

# 反応速度と化学平衡

金沢工業大学 基礎教育部

西 誠

## ねらい

化学反応とは分子を構成している原子が組み換え、新しい分子構造を持つことといえます。この化学反応がどのように起こるのか、どのような速さでどの程度の分子が組み換えるのかは、反応の種類や、濃度、温度などの条件で決まってきます。そして、このような反応の進行方向や速度を正確に予測するために、いろいろな数学、物理的な考え方を取り入れて化学反応の理論体系が作られています。しかしながら、数学的考え方を取り入れた説明は教科書の中には最終的な式しか書かれていないので、その式の意味を理解するのは大変です。

そのため、ここでは化学反応について述べるとともに、化学反応速度や化学平衡においてどのような数学的な考え方が取り入れられているかを記述してあります。これを読んで反応速度や化学平衡において使われている式がどのように導き出されているかを確認することによって、化学反応がより理解できるのではないのでしょうか。

## 目次

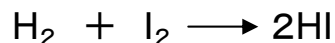
1. 化学反応について
2. 化学反応の速度について
3. 反応速度と濃度
4. 反応次数と反応速度
5. 化学平衡と質量作用の法則

# 1. 化学反応について

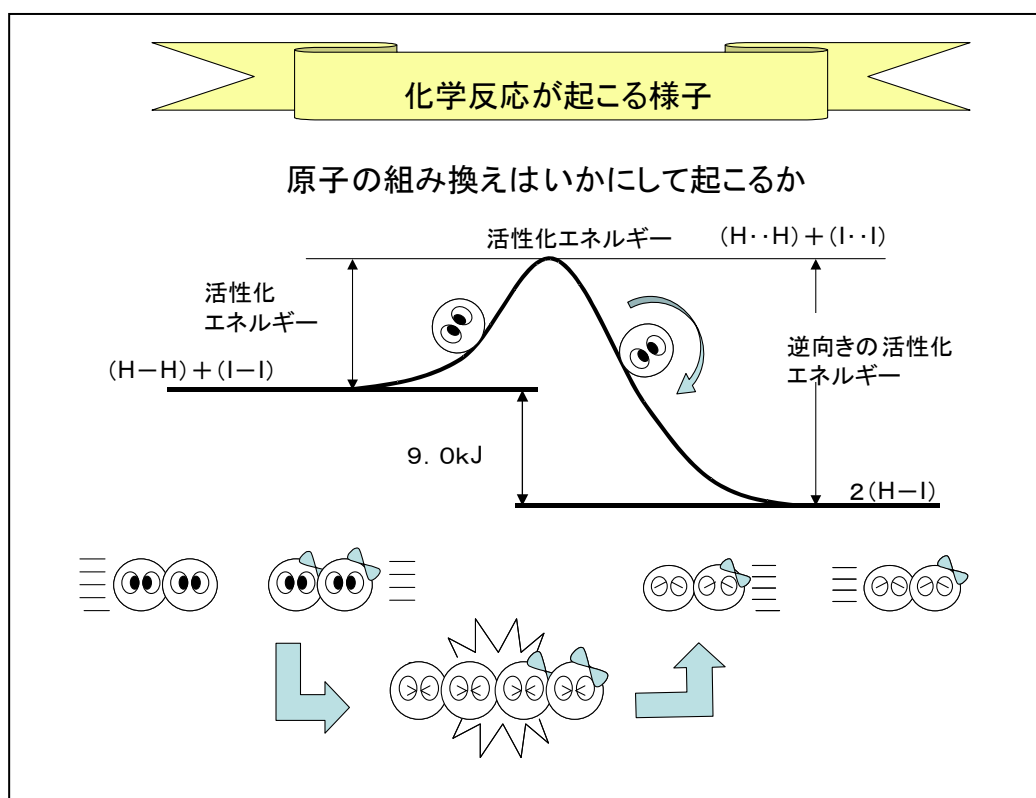
ある物質とある物質が会ってそれぞれの持っている原子の組み換えが起こることを化学反応といいます。

