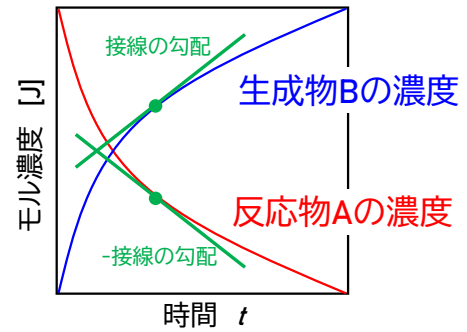


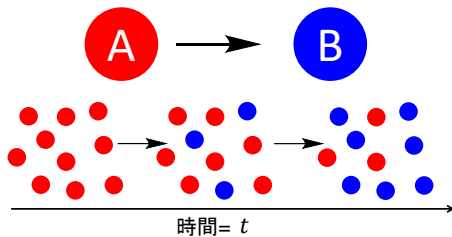
反応化学

1

瞬間の反応速度



2

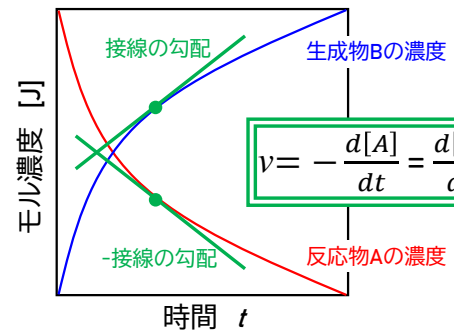


反応物Aのある瞬間の消費速度 (v) を考える。

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

3

瞬間の反応速度

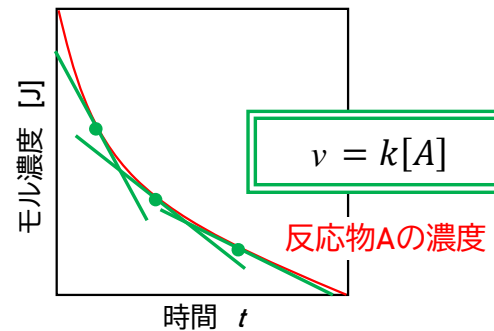


4

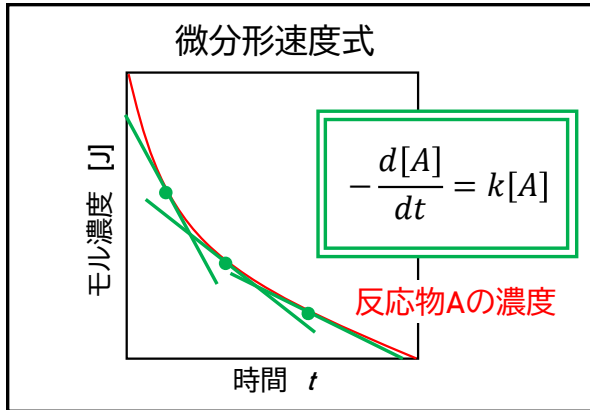
反応速度は濃度によって決まり、反応の進行とともに濃度が増えるために時間とともに変化する。

5

反応速度定数: k



6



7

反応速度 (v) は反応物のモル濃度に比例

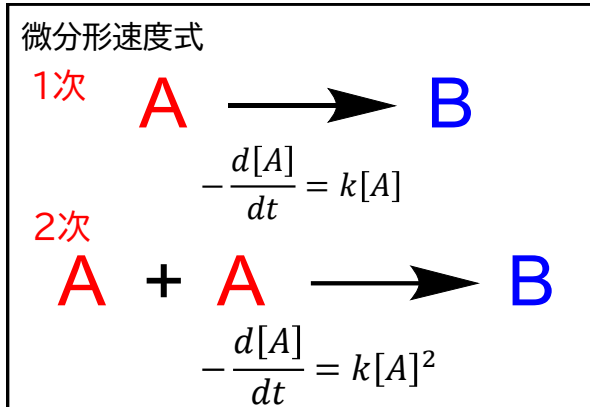
$$v = k[A]^a[B]^b[C]^c \dots$$

多くの反応での速度式

濃度のべき数 (a, b, c, \dots) をその化学種に対する反応の**次数**という。

反応の全次数は、個々の次数の和 ($a+b+c+\dots$)

