

## 4章 相平衡-1

## 4-1 平衡の一般論: 化学ポテンシャル -1

## 4-1-1 可逆変化と不可逆変化(閉鎖系)

・熱力学第二法則  
(クラウジウスの不等式が基本)  $\Delta S = \int_1^2 dS \geq \int_1^2 \frac{d'Q}{T_c}, \quad dS \geq \frac{d'Q}{T_c}$

・定温, 定積変化  $dA \leq d'W_{\text{net}}, \quad dA \leq 0 \text{ (PV work)}$

・定温, 定圧変化 ( $P_e = P$ )  $dG \leq d'W_{\text{net}}, \quad dG \leq 0 \text{ (PV work)}$

## 4-1-3 一つの相に2成分以上の成分を含む系

(1) 成分*i*の化学ポテンシャル

各熱力学的関数は*T*, *P*(あるいは*T*, *V*)だけでなく, 相に含まれている各成分の物質質量*n<sub>i</sub>*の関数でもある。

・ギブズエネルギー *G*(状態量)の全微分

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_i} dP + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j} dn_i \quad \therefore dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i$$

・ヘルムホルツエネルギー *A*の全微分

$$A = G - PV \quad \therefore dA = dG - PdV - VdP = -SdT - PdV + \sum \mu_i dn_i$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{T, V, n_j}$$

## 4章 相平衡-2

## 4-1 平衡の一般論: 化学ポテンシャル -2

## 4-1-3

## (2) 不可逆変化と化学平衡(一つの相内で物質質量が変化)

$$\cdot (T, P \text{ 一定}) \quad dG = \sum \mu_i dn_i \leq 0 \quad \cdot (T, V \text{ 一定}) \quad dA = \sum \mu_i dn_i \leq 0$$

## 4-1-4 二つ以上の相から成る系(多相系)

(1) 系全体の *G*, *A* の全微分 (変化量に対応)と, 可逆(平衡)・不可逆変化

$$\cdot (T, P \text{ 一定}) \quad dG = \sum \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum \mu_i^\beta dn_i^\beta + \dots \leq 0$$

$$\cdot (T, V \text{ 一定}) \quad dA = \sum \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum \mu_i^\beta dn_i^\beta + \dots \leq 0$$

(2) 特定の成分 *i*が $\alpha$ 相から $\beta$ 相に, 物質質量として*dn* (> 0) 移動したとき

$$\cdot (T, P \text{ 一定}) \quad dG = dG^\alpha + dG^\beta = -\mu_i^\alpha dn + \mu_i^\beta dn = (\mu_i^\beta - \mu_i^\alpha) dn \leq 0, \quad \therefore \mu_i^\beta \leq \mu_i^\alpha$$

$$\cdot (T, V \text{ 一定}) \quad dA = dA^\alpha + dA^\beta = -\mu_i^\alpha dn + \mu_i^\beta dn = (\mu_i^\beta - \mu_i^\alpha) dn \leq 0, \quad \therefore \mu_i^\beta \leq \mu_i^\alpha$$

4章 相平衡-3

4-2 純物質(1成分系)の相平衡

4-2-1 純液体とその蒸気の平衡(2相平衡)

・定温定積( $T, V$ 一定), あるいは, 定温定圧( $T, P$ 一定)において

$$dA = dG = (G_m^g - G_m^l) dn(l \rightarrow g) = (\Delta_f^g G_m) dn(l \rightarrow g) = 0$$

$$\therefore G_m^g(T, P) = G_m^l(T, P) \quad [\text{このときの蒸気圧 } P: \text{ 温度 } T \text{ での平衡蒸気圧}]$$

$$\Delta_f^g G_m = \Delta_f^g H_m - T \Delta_f^g S_m = 0 \quad \Delta_f^g S_m = Q_r / T_t = \Delta_f^g H_m / T_t$$

