

第11章 反応速度

[この章の学習目標] 化学反応速度に関する知識

(1) 化学反応速度論

化学反応速度論 (chemical kinetics)

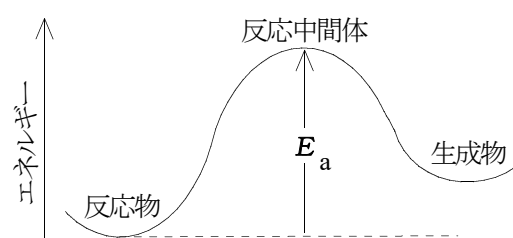


図1. 反応の経路

アーレニウス (Arrhenius) の式

$$k = A e^{-E_a / RT} \quad \dots\dots (1)$$

反応速度定数 (k , reaction rate constant)

頻度因子 (A , frequency factor), 活性化エネルギー (E_a , activation energy)

[問1] ある反応の活性化エネルギーは 60 kJ/mol である。つぎの場合について、反応速度定数 k の比を計算せよ。ただし、頻度因子 A は一定の値(定数)とする。

(a) 20°C と 30°C

(b) 40°C と 50°C

《 $k(30^\circ\text{C}) / k(20^\circ\text{C}) = 2.252$, $k(50^\circ\text{C}) / k(40^\circ\text{C}) = 2.040$ 》

[問2] イソシアン酸 m -トリルと n -ブタノールとの間の反応について、つぎのような反応速度定数を得た。頻度因子 A と活性化エネルギー E_a を求めよ。

温度/ $^\circ\text{C}$	$k \times 10^5 / \text{dm}^3 \text{s}^{-1} \text{mol}^{-1}$
0.0	4.04
7.0	7.72
15.0	12.9
25.0	25.1

《 $A = 9.16 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $E_a = 48.83 \text{ kJ mol}^{-1}$ 》

触媒 (catalyst)

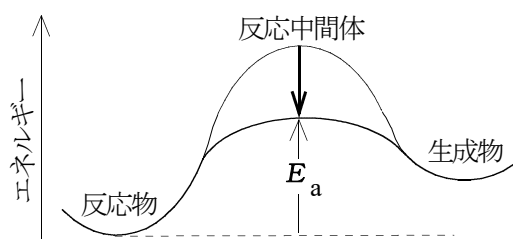


図2. 反応経路への触媒の影響

[問3] [問2]の反応で、適当な触媒を使うことによって、この反応の活性化エネルギー E_a が半分になったとする。ただし、頻度因子 A は触媒の存在によって影響を受けない。

(a) 25.0°C において、反応速度定数は、どれだけか?

(b) 25.0°C における反応速度は、触媒がない場合の何倍になったか?

《 $k = 4.84 \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, 1.93×10^4 倍 》

(2) 反応速度



$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{p} \frac{d[P]}{dt} = \frac{1}{q} \frac{d[Q]}{dt} \quad \dots\dots (3)$$

[問4] 水酸化アルミニウムと硫酸から、硫酸アルミニウムと水が生成する反応がある。ある反応条件下のある瞬間に、水酸化アルミニウムの濃度が毎秒0.04 mol/Lの割合で減少していたとすると、その時の硫酸、硫酸アルミニウム、水の濃度の毎秒の変化を示せ。 《それぞれ毎秒 0.06 mol/L減少, 0.02 mol/L増加, 0.12 mol/L増加》

[補足1] 水酸化アルミニウムと硫酸から、硫酸アルミニウムと水が生成する反応は、

$$2Al(OH)_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + 6H_2O$$
 である。そこで、(矢印(→)の所を1mol通過したと考えると、) $Al(OH)_3$ は2mol減少し、 H_2SO_4 は3mol減少し、 $Al_2(SO_4)_3$ は1mol増加し、 H_2O は6mol増加することになる。矢印の位置での速度を『 v 』で表すと、
 $Al(OH)_3$ の(増加する方向が"+", 減少する方向が"-")速度 : $d[Al(OH)_3]/dt = -2v$
 H_2SO_4 が増減する速度 : $d[H_2SO_4]/dt = -3v$
 $Al_2(SO_4)_3$ が増減する速度 : $d[Al_2(SO_4)_3]/dt = +v$
 H_2O が増減する速度 : $d[H_2O]/dt = +6v$
 である。それぞれを、「 $v =$ 」の形にすると、

