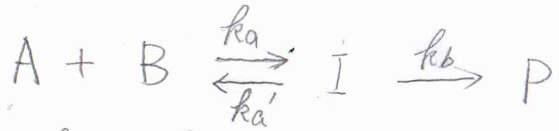


前駆平衡、リンデマン-ヒンツェルウッド機構

☆ 前駆平衡



\*  $k_a' \gg k_b$  と仮定

( $A+B \rightleftharpoons I$  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)

$$K = \frac{[I]c^\ominus}{[A][B]} = \frac{k_a c^\ominus}{k_a'} \quad c^\ominus: \text{標準モル濃度}$$

$$\begin{aligned} \frac{d[P]}{dt} &= k_b [I] \\ &= \frac{k_b K}{c^\ominus} [A][B] \quad \text{2次反応} \end{aligned}$$

全体の反応を  $A+B \rightarrow P$  とみなしたとき、

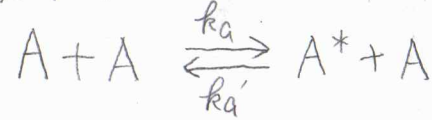
$$\text{反応速度定数 } k_{\text{all}} = \frac{k_b K}{c^\ominus} = \frac{k_a k_b}{k_a'}$$

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

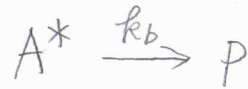
$$k_{\text{all}} = \frac{A_a A_b}{A_a'} \exp\left(-\frac{E_{a,a} + E_{a,b} - E_{a,a'}}{RT}\right)$$

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

☆ リンデマン-ヒンツェルウッド機構



2分子の衝突で励起、緩和



励起した一部が生成物へ

定常状態近似

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

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

$$\begin{aligned} \frac{d[P]}{dt} &= k_b [A^*] \\ &= \frac{k_a k_b [A]^2}{k_a' [A] + k_b} \end{aligned}$$

・ 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)

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_a k_b [A]}{k_a' [A] + k_b} [A]$$

実効的な反応速度定数  
 $k([A])$

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

