

化学反応速度と化学平衡

IZUMI Yasuo

泉 康雄

千葉大学大学院理学研究科 准教授

化学反応式について、化学反応速度の定義を考える。次に、反応速度についての微分方程式を解くことで五酸化二窒素の分解反応、臭化水素の合成反応を定式化する。単純な化学反応では直接微分方程式が解けるが、一連の素反応の組合せから成る化学反応では微分方程式を解析的に解けない場合も多い。そのため、化学反応中に達する一定状態（定常状態）の取り扱いについて考える。反応物から生成物への反応に加えて、反応時間が経てば生成物の濃度が無視できなくなり、生成物から反応物への逆方向の反応の影響も無視できなくなってくる。ヨウ化水素の合成反応について、反応が動的平衡に達すること、その到達する物質の濃度の割合（平衡定数）は反応温度に依存することについて考える。最後に、社会への応用がなされているアンモニア合成反応をとり上げ、触媒を利用することで起きる化学反応について、反応速度や化学平衡がどのように表わされるのかを見てゆく。どの触媒がどのような場面で社会に活用できるのかは、環境調和社会において大変重要である。触媒の特性の違いについて、アンモニア合成反応速度式を基に考える。

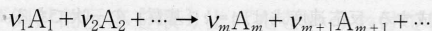
1 はじめに

化学反応速度や化学平衡についての学習は、化学IIで必修とされている。高等学校の教科書では、過酸化水素の分解、ヨウ化水素の合成や分解、五酸化二窒素の分解、酢酸エチルの加水分解など、反応速度が反応物濃度のべき(累乗)に比例する反応が例示されている。「素反応」(3項参照)という概念は教科書にはないか、あるいは発展学習内容として扱われている。そのため、多段階の素反応からなる複雑な化学反応についても、overallの化学反応式(5項参照)のみから直接、反応速度が導けると誤解を与える可能性が指摘されているようである。

本稿では、高等学校教科書の記述から一歩進んで、反応速度についての微分方程式を解き、また多段階の素反応から成る複雑な化学反応についても反応速度がどうなるのかを考える。触媒を利用した反応速度についても説明することで、実際の化学反応とその反応速度について親しんでもらい、反応速度や化学平衡の概念を見直してもらうことを目的とする。

2 化学反応速度

化学反応は、反応物 A_1, A_2, \dots 、生成物 A_m, A_{m+1}, \dots について次のように表わすことができる。



今、反応に関わる物質が移動できる境界内を考える。反応に伴う各成分の物質量 $n_1, n_2, \dots, n_m, n_{m+1}, \dots$ の変化 (Δ で表わす) は、化学反応式の係数に比例する。

$$-\frac{\Delta n_1}{v_1} = -\frac{\Delta n_2}{v_2} = \dots = \frac{\Delta n_m}{v_m} = \frac{\Delta n_{m+1}}{v_{m+1}} = \dots \equiv \Delta \xi$$

ξ は反応の進行度 (extent of reaction) を表わし、時間当

たりの ξ の変化量が化学反応速度 (rate of reaction) である。

$$\frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{v_i} \frac{dn_i}{dt} = \frac{1}{v_j} \frac{dn_j}{dt} \\ (i=1,2,\dots;j=m,m+1,\dots)$$

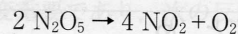
物質移動の境界内の体積 V が一定の場合、各成分のモル濃度 $c_1, c_2, \dots, c_m, c_{m+1}, \dots$ は $n_1/V, n_2/V, \dots, n_m/V, n_{m+1}/V, \dots$ と表わすことができるから、

$$\frac{d\xi}{dt} = -\frac{V}{v_i} \frac{dc_i}{dt} = \frac{V}{v_j} \frac{dc_j}{dt}$$

反応速度は、反応に関わる物質の濃度により変化する。 $v_i = -dc_i/dt$ 、 $v_j = dc_j/dt$ はそれぞれ物質の濃度減少/増加速度といえるが、この速度も「反応速度」と呼ばれる。

3 反応速度と反応物の濃度

今、反応速度が反応物濃度のべきに比例する場合を考える。例えば、318 K で五酸化二窒素ガスの分解反応



の速度を実験より求めると、図1のような結果が得られた。この結果は

$$v = -\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = k[\text{N}_2\text{O}_5]$$

