

反応速度式の正しい求め方

ISHIDA Takayuki

石田 尚行

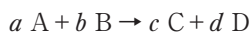
電気通信大学情報理工学部先進理工学科 教授

反応速度は反応物質の濃度のべきに比例する。単純な反応では、べきと化学量論係数とは一致することがある。しかし、多段階反応では一般にそうならない。たとえば、反応式 $aA + bB \rightarrow cC + dD$ に対して、直ちに反応式から反応速度式を $v = k[A]^a[B]^b$ と書くことはできない。速度式を導くには、反応機構に関する知識が必要となる。原系が2成分なのに一次反応速度式に従うという例をやや詳しく解説する。触媒の役割は、中間体を經由させて反応経路を変えるものと理解する。反応速度と反応次数を測定する実験の手法も紹介する。

1 はじめに

本号の一連の講座の目標は、次の論理の誤りを指摘することである：「化学反応式から直ちに反応速度式を導くことができる。正逆の反応速度の釣り合いから『化学平衡の法則』が求められる。」

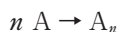
この前半部分は完全に誤りである。実に大学入試問題にすら、この論理に基づく作問が後を絶たないのだという。本講座では、反応速度式の成り立ちの理解を深めることによりこの誤解を払拭したい。反応式：



に対して（A～Dは物質， $a \sim d$ は化学量論係数），反応式から反応速度式を $v = k[A]^a[B]^b$ と書いてはいけない。本稿ではこの点を掘り下げて行く（以下、反応一般式としては上記を考えることにする。角括弧は濃度を表す）。

2 化学反応式と反応速度式

反応速度論は、反応基質と試薬の濃度と反応速度との関係を明らかにする学問である。目標は反応機構の解明にある。そして、反応速度と反応機構との関係を十分に理解した上で、さまざまな疑問が解決できる。例えば、反応が一段階で進行するのか多段階で進行するのか、どこが律速段階か、そこでは何分子が関与しているのか、などである。反応速度は、反応物質の濃度のべきに比例する。単純な反応では、べきと化学量論係数とは一致することがある。しかし、多段階反応、中間体を経る反応では、一般にそうならない。反応式から反応速度式を書く（あるいはその逆）ことはできない。以下のようなスチレンやエチレンなどの重合反応を例として示すのがもっとも効果的であろう。



この反応が理想的に進行したら、反応次数は無限大になっ

てしまう！そして同時に、重合反応は、開始段階、連鎖段階、停止段階という多段階が含まれていたことも思い出されるに違いない。

別の例として、次の加水分解反応を挙げる：



この場合、 $v = k[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5]$ のように反応基質だけの一次反応速度式となる。「溶媒（水）は大量にあるから $[\text{H}_2\text{O}]$ は定数扱いとなり、反応速度定数 k の内側に入れた」として、一件落着のように見える。しかし、この反応速度が酸触媒 $[\text{H}^+]$ の濃度の一次にも比例するという実験事実を知ると、この説明には満足できなくなる。

速度式を書き下すことと、反応機構を理解することとは表裏一体の関係にある。詳細については数々の成書があるからそれに譲るとして¹⁾、ここでは「多段階反応」というキーワードに着目して、論点を絞って説明する。

3 多段階反応と律速段階

有機化合物の反応は大変にバラエティ豊かであるから、反応速度論の学者にとって格好の題材を提供してきた。そしてこの発展が有機電子論や物理有機化学の黎明期に重要な役割を果たし、反応機構の類型化が進められた。反応中間体には、カルボニウムイオン^{*1}、カルボアニオン^{*2}、ラジカル^{*3}などがある。高校教育や入試作問の現場では直接これに触れることはできない。しかし教育者や作問者は、この背景については知っておく必要がある。

反応が多段階からなる場合、各段階の反応を素反応と呼ぶ。素反応のうちで、第一段階が律速段階となることが多い。簡単のために二段階からなる反応のエネルギー準位図のモデル（図1）をご覧いただきたい。

