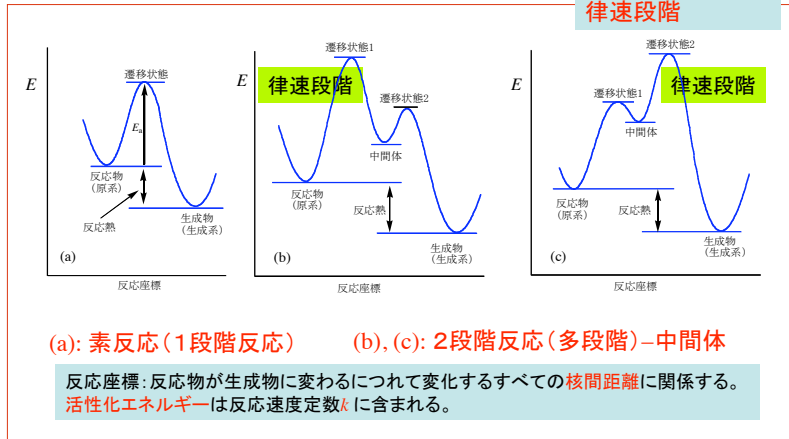


8章 化学反応速度

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

12.1 反應のエネルギープロフィール

活性化エネルギー
 律速段階



8章 化学反応速度

8-1 化学反応速度の一般的な表現

(1) 化学反応速度(J or v)



reactant: $v_i < 0$, product: $v_i > 0$, $\sum v_i = (p + q) - (a + b) = \Delta v$

・反應進度が ξ のときの成分iの物質量: $n_i(\xi) = n_i^0 + v_i \times \xi$

・反應が $\xi \rightarrow \xi + d\xi$ に進行したときの, 成分iの物質量の変化量 dn_i

$$dn_i = n_i(\xi + d\xi) - n_i(\xi) = [n_i^0 + v_i \times (\xi + d\xi)] - [n_i^0 + v_i \times \xi] = v_i d\xi$$

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

・化学反応速度J (反應進度 ξ の時間微分)

$$J = \dot{\xi} = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{v_i} \frac{dn_i}{dt}$$

Jは成分に依存しない。
 [J の単位: mol s⁻¹]

・化学反応速度 v (単位体積あたりの反応速度)

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{V} \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt}$$

◎系の体積 V が時間に依らず、一定であるとき

$$v = \frac{1}{\nu_i} \frac{d}{dt} \left(\frac{n_i}{V} \right) = \frac{1}{\nu_i} \frac{dC_i}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[I]}{dt} \quad (n_i/V = C_i = [I])$$

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{p} \frac{d[P]}{dt} = \frac{1}{q} \frac{d[Q]}{dt} \left(= \frac{1}{\nu_i} \frac{d[I]}{dt} \right)$$

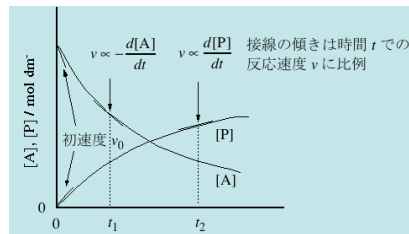


図 8-a. 反応物 A・生成物 P の濃度の時間変化

反応速度 v は時間に依存する。
初速度: v_0

(2) 反応次数と反応速度定数 k

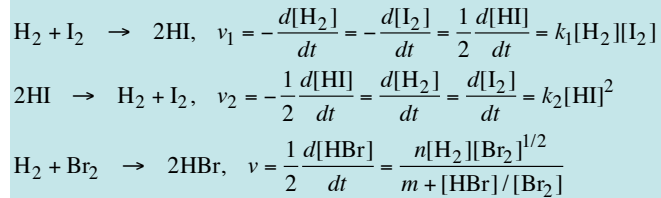
・反応速度 v と反応物の濃度 $[I]$ との関係(実験で求める)



$$v = k [A]^\alpha [B]^\beta [C]^\gamma \quad (\alpha \neq a, \beta \neq b, \gamma \neq c) \quad (k : \text{rate constant})$$

・反応次数: 反応物 A について α 次, ..., 全体で $(\alpha + \beta + \gamma)$ 次

・反応次数と化学量論係数(同じ場合と異なる場合の例)



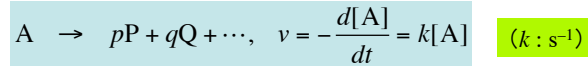
・反応速度定数 k (単位にも注意)

