

# 物理化学2

## 第14回目

4セメスター

木曜日 2限

### 目次

1. 反応速度と反応機構

2. 反応速度式の導出

反応速度式・半減期

アレニウスプロット



スヴァンテ・アレニウス  
電離説・活性化エネルギーの提唱者  
(1859-1927)

理工学部 応用化学コース

友野 和哲

# 物理化学で何を知らなければならないか？

## 物理化学

>> 物質やエネルギーの変換が、**実際に試さなくても**、

☞ 自発的に起こりうるものなのか??



実際に(自発的に)起こりうるとわかった場合、  
我々が有用な形で、

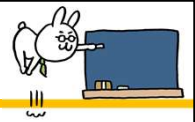
☞ どれだけ、使えるエネルギーを取り出せるか??

※エネルギー(エネルギー保存則)と使えるエネルギーは別物です



これらを知るためのエネルギーが、  
**自由エネルギー(Free energy)**と呼ばれる。

- > どちらに進むか?
- > 利用できるエネルギー量は?



アンモニア合成について



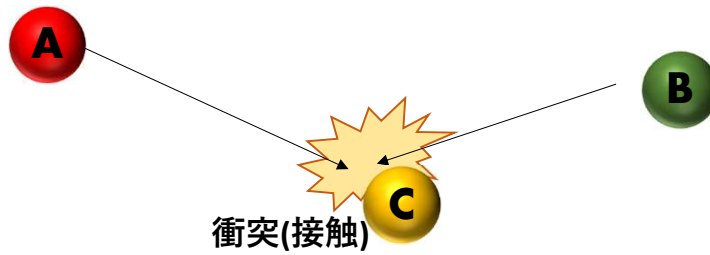
$$\Delta G = -1.6 \text{ kJ/mol} \quad \text{自発変化}$$

※標準状態

$$\Delta H = -92.4 \text{ kJ/mol} \quad \text{発熱反応}$$



そもそも反応するとは, , ,



反応速度(接触確率)が変わる要因とは???



➤ 反応速度は、次の二つの式で表現できる。

①

②

## 反応速度式の立て方と名称①



$[\mathbf{A}]$  1次反応

$[\mathbf{A}]^2$  2次反応

$[\mathbf{A}][\mathbf{B}]$   $\mathbf{A}$ について1次反応,  $\mathbf{B}$ について1次反応  
全体で2次反応

# 目次

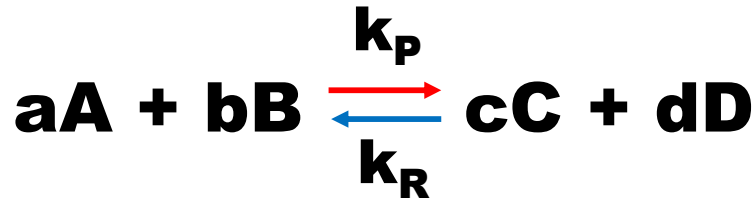
---

## 目次

1. 反応速度と反応機構
2. 反応速度式の導出  
反応速度式・半減期  
アレニウスプロット

# 反応速度と反応機構 1

時間という因子を考慮して、ある時間における速度定数  $k$  や活性化エネルギー(アレニウスプロット)を解く

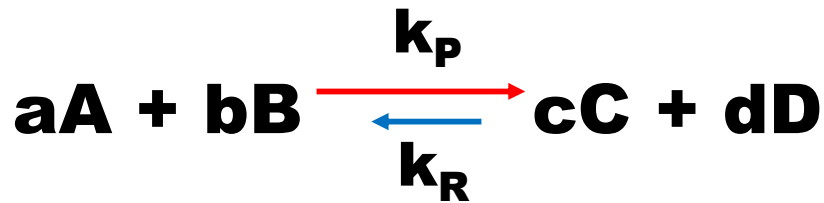


$$V_p = k_p [A]^a [B]^b \quad \text{※正反応(左から右)は[A]と[B]}$$

$$V_R = k_R [C]^c [D]^d \quad \text{※逆反応(右から左)は[C]と[D]}$$



## 反応速度と反応機構 2



正反応が優勢と仮定すると、全体の反応速度 $V$ は

$$\begin{aligned} V &= V_P - V_R \\ &= k_P[A]^a[B]^b - k_R[C]^c[D]^d \end{aligned} \quad \left[ \begin{array}{l} V_P = k_P[A]^a[B]^b \\ V_R = k_R[C]^c[D]^d \end{array} \right]$$

