

反応速度・触媒・速度定数・反応次数について

A. 化学反応の速さの表し方

速さとは単位時間あたりの変化の大きさである。

大きさの値は0以上ですから、速さは0以上の値をとる。

化学反応の速さは単位時間あたりの物質のモル濃度変化の大きさを表すのが一般的。

たとえば、 $aA + bB \rightarrow cC$ (A, B, Cは物質, a, b, cは係数) という反応において、

A, B, Cそれぞれの反応の速さを v_A, v_B, v_C とし、

微小時間 Δt でそれぞれのモル濃度が $\Delta C_A, \Delta C_B, \Delta C_C$ 変化したとすると、

$$v_A = \frac{|\Delta C_A|}{\Delta t}, \quad v_B = \frac{|\Delta C_B|}{\Delta t}, \quad v_C = \frac{|\Delta C_C|}{\Delta t}$$

絶対値を外す場合は、AとBの濃度が減少し、Cの濃度が増加することから、

$$\Delta C_A < 0, \Delta C_B < 0, \Delta C_C > 0 \text{ より, } |\Delta C_A| = -\Delta C_A, |\Delta C_B| = -\Delta C_B, |\Delta C_C| = \Delta C_C$$

$$\text{よって, } v_A = -\frac{\Delta C_A}{\Delta t}, \quad v_B = -\frac{\Delta C_B}{\Delta t}, \quad v_C = \frac{\Delta C_C}{\Delta t}$$

この表し方の問題点は、注目する物質により反応の速さが異なる点である。

そこで、反応の速さを物質に依らない式にする工夫が以下のようになされた。

化学反応式の係数は化学反応時の物質質量変化の大きさまたは濃度変化の大きさの最も簡単な整数比だから、

化学反応式 $aA + bB \rightarrow cC$ においては、 $|\Delta C_A| : |\Delta C_B| : |\Delta C_C| = a : b : c$ である。

この絶対値を外すと $-\Delta C_A : -\Delta C_B : \Delta C_C = a : b : c$

$$\text{これと } v_A = -\frac{\Delta C_A}{\Delta t}, \quad v_B = -\frac{\Delta C_B}{\Delta t}, \quad v_C = \frac{\Delta C_C}{\Delta t} \text{ より,}$$

$$v_A : v_B : v_C = a : b : c \quad \text{すなわち} \quad \frac{v_A}{a} = \frac{v_B}{b} = \frac{v_C}{c}$$

$$\text{よって, } v = \frac{v_A}{a} = \frac{v_B}{b} = \frac{v_C}{c} \text{ とすると, } v = -\frac{1}{a} \frac{\Delta C_A}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta C_B}{\Delta t} = \frac{1}{c} \frac{\Delta C_C}{\Delta t} \text{ となり,}$$

「どの物質で反応の速さを表そうか?」という悩みから解放される。

補足

化学反応速度の定義は、「反応物質が減少する速度または生成物質が増加する速度」である。

したがって、その値が負になることはない。しかし、この定義を知らないと「反応物質は減るから速度は負じゃないの?」と混乱する。

そこで、「化学反応速度」ではなく「化学反応の速さ」とした。

B. モル濃度・速度定数と化学反応の速さ

1. 1段階反応（単純反応）： $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$ を例に

ヨウ化水素 HI が生成する速さ v は、 H_2 と I_2 のモル濃度をそれぞれ $[\text{H}_2]$ 、 $[\text{I}_2]$ で表すと、 $[\text{H}_2] \times [\text{I}_2]$ に比例することが、実験により、わかっている。