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[Al(OH)_3]}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{d[H_2SO_4]}{dt} = \frac{d[Al_2(SO_4)_3]}{dt} = \frac{1}{6} \frac{d[H_2O]}{dt}$$

(3) 1次反応

1次反応 (first-order reaction) , 単分子反応 (unimolecular reaction)



$$v = k[A] \quad \dots\dots (5)$$

[問5] (a) 反応速度に関する式と、1次反応についての式から、つぎの関係式を導け。

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$$
 (b) この関係式は、微分方程式として表されている。初期条件として、 $t=0$ のとき、 $[A]=[A]_0$ である。この微分方程式を解くと、つぎの式になることを確かめよ。

$$[A] = [A]_0 e^{-kt}$$

[問6] ウラン (Uranium, U, 原子量=238.03) は徐々に放射線を出しながら鉛 (Lead, Pb, 原子量 = 207.19) に壊変していく ($U \rightarrow Pb$)
 (a) ある岩石は、ウラン 1.000 mg に対して鉛を 0.214 mg 含んでいた。ウランと鉛は、何 mol ずつ存在するか。
 (b) ウランの壊変は、1次反応によって進むから、

$$[A] = [A]_0 e^{-kt}$$
 の関係がある。考えている系の体積を上式の両辺に掛けると、

$$n_A = n_{A_0} e^{-kt}$$
 である。ただし、 n_A は時間 t での成分 A の量(単位: mol), n_{A_0} は時間零(壊変反応を開始した時点)での成分 A の量(単位: mol)である。さて、ウラン 1.000 mg に対して鉛を 0.214 mg 含んでいた試料では、 n_{A_0} はどれだけか。
 (c) この鉛はすべてウランから生じたものとして、この岩石がつくられた年代を推定せよ。ただし、このウランから鉛への壊変反応の速度定数 k は、 $4.87 \times 10^{-18} [s^{-1}]$ である。
 《 $4.201 \times 10^{-6} \text{ mol}$, $1.033 \times 10^{-6} \text{ mol}$, $5.234 \times 10^{-6} \text{ mol}$, $4.514 \times 10^{16} \text{ s}$ (14.3億年)》

(4) 2次反応

2次反応 (second-order reaction)



$$v = k[A]^2 \quad \dots\dots (7)$$



$$v = k[A][B] \quad \dots\dots (9)$$

[問7] 同じ種類の分子同士が衝突して反応する2次反応について、つぎの問に答えよ。

(a) 反応速度に関する式と、2次反応についての式から、つぎの関係式を導け。

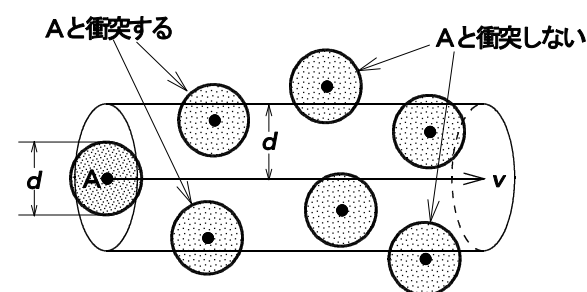
$$-\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$$

(b) この関係式は、微分方程式として表されている。初期条件として、 $t=0$ のとき、 $[A]=[A]_0$ であることから、この微分方程式を解くと、つぎの式になることを示せ。

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = 2kt \quad \text{または} \quad [A] = 1 / (2kt + \frac{1}{[A]_0})$$

[問8] 2個の気体分子が衝突することによって、反応が進む場合を考えてみる。

ある気体分子が空間中に、一様に、単位体積あたり n 個の割合で存在しているとする。この空間を、直径 d の球状分子が速度 v で進んでいる。この分子が、単位時間に他の分子と衝突する回数は、他の分子が静止しているとする、半径 d 、長さ v の円筒 (体積: $\pi d^2 v$) の内部に存在する分子の数 ($\pi d^2 v \times n$) に等しい。実際には、他の分子も動いているから、上で求めた値の $\sqrt{2}$ 倍となる。したがって、単位時間あたりの衝突回数は、 $\sqrt{2} \pi n d^2 v$ となる。



