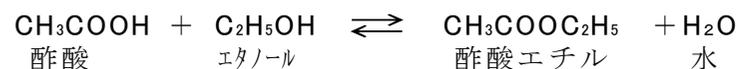


## 反応速度

化学反応が進む速度。反応速度は反応の種類によってさまざまである。爆発は迅速に進む反応によって起こるのに対し、腐食は一般にかなり遅い反応である。反応速度は、一般に反応により変化する物質の時間的変化率で表される。反応速度を調べることは、實際上必要であるばかりでなく、化学反応の仕組みを解明するためにも重要であり、とくに反応速度を取り扱う学問分野に反応速度論 **chemical kinetics** あるいは化学動力学がある。反応速度が系統的に調べはじめられたのは比較的新しく、19世紀中ごろになってからである。1850年、ドイツの化学者ウィルヘルミー(1812 - 64)は、酸を触媒とするショ糖の加水分解反応を研究し、反応が進むと旋光性が右旋性から左旋性に変わることを利用して、この反応速度を測定し、温度、酸濃度などの条件を一定とすれば、反応速度はショ糖の濃度に比例することを見いだした。

続いて62年には、フランスの化学者 P. E. M.ベルトロとサンジル (1832 - 63)は、酢酸エチルの生成と分解の反応



を詳細に調べ、上式で右向き酢酸エチルの生成反応の速度  $v$  は、酢酸とエチルアルコールのそれぞれの濃度に比例し、左向き酢酸エチルの分解反応の速度  $v'$  は、酢酸エチルの濃度に比例し、それぞれ、

$$v = k[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] \quad \dots\dots(1)$$

$$v' = k'[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] \quad \dots\dots(2)$$

で与えられることを見いだした。ここで[ ]は濃度を表す。64年、ノルウェーの C. M. グルベルグと P. ボーゲは、反応する物質間に働く親和力はそれが作用する範囲にある物質の量に比例すると考え、これらの反応速度の式を説明した。酢酸エチルの生成と分解の反応が釣り合いの状態に達したとき、前記の反応式の右向きと左向きの反応速度は等しく、 $v = v'$  となるであろう。このとき、反応に関与する各物質の平衡濃度の間に次の関係が成り立つはずである。

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]} = \frac{k}{k'} = K \quad \dots\dots(3)$$

この関係を質量作用の法則という。

## 反応速度式

一般に、次の化学反応式  $aA + bB + \dots\dots \rightleftharpoons mM + nN + \dots\dots$  で与えられる化学反応の右向きの反応速度  $v$  は、多くの場合、

$$v = k[\text{A}]^a[\text{B}]^b \quad \dots\dots(4)$$

の形に表される。一般に  $a$  は  $a$  に、 $b$  は  $b$  に一致せず、上に示した酢酸エチルの生成・分解反応のように、 $a = a'$ 、 $b = b'$  の関係がつねに成り立つわけではない。このことは、一般に用いられる化学反応式は反応前後の反応物と生成物の量的関係を総括的に与えるもので、反応が実際に起こる道すじを示しているわけではないためである。一般に化学反応が進む道すじは通常の化学反応式が示すように単純ではなく、非常に複雑な道すじを通ることが多い。式(4)のように、反応速度と反応に関与する物質の濃度との関係を与える式を反応速度式という。  $k$  は温度、圧力に依存するが、濃度には依存しない定数で、反応速度定数または単に速度定数と呼ばれる。反応の進む道すじがわかっているとき、反応速度式を理論的に導くことができるが、一般にはまず実験的に反応速度式を定め、これから反応が進む機構を推定することが多い。

式(4)の形の反応速度式で、べき指数  $a$ 、 $b$ 、 $\dots\dots$  を反応次数 **order of reaction** といい、 $a$ 、 $b$ 、 $\dots\dots$  のどれか一つが1で他はすべて0のとき、**一次反応 first-order reaction** と呼び、反応速度は濃度の一次関数となる。また  $a$ 、 $b$ 、 $\dots\dots$  が0または正の整数で、 $a + b + \dots\dots = 2$  のとき **二次反応** という。一次反応、二次反応の例は非常に多いが、

$a + b + \dots\dots = 3$  となる **三次反応** の例は少なく、



反応速度式から非常に高次のようにみえる反応でも、低次の速度式の場合が多く、例えば、 $\text{KClO}_3 + 6\text{FeSO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{\text{光}} \text{KCl} + 3\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  は二次反応であり、 $6\text{FeCl}_2 + \text{KClO}_3 + 6\text{HCl} \xrightarrow{\text{光}} 6\text{FeCl}_3 + \text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O}$  は三次反応である。

なお、触媒反応や不均一相の反応では、式(4)よりさらに複雑な形の反応速度式の場合もある。