したがって、比例定数を k とすると $v = k[\text{H}_2][\text{I}_2]$ となる。

この比例定数 k を **速度定数** といい、その値は、同じ化学反応であれば、温度だけで決まる。

$v = k[\text{H}_2][\text{I}_2]$ となる理由は、以下のように説明できる。

反応が起こるためには、 H_2 分子と I_2 分子が衝突しなければならない。

I_2 が、単位時間あたりに、ある特定の H_2 分子に衝突する回数は $[\text{I}_2]$ に比例する。

H_2 分子が、単位時間あたりに、ある特定の I_2 分子に衝突する回数も $[\text{H}_2]$ に比例する。

したがって、単位時間あたりの衝突回数は $[\text{H}_2] \times [\text{I}_2]$ に比例することになる。

要するに、それぞれが密集状態であればあるほど衝突しやすいということだ。

補足：反応次数

$a\text{A} + b\text{B} + c\text{C} + \dots \rightarrow \text{P}$ （P は生成物）という反応があつて、

P が生成する速さを v とすると、それが $v = k[\text{A}]^\alpha [\text{B}]^\beta [\text{C}]^\gamma \dots$ という形で表される場合、この反応は物質 A について α 次、物質 B について β 次、物質 C について γ 次、 \dots 、全体で $(\alpha + \beta + \gamma + \dots)$ 次であるという。また、 $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ や $(\alpha + \beta + \gamma + \dots)$ を **反応次数**、全体で $(\alpha + \beta + \gamma + \dots)$ 次だから、この反応を $(\alpha + \beta + \gamma + \dots)$ 次反応という。

したがって、 $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$ は、 $v = k[\text{H}_2][\text{I}_2]$ だから、この反応は 2 次反応である。

注意

$\alpha, \beta, \gamma, \dots$ は反応速度実験から求めるものであり、化学反応式から求めるものではない。

また、その値が自然数であるとは限らない。0 とか負の数とか分数とかの場合もある。

「 $a\text{A} + b\text{B} + c\text{C} + \dots \rightarrow \text{P}$ だから、 $\alpha = a, \beta = b, \gamma = c, \dots$ 」と短絡しないように。

2. 多段階反応（逐次反応ともいう）と律速段階： $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 2\text{N}_2\text{O}_4 + \text{O}_2$ を例に

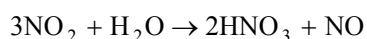
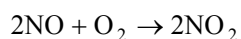
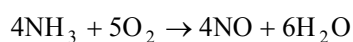
$2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 2\text{N}_2\text{O}_4 + \text{O}_2$ という反応は、一見すると、2 分子の N_2O_5 の衝突反応のように見え、その速さは、 $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$ と同様、 $v = k[\text{N}_2\text{O}_5]^2$ と思えるが、実は $v = k[\text{N}_2\text{O}_5]$ である。これは、 N_2O_5 が N_2O_4 へ変化する反応は、2 分子の N_2O_5 の衝突という単一反應ではなく、複数の反応段階を経る反応であり、反応式 $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 2\text{N}_2\text{O}_4 + \text{O}_2$ は、各段階の反応式から中間生成物を消去し、1 つの反応式にまとめたものだからである。

このような反応を **多段階反応** または **逐次反応**（ちくじはんのう）という。

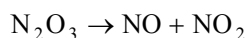
また、多段階反応を構成する各反応を **素反応** という。

たとえば、オストワルト法の反応式 $\text{NH}_3 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ がそうである。

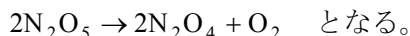
この反応式は以下の 3 つの素反応から中間生成物 NO と NO_2 を除いてまとめものである。



$2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 2\text{N}_2\text{O}_4 + \text{O}_2$ は以下の素反応から成り、



これらから中間生成物 N_2O_3 , NO , NO_2 を消去し、1つの反応式で表すと



各素反応の反応の反応速度測定実験結果をまとめると、次のようになる。

素反応	反応の速さ (相対的)	反応速度式
$\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$	非常に遅い	$v_1 = k_1[\text{N}_2\text{O}_5]$
$\text{N}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{NO} + \text{NO}_2$	速い	$v_2 = k_2[\text{N}_2\text{O}_3]$
$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{NO} \rightarrow 3\text{NO}_2$	速い	$v_3 = k_3[\text{N}_2\text{O}_5][\text{NO}]$
$2\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4$	速い	$v_4 = k_4[\text{NO}_2]^2$

