反応化学

1

2次

A + A ⟶ B

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

2

二次反応の積分形速度式

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

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

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

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)

A + B ⟶ C

(反応物) (生成物)

【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

→ [A] × [B] に比例

4

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

x反応したとすると、反応の量論関係から、

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

$[A] = [A]_0 - x$　なので、

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

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

5

t=0のとき、x=0であるので、必要な積分は、

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

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

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

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

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。

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

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

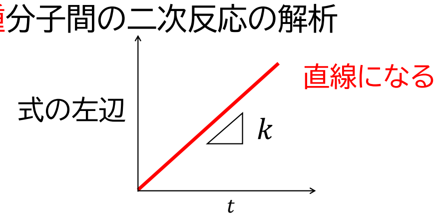
$$= ln\frac{[B]/[B]_0}{[A]/[A]_0}$$

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

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



10

ある溶液で起こったA+B→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 mol L^{-1}、$[B]_0$=0.050 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 mol L^{-1}, [B]=0.020mol L^{-1}なので、

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

$$\frac{1}{0.050-0.075}ln\frac{\frac{0.020}{0.050}}{\frac{0.045}{0.075}} = k \times 3600$$

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

12

異なる分子間の二次反応を簡単にする

$$\underset{(反応物)}{A + B} \longrightarrow \underset{(生成物)}{C}$$

(方法①)

異種分子の初濃度を等しくする

$[A]_0 = [B]_0$

- A,Bは1分子ずつ反応
- 〃 の濃度は常に等しい

13

同種分子の反応 (A + A →)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) $[A]_0 \lll [B]_0$

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

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

$$= -k[A][B]_0 \quad (①より)$$

$k' = k[B]_0$ ……② とおくと,

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

k'がわかる

→ ②から k を求められる

16

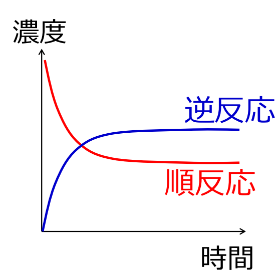
平衡に向かう一次反応

17

可逆反応

- 右向きの反応 (順反応)
- 左向きの反応 (逆反応)

の両方が同時に進行する反応



$$A \underset{k'}{\overset{k}{\rightleftarrows}} B$$

18

可逆反応の微分速度式

$$A \underset{k'}{\overset{k}{\rightleftarrows}} B \qquad \begin{aligned} v &= k[A] \\ v &= k'[B] \end{aligned}$$

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変化速度は、

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

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

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

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

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

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

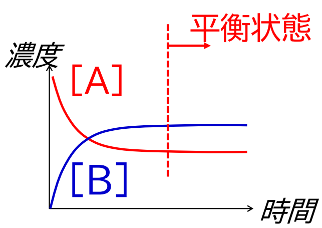
21

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

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

22

平衡状態に達した場合の濃度



$t \to \infty$ として求める

23

$t \to \infty$につれて、濃度は平衡値に近づく

$$[A] = \frac{k' + k\boxed{e^{-(k+k')t}}^{\,0}}{k+k'}[A]_0$$

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

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

平衡定数

24

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

$$K = \frac{8.0\times10^8\ \mathrm{L\ mol^{-1}\ s^{-1}}}{2.0\times10^6\ \mathrm{s^{-1}}} \times 1\ \mathrm{mol\ L^{-1}}$$

$$= 4.0\times10^2$$

26

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

$$K = \frac{8.0\times10^8\ \mathrm{L\ mol^{-1}\ s^{-1}}}{2.0\times10^6\ \mathrm{s^{-1}}} \times \boxed{1\ \mathrm{mol\ L^{-1}}}$$

$$= 4.0\times10^2$$

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、

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

28

緩和： 系が平衡に戻ること。

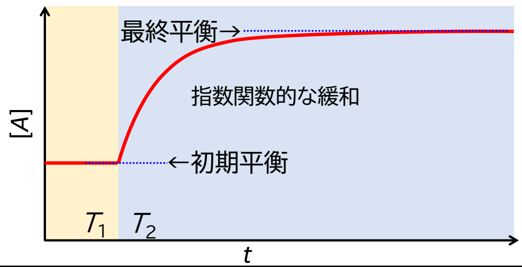
外部からの影響で反応の平衡の位置がシフトし、その反応が新しい条件に合った平衡組成になっていく。

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。

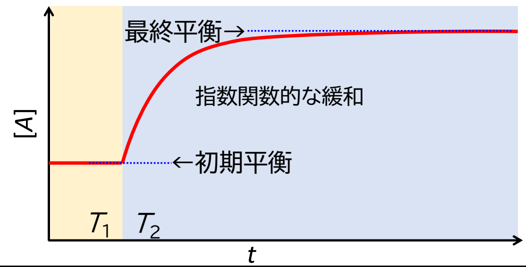
30

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

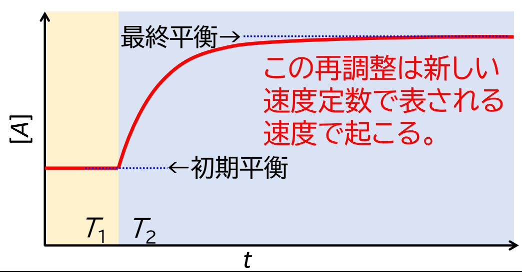
平衡にある系の温度を急に上げると、速度定数はもとの値から変化して、新しい温度でのkとk' になるが、AとBの濃度はその瞬間には、まだ元の平衡値のままである。



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、

$k[A]_{eq} = k'[B]_{eq}$　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。

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] + k'[B]$$
$$= -k\left([A]_{eq} + x\right) + k'\left([B]_{eq} - x\right)$$
$$= -(k + k')x$$

平衡濃度を含む2項が打ち消しあう。

34

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

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

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