dt}$$

12.3 反応速度式と反応機構

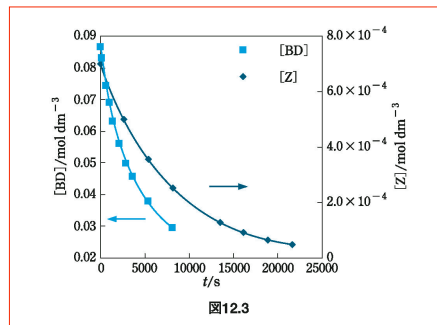
・実験例



アゾベンゼンの
Z-体→E体の
異性化反応

1,3-ブタジエンの
二量化反応

・実験結果



反応物である
Z-体アゾベンゼン
の濃度[Z]も
1,3-ブタジエンの
濃度[BD]も反応
時間とともに減少
↓
大きな違いは
反応次数

・反応速度

反応 (12.5): $v = -\frac{d[Z]}{dt} = \frac{d[E]}{dt}$

反応 (12.6): $v = -\frac{d[BD]}{dt} = 2\frac{d[ECH]}{dt}$, $v = -\frac{1}{2}\frac{d[BD]}{dt} = \frac{d[ECH]}{dt}$

・反応次数と速度式(微分型, 積分型)

反応開始時 ($t = 0$) の反応物Aの濃度-初濃度: $a (= [A]_0)$
時刻 t における反応物Aの濃度: $a - x (= [A])$ (x : 反応濃度)

反応 (12.5): 1次反応 (反応速度が反応物の濃度の1乗に比例)

$$v = -\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k(a-x) \rightarrow \ln \frac{a}{a-x} = kt$$

反応 (12.6): 2次反応 (反応速度が反応物の濃度の2乗に比例)

$$v = -\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k(a-x)^2 \rightarrow \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = kt$$

● k : 反応速度定数 (1次反応と2次反応とでは単位が異なる)
 k は活性化エネルギーを含む [$k = A \exp(-E_a/RT)$]

・1次反応(積分型速度式)

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k(a-x) \rightarrow \frac{dx}{(a-x)} = kdt$$

$$\therefore \int_0^x \frac{dx}{(a-x)} = \int_0^t kdt = kt$$

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)} = -\int_a^{a-x} \frac{dX}{X} = -[\ln X]_a^{a-x} = \ln \frac{a}{a-x}$$

$$\therefore \ln \frac{a}{a-x} = kt, \quad \ln(a-x) = -kt + \ln a$$

以下のプロット: 直線

$$\ln \frac{a}{a-x} = \ln \frac{[A]_0}{[A]} \quad \text{vs } t$$

傾き = k

・2次反応(積分型速度式)

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k(a-x)^2 \rightarrow \frac{dx}{(a-x)^2} = kdt$$

$$\therefore \int_0^x \frac{dx}{(a-x)^2} = \int_0^t kdt = kt$$

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)^2} = -\int_a^{a-x} \frac{dX}{X^2} = \left[\frac{1}{X} \right]_a^{a-x} = \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a}$$

$$\therefore \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = kt, \quad \frac{1}{a-x} = kt + \frac{1}{a}$$

以下のプロット: 直線

$$\frac{1}{a-x} = \frac{1}{[A]} \quad \text{vs } t$$

傾き = k

・プロット図

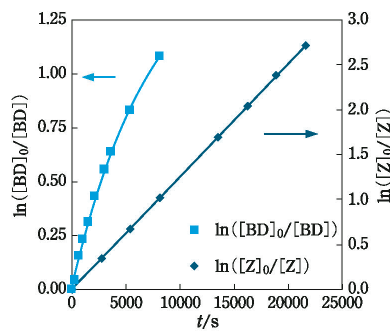


図12.4 (1次速度式)

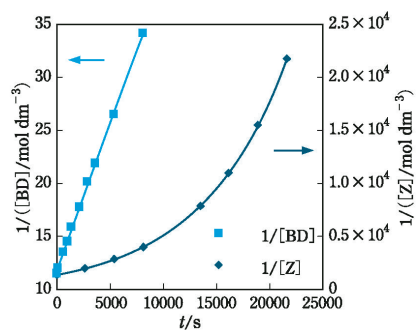


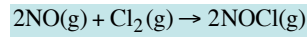
図12.5 (2次速度式)

