反応速度

☆ 反応速度式

$$A + B \longrightarrow P$$

	A	B	P
反応前	$n_{A,0}$	$n_{B,0}$	0
時刻t	n_A	n_B	n_P

$$n_A = n_{A,0} - n_P$$
$$n_B = n_{B,0} - n_P$$

AとBの分子1つずつが十分に近づくことで反応が起こるという機構を考える。

$$(\text{衝突確率}) \propto \left(\frac{n_A}{V}\right)\left(\frac{n_B}{V}\right)$$

Pの生成速度 v

$$v = \frac{1}{V}\frac{dn_P}{dt} = k[A][B]$$

k: 反応速度定数

A, Bの消滅速度

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

一般的な反応 $\sum_J \nu_J J = 0$

反応進行度 ξ

$$dn_J = \nu_J d\xi$$

$$v = \frac{1}{V}\frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_J}\frac{d[J]}{dt}$$

理想気体 $p_J V = n_J RT$

$$[J] = \frac{n_J}{V} = \frac{p_J}{RT}$$

温度一定のとき、$v = \frac{1}{\nu_J RT}\frac{dp_J}{dt}$

☆ 反応次数

一般的には、

$$v = k[A]^a[B]^b[C]^c\cdots$$

$a+b+c+\cdots$を反応次数と呼ぶ。

1次反応 : 反応次数が1の反応 $v = k[A]$

2次反応 : 反応次数が2の反応 $v = k[A][B]$, $v = k[A]^2$

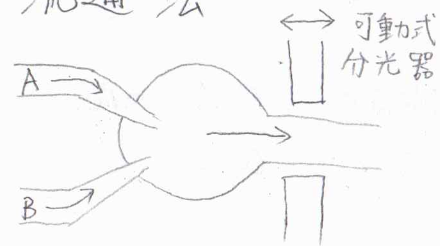
反応次数は、反応機構に依存するため、化学反応式から決定できない → 実験的に求める。

$A + B \rightarrow P$ から $v = k[A][B]$ と書けるとは限らない

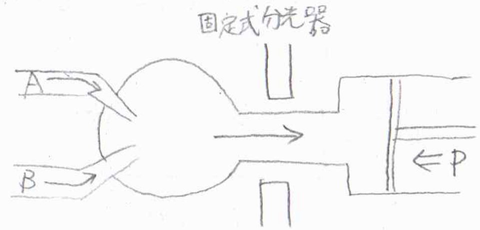
☆ 反応の経過観察手法

○ 実時間分析

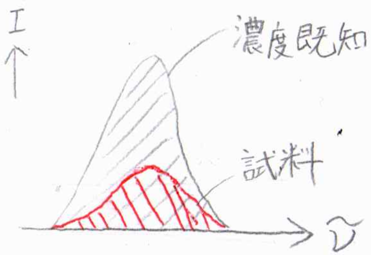
・流通法



・ストップトフロー法



吸収分光法



ランベルト-ベールの法則

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \varepsilon c l$$

A: 吸光度　I_0: 入射光強度

I: 透過光強度　ε: モル吸光係数

c: モル濃度　l: 光路長

○急速停止法

急冷 or 停止剤(酸、塩基など)

・濃度の決定がゆっくりできる

滴定、クロマトグラフィー、ゲル電気泳動、質量分析

・中間体を捕捉できる可能性がある

・高速の反応には不向き

☆反応次数の求め方

○過剰法

反応系のなかで化学種1つを除いたほかすべての濃度を過剰にする

$$v = k[A]^a[B]^b$$

[B]がとても大きいとき、[B]の時間変化は無視できる

$$v \approx k[B]_0^b \times [A]^a$$

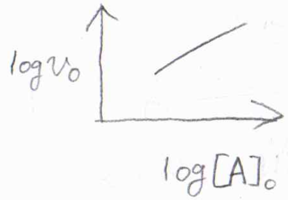
擬1次反応：a=1の反応

擬2次反応：a=2の反応

○初速度の方法

反応開始直後

初速度 $v_0 \propto [A]_0^a$



☆積分形速度式

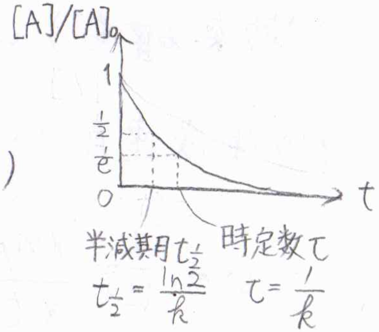
○1次反応　A → P

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]$$ 微分方程式

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

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

$$[A] = [A]_0 \exp(-kt)$$



○2次反応　2A → P

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

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]'}{([A]')^2} = -\int_0^t k\,dt'$$

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

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

○ 2次反応　$A + B \rightarrow P$

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

[A]の減少量を x とおく

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

$$\frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \int_0^x \left(\frac{1}{[A]_0 - x'} - \frac{1}{[B]_0 - x'} \right) dx' = \int_0^t k\,dt'$$

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

$[A]_0 - x = [A]$, $[B]_0 - x = [B]$ より

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