(a) 1個の気体分子が単位時間に他の分子と衝突する回数が $\sqrt{2} \pi n d^2 v$ となることを確認せよ。

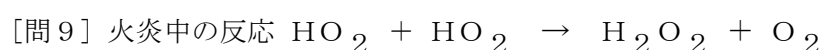
(b) 単位体積 (n 個の分子がある)、単位時間あたりの分子同士の衝突回数は、1個の分子の衝突回数が $\sqrt{2} \pi n d^2 v$ であることから、

$$\frac{\sqrt{2} \pi n^2 d^2 v}{2}$$

となることを示せ。

(c) 気体分子の平均速度 (二乗平均速度) は、 $\sqrt{\frac{3RT}{M}}$ で与えられる。ここで、 M は気体分子のモル質量 (1モルの質量) である。水素分子 (分子量: 2.02) では、 25°C のとき、 $v = 1920 \text{ m s}^{-1}$ であることを確かめよ。

(d) 25°C 、 1 atm の水素分子 (直径を 0.1 nm と仮定) の単位体積、単位時間あたりの衝突回数を計算すると、 $2.6 \times 10^{34} \text{ 回 m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ となることを確かめよ。



は2個の分子が衝突する反応である。活性化エネルギーは、ほぼ“零”である。 HO_2 分子量は 33.0 である。分子の直径を 2.4 \AA とすると、アーレニウス(Arrhenius)の式におけるこの反応の頻度因子が、 1000 K 、 1 atm の状態で、 $6.7 \times 10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ になることを確かめよ。ただし、以下の事項に注意する。

- ① 活性化エネルギーがほぼ“零”である場合には、アーレニウスの式から、 k (反応速度定数) = A (頻度因子) である。
- ② 活性化エネルギーがほぼ“零”であるから、 HO_2 同士の衝突回数は、上の反応の反応速度 v を与える。
- ③ v (反応速度) = $k[\text{HO}_2]^2$ である。
- ④ 単位として m 、 dm 、 g 、 kg 、 atm 、 Pa 、個数および mol などが混在しているので、適切に換算する必要がある。

[問10] 単位体積，単位時間あたりの衝突回数 N は，

$$N = \frac{\sqrt{2} \pi n^2 d^2 v}{2}$$

で， n は単位体積に存在する分子の数， d はその分子の直径， v はその分子の平均速度である。速度 v は，

$$v = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

で表される。ここで， M は分子のモル質量である。

- (a) 556 K, 1 atm のヨウ化水素(HI)が存在する。ヨウ化水素が，単位体積，単位時間あたりに衝突する回数を求めよ。ただし，ヨウ化水素の直径 d は 3.8 Å とし，その分子量は 127.9 である。
- (b) $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$ の反応の 556 K での反応速度定数 $k / \text{cm}^3 \text{s}^{-1} \text{mol}^{-1}$ は 3.517×10^{-4} である。556 K, 1 atm で，単位体積，単位時間あたりに反応により消失するヨウ化水素分子の数を求めよ。
- (c) ヨウ化水素分子の衝突回数と，反応により消失するヨウ化水素分子の数との比から，アレニウスの式の活性化エネルギーを求めよ。

[問11] $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$ の反応の 556 K での反応速度定数 $k / \text{cm}^3 \text{s}^{-1} \text{mol}^{-1}$ は 3.517×10^{-4} である。

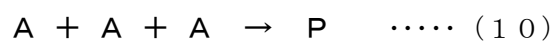
- (a) ヨウ化水素の初濃度が $0.0218 \text{ mol dm}^{-3}$ であるとき，ヨウ化水素と水素の濃度の時間変化を図示せよ。
- (b) ヨウ化水素の初濃度が $0.0218 \text{ mol dm}^{-3}$ であるとき，ヨウ化水素の濃度が半分になる時間を求めよ。
- (c) ヨウ化水素の初濃度が $0.0109 \text{ mol dm}^{-3}$ であるとき，ヨウ化水素の濃度が半分になる時間を求めよ。