・アゾベンゼンの異性化は1次反応, プタジエンの二量化は2次反応
 ・反応機構の違いが速度式の違いを生み出している。
 アゾベンゼンは, 周囲に存在する他の分子と衝突して E_a 以上のエネルギーを得ると1分子で異性化する。それに対して,
 プタジエンは, 2分子が会合しなければ反応が起こらない。

反応次数は実験によってはじめて明らかになる。

・反応方程式の係数(ただし, 反応物の係数)と反応次数

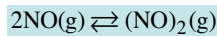
素反応では一致するが, その逆は必ずしも成り立たない。(以下に例)



実験結果: $v = k[\text{NO}]^2[\text{Cl}_2]$

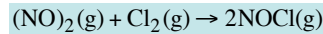
気相中で3個の分子の同時衝突の可能性は極めて低い。

・二量体生成の正逆反応が平衡



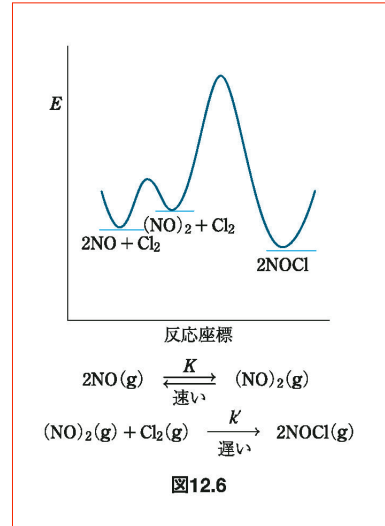
$$K = \frac{[(\text{NO})_2]}{[\text{NO}]^2} \rightarrow [(\text{NO})_2] = K[\text{NO}]^2$$

・反応速度(律速段階で決まる)



$$v = \frac{d[\text{NOCl}]}{dt} = k'[(\text{NO})_2][\text{Cl}_2]$$

$$= k'K[\text{NO}]^2[\text{Cl}_2] \quad (k = k'K)$$

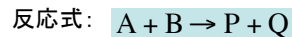
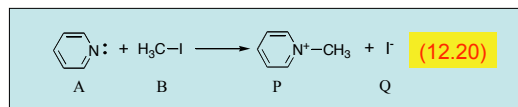


・半減期: 反応物・出発物の濃度が初濃度の1/2になるのに必要な時間

1次反応: $\ln \frac{a}{a-x} = kt \rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{k} \ln \frac{a}{a/2} = \frac{\ln 2}{k}$

2次反応: $\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = kt \rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{k} \left(\frac{2}{a} - \frac{1}{a} \right) = \frac{1}{ka}$ (初濃度に反比例)

・もう一つの型の2次反応



速度式: $v = -\frac{d[\text{A}]}{dt} = -\frac{d[\text{B}]}{dt} = \frac{d[\text{P}]}{dt} = \frac{d[\text{Q}]}{dt} = k[\text{A}][\text{B}] \quad ([\text{A}] \neq [\text{B}])$

反応物 A, B の初濃度をそれぞれ a, b とし, 時刻 t における生成物 P, Q の濃度を x とすると, 時刻 t における A, P の濃度は, $[\text{A}] = a - x, [\text{P}] = x$

速度式:
$$v = -\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)$$

変数分離と部分分数:
$$\frac{dx}{(a-x)(b-x)} = kdt \rightarrow -\frac{1}{a-b} \left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{b-x} \right) dx = kdt$$

積分:
$$\frac{1}{a-b} \left[\int_0^x \frac{dx}{a-x} - \int_0^x \frac{dx}{b-x} \right] = \int_0^t kdt$$

変数に注意

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

○ $a \gg b$ のとき, $(a-x) \doteq a$ であるので, 上式は

$$\frac{1}{a} \ln \frac{b}{(b-x)} = kt \rightarrow \ln \frac{b}{(b-x)} = akt = k't$$

