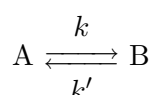


反応速度定数と化学平衡

2006年8月9日(改訂版)

可逆反応では、反応物が全て生成物になることはなく、反応物も生成物も共に存在し、この両者の濃度が一定になった状態がその最終的な状態(平衡状態)にである。何故ならば、可逆反応では初めは右向きの反応が進み、反応物が減少していくが(一般的には反応物が減少すると反応物が生成物に変化する反応の反応速度は次第に小さくなっていく)、それと共に生成物が増え、その生成物が反応物に戻る反応(左向きの反応)が起こってくるので、結局、反応物が全て生成物に変化することはない、反応物が生成物になるときの反応速度(正反応の反応速度)と生成物が反応物に戻るときの反応速度(逆反応の反応速度)が等しくなった状態が最終状態(平衡状態)となるのである。では、可逆反応で反応物や生成物の濃度や反応速度が時間と共にどのように変化し、最終的な平衡状態では反応物と生成物の濃度がどうなるのかを、最も簡単な1次反応を例に取り上げて考えてみることにしたい。

次のような可逆反応があり、



この反応は正反応(右向きの反応)も逆反応(左向きの反応)も、共に1次反応であるとする。尚、式中の k 及び k' は、正反応と逆反応の反応速度定数である(単位は共に 1/s)。

この反応の正反応の反応速度 v と逆反応の反応速度 v' は、それぞれ

$$\begin{aligned} v &= -k \frac{d[A]}{dt} = k[A] \\ v' &= -k' \frac{d[B]}{dt} = k'[B] \end{aligned} \quad (1)$$

と記すことができる。

ここで、Aの初濃度を a mol/l で、Bの初濃度は 0 であるとする。ある時刻 t で、Bの濃度が x mol/l になったとき、Aの濃度は $a - x$ mol/l であるが、このとき見かけ上の正反応の向きの反応速度 $\frac{dx}{dt}$ は

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x) - k'x = ka - (k + k')x$$

と記述できる。これを、積分すると

$$\begin{aligned} t &= \int \frac{dx}{ka - (k + k')x} \\ &= -\frac{1}{k + k'} \ln |ka - (k + k')x| + \text{const.} \end{aligned}$$

となる。

ここで、初期条件 $t=0$ で $x=0$ を代入すると、上式は

$$\text{const.} = \frac{1}{k + k'} \ln(ka)$$

となるので、結局

$$-(k + k')t = \ln \left(1 - \frac{k + k'}{k} \cdot \frac{x}{a} \right) \quad (2)$$

が得られる。

ところで、平衡状態に於ける物質Bの濃度を x_e mol/l とすると、平衡状態では、 $\frac{dx}{dt} = 0$ であるから

$$ka - (k + k')x_e = 0 \quad \text{即ち、} \quad \frac{k}{k + k'} = \frac{x_e}{a}$$

が成り立ち、この関係を (2) 式に代入すると

$$-(k+k')t = \ln\left(1 - \frac{x}{x_e}\right) \quad (3)$$

が得られる。

よって、(3) 式より、反応物 A 及び生成物 B の時刻 t に於ける濃度は、それぞれ

$$A : a - x_e(1 - e^{-(k+k')t}) \quad (4)$$

$$B : x_e(1 - e^{-(k+k')t}) \quad (5)$$

で示すことができる。

また、正反応と逆反応の反応速度は、これらの式と (1) 式より

$$\text{正反応} : k(a - x_e(k+k')e^{-(k+k')t}) \quad (6)$$

$$\text{逆反応} : k'x_e(k+k')e^{-(k+k')t} \quad (7)$$

となる。

更に、平衡状態での A 及び B の濃度 ($a - x_e$ 及び x_e) はどうなるかであるが、それは平衡状態では $v = v'$ であるから、これを (1) 式に代入すれば

$$\frac{k}{k'} = \frac{[B]}{[A]} = \frac{x_e}{a - x_e}$$

であるので、

$$x_e = \frac{ak}{k+k'}$$

が得られ、平衡状態での A の濃度 $[A]_e = \frac{ak'}{k+k'}$ と B の濃度 $[B]_e = \frac{ak}{k+k'}$ を決定できることになる。

最後に、 $a = 1.0 \text{ mol/l}$ 、 $k = 0.02 \text{ /s}$ 、 $k' = 0.02 \text{ /s}$ の場合、A と B の濃度が時間と共にどうなるかをグラフに描くと、図 1 のようになり、

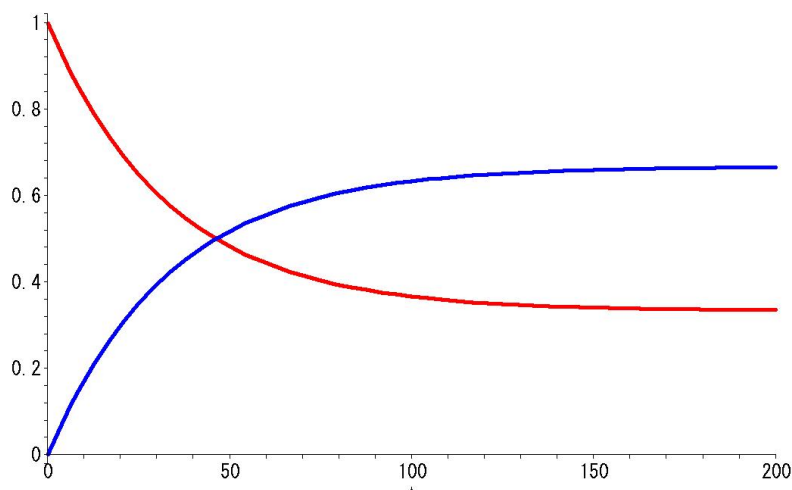


図 1: [A](赤) 及び [B](青) の濃度変化

また、正反応と逆反応の速度変化をグラフに描いたものが、図 2 である。

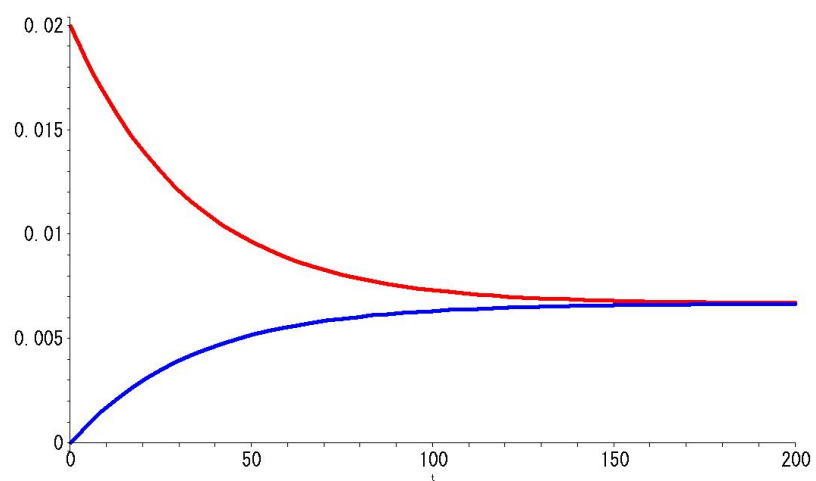


図 2: 正反応 (赤) と逆反応 (青) の速度変化