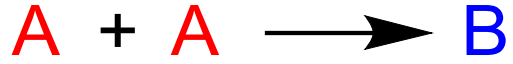


反応化学

1

2次



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

2

二次反応の積分形速度式

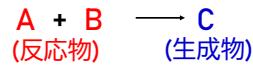
$$-\int_{[\text{A}]_0}^{[\text{A}]} \frac{d[\text{A}]}{[\text{A}]^2} = \int_0^t k dt$$

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

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

3

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 が会った後に反応する
- ・A と B が会える確率
→ $[\text{A}] \times [\text{B}]$ に比例

4

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

x 反応したとすると、反応の量論関係から、

$$\frac{d[\text{A}]}{dt} = -k([\text{A}]_0 - x)([\text{B}]_0 - x)$$

$[\text{A}] = [\text{A}]_0 - x$ なので、

$$\frac{d[\text{A}]}{dt} = -\frac{dx}{dt} \quad \text{となり、速度式は次のようになる。}$$

$$\frac{dx}{dt} = k([\text{A}]_0 - x)([\text{B}]_0 - x)$$

5

$t=0$ のとき、 $x=0$ であるので、必要な積分は、

$$\int_0^x \frac{dx}{([\text{A}]_0 - x)([\text{B}]_0 - x)} = k \int_0^t dt$$

である。

6

部分分数法

$$\frac{1}{(a-x)(b-x)} = \frac{1}{b-a} \left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{b-x} \right)$$

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

7

$$\begin{aligned} \int_0^x \frac{dx}{([A]_0-x)([B]_0-x)} &= \frac{1}{[B]_0-[A]_0} \left\{ \int_0^x \frac{1}{[A]_0-x} dx - \int_0^x \frac{1}{[B]_0-x} dx \right\} \\ &= \frac{1}{[B]_0-[A]_0} \left\{ \ln \frac{[A]_0}{[A]_0-x} - \ln \frac{[B]_0}{[B]_0-x} \right\} \end{aligned}$$

$1/(a-x)$ の積分は $-\ln(a-x)$

8

二つの対数は次のようにまとめられる。

$$\begin{aligned} \ln \frac{[A]_0}{[A]_0-x} - \ln \frac{[B]_0}{[B]_0-x} &= \ln \frac{[A]_0}{[A]} - \ln \frac{[B]_0}{[B]} \\ &= \ln \frac{1}{[A]/[A]_0} - \ln \frac{1}{[B]/[B]_0} \\ &= \ln \frac{[B]/[B]_0}{[A]/[A]_0} \end{aligned}$$

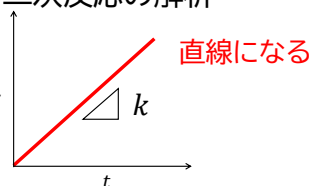
$$\frac{1}{[B]_0-[A]_0} \ln \frac{[B]/[B]_0}{[A]/[A]_0} = kt$$

9

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

異種分子間の二次反応の解析

式の左辺



10

ある溶液で起こった $A+B \rightarrow P$ の二次反応の速度定数を求めよ。反応物の初濃度は、 $[A]_0=0.075 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $[B]_0=0.050 \text{ mol L}^{-1}$ であり、1h後、Bの濃度は 0.020 mol L^{-1} へ減少したとする。

11

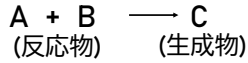
1時間後のAとBの濃度はそれぞれ、 $[A]=0.045 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $[B]=0.020 \text{ mol L}^{-1}$ なので、

$$\begin{aligned} \frac{1}{[B]_0-[A]_0} \ln \frac{[B]/[B]_0}{[A]/[A]_0} &= kt \\ \frac{1}{0.050-0.075} \ln \frac{\frac{0.020}{0.050}}{\frac{0.045}{0.075}} &= k \times 3600 \end{aligned}$$

$$k = 4.5 \times 10^{-3} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

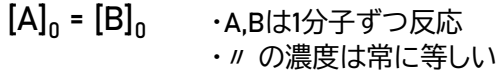
12

異なる分子間の二次反応を簡単にする



(方法①)

