

## 化学反応における反応速度の入門的扱いについて

河野 芳文

化学反応における反応速度は、反応物質または生成物質の濃度、温度、圧力、触媒等によって変化することが知られているが、その一般論は完成されてはいない。しかし、高等学校で扱う部分や大学低学年で学習する部分については、実験結果等を踏まえた数学的扱いが可能なものもある。そこで、このような場合、すなわち一次反応や二次反応等の場合について数学的考察を行い、高校での総合的な学習の教材化を試みる。こうした扱いを通して、放射性元素の半減期についての法則等が導かれることを理解させ、自然科学研究における数学の有用性の一端を知らせることができると思われる。

### 1. はじめに

自然現象を少数の基本的原理から演繹的に説明し、見通しのよい合理的な理論をつくることは、多くの自然科学者がめざすところであり、意義深いものといえる。

しかし、1つの現象には多くの要因が関わっていることが多く、その現象のある瞬間における状況は、それらの要因の関数で表されることができると考えることができる。

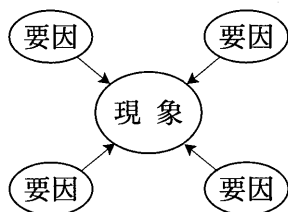
したがって、1つの現象のある瞬間における状況を知るには、それを決定する多要因を変数とする多変数関数、あるいは多変数のベクトル値関数

$$f(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (x_i: \text{要因})$$

についての分析が不可欠であり、偏微分や積分、あるいは微分方程式の考え方等が必要になると考えられる。

しかし、一般にこの関数（あるいはベクトル値関数） $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ の実態を知ることは難しく、それを決定するための系統的な研究が完成しているとは考えにくい状況がある。

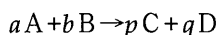
そのような現象の中であって、化学平衡の理論は熱力学の理論をふまえて系統的・演繹的な理論構成ができるものであり、その数学的展開も興味深い。しかし、そこで用いられる数学的手法は偏微分や積分などを含むものであり、高校生が一般的に用いることができないものである。こうしたことから、化学平衡を教材化することは現時点では断念せざるを得ないと考える。



このような判断は、筆者自身が化学を十分理解していないことにもよるが、多くの専門家が高度の数学的扱いを必要とする部分については、それを公理的前提とするか、敬遠するしかなかったという状況にもよる。

そこで、今回はテーマを化学反応速度にしぼることにし、しかもその入門的部分の扱いのみに限ることにした。すでに述べたように、反応速度論の系統的一般論は完成していないようであるが、放射性物質の崩壊などを含めた比較的簡単な場合についての反応速度式は分かっている。そのような比較的簡単な場合についての分析を行うことでも、興味ある教材ができるのではないかと考えたからでもある。

たとえば、化学反応



における反応速度は、時間 $t$ 、反応物質A、Bや生成物質C、Dのモル濃度 $[A]$ 、 $[B]$ 、 $[C]$ 、 $[D]$ や反応系の圧力 $V$ などの関数として

$$f(t, [A], [B], [C], [D], V, \dots)$$

のように表されるであろうが、その $f$ を特定することは一般に難しく、従って一般論を展開するのは困難と考えられる。

そこで、我々は $f$ が

$$f = k[A]^{\alpha}[B]^{\beta}$$

のように表される場合、とくに

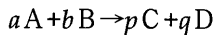
$$f = k[A], \quad f = k[A]^2$$

などと表される場合について考察を行うことで満足せざるを得ない。

このような特別な場合に限っても、放射性物質の半減期等に関する数学的説明は可能であり、一応の目標は達成できると考えたからである。

## 2. 反応速度論についての考察

まず、化学反応



はこれを右辺にまとめて

$$0 = (-a)A + (-b)B + pC + qD$$

とし、これを

$$0 = \nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \nu_3 A_3 + \nu_4 A_4 \quad \text{--- (1)}$$

あるいは

$$0 = \sum_{i=1}^4 \nu_i A_i$$

などと表すことにする。 $\nu_i < 0$ なら $A_i$ は反応物質、 $\nu_i > 0$ なら $A_i$ は生成物質を表すと考えればよいからである。