ただし、 $v_1 \ll v_2, v_3, v_4$

全体の反応の速さは、当然、極端に遅い反応に支配される。

渋滞につかまると目的地に着く速さが遅くなるように。

$v_1 \ll v_2, v_3, v_4$ だから、全体の反応の速さ $v = v_1$ としても、誤差から考えて、問題ない。

よって、反応の速さは $v = v_1 = k_1[\text{N}_2\text{O}_5]$ となる。

また、反応の速さが v_1 である反応、すなわち素反応 $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$ は、

$2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 2\text{N}_2\text{O}_4 + \text{O}_2$ の反応の速さを支配する (律する) 反応段階だから、

この反応段階を **律速段階** という。

補足：素反応から全体の反応式 $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 2\text{N}_2\text{O}_4 + \text{O}_2$ を求める方法

中間生成物 (中間体) の N_2O_3 , NO , NO_2 をそれぞれ a , b , c とおき、

\rightarrow の代わりに $=$ を使い、反応式を方程式として扱うと、

$$\text{N}_2\text{O}_5 = a + \text{O}_2 \quad \dots \textcircled{1}$$

$$a = b + c \quad \dots \textcircled{2}$$

$$\text{N}_2\text{O}_5 + b = 3c \quad \dots \textcircled{3}$$

$$2c = \text{N}_2\text{O}_4 \quad \therefore c = \frac{1}{2}\text{N}_2\text{O}_4 \quad \dots \textcircled{4}$$

$$\textcircled{1}, \textcircled{2} \text{ より, } \text{N}_2\text{O}_5 = b + c + \text{O}_2 \quad \dots \textcircled{5}$$

$$\textcircled{3}, \textcircled{4} \text{ より, } b = \frac{3}{2}\text{N}_2\text{O}_4 - \text{N}_2\text{O}_5 \quad \dots \textcircled{6}$$

$$\textcircled{4} \sim \textcircled{6} \text{ より, } \text{N}_2\text{O}_5 = \frac{3}{2}\text{N}_2\text{O}_4 - \text{N}_2\text{O}_5 + \frac{1}{2}\text{N}_2\text{O}_4 + \text{O}_2 \quad \therefore 2\text{N}_2\text{O}_5 = 2\text{N}_2\text{O}_4 + \text{O}_2$$

ゆえに、 $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 2\text{N}_2\text{O}_4 + \text{O}_2$

C. 化学反応の速さと温度・触媒

温度要因

一般に温度が上昇すると反応が速くなる。これは温度上昇に伴い、
反応分子の

- (1) 熱運動が激しくなり、衝突頻度が増す。
- (2) 活性化エネルギー以上のエネルギーをもつ分子の割合が増す。
ことによる。

一般に、温度が 10K 上昇すると、反応の速さは約 2~3 倍になるといわれている。
したがって、温度が 10K 上昇すると反応の速さが 2 倍になるとすると、

温度が 30K 上昇したとの反応の速さはもとの速さの $2^{\frac{30}{10}} = 2^3 = 8$ 倍になる。

触媒要因

反応に触媒を用いると反応の速さが変化する。

これは、触媒が反応の活性化エネルギーを変化させるからである。

(活性化エネルギー：1mol の活性錯体を生成するのに必要とするエネルギー)