[問12] $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}=\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$ の反応速度定数は $39.2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ であるという。pH=12 (すなわち， $[\text{OH}^-]=0.01 \text{ mol dm}^{-1}$) の溶液中で， $0.0001 \text{ mol dm}^{-1}$ のニトロエタンを含む溶液がある。

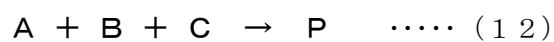
- (a) 10分後に，溶液中に残っているニトロエタンの濃度を求めよ。
- (b) OH^- が大過剰に存在するので，一定であると見なすことにより，10分後のニトロエタンの濃度を求めよ (擬1次反応：反応速度が「1次反応」と同じ形で表される反応)。

(5) 3次反応

3次反応 (third-order reaction)



$$v = k[\text{A}]^3 \quad \dots\dots (11)$$



$$v = k[\text{A}][\text{B}][\text{C}] \quad \dots\dots (13)$$

[問13] 同じ種類の分子同士が衝突して反応する3次反応について，つぎの問に答えよ。

- (a) 反応速度に関する式と，3次反応についての式から，次式になることを示せ。

$$-\frac{1}{3} \frac{d[\text{A}]}{dt} = k[\text{A}]^3$$

- (b) この関係式は，微分方程式として表されている。初期条件として， $t=0$ のとき， $[\text{A}]=[\text{A}]_0$ であることから，この微分方程式を解くと，つぎの式になることを確かめよ。

$$\frac{1}{[\text{A}]^2} - \frac{1}{[\text{A}]_0^2} = 6kt \quad \text{または} \quad [\text{A}] = \frac{1}{(6kt + \frac{1}{[\text{A}]_0^2})^{1/2}}$$

(6) 平衡反応



$$\frac{d[P]}{dt} = k[A] - k'[P] \quad \dots\dots (15)$$

[問14] 平衡反応 $A \rightarrow P$ において、十分な時間の後には、 P の濃度変化はなくなってしまう (P の濃度が一定になる；平衡状態)。すなわち、

$$\frac{d[P]}{dt} = 0$$

である。この状態での反応物 A と生成物 P の濃度比を、反応速度定数 k と k' で表せ。

[問15] 平衡反応 $A \rightarrow P$ において、 $A \rightarrow P$ の反応の活性化エネルギーは、 $20.21 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $P \rightarrow A$ の反応の活性化エネルギーは、 $24.42 \text{ kJ mol}^{-1}$ であるという。両方の反応の頻度因子が同じ値であると仮定して、平衡状態での反応物 A と生成物 P の濃度比を求めよ。

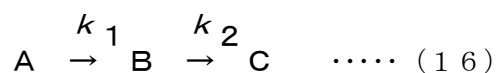
[問16]* 平衡反応の場合には、生成物濃度 $[P]$ が以下の式によって表されることを示せ。

$$\frac{[P]_e}{[A]_0} \ln \frac{[P]_e}{[P]_e - [P]} = k t$$

ただし、 $[A]_0$ は最初に存在した反応物 A の濃度、 $[P]_e$ は平衡状態になった時に存在する生成物 P の濃度である。

(7) 逐次反応

逐次反応 (consecutive reaction)



$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] \quad \dots\dots (17)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] \quad \dots\dots (18)$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[B] \quad \dots\dots (19)$$

[問17]* 逐次反応の場合に、生成物 B の濃度 $[B]$ 、生成物 C の濃度 $[C]$ が以下の式によって表されることを示せ。

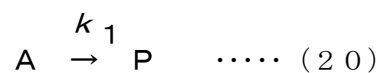
$$[B] = [A]_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} \{ \exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t) \}$$

$$[C] = [A]_0 \left\{ 1 - \frac{k_2 \exp(-k_1 t) - k_1 \exp(-k_2 t)}{k_2 - k_1} \right\}$$

