

第10回 反応速度

10.1 反応速度式

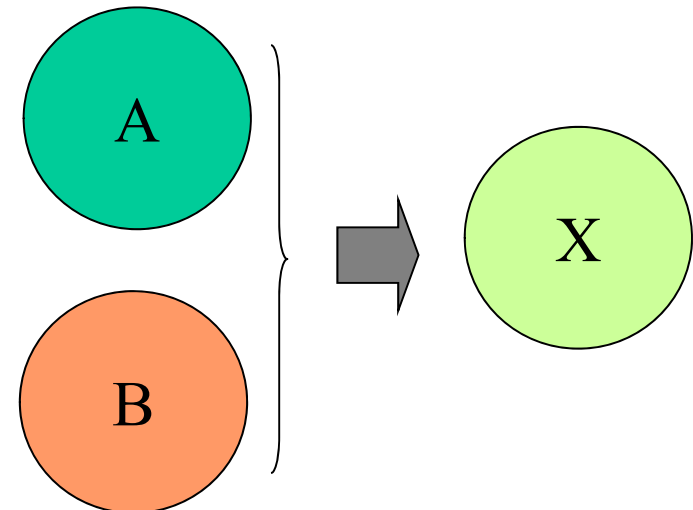
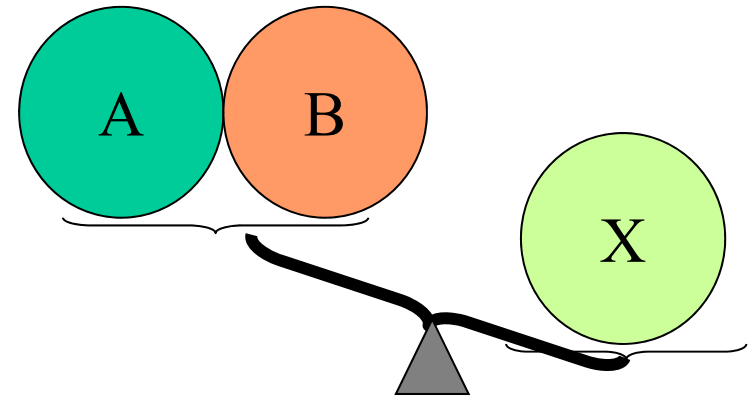
- 反応速度
- 1次反応
- 2次反応

10.2 反応速度の温度依存性

- アレニウスの式
- 統計力学の基礎

10.3 化学反応の分類

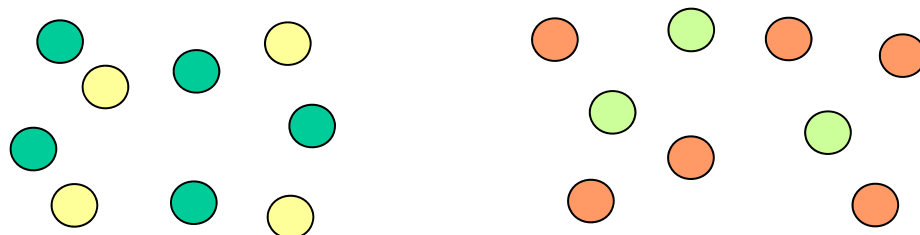
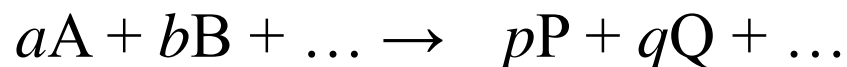
- 逐次反応
- 競争反応
- 連鎖反応
- 触媒反応



10.1 反応速度式 (reaction rate equation)

● 反応速度

一定温度で次の反応が進行する場合を考える



反応速度

$$r = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \dots = \frac{1}{p} \frac{d[P]}{dt} = \frac{1}{q} \frac{d[Q]}{dt} = \dots$$

素反応である時
(1つの過程でおこる)

$$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{反応速度定数} \quad \text{rate constant}}}{k} [A]^a [B]^b \dots$$

$a + b + \dots$: 反応次数 order of reaction

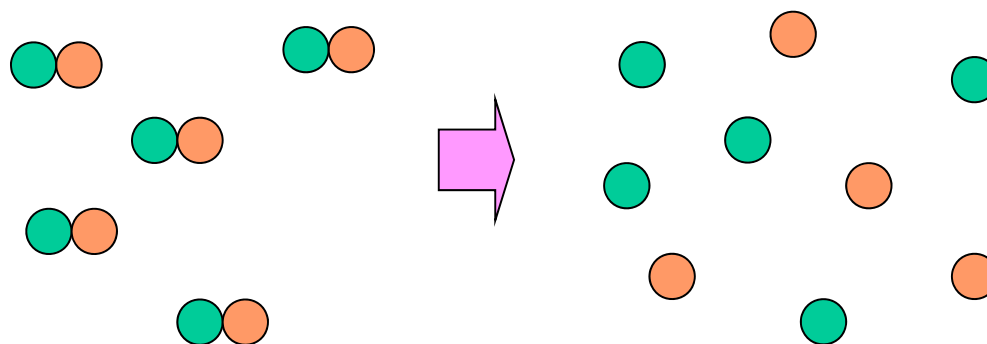
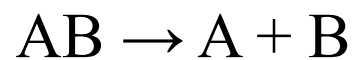
・気体反応

