化学総合演習第三　　**反応速度**

Key Ideas
気体の反応と溶液中の反応の本質的違いとは？
encounter pair, activated complex, transition state
拡散律速、活性化律速
拡散律速と溶媒の粘度の関係
イオン間反応におけるイオン強度の影響

1. まずは復習から

1.1 反応速度

化学反応の速度は単位時間内に変化する反応物質あるいは生成物質の濃度の変化量によって表わされる。たとえば反応

$$\mathrm{A}+\mathrm{B}\rightarrow\mathrm{X}+\mathrm{Y}$$ （これを**反応方程式**と呼ぶ）

では、反応速度 v は

$$v=-\frac{d[\mathrm{A}]}{dt},-\frac{d[\mathrm{B}]}{dt},\frac{d[\mathrm{X}]}{dt},\mathrm{or}\frac{d[\mathrm{Y}]}{dt} \qquad (1\text{-}1)$$

で表わされる（原系にたいしては負号、生成系に対しては正号であることに注意）。[A],[B],…は A,B,…の濃度である。一般には反応速度は

$$v=k[\mathrm{A}]^p[\mathrm{B}]^q\ldots \qquad (1\text{-}2)$$

と表わされ、このような式をその反応の**速度則**と呼ぶ。定数 k を**速度定数**といい、p, q, …は**反応次数**と呼ばれる。すべての成分の次数の和を**全次数**と呼ぶ。

1.2 素反応の速度則

単分子素反応の速度則は原系に対して一次である。

$$\mathrm{A}\rightarrow\mathrm{product} \qquad \frac{d[\mathrm{A}]}{dt}=-k[\mathrm{A}] \qquad (1\text{-}3)$$

二分子素反応の速度則は2次である。

$$\mathrm{A}+\mathrm{B}\rightarrow\mathrm{product} \qquad \frac{d[\mathrm{A}]}{dt}=-k[\mathrm{A}][\mathrm{B}] \qquad (1\text{-}4)$$

1.2 逐次素反応

次のような中間体を生成して進行する反応を考えよう。

$$\mathrm{A} \xrightarrow{k_a} \mathrm{B} \xrightarrow{k_b} \mathrm{C}$$

$$\frac{d[\mathrm{A}]}{\mathrm{dt}} = -k_a[\mathrm{A}] \tag{1- 5}$$

$$\frac{d[\mathrm{B}]}{\mathrm{dt}} = k_a[\mathrm{A}] - k_b[\mathrm{B}] \tag{1- 6}$$

$$\frac{d[\mathrm{C}]}{\mathrm{dt}} = k_b[\mathrm{B}] \tag{1- 7}$$

t=0 のとき[A]=$[\mathrm{A}]_0$、[B]=0、[C]=0 の条件のもとでは

$$[\mathrm{A}] = [\mathrm{A}]_0 e^{-k_a t} \tag{1- 8}$$

$$[\mathrm{B}] = \frac{k_a}{k_b - k_a}[\mathrm{A}]_0 (e^{-k_a t} - e^{-k_b t}) \tag{1- 9}$$

$$[\mathrm{C}] = [\mathrm{A}]_0 \left\{ 1 - \frac{k_b}{k_b - k_a} e^{-k_a t} + \frac{k_a}{k_b - k_a} e^{-k_b t} \right\} \tag{1- 10}$$

となる。3物質の濃度を図1にプロットする。中間体の濃度は初め増加して、極大に達しその後減少してゼロになることがわかる。最終生成物はゼロから増加し$[\mathrm{A}]_0$に達する。

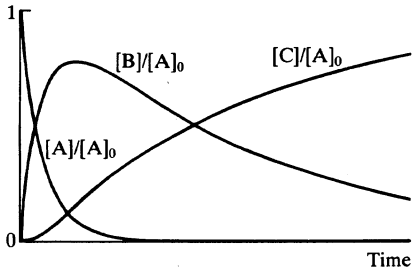


図1　$k_a = 10k_b$ の場合

1.3 律速段階

いま$k_a << k_b$の場合を考えよう。この条件ではＢが生成するとすぐにＣまで反応が進む。式は

$$[\mathrm{C}] \approx [\mathrm{A}]_0 \left\{ 1 - e^{-k_a t} \right\} \tag{1- 11}$$