すべての反応物の濃度が単位濃度のときの反応速度—比反応速度
この反応の速さを表す(他の反応の速度と比較できる)。

反応速度定数 k の温度・圧力依存性から, 反応機構を考察する。
(活性化エネルギー E_a を含む)

8-2 一次反応と二次反応の速度式

8-2-1 一次反応



(1) 積分式 [速度式を変数分離して, 積分する]

$$-\frac{d[A]}{[A]} = kdt, \quad -\int_{[A]_{t_0}}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = \int_{t_0}^t k dt, \quad -\ln \frac{[A]}{[A]_{t_0}} = k(t - t_0)$$

$$\therefore \ln[A] = -k(t - t_0) + \ln[A]_{t_0}, \quad \text{or } [A] = [A]_{t_0} e^{-k(t-t_0)}$$

$$t_0 = 0, \quad \ln[A] = -kt + \ln[A]_0, \quad \text{or } [A] = [A]_0 e^{-kt} \quad (\text{図8.1参照})$$

(2) 反応物Aの半減期 $t_{1/2}$ と, 反応物Aの平均寿命 τ

$$\cdot \text{半減期 } t_{1/2}: \quad t = \frac{1}{k} \ln \frac{[A]_0}{[A]}, \quad [A] = \frac{[A]_0}{2}, \quad \therefore t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{k}$$

$$\cdot \text{平均寿命 } \tau: \quad [A] = [A]_0 / e, \quad \therefore \tau = 1/k$$

(3) 一次反応の特徴

- $\ln[A]$ vs t プロットは直線。傾き(勾配)は $-k$

$$\ln[A] = -kt + \ln[A]_0$$

- $[A]$ に比例する量を用いても, 反応速度定数 k の値は同じ

$$k = (1/t) \ln([A]_0 / [A])$$

- 半減期 $t_{1/2}$ は反応物の初濃度 $[A]_0$ に依存しない (n 次反応と比較せよ)

$$t_{1/2} = \ln 2 / k$$

- 反応機構が複雑なものがある。(例: N_2O_5 の分解反応)

(4) 一次反応の例

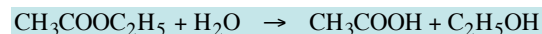
- 五酸化二窒素の分解反応(気相反応)



- Fe^{3+} イオンの存在下での過酸化水素の分解反応(溶液内反応)

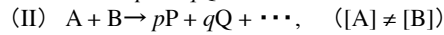
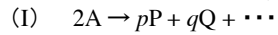


- **擬一次反応** (例: 酢酸エチルエステルの加水分解反応, 水が多量に存在)

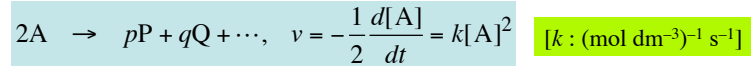


8-2-2 二次反応

二次反応には二つの型がある。



● 型 I の反応



(1) 積分型速度式 [速度式を変数分離して、積分する]

$$-\frac{d[A]}{dt} = 2k[A]^2 = k'[A]^2 \quad (k' = 2k)$$

$$-\frac{d[A]}{[A]^2} = k' dt, \quad -\int_{[A]_{t_0}}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = \int_{t_0}^t k' dt, \quad \therefore \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_{t_0}} = k'(t - t_0)$$

$$\frac{1}{[A]} = k'(t - t_0) + \frac{1}{[A]_{t_0}}$$

$$t_0 = 0, \quad \frac{1}{[A]} = k't + \frac{1}{[A]_0}$$

(2) この反応の特徴

・ $1/[A]$ vs t プロットは直線。傾き(勾配)は k'

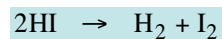
$$\frac{1}{[A]} = k't + \frac{1}{[A]_0}$$

・半減期 $t_{1/2}$ は反応物の初濃度 $[A]_0$ の一次の逆数に比例する。

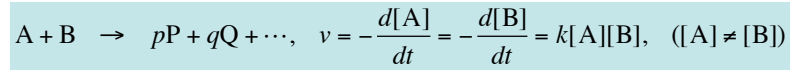
$$[A] = (1/2)[A]_0, \quad t_{1/2} = \frac{1}{k'[A]_0}$$