4-2-2 平衡蒸気圧の温度変化

(1) 純物質のモルギブズエネルギー  $G_m$  の温度・圧力変化

(2) クラウジウス-クラペイロン式-(平衡蒸気圧の温度変化)

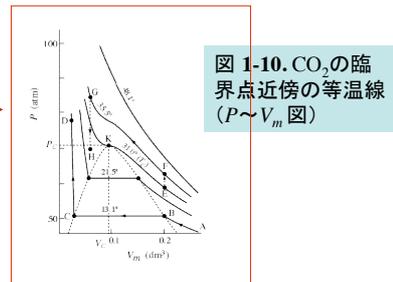
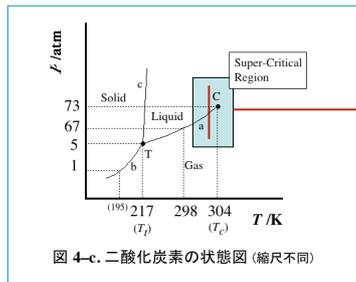
$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_m^g - S_m^l}{V_m^g - V_m^l} = \frac{\Delta_f^g S_m}{\Delta_f^g V_m} = \frac{\Delta_f^g H_m}{T \Delta_f^g V_m}$$

液相 $\rightleftharpoons$ 気相, 固相 $\rightleftharpoons$ 気相, 液相 $\rightleftharpoons$ 固相の2相平衡に利用  
→状態図の作成

(3) 沸点 $T_b$ と外圧 $P_e$

4章 相平衡-4

4-2-3 状態図

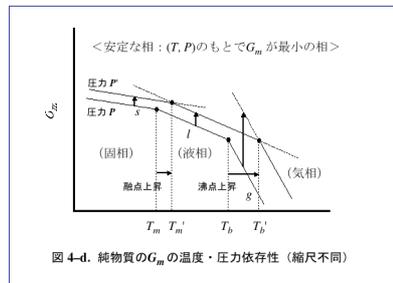


(3) 相の安定性

・基本: ( $T, P$ )のもとで, 純物質のモルギブズエネルギー $G_m$ (純物質の化学ポテンシャル)が最小の相が安定に存在する。

$T, P$ 一定のもとで, 物質質量 $dn (> 0)$ が $\alpha$ 相 $\rightarrow \beta$ 相に移動

$$dG = (G_m^\beta - G_m^\alpha) dn$$



4章 相平衡-5

4-3 溶液(平衡蒸気圧)

・理想希薄溶液での溶媒(1) および溶質(2)の分圧(平衡蒸気圧)

- (a) 溶媒(1) の分圧(平衡蒸気圧): **Raoult の法則**
- (b) 溶質(2) の分圧(平衡蒸気圧): **Henry の法則**

(3)理想溶液の蒸気圧-組成図, 沸点-組成図

理想溶液: 各成分は**すべてラウールの法則**に従う

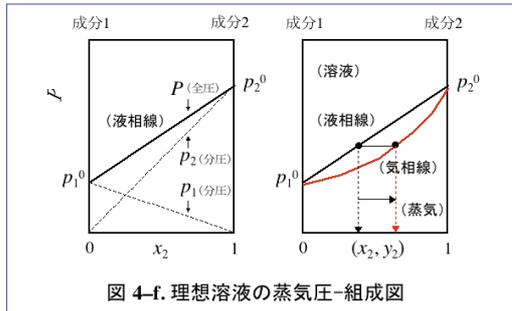


図 4-f. 理想溶液の蒸気圧-組成図

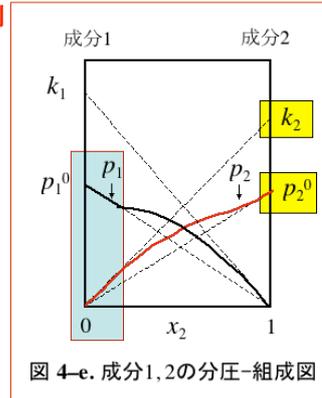


図 4-e. 成分1,2の分圧-組成図

4章 相平衡-6

4-4 溶相系の熱力学-1

4-4-1 部分モル量

(2)成分iの部分モル量の意味するところ

・成分iの部分モル量: ある組成の溶相系において, 系全体の任意の示量性熱力学量 Yに, **成分iが1モルあたり実際に寄与する量**

$$Y = Y(T, P, n_1, n_2, \dots, n_c) = n_1 \bar{Y}_1 + n_2 \bar{Y}_2 + \dots = \sum_i n_i \bar{Y}_i$$

