

反応速度論の復習

有機物質工学第一（石田）

1. 反応速度の表し方



反応速度はA またはB の濃度の減少の時間変化、C またはD の濃度の増加の時間変化

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

経時変化を追跡するには、少しずつとって分析、あるいはスペクトル測定する。

2. 濃度と反応速度の関係

温度一定とする。k を比例定数として、

$$v_{\rightarrow} = k_{\rightarrow} [A]^{n_A} [B]^{n_B} \quad (\text{ただし添え字矢印は、正反応という意味で用いた})$$

反応速度は、反応物質のべきに比例する。単純な反応では、

$$n_A = a, n_B = b$$

だが、中間体を経る反応・多段階反応では、一般にそうはならない。

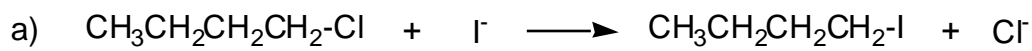
反応次数：項目2の式で、 $(n_A + n_B)$ を反応次数と呼ぶ。

3. 反応式と反応速度の関係

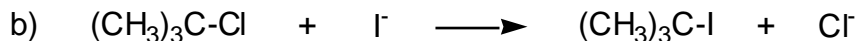
化学量論係数がただちに反応次数になるとは考えてはならない。

実際に、反応機構を解明することを第一の目的として、反応速度が研究される。

次の一見似ている反応は、反応機構が異なる。



$$v = k [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Cl}] [\text{I}^-] \cdots \text{二次反応}$$



$$v = k [(\text{CH}_3)_3\text{C-Cl}] \cdots \text{一次反応}$$

4. 平衡状態

反応が可逆なら、逆反応の速度について、

$$v_{\leftarrow} = k_{\leftarrow} [C]^{n_C} [D]^{n_D}$$

であり、全反応速度は、

$$v_{\text{total}} = v_{\rightarrow} + v_{\leftarrow}$$

である。 $v_{\text{total}} = 0$ を平衡状態と呼ぶ。3. とは異なり、『質量作用の法則』において、化学量論係数を使うことはいつも正しい。

5. 一次反応

一次という言葉は、実験的な反応速度が、濃度の一乗に比例することに由来する。

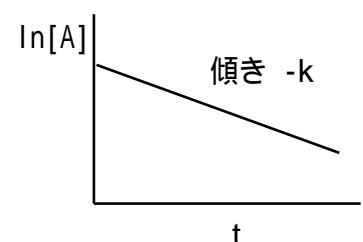
例：放射性核種の壊変、有機化合物の異性化、熱分解。

$$\begin{array}{l} A \quad \text{生成物} \\ v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A] \end{array}$$

これを解くと、

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt \quad \text{あるいは、} [A] = [A]_0 e^{-kt}$$

ただし、 $[A]_0$ は、初期濃度である。



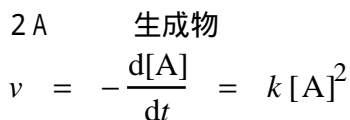
半減期は、初期濃度によらない、つまりいつから測っても同じ。

$$[A] = \frac{1}{2}[A]_0 \text{ を代入すれば、半減期は、 } \tau = \frac{1}{k} \ln 2 = \frac{0.693}{k} \text{ である。}$$

6. 二次反応

実験的な反応速度が、反応物質の濃度の二乗に比例する場合

例：ブタジエンの二量化。



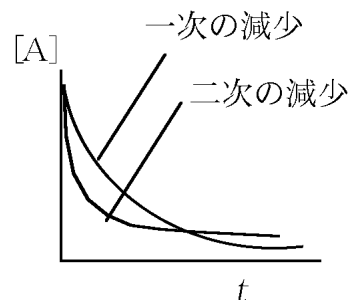
これを解くと、

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt$$

仮に $[A] = \frac{1}{2}[A]_0$ となるまでの時間 $t_{1/2}$ を求めてみよう。

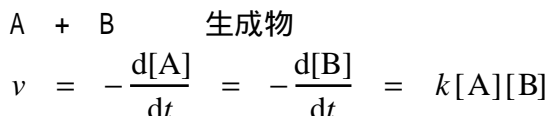
$$t_{1/2} = \frac{1}{[A]_0 k}$$

となり、初期濃度に依存してしまう。濃いほど、半分になるまでの時間は短い。



2種の反応物質の濃度の積に比例する場合

例：水素とヨウ素からヨウ化水素ができる反応。



時間 t 後の反応量を濃度 x で表すことにして、これを解くと、

$$\frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \left(\ln \frac{[B]_0}{[B]_0 - x} - \ln \frac{[A]_0}{[A]_0 - x} \right) = kt$$

7. 反応速度の温度変化

一般に、温度を上げると反応は速くなる。アレニウスによる実験式は、

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

ここで、 E_a は活性化エネルギー、 A は頻度因子。

分子論的な解釈：

反応するためには、分子の衝突の際に大きなエネルギーを持っていた場合に限る。

総分子数 N_0 に対する、 ε 以上の運動エネルギーを持つ分子数 N は、

$$\frac{N}{N_0} = e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \quad (\text{ボルツマン分布})$$

1モル当たりには、 \exp の中身の分子分母に N_A を掛けて、 $-E/RT$ となる。

総衝突回数を Z とすれば、

$$k = Z \frac{N}{N_0}$$

実際には、正しい向きに衝突しなければ反応しない。確率因子を P とすると、

$$k = ZP \frac{N}{N_0} = (ZP) e^{-\frac{E}{RT}} \quad \dots \text{アレニウスの式と同一となる。}$$