8



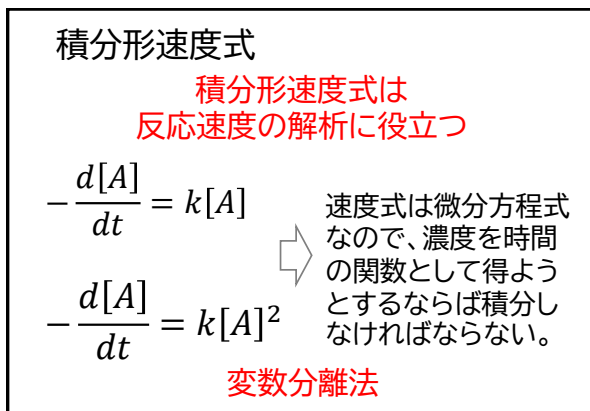
9

微分形速度式

n 次

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

10



11

一次反応の積分形速度式

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

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

12

一次反応の積分形速度式

時間 $t=0$ から t の範囲 $[A]_0$: $t=0$ の濃度 $[A]$: $t=t$ の濃度

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

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

13

一次反応の積分形速度式

時間 $t=0$ から t の範囲 $[A]_0$: $t=0$ の濃度 $[A]$: $t=t$ の濃度

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

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

1/xの積分は $\ln x$

$$-\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = \int_0^t kdt$$

14

一次反応の積分形速度式

$$-\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = \int_0^t kdt$$

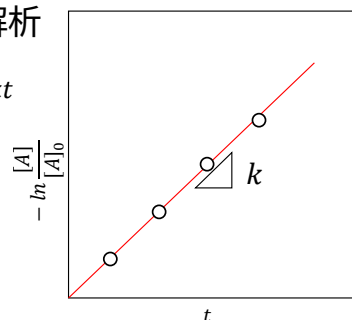
$$-\ln \frac{[A]}{[A]_0} = kt$$

$$[A] = [A]_0 \exp(-kt)$$

15

一次反応の解析

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



時間 と 濃度比 のプロットが
直線になるなら、その反応は一次反応

16

二次反応の積分形速度式

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

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

17

二次反応の積分形速度式

時間 $t=0$ から t の範囲 $[A]_0$: $t=0$ の濃度 $[A]$: $t=t$ の濃度

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

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

18

二次反応の積分形速度式

時間 $t=0$ から t の範囲 $[A]_0$: $t=0$ の濃度 $[A]$: $t=t$ の濃度

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

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

 $1/x^2$ の積分は $-1/x$

$$-\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = \int_0^t kdt$$

19

二次反応の積分形速度式

時間 $t=0$ から t の範囲 $[A]_0$: $t=0$ の濃度 $[A]$: $t=t$ の濃度

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

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

 $1/x^2$ の積分は $-1/x$

$$-\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = \int_0^t kdt$$

20

二次反応の積分形速度式

$$-\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = \int_0^t kdt$$

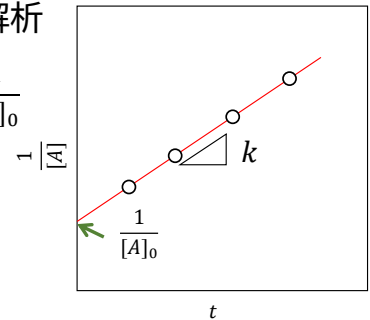
$$\frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_0}$$

$$[A] = \frac{1}{kt + (1/[A]_0)}$$

21

二次反応の解析

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

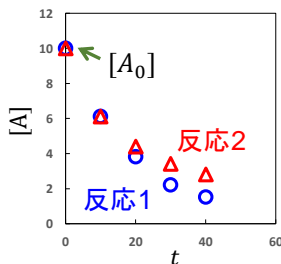


時間 t と 濃度の逆数($1/[A]$)のプロットが
直線になるなら、その反応は二次反応

22

実際に反応を追跡してみる

	反応1	反応2
時間 (t)	反応物1 [A]	反応物2 [A]
0	10.0	10.0
10	6.1	6.1
20	3.8	4.4
30	2.2	3.4
40	1.5	2.8