正触媒を加えると、活性化エネルギーが小さくなり、反応速度が大きくなる。

負触媒を加えると、活性化エネルギーが大きくなり、反応速度が小さくなる。

単に「触媒」といえば正触媒を指す。

活性化エネルギーが変化することは、反応経路が変わることを意味するが、
物質の反応前後の状態は、触媒の影響を受けないので、反応熱は変化しない。

補足：均一触媒と不均一触媒

明確な境界により他の部分と区別される均一部分を相という。

それが固体である相を固相、液体である相を液相、気体である相を気相という。

考えたり扱ったりする対称となる部分を系いうが、系が 1 つの相から成る系を均一系、

2 つ以上の相からなる系を不均一系という。したがって、反応物と同じ相で反応する触媒を
均一触媒、異なる相で反応する触媒を不均一触媒という。

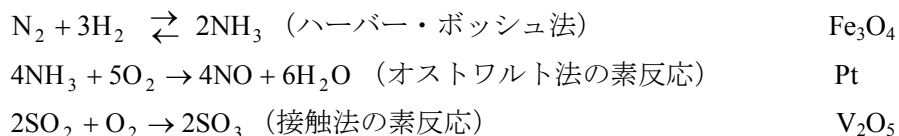
均一触媒（反応溶液に溶けた触媒（酵素）など）の反応のしくみの例

反応物が触媒に結合 → 反応物-触媒中間体(活性錯体) → 生成物-触媒複合体 →
生成物と触媒が解離し、触媒は再び反応物と結合

不均一触媒（反応溶液と固体の触媒など）の反応のしくみの例

触媒表面の原子に反応物が結合 → 中間体(活性錯体) →
生成物が触媒表面から脱離

以下に入試に出題される主な不均一触媒を列挙しておく。



詳細

速度定数 k について

反応速度式の比例定数 k は速度定数と呼ばれる各化学反応固有の温度の関数である。

$$\text{アレニウスの実験式: } k = Ae^{-\frac{E}{RT}}$$

A : 頻度因子 (活性錯体の生成しやすさの指標で各化学反応に固有の定数)

E : 活性化エネルギー (活性錯体 1mol を生成するのに必要とするエネルギー)

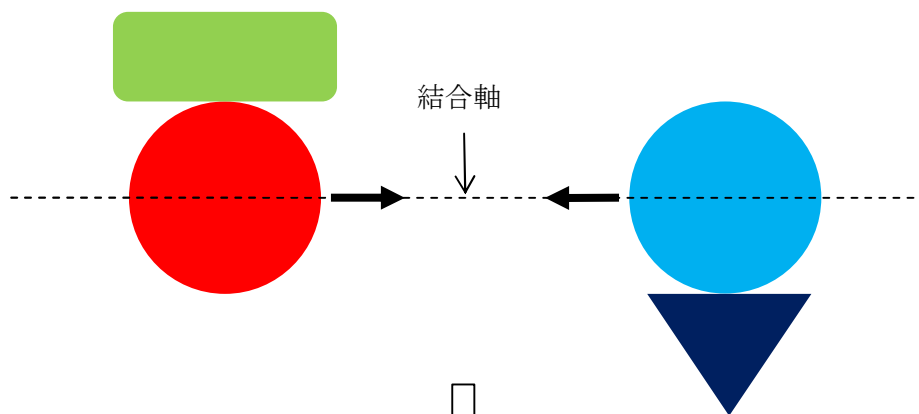
R : 気体定数, T : 絶対温度

$e^{-\frac{E}{RT}}$: 活性化エネルギー E 以上のエネルギーをもっている分子の割合

反応速度は衝突頻度, 活性錯体の形成しやすさ, 活性化エネルギーをもつ分子の割合で決まり, これらのうち, 衝突回数を決めるのはモル濃度, 活性化エネルギーをもつ分子の割合を決めるのは温度である。

2次反応における「反応物 ⇒ 活性錯体 ⇒ 生成物」の流れ

運動エネルギーの和が活性化エネルギーより大きい2分子が生成物の結合軸の向きに接近する。



分子の表面は電子の雲だから, 接近に伴い, 2分子間の静電的反発力が大きくなる。その結果, 運動エネルギーが減少し, 静電エネルギーが増加する。



静電エネルギーは、分子内の原子間の結合を切断し、分子間の原子間に新たな結合を生成する仕事に使われ、余ったエネルギーは、生成物の運動エネルギーとなる。

