



反応速度論雑感

About Reaction Kinetics

佐々木 康 東北大学
特任教授 (客員)
Yasushi Sasaki

1 はじめに

反応速度論は熱力学と共に、冶金プロセスの評価やその開発にとってなくてはならない重要な研究手段です。熱力学は学問として長い歴史を持ち、多くの冶金反応にも適用され学術的にも実用的にも優れた成果が得られてきました。優れた教科書や専門書も多く存在しています。しかし反応速度論は熱力学に比べ成立した時期も新しく、冶金反応に多く見られる異相界面反応に焦点を当てた教科書はほとんどありません。異相界面反応である触媒反応についての教科書や専門書は数多くありますが、冶金反応の多くは触媒反応ではありません。そのためか、熱力学と比べて、反応速度論による冶金プロセス解析には残念ながら時々誤解が見られます。本稿では反応速度論に関してなぜこのような誤解が生じるのかについて考えて見たいと思います。

2 反応速度論の目的

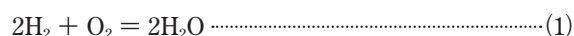
多く見られる誤解の一つが反応速度論の目的についてです。反応速度論の目的は、実験結果についてパラメーターフィッティングを行い、それにもとづいて反応速度式を求め、その反応速度係数を求めることではありません。反応速度論の一番の目的は反応速度係数を求めることではなく、着目している反応の反応機構を明らかにすることです。

反応速度論による研究方法は、着目している反応について

- I. 実験条件の種々のパラメーター (濃度や温度など) の変化が反応速度に及ぼす影響の評価、
- II. それにもとづく反応速度式の決定、
- III. その速度式が成立するにはどのような素反応から成り立っているかの検討、
- IV. 反応条件の変化により、各素反応が及ぼす総括反応速度への影響の評価。

これら、IからIVの一連の検討を踏まえ、対象としている反応がどのような素反応から成立しているのかを検討し、着目している反応の反応機構を明らかにすることが真の目的です。

例えば水素の酸素による燃焼反応 (1) は見かけ上は次のように表すことができます。



反応 (1) に関して、これまでに多くの研究がなされ膨大な実験結果が蓄積され、その解析により反応 (1) は基本的には4つの、総括反応への寄与が少ない反応も含めると約50程度の素反応から構成されていることが明らかにされています¹⁾。それぞれの素反応の速度定数も求められ、それらの素反応が総括反応にどのように反映しているかも確立され、総括反応速度式も得られています。(もちろん今後の研究の進展によっては構成している素反応がさらに増えるかもしれません)

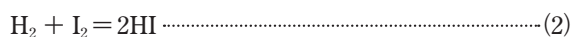
このように反応速度論は温度や濃度などの変化が反応速度にどのように影響を及ぼすかという検討を通して反応機構を明らかにしていく化学の1分野です。反応速度式を求めるのはあくまでも反応機構を明らかにするための手段であって目的ではありません。反応速度係数は反応の最適化や反応器の設計にとって重要な情報です。しかし、どの素反応が総括反応に一番影響を与えているか、その素反応が温度や濃度によりどのように変化するかなどの反応機構に関する情報がないと反応の最適化や反応器の設計は困難になります。

ここで述べている反応機構とは見かけの反応がどのような素反応から構成されているかを明らかにするモル単位での化学反応変化にもとづくマクロ的な反応機構を意味しています。原子レベルでの分子結合の再構成に起因する反応機構を明らかにするミクロ的な反応機構の研究は別の範疇になります。ミクロ的な反応機構の研究はChemical dynamicsあるいはMolecular dynamicsと呼ばれ、量子化学の1分野として精力的に研究が進められています。

冶金反応も前述した水素の燃焼反応 (1) と同様に多くの素反応から構成されており、反応速度式を確定するためには同様の検討が必要です。注意すべき点は、見かけの反応がどのような素反応から構築されているかは理論的に決定することはできず、実験にもとづいて検討し決定していく必要があります。つまり反応速度論も熱力学と同じく実験科学であり、実験なしに理論的に反応速度式を求めることは現時点ではできていません。

ここで問題となるのは、対象としている反応において、たとえ仮定した素反応にもとづく反応速度式が実験結果を十分満足したとしても、その反応機構が正しいかどうかを決める手段がないことです。実験結果を満足する反応速度式の構築は必要条件であって十分条件ではありません。つまり想定した反応速度式を満足する多くの異なる反応機構が存在する可能性があります。このため、想定した反応速度式が所定の実験結果を満足したからといって安心せず、数多くの異なる実験条件下や極端な実験条件下でも成立するかなどの検討を行い、その反応機構が正しいことを実証していくことが必要です。当初正しいとされていた反応機構が、測定技術の進歩により、修正が必要となる場合もあります。