異種分子の初濃度を等しくする



13

同種分子の反応 ($A + A \rightarrow$) とみなせる

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

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

14

(方法②) 分離法

片方の反応物を大過剰にする
→ 擬似的に一次反応として扱える

(例) $[A]_0 \ll [B]_0$

Bが大過剰に存在 (例: Bが溶媒)

→ 反応で使われる B は微量

= [B] はほぼ変化しない

近似的に $[B] = [B]_0$ ①

15

$$\begin{aligned} \frac{d[A]}{dt} &= -k[A][B] \\ &= -k[A][B]_0 \quad (\text{①より}) \end{aligned}$$

$$k' = k[B]_0 \quad \text{.....②} \quad \text{とおくと,}$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -k'[A] \quad (\text{擬一次速度式})$$

k' がわかる

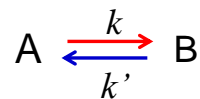
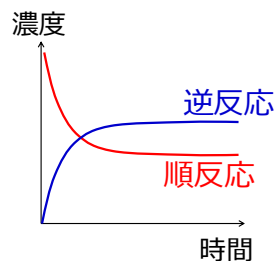
→ ②から k を求められる

16

平衡に向かう一次反応

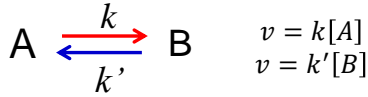
17

可逆反応 ・ 右向き反応 (順反応)
・ 左向き反応 (逆反応)
の両方が同時に進行する反応



18

可逆反応の微分速度式



Aの濃度は順反応で減少するが、逆反応で増加する。したがって、ある段階での正味の变化速度は、

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

19

もし、Aの初濃度が、 $[A]_0$ でBが最初に存在していないなら、いつも $[A] + [B] = [A]_0$ である。したがって、

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

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] + k'([A]_0 - [A]) = -(k + k')[A] + k'[A]_0$$

$$\frac{d[A]}{-(k + k')[A] + k'[A]_0} = dt$$

20

$\frac{1}{ax+b}$
を積分すると、
 $\frac{1}{a} \ln(ax+b)$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{-(k + k')[A] + k'[A]_0} = \int_0^t dt$$

$$\frac{1}{-(k + k')} \{ \ln[-(k + k')[A] + k'[A]_0] - \ln[-(k + k')[A]_0 + k'[A]_0] \} = t$$

$$\ln \left[\frac{-(k + k')[A] + k'[A]_0}{-k[A]_0} \right] = -(k + k')t$$

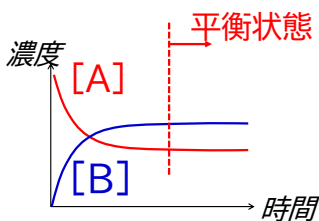
21

$$\frac{-(k + k')[A] + k'[A]_0}{-k[A]_0} = e^{-(k+k')t}$$

$$[A] = \frac{k' + k e^{-(k+k')t}}{k + k'} [A]_0$$

22

平衡状態に達した場合の濃度



$t \rightarrow \infty$ として求める

23

$t \rightarrow \infty$ につれて、濃度は平衡値に近づく

$$[A] = \frac{k' + k e^{-(k+k')t}}{k + k'} [A]_0$$

$$[A]_{eq} = \frac{k'[A]_0}{k + k'} \quad [B]_{eq} = [A]_0 - [A]_{eq} = \frac{k[A]_0}{k + k'}$$

$$K = \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} = \frac{k}{k'}$$

平衡定数

24

ある二量化反応の順反応と逆反応の速度は $8.0 \times 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (二次)と $2.0 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ (一次)であった。この二量化反応の平衡乗数を求めよ。

25

ある二量化反応の順反応と逆反応の速度は $8.0 \times 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (二次)と $2.0 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ (一次)であった。この二量化反応の平衡乗数を求めよ。

$$K = \frac{8.0 \times 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}}{2.0 \times 10^6 \text{ s}^{-1}} \times 1 \text{ mol L}^{-1} \\ = 4.0 \times 10^2$$