の関係が成り立つと仮定するとうまく説明できる。 $[\text{N}_2\text{O}_5]$ は N_2O_5 の濃度を示すが、ガスであるから圧力と考えてもよい。反応開始時の濃度を $[\text{N}_2\text{O}_5]_0$ とする。比例定数 k (速度定数, rate constant) は、物質の濃度に依存しない。まず $-d(\ln[\text{N}_2\text{O}_5]) = k dt$ と変形でき、これを $t=0$ (濃度 $[\text{N}_2\text{O}_5]_0$) から $t=t$ (濃度 $[\text{N}_2\text{O}_5]$) まで積分すると

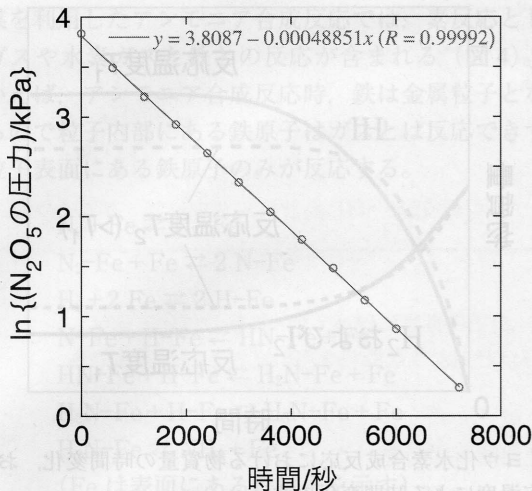
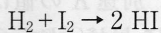


図1 N_2O_5 分解反応での N_2O_5 圧の時間変化¹⁾。

$$-\int_{[N_2O_5]_0}^{[N_2O_5]_t} d(\ln[N_2O_5]) = \int_0^t k dt$$

$$\therefore \ln \frac{[N_2O_5]_t}{[N_2O_5]_0} = -kt$$

これを变形すると $\ln[N_2O_5] = \ln[N_2O_5]_0 - kt$ が成り立ち、図1で $\ln[N_2O_5]$ と時間 t との間に直線状の関係があることを説明できる。ヨウ化水素ガスの生成反応

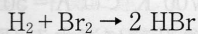


についても、HI 生成速度が

$$\frac{d[HI]}{dt} = k[H_2][I_2]$$

のように、反応物の濃度 $[H_2]$ 、 $[I_2]$ それぞれと比例関係にあることが実験より明らかになっている。

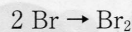
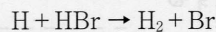
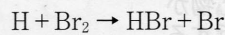
しかし、反応速度が各反応物質の濃度の何次に比例するのか、いつも化学反応式だけから決められる、とは限らない。臭化水素ガスの生成反応



を実験により調べてみると、HBr 生成速度は

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{k[H_2]\sqrt{[Br_2]}}{1 + \frac{[HBr]}{m[Br_2]}}$$

という複雑な式に従うことが分かった²⁾。 m は約10である。なぜ、ヨウ素を臭素に変えるだけでこのような違いが生じるのだろうか。これを理解するには、化学反応式を実際に起きている各反応過程に細分化することが必要である。実際に起きている各反応過程を素反応過程 (elementary reaction step) という。素反応とは、2個以上の分子の衝突あるいは1個の分子の分解の過程で、過程の直接の結果を生成物として有する反応³⁾、と定義できる。素反応の組合せが反応機構 (reaction mechanism) である。



一連の素反応式から HBr 生成速度を定式化するためには、HBr 生成反応中、反応中間種 (reaction intermediate species) である H および Br 濃度が一定の状態 (定常状態, steady state; 用語解説参照)^{*1} に到達すると考える。つまり、濃度の時間変化がゼロの状態である。各素反応の速度は、左辺の反応物濃度 (圧力) に比例する。比例定数をそれぞれ k_1, k_2, k_3, k_4, k_5 とすると

$$\frac{d[Br]}{dt} = k_1[Br_2] - k_2[Br][H_2] + k_3[H][Br_2] + k_4[H][HBr] - k_5[Br]^2 \equiv 0$$

$$\frac{d[H]}{dt} = k_2[Br][H_2] - k_3[H][Br_2] - k_4[H][HBr] \equiv 0$$

反応過程 2~4 をみると Br 原子が反応すれば H 原子が生ずる、その逆も真なり、という関係がある。よって、上のふたつの式を足し算すると

$$k_1[Br_2] - k_5[Br]^2 = 0$$

の関係が得られる。したがって

$$[Br] = \sqrt{\frac{k_1}{k_5}[Br_2]}$$

得られた式を $d[H]/dt$ についての上式に代入すると

$$[H] = \frac{k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_5}[Br_2]}[H_2]}{k_3[Br_2] + k_4[HBr]}$$