ある微小な時間 $\Delta t$ の間に物質 $A_i$ が増加したモル数を $\Delta n_i$ ( $\nu_i < 0$ なら $\Delta n_i < 0$ ,  $\nu_i > 0$ なら $\Delta n_i > 0$ )とすれば、閉じた反応系では

$$\frac{\Delta n_1}{\nu_1} = \frac{\Delta n_2}{\nu_2} = \frac{\Delta n_3}{\nu_3} = \frac{\Delta n_4}{\nu_4} \quad \text{--- (2)}$$

が成り立つ。これは、(1)式から

$$\Delta n_1 : \Delta n_2 : \Delta n_3 : \Delta n_4 = \nu_1 : \nu_2 : \nu_3 : \nu_4$$

が導かれるため、容易に導かれる。

**定義**：式(2)の比を $\Delta \xi$ と表し、 $\xi$ を**反応進行度**と呼ぶ。さらに、

$$J = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta \xi}{\Delta t} = \frac{d\xi}{dt}$$

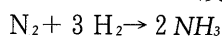
を(存在するとして)、化学反応(1)の**反応速度**と定義する。

明らかに、

$$J = \frac{d\xi}{dt} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta n_i}{\nu_i \Delta t} = \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{dn_i}{dt} \quad \text{--- (3)}$$

が成り立つ。

(例1) アンモニアの生成反応



すなわち、 $(-1)N_2 + (-3)H_2 + 2NH_3 = 0$ では

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{dn(N_2)}{dt} = -\frac{1}{3} \cdot \frac{dn(H_2)}{dt} = \frac{1}{2} \cdot \frac{dn(NH_3)}{dt}$$

が成り立つ。(ただし、 $n(A)$ は物質Aのモル数を表す)したがって、反応速度 $J$ は物質に無関係に定まる。

反応系の体積 $V$ が時間によらず一定に保たれる場合には、(3)式は、モル濃度

$$c_i = \frac{n_i}{V} \quad (n_i \text{は、物質 } A_i \text{ のモル数})$$

を用いて、

$$J = \frac{d\xi}{dt} = \frac{V}{\nu_i} \cdot \frac{dc_i}{dt} \quad \text{--- (4)}$$

と表すこともできる。なお、物質 $A_i$ のモル濃度 $c_i$ を $[A_i]$ と表すことも多く、その場合式(4)は

$$J = \frac{d\xi}{dt} = \frac{V}{\nu_i} \cdot \frac{d[A_i]}{dt} \quad \text{--- (4')}$$

となる。

$\frac{dc_i}{dt} = \frac{d[A_i]}{dt}$ は物質 $A_i$ のモル濃度の変化率を表す

から、 $A_i$ の**濃度増加速度**とも呼ばれ

$$v_i = \frac{dc_i}{dt} = \frac{d[A_i]}{dt}$$

と表す。従来はこの $v_i$ が反応速度とよばれ、よく用いられたが、 $A_i$ によって異なり、

$$v_1 : v_2 : v_3 : v_4 = \nu_1 : \nu_2 : \nu_3 : \nu_4$$

であるから、反応物質 $A_i$ については $v_i < 0$ 、生成物質 $A_i$ については $v_i > 0$ であることを注意しておきたい。

その点、反応進行度 $\xi$ の微分として定義した反応速度 $J = \frac{d\xi}{dt}$ は、物質 $A_i$ によらず、また反応が行われる条件によらず有効であると考えられる。

なお、濃度増加速度 $v_i$ の次元は

$$\frac{[\text{濃度}]}{[\text{時間}]} = \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

である。

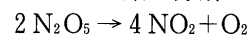
一般に $v_i$ は元の物質 $A_i$ ( $i = 1, 2, 3, 4$ )のモル数 $[A_i]$ や温度 $t$ に依存すると考えられるが、温度を一定としても

$$v_i = f(A_1, A_2, A_3, A_4, \dots) \quad \text{--- (5)}$$

のようになると考えられる。これを $A_i$ の**反応速度式**という。

(例2)