となる。この式は k_a のみに依存し、k_b に依存しない。このような場合、A → Bを**律速段階**と呼ぶ。

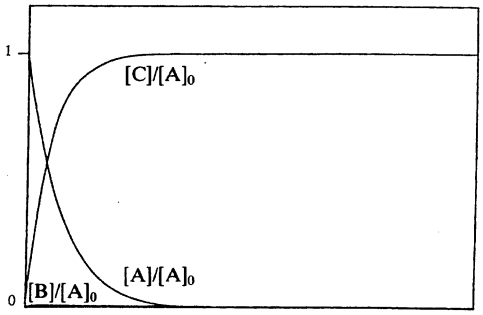


図2　$100k_a = k_b$ の場合

1.4 定常状態近似

1.2 の場合には解析解を求めることができたが、さらに複雑な系では解析解が数学的に得られなかったり、非常に複雑になったりする。そこでよく用いられる近似法の一つが定常状態近似である。この方法は中間体が小さな濃度で存在する場合に用いられ、その条件は

$$\frac{d[\mathrm{B}]}{dt} \approx 0 \quad \text{（すべての中間体に対して）} \tag{1- 12}$$

である。この方法により反応スキームの議論が非常に簡単になる。たとえば(1−6)式で $d[\mathrm{B}]\ /\ dt = 0$ とおけば、

$$0 = k_a[\mathrm{A}] - k_b[\mathrm{B}] \tag{1- 13}$$

であるから、

$$[\mathrm{B}] = \frac{k_a[\mathrm{A}]}{k_b} \tag{1- 14}$$

である。これを(1−7)式に代入して、

$$\frac{d[\mathrm{C}]}{\mathrm{dt}} = k_b[\mathrm{B}] = k_a[\mathrm{A}] \tag{1- 15}$$

これと、[A]に関する解(1−8)式（これは簡単に求まる）から、

$$[\mathrm{C}] = k_a[\mathrm{A}]_0 \int_0^t e^{-k_a t} dt = [\mathrm{A}]_0 (1 - e^{-k_a t}) \tag{1- 16}$$

となり、前節で得た近似的な解と同じ結果がはるかに簡単に得られる。

2 溶液内反応と拡散過程

溶液中の反応は気相中とは非常に異なる様相を呈する。二分子反応を考えると、気相中では活性化のエネルギーバリアを越えるに必要な運動エネルギーをもって衝突した場合、生成物を生成できる。これに対し溶液中では反応分子は溶媒を押しのけてゆっくり（気体中に比べて）運動するため、出会った時の運動エネルギーは非常に小さい。しかし出会った分子が離れるのもゆっくりなため、接触している時間は長く、この間に生成物に移行するために必要なエネルギーを周囲から獲得することができる。

2.1 拡散律速と活性化律速

溶液内での反応を以下のように模式的に書こう。

$$\mathrm{A+B} \underset{k_{-\mathrm{d}}}{\overset{k_{\mathrm{d}}}{\rightleftharpoons}} \mathrm{AB} \xrightarrow{k_{\mathrm{a}}} \mathrm{P} \qquad (2\text{-}1)$$

ただしABは encounter pair（出会いのペア、遭遇対）を表わす。k_{d} は A と B のそれぞれの拡散係数で決まる encounter pair の生成速度、$k_{-\mathrm{d}}$ はその解離速度、k_{a} は P の生成速度である。 ABの濃度について定常状態近似が使えるとすると、

$$\frac{d[\mathrm{AB}]}{dt} = k_{\mathrm{d}}[\mathrm{A}][\mathrm{B}] - k_{-\mathrm{d}}[\mathrm{AB}] - k_{\mathrm{a}}[\mathrm{AB}] = 0 \qquad (2\text{-}2)$$

よって

$$[\mathrm{AB}] = \frac{k_{\mathrm{d}}}{k_{-\mathrm{d}} + k_{\mathrm{a}}}[\mathrm{A}][\mathrm{B}] \qquad (2\text{-}3)$$

生成物 P の生成の速度式は

$$\frac{d[\mathrm{P}]}{dt} = k_{\mathrm{a}}[\mathrm{AB}] = \frac{k_{\mathrm{d}}k_{\mathrm{a}}}{k_{-\mathrm{d}} + k_{\mathrm{a}}}[\mathrm{A}][\mathrm{B}] \qquad (2\text{-}4)$$

となる。

ここでふたつの極限を考えることができる。ひとつは encounter pair の解離の速度が生成物になる速度よりはるかに遅い場合で（$k_{-\mathrm{d}} \ll k_{\mathrm{a}}$ と表せる）、これを**拡散律速**の極限（diffusion controlled limit）と呼ぶ。これは encounter pair が生成物になるのに必要な活性化エネルギーが非常に小さい場合にあたる。この時、P の生成速度は

$$\frac{d[\mathrm{P}]}{dt} = k_{\mathrm{d}}[\mathrm{A}][\mathrm{B}] \qquad (2\text{-}5)$$