(3)成分iの部分モル量の数学的表現

$$\bar{Y}_i = \bar{Y}_i(T, P, x_1, x_2, \dots, x_c) = \left( \frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}$$

4-4-2 理想溶相系での部分モル量

(1)理想溶相系の熱力学量-理想混合

(2)理想溶相系における, **温度T・圧力Pでの各成分の部分モル量**

$$\bar{V}_i(T, P, x_i) = V_{i,m}^0(T, P), \quad \bar{U}_i(T, P, x_i) = U_{i,m}^0(T, P), \quad \bar{H}_i(T, P, x_i) = H_{i,m}^0(T, P)$$

$$\bar{S}_i(T, P, x_i) = S_{i,m}^0(T, P) - R \ln x_i, \quad \bar{A}_i(T, P, x_i) = A_{i,m}^0(T, P) + RT \ln x_i$$

$$\mu_i(T, P, x_i) = G_{i,m}^0(T, P) + RT \ln x_i = \mu_i^0(T, P) + RT \ln x_i$$

$$\text{ただし, } \mu_i^0(T, P) = \mu_i^0(T, P = 1 \text{ atm}) + \int_1^P V_{i,m}^0(T, P) dP \quad (d\mu_i^0 = V_{i,m}^0 dP)$$

## 4章 相平衡-7

## 4-4 溶相系の熱力学-2

4-4-3 温度 $T$ , 全圧 $P$ での理想気体混合物中の成分 $i$ の化学ポテンシャル

- (a) モル分率:  $\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^0(T, P) + RT \ln x_i$  [=  $(\mu_i^\circ(T) + RT \ln P) + RT \ln x_i$ ]  
 (b) 分圧:  $\mu_i(T, p_i) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln p_i$  [=  $\mu_i^\circ(T) + RT \ln c_i RT$ ]  
 (c) モル濃度:  $\mu_i(T, c_i) = (\mu_i^\circ(T) + RT \ln RT) + RT \ln c_i = \mu_i^{\circ'}(T) + RT \ln c_i$

<標準状態の温度・圧力依存性を意識せよ-化学平衡>

## 4-4-4 溶液とその蒸気の平衡 (化学ポテンシャルの導き方, 標準状態:重要)

○理想溶液: すべての成分がラウールの法則に従う。

$$p_i / p_i^0 = x_i \quad (\gamma_i = 1). \quad \therefore \mu_i^l(T, P, x_i) = \mu_i^{0l}(T, P) + RT \ln x_i$$

○理想希薄溶液: 溶媒はラウールの法則に, 溶質はヘンリーの法則に従う。

$$\text{solvent: } \mu_1^l(T, P, x_1) = \mu_1^{0l}(T, P) + RT \ln x_1 \quad [p_1 / p_1^0 = x_1 (\gamma_1 = 1)]$$

$$\text{solute: } \mu_i^l(T, P, x_i) = \mu_i^*(T, P) + RT \ln x_i \quad [p_i / k_i = x_i (\gamma_i = 1)]$$

○実在溶液: 活量および活量係数を用いて表す。(活量係数の意味)

$$\text{solvent: } \mu_1^l(T, P, x_1, \dots) = \mu_1^{0l}(T, P) + RT \ln a_1 = \mu_1^{0l}(T, P) + RT \ln \gamma_1 x_1$$

$$\text{solute: } \mu_i^l(T, P, x_1, \dots) = \mu_i^*(T, P) + RT \ln a_i = \mu_i^*(T, P) + RT \ln \gamma_i x_i$$