反応速度論の創成期に優れた業績を上げた一人である Bodenstein は 1894 年に各種ハロゲンと水素の反応に関してそれらの反応速度の一連の研究を行い、ヨウ素と水素の反応



については、その反応速度 V_2 は以下の式で表せることを実験的に明らかにしました²⁾。

$$V_2 = k_f [\text{H}_2] [\text{I}_2] - k_b [\text{HI}]^2 \cdots \cdots (3)$$

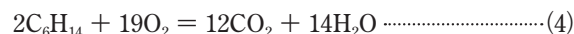
k_f と k_b はそれぞれ見かけの正方向及び逆方向の反応速度係数です。 $[\text{H}_2]$ は水素の濃度を表し、他も同様です。式 (3) からは一見すると、HI は H_2 と I_2 の直接衝突で HI が生成しているように見え、素反応とみなせる反応でした。Bodenstein は後で述べる HBr の生成反応機構から類推して I や H が関与する反応機構も考えていましたが、当時の実験精度では確定できませんでした。後に多くの研究者により^{3,4)}、この反応は H 原子や I 原子を含む一連の素反応からなる連鎖反応により進行することが確認されました。

3 反応式と反応機構の関係

これまで述べてきたように、反応式 (1) や (2) で示す一見簡単に見える反応においても多くの素反応から構成されており、いわゆる反応式は反応機構を反映していません。このことは式 (1) や (2) のような見かけ上簡単な反応でなく複雑な反

応式で表されるヘキサン燃焼を考えればすぐにわかります。

ヘキサン燃焼反応式は以下のように表せます。



もし、この反応式 (4) がヘキサンの燃焼反応の反応機構を示しているなら、この反応は 21 個の分子が空間の一点で同時に衝突することにより生じることになります。このような衝突が生じる確率は地球の歴史より長い時間が必要となります。しかし、実際の燃焼反応は爆発的に進行します。つまり反応は反応式 (4) に表現されているような 21 個の分子の同時衝突で生じている訳ではありません。ヘキサンの燃焼はこの反応式には現れていない、遊離基 (不対電子をもつ原子やイオンで、ラディカルまたはフリーラディカルとも呼ばれています) を含む一連の素反応からなる連鎖反応で進行します⁵⁾。繰り返しますが、反応式と反応機構とは全く無関係です。このことはヘキサンの燃焼のような複雑な反応だけでなく、一見簡単に見える反応でも同じです。すでに見たように、水素の燃焼反応のような簡単に見える反応も 50 からの素反応からなっており、反応式 (1) は反応機構を全く反映していません。一般に式 (1) や (4) で表されるような式は反応式と呼ばれていますが、これらの式は単に反応原料と反応生成物との物質収支を表しているだけで、反応機構とは何の関係ありません。誤解を防ぐため反応式でなく、できることなら反応の物質収支式などと呼ぶのが適切だと思います。しかし残念ながらこれの反応式にもとづいて反応機構を検討している場合が見られます。次にその理由について考えてみたいと思います。

4 反応式と反応次数 (反応速度式)

以下のような一般的な可逆反応 (5) において



多くの場合、その正方向の反応速度 V_{sf} が見かけ上 (6) 式のようなベキ乗式で表せることが知られています。

$$V_{sf} = k_f [\text{A}]^m [\text{B}]^n \cdots \cdots (6)$$

ここで $[\text{A}]$ は A の濃度を表し、他も同様です。 k_f は見かけの正方向の反応速度係数です。式 (6) において m は $[\text{A}]$ に関する、 n は $[\text{B}]$ に関する反応次数と呼ばれています。注意しなければならないのは、これらの m や n などの反応次数は (5) 式における a や b などの反応式の係数とは全く無関係であることです。たまたま一致する場合もあるかもしれませんが、それは偶然の一致です。反応速度が (6) 式のようなベキ乗式では表せない場合も多くあります。例えば、水素と臭素による HBr の生成反応の速度 V は以下のような複雑な式 (7)

で表現されることが知られています^{6,7)}。

$$V = \frac{k [H_2] [Br_2]^{\frac{1}{2}}}{1 + k' \frac{[HBr]}{[Br_2]}} \quad \text{.....(7)}$$

