

ワイブル分布を用いた単一反応物の反応における反応次数の推定法

長田秀夫**

Method for Estimating Reaction Order for Single Reactant using Weibull Distribution

Hideo NAGATA

1. 緒言

実験による反応次数の決定は、反応次数をある値（整数）に仮定して微分型反応速度式を積分し、線形化した反応物濃度の反応時間依存性を順次調べることによって行われる¹⁾。この方法では、反応工学のように反応次数が整数でなくても許容される場合には対応ができない。あるいは、反応物濃度の反応時間依存性の曲線を実験者自身が描きその曲線を図上で微分して反応速度を求める²⁾。求めた反応速度と反応物濃度の関係から反応次数を決定する。この方法では、曲線や図上微分のやり方に実験者による違いが現れる可能性が排除できない。さらに、得られた反応速度の精度も十分とは言えない。

図1に佐世保工業高等専門学校物質工学科の3年次に行われる「物質化学実験2」の中の「塩酸を用いた酢酸エチルの加水分解反応速度」の結果を示している。この図では反応物濃度の対数と反応時間とが右肩下りの直線関係であるため相関係数は負の値になるが-0.998と著しく-1に近い結果が得られた。この反応は擬1次反応であることが予めわかっているため学生は次の過程に進むが、仮に2次反応と仮定して反応物濃度の逆数と反応時間の関係を調べると相関係数が0.993程度とこの場合も極めて1に近い相関係数が得られた。もし、反応次数が未知の反応である場合、僅かな相関係数の差によって反応次数を決定できるかについては疑問が多い。もし、この結果から明らかに1次反応（擬1次反応）であることが示されれば教育的価値は大きい。

信頼性工学では、あるアイテムが時間(t)までに故障しない割合を信頼度(R(t))と呼んでいる。さらに、この信頼度の時間依存性は次式のワイブル分布で表されることがよく知られている³⁾。

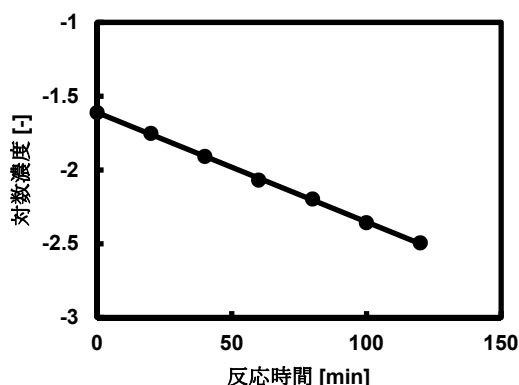


図1 学生実験における擬1次反応の結果

$$R(t) = \exp\left\{-\left(\frac{t-\gamma}{\eta}\right)^m\right\} \quad (1)$$

ここで、 γ は位置パラメータ、 η は尺度パラメータ、 m は形状パラメータと呼ばれる値である。位置パラメータはこの値までは故障は起こらないとされているパラメータであり、尺度パラメータは平均故障時間に対応するパラメータであり、形状パラメータは故障の型（初期故障型、偶発故障型、摩耗故障型）を表すパラメータである。もし、アイテムを反応物、故障したアイテムを反応した反応物と置き換えることができれば未反応率はワイブル分布で表すことができる。我々は、擬1次反応にワイブル分布を適用して反応次数が決定できるかについて検討した。その結果、擬1次反応では実験的にワイブル分布を用いて反応次数が求められることがわかった⁴⁾。そこで、本研究ではこのワイブル分布を用いた反応次数の決定法を他の反応次数にも拡張する検討を行った。もし、本方法が有効であれば数学が苦手な学生でも単回帰分析（最小二乗法）により容易に反応次数の確認ができることから教育上の意義も大きい。単回帰分析はMicrosoft社の

* 原稿受付 令和4年9月20日

** 佐世保工業高等専門学校 物質工学科

Excel 等の表計算ソフトに常備されているばかりでなく、関数が扱える電子式卓上計算機にも標準で装備されている。

2. ワイブル分布による解析

Eq. (1)で表したワイブル分布を化学反応に適用する。そこで、 $A \rightarrow B+C$ の反応を考える。化学反応は反応を開始した直後から反応物から生成物への変化が起こる。したがって、位置パラメータは0とみなすことができる。つまり、Eq. (2)で表される。

$$R(t) = \exp\left\{-\left(\frac{t}{\eta}\right)^m\right\} \quad (2)$$

ここで、 t は反応時間を、 $R(t)$ は反応物の未反応率を表すことになる。また、 m と η はフィッティングパラメータとなる。この両辺に2回対数を取ると、

$$\ln\left\{\ln\left(\frac{1}{R(t)}\right)\right\} = m \ln t - m \ln \eta \quad (3)$$

