

分野	反応速度と化学平衡
関連環境問題	フロン・酸素・オゾンと紫外線
関連科学分野	化学反応

反応速度式

化学反応は反応物の密度が高く、反応物のエネルギー状態が高いほど早く進行します。

例えば、反応物 A、B から生成物 C、D を合成する反応(正反応)を考えます。



この反応の速度 v_1 は、反応物 A の濃度を $[A]$ 、反応物 B の濃度を $[B]$ として、次式で表すことができます。

$$v_1 = k_1[A]^{n_1}[B]^{n_2}$$

k_1 は活性化エネルギー E_a の大きさや温度などのエネルギーの状態で定まる定数で、速度定数と呼ばれます。

上式を反応速度式と呼び、**化学反応速度は反応物の濃度に依存することがわかります。このことを質量作用の法則と呼びます。**化学反応は反応物の濃度が高いほど早く進行することを示しています。

化学平衡

冒頭に示した化学反応の逆方向に進行する反応(逆反応)の反応速度 v_2 は次の式で表されます。

$$v_2 = k_2[C]^{n_3}[D]^{n_4}$$

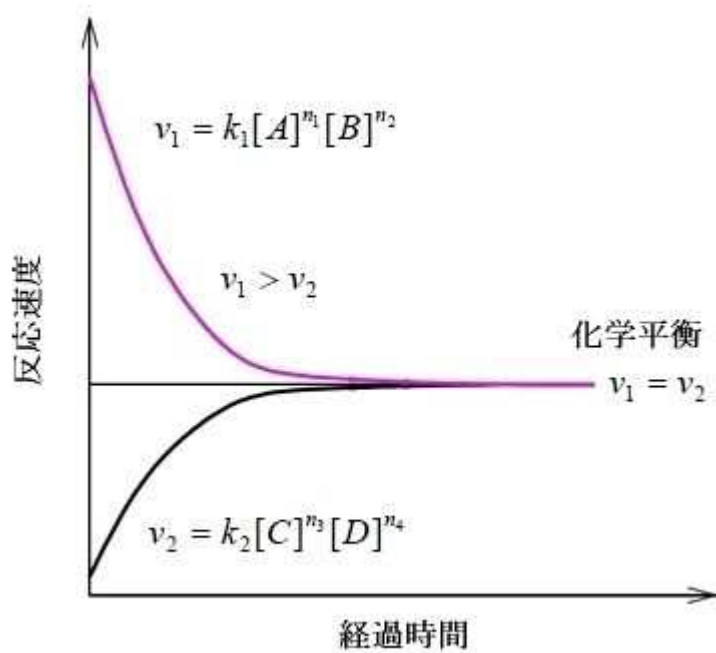
反応物 A、B から生成物 C、D を合成する反応とその逆反応の反応速度が等しくなると、見かけ上 A、B、C、D の物質量は変化しなくなります。この状態を化学平衡と呼びます。化学平衡に達した状態では次式の関係が成り立ちます。

$$v_1 = v_2 \quad \therefore k_1[A]^{n_1}[B]^{n_2} = k_2[C]^{n_3}[D]^{n_4}$$

この時、正反応と逆反応の速度定数の比の値 **K** を平衡定数と呼び、次の式で表されます。

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^{n_3}[D]^{n_4}}{[A]^{n_1}[B]^{n_2}}$$

化学反応の経過時間と反応速度の変化の模式図を示します。



正反応が進むことによって反応物 A、B の濃度が次第に減少するので正反応速度 v_1 は次第に遅くなります。逆に正反応が進むに従って生成物 C、D の濃度が高くなるため逆反応速度 v_2 は次第に早くなります。やがて正反応速度と逆反応速度が等しくなり、化学平衡に到達します。

アレニウスの式

アレニウスは速度定数の一つの表現として次の式を提案しました。

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

E_a : 1mol 当たりの活性化エネルギー

R: 気体定数

T: 絶対温度

A: 頻度因子 (実験的に求める温度と無関係の因子)

あるいは気体 1 分子あたりの式として

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{k_B T}}$$

E_a : 活性化エネルギー

k_B : ボルツマン定数

T: 絶対温度

A: 頻度因子 (実験的に求める温度と無関係の因子)

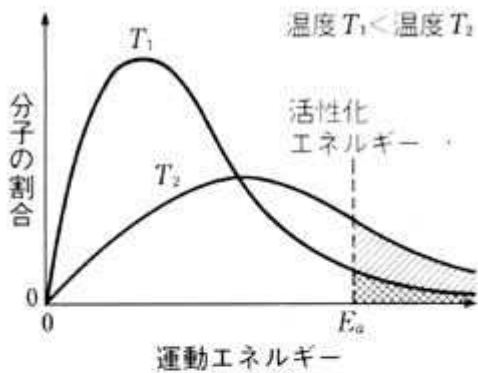
アレニウスの式は、熱力学的に平衡状態にある気体分子の速さ v の分布確率を表す Maxwell 分布

$$f(v) = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{-mv^2}{2k_B T} \right)$$