濃度は分圧に置き換えることができる

$$\text{濃度} \quad \frac{n}{V} = \frac{p}{RT} \quad \leftarrow pV = nRT$$

$$-\frac{1}{a} \frac{dp_A}{dt} = k' p_A^a p_B^b \cdots$$

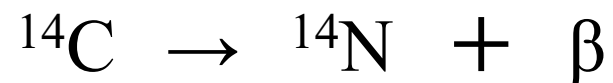
● 1次反応 (first order reaction)



• 分解反応



• 放射性崩壊



$[AB] = C$ とおくと

$$dC/C = -k dt$$

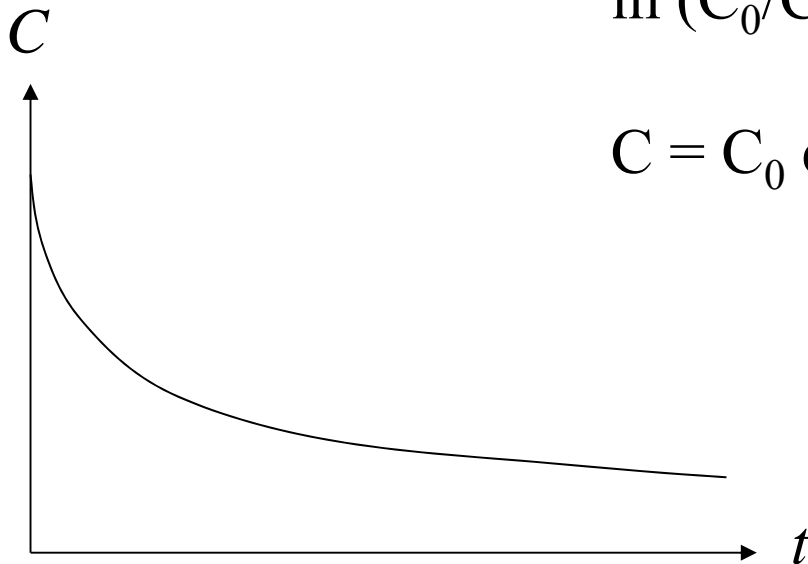
$t = 0$ の時 $C = C_0$

$t = t$ の時 $C = C$ として

$$\ln C - \ln C_0 = \ln (C/C_0) = -k t$$

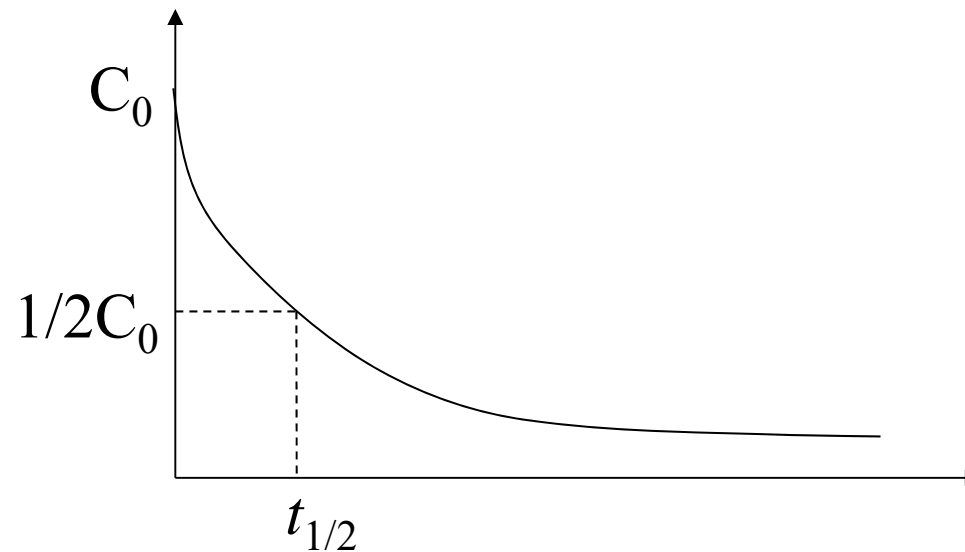
$$\ln (C_0/C) = k t$$

$$C = C_0 \exp (-k t)$$

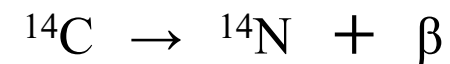