1) 五酸化二窒素の分解

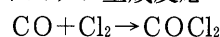


では、 $N_2O_5$ の濃度増加速度について

$$\frac{d[N_2O_5]}{dt} = k[N_2O_5]$$

が成り立つ。

2) ホスゲン生成反応

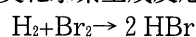


では、 $COCl_2$ の濃度増加速度について

$$\frac{d[COCl_2]}{dt} = k[CO][Cl_2]^{\frac{3}{2}}$$

が成り立つ。

3) 臭化水素生成反応



では、 $HBr$ の濃度増加速度について

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{a[H_2][Br_2]^{\frac{1}{2}}}{1 + b \frac{[HBr]}{[Br_2]}} \quad (a, b \text{は定数})$$

が成り立つ。

濃度増加速度を求める方法にはいくつかあるが、ここではそうした測定法には深入りしない。

また、温度を一定に保つとき、物質 $A_i$ の濃度増加速度 $v_i$ が

$$v_i = \frac{d[A_i]}{dt} = k[A_1]^{a_1}[A_2]^{a_2} \dots \quad \text{--- (6)}$$

の形に表される場合を主として考察する。

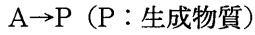
**定義** 化学反応における物質  $A_i$  の濃度増加速度  $v_i$  が、温度が一定の下で(6)の形に表される  
とき、実数

$$a_1 + a_2 + \dots$$

を**反応次数**、 $k$ を**反応速度定数**という。

この定義をふまえて、以下でいくつかの反応について調べてみよう。

**[1] 1次反応**



の形の反応で、

$$v_A = -\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad (7)$$

が成り立つとき、これは1次反応である。

このとき、(7)より

$$\left(\frac{d[A]}{dt}\right) \frac{1}{[A]} = -k$$

であるから、両辺を  $t$  で積分して

$$\log [A] = -kt + C \quad (C: \text{積分定数})$$

$t = 0$  のときの物質Aのモル濃度を  $[A]_0$  とすれば

$$C = \log [A]_0$$

であるから

$$\log \frac{[A]}{[A]_0} = -kt \quad (8)$$

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

すなわち

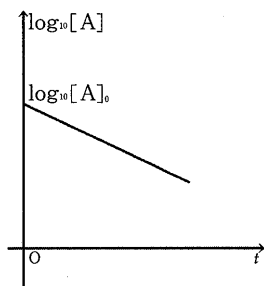
$$[A] = [A]_0 \cdot e^{-kt} \quad (9)$$

が成り立つ。(8)より

$$\log_{10} [A] = \log_{10} [A]_0 - \frac{kt}{2.303}$$

であるから、そのグラフは右図のように傾き  $\frac{k}{2.303}$  の直線になる。

したがって、データをプロットしたとき、その点の並びが直線状になれば1次反応であり、その直線の傾きから反応速度定数を求めることができる。



なお、 $[A]$ が $[A]_0$ の半分になるまでの時間  $t_{1/2}$ を**半減期**という。

(8)式より

$$\log \frac{1}{2} = -kt_{1/2}$$

であるから、

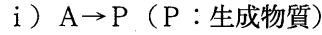
$$t_{1/2} = -\frac{1}{k} \log \frac{1}{2} = \frac{\log 2}{k} = \frac{0.693}{k} \quad (10)$$