化学平衡(反応が落ち着いた)として、平衡とは $V_P = V_R$ なので

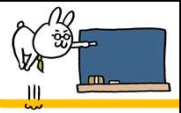
$$k_P[A]^a[B]^b - k_R[C]^c[D]^d = 0$$

$$k = \frac{k_P}{k_R} = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

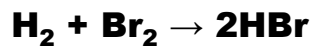
全反応速度を考慮した平衡定数 $k$

物理化学\_オンライン授業

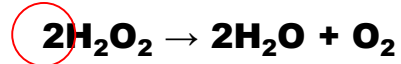
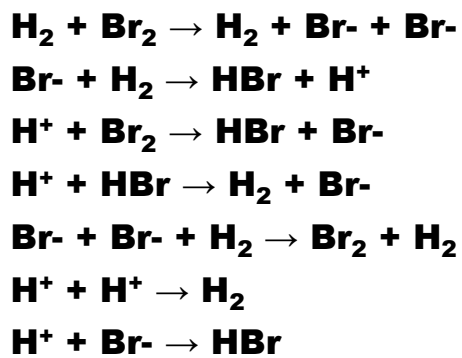
# 反応速度と反応機構 3



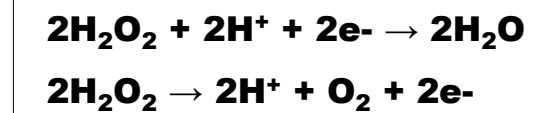
例えば,



$$V = \frac{k_1[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{(1/2)}}{1+k_2[\text{HBr}][\text{Br}_2]^{(-1)}}$$

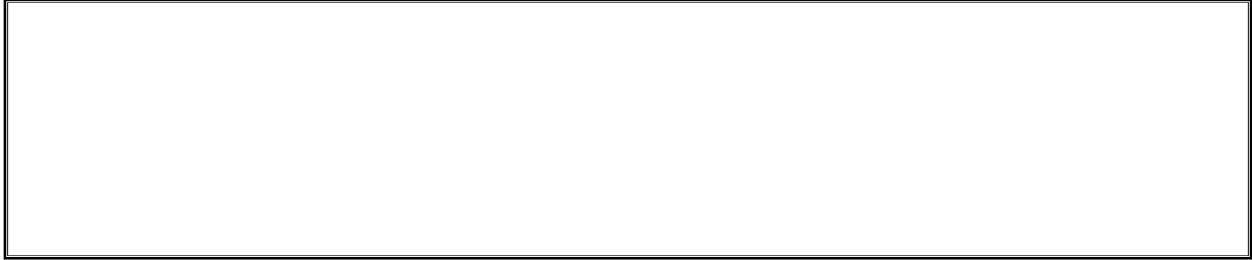


$$V = k[\text{H}_2\text{O}_2]$$





反応式から反応速度式はわからないんだけども、



# 目次

---

## 目次

1. 反応速度と反応機構
2. 反応速度式の導出  
反応速度式・半減期  
アレニウスプロット



反応式から反応速度式はわからないんだけども、

1次反応と2次反応について、

①

②

③

## 反応速度でよく出てくる積分の式

$$\int \frac{1}{x} dx = \ln x + C$$

$$\int \frac{1}{x^2} dx = -\frac{1}{x} + C$$

$$\int \frac{1}{(a-x)(b-x)} dx = \frac{1}{b-a} \ln \left| \frac{b-x}{a-x} \right| + C$$

$$\int \frac{1}{x} dx = \ln x + C$$

積分の式はテストのために覚える必要はありませんからね。

## 反応速度の導出：1次反応（反応速度式）



$$v = \ominus \frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad \longrightarrow \quad \frac{1}{[A]} d[A] = \ominus k dt$$

※ $\Delta$ と $d$ は同じ

初濃度 $[A_0]$ ( $t=0$ )からある濃度 $[A]$ ( $t=t$ )までを積分

$$\int_{[A_0]}^{[A]} \frac{1}{[A]} d[A] = -k \int_0^t dt \quad \longrightarrow \quad \frac{[A]}{[A_0]} = e^{-kt}$$
$$\longrightarrow \ln[A] - \ln[A_0] = -kt - (-k \times 0)$$
$$\longrightarrow \ln \frac{[A]}{[A_0]} = -kt \quad \longrightarrow \quad [A] = [A_0] e^{-kt}$$

