

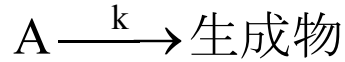
## 2. 化学反応と溶液

- 化学反応速度論と溶液論 -

### 2.1. 化学反応速度論と遷移状態理論

2007年5月18日

# 反応速度式 1 : 不可逆反応



## 0次反応

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

$$\therefore d[A] = -kdt$$

$$\therefore [A] = [A]_0 - kt$$

## 1次反応

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

$$\therefore \frac{d[A]}{[A]} = -kdt$$

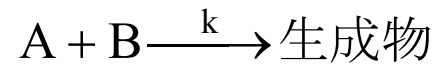
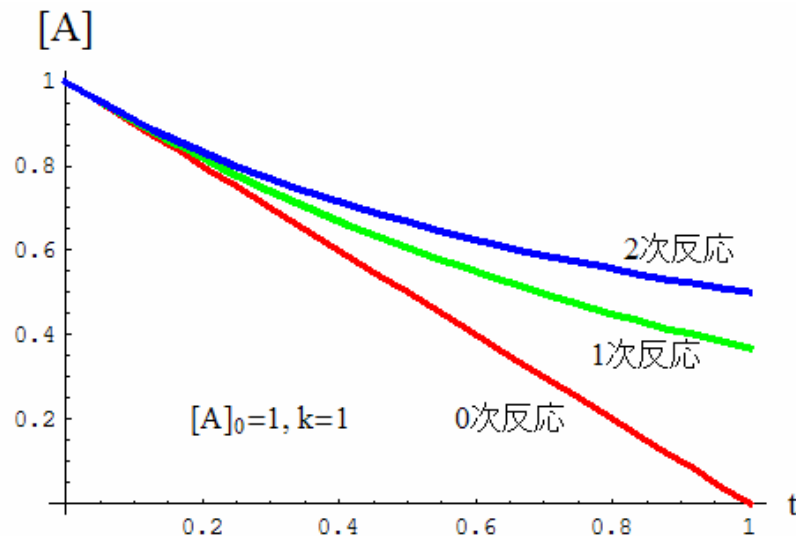
$$\therefore [A] = [A]_0 \exp[-kt]$$

## 2次反応

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

$$\therefore \frac{d[A]}{[A]^2} = -kdt$$

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



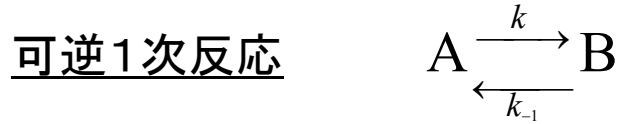
$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k[A][B]$$

$$[A] = [A]_0 - x, [B] = [B]_0 - x \text{ とすると、}$$

$$\therefore \frac{dx}{([A]_0 - x)([B]_0 - x)} = kdt$$

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

## 反応速度式2：より複雑な反応



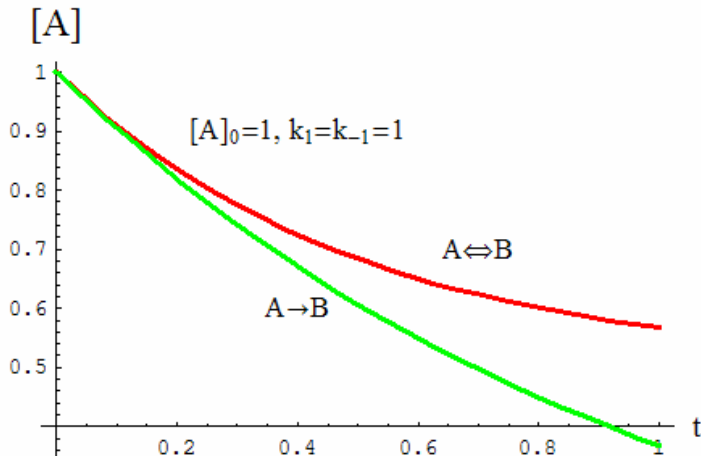
$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[B]$$

ラプラス変換を使って計算

$$\begin{cases} [A] = [A]_{\text{eq}} + ([A]_0 - [A]_{\text{eq}}) \exp[-(k_1 + k_{-1})t] \\ [A]_{\text{eq}} = \frac{k_{-1}}{k_1 + k_{-1}} [A]_0 \end{cases}$$

