

物理化学2 第15回目

- 4セメスター
- 木曜日 2限

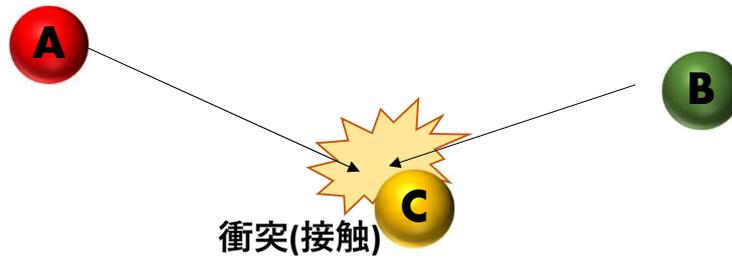
目次

1. 逆反応と逐次反応
2. 近似式(律速段階)
近似式(定常状態)
ミカエリスメンテン
3. まとめ

工学部 応用化学コース
友野 和哲

反応とは/反応速度論

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???

- 活性化エネルギー
- 温度
- 濃度

濃度/反応速度

➤ 反応速度は、次の二つの式で表現できる。

① $V = k[A]$ ※k: 速度定数(rate constant)

② 反応速度 $\frac{\text{mol/dm}^3 \cdot \text{t}}$ = $\frac{\text{物質の濃度変化}}{\text{変化に要した時間}}$

$$= \frac{[A]_2 - [A]_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

反応速度と反応機構4

反応式から反応速度式はわからないんだけども、

反応式から反応速度式を予想できなければならぬ。【未来予想】

反応速度の導出

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 反応式から反応速度式を予測する。
- ② 反応速度式から、【経時濃度変化】【半減期】を求める。
- ③ 反応速度式から、【アレニウスプロット(活性化エネルギー)】を求める。

反応速度の導出：1次反応

$$t_{(1/2)} = \frac{\ln 2}{k}$$



1次反応の半減期は初濃度に関係ない。
初濃度が大きくても小さくても同じ時間がかかる。

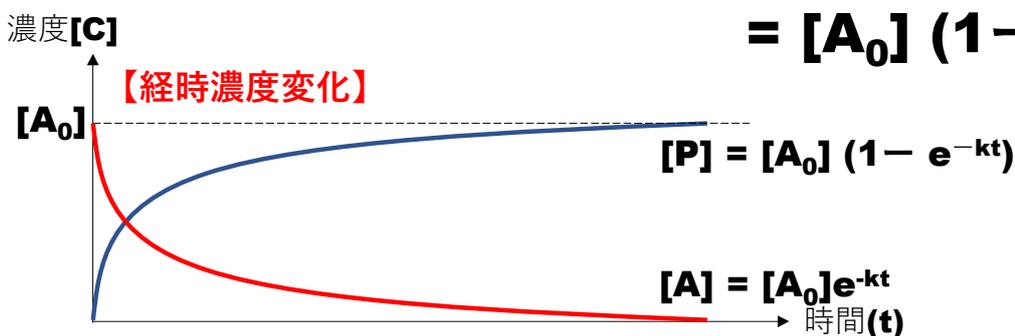
②経時変化 反応速度式 $[A] = [A_0]e^{-kt}$

生成物の濃度[P]は、初濃度[A₀]として

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

※生成物P ※未反応A

$$[P] = [A_0] - [A] = [A_0] - [A_0]e^{-kt}$$
$$= [A_0] (1 - e^{-kt})$$



反応速度の導出：2次反応



$t_{(1/2)} =$

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

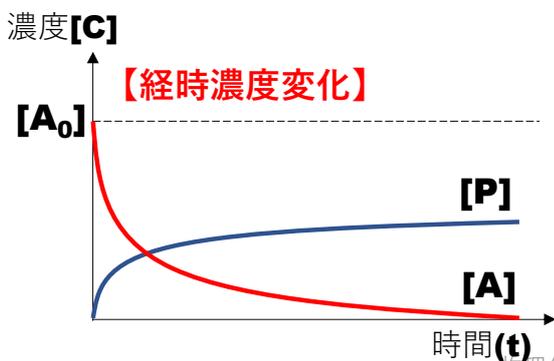
② 経時変化

生成物の濃度[P]は、初濃度[A₀]として

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

※生成物P ※未反応A

$$[P] = (1/2)\{[A_0] - [A]\} = (1/2)[A_0] \left(1 - \frac{[A_0]}{1 + [A_0]kt}\right)$$