第一段階は、反応原系から中間体へ進む段階である。一般的には反応中間体は不安定なものが多いから、高いエネルギーを持つように描いてある。第二段階は、中間体から

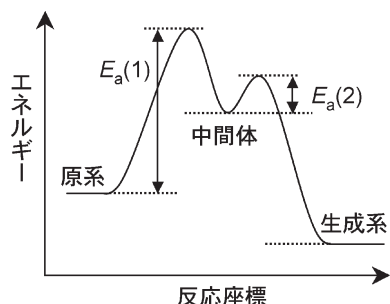
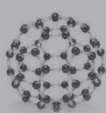
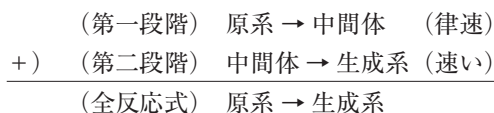


図1 二段階反応の進行にかかわるエネルギー単位図。

生成系を与える段階である。中間体は短寿命であり、存在したとしても低濃度であるという事実は、第二段階の活性化エネルギー ($E_a(2)$) がそれほど大きくないことのアラわれである。第一段階の活性化エネルギー ($E_a(1)$) は、少なくとも第一段階の反応熱 (吸熱) よりも大きい必要がある。したがって、ほとんどの場合、 $E_a(1) > E_a(2)$ である。つまり、律速段階は第一段階であることが多い。

全化学反応式においては、中間体を消去して原系と生成系だけを記すことが通例である。一方、反応速度式には、律速段階に関係する反応物質だけが現れる。反応速度を規定している化学反応式と、全化学反応式が異なることがある。これが、問題になっている混乱の元凶と言えよう。



4 衝突理論

$H_2 + I_2 \rightarrow 2 HI$ の反応は速度式 $v = k[H_2][I_2]$ に従う。逆反応について、 $v' = k'[HI]^2$ である。これは、反応が分子の衝突によって起こり、衝突頻度が数密度の積に比例するという直感的な理解とも合う。反応の遷移状態^{*4}については、続く講座の中で図解されているので参照されたい。

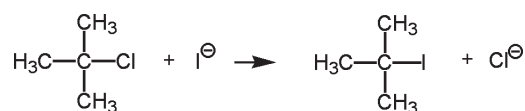
ところで、ここでは $v = v'$ とおいたら、平衡定数が $K = [HI]^2/[H_2][I_2]$ と導けてしまうのである (気相の反応においては、これを分圧に変換して、圧平衡定数 $K_p = P_{HI}^2/P_{H_2}P_{I_2}$)^{*5}。この秘密は、反応が一段階で進行するという事にある。もしこの反応が多段階反応であったとしたら (仮に I_2 が先に解裂するとか)、反応速度式はもちろんこの形にはならなかったはずである。ヨウ化水素の反応と反応速度式を学習する際には、衝突理論の理解の他に、「一段階反応である」ことをもう一つの重要な側面として強調しておくことが必要なのである。この考えを勝手に拡大解釈して、 $aA + bB \rightarrow \dots$ のような他の反応にも適用して、 $v = k[A]^a[B]^b$ とすることは間違いである。分子数 $a+b$ が多くなってきたら、 a 個の A と b 個の B が同時に衝突するこ

とはきっと難しくなるだろうと、疑問を差し挟むのが当然である。

どのようなときに、一段階反応なのか、多段階反応なのか? それには個別の考察が必要となってくる。困ったことには、 $A + B \rightarrow \dots$ という簡単な2分子系反応ですら、 $v = k[A][B]$ には従わないことがある。一例を次章で説明する。

5 一次反応と二次反応の例

ハロゲン化アルキルのハロゲン置換反応を含水アルコール溶媒中で行うことができる。次の2式は一見して反応式がそっくりである。反応基質は互いに異性体の関係である。しかし反応速度式がまるで異なる。



式(1): 反応速度式 $v = k[(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{Cl}]$



式(2): 反応速度式 $v = k[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Cl}][\text{I}^-]$

ここで反応速度論上の反応次数とは、 $v = k[A]^m[B]^n$ におけるべきの和 $m+n$ である。式(1)の反応速度は、基質の濃度だけの一次で効いているので一次反応であり、この反応機構を総称して「一分子的求核置換^{*6}(SN1)」と呼ぶ。 I^- (求核試薬)の濃度にはまったく左右されない。式(2)は基質と求核試薬それぞれの一次で合わせて二次反応であり、「二分子的求核置換(SN2)」と呼ばれる。

