

# Excel: 化学反応速度論への応用

長谷川 淳也

## I. プロットとデータ解析

一次反応  $A \rightarrow B$  において反応物の濃度  $[A]$  は、速度定数を  $k$  として、 $t$  についての指数関数

$$\ln[A] - \ln[A]_0 = -k \cdot t \quad (1.1)$$

に従うことが知られている。

I-1. ある実験で、液体窒素中の  $N_2O_5$  の濃度が時間と共に次のように変化した。以下の手順で、この反応が一次反応であることを確認し、速度定数  $k$  を求めよ。

$t$ (s)	0	200	400	600	1000
$[N_2O_5] / \text{molL}^{-1}$	0.110	0.073	0.048	0.032	0.014

(i) Excel 上に数値を入力し、表を作成する。

(ii) プロットを行なう。全てのデータの枠を選択し、「挿入」→「グラフ」を選択し、“グラフウィザード”を開始する。指示に従ってグラフを完成させる。

(iii) 関数 fitting によりデータの解析を行なう。「グラフ」→「近似曲線の追加」を選択する。このとき「オプション」において、“グラフに数式を表示する”を選択し、fitting により得られた関数を表示する。

## I-2. 課題 1 (アレニウス・プロット)

多くの反応で  $\ln k$  を  $1/T$  (温度  $T$  の逆数) に対してプロットすると直線にのることが知られている。

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (A: \text{頻度因子}, R: \text{気体定数}) \quad (1.2)$$

$E_a$  は活性化エネルギーであり、反応が起きるために必要なエネルギーである。次のデータを用いて、 $E_a$  と  $A$  を求めよ。 $R$  は気体定数 ( $8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) である。

$T / \text{K}$	300	350	400	450	500
$k / (\text{L mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$	$7.9 \times 10^6$	$3.0 \times 10^7$	$7.9 \times 10^7$	$1.7 \times 10^8$	$3.2 \times 10^8$

## II. 微分方程式系の数値解析

### II-1. 微分方程式

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] \quad (1.3)$$

は数値的にも解くことができる。(1.3)を

$$d[A] = -k[A] \cdot dt \quad (1.4)$$

と変形すると微小時間  $dt$  における  $A$  の濃度変化  $d[A]$  を与えることができる。従って、時間  $(t + dt)$  における  $A$  の濃度は、時間  $t$  における  $A$  の濃度を  $[A]_t$  として

$$[A]_{t+dt} = [A]_t + d[A] = [A]_t - k[A]_t \cdot dt \quad (1.5)$$

である。これを  $n$  回繰り返すと、時間  $(n \times dt)$  における  $A$  の濃度をシミュレーションできる。

(i) 新しいワークシートを用意する。

(ii) 定数  $k, dt$  を  $k=0.0021, dt=1$  に定義する。あるセルに  $0.0021$  を入力する。このセルを選択し、「挿入」

→「名前」→「定義」により“名前の定義”を開く。名前を入力し（例えば K）、「追加」する。同様に  $dt$  を（例えば  $dT$  と）定義する。

(iii)ある行に時間を 0~1000s まで設定する。このとき(ii)で定義した” $dT$ ”を上手に活用する。例えば”B2”セルを時間 0 とした場合、”B3”セルには “=B2+ $dT$ ” と入力すると自動的に”1”が入る。同様に”B4”セルには “=B3+ $dT$ ” と入力すると自動的に”2”が入る。あとはコピー&ペーストの繰り返し。

(iv)時間の隣の列に A の濃度を入力する。時間 0 のセル (B2) の隣(C2)には A の初期濃度 0.110 を入力する。

(v)A の濃度の隣の列に A の変化量  $dA$  の計算式を入力する。(1.6)に従って、”D2”セルに “= - K \* C2 \*  $dT$ ”。

(vi) $dT$  後の A の濃度の計算式を(1.7)に従って入力する。“C3”セルに “= C2 + D2”。

(vii)同様な操作を繰り返し（コピー&ペースト）、1000s までの微分方程式を数値的に解く。

(viii)グラフ表示して、課題 1 のデータと比較する。

## II-2. 課題2（速度論における微分方程式の数値解）

次の反応



において、A, I, P の濃度の時間変化を計算する。A, I, P の濃度の時間変化は以下の微分方程式系に従う。

$$\begin{aligned} \frac{d[A]}{dt} &= -k_1[A] & \Rightarrow & d[A] = -k_1[A]dt \\ \frac{d[I]}{dt} &= k_1[A] - k_2[I] & \Rightarrow & d[I] = k_1[A]dt - k_2[I]dt \\ \frac{d[P]}{dt} &= k_2[I] & \Rightarrow & d[P] = k_2[I]dt \end{aligned}$$

A, I, P の初期濃度を  $[A]_0=1$ ,  $[I]_0=[P]_0=0$ 、時間ステップ  $dT=1$  として、A, I, P の濃度を  $T=1000$  まで数値的に計算せよ。横軸に T、縦軸に  $[A]$ ,  $[I]$ ,  $[P]$  をとって、グラフを作成せよ。

## III. 課題の提出

課題 1,2 で作成したグラフをパワーポイントに貼り付けて、印刷し、提出すること。授業に対する感想・意見も記入してください。