

反応速度論の復習

有機物質工学第二(石田)

1. 反応速度の表し方

$aA + bB \rightarrow cC + dD$ (A~Dは物質、a~dは(化学量論)係数)
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、

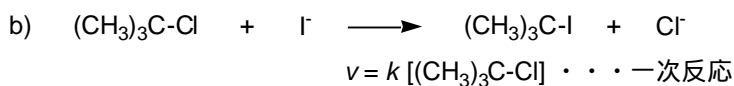
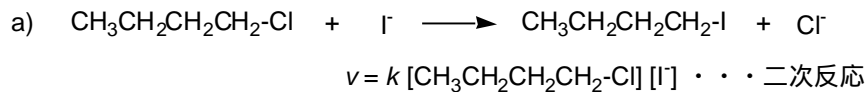
$v_{\rightarrow} = k_{\rightarrow} [A]^{n_A} [B]^{n_B}$ (ただし、下付は、正反応という意味で用いた)
反応速度は、反応物質のべきに比例する。単純な反応では、べきと化学量論係数とは、

$$n_A = a, n_B = b$$

のように一致するが、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。
($n_A + n_B$) を反応次数と呼ぶ。

3. 反応式と反応速度の関係

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。
反応が一段階か多段階か、どこが律速か、素反応では何分子が関与しているか、など。
次の一見似ている反応は、反応機構が異なる。



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。2.とは異なり、平衡定数Kを定める『質量作用の法則』において、べきの数値に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、濃度の一次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。

A 生成物

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

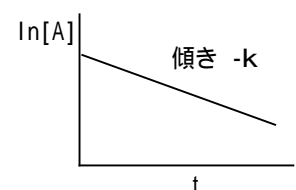
これを解くと、

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

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。

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



重要：反応式中で原系が多成分なのに一次反応として挙動する原因は主に2通りある。

1. 多段階反応であって、素反応の律速段階が単分子的自発的開裂するとき (ex. E1, S_N1)
2. 加溶媒分解で、一方の成分が無制限に多いとき (擬一次反応)

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。

2 A 生成物

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$$

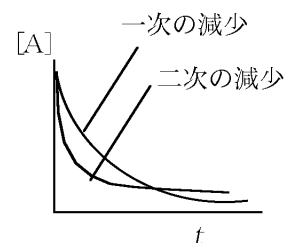
これを解くと、

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

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。

A + B 生成物

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k[A][B]$$

重要：反応原系が二成分系で、反応次数が二次である場合、ほぼ次のことを断じてよい。
反応が一段階反応で、その段階では二成分の分子の衝突だけが関わっている (ex. E2, S_N2)。

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モル当たりによれば、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 P をさらに掛けて、

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