23

実際に反応を追跡してみる

一次反応

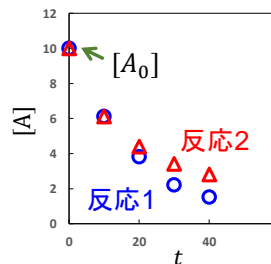
$$[A] = [A]_0 \exp(-kt)$$

指数関数的に減少

二次反応

$$[A] = \frac{1}{kt + (1/[A]_0)}$$

一次反応よりもゆっくりと0に近づく。

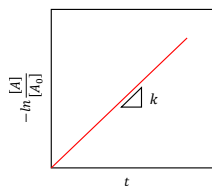


24

反応の解析：直線化する

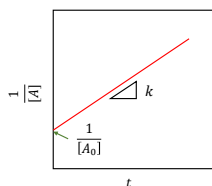
$$-\ln \frac{[A]}{[A_0]} = kt$$

$$[A] = [A_0] \exp(-kt)$$



$$\frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A_0]}$$

$$[A] = \frac{1}{kt + (1/[A_0])}$$



25

実際に計算する

反応1 一次反応 二次反応

時間 (t)	反応物質1 [A]	$-\ln \frac{[A]}{[A_0]}$	$\frac{1}{[A]}$
0	10.0		
10	6.1		
20	3.8		
30	2.2		
40	1.5		

反応1と反応2について、
一次反応であると仮定して
 $-\ln[A]/[A_0]$ を、
二次反応であると仮定して
 $1/[A]$ を算出する。

反応2 一次反応 二次反応

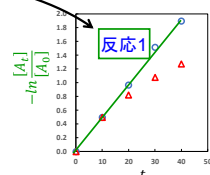
時間 (t)	反応物質1 [A]	$-\ln \frac{[A]}{[A_0]}$	$\frac{1}{[A]}$
0	10.0		
10	6.1		
20	4.4		
30	3.4		
40	2.8		

26

反応の次数を決定する

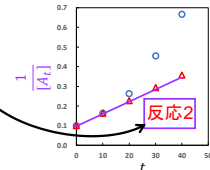
反応1 一次反応 二次反応

時間 (t)	反応物質1 [A]	$-\ln \frac{[A]}{[A_0]}$	$\frac{1}{[A]}$
0	10.0	0	0.10
10	6.1	0.49	0.16
20	3.8	0.97	0.26
30	2.2	1.51	0.45
40	1.5	1.90	0.67



反応2 一次反応 二次反応

時間 (t)	反応物質1 [A]	$-\ln \frac{[A]}{[A_0]}$	$\frac{1}{[A]}$
0	10.0	0	0.10
10	6.1	0.49	0.16
20	4.4	0.82	0.23
30	3.4	1.08	0.29
40	2.8	1.27	0.36



27

半減期

反応物の濃度が初期値の半分に
なるまでにかかる時間

28

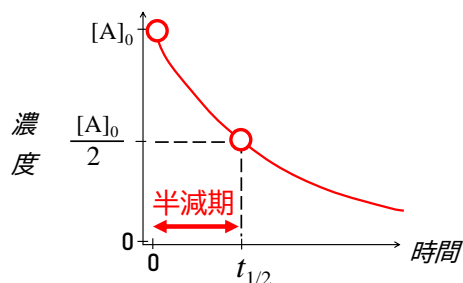
放射性物質の半減期

ヨウ素131の半減期は約8日
セシウム134の半減期は約2年
セシウム137の半減期は約30年

考古学 (遺跡の年代測定など)

放射性炭素 ^{14}C が ^{14}N に放射壊変する
半減期は5730年

29



30

半減期 ($t_{1/2}$)

反応物の濃度が半分になるのに
かかる時間

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

31

一次反応の半減期 ($t_{1/2}$)

$$-\ln \frac{[A]}{[A]_0} = kt \quad \text{一次反応の積分形速度式}$$

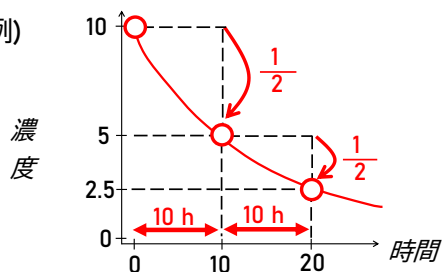
$$kt_{1/2} = -\ln \frac{\frac{1}{2}[A]_0}{[A]_0} = -\ln \frac{1}{2} = \ln 2$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

一次反応では、半減期は
初濃度に依存しない。

32

(例)



一次反応の半減期
→ 反応が進行しても一定のまま

33

二次反応の半減期 ($t_{1/2}$)

