

### 3340 : 反応に関与する分子数（反応分子数）と反応次数

（律速段階において反応に直接関与する分子の数  $n$  を  $n$  分子反応といいます）

キーポイント :  $n$  分子反応, 反応次数, 律速段階

反応速度が2つの分子の濃度,  $[A]$ および $[B]$ の積 ( $[A][B]$ ) に比例する場合, これを2分子反応といいます. 同様に反応速度が1分子の濃度のみ比例する場合を1分子反応といい, 3つの分子のそれぞれの濃度の積に比例する場合を3分子反応(3分子以上の反応例は非常に少ない)とよびます.

一方, 反応に関与する分子数を実験的に求めたものを反応次数 (order of reaction)といい, 多くの場合, 1次反応は1分子反応であり, 2次反応は2分子反応です. 通常は反応に関与する分子数と反応の次数は一致しますが, 一致しない場合もあります. 一致しない場合は, その反応は複雑な反応過程を経ることを示します. いろいろなテキストで, **反応分子数 (molecularity of reaction)** と反応次数を区別しないかあるいは混同されて説明されている場合が散見されますので注意しましょう.

要するに, 律速段階のときに関与する分子の数が一つなら一分子反応, 二つなら二分子反応であり, ある反応の反応次数を測定したところ, たとえば 1.3 とでたら単純な化学反応ではないということです.

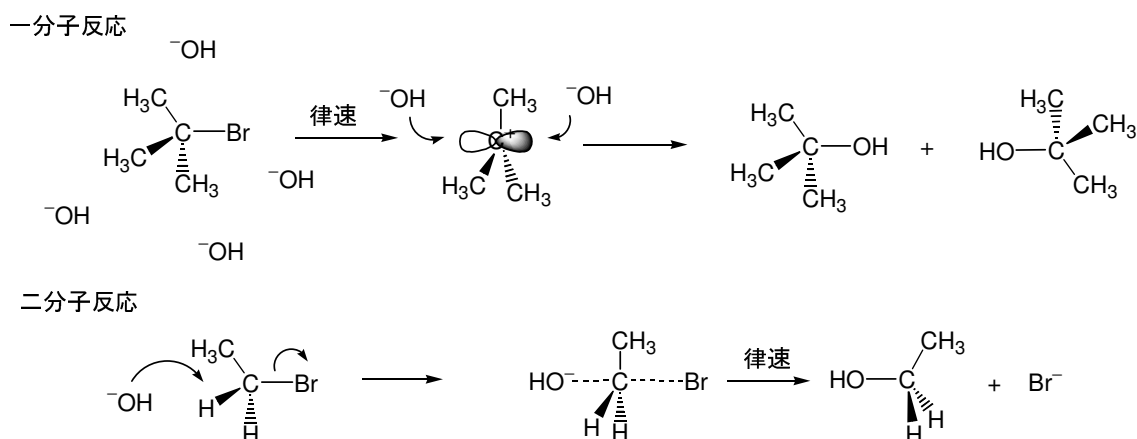


図1. 一分子反応と二分子反応の例. 第三級ハロゲン化アルキルの加水分解は一分子反応の, 第一級ハロゲン化アルキルの加水分解は二分子反応で起こる典型的な例である.

図1の一分子反応の例は, 第三級ハロゲン化アルキルの加水分解です. この場合, ハロゲンイオン ( $\text{Br}^-$ ) の脱離は容易に起こりますが, この過程の活性化エネルギーは, *t*-butyl cation と  $\text{OH}^-$  との反応のそれより高く, 律速段階となります.

一方, 第一級ハロゲン化アルキルの加水分解では, ハロゲンイオンの脱離は容易には起こらず  $\text{OH}^-$  イオンが  $\text{Br}$  を  $\text{Br}^-$  として “押し出す” 形で反応が進むため, 律速段階ではハロゲン化アルキルの濃度と  $\text{OH}^-$  イオンの濃度が反応速度に関係し, 二分子反応となります.

なお, 第一級ハロゲン化アルキルと第三級ハロゲン化アルキルの反応性の違いは, アルキルカチオンの安定性の違いによって起こります. アルキルカチオンの安定性は第三級 > 第二級 > 第一級 > メチルカチオンの順となります. この詳細は後に述べます.

### 0次反応とは？

反応する物質の濃度に関係なく反応が進行する場合0次反応といいます。たとえば、放射性同位元素は一定の速度で崩壊します。反応物質 **A** の濃度を  $[A]$ 、生成物 **C** の濃度を  $[C]$  とします。半減期 10 時間の放射性物質の場合、初めの濃度が  $[A]$  のとき、10 時間過ぎると  $[C]$  は  $\frac{1}{2}[A]$ 、さらに 10 時間過ぎると  $\frac{1}{4}[A]$ 、・・・という具合になります。つまり、濃度は関係なく崩壊速度は一定です。

生成する物質の濃度を  $[C]$ 、時間を  $t$ 、速度定数を  $k$  とすると、

$$\frac{d[C]}{dt} = k \quad (= k[A]^0) \quad 1$$

で、 $k$  が一定となります。**A** の濃度の 0 乗 ( $[A]^0$ ) に比例します。だから 0 次反応とよびます。