濃度が初濃度 C_0 の半分になる時間を半減期という

1次反応の半減期 $t_{1/2} = \ln 2 / k \leftarrow \ln (C_0/C) = k t$

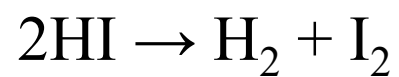
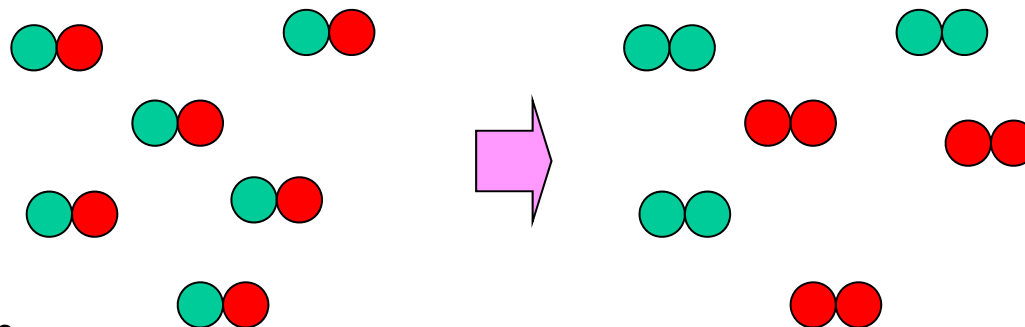
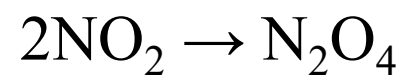
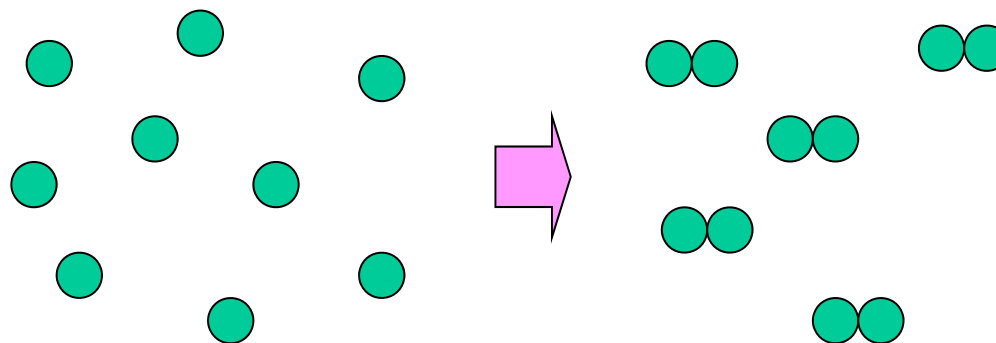


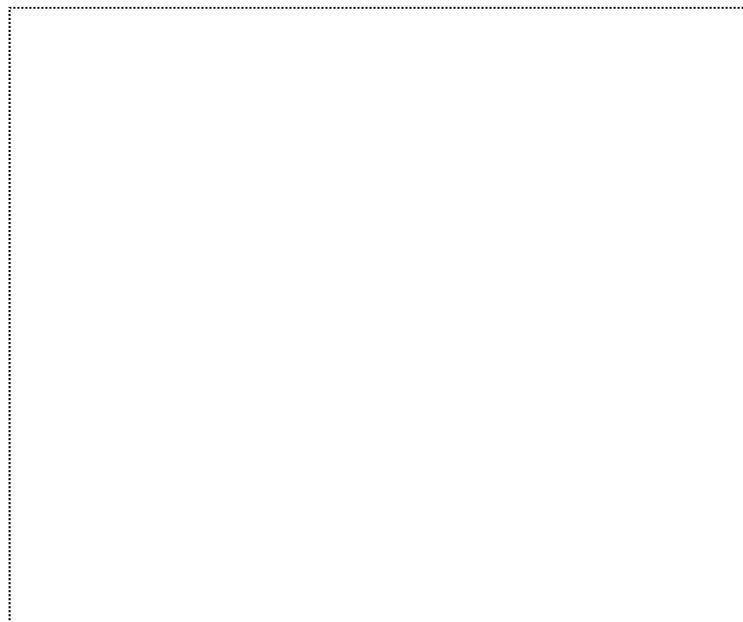
^{14}C の半減期 5730年



● 2次反応 (second order reaction)

化学C-10-7



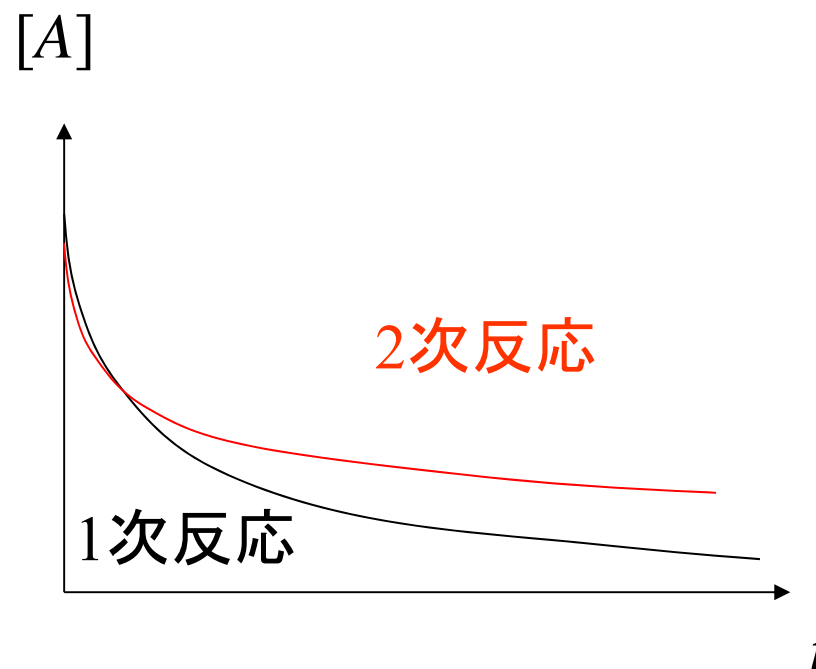


$t = 0$ のとき $[A]$ を $[A]_0$ とすると

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \left(-\frac{dx}{x^2} \right) = \int_0^t k dt$$

