

# ワイブル分布を用いた反応速度に関する学生実験結果の評価

長田秀夫\*\*

## Evaluation of Student Experimental Results for Examination of Reaction Rate using Weibull Distribution

Hideo NAGATA

### 1. 緒言

反応速度論に関する学生実験においては反応次数が予め決定されており, 其中で速度定数や活性化エネルギーを求めるものが多い<sup>1-5)</sup>。つまり, 学生は自身が行う反応の反応次数を直接確認することはない。また, 実験データのばらつきによっては, 予め決定されていた反応次数とは異なる結果が得られる, つまり実験が失敗する場合も考えられるが, このことに対する定量的な判別法が記された実験書はない。しかし, 行った実験が成功したか否かを学生自身が判定できることは, 実験指導で重要なことだと考えられる。また, 反応速度論において反応の次数を求めることは重要であり, 教科書の中にはその方法についての記載があるものや章末問題で取り上げているものもある<sup>6-8)</sup>。

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<sup>9)</sup>。

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

ここで,  $\gamma$  は位置パラメータ,  $\eta$  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。形状パラメータは故障の型 (初期故障型, 偶発故障型および摩耗故障型) を表すパラメータであり, 位置パラメータは故障が発生する可能性のある最小時間を表すパラメータ, 尺度パラメータは修理できないアイテムが故障するまでの時間の平均値である平均故障時間に比

例するパラメータである。長田は, このワイブル分布を擬 1 次反応に適用すると実験結果から反応次数が確認できることを報告している<sup>10)</sup>。もし, 擬 1 次反応を対象とする学生実験において, ワイブル分布を用いて得られた反応次数が真の反応次数と大きく異なれば, 実験の失敗を疑う必要がでてくる。

そこで, 本研究では佐世保工業高等専門学校の物質工学科の 3, 4 年次で行われている擬 1 次反応 (塩酸を用いた酢酸エチルの加水分解反応および塩酸を用いたショ糖の加水分解反応) の学生によるデータを解析することで, 実験データにどのような傾向があるか, つまり, 反応速度が異なる条件で実験を行った場合に形状パラメータや見掛けの反応次数の分布がどのようになるかについて検討した。さらに, 学生自身による実験結果の評価が可能かどうかについても検討した。

### 2. 実験方法

#### 2.1 塩酸を用いた酢酸エチルの加水分解反応

実験方法については成書<sup>3)</sup>の方法を参考にした。塩酸を用いた酢酸エチルの加水分解反応は回分型反応器を用いて行った。0.1 mol/L の塩酸水溶液 250 mL を所定の温度に保持し, これに同じ温度に保持した酢酸エチル 5 mL を加えて反応を開始した。酢酸エチルの初濃度は, 酢酸エチルの密度と体積から算出した。反応開始後所定の時間間隔で反応溶液 5 mL を採取し, 予め蒸留水を入れた三角フラスコに加えた。この溶液を 0.1 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液で中和滴定を行い生成した酢酸の濃度を決定した。未反応の酢酸エチルの濃度は, 初濃度から生成した酢酸の濃度を減じて算出した。反応温度は 25°C (遅い場合) あるいは 40°C (速い場合) とし, サンプルングの間隔は, 20 min とした。反応時間は 120 min とした。

\* 原稿受付 令和 3 年 10 月 29 日

\*\* 佐世保工業高等専門学校 物質工学科

## 2. 2 塩酸を用いたショ糖の加水分解反応

実験方法については成書<sup>1,2)</sup>の方法を参考にした。塩酸を用いたショ糖の加水分解反応は、回分型反応器を用いて行った。1.0 mol・dm<sup>-3</sup>のショ糖水溶液と0.5 (遅い場合)あるいは1.0 (速い場合) mol・dm<sup>-3</sup>の塩酸水溶液を1:1の体積比で混合し、直ぐに長さ20 cmの旋光度測定用セルに入れ旋光度を測定した。この値を  $t = 0$  のときの値とした。ショ糖の初濃度は別途作成した検量線により決定し、反応中のショ糖の濃度は旋光度に加成性が成り立つことから算出した。サンプリングの間隔は10 minとした。反応時間は120 minとした。

## 2. 3 ワイブル分布による解析

ワイブル分布による解析は既報の方法 (Nagata, 2020)<sup>10)</sup>で行った。(1)式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、(2)式で表される。