ここで、化学反応はなぜ起こるのか考えて見ます。

物質が会っても、必ず化学反応によって原子の組み換えが起こるわけではありません。原子を切断し、別の原子と結合するためのエネルギーが必要になります。たとえば、下記の反応を考えます。



この場合、 $\text{H}_2$ と $\text{I}_2$ の分子の結合を切り離すためのエネルギーが必要になります。ちなみに、 $\text{H}_2$ と $\text{I}_2$ の分子がエネルギーをもらって新しい結合（ $\text{H-I}$ ）をつくりかける状態を活性化状態といいます。そして、この状態は運動している分子が衝突することによって作り出されます。つまり、運動している物質同士が衝突することによって得られるエネルギーが活性化エネルギー以上になったとき、分子が活性化状態になり原子の組み換えが起こって化学反応が起こるのです。



## 2. 化学反応の速度について

化学反応は反応する物質があつてはじめて起こります。例えばAという物質とBという物質から物質Cができる



の化学反応を考えます。このとき、A、Bが反応物質であり、Cが生成物質となります。化学反応は、AとBの分子が衝突して活性化状態を作り出すことによって起こることになります。したがって、A分子とB分子の会合回数が多いほうが、反応が多く起こる可能性が高くなります。(出会わなければ反応できません。)

反応がどれだけの速さで進むのかは時間あたりどれだけの濃度が反応したかで表されます。つまり、反応速度 $v$ は時間あたりどの程度反応物質が減っているかで考えると、A、Bの物質の濃度を[A]、[B]とすると

$$v = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} \qquad v = -\frac{\Delta[B]}{\Delta t} \qquad (1)$$

となります。反対に生成物質Cがどれだけ増えているかで考えれば、Cの物質の濃度を[C]、として

$$v = \frac{\Delta[C]}{\Delta t} \qquad (2)$$

と表せます。そして、もし、 $\Delta t \rightarrow 0$ とすれば、反応速度は微分の形として

$$v = -\frac{d[A]}{dt} \qquad v = -\frac{d[B]}{dt} \qquad v = \frac{d[C]}{dt} \qquad (3)$$