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = k't$$

$$[A] = \frac{[A]_0}{[A]_0 k't + 1}$$

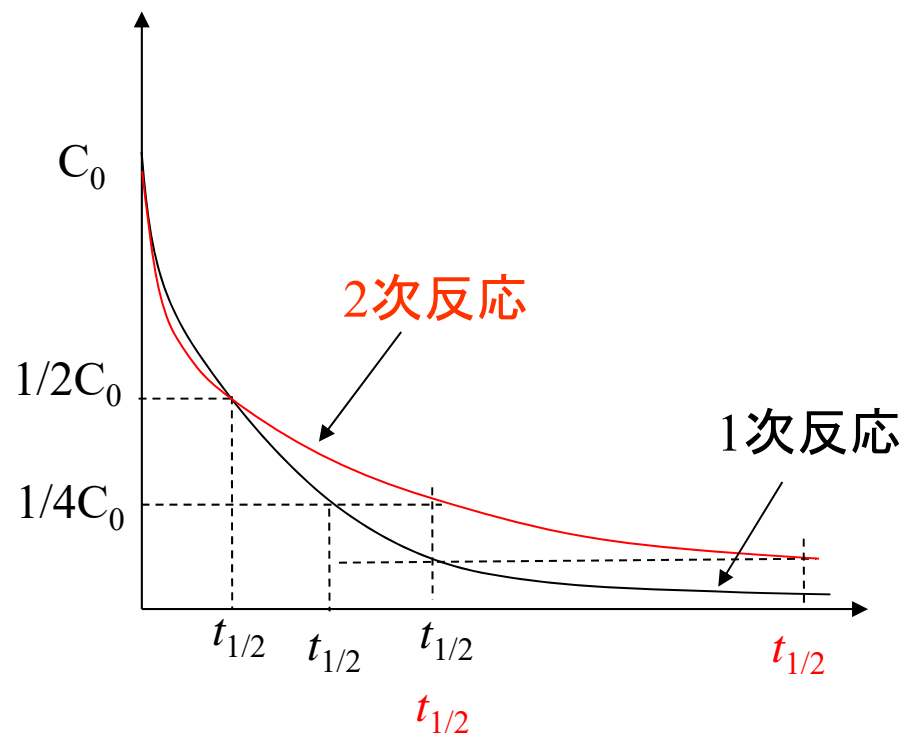


$$[A] = \frac{[A]_0}{[A]_0 k' t + 1}$$

$$[A] = \frac{[A]_0}{2} \text{ のとき } t = t_{1/2} \text{ とすると}$$

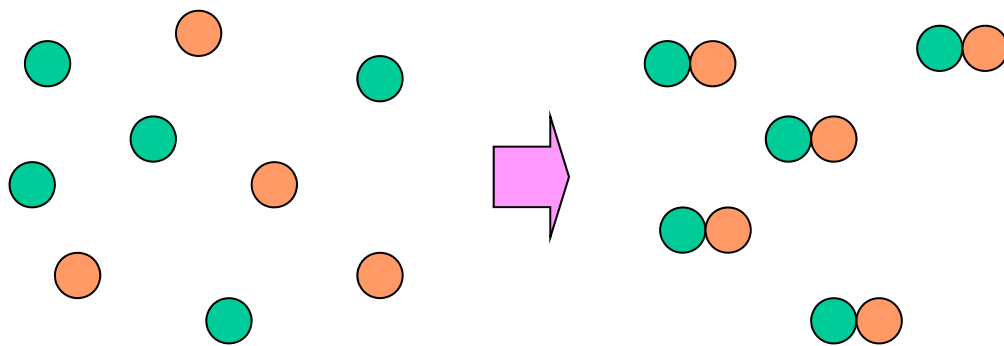
$$\frac{1}{2} = \frac{1}{[A]_0 k' t_{1/2} + 1}$$

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





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



時間 t までに反応した物質の濃度を x とすると、

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

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

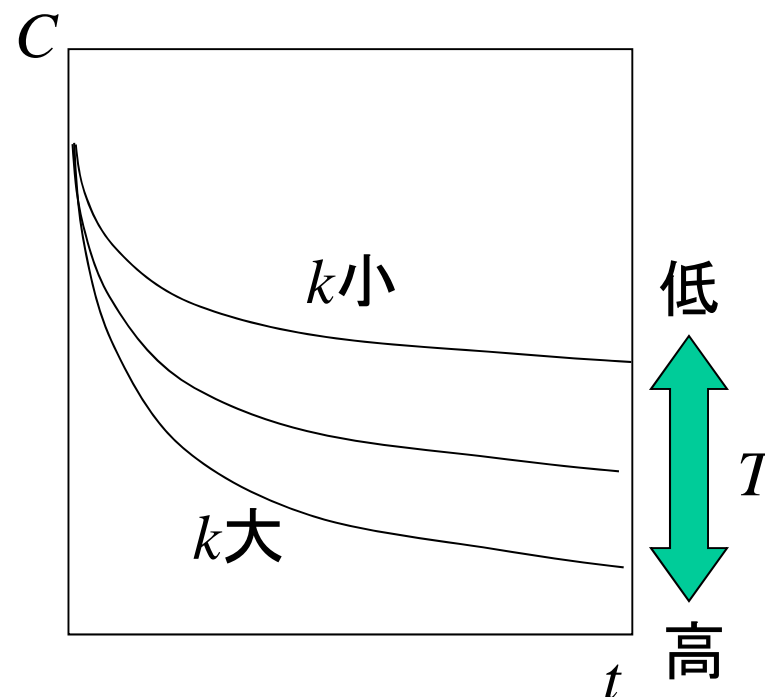
$$\frac{\ln([A]_0 - x) - \ln([B]_0 - x)}{[A]_0 - [B]_0} = kt + C$$