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

この両辺に2回対数を取ると、

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

となる。ここでは、この式のことを線形化ワイブル分布と呼ぶ。線形化ワイブル分布では  $\ln\{\ln(1/R(t))\}$  と  $\ln(t)$  とが直線関係となり、各反応時間における反応物濃度を測定することで、単回帰分析によりパラメータを決定できる。さらに、(2)式に反応物初濃度を乗じ時間で微分することにより反応速度が求められる。

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

さらに、

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

であるので、

$$-r_A = C_A \left(\frac{m}{\eta}\right) \left(\frac{t}{\eta}\right)^{m-1} \quad (4)$$

ワイブル分布のパラメータは線形化ワイブル分布 (3)式に値を代入し、単回帰分析で求めた傾きと切片から算出した。これにより求めた形状パラメータと尺度パラメータを(4)式に代入することで、反応速度を算出した。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 (5)式化し単回帰分析による傾きから求めた。本論文ではワイブル分布を用いて得られた反応次数を、見掛けの反応次数と呼ぶ。

$$\ln(-r_A) = \ln k + n \ln C_A \quad (5)$$

## 3. 結果と考察

### 3. 1 見掛けの反応次数の分布

平成29年度のデータを用いてワイブル分布を用いて実験結果の解析を行い、見掛けの反応次数を求めた。塩酸を用いた酢酸エチルの加水分解反応の結果を図1に、塩酸を用いたショ糖の加水分解反応の結果を図

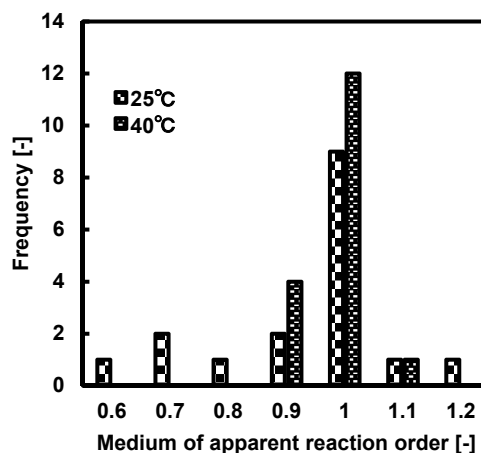


図1 酢酸エチルの加水分解反応における見掛けの反応次数の分布

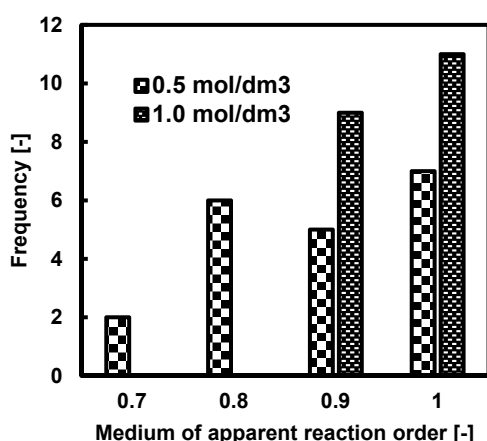


図2 ショ糖の加水分解反応における形状パラメータの分布

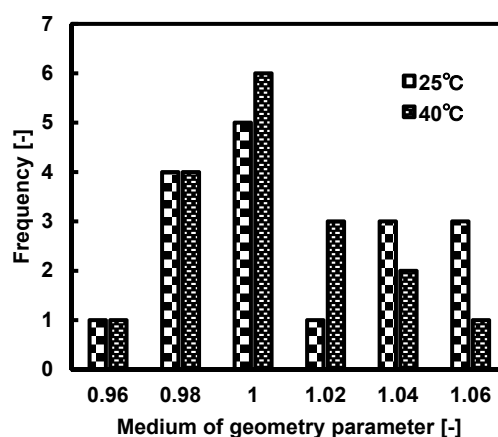


図3 酢酸エチルの加水分解反応における形状パラメータの分布

2に示す。図1および2を見ると見掛けの反応次数が1に近いものも多く認められるが、分布としては1より小さくなる傾向が認められた。この傾向は、酢酸エチルの加水分解反応については25℃のときに、ショ糖の加水分解反応では0.5 mol・dm<sup>-3</sup>のときに、より顕著に現れた。つまり、反応速度が遅いときに見掛けの反応次数がより小さくなる傾向があることがわかった。