② 半減期

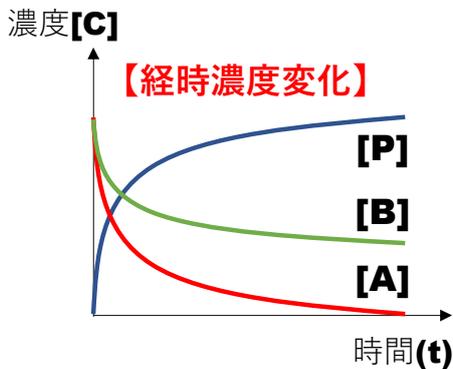
$$t_{(1/2)} = \frac{1}{k[A_0]}$$

2次反応の半減期は初濃度に関係ある。

反応速度の導出：2次反応②



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



$[\mathbf{A}] < [\mathbf{B}]$ の場合，反応が進行するにしたがって濃度差は指数関数的に大きくなる。 \mathbf{A} がなくなるころには， \mathbf{B} が未反応として残ることがわかる。

つまり， \mathbf{A} と \mathbf{B} の初期濃度に大きな差をつけておくと，比較的短時間で反応が終了することがわかる。

この特徴を利用して，少量で貴重な薬剤の化学反応を調べるときに実用的に使われている。安全で安価な反応物(過剰反応物)の初期濃度を「薬剤」に対して過剰にすることで，短時間での反応が100%進行した状態を観察できる。

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。



$\ln k$ を $1/T$ に対してプロットすると直線性を得られる。

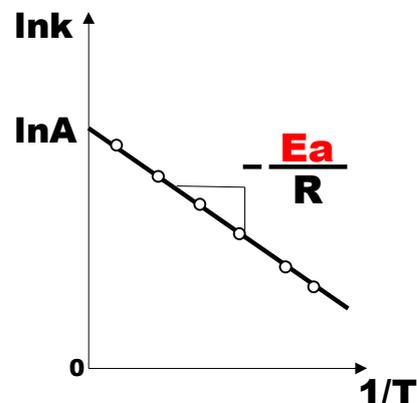
$$\ln k = \ln A - B \frac{1}{T}$$

※Y切片 ※傾き



$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}$$

A ; 頻度因子(Frequency factor),
 E_a ; 活性化エネルギー



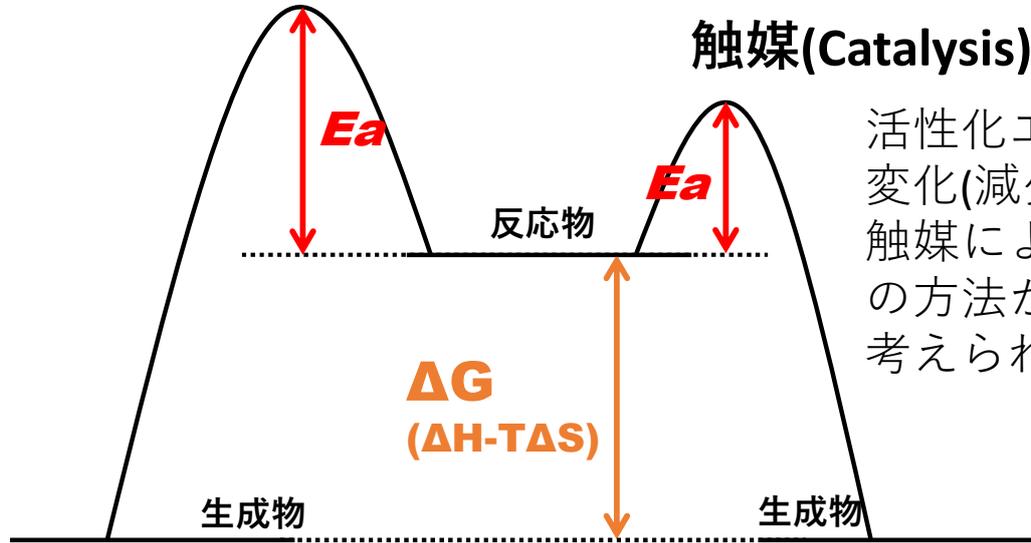
様々な温度 T に対する速度定数 k を実験的に求めてアレニウスプロットすることで活性化エネルギーを見積もれる。