したがって、

**定理1** 1次反応における半減期は、物質の初濃度によらず一定である。

放射性元素の壊変は1次反応であり、したがって定理の結論が当てはまる。

**[2] 2次反応**



の形の反応で、

$$v_A = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \quad (11)$$

が成り立つとき、これは2次反応である。

このとき、

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

であるから、合成関数の微分法の考えによって

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{1}{[A]} \right) = k$$

と変形して、 $t$ で積分すれば次式を得る。

$$\frac{1}{[A]} = kt + C \quad (C: \text{積分定数})$$

$t = 0$  のときの物質Aの濃度を  $[A]_0$  とすると、

$$\frac{1}{[A]_0} = C$$

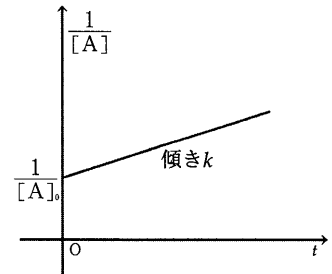
であるから

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt \quad (12)$$

を得る。

すなわち、 $\frac{1}{[A]}$  の

時間的変化は  $t$  の1次関数で、そのグラフは右の図のように傾き  $k$  の直線になる。



したがって、 $\frac{1}{[A]}$  の

データをプロットしたとき、その点の並びが直線になれば、この反応は(11)式で与えられるようなタイプの2次反応であることが分かる。

なお、その直線の傾きは反応速度定数  $k$  を与える。

このタイプの2次反応の半減期  $t_{1/2}$  は、

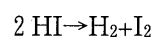
$$\frac{1}{\frac{[A]_0}{2}} - \frac{1}{[A]_0} = kt_{1/2}$$

より

$$\frac{1}{[A]_0} = kt_{1/2} \quad \therefore t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$$

したがって、**半減期は物質Aの初濃度  $[A]_0$  に反比例する。**

(例3) よう化水素HIの分解反応



では

$$-\frac{d[\text{HI}]}{dt} = k[\text{HI}]^2$$

が成り立つから、2次反応であり、従って半減期は次第に長くなる。

ii)  $A+B \rightarrow P$  (P:生成物質)

の形の反応で

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k[A][B] \quad (13)$$

が成り立つとき、これも2次反応である。

$$[A]_0 = a, [B]_0 = b, [A] = a-x, [B] = b-x$$

とおけば、(13)は

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = -\frac{d(b-x)}{dt} = k(a-x)(b-x)$$

とかけるから、

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

$$\therefore \frac{1}{(a-x)(b-x)} \cdot \frac{dx}{dt} = k$$

イ)  $a=b$  のとき

$$\frac{1}{(a-x)^2} \cdot \frac{dx}{dt} = k \text{ より}$$

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{1}{a-x} \right) = k$$

$$\therefore \frac{1}{a-x} = kt + C$$

$t=0$  のとき、 $x=0$  であるから

$$\frac{1}{a} = C$$

$$\therefore \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = kt \quad (14)$$

すなわち、

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt \quad (15)$$

だから、 $\frac{1}{[A]}$  のグラフは上のような傾き  $k$  の直線となる。

また、半減期  $t_{1/2}$  は、

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$$

で与えられるから、初濃度に反比例する。

ロ)  $a \neq b$  のとき

$$\frac{1}{b-a} \left( \frac{1}{a-x} - \frac{1}{b-x} \right) \cdot \frac{dx}{dt} = k$$

$$\frac{1}{b-a} \cdot \frac{d}{dt} \{ \log(b-x) - \log(a-x) \} = k$$

$$\therefore \frac{1}{b-a} \cdot \log \frac{b-x}{a-x} = kt + C$$

$t=0$  のとき、 $x=0$  より

$$C = \frac{1}{b-a} \log \frac{b}{a}$$

$$\therefore \frac{1}{b-a} \left( \log \frac{b-x}{b} - \log \frac{a-x}{a} \right) = kt \quad (16)$$

あるいは、

$$\frac{1}{b-a} \left( \log \frac{b-x}{a-x} - \log \frac{b}{a} \right) = kt$$

であるから、

$$\log \frac{[B]}{[A]} = \log \frac{[B]_0}{[A]_0} + k([B]_0 - [A]_0)t$$

すなわち、 $\log \frac{[B]}{[A]}$  は、

$t$  の1次関数であり、そのグラフは直線になる。

グラフの傾きから  $k$  の値を求めることができ、半減期も  $A, B$  についてそれぞれ求められる。

また、 $a \gg b$  ( $a$  が  $b$  より十分大きい) として実験を行えば、ほぼ  $[A] \approx [A]_0$  と考えられ、

$$-\frac{d[B]}{dt} \approx k[A]_0 \cdot [B] \quad (17)$$

が成り立つ。よって、

$$\log \frac{[B]}{[B]_0} = -k[A]_0 \cdot t$$

式(17)は反応速度定数が  $k[A]_0$  の1次反応を表しており、これを擬1次反応という。これから  $k$  の値の近似値を知ることができる。

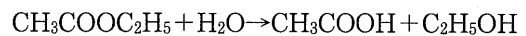
**定義:** 化学反応  $\sum_{i=1}^n \nu_i A_i = 0$  における反応速度式が  $v_i = k[A_1]^{\alpha_1}[A_2]^{\alpha_2} \dots$