となり、 $\ln\{\ln(1/R(t))\}$ と $\ln t$ が直線関係となり、各反応時間における反応物濃度を測定することで最小2乗法により2つのフィッティングパラメータを決定できる。ここでは、この式のことを線形ワイブル関数と呼ぶ。さらに、Eq. (2)に反応物初濃度を乗じると反応物濃度 (Eq. (4)) となり、この式を時間で微分することにより反応速度 (Eq. (5)) が求められる。

$$C_{A0}R(t) = C_A = C_{A0}\exp\left\{-\left(\frac{t}{\eta}\right)^m\right\} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} -r_A &= -\frac{dC_A}{dt} \\ &= C_{A0}\left(\frac{m}{\eta}\right)\left(\frac{t}{\eta}\right)^{m-1}\exp\left\{-\left(\frac{t}{\eta}\right)^m\right\} \end{aligned} \quad (5)$$

3. 実験方法

本研究では、具体的な反応を行わず、適切な反応次数、反応速度定数および反応物初濃度を仮定し、微分型速度式を積分型速度式に変換することで、各時間の反応物濃度を算出した。本研究ではこの濃度を実濃度と呼ぶ。算出された反応物濃度を線形ワイブル関数に当て嵌めて(3)式により2つのフィッティングパラメータ

を求めた。求める方法として単回帰分析を用いた。得られた2つのパラメータを(5)式に代入し各時間の反応速度を計算した。反応次数の決定は、微分型速度式を $-r_A = kC_A^n$ と置き、両辺に対数を取ることで線形 ((6)式) 化し最小2乗法による傾きから求めた。

$$\ln(-r_A) = n \ln C_A + \ln k \quad (6)$$

この方法で求めた傾き n を本論文では見掛けの反応次数と呼ぶ。さらに、積分速度式を用いて求めた濃度を実濃度、Eq. (4)で求められる濃度を推定濃度と呼ぶ。

4. 結果と考察

4. 1 理論的な検討

実験結果からワイブル分布を用いると擬1次反応の速度解析ができることがわかっている。そこで、ワイブル分布と反応速度の理論的な関係について検討した。(4)式と1次反応の微分型速度式を組み合わせると、

$$-r_A = \left(\frac{m}{\eta}\right)\left(\frac{t}{\eta}\right)^{m-1} C_{A0}\exp\left\{-\left(\frac{t}{\eta}\right)^m\right\} = kC_A$$

$$-r_A = \left(\frac{m}{\eta}\right)\left(\frac{t}{\eta}\right)^{m-1} C_A = kC_A$$

両辺を C_A で割ると、

$$k = \left(\frac{m}{\eta}\right)\left(\frac{t}{\eta}\right)^{m-1}$$

速度定数 k は時間に依存しない値なので、 t^{m-1} が定数になる必要がある。これを満たすのは $m = 1$ の場合しかない。したがって、1次反応の場合には形状パラメータは必ず1になる。つまり、反応次数を決定する実験においてワイブル分布の形状パラメータが1になれば反応次数は1次となることが理論的に示された。

4. 2 実濃度を用いた場合

1次反応については既に理論的に見掛けの反応次数が1になることは前項で示した。そこで、反応速度定数を $0.002892 \text{ mol/dm}^3$ として2次反応の場合について検討を行った。図2に2次反応について濃度比(C_{A0}/C_A)に2回対数を取った値と反応時間に対数を