ただし、 $[A]_0$ は最初に存在した反応物 A の濃度である。

(8) 競争反応

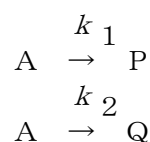
競争反応 (competitive reaction)



$$\frac{d[P]}{dt} = k_1[A] \quad \dots\dots (22)$$

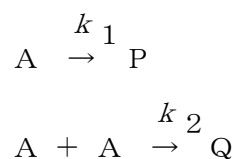
$$\frac{d[Q]}{dt} = k_2[A] \quad \dots\dots (23)$$

[問18] 競争反応の場合に，生成物Pの濃度 [P] ， 生成物Qの濃度 [Q] の時間変化を導出せよ。



$$\ll [P] = \frac{k_1}{k_1 + k_2} [A]_0 e^{-(k_1 + k_2)t} , \quad [Q] = \frac{k_2}{k_1 + k_2} [A]_0 e^{-(k_1 + k_2)t} \gg$$

[問19] 以下の競争反応では，生成するPとQの生成量の比率は，反応開始直後と，反応が進んだときでは，違ってくる。



- (a) より多くの生成物Pを得るには，反応を途中で止めるべきか，それとも最後まで（Aが無くなるまで）反応させた方が有利かを，その理由とともに答えよ。
- (b) より多くの生成物Pを得るには，反応物質Aの濃度を高めにすべきか，それともより希薄な状態で反応すべきかを，その理由とともに答えよ。

(9) 反応次数の決定

積分法

$$\ln[A] \propto t \quad (1 \text{次反応}) \quad \dots\dots (24)$$

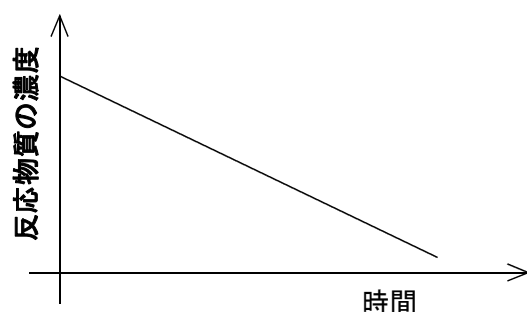
$$1/[A] \propto t \quad (2 \text{次反応}) \quad \dots\dots (25)$$

$$1/[A]^2 \propto t \quad (3 \text{次反応}) \quad \dots\dots (26)$$

微分法 (初速度法)

$$\left\{ \log \left(-\frac{d[A]}{dt} \right) \right\} \propto \log([A]) , \quad \text{反応次数} = \text{slope} \quad \dots\dots (27)$$

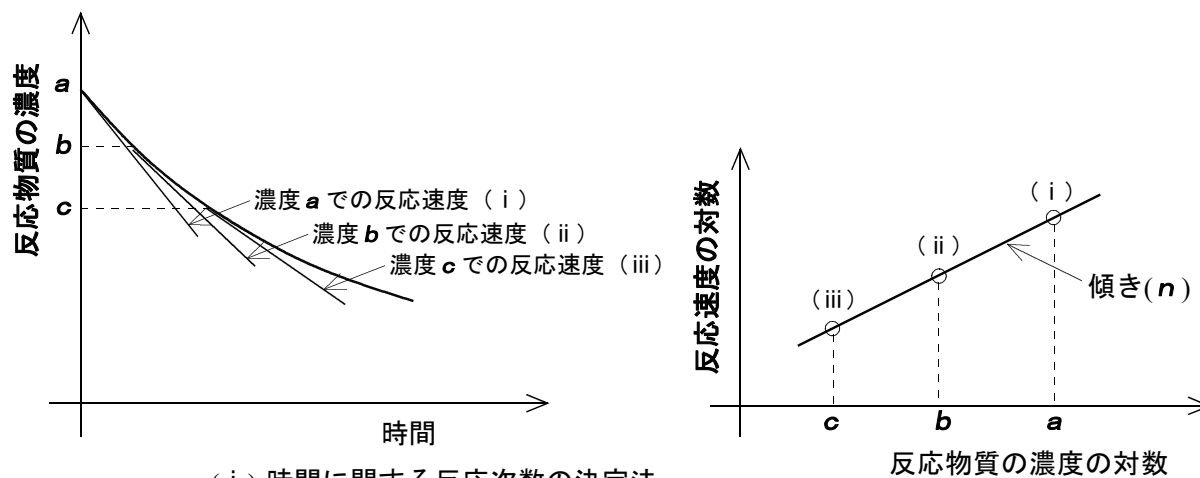
[問20] 反応物の濃度が時間に対して直線的に減少していく反応があった。この場合には，何次反応といえるか？



