

定常状態近似

☆ 定常状態と定常状態近似

定常状態... 時間に対して一定で、変化がない状態

熱力学の分野では

- 熱力学的平衡状態

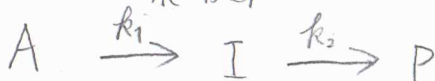
巨視的な量が一定 (自由エネルギー変化が0)

- 非平衡定常状態 (定常状態)

時間変化 (流れ) はあるが、その速度は一定

☆ 定常状態近似

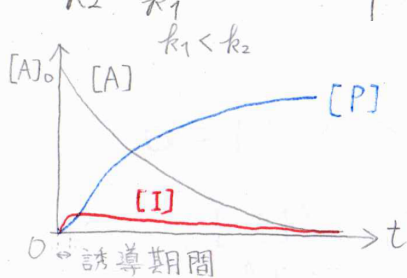
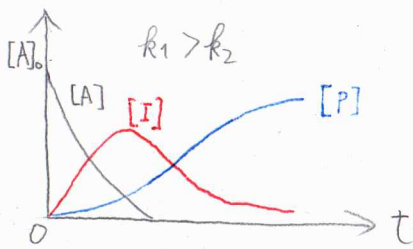
例) 逐次素反応



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

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

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



定常状態近似 (準定常状態近似, QSSA とはい)

反応開始から、ある程度時間が経過したとき、中間体 I の濃度は低い値で、一定であると考え

$$\frac{d[I]}{dt} \approx 0$$

逐次素反応で定常状態近似を用いると

$$\frac{d[I]}{dt} = k_1[A] - k_2[I] = 0$$

$$[I] = \frac{k_1}{k_2} [A]$$

$$\frac{d[I]}{dt} = \frac{k_1}{k_2} \frac{d[A]}{dt} \approx 0, \quad \frac{d[A]}{dt} \neq 0 \text{ を満たす条件}$$

$$k_1 \ll k_2$$

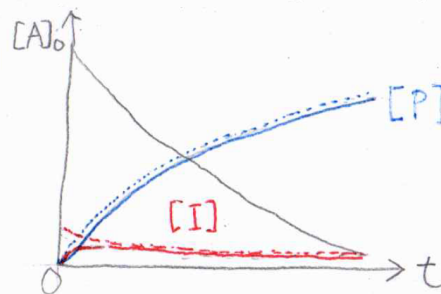
$$\frac{d[P]}{dt} = k_2[I] = k_1[A] \quad \text{1次反応}$$

遅いほうの反応速度定数のみによって、Pの生成速度が決まる

律速段階... 全体の反応速度を決めるステップ, RDS とはい

$$[P] = k_1 [A]_0 \int_0^t \exp(-k_1 t') dt'$$

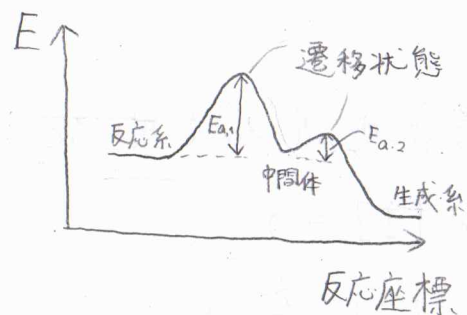
$$= [A]_0 [1 - \exp(-k_1 t)]$$



☆ 律速段階

アレニウスの式

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

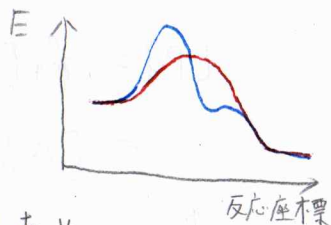
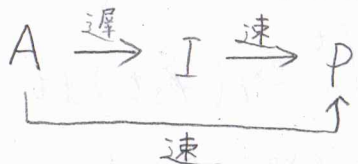


$k_1 < k_2$ のとき, $E_{a,1} > E_{a,2}$

- 多くの場合、活性化エネルギーが最も大きいステップが律速段階になる。
- 第1ステップが律速段階のとき、全体の反応速度は第1ステップの反応速度に等しい。

(例外)

- 別の反応経路があるとき



$A \rightarrow P$ の機構で反応が起こるため、
 $A \rightarrow I$ は律速にならない

- 反応物の濃度が低いとき