得られた反応中間種 H, Br の濃度の式を、HBr 生成速度の式に代入すると

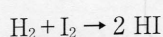
$$\frac{d[HBr]}{dt} = k_2[Br][H_2] + k_3[H][Br_2] - k_4[H][HBr]$$

$$= \frac{2k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_5}[Br_2]}[H_2]}{1 + \frac{k_4[HBr]}{k_3[Br_2]}}$$

$k = 2k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_5}}$ 、 $m = \frac{k_3}{k_4}$ と置けば、左に示した $d[HBr]/dt$ についての実験式と同じになる。

4 化学平衡

3項でとり上げたヨウ化水素ガスの生成反応



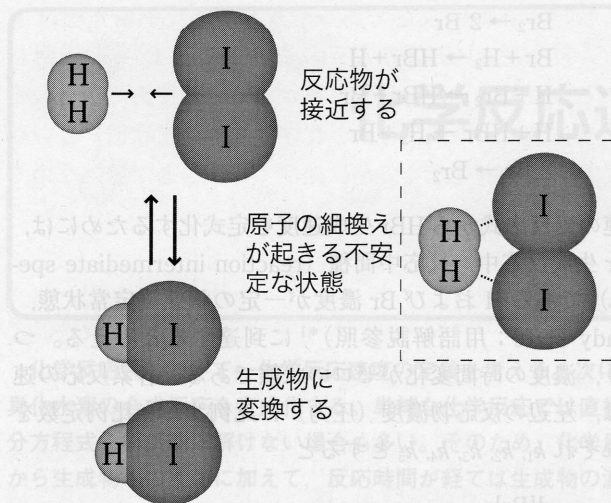
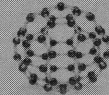
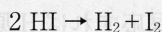


図2 ヨウ化水素合成および分解反応の平衡と中間状態。

は、図2にある下方向の矢印のようにして進む。ここで、反応により生じたヨウ化水素の分解反応



も考慮してみる(図2, 上方向矢印)。反応実験を開始した直ぐではHI濃度が小さい。そのため、分解反応の影響は無視できる。時間と共に、 H_2 および I_2 濃度が小さくなってゆくため正方向のHI生成反応速度は減少してゆき、HI濃度は大きくなってゆくため逆方向のHI分解反応は増加してゆく(図3)。やがて、正方向の速度と逆方向の速度が等しい状態に達し、見かけ上反応が停止したようになる。これが化学平衡(chemical equilibrium)の状態である。正方向の速度・逆方向の速度いずれもゼロになったわけではなく、動的平衡(dynamic equilibrium)である。綱引きで、両軍の力が拮抗して動かない状態に似ている。

H_2 および I_2 の初濃度をそれぞれ a, b , HI濃度を x , HI生成反応および分解反応の比例定数をそれぞれ k_+, k_- とするとHI生成速度は

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= k_+ \left(a - \frac{x}{2} \right) \left(b - \frac{x}{2} \right) - k_- x^2 \\ &= \frac{k_+}{4} \left(1 - \frac{4}{K} \right) \left(x - \frac{a+b+m}{1-\frac{4}{K}} \right) \left(x - \frac{a+b-m}{1-\frac{4}{K}} \right) \end{aligned}$$

と書ける。ここで $K = \frac{k_+}{k_-}$, $m = \sqrt{(a+b)^2 - 4ab} \left(1 - \frac{4}{K} \right)$ である。変数 x と t を、両辺に変数分離すると

$$\left(\frac{1}{x - \frac{a+b+m}{1-\frac{4}{K}}} - \frac{1}{x - \frac{a+b-m}{1-\frac{4}{K}}} \right) dx = \frac{mk_+}{2} dt$$