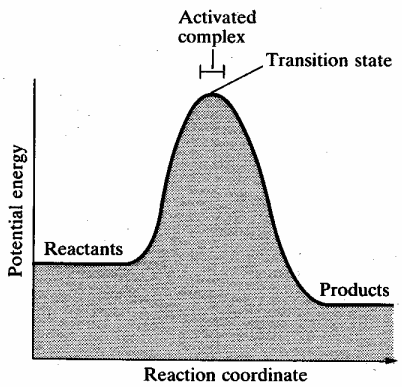
となる。この極限では反応速度は分子種が媒質中を拡散する速度で決まる。

もう一つは生成物になるための活性化エネルギーが大きい場合で、**活性化律速**の極限（activation controlled limit）と呼ぶ。これは $k_{-d} >> k_a$ の場合に対応し、

$$\frac{d[\mathrm{P}]}{dt} = k_a \frac{k_d}{k_{-d}}[\mathrm{A}][\mathrm{B}] = k_a K[\mathrm{A}][\mathrm{B}] \qquad (2\text{-}6)$$

となる。ここで K は A+B⇄AB の平衡定数である。

一般にABからPに移行するとき、ポテンシャルエネルギー面の極大点を通過しなければならない。この付近の領域での原子の集まりを**活性錯合体**（activated complex）と呼び、極大点にあたる状態を遷移状態（transition state）と呼ぶ。

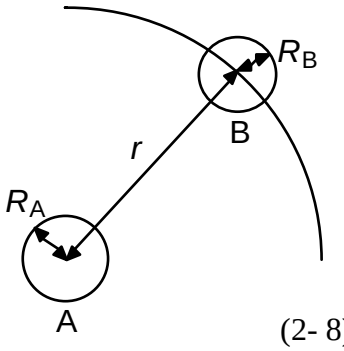


2.2 拡散律速反応

溶液内で分子Aと分子Bが無秩序に分布しているとしよう。AとBのうちいくつかは衝突して反応し消滅するとする。すると均一だったAとBの分布に対して濃度勾配ができる。この濃度勾配により物質の流れができる。物質の流束は単位時間、単位面積を通過する物質量である。Fick の第一法則により次のように表される。

$$J = -D\frac{\partial C}{\partial r} \qquad D\text{:}\ \textbf{拡散係数}\ (\text{diffusion constant})\ [\mathrm{m^2/sec}] \qquad (2\text{-}7)$$

いまBを含む溶液中に静止している分子Aを考える。分子A、分子Bの半径を R_A、R_B とする。A分子から r の距離における分子Bの数密度を $n_B(r)$とする。Aの方向へBが定常的に拡散で運ばれてくるものとする。単位面積あたりのBの移動量すなわち流束は、分子間に相互作用がない場合



$$J_B = -D_B \frac{\partial n_B(r)}{\partial r} \qquad (2\text{-}8)$$

と表せる。この流束で分子Bは分子Aに近づき $r_C = R_A + R_B$ で遭遇し反応するモデルを考える。

半径 r の球の表面を通る全流量 I_B は

$$\begin{aligned} I_B &= -\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} J_B r^2 \sin\theta d\theta d\phi \\ &= 4\pi r^2 D_B \frac{\partial n_B(r)}{\partial r} \end{aligned} \qquad (2\text{-}9)$$

となるがこれは静止した一個のAに対するBの衝突頻度[s^{-1}]になっている。ある半径 r の球面を通過する全流量 I_B は r によらず一定である。なぜならAとBが衝突するまで分子は失われないからである。したがって半径 $r=r_C$ でAと衝突する時間あたりのBの数と半径 r の球面を時間あたり通るBの数は等しい。

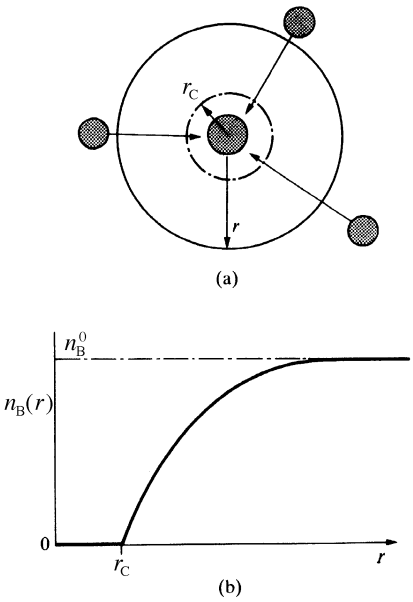


Fig. (a) The flux through a spherical surface of B particles on their approach to a stationary A particle. The total flow through a surface is independent of r; reaction occurs when the particles are at a separation r_C. The corresponding concentration profile is shown in (b).

