前駆平衡、リンデマン－ヒンシェルウッド機構

☆ 前駆平衡

$$A + B \underset{k_a'}{\overset{k_a}{\rightleftarrows}} I \xrightarrow{k_b} P$$

※ $k_a' \gg k_b$ と仮定

（$A+B \rightleftarrows I$ の平衡状態にある）

平衡定数 K（活量係数がすべて1のとき）

$$K = \frac{[I]c^\ominus}{[A][B]} = \frac{k_a c^\ominus}{k_a'}$$

$c^\ominus$：標準モル濃度

$$\frac{d[P]}{dt} = k_b[I]$$

$$= \frac{k_b K}{c^\ominus}[A][B]$$ 2次反応

全体の反応を $A+B \rightarrow P$ とみなしたとき、

反応速度定数 $k_{all} = \frac{k_b K}{c^\ominus} = \frac{k_a k_b}{k_a'}$

アレニウスの式 $k = A\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ より

$$k_{all} = \frac{A_a A_b}{A_a'}\exp\left(-\frac{E_{a,a}+E_{a,b}-E_{a,a'}}{RT}\right)$$

$E_{a,a}+E_{a,b}-E_{a,a'}$：反応の有効活性化エネルギー

☆ リンデマン－ヒンシェルウッド機構

$$A + A \underset{k_a'}{\overset{k_a}{\rightleftarrows}} A^* + A$$ 2分子の衝突で励起、緩和

$$A^* \xrightarrow{k_b} P$$ 励起した一部が生成物へ

定常状態近似

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_a[A]^2 - k_a'[A][A^*] - k_b[A^*] \approx 0$$

$$[A^*] = \frac{k_a[A]^2}{k_a'[A]+k_b}$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_b[A^*]$$

$$= \frac{k_a k_b[A]^2}{k_a'[A]+k_b}$$

・A過剰のとき

$$k_a'[A]+k_b \approx k_a'[A]$$

$$\frac{d[P]}{dt} \approx \frac{k_a k_b}{k_a'}[A]$$ 1次反応

（2段階目の1分子反応が律速）

・Aが極端に少ないとき

$$k_a'[A]+k_b \approx k_b$$

$$\frac{d[P]}{dt} \approx \frac{k_a k_b}{k_b}[A]^2 = k_a[A]^2$$ 2次反応

（衝突がそもそも起こりにくい
2分子衝突による励起が律速）

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_a k_b [A]}{\underbrace{k_a'[A] + k_b}_{\text{実効の反応速度定数 } k([A])}} [A]$$

$$\frac{1}{k([A])} = \frac{1}{k_a}\frac{1}{[A]} + \frac{k_a'}{k_a k_b}$$