で表されることとなります。

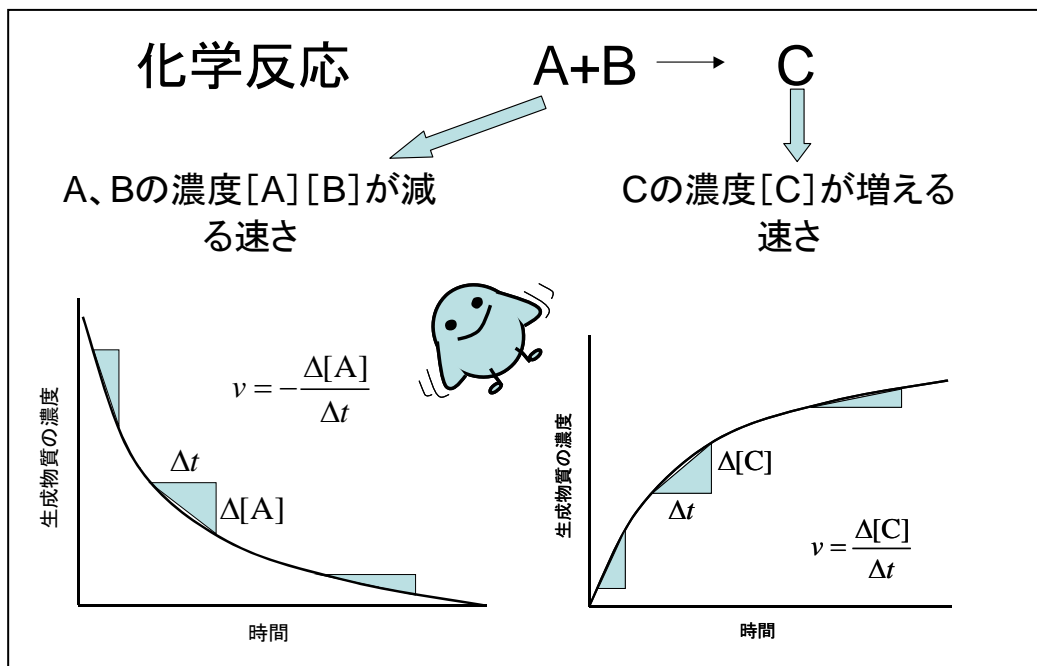


図2. 化学反応速度について

### 3. 反応速度と濃度

次に



の反応を実際にさせてみます。このとき、最初 A、B はふんだんにあるため、反応速度は大きくなりますが、反応が進むにつれて、徐々に反応する物質が減って行くため、反応する頻度は減って、反応速度が小さくなります。このように、反応速度は濃度に比例します。

