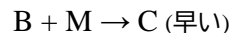


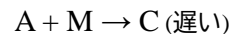
反応化学

1

ある温度で、独立に起こる以下の二つの反応を考える。



最初の反応系にMを加えると、反応は見かけ上



のように起こるであろうが、実際は



である。

2

いくつかの反応段階を経て進行する反応を

複合反応

一段階で進行している反応を

素反応

と呼ぶ。

複合反応が素反応のどのような組み合わせで進行しているかを示すものを

反応経路

という。

3

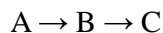
可逆反応



並発反応

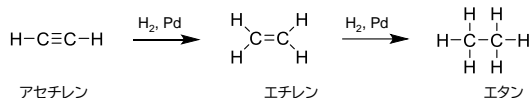


逐次反応



4

二つ以上の素反応が連続しておきる反応を
逐次反応と呼ぶ。



アセチレン

エチレン

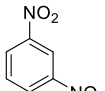
エタン



ベンゼン



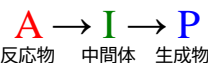
ニトロベンゼン



ジニトロベンゼン

5

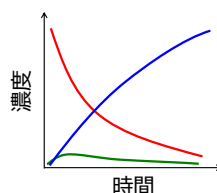
濃度変化



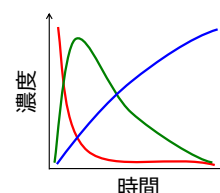
反応物 中間体 生成物

A → I よりも
I → P の方が速い

A → I よりも
I → P の方が遅い



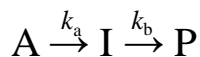
中間体が蓄積しない



中間体が蓄積する

6

逐次反応



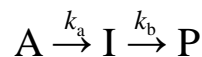
$$\frac{d[A]}{dt} = -k_a[A]$$

$$\frac{d[I]}{dt} = k_a[A] - k_b[I]$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_b[I]$$

7

逐次反応



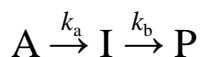
$$\frac{d[A]}{dt} = -k_a[A]$$

通常の一次反応なので、次のように書ける。

$$[A] = [A]_0 e^{-k_a t}$$

8

逐次反応



$$\frac{d[I]}{dt} = k_a[A] - k_b[I]$$

$$= k_a[A]_0 e^{-k_a t} - k_b[I]$$

$$\frac{d[I]}{dt} + k_b[I] = k_a[A]_0 e^{-k_a t}$$

9

一般に、

$$\frac{dy}{dx} + P(x)y = Q(x)$$

の解は

$$y = e^{-\int P(x)dx} \left\{ \int Q(x) e^{\int P(x)dx} dx \right\}$$

となる。

10

?

$$\frac{d[I]}{dt} + k_b[I] = k_a[A]_0 e^{-k_a t}$$

$$[I] = e^{-\int_0^t k_b dt} \left\{ \int_0^t (k_a[A]_0 e^{-k_a t} e^{\int_0^t k_b dt}) dt \right\}$$

$$= e^{-k_b t} \left\{ k_a[A]_0 \int_0^t (e^{-k_a t} e^{k_b t}) dt \right\}$$

$$= e^{-k_b t} \left\{ k_a[A]_0 \int_0^t (e^{(k_b - k_a)t}) dt \right\}$$

11

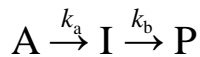
$$= e^{-k_b t} \left\{ k_a[A]_0 \left(\frac{1}{k_b - k_a} e^{(k_b - k_a)t} - \frac{1}{k_b - k_a} \right) \right\}$$

$$= \frac{k_a}{k_b - k_a} [A]_0 \{ e^{-k_b t} (e^{(k_b - k_a)t} - 1) \}$$

$$= \frac{k_a}{k_b - k_a} (e^{-k_a t} - e^{-k_b t}) [A]_0$$

12

逐次反応



$$[A] = [A]_0 e^{-k_a t}$$

$$[I] = \frac{k_a}{k_b - k_a} (e^{-k_a t} - e^{-k_b t}) [A]_0$$

$$[P] = [A]_0 - [A] - [I]$$

13

$$[P] = [A]_0 - [A] - [I]$$

$$= [A]_0 - [A]_0 e^{-k_a t} - \frac{k_a}{k_b - k_a} (e^{-k_a t} - e^{-k_b t}) [A]_0$$