活性化エネルギー/反応速度が変わる要因 1

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。

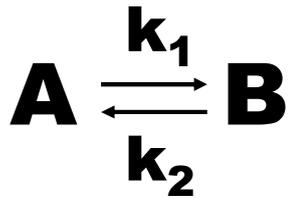
目次

目次

1. 逆反応と逐次反応
2. 近似式(律速段階)
 近似式(定常状態)
 ミカエリスメンテン
3. まとめ

逆反応 1

逆反応



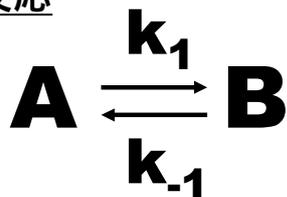
それぞれから注目すると、①**A**は、**A**が減って、**B**が増える
②**B**は、**A**が増えて、**B**が減る

$$\textcircled{1} \quad - \frac{d[\mathbf{A}]}{dt} = k_1[\mathbf{A}] - k_2[\mathbf{B}]$$

$$\textcircled{2} \quad - \frac{d[\mathbf{B}]}{dt} = -k_1[\mathbf{A}] + k_2[\mathbf{B}]$$

逆反応 2

逆反応



①

$$-\frac{d[\text{A}]}{dt} = k_1[\text{A}] - k_{-1}[\text{B}]$$

②

$$-\frac{d[\text{B}]}{dt} = -k_1[\text{A}] + k_{-1}[\text{B}]$$

AとBの初濃度は, $[\text{A}_0]$ と0とすると $[\text{A}_0] = [\text{A}] + [\text{B}]$

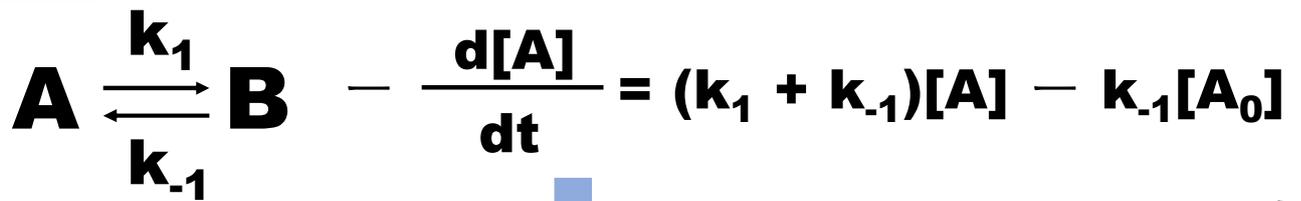
$$\begin{aligned} -\frac{d[\text{A}]}{dt} &= k_1[\text{A}] - k_{-1}([\text{A}_0] - [\text{A}]) \\ &= (k_1 + k_{-1})[\text{A}] - k_{-1}[\text{A}_0] \end{aligned}$$

※1階線形微分方程式 $\frac{dy}{dx} + P(x)y = Q(x) \rightarrow y = e^{-\int P(x)dx} \left(\int Q(x)e^{\int P(x)dx} dx + C \right)$

逆反応 3

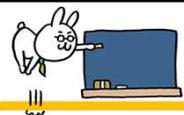


逆反応

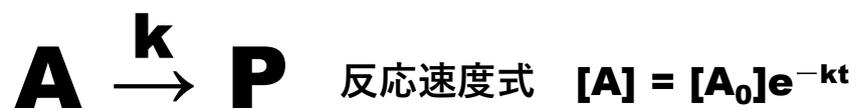


※1階線形微分方程式 $\frac{dy}{dx} + \mathbf{P(x)}y = \mathbf{Q(x)} \rightarrow y = e^{-\int \mathbf{P(x)}dx} \left(\int \mathbf{Q(x)}e^{\int \mathbf{P(x)}dx} dx + \mathbf{C} \right)$

逐次反応①



1次反応(第14回講義で説明)