すなわち, 1次反応と同じ式になる: 擬1次反応

$$v = -\frac{d[B]}{dt} = k[A][B] = k'[B] \rightarrow \ln \frac{[B]_0}{[B]} = k't$$

12.4 速度定数の温度依存性

・アレニウスの式-速度定数の温度依存性

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (k \text{ は反応の速さを示す})$$

E_a : 活性化エネルギー (遷移状態-活性化状態と原系とのエネルギー差)

A: 頻度因子 (単位時間, 単位濃度, 単位体積中の衝突数に比例-気相)

(Aの単位: 1次反応 s^{-1} , 2次反応 $dm^3 mol^{-1} s^{-1}$)

アレニウスの式は, 化学反応とは「活性化エネルギー以上のエネルギーをもつ分子がエネルギーの山を越えるという現象である」という化学反応の本質と, 「活性化エネルギー以上のエネルギーをもつ分子の割合は $\exp(-E_a/RT)$ に等しい (Boltzmann分布式)」という事実を正しくとらえて表現している。(ただし, E_a を理論計算で求めるのは困難-定性的)

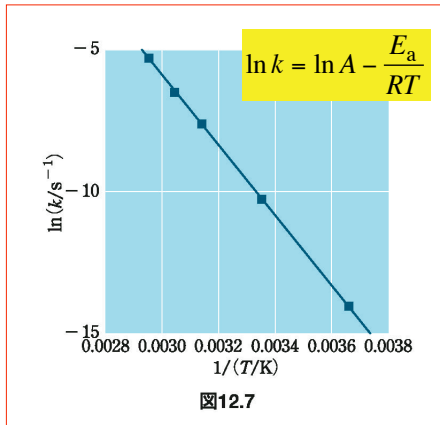
$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

$\ln k$ vs $(1/T)$ プロットが直線になれば, パラメータ A, E_a が求められる。
(アレニウスプロット)-next slide

・実験例(五酸化二窒素の分解反応)

表12.1

T / K	273	298	318	328	338
k / s ⁻¹	7.78 × 10 ⁻⁷	3.45 × 10 ⁻⁵	4.98 × 10 ⁻⁴	1.50 × 10 ⁻³	4.87 × 10 ⁻³



$$\ln k = -1.24 \times 10^4 \frac{1}{T} + 31.3$$

$$A = e^{31.3} = 3.9 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

$$E_a = (1.24 \times 10^4 \text{ K}) \times (8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) = 1.03 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1} = 103 \text{ kJ mol}^{-1}$$

2点プロット

$$\ln \left(\frac{k_2}{k_1} \right) = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

12.5 触媒の働き

・触媒とは

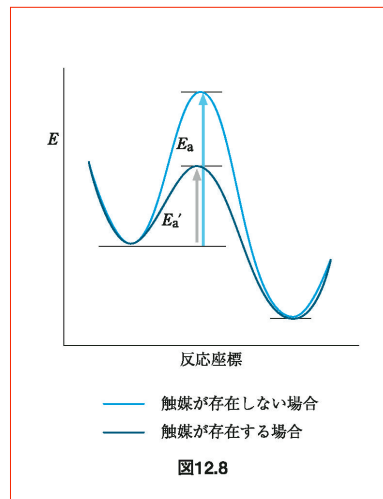
活性化エネルギーが低い新たな反応の道筋を開くもので、反応の前後でその組成や質量に変化がないもの

触媒は活性化エネルギーを低くするので、反応系が平衡にあるなら平衡に達するまでに必要な時間は短くなる。しかし、触媒は反応熱に影響を与えない(正確には生成物と反応物との標準状態の化学ポテンシャル)ので、平衡定数は変化しない。

・触媒(作用)の分類

均一系触媒(作用) — 反応系と同じ相
不均一系触媒(作用) — 異なる相

・触媒と反応例 — <省略>



次回

問題(章末問題)

第1章～第4章, 第10章, 第11章

自分で解答したものをもってくること