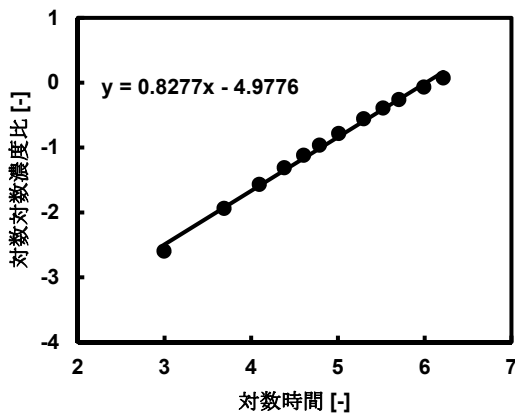


図2 2次反応におけるワイブルプロット

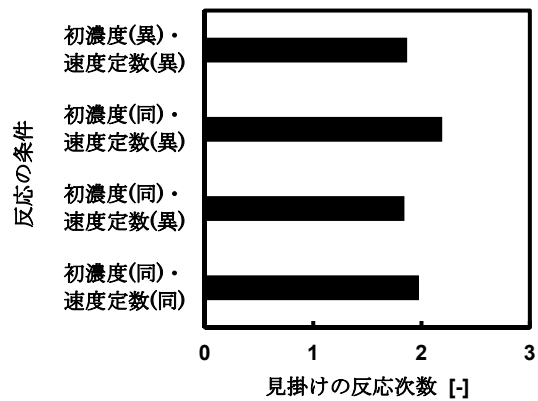


図4 見掛けの反応次数の反応条件（初濃度と速度定数）による違い

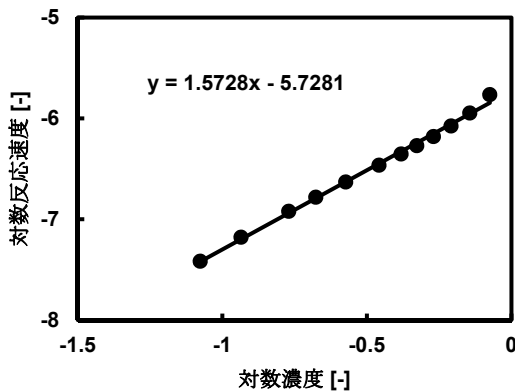


図3 反応物濃度（対数）の反応時間（対数）依存性

取った値の結果を示す。相関係数は 0.998 と高い値となり、直線性が高いことを示している。この直線の傾きと切片から 2 つのフィッティングパラメータを求めて(5)式に代入し反応速度を求めた。各反応時間における反応速度と濃度を(6)式に代入した結果を図3に示す。相関係数は 0.998 の高い値となり、直線性が高いことを示している。しかし、見掛けの反応次数は 1.57 と本来の値である 2 よりもかなり小さくなった。種々の条件（初濃度と速度定数）で同様の解析を -1 次反応、0 次反応および 3 次反応について行った。その結果、線形ワイブル関数を用いた場合には、真の反応次数と見掛けの反応次数が一致するのは 1 次反応のみであった。さらに、線形ワイブル関数 (3)式) における直線の相関係数は、0.99~1 の間で、(6)式における直線の相関係数は 0.70~1 の間でばらつきが認められた。とくに、真の反応次数が 1 よりも小さく

なるに従ってこれらの相関係数が低くなった。線形ワイブル関数の相関係数のばらつきよりも(6)式のばらつきの方が大きくなったのは、微分して変化量を取ることで真の値とのずれが強調されたためと考えられる。また、初濃度と速度定数が全ての反応次数で同一の値か異なる値かで、見掛けの反応次数を調べた結果を図4に示す。初濃度は 0.2~5 mol/dm³ の間で、速度定数の値は 8×10⁻⁴~0.3(任意単位)で変化させた。初濃度や反応次数の値で見掛けの反応次数がばらついていることがわかった。つまり、初濃度と速度定数が異なる条件では見掛けの反応次数が異なることがわかった。

実験結果を解析する場合、実験を行った反応の速度定数とここで行ったシミュレーションの速度定数を同じ値にすることは困難である。しかし、初濃度については実際の実験の値とシミュレーション時の値を同じにすることは容易である。そこで、全ての反応次数について初濃度を 1 mol/dm³ に統一してワイブル分布を用いた解析を行った。真の反応次数と見掛けの反応次数を表1にまとめた。表からわかるように真の反応次数と見掛けの反応次数が一致したのは 1 次反応のみであった。しかし、表をよく見ると真の反応次数と見掛けの反応次数との間には直線関係があるように見える。そこで、見掛けの反応次数を縦軸に、真の反応次数を横軸に取ったグラフを図5に示す。両者の直線性を表す相関係数は 0.998 と著しく高い値を示した。もし、この直線を検量線として用いることができれば反応次数が整数ではない場合でも反応次数の決定ができる。そこで、次に反応次数が 0.5、

1.5 および 2.5 の場合について検討した。また、この検量線を用いて得られた反応次数を本論文では反応次数の推定値と呼ぶ。結果を表 2 にまとめた。真の反応次数と反応次数の推定値を比較するとかなり近い値が得られているといえる。