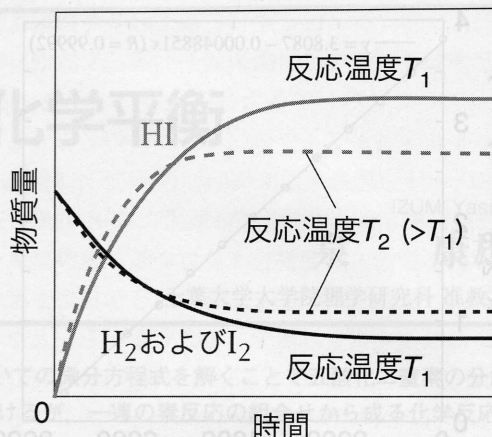


図3 ヨウ化水素合成反応における物質量の時間変化, および反応温度による時間変化の違い。

$t=0$ ($x=0$) から $t=t$ ($x=x$) まで積分すると

$$\ln \left(\frac{a+b+m-x}{a+b-m-x} \cdot \frac{1-\frac{4}{K}}{1-\frac{4}{K}} \right) + \ln \left(\frac{a+b-m}{a+b+m} \right) = \frac{mk_+}{2} t$$

という関係式が得られる。実験により時間 t における濃度 x を調べれば、 k_+ の値が得られる。別途 K の値は求められるので、さらに k_- の値が得られることが分かる。HI生成/分解反応は図2のような素反応と考えられるので

$$v_+ = k_+ [\text{H}_2][\text{I}_2], \quad v_- = k_- [\text{HI}]^2$$

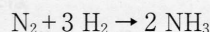
と書け、動的平衡に到達したとき $v_+ = v_-$ が成り立つので

$$K = \frac{k_+}{k_-} = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$$

と変形できる。定数 K は平衡時の反応物・生成物の存在割合を示している。実験により、常温では $K=900$ とHIが優勢な平衡状態に達するが、700 Kでは $K=50$ と H_2 および I_2 の物質量がやや増えた平衡状態に達する(図3)⁴⁾。

5 アンモニア合成

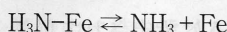
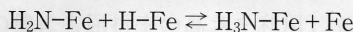
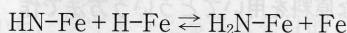
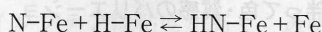
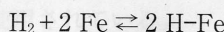
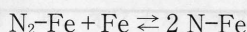
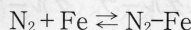
工業的アンモニア合成は、ハーバー・ボッシュ法(Haber-Bosch process)による。



約673 K, 15~30 MPaという高温高压で行われるが、単に窒素ガスと水素ガスを混合するだけではアンモニアは生成しない。ハーバー・ボッシュ法では、 Fe_3O_4 , Al_2O_3 , K_2O からなる触媒(catalyst)を利用する。アンモニア合成反応時、触媒は高温で水素ガスを含む反応ガス中にあるため、 Fe_3O_4 は還元されて金属Feになっている。

触媒とは、反応の前後でそれ自身は変化しないが、少量でも特定の化学反応の速さを増大させる物質をいう。Fe

触媒を利用したアンモニア合成反応では、素反応として窒素ガスや水素ガスと鉄との反応が含まれる(図4)。厳密に言えば、アンモニア合成反応時、鉄は金属粒子となっているので粒子内部にある鉄原子はガスとは反応できず、金属粒子表面にある鉄原子のみが反応する。



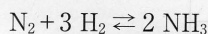
(Fe は表面にある鉄原子を示す)

窒素分子が何個の鉄原子と反応するのは難しい問題であるが⁵⁾、ここでは素反応を書き出すために単純化した。アンモニア合成反応時、各過程が動的平衡に達するが、窒素分子の $\text{N} \equiv \text{N}$ 結合が解離して原子状 N が鉄と結合しているふたつめの反応が、一番ゆっくり進行する。

実験により、アンモニア合成速度は次の式に従うことが分かった⁶⁾。

$$\frac{d[\text{NH}_3]}{dt} = k_+ [\text{N}_2] \left(\frac{[\text{H}_2]^3}{[\text{NH}_3]^2} \right)^\alpha - k_- \left(\frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{H}_2]^3} \right)^{1-\alpha}$$

α は約 0.5 であるが、反応温度により変わる。 k_+ は以下の正反応の比例定数、 k_- は逆反応の比例定数である。



この平衡反応式は、上記各素反応を合計した overall の式である。この式について質量作用の法則 (law of mass action) が成り立つとすると

$$K = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}$$

と書ける。平衡に達してアンモニア合成と分解反応が等しくなった時、 α のとる値にかかわらずこの関係が成り立つ。しかし、平衡に達するまでの正反応、逆反応の速度はそれぞれ $v_+ = k_+ [\text{N}_2][\text{H}_2]^3$ 、 $v_- = k_- [\text{NH}_3]^2$ とは実験的にならないことに注意したい。

