

反応化学

1

反応速度は温度に依存する。

温度が上昇すると化学反応はたいていは早くなる。

反応速度の温度依存性を調べれば、生成物の形成につながる分子の出会いに必要なエネルギーの詳細が明らかになる。

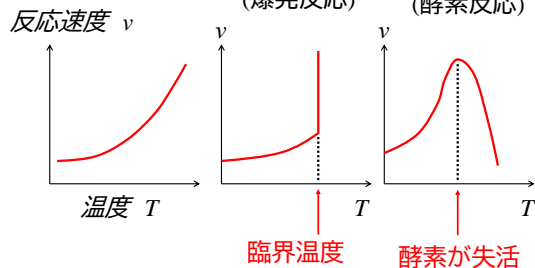
2

反応速度と温度

一般的な反応

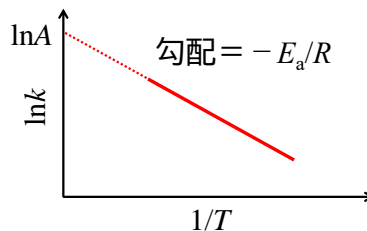
※臨界温度がある反応
(爆発反応)

※終息に向かう反応
(酵素反応)



3

多くの反応で、 $1/T$ に対する $\ln k$ のプロットは負の勾配を持った直線になることが実験によりわかっている。



4

アレニウスの式

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

頻度因子

$\ln A$

$\ln k$

勾配 = $-E_a/R$

活性化エネルギー

$1/T$

5

アレニウスの式

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

アレニウスパラメーター { 頻度因子: A
活性化エネルギー: E_a

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

6

活性化エネルギー: E_a がわかると、 T_1 での k_1 から、 T_2 の k_2 を予測できる。

$$T_1 \text{ のとき、} \ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{RT_1}$$

$$T_2 \text{ のとき、} \ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT_2}$$

$$\ln k_2 - \ln k_1 = -\frac{E_a}{RT_2} + \frac{E_a}{RT_1}$$

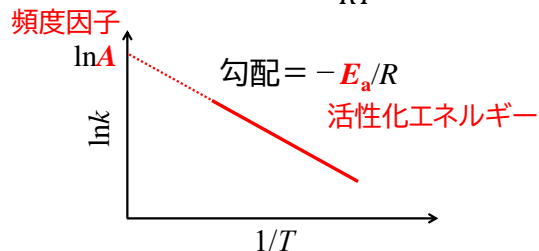
$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

速度定数の
温度依存性

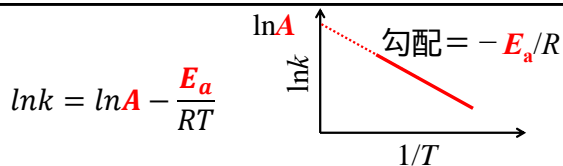
7

アレニウスの式

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$



8



- ✓ 速度定数の温度依存性が強いほど、活性化エネルギーは高くなる。
- ✓ 高い活性化エネルギーは、速度定数が温度に強く依存することを示す。
- ✓ もし、活性化エネルギーが0なら、その速度は温度に依存しない。
- ✓ 負の活性化エネルギーは温度が上がると速度が減少することを示している。

9

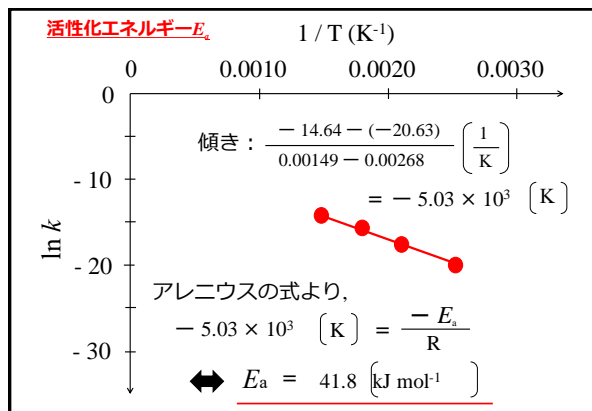
二酸化窒素の分解反応の速度を、温度を変化させて行った結果、以下ようになった。

$$2\text{NO}_2(\text{g}) \xrightarrow{k} 2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$$