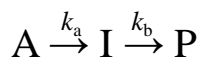
$$= [A]_0 \left\{ 1 - e^{-k_a t} - \frac{k_a}{k_b - k_a} (e^{-k_a t} - e^{-k_b t}) \right\}$$

$$= [A]_0 \left\{ 1 + \left(\frac{-(k_b - k_a)e^{-k_a t} - k_a(e^{-k_a t} - e^{-k_b t})}{k_b - k_a} \right) \right\}$$

$$= \left(1 + \frac{k_a e^{-k_b t} - k_b e^{-k_a t}}{k_b - k_a} \right) [A]_0$$

14

逐次反応



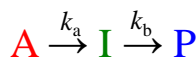
$$[A] = [A]_0 e^{-k_a t}$$

$$[I] = \frac{k_a}{k_b - k_a} (e^{-k_a t} - e^{-k_b t}) [A]_0$$

$$[P] = \left(1 + \frac{k_a e^{-k_b t} - k_b e^{-k_a t}}{k_b - k_a} \right) [A]_0$$

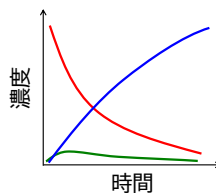
15

濃度変化

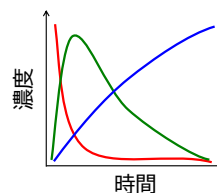


$$k_a \ll k_b$$

$$k_a \gg k_b$$

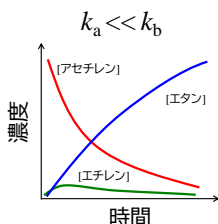
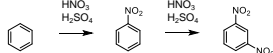
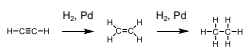


中間体が蓄積しない

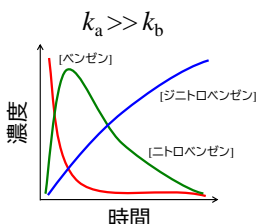


中間体が蓄積する

16



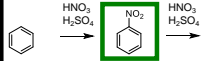
エチレンは蓄積しない



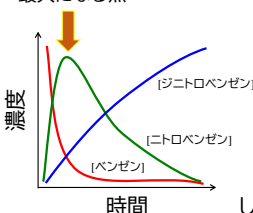
ニトロベンゼンが蓄積する

17

極値を求めればよい。



中間体の濃度が最大になる点



$$[I] = \frac{k_a}{k_b - k_a} (e^{-k_a t} - e^{-k_b t}) [A]_0$$

$$\frac{d[I]}{dt} = \frac{k_a}{k_b - k_a} (-k_a e^{-k_a t} + k_b e^{-k_b t}) [A]_0$$

$$\frac{d[I]}{dt} = 0 \quad \text{と} \quad \text{おいて、}$$

$$k_a e^{-k_a t} = k_b e^{-k_b t}$$

$$\frac{k_a}{k_b} = e^{(k_a - k_b)t}$$

$$\ln \frac{k_a}{k_b} = (k_a - k_b)t$$

$$\text{したがって、} t = \frac{1}{k_a - k_b} \ln \frac{k_a}{k_b}$$

18

定常状態の近似

数学的に複雑すぎる。。。

素反応が2つ以上。。。

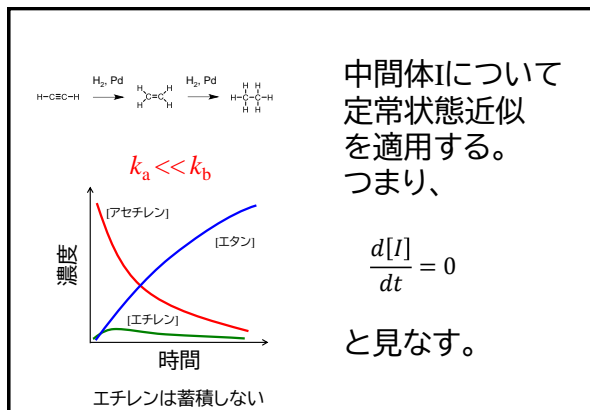
逆反応。。。

複雑な反応で、多数の速度式が連立しているとき、

「反応性の高い中間体の濃度が極めて小さく、かつ一定」

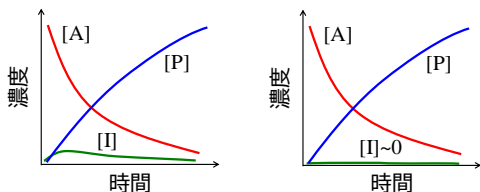
という近似を使って、簡単にできる場合がある。

19



20

逐次反応 $A \rightarrow I \rightarrow P$ で、Iについて定常状態近似を適用する。



$$\frac{d[I]}{dt} = k_a[A] - k_b[I] = 0 \quad \text{とおくと、} \quad k_a[A] = k_b[I]$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_b[I] = k_a[A] \quad (A \rightarrow C \text{ の一次反応と同じ形})$$