反応は、薄いときより濃いときの方が速い。この濃度依存性について、こう考えてみよう。溶媒の使用量を半分にしたとする。反応に関わる成分はどちらも濃度が2倍になる。反応速度が4倍になれば、式(2)のケースである。一方、反応速度が2倍にとどまれば、式(1)のケースである。実験的にこれを調べればよいわけだ。そして、実際にどちらのケースも見つかる。ハロゲン原子の結合している炭素原子が多くアルキル置換基を持つ場合には式(1)に従う傾向を有し、水素を多く持つ場合には式(2)に従う傾向が高いことがわかってきた^{*7}。

種々の研究から、反応式(1)はカルボニウムイオンを経由し、式(1-1)、(1-2)に示す二段階の素反応からなることが明らかにされた(図2)。式(1-1)は、反応基質の自発的開裂であり、これは反応相手にかかわらず自分勝手に進行する(「一分子的」の語源となっている)。ここが律速である。式(1-2)は、中間体が求核試薬である I^- と速やかに結合して最終生成物を与える反応である。この反応は第一段階よりずっと速い。すなわち、式(1)の反応速

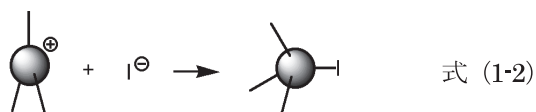
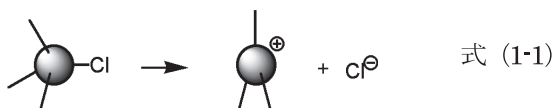
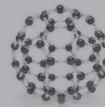


図2 式(1)の2段階機構。

度は、式(1-1)の反応速度である。

一次反応速度式に従う反応は、半減期はどこから計っても等しいという特徴をもつ、指数関数的な濃度減少を示す ($[A] = [A]_0 e^{-kt}$; $[A]_0$ は初期濃度)。放射性核種の壊変は一次反応の典型である。式(1-1)は自発的開裂であるから、反応速度式の類似もさることながら、反応の自分勝手的性格も核壊変と似ていると言えよう。

式(2)の反応は、これ以上素反応に分けて考えることができない。I⁻が結合してくるとCl⁻が脱離していくのが同時である(図3)。この場合の反応次数については、前章のヨウ化水素の反応の説明と同様に衝突理論でよい(『二分子的』の語源となっている)。

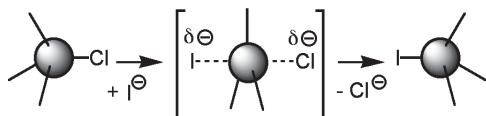


図3 式(2)の1段階機構。カギ括弧は遷移状態。

以上をまとめると：

(1) 反応式で、原系が多成分で書かれるのに、反応速度式が一次で表される場合、

- 反応が多段階である
- 律速の第一段階で基質が一分子的自発的開裂をする

(2) 原系が二成分系で書かれて、反応速度式が二次で表される場合、

- 反応が一段階である
- その素反応では2分子の衝突が関わっている

繰り返すが、式(1)の反応式から、 $v = k[(\text{CH}_3)_3\text{C-Cl}][\text{I}^-]$ と予想することは誤りであり、 $v = k[(\text{CH}_3)_3\text{C-Cl}]$ が真実である。この型の反応はまったくありふれたものであり、わざわざ例外的反応を取り上げたというわけではない。

置換反応の他に、ハロゲン化アルキルから脱ハロゲン化水素によりアルケンが得られる脱離反応にも、それぞれ一次と二次の反応速度式に従う機構E1とE2があり、四角囲み中の原理が成り立つ*8。立体化学、溶媒効果、置換基効果、同位体置換など、数々の研究成果を集積して、現在の学問体系がまとめられてきた。このあたりは、化学専攻の大学2,3年次生向けに、昔も今も講義され続けている重

要な必修項目の一つである。有機反応機構論と反応速度論を同時に学習できる、一粒で二度おいしい分野である。

6 反応速度、反応次数の求め方

反応速度は、実験的には次式を直接測定する。原系物質の濃度の減少あるいは生成系物質の濃度の増加を時間追跡する。原料の濃度減少は負の速度となって具合悪いので、マイナスをつける。化学量論係数で規格化しておく。