逐次反応



逐次反応②

逐次反応



※AとBだけを見れば，1次反応

※ただし，Bが消費してPが生成する1次反応

※ A→Bの反応速度式 $[A] = [A_0]e^{-k_1t}$

$$-\frac{d[B]}{dt} = -k_1[A] + k_2[B]$$

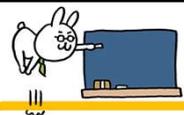
$$-\frac{d[B]}{dt} = -k_1[A_0]e^{-k_1t} + k_2[B]$$

※1階線形微分方程式 $\frac{dy}{dx} + P(x)y = Q(x) \rightarrow y = e^{-\int P(x)dx} \left(\int Q(x)e^{\int P(x)dx} dx + C \right)$

※ xをt, yを[B], P(x)をk₂, Q(x)をk₁[A₀]e^{-k₁t}として

$$[B] = e^{-\int_0^t k_1 dt} \left(\int_0^t k_1 [A_0] e^{-k_1 t} e^{\int_0^t k_2 dt} dt \right) = \dots = \frac{k_1 [A_0]}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

逐次反応③



逐次反応



※AとBだけを見れば，1次反応

※ただし，Bが消費してPが生成する1次反応

※A→Bの反応速度式 $[A] = [A_0]e^{-kt}$

※前ページ $[B] = \frac{k_1[A_0]}{k_2 - k_1} (e^{-k_1t} - e^{-k_2t})$

生成物[P]は



目次

反応式を考えれば、

反応速度式を立てて、

高度な数学を用いれば

時間に対する濃度変化に関する式を求めることができる。

けど、めんどくさいよね。。。

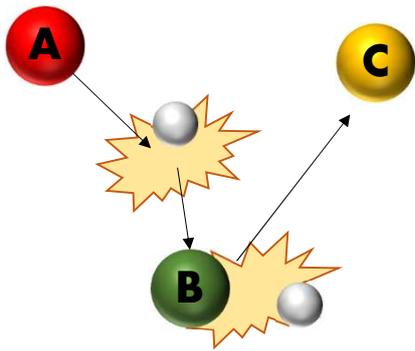
目次

1. 逆反応と逐次反応
2. 近似式(律速段階)
近似式(定常状態)
ミカエリスメンテン
3. まとめ

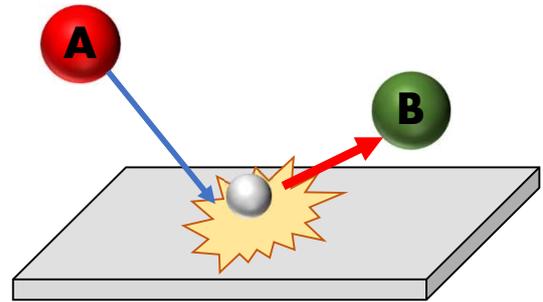
多段階反応と律速段階；反応速度論の近似式①



複数の反応(経路)から反応が成立している場合、
全体の反応速度は、最も遅い反応によって決まる。



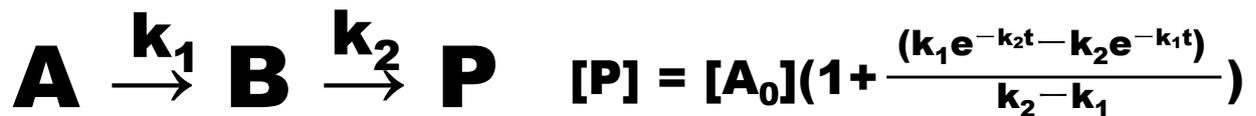
反応律速



供給律速と反応律速

多段階反応と律速段階；反応速度論の近似式①

逐次反応



1) B → Pが律速段階(遅い)とする。 $k_1 \gg k_2$

$$\begin{aligned} [P] &= [A_0] \left(1 + \frac{(k_1 e^{-k_2 t} - \cancel{k_2 e^{-k_1 t}})}{\cancel{k_2} - k_1} \right) = [A_0] \left(1 - \frac{k_1}{k_1} e^{-k_2 t} \right) \\ &= [A_0] (1 - e^{-k_2 t}) \end{aligned}$$

※B→Pの速度定数 k_2 に依存することを意味

2) A → Bが律速段階(遅い)とする。 $k_1 \ll k_2$

$$[P] = [A_0] \left(1 + \frac{(\cancel{k_1} e^{-k_2 t} - k_2 e^{-k_1 t})}{k_2 - \cancel{k_1}} \right) = [A_0] (1 - e^{-k_1 t})$$