平衡状態では、 $\frac{[B]}{[A]} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K$

↑  
平衡定数



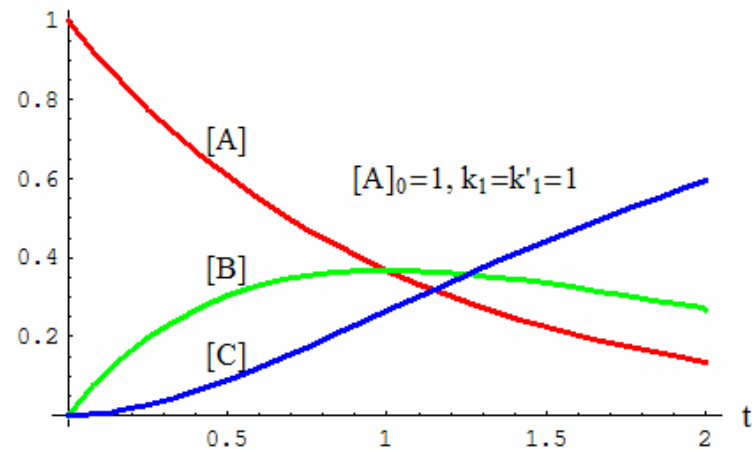
$$-\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A]$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k'_1[B]$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k'_1[B]$$

$$\begin{cases} [A] = [A]_0 \exp[-k_1 t] \\ [B] = \frac{k_1 [A]_0}{k'_1 - k_1} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k'_1 t)] \quad (k_1 \neq k'_1) \\ \quad = [A]_0 t \exp[-k_1 t] \quad (k_1 = k'_1) \\ [C] = [A]_0 - ([A] + [B]) \end{cases}$$

濃度



# 反応速度定数の求め方1：温度の影響



Svante Arrhenius  
(1859 – 1927)

反応の温度依存性に関するArrhenius式

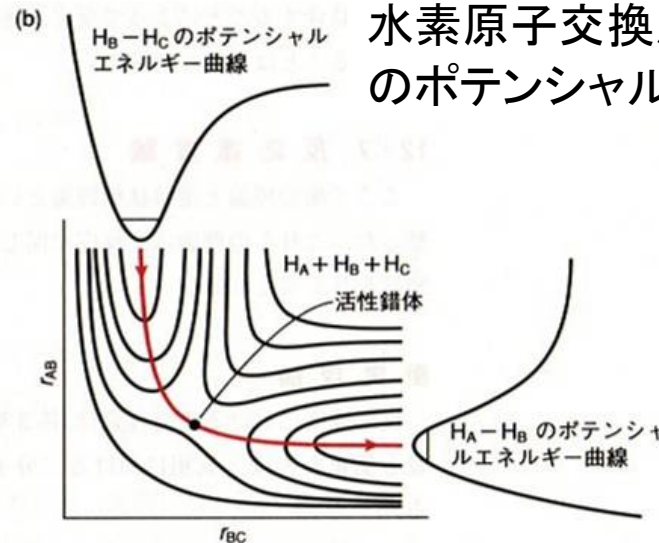
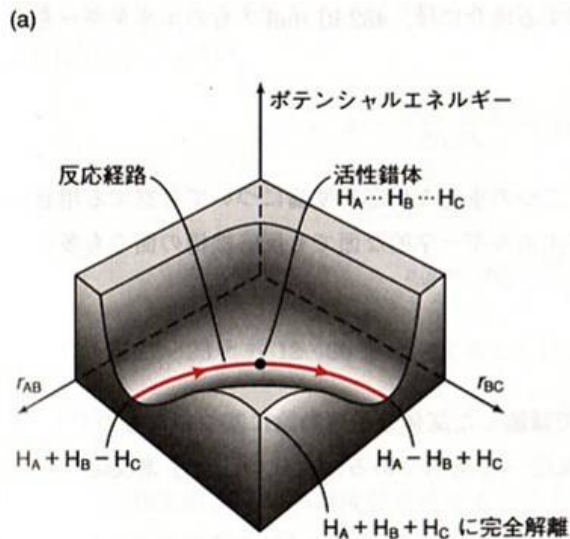
$$\text{速度定数 } k = A \exp[-E_a/RT]$$

