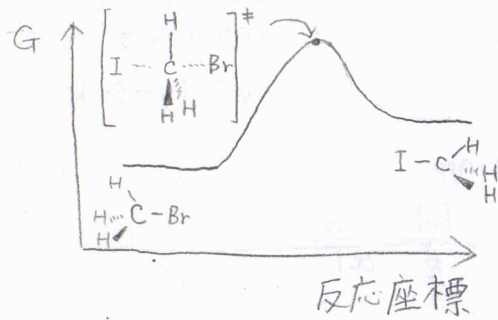
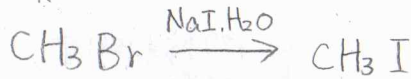


アレニウスの式

★ 反応機構と素反応

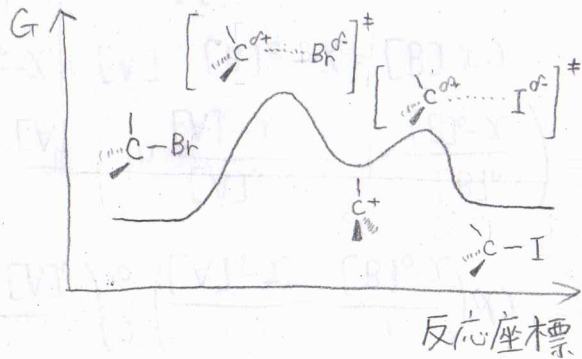
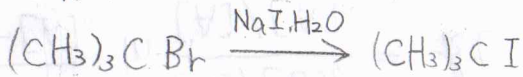
例) 求核置換反応

• S_N2



1ステップ, 7°
立体特異性

• S_N1



2ステップ, 7°
ラセミ混合物

化学反応の各ステップを素反応という
素反応については、反応速度式を立てられる

1分子素反応



$$v = k[A]$$

2分子素反応

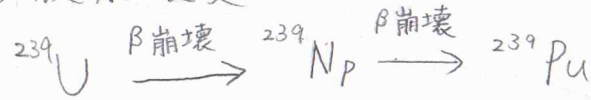


$$v = k[A][B]$$

全体の反応次数は、一連の素反応(反応機構)で決まる

★ 逐次素反応(逐次1次反応)

例) 放射壊変



A $\xrightarrow{k_1}$ I $\xrightarrow{k_2}$ P について,

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A], \quad \frac{d[I]}{dt} = k_1[A] - k_2[I], \quad \frac{d[P]}{dt} = k_2[I]$$

反応開始時点で [A] = [A]₀, [I] = [P] = 0 のとき

$$[A] + [I] + [P] = [A]_0$$

$$[A] = [A]_0 \exp(-k_1 t)$$

$$\frac{d[I]}{dt} = -k_2[I] + k_1[A]_0 \exp(-k_1 t)$$

$$[I] = C_1 \exp(-k_1 t) + C_2 \exp(-k_2 t) \quad C_1, C_2: \text{定数}$$

t=0 のとき, [I] = C₁ + C₂ = 0

$$\frac{d[I]}{dt} = -k_1 C_1 \exp(-k_1 t) - k_2 C_2 \exp(-k_2 t)$$

$$= -k_2 C_1 \exp(-k_1 t) - k_2 C_2 \exp(-k_2 t) + k_1 [A]_0 \exp(-k_1 t)$$

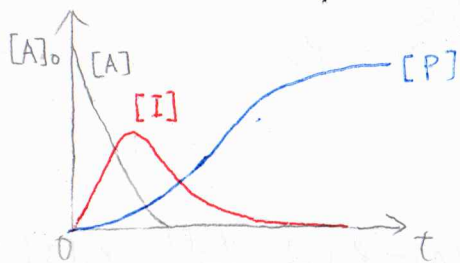
$$(k_2 - k_1) C_1 = k_1 [A]_0$$

$$C_1 = \frac{k_1}{k_2 - k_1} [A]_0, \quad C_2 = -\frac{k_1}{k_2 - k_1} [A]_0$$

$$[I] = \frac{k_1}{k_2 - k_1} [A]_0 \left[\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t) \right]$$

$$[P] = [A]_0 - [A] - [I]$$

$$= [A]_0 \left[1 - \frac{k_2 \exp(-k_1 t) - k_1 \exp(-k_2 t)}{k_2 - k_1} \right]$$



☆ アレニウスの式

実験的事実

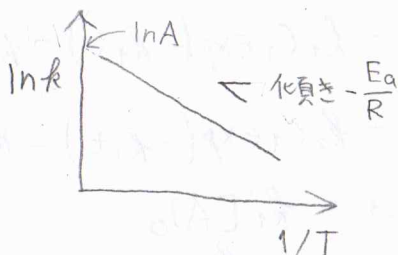
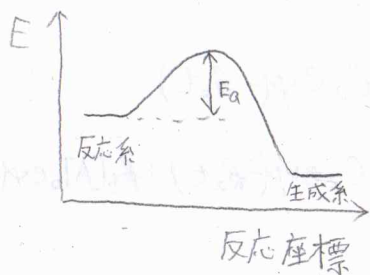
$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

{ A: 頻度因子 (前指数因子)

{ E_a: 活性化エネルギー

* ln A を A と表すこともある

アレニウスパラメータ

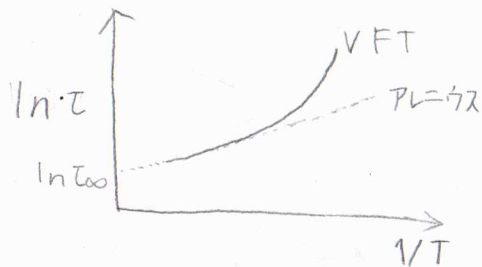


異なる温度 T₁, T₂ における速度定数 k₁, k₂

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

☆ アレニウス型の温度依存性から外れる場合

例) 高分子のセグメント緩和



VFT (Vogel-Fulcher-Tamman) 式

$$\ln \tau(T) = \ln \tau_\infty + \frac{B}{T - T_v}$$

τ: 緩和時間

B: 定数

T_v: Vogel 温度

$$T_v \approx T_g - 50K$$

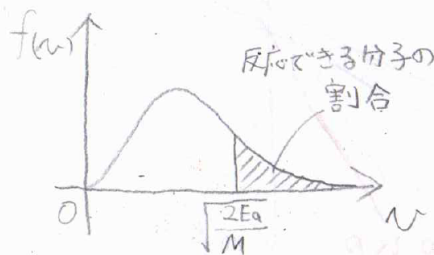
見かけ上の活性化エネルギー E_{a,app}

$$E_{a,app} = -R \frac{d(\ln k)}{d(1/T)} = \frac{RT^2}{k} \frac{dk}{dT}$$

☆ アレニウスの式 分子論的解釈

マクスウェル-ボルツマン分布

$$f(v) dv = 4\pi v^2 \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{Mv^2}{RT}\right) dv$$



(反応確率) $\propto \int_{\sqrt{\frac{2E_a}{M}}}^{\infty} f(v) dv$