ここでAから十分遠い距離ではBの数密度は $n_B{}^0$ に等しい。また反応は $r=r_C$ で瞬時におこると仮定して

$$n_B(\infty) = n_B^0 \qquad (2\text{-}10)$$

$$n_B(r_C) = 0 \qquad (2\text{-}11)$$

である。この境界条件をもちいると(2−9)より

$$\int_{r_C}^{\infty} \frac{I_B}{4\pi D_B}\frac{1}{r^2} dr = \int_0^{n_B^0} dn_B(r) \qquad (2\text{-}12)$$

$$\frac{I_B}{4\pi D_B r_C} = n_B^0 \qquad (2\text{-}13)$$

$$\therefore I_B = 4\pi D_B r_C n_B^0 \qquad (2\text{-}14)$$

ここでAは静止していると考えたがA、Bともに拡散している場合は

$$I'_{\mathrm{B}} = 4\pi(D_{\mathrm{A}} + D_{\mathrm{B}})r_{\mathrm{C}}n_{\mathrm{B}}^{0} \tag{2- 15}$$

となる。AとBの遭遇の総数、すなわち衝突数は

$$\begin{aligned} Z_{\mathrm{AB}} &= n_{\mathrm{A}}^{0} I'_{\mathrm{B}} \\ &= 4\pi(D_{\mathrm{A}} + D_{\mathrm{B}})r_{\mathrm{C}}n_{\mathrm{A}}^{0}n_{\mathrm{B}}^{0} \end{aligned} \tag{2- 16}$$

である。Z_{AB} は単位体積、単位時間あたりのAとBの衝突数であるからAとBの反応速度に対応する。

Z_{AB} を mol 単位で表せば N_{A} をアボガドロ数として、

$$\begin{aligned} \frac{d[P]}{dt} &= \frac{Z_{\mathrm{AB}}}{N_{\mathrm{A}}} = 4\pi(D_{\mathrm{A}} + D_{\mathrm{B}})r_{\mathrm{C}}N_{\mathrm{A}}\frac{n_{\mathrm{A}}^{0}}{N_{\mathrm{A}}}\frac{n_{\mathrm{B}}^{0}}{N_{\mathrm{A}}} \\ &= 4\pi(D_{\mathrm{A}} + D_{\mathrm{B}})r_{\mathrm{C}}N_{\mathrm{A}}[\mathrm{A}][\mathrm{B}] \end{aligned} \tag{2- 17}$$

よって拡散律速の場合の速度定数は

$$k_d = 4\pi(D_{\mathrm{A}} + D_{\mathrm{B}})r_{\mathrm{C}}N_{\mathrm{A}} \tag{2- 18}$$

反応分子が球形であると仮定すると拡散係数と粘度 η に対し Stokes−Einstein の式を用いることができる。

$$D_{\mathrm{A}} = \frac{kT}{6\pi\eta R_{\mathrm{A}}}、\quad D_{\mathrm{B}} = \frac{kT}{6\pi\eta R_{\mathrm{B}}} \tag{2- 19}$$

すると

$$k_d = \frac{2kTN_{\mathrm{A}}}{3\eta}\frac{(R_{\mathrm{A}} + R_{\mathrm{B}})^2}{R_{\mathrm{A}}R_{\mathrm{B}}} \tag{2- 20}$$

R_{A}=R_{B} の場合は

$$k_d = \frac{8kTN_{\mathrm{A}}}{3\eta} \tag{2- 21}$$

となり分子の大きさに依存しなくなる。

3 イオン間の反応（イオン強度の影響）

遷移状態理論（または活性錯合体理論ともいう）では A と B の反応はまず活性錯体 $C^{\ddagger}$ができ、それが一分子的に反応して速度定数 $k^{\ddagger}$で生成物Pになるという立場をとる。

$$C^{\ddagger} \rightarrow P \qquad \frac{d[P]}{dt} = k^{\ddagger}[C^{\ddagger}] \tag{3- 1}$$

さらに原系 A+B と活性錯体の間には平衡が成り立っていると仮定する。

$$A + B \rightleftarrows C^{\ddagger}$$

その熱力学的平衡定数 K は、各成分の活量係数を γ_i とすると、（イオン反応では濃度ではなく活量を用いなければならない）

$$K = \frac{[C^{\ddagger}]\gamma_{C^{\ddagger}}}{[A]\gamma_A[B]\gamma_B} = \frac{[C^{\ddagger}]}{[A][B]}\frac{\gamma_{C^{\ddagger}}}{\gamma_A\gamma_B} \tag{3- 2}$$