### 3. 2 形状パラメータの分布

見掛けの反応次数は、ワイブル分布のパラメータである形状パラメータと尺度パラメータに依存すると考えられる。特に形状パラメータが1の場合に見掛けの反応次数が1になることが理論的にも確認されていることから、形状パラメータの分布について検討した。塩酸を用いた酢酸エチルの加水分解反応の結果を図3に、塩酸を用いたショ糖の加水分解反応の結果を図4に示す。反応速度が比較的遅い実験条件(25℃および0.5 mol・dm<sup>-3</sup>)では、形状パラメータは1よりも大きいところに多くのデータが存在しており、形状パラメータが大きくなることで見掛けの反応次数が小さくなると考えられる。さらに、図3および4には反応速度が比較的速い実験条件(40℃および1.0 mol・dm<sup>-3</sup>)における結果も示している。反応速度が比較的速い実験条件での値を遅い場合の値と比較すると、形状パラメータの分布は反応速度の差異

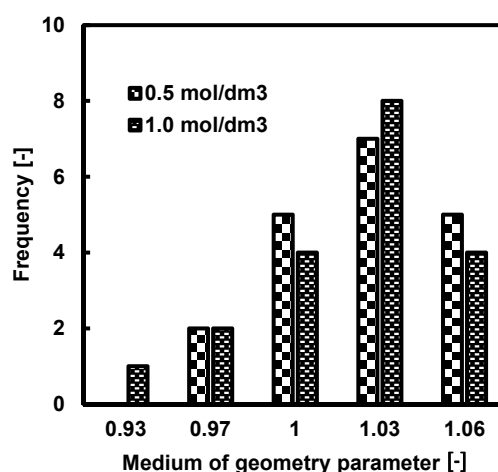


図4 ショ糖の加水分解反応における形状パラメータの分布

に拘らずほぼ同一となった。形状パラメータの値は見掛けの反応次数の値に大きく影響すると考えられる。つまり、形状パラメータの分布が広いと見掛けの反応次数の分布も広くなると考えられるが、実際の結果はこのことと必ずしも一致しなかった。

### 3. 3 見掛けの反応次数と形状パラメータの関係

形状パラメータのばらつきがどの程度見掛けの反応次数のばらつきに影響を与えるのかを検討するた

め、形状パラメータと見掛けの反応次数との関係について検討した。いま、(4)式の両辺に対数を取ると、

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

$$\ln(-r_A) = \ln C_A + (m-1) \ln \frac{t}{\eta} + \ln \frac{m}{\eta} \quad (6)$$

(5)式と(6)式が恒等式であると仮定すると、両式の時間に依存する項と定数項は互いに等しくなるので、

$$n \ln C_A = \ln C_A + (m-1) \ln t$$

$$\ln k = \ln m - m \ln \eta$$

時間に依存する式の両辺を  $\ln(C_A)$  で割ると、

$$n = 1 + (m-1) \frac{\ln t}{\ln C_A}$$

$$n = \frac{\ln t}{\ln C_A} m + 1 - \frac{\ln t}{\ln C_A} \quad (7)$$

となり、(7)式より  $\{\ln(t)/\ln(C_A)\}$  が一定ならば、 $n$  と  $m$  は直線関係になる。本反応は擬1次反応であるため、時間と濃度の対数は直線関係となりその比  $(\ln(C_A)/t)$  は一定になる。したがって、理論的に時間の対数と濃度の対数との比  $(\ln(t)/\ln(C_A))$  が一定になることはない。しかし、今回の実験では時間と濃度の変化が小さいため、近似的に時間の対数と濃度の対数との比が一定になることも考えられる。そこで、実験値を用いて調べてみた。塩酸を用いた酢酸エチルの加水分解反応の結果を図5に示す。図中の実線は得られた回帰直線であり、その決定係数は0.85であった。このことは、この直線がプロットの85%を説明していること意味している。つまり、 $\ln(t)/\ln(C_A)$  は、実測値を用いて確認すると、ばらつきは大きいもののほぼ一定値と見なせることになる。このことは塩酸を用いたシヨ糖の加水分解反応についても同様であった。よって、擬1次反応においては、形状パラメータが大きくなると見掛けの反応次数は小さくなる傾向にあることが示唆された。