であるとき、 $[A_j] \gg [A_i]$  ( $i \neq j$ ) とすれば

$$v_i \approx (k[A_1]^{\alpha_1} \dots [A_{i-1}]^{\alpha_{i-1}} [A_{i+1}]^{\alpha_{i+1}} \dots) \cdot [A_i]^{\alpha_i}$$

と近似できるから、 $A_i$  についてほぼ  $\alpha_i$  次反応となる。そこで、 $A_i$  について擬  $\alpha_i$  次反応であるという。

(例4) 酢酸エチルは、酸を含む水溶液中において次のように加水分解される。



反応の次数は酢酸エチルについて1次であることが分かっているから、大量にある水の濃度は反応の前後で変わらないと考えられる。したがって、

$$-\frac{d[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]}{dt} = k[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]$$

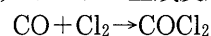
として擬1次反応となる。

### [3] その他の次数の反応

1次反応、2次反応について考察したが、一般に反応の次数は整数とは限らない上、反応次数を特定することも難しい。

反応の次数が分かっているもので、やや複雑な次数をもつ反応の速度定数を求めてみよう。

(例5) ホスゲン生成反応



では

$$\frac{d[\text{COCl}_2]}{dt} = k[\text{CO}][\text{Cl}_2]^{\frac{3}{2}}$$

が成り立つことが分かっていた。そこで、CO, Cl<sub>2</sub>の初濃度をそれぞれ a, b 時間 t における濃度を a-x, b-x とすると、

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)^{\frac{3}{2}}$$

が成り立つ。

i) a=b のとき

$$\frac{1}{(a-x)^{\frac{3}{2}}} \cdot \frac{dx}{dt} = k$$

より、

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{(a-x)^{\frac{3}{2}}} \right) = k$$

$$\therefore \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{(a-x)^{\frac{3}{2}}} = kt + C$$

t=0 のとき x=0 であるから、

$$C = \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{a^{\frac{3}{2}}}$$

よって、

$$\frac{2}{3} \cdot \left\{ \frac{1}{(a-x)^{\frac{3}{2}}} - \frac{1}{a^{\frac{3}{2}}} \right\} = kt$$

データに基づいて左辺の値をプロットするとき、直線状になれば  $\frac{3}{2}$  次反応で、その傾きが k となっている。

ii) a≠b のとき

$$\int \frac{1}{(a-x)(b-x)^{\frac{3}{2}}} dx \quad (b-x=s^2 \text{ と置換して})$$

$$= \int \frac{1}{s^3(s^2+a-b)} (-2s) ds$$

$$= \frac{2}{b-a} \int \left( \frac{1}{s^2} - \frac{1}{s^2+a-b} \right) ds$$

$$= \frac{2}{b-a} \cdot \frac{-1}{s} - \frac{2}{b-a} \int \frac{1}{s^2+a-b} ds$$

イ) a<b のとき

$$= \frac{2}{(a-b)s} - \frac{1}{(b-a)^{\frac{3}{2}}} \log \left| \frac{s-\sqrt{b-a}}{s+\sqrt{b-a}} \right| + C$$

$$= \frac{2}{(a-b)\sqrt{b-x}} - \frac{1}{(b-a)^{\frac{3}{2}}} \log \frac{\sqrt{b-x} - \sqrt{b-a}}{\sqrt{b-x} + \sqrt{b-a}} + C$$

ロ) a>b のとき

$$= \frac{2}{(a-b)s} + \frac{2}{a-b} \cdot \frac{1}{\sqrt{a-b}} \tan^{-1} \frac{s}{\sqrt{a-b}} + C$$

$$= \frac{2}{(a-b)\sqrt{b-x}} + \frac{2}{(a-b)\sqrt{a-b}} \tan^{-1} \sqrt{\frac{b-x}{a-b}} + C$$