表 1 反応次数が整数の場合の真の反応次数と見掛けの反応次数

真の反応次数	見掛けの反応次数
-1	1.880×10^{-4}
0	0.4206
1	1.000
2	1.573
3	1.910

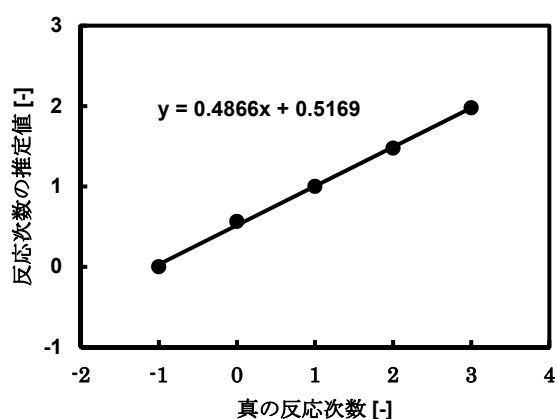


図 5 見掛けの反応次数と真の反応次数の関係 (実濃度)

表 2 反応次数が整数でない場合の真の反応次数と反応次数の推定値

真の反応次数	見掛けの反応次数	反応次数の推定値
0.5	0.68	0.35
1.5	1.37	1.60
2.5	1.84	2.44

4. 3 推定濃度を用いた場合

先にも述べたように、本方法における反応物濃度は積分型速度式から求めた実濃度と(4)式から求めた推定濃度がある。そこで、反応速度と推定濃度を(6)式に代入して見掛けの反応次数を求めた。ここでも全ての反応次数について初濃度を統一して行った。真の反応次数が整数の場合について検討した結果、真の反応次

数と見掛けの反応次数が一致したのは 1 次反応のみであったが、真の反応次数と見掛けの反応次数の間には直線関係があるように認められた。そこで、両者の散布図を図 6 に示す。両者の直線性を表す相関係数は 0.998 と著しく高い値を示した。先ほどの場合と同様にこの直線を検量線として反応次数が 0.5, 1.5 および 2.5 の場合について検討した。結果を表 3 にまとめた。先ほどの実濃度を用いた場合よりもさらに真の反応次数に近く、小数点第 2 位で四捨五入すると真の反応次数と同じ値となった。これらの結果からワイブル分布を用いた本方法で未知の反応の反応次数を推定できることがわかった。そこで、本方法を用いて前述の図 1 の結果から反応次数の推定値を求めたところ約 0.91 と 1 次に近い結果が得られた。

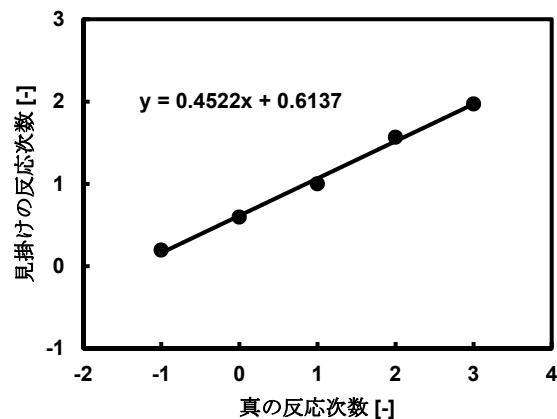


図 6 見掛けの反応次数と真の反応次数の関係 (推定濃度)

表 3 反応次数が整数でない場合の真の反応次数と反応次数の推定値

真の反応次数	見掛けの反応次数	反応次数の推定値
0.5	0.80	0.45
1.5	1.24	1.46
2.5	1.68	2.45

5. 結言

ワイブル分布を用いて反応次数を求める方法について検討した。この方法で反応次数が直接求められるのは反応次数が 1 次の場合のみであった。しかし、真の反応次数と見掛けの反応次数の間には高い決定係数を持つ直線関係があることがわかった。この直線関係を用いて反応次数を推定したところ真の反応次数に近い値が得られた。本方法を用いることで数学が苦

手な学生でも容易に反応次数の確認ができることから教育上の意義も大きいと考えられる。

参考文献

- 1)橋本健治, 反応工学 (改訂版), 培風館, 2008,63-66.
- 2)中林浩俊, 物理化学 (福地賢治編), 実教出版, 2015,152-153.
- 3)Waloddi Weibull, “A Statistical Distribution Function of Wide Applicability”, *Journal of Applied Mechanics*, 18, 293-296 (1951).
- 4)長田秀夫, 化学工学論文集, 46-6, 207-210 (2020).