$t = 0$ のとき $x = 0$ だから $C = \ln ([A]_0/[B]_0) / ([A]_0 - [B]_0)$

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

10.2 反応速度の温度依存性

●アレニウス (Arrhenius) の式



E_a : 活性化エネルギー : 励起された状態を越えるのに必要なエネルギー

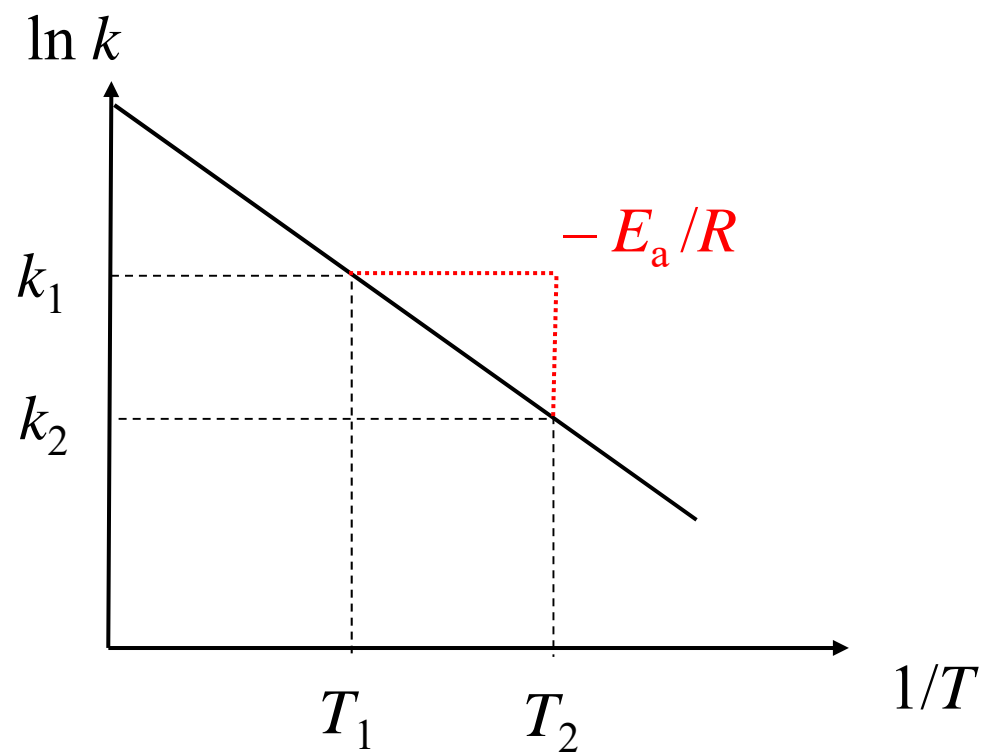
A : 頻度因子 (前指数項) : 分子が衝突しても必ずしも反応が起こるとは限らない

$$R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0.0821 \text{ atm dm}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

