

8章 化学反応速度  
8-3 反応次数の決定

## (1) 半減期



$$v' = -\frac{d[A]}{dt} = ak[A]^n, \quad -\frac{d[A]}{[A]^n} = akdt, \quad -\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^n} = \int_0^t ak dt$$

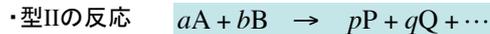
$$\therefore akt = -\frac{1}{-n+1} \left[ \frac{1}{[A]^{n-1}} \right]_{[A]_0}^{[A]} = \frac{1}{n-1} \left( \frac{1}{[A]^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}} \right) \quad (n \neq 1)$$

半減期  $t_{1/2}$ :  $[A] = \frac{[A]_0}{2}, \quad \therefore t_{1/2} = \frac{1}{ak(n-1)} \frac{(2^{n-1} - 1)}{[A]_0^{n-1}}$

反応次数  $n$  の決定: 初濃度  $[A]_0$  を変えて, 半減期  $t_{1/2}$  を決定する。

$$\ln t_{1/2} = -(n-1) \ln [A]_0 + \text{constant}$$

$$[\ln t_{1/2} \text{ vs } \ln [A]_0 \text{ plot の傾き} = -(n-1)]$$



$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = k[A]^\alpha [B]^\beta$$

(a) 反応物Aについての反応次数  $\alpha$  の決定

反応物Bの初濃度  $[B]_0$  を大きく ( $[A]_0 \ll [B]_0$ ), かつ一定にして, 型Iの反応のときと同様の実験方法で  $\alpha$  を決定する。

$$v_A' = -\frac{d[A]}{dt} = (ak[B]^\beta)[A]^\alpha \cong (ak[B]_0^\beta)[A]^\alpha = k_A[A]^\alpha$$

$$\therefore t_{1/2} = \frac{1}{k_A(\alpha-1)} \frac{(2^{\alpha-1} - 1)}{[A]_0^{\alpha-1}}, \quad \ln t_{1/2} = -(\alpha-1) \ln [A]_0 + \text{constant}$$

(b) 反応物Bについての反応次数  $\beta$  の決定

(a)の方法と同様: ( $[B]_0 \ll [A]_0$ ), かつ  $[A]_0$  は一定

$$v_B' = -\frac{d[B]}{dt} = (bk[A]^\alpha)[B]^\beta \cong (bk[A]_0^\alpha)[B]^\beta = k_B[B]^\beta$$

$$\therefore t_{1/2} = \frac{1}{k_B(\beta-1)} \frac{(2^{\beta-1} - 1)}{[B]_0^{\beta-1}}, \quad \ln t_{1/2} = -(\beta-1) \ln [B]_0 + \text{constant}$$

## (2) 微分法

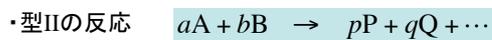
反応速度 $v$ (主に初速度 $v_0$ )の初濃度依存性を調べる。



反応速度:  $v' = -\frac{d[A]}{dt} = ak[A]^n$ ;  $v_0' = -\frac{d[A]_0}{dt} = ak[A]_0^n$

反応次数 $n$ の決定:  $\ln v_0'$  vs  $\ln[A]_0$  plot の傾き

$$\ln v_0' = \ln\left(-\frac{d[A]_0}{dt}\right) = n \ln[A]_0 + \ln ak$$



反応物Aについての次数 $\alpha$ の決定:  $[B]_0$ を大きく( $[A]_0 \ll [B]_0$ ), かつ一定

反応速度:  $v_{0A}' = -\frac{d[A]_0}{dt} = (ak[B]_0^\beta)[A]_0^\alpha = k_A[A]_0^\alpha$

反応次数 $\alpha$ :  $\ln v_{0A}'$  vs  $\ln[A]_0$  plot の傾き

$$\ln v_{0A}' = \ln\left(-\frac{d[A]_0}{dt}\right) = \alpha \ln[A]_0 + \ln k_A$$

## 8-4 複合反応

## (1) 素反応と律速段階

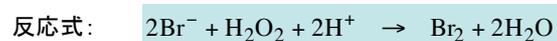
- ・素反応: 遷移状態が一つの反応, それ以上分解できない反応  
素反応に関与している分子の数: 反応分子数  
一分子反応, 二分子反応  
反応次数は反応式での反応物の化学量論係数と一致する。

## ・複合反応

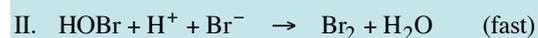
2つ以上の素反応からなる反応

## ・複合反応での律速段階

(例) 過酸化水素による臭化物イオンの酸化反応



実験での反応速度:  $v = k[\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}^+][\text{Br}^-]$



