平衡状態に至るまでの過程

☆平衡に向かう反応

$$A \underset{k'}{\overset{k}{\rightleftarrows}} B$$

・順反応、逆反応 いずれも1次反応

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

$t=0$で $[A]=[A]_0$, $[B]=0$ のとき.

$$[A]+[B]=[A]_0$$
$$[B]=[A]_0-[A]$$

微分方程式

$$\frac{d[A]}{dt} = -(k+k')[A] + k'[A]_0$$

$$\frac{d}{dt}\left([A]-\frac{k'}{k+k'}[A]_0\right) = -(k+k')\left([A]-\frac{k'}{k+k'}[A]_0\right)$$

$$[A]-\frac{k'}{k+k'}[A]_0 = C\exp[-(k+k')t]$$, C:定数

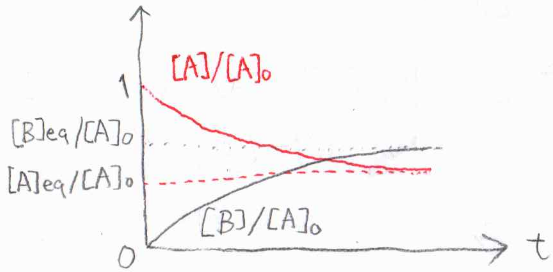
$t=0$ のとき

$$[A]_0-\frac{k'}{k+k'}[A]_0 = C$$

$$C = \frac{k}{k+k'}[A]_0$$

$$[A] = \frac{k}{k+k'}[A]_0\exp[-(k+k')t] + \frac{k'}{k+k'}[A]_0$$

$$[B] = [A]_0-[A]$$
$$= -\frac{k}{k+k'}[A]_0\exp[-(k+k')t] + \frac{k}{k+k'}[A]_0$$



$$[A]_{eq} = \lim_{t\to\infty}[A]$$
$$[B]_{eq} = \lim_{t\to\infty}[B]$$

平衡定数 K

$$K = \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} = \frac{k}{k'}$$

標準反応ギブズエネルギー $\Delta_r G^\ominus$

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\ominus}{RT}\right) = \frac{k}{k'}$$

$$\Delta_r G^\ominus = RT\ln\left(\frac{k'}{k}\right)$$

K, $\Delta_r G^\ominus$ → 熱力学
変化の前後だけで決まる

k → 速度論
変化の経路に影響を受ける

☆緩和法

緩和…平衡状態にある系が、外界からの影響により非平衡状態となった際に、新たに平衡状態へ向かっていく変化の過程のこと

$$A \underset{k'}{\overset{k}{\rightleftarrows}} B$$

$\Delta_r H^\ominus \neq 0$のとき，$K$は温度に依存する。

温度TをT_1からT_2へ変化させたとき，

$$T = T_1, \quad A \underset{k_1'}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} B \qquad \lim_{t\to\infty}[A] = [A]_{eq,1}, \quad \lim_{t\to\infty}[B] = [B]_{eq,1}$$

⇩

$$T = T_2, \quad A \underset{k_2'}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} B \qquad \lim_{t\to\infty}[A] = [A]_{eq,2}, \quad \lim_{t\to\infty}[B] = [B]_{eq,2}$$

時刻0で温度を変化させたとする

時刻0　$[A] = [A]_{eq,1}$，$[B] = [B]_{eq,1}$

⇩

時刻t，$[A] = [A]_{eq,2} + x$，$[B] = [B]_{eq,2} - x$

$$\frac{d[A]}{dt} = \frac{dx}{dt}$$

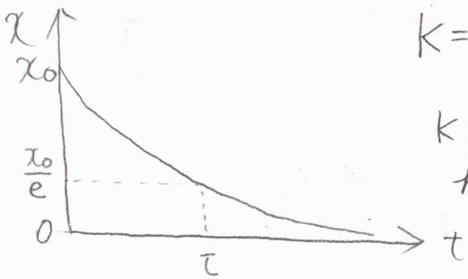
$$= -k_2([A]_{eq,2} + x) + k_2'([B]_{eq,2} - x)$$

$$= -(k_2 + k_2')x \underbrace{- k_2[A]_{eq,2} + k_2'[B]_{eq,2}}_{0}$$

$$x = x_0 \exp[-(k_2 + k_2')t], \quad x_0 = [A]_{eq,1} - [A]_{eq,2}$$

$\tau = \dfrac{1}{k_2 + k_2'}$とすると，

$$x = x_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$



$K = \dfrac{k_2}{k_2'}$，$\tau = \dfrac{1}{k_2 + k_2'}$より，

Kとτが実験的に求められれば，k_2とk_2'が計算できる