が成り立つから、t=0 のとき x=0 となることを考慮すれば、

a<b のとき

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{2}{(a-b)\sqrt{b-x}} - \frac{1}{(b-a)^{\frac{3}{2}}} \log \frac{\sqrt{b-x} - \sqrt{b-a}}{\sqrt{b-x} + \sqrt{b-a}} \right) = k$$

より、

$$\frac{1}{a-b} \left( \frac{2}{\sqrt{b-x}} + \frac{1}{\sqrt{b-a}} \log \frac{\sqrt{b-x} - \sqrt{b-a}}{\sqrt{b-x} + \sqrt{b-a}} \right)$$

$$= kt + \frac{1}{a-b} \left( \frac{2}{\sqrt{b}} + \frac{1}{\sqrt{b-a}} \log \frac{\sqrt{b} - \sqrt{b-a}}{\sqrt{b} + \sqrt{b-a}} \right)$$

a>b のとき

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{2}{(a-b)\sqrt{b-x}} + \frac{2}{(a-b)^{\frac{3}{2}}} \tan^{-1} \sqrt{\frac{b-x}{a-b}} \right) = k$$

より、

$$\frac{2}{a-b} \left( \frac{1}{\sqrt{b-x}} + \frac{1}{\sqrt{a-b}} \tan^{-1} \sqrt{\frac{b-x}{a-b}} \right)$$

$$= kt + \frac{2}{a-b} \left( \frac{1}{\sqrt{b}} + \frac{1}{\sqrt{a-b}} \tan^{-1} \sqrt{\frac{b}{a-b}} \right)$$

これから k が求められる。

反応次数が分数になるだけで計算が複雑になりそうであることが分かる。

#### [4] 複合反応

最後に、複合反応について簡単に触れておきたい。

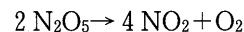
**定義：** 化学反応はいくつかの反応段階から成り立っていることが多く、各々の反応段階を **素反応**、ただ一つの素反応から成る反応を **単純反応**、いくつかの素反応の組み合わせでできている反応を **複合反応** という。

複合反応には、次のようなものがある。

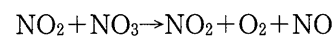
##### 1) 逐次反応 (consecutive reaction)

いくつかの素反応が相次いで起こる反応で、ある段階での生成物が次の段階の反応物となっているものを逐次反応という。

(例6) 五酸化二窒素の熱分解反応



では、3段階の素反応

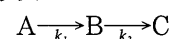


が起こっている。

逐次反応では、ある段階の素反応がとくに遅い場合、全体としての反応速度はその遅い段階(これを律速段階という)の速度に支配される。

厳密に解ける簡単な逐次反応として、非可逆的な1次反応だけからなる反応を調べてみよう。

化学反応  $\text{A} \rightarrow \text{C}$  が2段階の素反応



$$\left( \frac{d[\text{B}]}{dt} = k_1[\text{A}], \quad \frac{d[\text{C}]}{dt} = k_2[\text{B}] \right)$$

から成り立つとして、t=0における物質Aの初濃度を a, 時刻 t における A, B, C の濃度をそれぞれ x, y, z とする。このとき、

$$-\frac{dx}{dt} = k_1x, \quad \frac{dy}{dt} = -k_1x + k_2y, \quad \frac{dz}{dt} = k_2y$$

が成り立つが、初めの式より

$$-\log x = k_1t - \log a \quad (t=0 \text{ のとき, } x=a)$$

$$\therefore x = ae^{-k_1t}$$

これを第2式に代入して、1階線形微分方程式

$$\frac{dy}{dt} = -k_2y + k_1ae^{-k_1t} \quad (18)$$

を得る。

$$\frac{dy}{dt} = -k_2y$$

より、

$$\frac{d}{dt}(\log y) = -k_2 \quad \therefore \log y = -k_2t + C_1$$

よって、

$$y = Ce^{-k_2t} \quad (C = e^{C_1})$$

今、 $y = C(t)e^{-k_2t}$ が(18)の解とすれば

$$\begin{aligned} \frac{dy}{dt} &= C'(t)e^{-k_2t} + C(t) \cdot (-k_2e^{-k_2t}) \\ &= C'(t) \cdot e^{-k_2t} - k_2y \end{aligned}$$