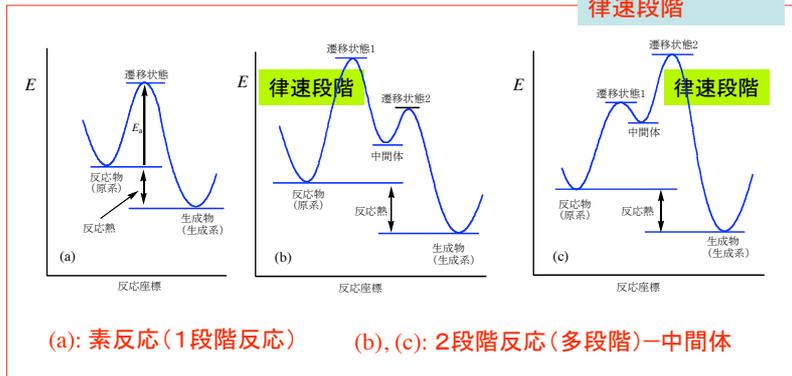
律速段階はstep Iである。

HOBrは比較的安定に存在する反応中間体である。

○反応のエネルギープロフィール

多段階反応において、一般的には活性化エネルギーが高い段階が律速段階

活性化エネルギー  
律速段階

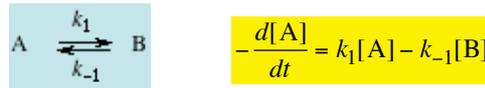


反応座標とは、反応物分子が生成物分子に変わるにつれて変化するすべての核間距離に関係するもので、すべてを定量的には記述できない。

(2)いろいろな複合反応

①可逆反応

正逆反応がともに一次の、最も簡単な場合で、速度定数 $k_1, k_{-1}$ を決定する。



初濃度:  $[A]_0 = a, [B]_0 = 0$ , 時間 $t$ :  $[A] = a - x, [B] = x$

$$\text{速度式: } -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - k_{-1}x$$

反応が平衡になったとき:  $x_e$ は平衡状態での反応濃度(決定しておく)

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_{\text{eq}} = k_1(a-x_e) - k_{-1}x_e = 0, \quad \therefore k_{-1} = \frac{k_1(a-x_e)}{x_e}$$

速度式を整理すると:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - \frac{k_1(a-x_e)}{x_e}x = \frac{k_1a}{x_e}(x_e-x)$$

変数分離し、積分型速度式を導く:

$$\frac{dx}{(x_e - x)} = \frac{k_1 a}{x_e} dt \rightarrow \int_0^x \frac{dx}{(x_e - x)} = \int_0^t \frac{k_1 a}{x_e} dt$$

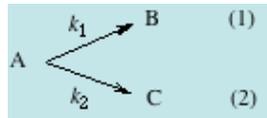
$$\therefore \ln \frac{x_e}{x_e - x} = \frac{k_1 a}{x_e} t \rightarrow \ln \frac{x_e}{x_e - x} \text{ vs } t \text{ plots} \rightarrow k_1 \text{ is determined}$$

$k_{-1}$ の決定と、平衡定数 $K_c$ :平衡の条件 $[(dx/dt)_{eq} = 0]$ より

$$k_{-1} = \frac{k_1(a - x_e)}{x_e}$$

$$K_c = \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} = \frac{x_e}{a - x_e} = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

②並発(平行)反応



$$\begin{aligned} -\frac{d[A]}{dt} &= (k_1 + k_2)[A] \\ \frac{d[B]}{dt} &= k_1[A], \quad \frac{d[C]}{dt} = k_2[A] \end{aligned}$$

③逐次反応



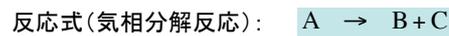
$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A], \quad \frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B], \quad \frac{d[C]}{dt} = k_2[B]$$

④可逆反応や並発反応を含む複雑な逐次反応

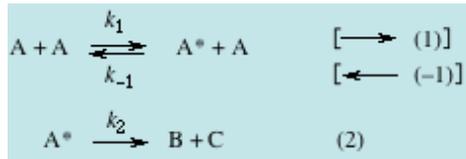
**定常状態近似法**:反応が十分に進行して定常状態に達すると、**反応中間体の濃度は一定になると近似する。**

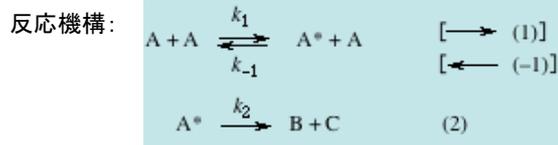
定常状態近似法を用いると、速度式(微分方程式)が簡略化される。また、反応機構と結びつけて、実験結果が説明される。

④-1 実験条件(濃度, 圧力)によって、一次反応や二次反応になる例



反応機構:





反応中間体A\*に定常状態近似法を適用する:

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_1[A]^2 - k_{-1}[A^*][A] - k_2[A^*] = 0 \rightarrow [A^*] = \frac{k_1[A]^2}{k_{-1}[A] + k_2}$$