26

ある二量化反応の順反応と逆反応の速度は $8.0 \times 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (二次)と $2.0 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ (一次)であった。この二量化反応の平衡定数を求めよ。

$$K = \frac{8.0 \times 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}}{2.0 \times 10^6 \text{ s}^{-1}} \times 1 \text{ mol L}^{-1} \\ = 4.0 \times 10^2$$

27

順反応が2次で逆反応が1次なら、平衡の条件は、

$$k[A]_{eq}[B]_{eq} = k'[C]_{eq}$$

で、完全な形の無次元の平衡定数は、

$$K = \frac{[C]_{eq}/c}{([A]_{eq}/c)([B]_{eq}/c)} = \left(\frac{[C]}{[A][B]} \right)_{eq} c = \frac{k}{k'} c$$

28

緩和：系が平衡に戻ること。

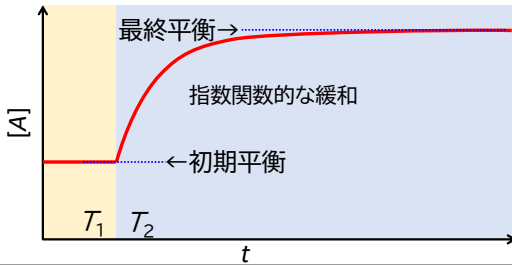
外部からの影響で反応の平衡の位置がシフトし、その反応が新しい条件に合った平衡組成になっていく。

29

はじめ温度 T_1 で平衡にあった反応が、急に温度が変化して T_2 になったとき、新しい平衡に向かって緩和する。

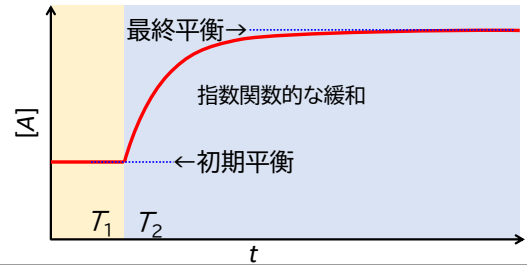
30

はじめ温度 T_1 で平衡にあった反応が、急に温度が変化して T_2 になったとき、新しい平衡に向かって緩和する。



31

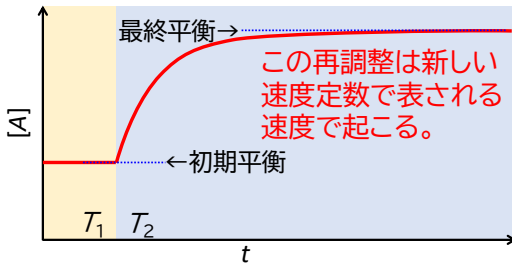
平衡にある系の温度を急に上げると、速度定数はもとの値から変化して、新しい温度での k と k' になるが、AとBの濃度はその瞬間には、まだ元の平衡値のままである。



32

系はもう平衡ではないから、新しい平衡濃度に向かって再調整が起こる。その濃度は、

$$k[A]_{eq} = k'[B]_{eq} \quad \text{で与えられる。}$$



33

新しい平衡値からの $[A]$ のずれを x と書くと、 $[A] = [A]_{eq} + x$ と $[B] = [B]_{eq} - x$ である。

そうすると、Aの濃度は次のように変化する。

$$\begin{aligned} \frac{d[A]}{dt} &= -k[A] + k'[B] \\ &= -k([A]_{eq} + x) + k'([B]_{eq} - x) \\ &= -(k + k')x \end{aligned}$$

平衡濃度を含む2項が打ち消しあう。

34

$$\frac{d[A]}{dt} = \frac{dx}{dt} \quad \text{であるから、}$$

$$x = x_0 e^{-t/\tau} \quad \tau = \frac{1}{k + k'}$$

緩和時間

組成は新しい平衡組成に向かって、指数関数的に緩和する。

35