アレニウスの式



$$\ln k_2 - \ln k_1 = (E_a/R) (1/T_1 - 1/T_2)$$



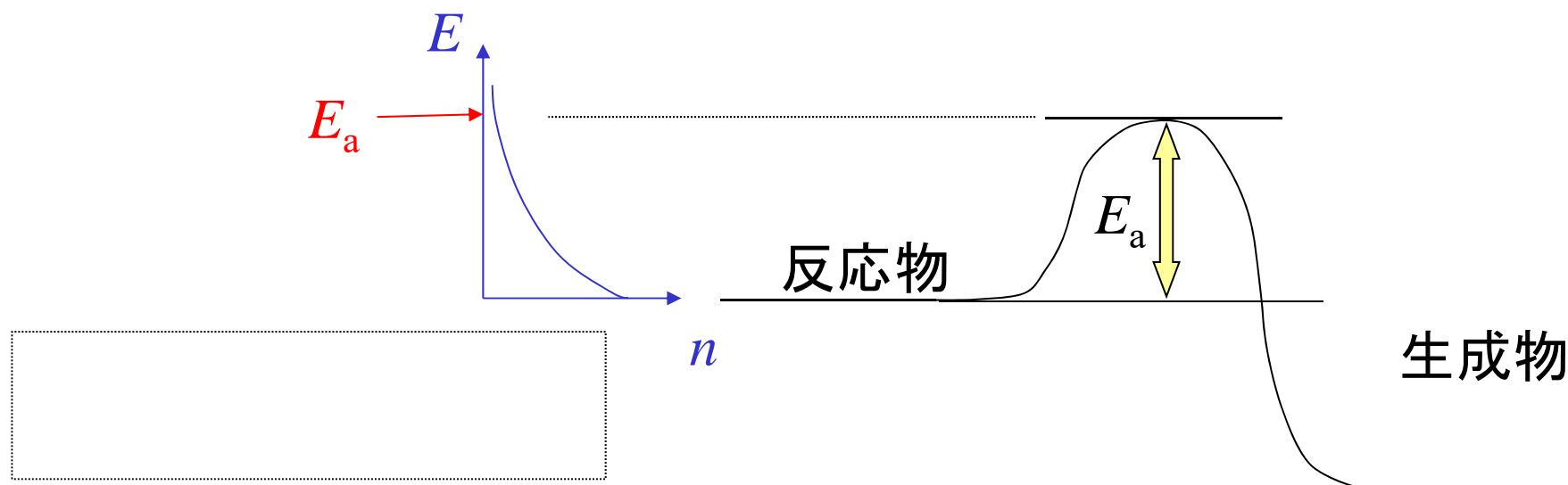
E_a : 活性化エネルギー

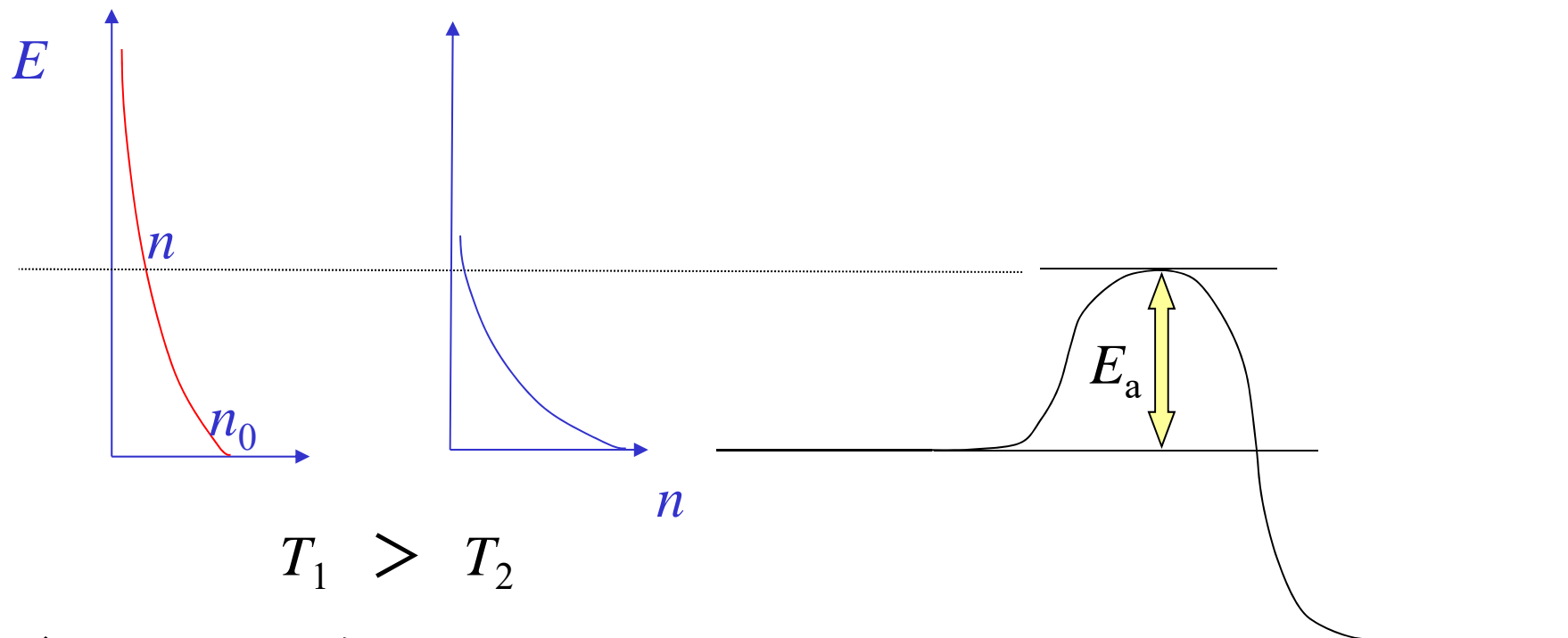
励起された状態[活性状態]又は[遷移状態]を越えるのに必要なエネルギー

A : 頻度因子(前指数項)

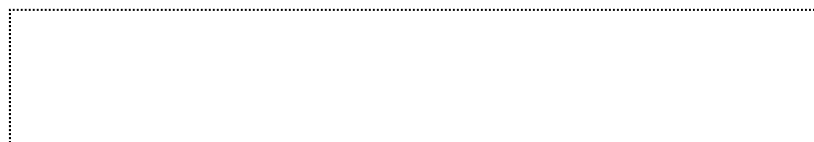
分子が衝突しても必ずしも反応が起こるとは限らない。

この山を越えられるエネルギーをもった分子が単位時間の間に山を越える速さ





ボルツマン分布



ボルツマン因子

気体定数 $R = k \times L$ (アボガドロ数) $= 8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