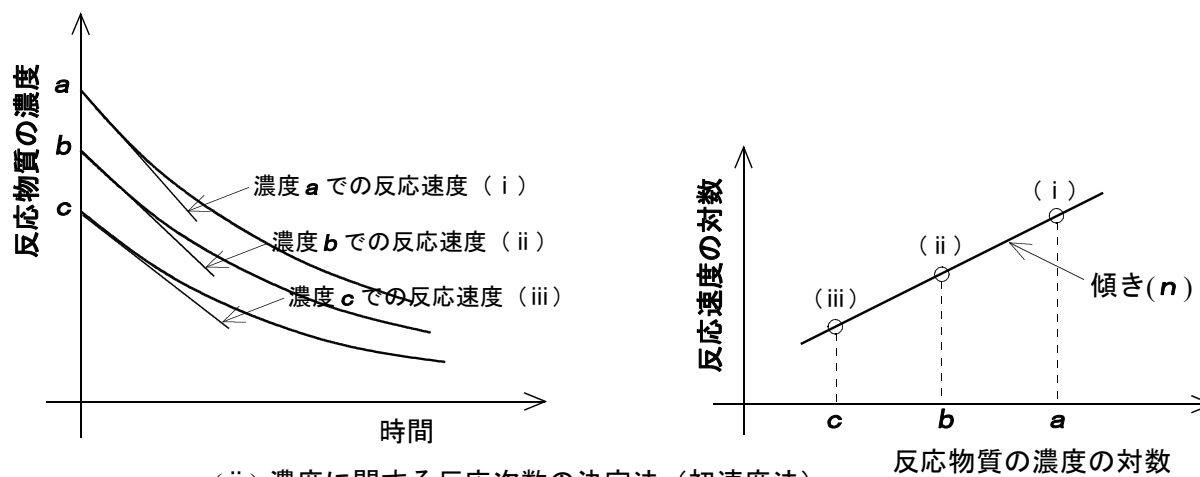
[問 2 1] 反応速度が

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^n$$

で表されるとき、反応物の濃度の対数 $\log([A])$ を横軸に、反応速度の対数 $\log\left(-\frac{d[A]}{dt}\right)$ を縦軸にしてプロットすると、得られた直線の傾き(slope)が、反応次数 n を与えることを示せ。



〈時間の経過にともなって反応物質の濃度が減少、それにとまって反応速度が遅くなることを利用〉



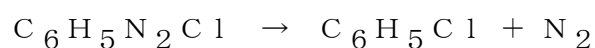
〈最初の(時間“零”の時の)反応物質の濃度を変化させて、その際の反応速度の違いからの解析〉

[問 2 2] アセトアルデヒドの分解反応について、アセトアルデヒドが反応した割合と、その時の分解速度を示す。

反応割合/%	0	5	10	15	20	25	30	35
分解速度/mmHg min ⁻¹	8.85	7.49	6.74	5.90	5.14	4.69	4.31	3.75
	40	45	50					
	3.11	2.67	2.29					

時間に関する反応次数を求めよ。

[問 2 3] 塩化ベンゼンジアゾニウムが分解すると、クロロベンゼンと窒素が生成する。



反応物である塩化ベンゼンジアゾニウムの初濃度を 10.0 g dm^{-3} として、 50°C で反応させたところ、発生した窒素(気体)の体積 (50°C) はつぎのようであった。

時間/min	6	9	12	14	18	22	24	26	30	∞
体積/cm ³	19.3	26.0	32.6	36.0	41.3	45.0	46.5	48.4	50.4	58.3

(a) 積分法で、反応次数と反応速度定数を求めよ。

(b) 微分法で、反応次数と反応速度定数を求めよ。