# 反応速度の導出：1次反応



②経時変化 反応速度式  $[\mathbf{A}] = [\mathbf{A}_0]e^{-kt}$

生成物の濃度 $[\mathbf{P}]$ は, 初濃度 $[\mathbf{A}_0]$ として

$$[\mathbf{A}_0] = [\mathbf{P}] + [\mathbf{A}]$$

※生成物 $\mathbf{P}$  ※未反応 $\mathbf{A}$



# 反応速度の導出：1次反応



②半減期 $t_{(1/2)}$ ：反応速度を示す指標として  
初濃度の半分に減少するまでに要する時間

$[\mathbf{A}] = (1/2)[\mathbf{A}_0]$ ,  $t = t_{(1/2)}$ を代入

# 反応速度の導出：2次反応



$$v = \ominus \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \quad \longrightarrow \quad \frac{1}{[A]^2} d[A] = \ominus k dt$$

※ $\Delta$ と $d$ は同じ

初濃度 $[A_0]$ ( $t=0$ )からある濃度 $[A]$ ( $t=t$ )までを積分

$$\int_{[A_0]}^{[A]} \frac{1}{[A]^2} d[A] = -k \int_0^t dt$$

時間 $t$ を $x$ 軸にして,  
 $1/[A]$ を $y$ 軸にして

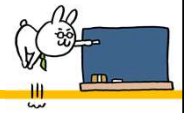
$$\longrightarrow \frac{1}{[A_0]} - \frac{1}{[A]} = -kt$$

$$\longrightarrow \frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A_0]} + kt \quad \longrightarrow \quad [A] = \frac{[A_0]}{1 + [A_0]kt}$$

物理化学\_オンライン授業

18

# 反応速度の導出：2次反応



$t(1/2) =$

$$[A] = \frac{[A_0]}{1 + [A_0]kt}$$

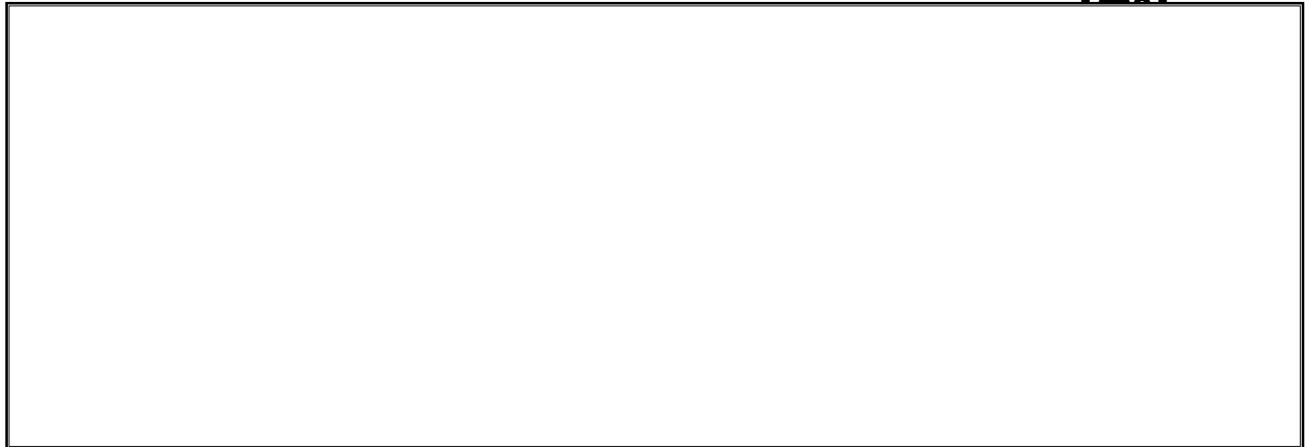
## ② 経時変化

生成物の濃度[P]は，初濃度[A<sub>0</sub>]として

$$[A_0] = 2[P] + [A]$$

※生成物P ※未反応A

[A]



## 反応速度の導出：2次反応①



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

初濃度 $[A_0]$ と $[B_0]$ とする。化学量論的に $A$ と $B$ は同モル( $x$ )が減少するので  
 $[A] = [A_0] - x$ ,  $[B] = [B_0] - x$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k([A_0] - x)([B_0] - x)$$