21

[A]についての解を代入して、

$$\frac{d[P]}{dt} = k_a[A]_0 e^{-k_a t}$$

積分すれば、

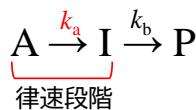
$$[P] = k_a[A]_0 \int_0^t e^{-k_a t} dt = (1 - e^{-k_a t})[A]_0 \quad (k_a \ll k_b)$$

が得られる。

$$[P] = \left(1 + \frac{k_a e^{-k_b t} - k_b e^{-k_a t}}{k_b - k_a}\right) [A]_0$$

22

律速段階



$$[P] = (1 - e^{-k_a t})[A]_0 \quad (k_a \ll k_b)$$

生成物Pにの生成は二つの速度定数のうち、小さいほうにだけ依存する。

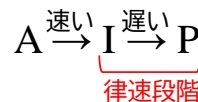
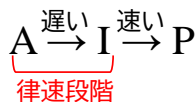
Pの生成速度はIが生成する速度に依存し、IがPに変化する速度には依存しない。

速度を決める素反応を律速段階と呼ぶ。

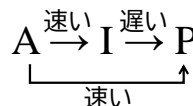
23

律速段階

律速段階は最小の速度定数を持つステップ

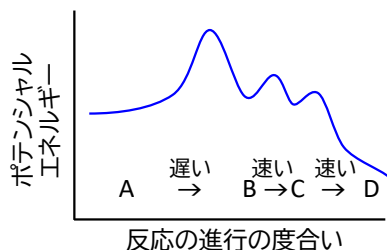


律速段階
ではない



24

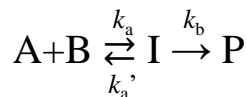
第1ステップが律速段階である反応機構の反応断面図



律速段階は活性化エネルギーが最も大きい

25

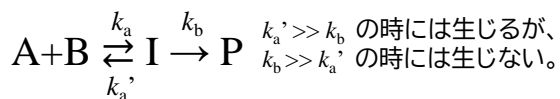
前駆平衡



逐次反応のうち、最初の段階の反応が「速い平衡反応」である場合、この段階を「前駆平衡」という。

26

前駆平衡



A, B, Iが平衡にあるとするなら、

$$K = \frac{[I]}{[A][B]} \quad \text{また、} \quad K = \frac{k_a}{k_a'}$$

と書くことができる。

この式を書くとき、IがPを生成する反応速度が非常に遅くて、前駆平衡を維持するのに何の影響もないと考える。

27

前駆平衡

Pの生成速度は次のように書ける。

$$\begin{aligned} \frac{d[P]}{dt} &= k_b [I] \\ &= k_b K [A][B] \\ &= \frac{k_a k_b}{k_a'} [A][B] \end{aligned}$$

速度式は複合した速度定数を使った2次の速度式のかたちをもつ。

28

それぞれの速度定数は温度とともに増加するが、反応自身は温度とともに増加するとも限らない。

$$k = \frac{k_a k_b}{k_a'}$$

k_a' が $k_a k_b$ よりも急に増加するなら、温度が上昇するにつれて反応はゆっくり進む。

“負の活性化エネルギー”

29

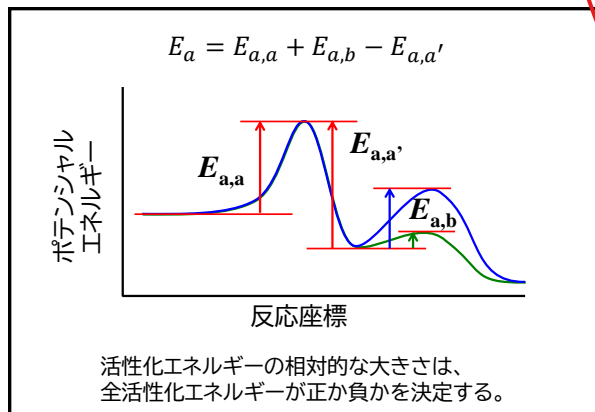
各速度定数がアレニウスの温度依存性を示すと仮定すると、アレニウスの式から次のようになる。

$$\begin{aligned} k &= \frac{k_a k_b}{k_a'} & k &= A e^{-\frac{E_a}{RT}} \\ &= \frac{(A_a e^{-E_{a,a}/RT})(A_b e^{-E_{a,b}/RT})}{A_{a'} e^{-E_{a,a'}/RT}} \\ &= \frac{A_a A_b}{A_{a'}} e^{-(E_{a,a} + E_{a,b} - E_{a,a'})/RT} \end{aligned}$$

したがって、反応の有効活性化エネルギーは、

$$E_a = E_{a,a} + E_{a,b} - E_{a,a'} \quad \text{となる。}$$

30



31