活性化エネルギー

Boltzmann分布則との類似はリーズナブル

反応のポテンシャルエネルギー面を考える必要

理論的には量子化学計算なしでは求められない！



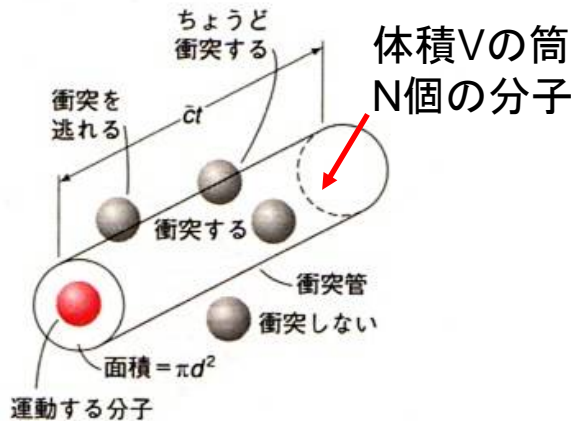
水素原子交換反応  $H_2 + H \rightarrow H + H_2$   
のポテンシャルエネルギー曲面

量子化学計算値は実測値  
(36.8kJ/mol) とほぼ一致

実際の反応も、直線状  
活性錯体を経由する

# 反応速度定数の求め方2：衝突論 (A+B→生成物)

分子A以外のすべての分子(B)が静止していると仮定

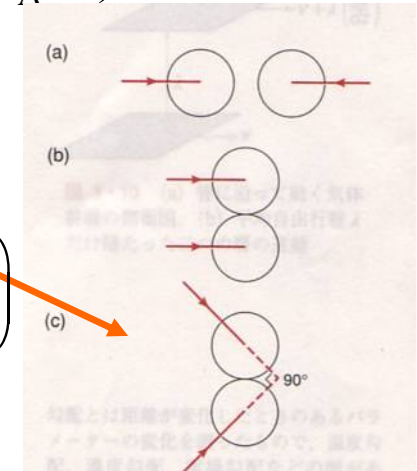


$$Z_A = \pi d^2 \bar{c} t (N_A/V) / t = \pi d^2 \bar{c} (N_A/V)$$

$$\text{平均相対速度} = \sqrt{2}\bar{c}$$

二体衝突の総頻度

$$Z_{AB} = \frac{1}{2} Z_A \left( \frac{N_B}{V} \right) = \frac{\sqrt{2}}{2} \pi d^2 \bar{c} \left( \frac{N_A N_B}{V^2} \right)$$



Maxwell-Boltzmannの速度分布より

$$\bar{c} = 4\pi \left( \frac{\mu}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_0^\infty c^3 \exp(-\mu c^2 / 2k_B T) dc = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}}$$

$$\therefore Z_{AB} = N_A N_B d_{AB}^2 \sqrt{\frac{8\pi k_B T}{\mu}} \quad (\mu = m_A m_B / (m_A + m_B) \text{ は換算質量、} V = 1 \text{ とした})$$

1分子単位の水速度定数 = 反応速度 /  $N_A N_B$

$$\therefore k = \frac{Z_{AB}}{N_A N_B} \exp(-E_a / k_B T) = d_{AB}^2 \sqrt{\frac{8\pi k_B T}{\mu}} \exp(-E_a / k_B T) = z_{AB} \exp(-E_a / k_B T)$$

実際の反応は、分子同士が適した方向に配向されなければ起きないので、

量子化学計算により決定

$$k = P z_{AB} \exp(-E_a / k_B T) \quad (P \text{ は分子構造や電子状態による確率因子})$$

# 反応速度定数の求め方3：遷移状態理論

Boltzmann分布関数より、あるエネルギーをもつ分子の数：

$$q = \sum \exp[-\varepsilon / k_B T] = \sum \exp\left[-\frac{(\varepsilon_{trans} + \varepsilon_{rot} + \varepsilon_{vib} + \varepsilon_{elec})}{k_B T}\right] = \underline{q_{trans} q_{rot} q_{vib} q_{elec}}$$

分配関数は並進、回転、振動、電子の分配関数に分解可能



Henry Eyring  
(1901 – 1981)

1次元箱型ポテンシャル中の粒子のエネルギー  $E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$

**並進分配関数**  $q_{trans} = \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left[-\frac{n^2 h^2}{8mL^2 k_B T}\right] \cong \int_0^{\infty} \exp\left[-\frac{n^2 h^2}{8mL^2 k_B T}\right] dn = \frac{(2\pi m k_B T)^{1/2} L}{h}$