※A→Bの速度定数 k_1 に依存することを意味

定常状態；反応速度論の近似式②

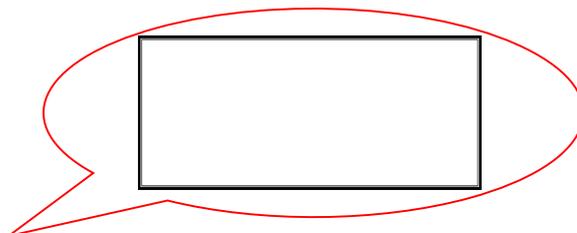
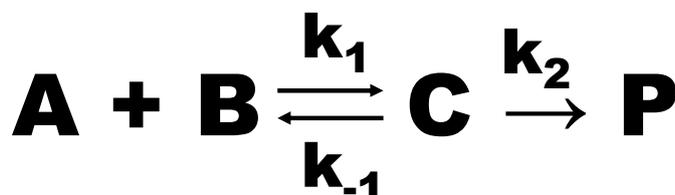


律速段階を過程に含めることで、反応速度式が簡単になることを学んだ。
※ミカエリスメンテン式(酵素の反応速度論)に関係

どのような近似？

反応している間、中間体の濃度はすべて一定(変化しない=0)

※中間体の生成速度(正反応と逆反応の速度が一致)はゼロになる。

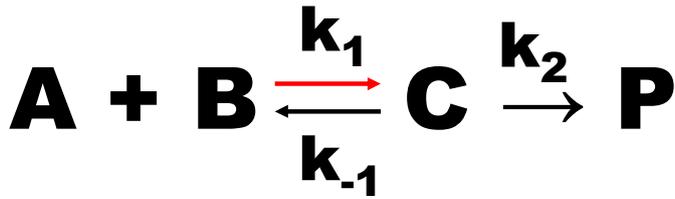


C→**P**への反応が律速段階(遅い)とする。

A + B ⇌ **C** の反応は律速段階に比べて、十分によく進むので
中間体**C**の濃度が時間において変化しない状態に達する。

この状態を**定常状態**という。

定常状態；反応速度論の近似式②

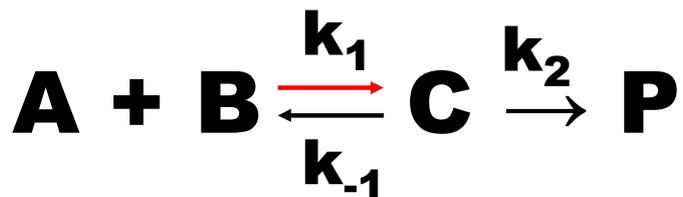
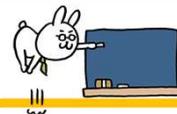


各反応の反応速度式は、



定常状態近似により、

定常状態；反応速度論の近似式②



$$\frac{d[\mathbf{C}]}{dt} = \mathbf{V_1 - V_{-1} - V_2} = \mathbf{k_1[A][B] - k_{-1}[C] - k_2[C] = 0}$$

$$[\mathbf{C}] = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} [\mathbf{A}][\mathbf{B}]$$



律速段階である $\mathbf{V_2 = k_2[C]}$ に代入して

$$\mathbf{V_2 = k_2[C] = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} [A][B]}$$

ミカエリス・メン
テン機構に応用



ミカエリス・メンテン機構 ($E + S \rightleftharpoons ES \rightarrow E + P$)

生体内の化学反応の触媒である酵素Eはたんぱく質の一種であり、特定の基質物質Sをのみ反応する選択性をもつ。

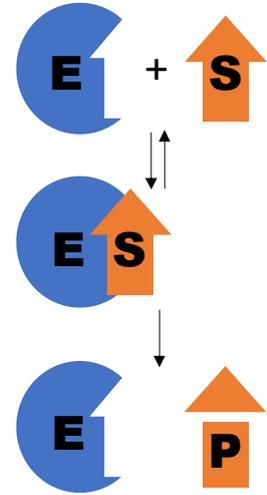
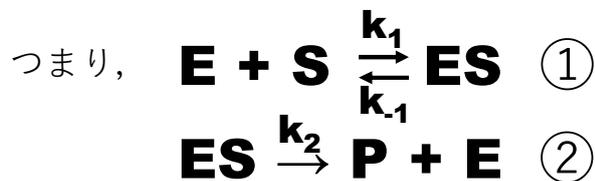
第一段階：酵素Eと基質Sが結びついて複合体ESを生成