一般に、この型の n 次反応では、半減期 $t_{1/2}$ は反応物の初濃度 $[A]_0$ の $(n-1)$ 次の逆数に比例する。→次回

(3) 反応例(気相反応)



● 型 II の反応



(1) 積分型速度式 [速度式を変数分離して、積分する]

- ・反応物A, Bの初濃度 ($t=0$) をそれぞれ a, b とし、時間 $0 \sim t$ の間に反応したA, Bの反応濃度を x とする。
- ・時間 t での反応物A, Bの濃度: $[A] = a - x, [B] = b - x$

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

$$\frac{dx}{(a-x)(b-x)} = \frac{1}{a-b} \left(\frac{dx}{b-x} - \frac{dx}{a-x} \right) = k dt \quad (\text{変数分離})$$

$$\int_0^t k dt = \int_0^x \frac{1}{a-b} \left(\frac{dx}{b-x} - \frac{dx}{a-x} \right) \quad (\text{積分})$$

$$\begin{aligned} \therefore kt &= \frac{1}{a-b} [-\ln(b-x) + \ln(a-x)]_0^x = \frac{1}{a-b} \left(\ln \frac{a-x}{b-x} - \ln \frac{a}{b} \right) \\ &= \frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \end{aligned}$$

・整理すると

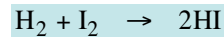
$$\ln \frac{(a-x)}{(b-x)} = (a-b)kt + \ln \frac{a}{b} \quad [k: (\text{mol dm}^{-3})^{-1} \text{s}^{-1}]$$

(2) この反応の特徴

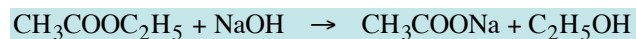
- ・ $\ln [(a-x)/(b-x)]$ vs t プロットは直線。傾き(勾配)は $(a-b)k$

(3) 反応例

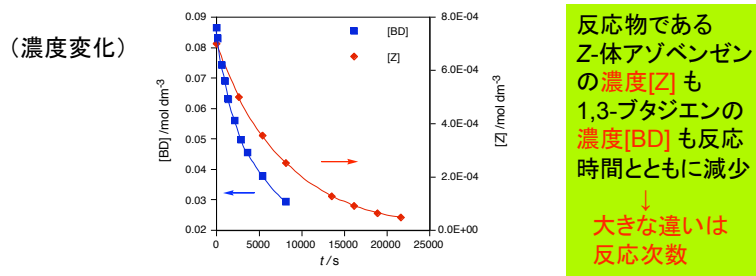
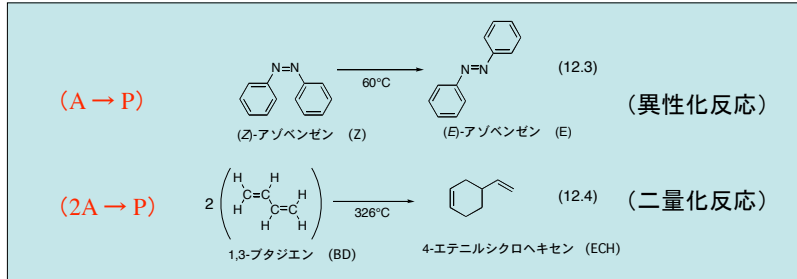
・気相反応



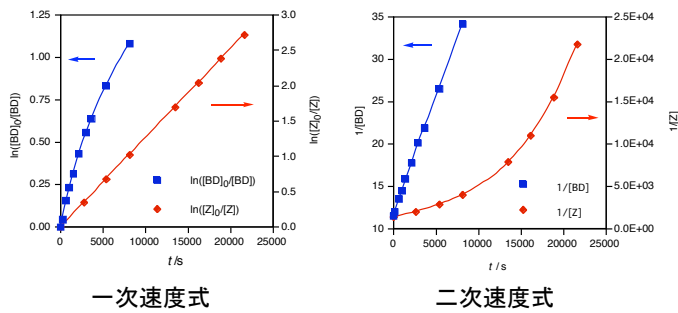
・溶液内反応: エステルのケン化反応



8-2-3 実験例(溶液内反応)



(速度式との対応)



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

$$\frac{1}{[A]} = k't + \frac{1}{[A]_0}$$

ともに素反応であるが、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の他の分子と衝突して活性化エネルギー以上のエネルギーを得ると、1分子で異性化する。
 ・ブタジエンは2分子が会合しなければ反応が起こらない。