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt}$$

反応速度は温度にも依存するので、反応容器を恒温槽に浸しておく必要がある。時間を計測しながら、滴定や分光学的手法により、物質濃度を測定する。実際には物質濃度と比例する別の量で代用することもある。以下に学生実験で行える古典的な2例を挙げる。

実験例1：エステルの酸触媒加水分解。反応溶液から一定量をピペットで取り出し、そこに含まれるカルボン酸をアルカリにより中和滴定する。

実験例2：ショ糖の転化反応。旋光度計の試料管に溶液を入れて酸触媒を添加し、試料管中で反応を進行させる。右旋性から左旋性へ転ずる過程を記録する。

反応速度次数は実験的に求められるものである。反応速度式 $v = k[A]^x$ と置き、この未知数 x を求める作業を行う。具体的には $\log v = \log k + x \log [A]$ と変形して、 $\log v$ を $\log [A]$ に対してプロットし、この傾きから x を定めるなどの方法がある。 x が実験値である以上、ちょうど1や2である必要もなく、反応次数が非整数のこともある。

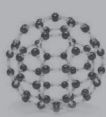
反応速度論はこのように化学反応式の化学量論係数とは無関係に求められる。この立場によれば、冒頭に記した「化学反応式から直ちに反応速度式を導くことはできない」ことは明白なのである。

7 触媒の役割

アンモニアの工業的合成方法としてハーバー・ボッシュ法は大変重要であり、次の反応式で表される。



触媒は(反応熱は変えないが)反応を促進する物質である。この説明については「活性化エネルギーを下げる役割をする」とだけ言っている教科書もあるが、一つ山のエネルギー障壁を単に低くする模式図を書くのは誤解のもとである。「反応中間体を經由させて反応経路を変える役割をする」という説明の方が正しく、エネルギー障壁の山を凹ませるべき(図1のように)である。径路が変われば、 E_a の大きさも変わって当然である。そう表現する高校の化学の教科書も増えてきた。



ハーバー・ボッシュ法が固体表面上の多くの素反応からなることがわかったのは、微視的かつ迅速な表面分析学や分光学が十分に進歩してきた最近のことである。2007年のノーベル化学賞がドイツの(ハーバーの名を冠した)フリッツ・ハーバー研究所ゲルハルト・エルトゥル(Gerhard Ertl)教授に授与された³⁾。この業績には、ハーバー・ボッシュ法の反応機構の解明が含まれている。鉄単結晶の表面で、 $N_2 \rightarrow N \rightarrow NH \rightarrow NH_2 \rightarrow NH_3$ のように反応が進行し、律速段階は最初の窒素解離であることが明らかとなった⁴⁾(これに先立つ鉄表面への吸着平衡を含めれば第二段階)。初めの N_2 切断の段階が最も難しい段階であることは、第三章の一般則による予想に合う。

このような固相の触媒を用いた反応は、固体表面に吸着された中間体を経る典型的な多段階反応である。反応速度式が $v = k[N_2][H_2]^3$ (または気体の場合、濃度の代わりに分圧)になるわけではない。

8 どこまで教えられるか

反応速度式に対する試薬濃度依存性の次数を反応式から予想することは難しく、反応機構を知らなければ、それは不可能なことである。特に不均一触媒が関与した場合には、この問題は専門家に任せるより仕方がない。

もし、これまで述べてきた背景を理解したとしても、高校の教育者の立場であれば、反応速度論をどの水準でどこまで学生に教えるべきかという、悩ましい問題は残る。反応機構はおろか、中間体さえ語ってはいけない制限下の授業と入試作問である。筆者の私見ながら、「多段階反応」という語が鍵を握っていると考えている。その際、律速という言葉の理解も重要である。この説明は、よく行われるように、流れ作業の中のボトルネックという例え話で十分である。中間体の形状や、素反応数もさしあたり知らなくてよい。むしろわからないことの方が多い。実際に、反応速度式の予測は化学反応式だけからはできないのだから、「できない」ことは「できない」ときちんと教えるだけで十分である。