第二段階：その複合体ESの一部が分解する

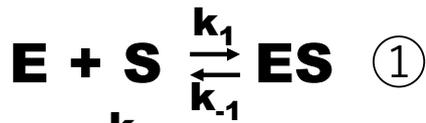


第三段階：生成物Pと酵素の離脱



酵素反応において生成物Pが生じる②の反応が律速段階とみなせる。

ミカエリス・メンテン機構 ($E + S \rightleftharpoons ES \rightarrow E + P$)



酵素反応において生成物Pが生じる
②の反応が律速段階とみなせる。

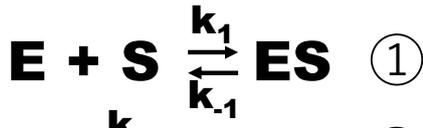
全体の反応速度は、律速段階(反応式②)を考慮して、 $V_2 = k_2[ES]$ を、先ほどと同様にして定常状態近似を用いて[ES]を求めればよい。



$$\frac{d[ES]}{dt} = V_1 - V_{-1} - V_2 = k_1[E][S] - k_{-1}[ES] - k_2[ES] = 0$$

$$[ES] = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} [E][S]$$

ミカエリス・メンテン機構 ($E + S \rightleftharpoons ES \rightarrow E + P$)



$$[ES] = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} [E][S]$$

$$K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \text{ を, ミカエリス定数と置く。}$$

分子: **ES**の分解
分母: **ES**の生成

$$[ES] = \frac{1}{K_M} [E][S]$$

※ K_M は
ESの解離定数

$$K_M = \frac{[E][S]}{[ES]}$$

[E]と**[S]**は遊離の酵素と基質のモル濃度であるので,
酵素の初濃度**[E₀]**とすると,

$$[E_0] = [E] + [ES] \Leftrightarrow [E] = [E_0] - [ES]$$

[E₀]は酵素なので, 増えたり減ったりせず一定の数

$$[ES] = \frac{1}{K_M} ([E_0] - [ES])[S]$$

ミカエリス・メンテン機構 ($E + S \rightleftharpoons ES \rightarrow E + P$)



$$[ES] = \frac{1}{K_M} ([E_0] - [ES])[S]$$

$$= \frac{1}{K_M + [S]} [E_0][S]$$

$$V_2 = k_2[ES] \longrightarrow V_2 = k_2 \frac{[S]}{K_M + [S]} [E_0]$$

$$K_M = \frac{[E][S]}{[ES]}$$

ミカエリス・メンテン機構 ($E + S \rightleftharpoons ES \rightarrow E + P$)



$$V_2 = k_2 \frac{[S]}{K_M + [S]} [E_0] \quad \text{※} K_M = \frac{[E][S]}{[ES]}$$

(i) $[S] \ll K_M$ の場合, $K_M + [S] = K_M$ とおけるので反応速度式は

$$V_2' = k_2 \frac{[S]}{K_M} [E_0] \quad \text{※基質}[S]\text{の濃度に依存}$$

(ii) $[S] \gg K_M$ の場合, $K_M + [S] = [S]$ とおけるので反応速度式は

$$V_2'' = k_2 \frac{[S]}{[S]} [E_0]$$
$$= k_2 [E_0]$$


$$V_{\max} = k_2 [E_0]$$

ミカエリス・メンテン機構 ($E + S \rightleftharpoons ES \rightarrow E + P$)