$[A]$ の微小時間の減少量は $x$ の微小時間の増加量と同じなので、

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[x]}{dt} = k([A_0] - x)([B_0] - x)$$

## 反応速度の導出：2次反応②



$$\frac{d[x]}{dt} = k([A_0] - x)([B_0] - x)$$

$$\rightarrow \int_0^x \frac{1}{([A_0] - x)([B_0] - x)} d[x] = k \int_0^t dt$$

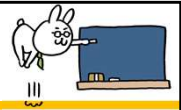
$$\rightarrow \frac{1}{([B_0] - [A_0])} \left\{ \ln \frac{[A_0]}{([A_0] - x)} - \ln \frac{[B_0]}{([B_0] - x)} \right\} = kt$$

$$\rightarrow \frac{1}{([B_0] - [A_0])} \left\{ \ln \frac{[A_0]}{[A]} - \ln \frac{[B_0]}{[B]} \right\} = kt \quad \begin{array}{l} \text{※}[A] = [A_0] - x \\ \text{※}[B] = [B_0] - x \end{array}$$

$$\rightarrow \frac{1}{([B_0] - [A_0])} \left\{ \ln \frac{[B]/[B_0]}{[A]/[A_0]} \right\} = kt$$

物理化学オンライン授業

## 反応速度の導出：2次反応②



$$\frac{1}{([\mathbf{B}_0] - [\mathbf{A}_0])} \left\{ \ln \frac{[\mathbf{B}]/[\mathbf{B}_0]}{[\mathbf{A}]/[\mathbf{A}_0]} \right\} = kt$$

# アレニウスプロット(活性化エネルギー)



初期濃度を変更して化学反応の反応速度を計測し、反応速度定数 $k$ を求めると、系の温度 $T$ が高いほど $k$ も増大することがわかっていった(第13回講義内容)。反応速度定数が実験的に蓄積された19世紀末に、スウェーデンのアレニウスによって、反応速度定数( $k$ )に温度依存性( $T$ )があることを報告された。

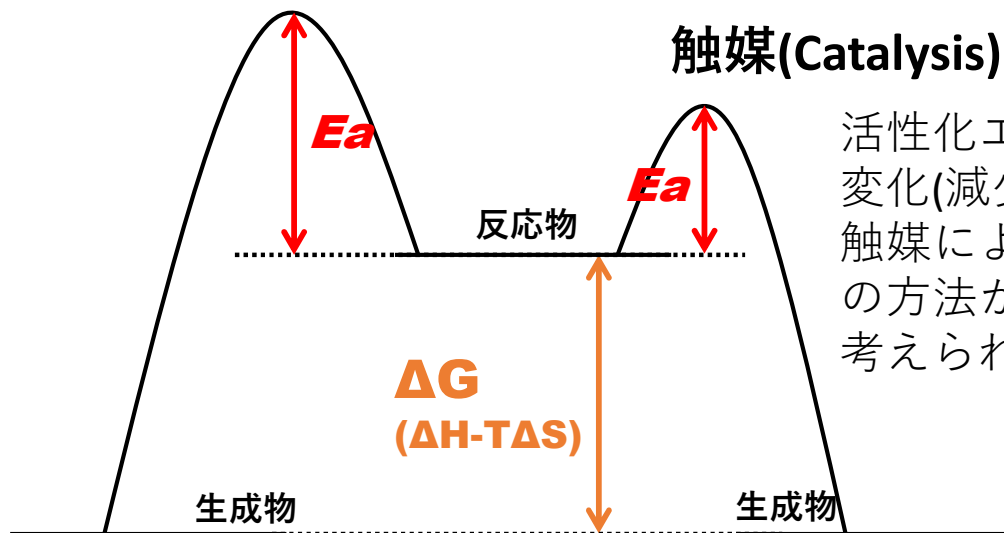


# 活性化エネルギー

## 活性化エネルギー (Activation energy)

物質同士が衝突して、反応が進むのに必要なエネルギー

触媒(Catalysis)なし



触媒(Catalysis)あり

活性化エネルギーが変化(減少)する。触媒によって、接触の方法が変化すると考えられている。



来週,

---

反応速度論 3  
酵素反応など

などなど