であるから

$$C'(t) = k_1ae^{k_2t-k_1t}$$

よって、 $k_1 = k_2$ のとき

$$C(t) = k_1at + C_0$$

$t=0$ のとき  $y=0$  であるから、 $C_0=0$

$$\therefore y = k_1ate^{-k_2t}$$

これより、( $t=0$ のとき、 $z=0$ に注意して)

$$\begin{aligned} z &= \int_0^t k_1k_2ate^{-k_2t} dt = -k_1ate^{-k_2t} + \int_0^t k_1ae^{-k_2t} dt \\ &= -k_1ate^{-k_2t} - \frac{k_1}{k_2}ae^{-k_2t} + \frac{k_1}{k_2}a \end{aligned}$$

$k_1 \neq k_2$ のとき、

$$C(t) = \frac{k_1a}{k_2-k_1}e^{(k_2-k_1)t} - \frac{k_1a}{k_2-k_1}$$

$$\therefore y = \frac{k_1a}{k_2-k_1} \{e^{(k_2-k_1)t} - 1\} \cdot e^{-k_2t}$$

$$= \frac{k_1a}{k_2-k_1} (e^{-k_1t} - e^{-k_2t})$$

したがって、

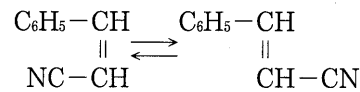
$$\begin{aligned} z &= \int_0^t \frac{k_1k_2a}{k_2-k_1} (e^{-k_1t} - e^{-k_2t}) dt \\ &= \frac{a}{k_1-k_2} (k_2e^{-k_1t} - k_1e^{-k_2t}) + a \end{aligned}$$

## 2) 可逆反応 (reversible reaction)

正反応と逆反応が同時に起こるとき、この反応を可逆反応という。本来、化学反応は可逆的であるが、正反応、逆反応の速度が同程度のものを可逆反応という。可逆反応の全体としての反応速度は、正反応

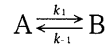
逆反応の反応速度の差であり、化学平衡の状態では0となる。

(例7) シアン化スチリルのシス-トランス異性化反応



は可逆反応である。

最も簡単な場合である正反応、逆反応がともに1次反応となる可逆反応について調べてみよう。



物質A, Bの初濃度をそれぞれ  $a, b$  とし、時刻  $t$  における濃度をそれぞれ  $a-x, b+x$ 、正反応、逆反応の反応速度係数を  $k_1, k_{-1}$  とすれば、Bの濃度増加速度について、

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - k_{-1}(b+x) = (k_1 - k_{-1})x + k_1a - k_{-1}b$$

が成り立つ、よって、

イ)  $k_1 = k_{-1}$ のとき、

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-b) \text{ より}$$

$$x = k_1(a-b)t \quad (t=0 \text{ のとき, } x=0)$$

ロ)  $k_1 \neq k_{-1}$ のとき、

化学平衡の状態のときの  $x$  の値を  $x_e$  とすると

$$k_1(a-x_e) = k_{-1}(b+x_e) \quad (19)$$

であるから、

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - \frac{k_1(a-x_e)}{b+x_e} (b+x)$$

$$= \frac{k_1(a-b)}{b+x_e} (x_e - x)$$

$$\frac{d}{dt} (-\log|x_e - x|) = \frac{k_1(a+b)}{b+x_e}$$

$$\therefore \log|x_e - x| = -\frac{k_1(a+b)}{b+x_e} t + c$$

$t=0$ のとき  $x=0$  であるから、

$$C = \log x_e$$

よって、

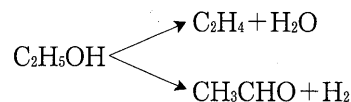
$$\log \frac{|x_e - x|}{x_e} = -\frac{k_1(a+b)}{b+x_e} t$$

実験で  $x_e$  の値が分かっているならば、この式から  $k_1$  を求めることができるが、さらに(19)から  $k_{-1}$  の値を求めることもできる。