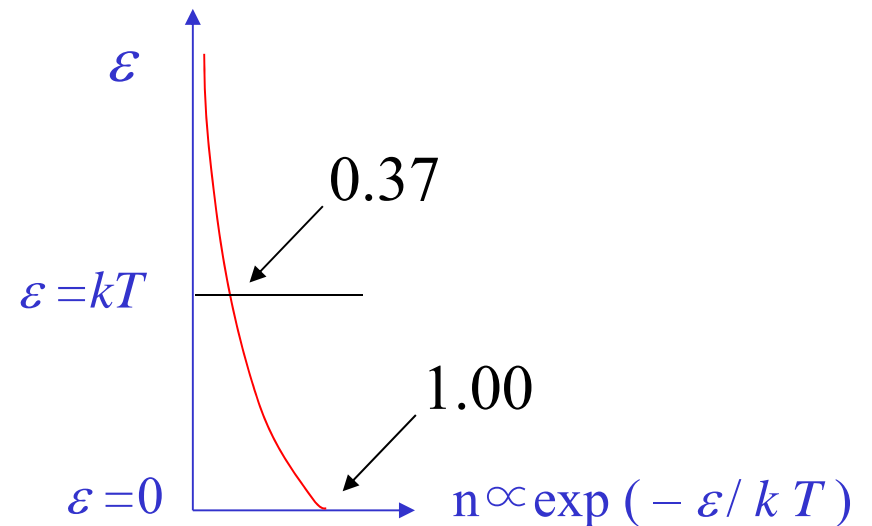


1 mol あたりのエネルギー

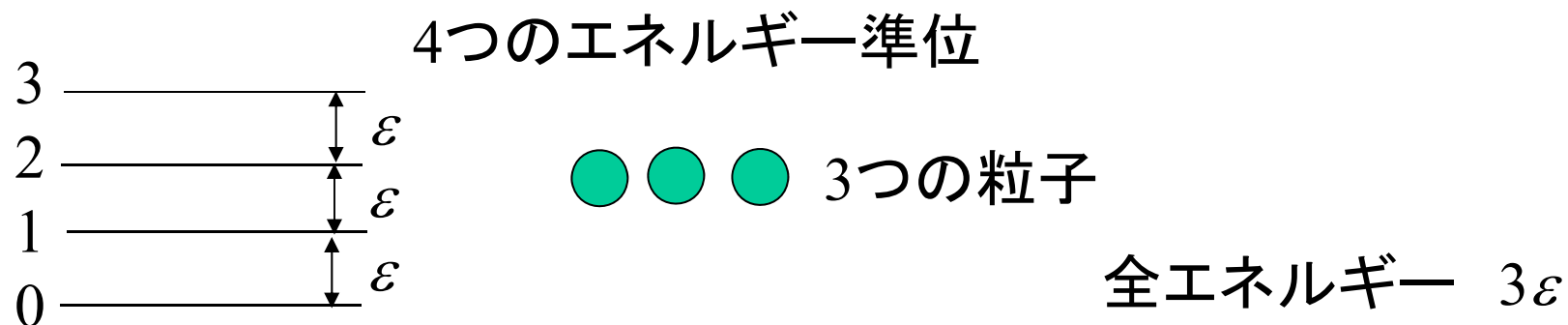
ボルツマン定数 $1.381 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$



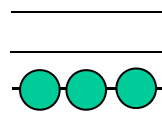
1原子・分子あたりのエネルギー



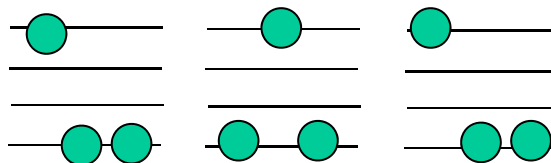
●統計力学の基礎



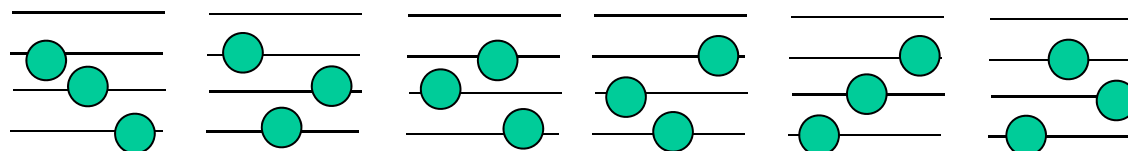
3ε を均等配分



3ε を独り占め



1個が 2ε 、1個が ε



演習1. $A \rightarrow B$ の反応について、

(a) 1次反応であるときの反応速度式を示しなさい。

t のときのAの濃度を $[A]$

$t = 0$ のとき $[A]_0$

(b) 100°C 、1 minでAは初濃度の半分に減少する。
 100°C における反応速度定数を求めなさい。

(c) 10 min 後に何%のAが未反応のまま残っているかを示しなさい。

演習2. 25°C付近での溶液反応では、一般に温度10°C上昇すると反応速度定数が2倍になる。このような反応の活性化エネルギーを求めなさい。

演習3. ある反応の速度定数は 25°C から 40°C に上昇させると3倍になる。

(a) この反応の活性化エネルギーを求めなさい。

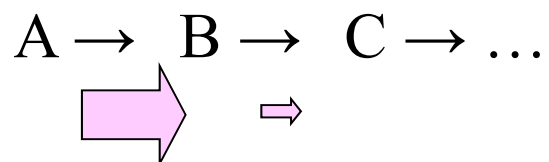
(b) 温度を 100°C から 120°C に変化した場合、反応速度定数は何倍となるか示しなさい。

演習4. ある反応 $A \rightarrow B$ において、物質Aの濃度が時間と共に次のように変化した。この反応の反応次数、反応速度定数、半減期を求めなさい。

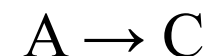
t / s	0	20	40	60	80	100
$[A] / \text{mol dm}^{-3}$	0.63	0.41	0.30	0.24	0.20	0.17

10.3 化学反応の分類

● 逐次反応 (consecutive reaction)



素反応: 1つの過程でおこる



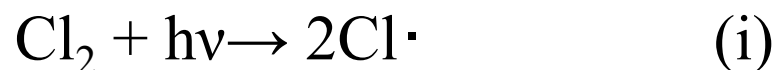
反応速度は最も遅い反応によって決まる
(律速段階 (rate determining step))

● 競争反応 (competing reaction) (並列反応)