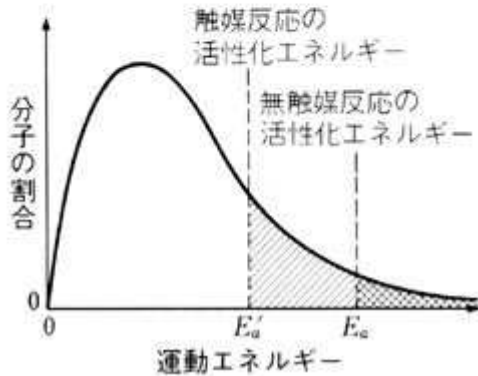
において、分子の運動エネルギーが活性化エネルギー E_a を超える並進運動速度の出現する確率に比例すると考えることによって導かれています ($E_a = mv^2/2$)。

アレニウスの式から、活性化エネルギー E_a が小さく温度 T が高いほど速度定数は大きくなります。

(A) 気体分子のエネルギー分布と温度



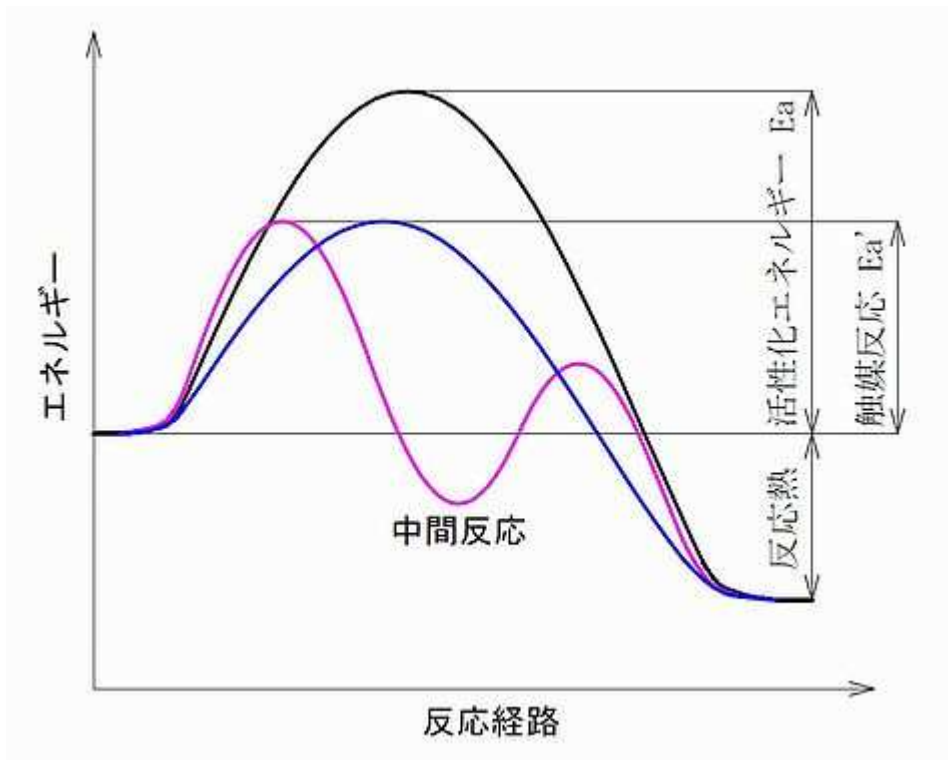
(B) 触媒と反応可能分子の増加



化学平衡と触媒

触媒は、自らは変化することなく、化学反応速度を高める物質のことです (→化学反応)。

具体的には、反応物と触媒の間に中間物質を作ることによって反応経路が変化し、変化した反応経路の最大の活性化エネルギー E'_a が元の反応の活性化エネルギー E_a よりも小さくなります。



アレニウスの式

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

から、活性化エネルギー E_a が小さくなることによって速度定数 k が大きくなるのがわかります。

触媒を加えることで平衡定数

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^m [D]^n}{[A]^m [B]^n}$$

は変化しません。つまり、触媒を加えても平衡に到達した状態の反応物と生成物の濃度の比は変化しません。これは、触媒を添加することによって正反応の速度定数 k_1 が大きくなるだけでなく、逆反応の速度定数 k_2 も同じ比率で大きくなることを示しています。これは、触媒を添加することで正反応だけではなく逆反応の活性化エネルギーも小さくなることを示しています。

以上から、触媒を加えることによって元の反応に対して化学平衡に到達する時間は短縮することはできませんが、平衡状態そのものは変化しないことがわかります。

反応物、生成物濃度と反応の方向

平衡に達していない系における反応物と生成物の濃度を平衡定数の式に代入して求めた値を K' とします。

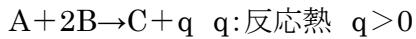
$K < K'$ の場合：生成物の濃度が減少する逆反応方向に進みます。

$K' < K$ の場合: 反応物の濃度の減少する正反応方向に進みます。

平衡移動(ルシャトリエの原理)

平衡が成り立っている系に対して、反応物の濃度・温度・圧力などの条件を変えるとその変化を緩和する方向に平衡は移動し、新しい平衡に到達します。

例えば、気体について次のような反応を考えることにします。



反応物の濃度を変化させる:

[A]を大きくすると反応は[A]を減らす正方向に進む。

系の圧力を高くする:

反応式の左辺の体積は 3 単位、右辺は 1 単位なので圧力を緩和するためには正方向に反応が進む。

系の温度を高くする:

正反応は発熱反応 = 系の温度を高くする反応なので、逆反応が進む。