## 3) 並発反応 (simultaneous reaction)

いくつかの反応が同時に並行して進むとき、これを並発反応という。

(例8) エタノール蒸気の熱分解では



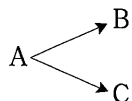
のように、エチレンと水、アセトアルデヒドと水素になる反応が並行して起こる。

化学反応  $A \xrightarrow{k_1} B$ ,  $A \xrightarrow{k_2} C$  がいずれも 1 次反応である並発反応について調べてみよう。

これらの反応における B, C の濃度増加速度をそれぞれ

$$v_1 = k_1[A], v_2 = k_2[A]$$

とすれば、並発反応



における A の濃度増加速度は、

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] + k_2[A] = (k_1 + k_2)[A]$$

で与えられる。したがって、これは速度定数が  $k_1 + k_2$  の 1 次反応であり、

$$[A] = [A]_0 \cdot e^{-(k_1 + k_2)t}$$

となる。したがって、 $\frac{d[B]}{dt} = k_1[A]$  より

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] = k_1[A]_0 \cdot e^{-(k_1 + k_2)t}$$

$$\therefore [B] = -\frac{k_1[A]_0}{k_1 + k_2} e^{-(k_1 + k_2)t} + C$$

$t = 0$  のとき、 $[B]_0 = 0$  と考えて、

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

$$= \frac{k_1[A]_0}{k_1 + k_2} \{1 - e^{-(k_1 + k_2)t}\}$$

同様に、 $[C]_0 = 0$  と考えて、

$$[C] = \frac{k_2[A]_0}{k_1 + k_2} \{1 - e^{-(k_1 + k_2)t}\}$$

を得る。

$$\therefore \frac{[B]}{[C]} = \frac{k_1}{k_2}$$

このほかに連鎖反応があるが、ここまでにして、省略する。

### 3. 教材化の可能性と問題点

生徒に数学への興味・関心を抱かせるためには、数学の理論独自の美しさを示すと同時に、数学が自然科学の現象等を説明する場面で有効に働くことを示すことも必要であろう。

しかし、自然現象は必ずしも単純ではなく、その仕組みを高等学校程度の数学で説明するのは難しいものが多い。

そうした状況の中で比較的教材化の可能性が高

い分野が反応速度論の分野と考え、教材化の可能性を追究してみることにした。実際に考察を行ってみて、反応速度の定義、1 次反応、2 次反応における反応速度論の教材化は可能であると考えられる。しかし、分数次の反応や複合反応では、比較的単純な場合でも逆三角関数や線形微分方程式が現れたりするため、極めて限定された場合あるいはごく単純な現象しか説明できないことが分かり、その教材化は高校では難しいと思われる。

もちろん、筆者が化学について素人であるための不十分さもある筈であり、より多くの時間をかけてみれば教材化が可能となるものもあるであろう。また、化学や物理における現象は現在でき上がっている数学では説明できないものがあり、こうしたことも一因しているであろう。たとえば、微分方程式について考えるとき、解の存在定理は証明されていても実際に解ける微分方程式はほんのわずかであり、理論が体系化されているのは線形微分方程式の分野から余り出てはいない状況がある。

だからこそ、多くの研究者の方々が未開の先端分野で解決に取りくんでいるのであり、高校教材での証明法、教材化の改良に取りくんでおられる多くの先生方がいるのである。

こういった先端部分の様子に触れることは生徒達への刺激を与えたり、モチベーションを高めることになると同時に、より明確な理解へと導くことにつながるものと考えたい。

#### 〈参考文献〉

- 吉岡甲一郎「化学通論」, 「同演習」裳華房, 1976, 1980  
 川面博司編「薬品物理化学の基礎」廣川書店, 1995  
 化学同人教科書研究会編「新化学序説」化学同人 1978  
 ムーア「基礎物理化学」(上), 東京化学同人, 1986  
 アトキンス「物理化学」(下), (第 4 版) 東京化学同人 1993  
 古屋茂「微分方程式入門」サイエンス社, 1979  
 杉浦光夫「解析入門 I」東大出版会, 1990