$$V_2 = k_2 \frac{[S]}{K_M + [S]} [E_0]$$

(i) $[S] \ll K_M$ の場合,

$$V_2' = k_2 \frac{[S]}{K_M} [E_0]$$

(ii) $[S] \gg K_M$ の場合,

$$V_2'' = V_{\max} = k_2 [E_0]$$

ミカエリス・メンテン式

$$V_2 = \frac{[S]}{K_M + [S]} V_{\max}$$

$[S] = K_M$ の時,

$$V_2 = \frac{1}{2} V_{\max}$$

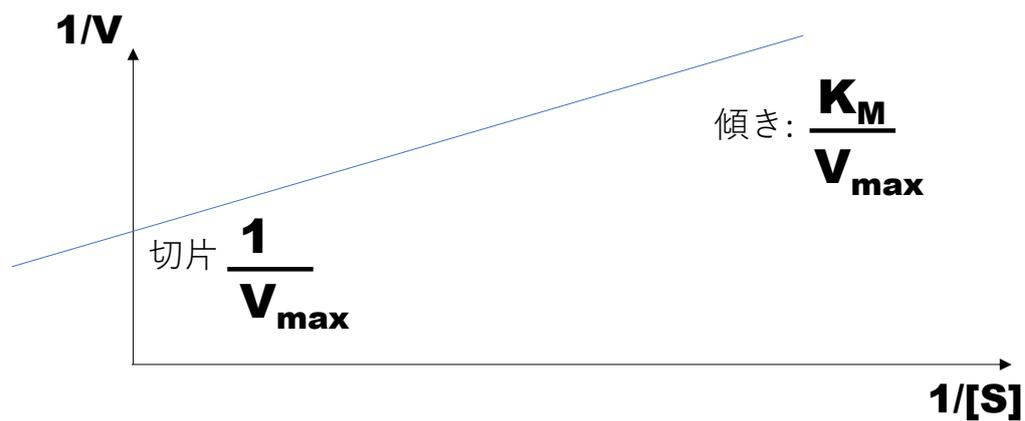


ラインウィーバー・バークのプロット

ミカエリス・メンテン式

$$v = \frac{[S]}{K_M + [S]} v_{\max} \xrightarrow{\text{式変形}} \frac{1}{v} = \frac{K_M}{v_{\max}} \frac{1}{[S]} + \frac{1}{v_{\max}}$$

1/vを1/[S]に対してプロットすると、



目次

目次

1. 逆反応と逐次反応
2. 近似式(律速段階)
 近似式(定常状態)
 ミカエリスメンテン
3. まとめ

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

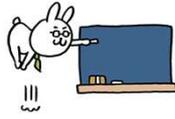


これらを知るためのエネルギーが、
自由エネルギー(Free energy)と呼ばれる。

- > どちらに進むか?
- > 利用できるエネルギー量は?

ΔG のまとめ

- ① その変化は自発的に起こる？
- ② 自発的に起こりうるなら、その非膨張仕事量は？
- ③ 化学平衡の平衡定数の算出



- ① 自発変化判定
- ② 最大非膨張仕事量

基本式・法則 $G = H - TS, H = U + PV$

$$\Delta S = \frac{Q}{T}$$

熱力学第一法則 $\Delta U = Q + W$

$$\Delta G = -S\Delta T + V\Delta P$$

ΔH は全ての熱力学計算に通じる。

熱力学の基本式



Hessの法則

$$H = U + PV$$
$$\Delta H = H_f - H_i$$

$$\Delta G = -S\Delta T + V\Delta P$$

次年度のお知らせ_2/2

電気化学 (学部3年_春学期) ▼昨年度の授業評価アンケート

【複数選択】 これまでの授業も含め、本授業で「良かった」ところを全て選んでください。



A	1. 話すスピードが聞きやすい	20 (12.4%)	G	7. 顔の表情がみえ、声だけよりも伝わりやすい	9 (5.6%)
B	2. スライドが見やすい	22 (13.7%)	H	8. 手書きの説明があるところ	19 (11.8%)
C	3. 配布資料がわかりやすい	15 (9.3%)	I	9. 小テストで確認できるところ	16 (9.9%)
D	4. 説明がわかりやすい	24 (14.9%)	J	10. Responを導入したこと	5 (3.1%)
E	5. 学生からの質問や意見への対応が丁寧である。	11 (6.8%)	K	11. 動画の時間がちょうどよい	10 (6.2%)
F	6. 学生の提出物に対するフィードバックが充実している	10 (6.2%)	L	12. 特にない	0 (0.0%)

次年度のお知らせ_1/2

電気化学 (学部3年_春学期)

教科書 (購入を強く推奨; **良本**)

- ・ 電子移動の化学—電気化学入門(化学者のための基礎講座)
渡辺 正 (著), 中林 誠一郎 (著), 日本化学会 (編集)



<< 楽天ブックス

Amazon >>



物理化学_オンライン授業

36