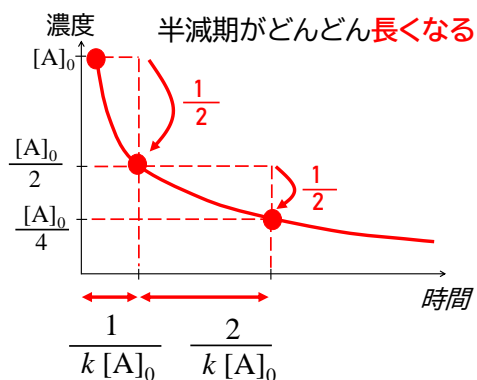
$$\frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_0} \quad \text{二次反応の積分形速度式}$$

$$kt_{1/2} = \frac{1}{\frac{1}{2}[A]_0} - \frac{1}{[A]_0} = \frac{1}{[A]_0}$$

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

二次反応では、半減期は
初濃度に依存する。

34



35

ある物質の分解反応は二次反応である。
初濃度が0.1 mol/Lのとき、50分で20%が
分解した。

- この反応の速度定数を求めよ。
- 半減期を求めよ。
- 初濃度が0.02 mol/Lのとき20%分解
するのに要する時間を求めよ。

36

a) この反応の速度定数を求めよ。

ある物質をA、その濃度を[A]、初濃度を[A]₀、速度定数をkとすると、

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

$$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} \right)$$

となる。したがって、

$$k = \frac{1}{50} \left(\frac{1}{0.08} - \frac{1}{0.1} \right) = 0.02(12.5 - 10) = 0.05 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

$$= 8.3 \times 10^{-4} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

37

b) 半減期を求めよ。

半減期を $t_{1/2}$ とすると、 $[A] = [A]_0/2$ だから、

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0} = 1.2 \times 10^4 \text{ s}$$

38

(c) 初濃度が0.02 mol/Lのとき
20%分解するのに要する時間を求めよ。

$$t = \frac{1}{k} \left(\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} \right) = \frac{1}{8.3 \times 10^{-4}} \left(\frac{1}{0.016} - \frac{1}{0.02} \right) = 1.5 \times 10^4 \text{ s}$$

39

A→Bなる化学反応がある。この反応が二次反応で、Aの初濃度が c_0 であるとき、その半減期が10 minであったとすると、反応開始後30 minにおけるAの濃度は c_0 の何分の1になるか。

40

二次反応であるから速度定数をkとすると、

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

である。積分すると、

$$\frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{c_0}$$

となる。半減期を $t_{1/2}$ とすると、

$$2/c_0 = kt_{1/2} + 1/c_0$$

$$k = 1/t_{1/2}c_0$$

が得られる。したがって、

$$k = (1/10c_0)\text{min}^{-1}$$

反応開始後30minでは、

$$1/[A]_{30\text{min}} = 30/10c_0 + 1/c_0 = 4/c_0$$

したがって、

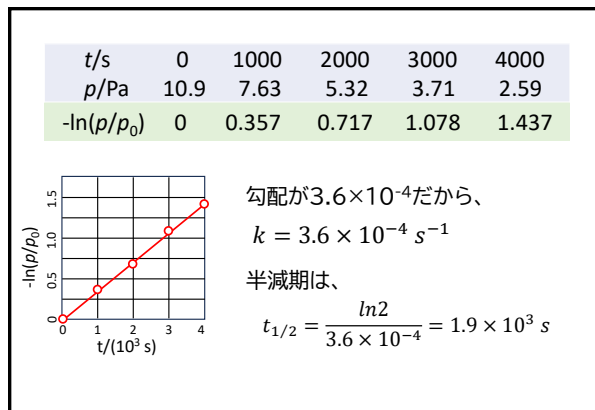
$$[A]_{30\text{min}} = c_0/4$$

41

アゾメタンの分圧の時間変化を600 Kで測定し、以下の結果を得た。分解反応 $\text{CH}_3\text{N}_2\text{CH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_3(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g})$ が、アゾメタンについて一次であることを確かめて、600 Kでの速度定数、半減期を求めよ。

t/s	0	1000	2000	3000	4000
p/Pa	10.9	7.63	5.32	3.71	2.59

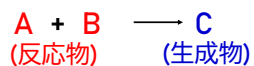
42



43

次回

異なる分子間で起きる二次反応

(反応速度 v , 速度定数 k)

【考え方】

・A と B が出会った後に反応する

・A と B が出会う確率

→ $[\text{A}] \times [\text{B}]$ に比例

44