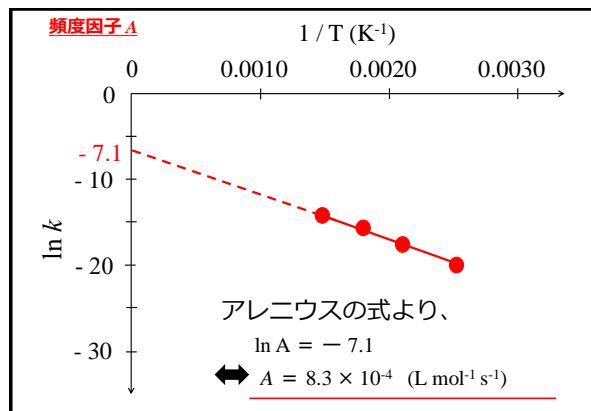
T (K)	1/T (K ⁻¹)	k (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	ln k
373	0.00268	1.10 × 10 ⁻⁹	-20.63
473	0.00211	1.80 × 10 ⁻⁸	-17.83
573	0.00175	1.20 × 10 ⁻⁷	-15.94
673	0.00149	4.40 × 10 ⁻⁷	-14.64

活性化エネルギー E_a と、頻度因子 A を求めよ。
(ただし、気体定数 $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とする)

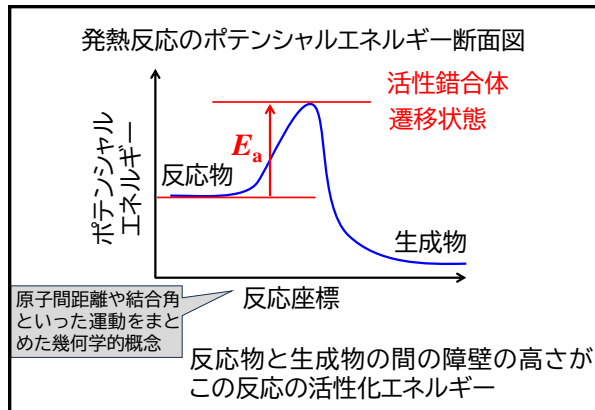
10



11



12



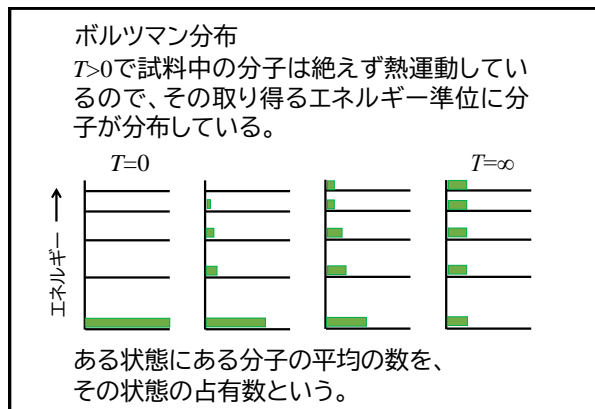
13

活性化エネルギーは反応物から生成物を形成するために必要な最低エネルギー

反応混合物では毎秒膨大な分子の出会いが起きているが、反応を起こすに足りる十分なエネルギーを持つものはあまり多くない。

E_a 以上のエネルギーを持つ反応物の間での非常に接近した出会いが起こる割合は、ボルツマン分布で与えられる。

14



15

さまざまなエネルギー状態の相対的な占有数を計算する式 → ボルツマン分布

$$\frac{N_i}{N_j} = e^{-\frac{(\varepsilon_i - \varepsilon_j)}{kT}} \quad k = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

ボルツマン定数

エネルギー ε_i と ε_j の状態を閉める粒子数の比が得られる。

化学では、個々の分子エネルギーでなく、分子のモル当たりのエネルギー (E_i) が使われ、 $E_i = N_A \varepsilon_i$ である。

N_A : アボガドロ数

$$\frac{N_i}{N_j} = e^{-\frac{(E_i - E_j)}{RT}} \quad R = N_A k$$

16

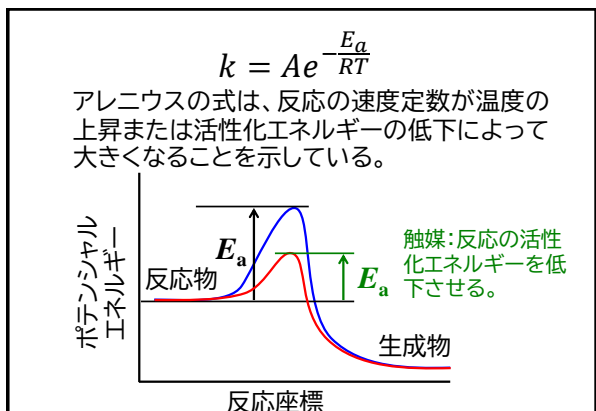
$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

✓ **ボルツマン因子**は反応を起こすに足る十分なエネルギーをもつ出会いの割合

✓ **頻度因子**はエネルギーによらず衝突が起こる速度の物差し

A と $e^{-\frac{E_a}{RT}}$ の積は、反応に有効な衝突の速度を与える。

17



18