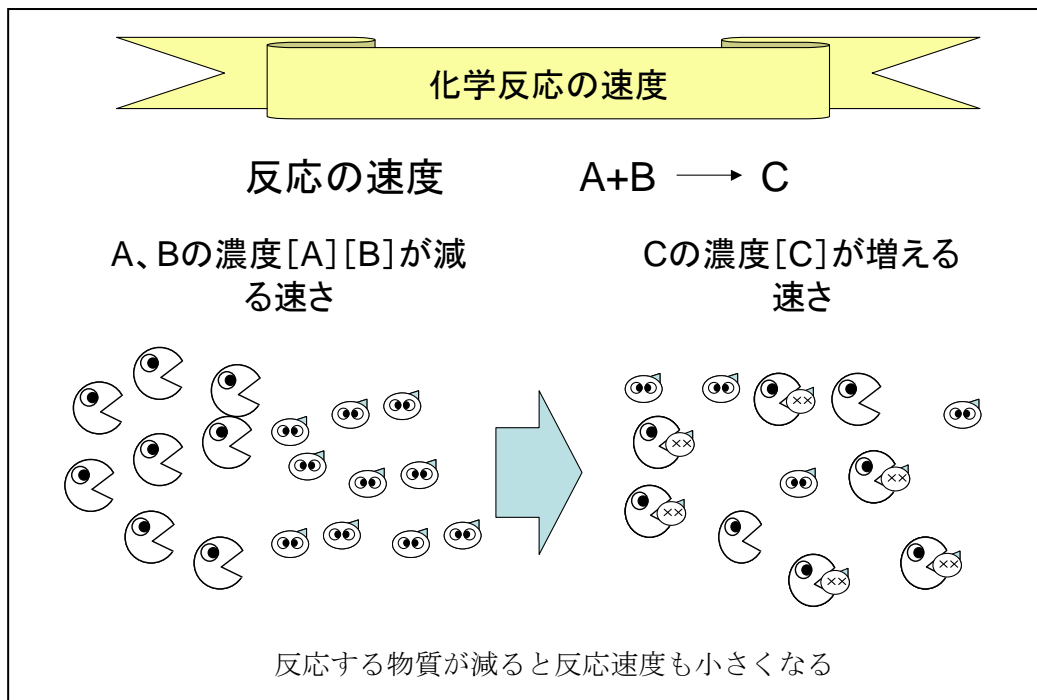


図3. 反応の速度

具体的には、反応物質の濃度を [A]、[B] とすると反応速度は

$$v = k[A][B] \tag{4}$$

と書くことができます。(kは反応速度定数)つまり、反応速度は濃度の積に比例するのです。

たとえば、分子が1個ずつしかなければ、衝突の頻度は1×1しかありませんが、分子の数が3個ずつあれば3×3となるのです。

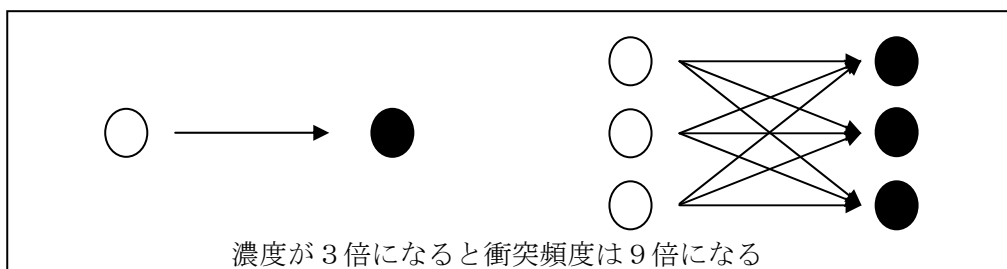


図4. 濃度と衝突頻度

#### 4. 反応次数と反応速度

ここでは、代表的な化学反応である 1 次反応と 2 次反応について反応速度定数を求めてみます。

##### (1) 1 次反応と反応速度

化学反応において



のような反応物質が 1 つの場合を 1 次反応といいます。もし、この反応において最初の A の濃度を  $a(\text{mol})$  とします。そして、時間  $t$  の経過後に  $x(\text{mol})$  反応したと仮定すると、A、B、C、 $\dots$  の濃度はそれぞれ以下のようにになります。



	A	→	B	+	C	+	---
反応前	$a$		$0$		$0$		
$t$ 秒後	$a-x$		$x$		$x$		

これより時間  $t$  の経過後の A、B、C の反応速度は式 (3) より

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d(a-x)}{dt} \quad v = \frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = \frac{dx}{dt} \quad (5)$$

となります。また、反応速度は濃度に比例することから (4) より

$$v = k[A] = k(a-x) \quad (6)$$

と書くことができます。

これらの式を使うことによって反応速度定数  $k$  を求めることができます。すなわち、(5) (6) 式より、以下の式を得ることができます。

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x) \quad (7)$$

そして、この式を変数分離型の微分方程式として以下のように変形します。

$$\frac{dx}{(a-x)} = kdt$$

この式を積分すると、以下のように計算できます。

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

$$[-\log(a-x)]_0^x = [kt]_0^t$$

$$-\log(a-x) + \log a = kt$$

そして、最終的には

$$k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x} \quad (8)$$

となり、反応速度定数を得ることができます。

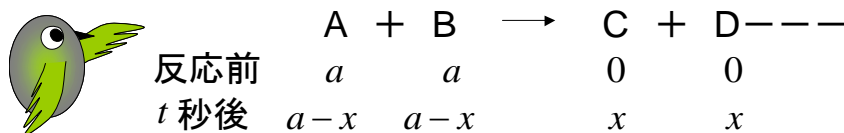
(1) 2次反応と反応速度

化学反応において



のような反応物質が2つの場合を2次反応といいます。この反応においても同様の考え方で計算できます。

最初のA、Bの濃度をa(mol)とします。そして、時間tの経過後にx(mol)反応したと仮定すると、A、B、C、D - - - の濃度はそれぞれ以下ようになります。



これより時間tの経過後のA、B、C、Dの反応速度は式(3)より

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = -\frac{d(a-x)}{dt}$$
$$v = \frac{d[C]}{dt} = \frac{d[D]}{dt} = \frac{dx}{dt} \quad (9)$$

となります。また、反応速度は濃度に比例することから(4)より

$$v = k[A][B] = k(a-x)(a-x) \quad (10)$$

と書くことができます。

これらの式を使うことによって反応速度定数kを求めることができます。すなわち、(5)(6)式より、以下の式を得ることができます。

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2 \quad (11)$$

ここから、1次反応と同様に変数分離型の微分方程式として解いていきます。すなわち

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)^2} = \int_0^t k dt$$

$$\left[ (a-x)^{-1} \right]_0^x = [kt]_0^t$$

$$\frac{1}{(a-x)} - \frac{1}{a} = kt$$

そして、最終的には

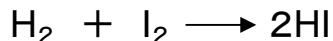
$$k = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)} \quad (12)$$