● 連鎖反応 (chain reaction)

H₂とCl₂の反応



生成物が
活性な反応物として
再び用いられる

中間に不安定な遊離基 (free radical) Cl \cdot や H \cdot が生成されるので、
反応は爆発的に速く進行する

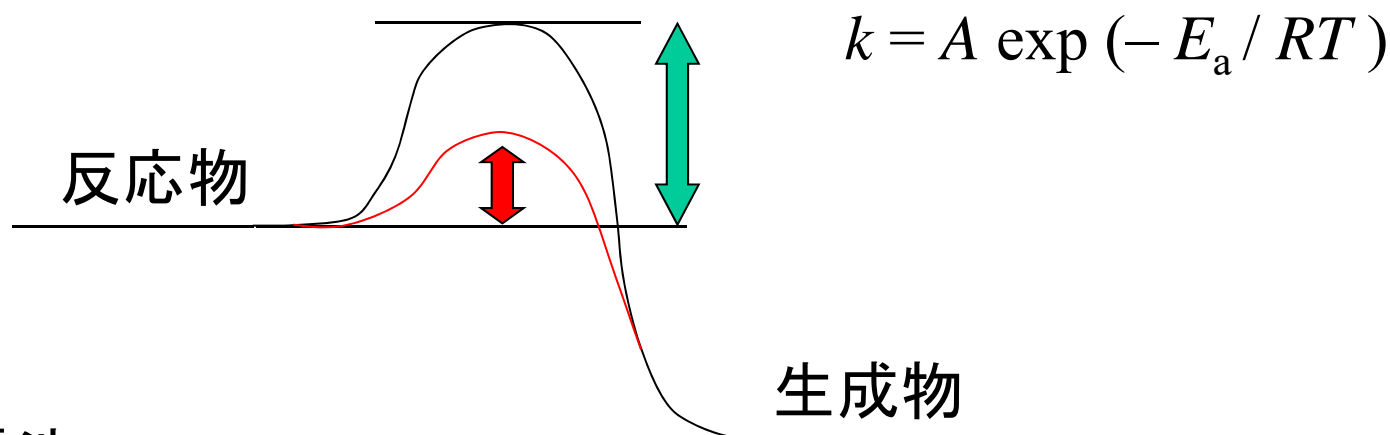
(ii) (iii)の反応が何回も繰り返される

活性化エネルギーは小さい

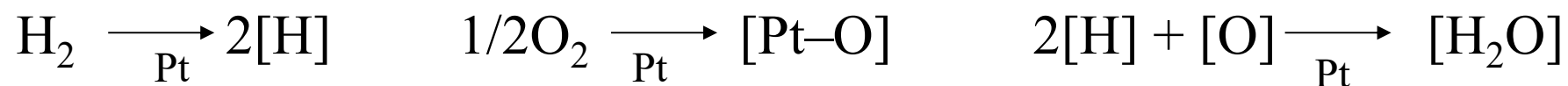
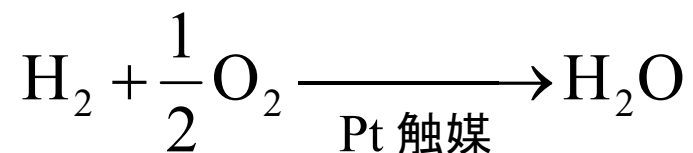
● 触媒反応 (catalytic reaction)

化学C-10-24

触媒は活性化エネルギーを低下させ、反応速度を増大させるが、
反応によって消費されない



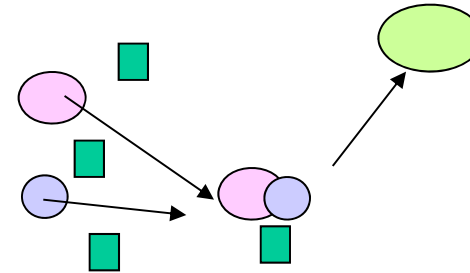
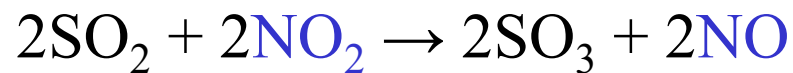
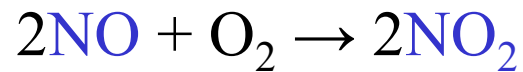
• 燃料電池



すべて活性化エネルギーがほとんどゼロでどんどん進む

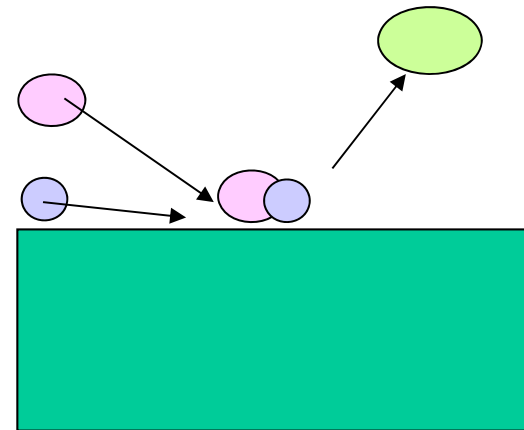
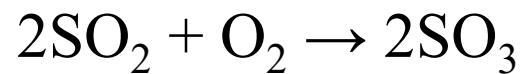


この反応は遅いが、NOを加えると速くなる



均一触媒

特定の固体表面上でも速くなる



不均一触媒(接触触媒反応)