ここで k と k' は反応速度係数です。

(6) 式のようなベキ乗式はあくまで実験から求めた実験式で、反応速度がいつもこのようなベキ乗式で表せるという理論的根拠はありません。(6) 式は実験式ですので当然ながら、 m や n などの反応次数が整数になる必要は全くありません。反応次数は分数でも無理数でも構いません。実験で得られた反応次数を無理に近似して整数に当てはめて、色々議論している場合がたまに見られますが、あまり意味がありません。

5 反応速度式と質量作用の法則

反応次数が反応式の係数と同じになるとみなしてしまう誤解が生じる理由の一つに質量作用の法則があると思います。可逆反応 (5) の平衡状態においては次の関係が成立します。

$$K_{eq} = [C(e)]^c [D(e)]^d \text{.....} / ([A(e)]^a [B(e)]^b \text{.....}) \quad \text{.....(8)}$$

ここで K_{eq} は反応 (5) の平衡定数、 $[A(e)]$ は平衡状態における A の濃度、つまり平衡濃度を示し、他の記号も同様です。当然のことながら質量作用の法則 (8) 式は熱力学から導くことができますが、見かけ上は反応速度論に基づいて求めることができます。

よく知られているように可逆反応における平衡状態は反応が停止しているのではなく、正方向の反応原料の消費速度と逆方向の反応物の生成速度が等しくなり、反応原料 A, B,, 及び生成物 C, D,, の濃度が見かけ上変化していないように見える状態です。

これまで反応式は実際に生じている反応機構を必ずしも反映しているわけではないと述べてきました。正しい反応機構を反映しているかどうかは別として、とりあえず起きうる可能性のある反応機構として反応式 (5) を仮定します。この場合、反応速度は以下のように表現できます。

$$V = k_f [A]^a [B]^b \text{.....} - k_b [C]^c [D]^d \text{.....} \quad \text{.....(9)}$$

k_f は反応 (5) の正方向の反応原料の消費速度の反応速度係数を、また k_b は逆方向の反応物の生成速度の反応速度係数です。式 (9) が平衡状態でも成立すると仮定します。

平衡状態では、A, B, ... 及び C, D, ... の濃度はそれぞれ平衡濃度 $[A(e)]$ 、 $[B(e)]$ 及び $[C(e)]$ 、 $[D(e)]$ であり、この値を (9) 式に代入し、かつ平衡条件下では正逆の反応速度が等しく $V=0$ となりますので式 (10) が得られます。

$$k_f [A(e)]^a [B(e)]^b \text{.....} = k_b [C(e)]^c [D(e)]^d \text{.....} \quad \text{.....(10)}$$

(10) 式を整理すると式 (11) が得られます。

$$[C(e)]^c [D(e)]^d \text{.....} / ([A(e)]^a [B(e)]^b \text{.....}) = K_{eq} = k_f / k_b \quad \text{.....(11)}$$

つまり、反応式 (5) から導いた反応機構が正しいかどうかは別として、反応式 (5) のように反応が進むと仮定して得られる反応速度式 (9) に平衡条件を代入したとき、質量作用の法則 (8) 式を導くことができました。ただし、質量作用の法則が得られたとって仮定した反応機構が実際に起きている事にはなりません。実際には反応式 (5) に関して起こりうる可能性があるどのような素反応の組み合わせを仮定しても、それらの一連の素反応が平衡状態にある限り反応 (5) に対応する質量作用の法則を得ることができます。つまり質量作用の法則の反応速度論にもとづく導出法は実際の反応機構とは全く関係がないことが証明できます。平衡状態に対応している質量作用の法則から以下の式 (12) が得られますが

$$V = k_f [A(e)]^a [B(e)]^b \text{.....} - k_b [C(e)]^c [D(e)]^d \text{.....} = 0 \quad \text{.....(12)}$$

式 (12) が成立したからといって式 (9) が成立するわけではありません。式 (10) や式 (12) は平衡条件のみで成立する特殊な関係で、それを一般化して非平衡の状態まで拡張して式 (9) が成立すると考えることはできません。このことは Pimentel と Spratley による優れた熱力学の教科書⁸⁾ の中でヨウ素と水素の反応 (2) を実例として具体的に詳しく説明していますので興味のある方は参照してください。

そもそも物質収支式や、平衡状態における質量作用の式には時間の項が含まれていないので、式 (5) のような反応の物質収支式や、式 (6) の質量作用の式のように時間を含まない式から時間を含む反応速度を導出することは原理的にできません。繰り返しますが反応速度論は実験科学であり、実験なしに理論的に反応速度式を求めることは現時点ではできません。ただし、例外的に着目している反応 (5) が素反応の場合に限っては微視的可逆性 (Microscopic reversibility) の原理から反応 (5) に対する速度式 (9) は成立します。