反応物Aの反応速度:

$$\begin{aligned}
 -\frac{d[A]}{dt} &= (2k_1[A]^2 - k_1[A]^2) - (2k_{-1}[A^*][A] - k_{-1}[A^*][A]) \\
 &\quad \text{(素反応(1): 左辺と右辺) - (素反応(-1): 左辺と右辺)} \\
 &= k_1[A]^2 - k_{-1}[A^*][A] = \frac{k_1 k_2 [A]^2}{k_{-1}[A] + k_2}
 \end{aligned}$$

生成物Bの反応速度:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_2[A^*] = \frac{k_1 k_2 [A]^2}{k_{-1}[A] + k_2}$$

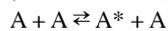
○反応物A, 生成物Bの反応速度と, 反応中間体A\*の濃度:

$$\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [A]^2}{k_{-1}[A] + k_2}, \quad [A^*] = \frac{k_1 [A]^2}{k_{-1}[A] + k_2}$$

(i) 反応が一次反応になるときの条件:  $k_{-1}[A] \gg k_2$

$$\therefore -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} [A] = k_2 K_c [A] = k[A], \quad \left( [A^*] = \frac{k_1}{k_{-1}} [A] \right)$$

- ・律速段階は素反応(2):  $A^* \rightarrow B + C$  [素反応(-1)が生じやすい]
- ・素反応(1)と(-1)とは, 平衡状態(前平衡)になっている-(速度式に $K_c$ )



Aの濃度が高く, A\*とAが衝突し易い(気相では高圧)

前平衡:  $-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A]^2 - k_{-1}[A^*][A] = 0$  ( $v = v_f - v_r = 0$ )  
(slide 9)

$$\therefore K_c = \frac{[A^*][A]}{[A]^2} \left( = \frac{[A^*]}{[A]} \right) = \frac{k_1}{k_{-1}} \rightarrow [A^*] = \frac{k_1}{k_{-1}} [A] = K_c [A]$$

生成物Bの反応速度:  $\frac{d[B]}{dt} = k_2[A^*] = k_2 K_c [A] = k[A]$

○反応物A, 生成物Bの反応速度と, 反応中間体A\*の濃度:

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [A]^2}{k_{-1}[A] + k_2}, \quad [A^*] = \frac{k_1 [A]^2}{k_{-1}[A] + k_2}$$

(ii) 反応が二次反応になるときの条件:  $k_{-1}[A] \ll k_2$

$$\therefore -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = k_1 [A]^2 \quad [A^*] = \frac{k_1}{k_2} [A]^2$$

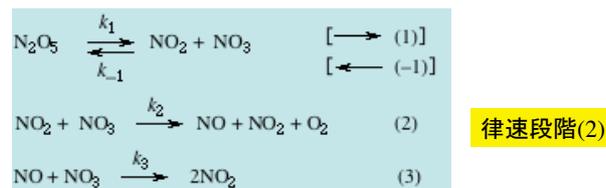
- ・律速段階は素反応(1):  $A + A \rightarrow A^* + A$
- ・この場合は, Aの濃度が低く(気相では低圧), A同士が衝突するのに時間が掛かるため, 素反応(1)が律速段階になると考えられる。  
拡散律速反応(溶液中ではこの反応例は比較的多い)。
- ・<一般的な注意>  
律速段階以降の素反応は, 速度式には現れない。  
(例)生成物Bの反応速度  $\rightarrow k_2$  に依存するように考えられるが

$$\frac{d[B]}{dt} = k_2 [A^*] = k_1 [A]^2$$

④-2 典型的な一次反応である  $N_2O_5$  の気相分解反応



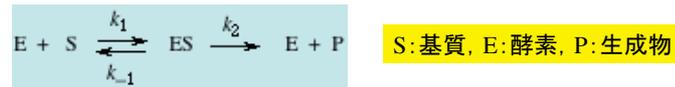
反応機構: 可逆反応と並発反応を含む逐次反応



反応中間体  $NO$  と  $NO_3$  に定常状態近似法を適用する。

④-3 酵素反応

反応機構: 可逆反応を含む逐次反応



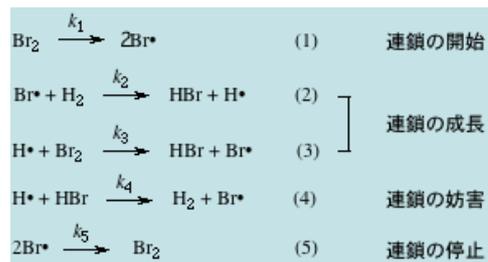
反応中間体  $ES$  に定常状態近似法を適用する。

⑤連鎖反応



実験結果: 
$$v = \frac{1}{2} \frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{n[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{m + [\text{HBr}]/[\text{Br}_2]}$$

反応機構:



原子状のBr $\cdot$  およびH $\cdot$  に定常状態近似法を適用すると

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{2k_2(k_1/k_5)^{1/2}[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + (k_4/k_3)[\text{HBr}]/[\text{Br}_2]}$$