(3)式の左辺にある  $1/R(t)$  は  $C_{A0}/C_A$  と置き換えることができる。形状パラメータが大きくなるためには、ある時間における反応物濃度が実際の値より小さくなる必要がある。シヨ糖の加水分解反応では旋光度がより小さくなることに、酢酸エチルの加水分解反応では水酸化ナトリウム水溶液の滴定量がより多くなることに対応する。学生実験では、実験前の予習を義務付けており、担当する学生は、事前に旋光度や水酸化ナトリウム水溶液の滴定量がどのように変化するかを学習している。この時点で、旋光度や水酸化ナトリウム水溶液の滴定量に系統誤差がでる可能性が発生する。さらに、測定は経時的に行われているため、シヨ糖の加水分解反応では直前の値よりも小さくなる、酢酸エチルの加水分解反応では直前の値よりも大きくなると考えることにより、さらに正しい値から遠くなる系統誤差が発生する可能性が考えられる。

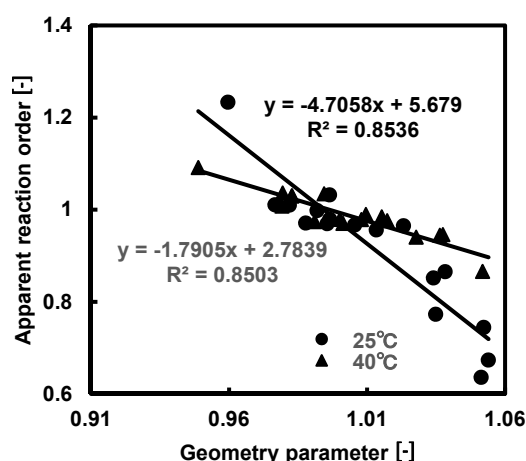


図5 酢酸エチルの加水分解反応における形状パラメータと見掛けの反応次数の関係

また、図5には反応速度が比較的速い実験条件の結果についても示している。この図から、(6)式における25°Cの傾きよりも40°Cの傾きの方が絶対値が小さくなることがわかった。これは、見掛けの反応次数のばらつきに対する形状パラメータのばらつきの影響が25°Cと40°Cで異なること、40°Cの方がその影響が小さいことを示唆している。これを確認するために、(7)式の傾きを  $\alpha$  とおき、温度を区別するために25と40の添字をつける。同一の反応時間で比較するとし

て両者の絶対値の比 ( $|\alpha_{25}/\alpha_{40}|$ ) を取ると,

$$\left| \frac{\alpha_{25}}{\alpha_{40}} \right| = \left| \frac{\ln C_{A40}}{\ln C_{A25}} \right|$$

ここで、本実験では  $1 > C_{A25} > C_{A40}$  であり、 $0 > \ln(C_{A25}) > \ln(C_{A40})$  になるため右辺は必ず 1 より大きくなる。つまり、本実験条件では必ず  $|\alpha_{25}| > |\alpha_{40}|$  となる。(7)式は点(1,1)を通るため同一の反応時間では、形状パラメータのばらつきには無関係に反応温度が 40℃のとき、つまり、反応速度がより速いときには見掛けの反応次数はより 1 に近くなることを示唆している。同様の結果が塩酸を用いたショ糖の加水分解反応についても得られた。

### 3. 4 学生の自己評価の検討

擬 1 次反応の速度解析において、実験が成功したか否かの判定を学生自身で行えるのかについて検討を行った。この検討については、反応速度が比較的遅い条件 (25℃および  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) のみで行った。データを小数点 2 桁目で四捨五入すると見掛けの反応次数が 1 になるためには、0.95 以上 1.05 未満の範囲に入る必要がある。見掛けの反応次数がこの範囲に入る、形状パラメータの範囲について検討した。塩酸を用いたショ糖の加水分解反応の結果を図 6 に、塩酸を用いた酢酸エチルの加水分解反応の結果を図 7 に示す。実験データの数が少なく確実では無いものの、両反応においてはほとんどの形状パラメータが 0.98 以上 1.02 未満の範囲に入っていることがわかった。したがって、得られたデータから形状パラメータを求め、それが 0.98 以上 1.02 未満の範囲に入っていなければデータの取り方に問題があることが示唆される。形状パラメータがこの範囲より大きい方に外れた場合には、滴定量が正しい量よりも多くなっている可能性が示唆される。逆に、形状パラメータがこの範囲より小さい方に外れた場合には、滴定量が正しい量よりも少なくなっている可能性が示唆される。これらのことから、1 次反応の速度解析において実験の成功か否かの判定が学生自身で行えることがわかった。従来の解析法においても、実験担当の教職員が予め実験を複数回行い基準となる速度定数を求めておけば、基準値との比較で上述のような考察が可能である。しかし、