6 Gibbs の自由エネルギーと反応速度の関係

もう一つ熱力学との関係で見かける誤りは反応に伴う Gibbs の自由エネルギー変化 ΔG と反応速度の関係です。時々、反応 A と B を比べた時 ΔG が大きい方が反応速度が大きい、あるいは生じやすいと述べている論文がありますが、

ΔG の大きさと反応速度の間にはどのような関係もありません。反応の ΔG が大きい場合でも非常に反応が遅い場合もありますし、 ΔG が小さくても爆発的に反応が進行する場合があります。反応速度は細かい点は別として大まかには活性化エネルギーの大きさと決まり、 ΔG には関係ありません。

もちろん反応が生じるかどうかは ΔG の正負で判定できます。負なら反応が起きる可能性があります、その反応が1秒で終わるのか、百万年かかるかは ΔG の値からは分かりません。

そもそもなぜ反応が起きるのでしょうか。学生さんに質問すると、エネルギーが減るからと答える場合がよくあります。発熱反応の場合は確かにエネルギーは減りますが、吸熱反応もありますので、エネルギーが減るから反応が生じるわけではありません。正しい答えは反応によりエントロピーが増大するからです。言い換えると反応によりエントロピーが増大する場合、反応は進みます。つまり反応が生じるかどうかは熱力学の第2法則にもとづいています。ここで注意しないといけないのは、ここで述べているエントロピー変化は着目している反応系のエントロピー変化ではありません。熱力学の第2法則を注意深く読むと宇宙全体のエントロピーが増大する場合に変化すると述べています。よって反応が生じるかどうかを判断するには着目している反応系のエントロピーでなく反応の進行による宇宙全体のエントロピー変化を評価する必要があります。しかし系自体のエントロピー変化の計算と違って宇宙全体のエントロピー変化の計算は非常に困難なように思えます。実は幸いにも宇宙全体のエントロピー変化は反応系自体の ΔG から求めることができます。詳しいことは熱力学の教科書を参照してもらうこととして、宇宙全体のエントロピー変化は以下の式で表すことができます。

$$\Delta S_{univ} = -\Delta G_{sys}/T_{sys} \dots\dots\dots (13)$$

ここで ΔS_{univ} は宇宙全体のエントロピー変化、 ΔG_{sys} は着目している反応系の反応によるGibbsの自由エネルギー変化、 T_{sys} は反応系の絶対温度です。式(13)は宇宙全体のエントロピー変化 ΔS_{univ} が反応系のGibbsの自由エネルギー変化 ΔG_{sys} を系の絶対温度 T_{sys} で割った値と等しくなることを示しています。絶対温度は常に正ですので宇宙全体のエントロピー変化、言い換えればそれに対応する正負の符号は ΔG の正負の符号に対応することになります。よって ΔG の正負の値から、宇宙全体のエントロピーが増えるか減るか評価することができます、反応が進むかどうか判断できることになります。

反応速度の流速依存性

これまで速度論の原理的な面について述べてきました。最後に反応速度測定実験の問題点について述べたいと思います。

不均一反応系の反応においては反応原料の界面への移動および生成物の界面からの移動が必要になります。このため真の化学反応速度を求めるには物質移動過程の影響を取り除いた状態で実験を行うか、もしくはその影響を定量的に評価する必要があります。気固反応や気液反応においては、一般に反応速度の反応ガスの供給流量の依存性から物質移動抵抗の評価することが行われています。ガスの供給流量を次第に増加させ、反応速度がガスの供給流量に依存しなくなった時点で、物質移動の抵抗が無視できるとするものです。しかしこの仮定は必ずしも正しくありません。反応速度がガスの供給流量に依存しなくなったのは必ずしも物質移動抵抗が無視できるように小さくなったためだけではなく、物質移動抵抗の値そのものが見かけ上実験誤差の範囲内でほぼ一定になる場合もあるためです。一定になった値がほぼゼロに近い場合は当然物質移動抵抗を無視することができますが、必ずしもゼロでない場合もあります。無視できるのかできないのかを知るには、物質移動係数 h を評価する必要があります。そのためには実験条件に適合する物質移動相関式(例えば、輸送層による微粉の反応ですとRanz-Marshallの式⁹⁾、ルツボへ反応ガスを吹き込む場合には谷口らの提案した式¹⁰⁾)を用いて h を評価する必要があります。見かけの反応速度と h から計算した物質移動速度を比較することにより、どの程度の物質移動抵抗が存在しているか評価できます。求めた物質移動抵抗の寄与が無視できる程度に小さい場合は問題ありませんが、そうでない場合には、反応速度に対してガス流量の依存性がなくなっても、物質移動抵抗は無視できません。これらのことはA. D. Hillsがヘマタイトの還元実験に基づいて詳しく検討していますので、興味がある方は論文を参照してください¹¹⁾。