となり、kを求めることができます。

## 5. 化学平衡と質量作用の法則

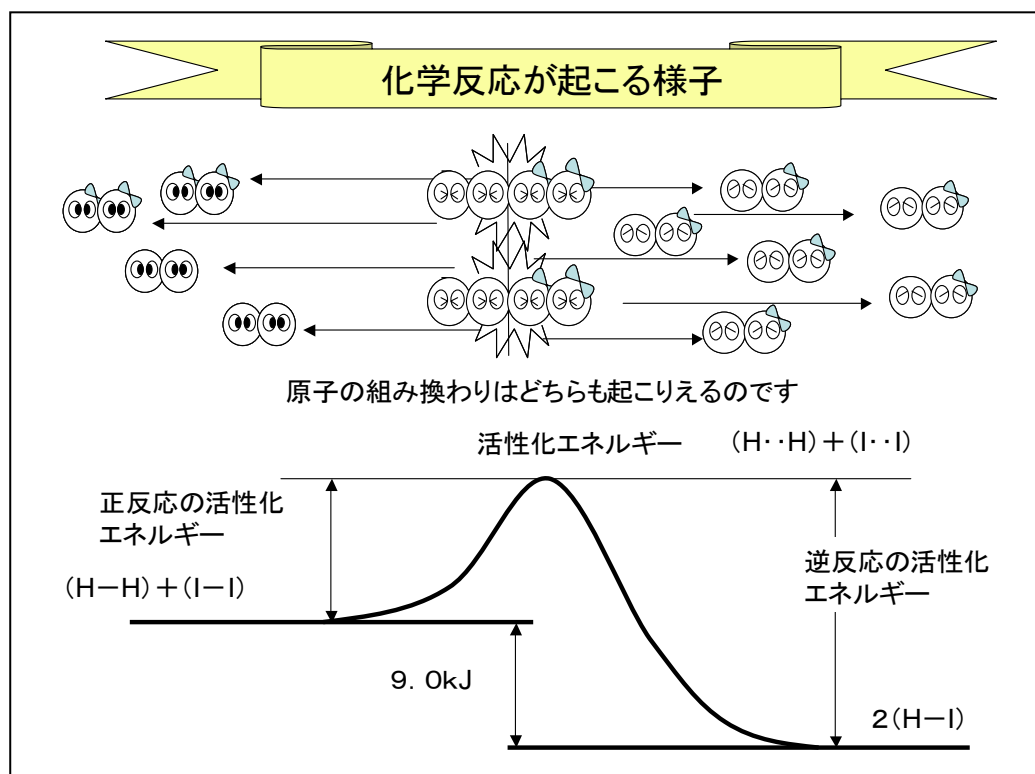
### (1) 化学平衡

もう一度、以下の化学反応を考えます。



化学反応でも説明したようにこの反応では  $\text{H}_2$  と  $\text{I}_2$  の分子が衝突することによって分子が活性化状態になり原子の組み換えが起こって新しい結合状態  $\text{HI}$  を作ります。

ここで、注意しなければいけないことが1つあります。 $\text{H}_2$  と  $\text{I}_2$  の分子が結合してできた新しい結合 ( $\text{H-I}$ ) が、別の  $\text{HI}$  と衝突した場合、もしそのときのエネルギーが活性化状態以上であれば、再び原子を組み換えて  $\text{H}_2$  と  $\text{I}_2$  の分子にもどってしまう可能性もあるのです。



以上のことから、 $\text{H}_2$  と  $\text{I}_2$  を反応させたとき、以下のようになることがわかるはずです。つまり、まず、最初は  $\text{H}_2$  と  $\text{I}_2$  しかないため、 $\text{H}_2$  と  $\text{I}_2$  が  $\text{HI}$  になる反応が起きます（正反応といいます）。しかし、反応が進むと  $\text{HI}$  が増えてきて、 $\text{HI}$  同士が衝突して  $\text{H}_2$  と  $\text{I}_2$  に戻る反応も起きてきます。そのうちに  $\text{H}_2$  と  $\text{I}_2$  が  $\text{HI}$  になる反応と  $\text{HI}$  同士が衝突して  $\text{H}_2$  と  $\text{I}_2$  に戻る反応が同じだけ起こる平衡状態になります（図6参照）。この状態で見かけ上化学反応がとまって濃度が変わらなくなってしまったように見えます。