よって

$$[C^{\ddagger}] = K\frac{\gamma_A\gamma_B}{\gamma_{C^{\ddagger}}}[A][B] \tag{3- 3}$$

これを(3−1)式に代入して

$$\frac{d[P]}{dt} = k[A][B] \tag{3- 4}$$

ただし

$$k = k^{\ddagger}K\frac{\gamma_A\gamma_B}{\gamma_{C^{\ddagger}}} \tag{3- 5}$$

を得る。（前節2－6式と比較せよ）

ここでA、B、Cの濃度がゼロの極限のとき、つまり各化学種の活量係数が 1 のときの速度定数 k を k° とおく。

$$k^{\circ} = k^{\ddagger}K \tag{3- 6}$$

すると(3−5)式は

$$k = k^{\circ}\frac{\gamma_A\gamma_B}{\gamma_{C^{\ddagger}}} \tag{3- 7}$$

対数を取ると

$$\log k = \log k^\circ + \log \gamma_{\mathrm{A}} + \log \gamma_{\mathrm{B}} - \log \gamma_{\mathrm{C}^\ddagger} \tag{3- 8}$$

ところで Debye−Hückel の強電解質理論によれば活量係数は各イオン価 z_iと溶液のイオン強度 Iの関数で与えられる。

$$\log \gamma_i = -A z_i^{\,2} \sqrt{I} \tag{3- 9}$$

ただし $I = \frac{1}{2}\sum_i z_i^{\,2} C_i$ である。25° C の水溶液に対して、$A = 0.509(\mathrm{mol\,kg^{-1}})^{-1/2}$ である。反応物の電荷を z_{A} および z_{B}、生成物の電荷を $z_{\mathrm{A}}+z_{\mathrm{B}}$ とすると(3−8), (3−9)式より

$$\begin{aligned} \log k &= \log k^\circ - A\{z_{\mathrm{A}}^{\,2} + z_{\mathrm{B}}^{\,2} - (z_{\mathrm{A}} + z_{\mathrm{B}})^2\}\sqrt{I} \\ &= \log k^\circ + 2A z_{\mathrm{A}} z_{\mathrm{B}} \sqrt{I} \end{aligned} \tag{3- 10}$$

を得る。この式はイオン間の反応の速度定数が溶液のイオン強度で変化する効果（速度論的塩効果）を表している。

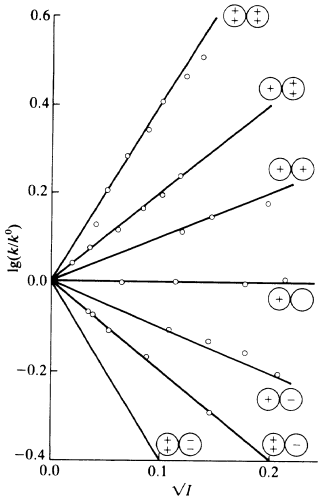


図3　$\log(k/k^\circ)$ vs. $\sqrt{I}$

Problems

1. Calculate the magnitude of the diffusion-controlled rate constant at 298K for a species in (a) water, (b) pentane, (c) decylbenzene. The viscosities are 1.00 g m^{-1} s^{-1}, 0.22 g m^{-1} s^{-1}, 3.36 g m^{-1} s^{-1}, respectively.

2. A and B, which are neutral species with diameters 588pm and 1650pm respectively, undergo a diffusion controlled reaction A+B→P in a solvent of viscosity 2.37×10^{-3} kg m^{-1} s^{-1} at 40℃. Calculate the initial rate d[P]/dt if the initial concentrations of A and B are 0.150M and 0.330M respectively.

3. The rate constant of the reaction

$$H_2O_2(aq) + I^-(aq) + H^+(aq) \rightarrow H_2O(l) + HIO(aq)$$

is sensitive to the ionic strength of the aqueous solution in which the reaction occurs. At 25℃ and at an ionic strength of 0.0525 mol kg^{-1}, k = 12.2 M^{-2} min^{-1}. Use the Debye-Hückel limiting law to estimate the rate constant at zero ionic strength.

4. In an experimental study of a bimolecular reaction in aqueous solution, the second-order rate constant was measured at 25℃ and at a variety of ionic strengths and the results are tabulated below. It is known that singly charged ion is involved in the rate-determining step. What is the charge on the other ion involved?

I /(mol kg^{-1})	0.0025	0.0037	0.0045	0.0065	0.0085
k /(M^{-1} s^{-1})	1.05	1.12	1.16	1.18	1.26