ガスの供給流量の増加には別の問題も生じます。ガス流量増大に伴う試料温度の低下です。高周波炉を用いて試料(たとえば溶鉄)を加熱しその表面温度を光高温計を用いて試料温度を測定し、温度を一定に保持している場合には流量の増加に伴う試料温度低下の問題は生じません。しかし、外熱式の加熱炉で熱電対を用いて試料温度を測定している場合、ガス流量増大に伴い実際の試料温度が熱電対の指示温度とは異なり低下する可能性が出てきます。特に熱電対を試料を保持しているルツボの下に設置しガス流が直接当たらないような場合には熱電対の指示している温度と試料温度はガス流量増大に伴い異なってくる可能性があります。実験条件によっては、ガス流量増加に伴う物質移動抵抗の減少による反応速度の増加と、温度低下による反応速度の低下がほぼバランスし見かけ上反応速度が一定になったように見える場合もあります。特に水素の熱伝導度は他のガスに比べて1桁ほど大きいので、水素ガスを含むガス系の場合は試料温度の低下について特に

注意する必要があります。外熱式の加熱の場合、試料の温度低下を防ぐには供給ガスを加熱することにより避けることができますが、高温で大流量のガスを試料温度近くまで加熱することは技術的にはかなり困難です。酸化物の場合、高周波加熱はできませんので、微粉の輸送層還元を行うなどの工夫が必要となってきます。このように反応速度におよぼす供給ガス流量の影響については慎重な取り扱いが必要です。

供給ガスの加熱に関連してですが、異相界面反応においては、固体や液体の試料温度が一定である場合、供給するガスの温度は反応速度に影響を与えません。高温における固体や液体に吸着している原子あるいは分子のエネルギー（ほぼ固体や液体の振動エネルギーと同じ）はガスの運動エネルギーに比べてはるかに大きいため、反応が吸着種間で反応するLangmuir-Hinshelwood反応機構で進む限り、吸着する前のガスのエネルギー、言い換えればガス温度は反応に影響を及ぼしません。吸着している原子（あるいは分子）とガス分子の間での反応、Eley-Rideal反応機構で反応が進む事例は稀で、少なくとも冶金反応系では報告されていません。供給ガスの温度により反応速度が変化すると報告が見られることがありましたが、これはおそらく前述した試料温度の変化によるものと思われます。

8 終わりに

これまで反応速度論の基本について述べてきました。反応速度論の目的は反応機構の解明にあります。例えばペレットの充填層の反応を検討するには、単一ペレットの“見かけの反応速度係数”がわかれば十分の場合もあります。ただし、このような問題は反応工学が対象とするもので反応速度論が

取り扱う範疇ではありません。反応を研究する場合、目的に応じて検討対象を明確にすることが必要です。

これまで述べてきたことは多くの方にとって既によく知られていることだと思います。しかし、研究を始めたばかりの若い研究者や学生の中には反応速度論について勘違いしている場合もあると思います。これらの方が反応速度論に基づいて研究を進めるにあたり、少しでも役にたてば幸いです。

参考文献

- 1) Li.Z.Zhao, A.Kazakov and F.L.Dryer : Int. J. Chem. Kinetics, 36 (2004), 566.
- 2) M.Bodenstein : Z. Physik Chem., 13 (1897), 56.
- 3) S.W.Benson and R.Srinivasan : J. Chem. Phys., 23 (1955), 200.
- 4) J.H.Sullivan : J. Chem. Phys., 30 (1959), 1292
- 5) M.Mehl, G.Vanhove, W.J.Pitz and E.Ranzi : Combustion and Flame 155 (2008), 756.
- 6) M.Bodenstein and S.C.Lind : Z. Physik Chem., 57 (1907), 168.
- 7) S.K.Sharma : J. Chem., Env. Sci. and its Appl., 1 (2014), 45.
- 8) G.C.Pimentel and R.D.Sparatley : 化学熱力学, 東京化学同人, (1969)
- 9) W.E.Ranz and W.R.Marshall : Chem. Eng. Prog., 48 (1952), 141.
- 10) 谷口尚司, 菊池淳, 前田四郎 : 鉄と鋼, 62 (1976), 191.
- 11) A.W.D.Hills : Metall. Trans. B, 9B (1978), 121.

(2017年1月27日受付)