同様の各素反応を経てアンモニア合成反応が進む場合でも、触媒の違いにより速度式は異なってくる。ルテニウム触媒を用いると鉄触媒よりも低い温度でアンモニアが合成できる。ルテニウム触媒によるアンモニア合成 (正反応) を実験すると

$$\frac{d[\text{NH}_3]}{dt} = k_+ [\text{N}_2] \frac{[\text{NH}_3]^{-0}}{[\text{H}_2]^\alpha}$$

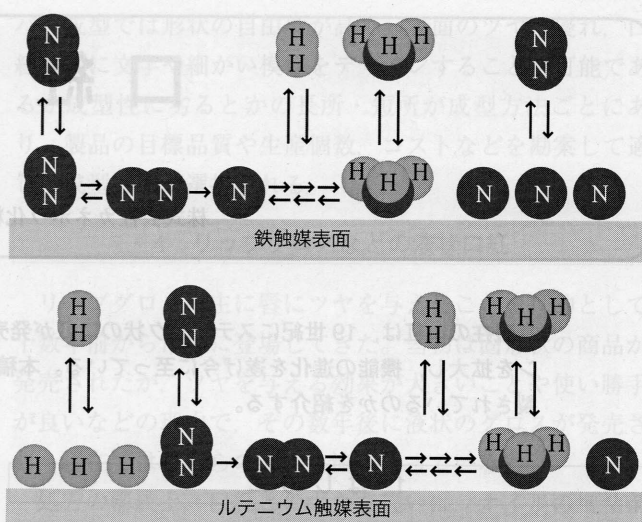


図4 鉄触媒およびルテニウム触媒を利用したアンモニア合成反応の反応機構⁷⁾。

の関係が得られた⁶⁾。 α は約 0.5 である。鉄触媒を用いたアンモニア合成速度と比べて、 H_2 濃度 (圧力) 依存性が正から負に変わっており、また NH_3 濃度 (圧力) 依存性も負からほぼゼロに変わっている。以上のように、化学反応式が各素過程の組合せよりなっていることに加えて、各素反応速度のバランス (図4) により化学反応速度が決まることが重要である。

参考文献

- 1) 吉岡甲子郎, 化学通論, 裳華房, 1983, p. 161.
- 2) K. J. レイドラー, 化学反応速度論 I, 高石哲男 訳, 産業図書, 1984, p. 147.
- 3) 妹尾 学, 岩波講座 現代化学4 化学変化の速度と平衡上, 岩波書店, 1979, p. 145.
- 4) W. J. ムーア, 物理化学(上), 藤代亮一 訳, 東京化学同人, 1982, p. 348.
- 5) G. Ertl, *Elementary steps in ammonia synthesis: The surface science approach*, in *Catalytic ammonia synthesis: fundamentals and practice*, J. R. Jennings, ed., Springer, New York, 1991, Chap. 3, pp. 109-132.
- 6) K. Aika, K. Tamaru, *Ammonia Synthesis over Non-Iron Catalysts and Related Phenomena*, in *Ammonia: Catalysis and Manufacture*, A. Nielsen, ed., Springer-Verlag, Heidelberg, 1995, Chap. 3, pp. 103-148.
- 7) 秋鹿研一, アンモニア合成触媒としてルテニウムが優れている理由, 触媒 2003, 45, 17.

用語解説

- *1 定常状態の取り扱い: 各素反応についての速度式は、一連の微分方程式となり、解析的に解けない場合も多い。定常状態近似は、一連の微分方程式の内、反応物から生成物に至る途中に生ずる中間生成物の濃度変化をゼロと近似するものである。中間生成物の濃度は反応物や生成物の濃度よりも通常小さく、したがってその変化速度も小さいので、ゼロと近似しても大きな誤差にはならない。

[連絡先] 263-8522 千葉市稲毛区弥生町1の33
 電話 043-290-3696, FAX 043-290-2783
 電子メール yizumi@faculty.chiba-u.jp (勤務先)
 ウェブサイト http://cat.chem.chiba-u.jp/ (2010年5月現在)