このように、正反応と逆反応が同じだけ起こって反応が止まった状態を、化学平衡の状態といいます。

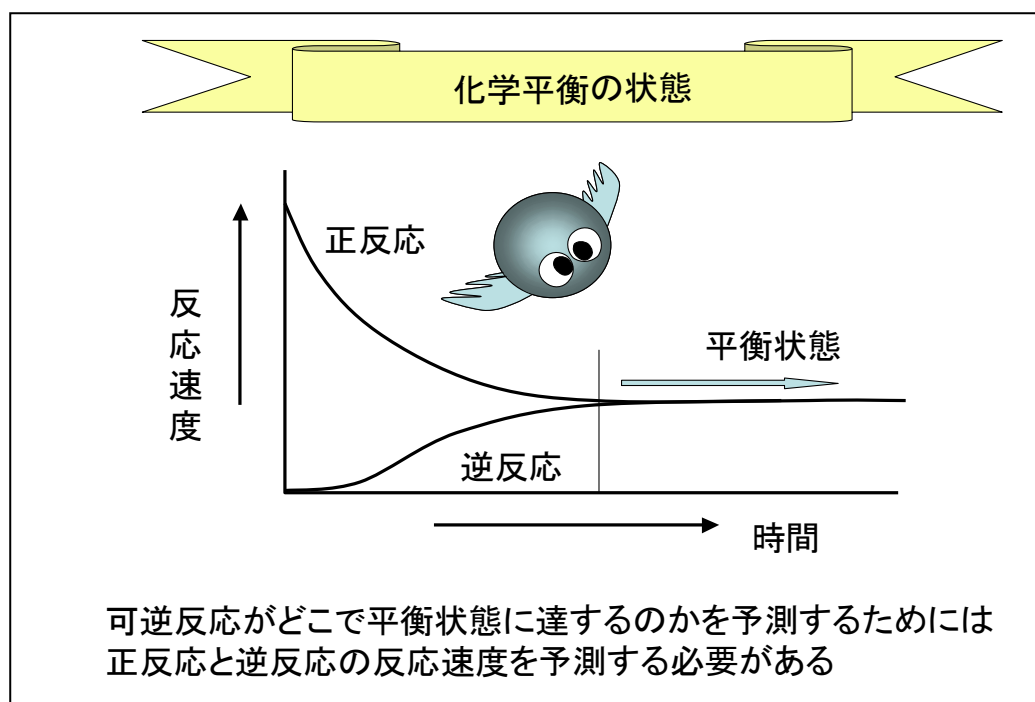
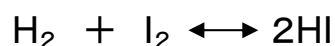


図6. 平衡の状態

ここで、反応の進み方を数学的に考えてみます。

## (2) 質量作用の法則

以下の反応式において



右向き(正)の正反応と左向き(逆)の逆反応を考えます。右向き(正)の正反応  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$  の反応速度は濃度の積に比例するので(4)式より、

$$v_1 = k_1[\text{H}_2][\text{I}_2] \quad (13)$$

となります。また、左向き(逆)の逆反応  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \leftarrow 2\text{HI}$  は同様に

$$v_2 = k_2[\text{HI}][\text{HI}] \quad (14)$$

で与えられます。

もし、反応の速度が同じになった化学平衡の状態では  $v_1 = v_2$  となることから、

$$k_1[\text{H}_2][\text{I}_2] = k_2[\text{HI}]^2 \quad (15)$$

となります。ここで  $k_1$ 、 $k_2$  は定数であることから、式を変形して

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = K \quad (16)$$

という形に整理します。この式において  $K$  は温度によって変化する値なので、 $k$  と  $K$  の関係式を導くことによって、反応の進み方や反応と温度の関係を把握できます。