∴ 3次元箱の場合は、 $q_{trans} = \frac{(2\pi m k_B T)^{3/2} V}{h^3}$

## 回転分配関数

二原子分子の回転エネルギー  $E_{rot} = \frac{J(J+1)h^2}{8\pi^2 I} (J = 0, 1, 2, \dots)$

$$q_{rot} = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \exp[-J(J+1)h^2 / 8\pi^2 I k_B T] \cong \frac{8\pi^2 I k_B T}{h^2}$$

## 電子分配関数

$$\begin{aligned} q_{elec} &= \sum_i g_i \exp[-\varepsilon_i / k_B T] \\ &= g_0 + g_1 \exp[-\varepsilon_1 / k_B T] \\ &\quad + g_2 \exp[-\varepsilon_2 / k_B T] + \dots \end{aligned}$$

## 振動分配関数

二原子分子（調和振動子）の振動エネルギー  $E_n = nh\nu$

$$q_{vib} = \sum_{v=0}^{\infty} \exp[-vh\nu / k_B T] \cong \frac{1}{1 - \exp[-h\nu / k_B T]} \cong \frac{k_B T}{h\nu}$$

反応  $A + B \xrightarrow{k} X^\ddagger \rightarrow$  生成物  
A-B振動で反応が進行する



活性障壁を乗り越える頻度 = 反応方向の振動数  $\nu$

反応速度定数  $k = \frac{\nu [X^\ddagger]}{[A][B]} = \frac{k_B T}{h} \frac{q_{\ddagger}}{q_A q_B} \exp[-E_a / k_B T]$

# まとめ

速度定数と活性化エネルギーとの関係式

$$k = A \exp[-E_a/RT] \quad (E_a \text{ は活性化エネルギー})$$

**Boltzmann**分布関数→あるエネルギーをもつ分子の数=分配関数：

$$q = \sum \exp[-\varepsilon/k_B T] = \sum \exp[-\frac{(\varepsilon_{trans} + \varepsilon_{rot} + \varepsilon_{vib} + \varepsilon_{elec})}{k_B T}] = \underline{q_{trans} q_{rot} q_{vib} q_{elec}}$$

分配関数は並進、回転、振動、電子の分配関数に分解可能

$$\text{並進} \quad q_{trans} = \frac{(2\pi m k_B T)^{3/2} V}{h^3}$$

$$\text{回転} \quad q_{rot} = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \exp[-J(J+1)h^2/8\pi^2 I k_B T] \cong \frac{8\pi^2 I k_B T}{h^2}$$

$$\text{振動} \quad q_{vib} = \sum_{v=0}^{\infty} \exp[-v h \nu / k_B T] \cong \frac{1}{1 - \exp[-h \nu / k_B T]} \cong \frac{k_B T}{h \nu}$$

$$\text{電子} \quad q_{elec} = \sum_i g_i \exp[-\varepsilon_i / k_B T] = g_0 + g_1 \exp[-\varepsilon_1 / k_B T] + g_2 \exp[-\varepsilon_2 / k_B T] + \dots$$

反応  $A + B \xrightleftharpoons[k]{X^\ddagger} \text{生成物}$   
A-B振動で反応が進行



活性障壁を乗り越える頻度=反応方向の振動数  $\nu$

$$\text{反応速度定数} \quad k = \frac{\nu [X^\ddagger]}{[A][B]} = \frac{k_B T}{h} \frac{q_\ddagger}{q_A q_B} \exp[-E_a / k_B T]$$

## 問題

$A_2 + B_2 \rightleftharpoons 2AB$  という気相反応が次の素反応からなる2段階反応であり、反応(i)は反応(ii)より速く進行し、平衡状態にあるとする。



1. AB生成の反応速度式を導け。
2. この反応の活性化エネルギーが $167\text{kJmol}^{-1}$ 、 $A_2$ の解離エネルギーが $151\text{kJmol}^{-1}$ のとき、反応(ii)の活性化エネルギーを求めよ。

## ヒント

1. (i)の反応の速度定数を右方向に $k_1$ 、左方向に $k_2$ と考え、(ii)の反応は $k_3$ と考える。Aは定常状態 ( $d[A]/dt=0$ ) にあると考えてよいとすると、ABの生成速度 $d[AB]/dt$ は？
2. 反応全体の速度定数 $k=k_1k_3/k_2$ 。Arrhenius式を使う。