9 まとめ

反応速度式は化学反応式から求めることはできず、定評のある参考書は正しく記載している⁵⁾。一方、予備校発行の書物や、社会人向けの読み物の中には、冒頭に書いたような誤った論理展開のものも多いので注意がいる⁶⁾。

そしてまた、化学平衡における質量作用の法則(化学平衡の法則)は、反応速度論とは無関係にいつも正しく成り立つことをここで再確認しておきたい。ファント・ホッフ

は、反応が多段階反応であったとしても、平衡定数は $K = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$ のように表わされることを証明した。これは熱力学から厳密に導かれるものである。そもそも、反応速度(時間依存)と化学平衡(定常状態)という全く異なる物理化学を安易に結びつけることが危険なのである。

参考文献

- 1) 野村浩康, 川泉文男, 理工系学生のための化学基礎(第3版), 学術図書出版社, 2004, p. 188.
慶伊富長, 反応速度論, 第3版, 東京化学同人, 2001.
- 2) モリソン・ボイド, 有機化学, 第6版, 東京化学同人, 1994.
マクマリー, 有機化学概説, 第6版, 東京化学同人, 2007.
- 3) 岩澤康裕, 表面科学, 2007, 28, A1.
松本吉泰, 化学, 2008, 63 (1), 12.
- 4) 受賞記念講演のテキストや映像が nobelprize.org より入手できる。
http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2007/ertl-lecture.pdf (2010年5月現在)
- 5) 戸嶋直樹, 瀬川浩司, 理解しやすい化学I, II改訂版(Σベスト), 文英堂, 2008, p. 361.
卜部吉庸, 化学I, IIの新研究—理系大学受験—, 三省堂, 2004, p. 198.
- 6) 宇野正明, 高校の化学が根本からわかる本(理論化学編), 中経出版, 2007, p. 240.
小玉信武, 高校化学再入門—大学の化学でつまづいた人へ—, 化学同人, 2005, p. 66.

用語解説

- *1, 2, 3: 通常の炭素原子は四価である。それに対し、三価炭素の化学種で価電子殻電子数が6個となるものが炭素陽イオン種(R_3C^+)である。三価炭素で、ひとつの非共有電子対を有するものが炭素陰イオン種(R_3C^-)である。この陰イオン炭素はオクテットを満たす。三価炭素で電荷中性とすると価電子数7個の奇数電子系となり($R_3C\cdot$)、これがラジカル種である。
- *4: エネルギー準位図における極大点の状態。活性錯合体ともいう。エネルギーの極小点に存在する中間体と、一時たりとも立ち止まってはいけない遷移状態との区別にはくれぐれも注意いただきたい。
- *5: 平衡定数を熱力学的に正確に取り扱う場合、濃度ではなく活量(活動度, activity), 分圧ではなくフガシティ(fugacity)を用いるべきであるが、近似的には濃度や分圧が用いられる。
- *6: ハロゲン化物イオンが陽電荷中心(この場合はハロゲンの結合した炭素原子)を攻撃することにより、ハロゲンを入れ替える置換反応が起こると考えられることから、求核置換反応と呼ばれる。
- *7: アルキルカルボニウムイオンは、陽イオン中心にアルキル置換基が多い方が安定である。中間体がより安定な場合、それを經由する機構に進みやすい。一方、中間体が不安定な場合、それを經由しない機構をとりやすい。自然はエネルギーのなるべく低い反応経路を好むということである。
- *8: 「一分子的脱離(E1)」と「二分子的脱離(E2)」の機構はそれぞれ SN_1 と SN_2 に似ている。つまり、E1は2段階反応からなり、第一段階において、基質が一分子的自発的開裂を行い、カルボニウムイオン中間体を発生する。第二段階では、速やかに脱プロトンが起こり二重結合を生成する。反応速度式は、 $v = k[\text{基質}]$ の一次である。一方、E2は一段階で、ハロゲン化アルキルと塩基の衝突、すなわち二分子反応を考えればよい。反応速度式は、 $v = k[\text{基質}][\text{塩基}]$ の二次である。

[連絡先] 182-8585 調布市調布ヶ丘1-5-1(勤務先)。