## 4章 相平衡-8

## 4-5 束一的性質

4-5-1 溶媒1の平衡蒸気圧降下 (温度 $T$ 一定)4-5-2 沸点上昇 [圧力(外圧) $P$ 一定]4-5-3 凝固点降下 [圧力(外圧) $P$ 一定]4-5-4 浸透圧( $\pi$ ) (温度 $T$ 一定)

・束一的性質が生じる理由: 溶液中の溶媒の化学ポテンシャルが同温・同圧の純溶媒の化学ポテンシャルよりも小さいこと。

$$\mu_1^l(T, P, x_1) = \mu_1^{0l}(T, P) + RT \ln x_1 < \mu_1^{0l}(T, P)$$

一定圧力下(=外圧)のもとで, 沸点( $T_b$ )以下の温度( $T$ )では  $[\mu_1^l(T, x_1) < \mu_1^{0g}(T)]$  であるので, 溶媒分子が [蒸気→溶液] に変化した方が, 系全体の $G$ は小さくなる。すなわち, 蒸気相は存在しなくなる。しかし, 温度を上げていくと,  $\mu_1^{0g}$  は急激に減少し, 沸点( $T_b$ )で  $[\mu_1^l(T_b, x_1) = \mu_1^{0g}(T_b)]$  となり, 外圧と等しい蒸気圧の気相が出現し, 2相平衡の状態になる。([蒸気→溶液]に変化しても, 系全体の $G$ が変化しない,  $G$ が最小の状態)

・沸点上昇, 凝固点降下の式  $\Rightarrow \mu^{0l}$  の温度変化 (圧力 $P$ 一定)

・浸透圧の式  $\Rightarrow \mu^{0l}$  の圧力変化 (温度 $T$ 一定)

・束一的性質 $Y$ の表現式(すべて共通)

$$\Delta Y = K_s \cdot m_2 \quad (K_s: \text{溶媒の性質によって決まる定数})$$

$$(m_2: \text{溶質の質量モル濃度})$$

5章 化学平衡-1

5-1 化学反応の平衡の条件[温度 $T$ , 圧力(全圧) $P$ が一定の系]

・化学反応式:  $aA + bB \rightarrow cC + dD$ , or  $aA + bB = cC + dD$

一般式:  $\sum v_i A_i = 0$ ,  $[\sum v_i = (c + d) - (a + b) = \Delta v]$  ( $v_i, \Delta v$ : 単位なし)

・反応進度(反応進行度) $\xi$ の定義:  $n_i(\xi) = n_i^0 + v_i \times \xi$  [ $\xi$ の単位: mol]

・反応が $\xi \rightarrow \xi + d\xi$ に進行したときの, 成分 $i$ の物質の質量の変化量  $dn_i$

$$dn_i = n_i(\xi + d\xi) - n_i(\xi) = [n_i^0 + v_i \times (\xi + d\xi)] - [n_i^0 + v_i \times \xi] = v_i d\xi$$

・( $\xi \rightarrow \xi + d\xi$ )に対する, 系全体のギブズエネルギー $G$ の変化量(全微分)  $dG$

$$dG = -SdT + VdP + \sum (\mu_i \cdot dn_i) \quad G(\xi) = \sum n_i(\xi) \cdot \mu_i(\xi)$$

$$(T, P) \text{ 一定} \quad dG = \sum (\mu_i \cdot dn_i) = \sum (\mu_i \cdot v_i d\xi) = \left( \sum v_i \mu_i \right) d\xi = (\Delta_r G) d\xi \quad (5)$$

$$\Delta_r G = (c\mu_C + d\mu_D) - (a\mu_A + b\mu_B) \quad \begin{matrix} \text{(反応進度 } \xi = 1 \text{ mol)} \\ \text{(反応進度 } \xi \text{ での値)} \end{matrix}$$