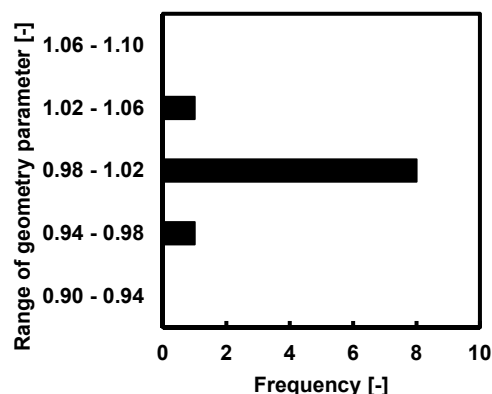


図 6 酢酸エチルの加水分解反応における見掛けの反応次数が 0.95～1.05 の間にある形状パラメータの分布

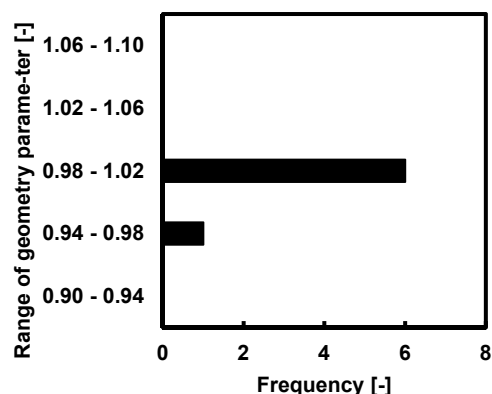


図 7 ショ糖の加水分解反応における見掛けの反応次数が 0.95～1.05 の間にある形状パラメータの分布

突発的な事情により実験条件 (反応物、反応温度、触媒濃度等) を変える必要がでたときに、学生は自身の実験結果と基準値を比較することができなくなる。本論文で提案したワイブル分布を用いた解析法ではこのような不測の事態に対応することも可能であり、従来の解析法より優れた方法と考えられる。

### 4. 結言

佐世保工業高等専門学校物質工学科 3, 4 年次で行われる、塩酸を用いた酢酸エチルの加水分解反応および塩酸を用いたショ糖の加水分解 (共に擬 1 次反応)

の結果について、ワイブル分布を用いた反応次数の検討を行った。その結果、反応速度が比較的遅い実験条件では、実験データからワイブル分布を用いて得られた見掛けの反応次数は、1 よりも小さくなる傾向が認められた。これは、ワイブル分布の形状パラメータが 1 より大きくなる傾向と連動していることが示唆され、系統誤差が影響していると考えられた。一方、反応速度が比較的速い実験条件では、見掛けの反応次数の分布は反応速度が遅い条件に比べて狭くなった。これは形状パラメータと見掛けの反応次数との直線関係において、反応速度の速い方が直線の傾きが小さくなったことに対応し、同一時間における反応物濃度は反応速度が速い方が低くなることから説明できた。さらに、学生自身が形状パラメータを求めることで実験の正否について自ら判定できることもわかった。

#### 参考文献

- 1) 鮫島実三郎, 物理化学実験法 (増補版), 裳華房, 1977, 392.
- 2) 千原秀昭・祖徠道夫編, 物理化学実験 (第 4 版), 東京化学同人, 2000, 128.
- 3) 鮫島実三郎, 物理化学実験法 (増補版), 裳華房, 1977, 390.
- 4) 千原秀昭・祖徠道夫編, 物理化学実験法 (第 4 版), 東京化学同人, 2000, 135.
- 5) 東京大学教養学部化学教室化学教育研究会編, 化学実験 (第 3 版), 東京大学出版会, 1977, 124
- 6) P. Atkins, J. de Paula. Physical Chemistry (10th Edition), Oxford University Press, 2014, 824.
- 7) 中村浩俊, 物理化学 (福地賢治編), 実教出版, 2015, 153.
- 8) 渡辺 啓, 演習 物理化学 (新訂版), サイエンス社, 2004, 116.
- 9) W. Weibull, *J. Appl. Mech.*, 1951, 18, 293.
- 10) 長田秀夫, 化学工学論文集, 2020, 46-6, 207.