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} d\xi = \sum (\mu_i \cdot dn_i) = \left( \sum v_i \mu_i \right) d\xi = (\Delta_r G) d\xi$$

$$\therefore \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \Delta_r G = \sum v_i \mu_i = (c\mu_C + d\mu_D) - (a\mu_A + b\mu_B)$$

5章 化学平衡-2

・化学反応の平衡の条件=系全体の $G$ が最小

$$(a) dG < 0: \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \Delta_r G < 0 \rightarrow d\xi > 0$$

反応は正方向に進む

$$(b) dG < 0: \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \Delta_r G > 0 \rightarrow d\xi < 0$$

反応は逆方向に進む

$$(c) \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \Delta_r G = 0 \rightarrow dG = 0$$

反応は進まない(化学平衡)

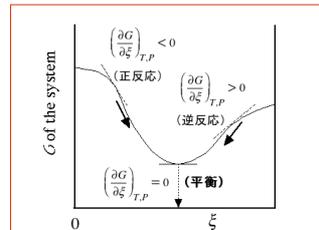


図 5-a. 系全体の  $G$  の  $\xi$  に対する変化

5-2 気相中(理想気体混合物)での化学反応の平衡

5-3 溶液中(理想希薄溶液)での化学反応の平衡

(2)気相反応・溶液内反応の平衡定数の表現

(平衡の条件に, それぞれの化学ポテンシャルを代入して, まとめるだけ)

$$\text{平衡の条件: } \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \Delta_r G = \sum v_i \mu_i = (c\mu_C + d\mu_D) - (a\mu_A + b\mu_B) = 0$$

$$\text{平衡定数(気相・溶液内): } \Delta_r G^\ominus(T) = -RT \ln K_p \quad \Delta_r G^{*1}(T, P) = -RT \ln K_m$$

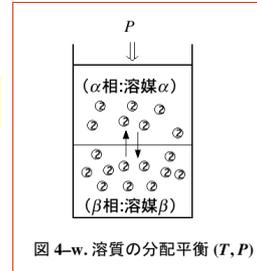
5章 化学平衡-3

5-4 不均一系の化学平衡

(1) 液相不均一系の化学平衡の例 (4-6 分配平衡)

$$dG = (\mu_2^\beta(T, P, x_2) - \mu_2^\alpha(T, P, x_2)) dn_2 = (\Delta_\alpha^\beta G_2) d\xi = 0$$

$$\begin{aligned} \therefore \Delta_\alpha^\beta G_2 &= \mu_2^\beta(T, P, x_2) - \mu_2^\alpha(T, P, x_2) \\ &= (\mu_2^{*\beta}(T, P) - \mu_2^{*\alpha}(T, P)) + RT \ln(x_2^\beta / x_2^\alpha) \\ &= \Delta_\alpha^\beta G_2^* + RT \ln(x_2^\beta / x_2^\alpha) = 0 \end{aligned}$$



(2) 固相-液相を含む化学平衡の例



$$\begin{aligned} \Delta_r G &= (\mu(\text{Ag}^+) + \mu(\text{Cl}^-)) - \mu(\text{AgCl}) \\ &= [(\mu^{*\text{Ag}^+} + \mu^{*\text{Cl}^-}) - \mu^0(\text{AgCl})] + RT \ln m(\text{Ag}^+) \cdot m(\text{Cl}^-) \\ &= \Delta_r G^* + RT \ln m(\text{Ag}^+) \cdot m(\text{Cl}^-) = 0 \end{aligned}$$

5-5 (4-7) ギブズの相律 [多相系]

$$f = (2 + c'p) - [p + c'(p-1) + r + m]$$

5-6 多相平衡<参考>

$$= 2 + [c' - (r + m)] - p = 2 + c' - p$$

5-7 標準生成ギブズエネルギー

5章 化学平衡-4

5-8 平衡に及ぼす圧力・温度の影響-ル・シャトリエの法則-1

5-8-1 平衡に及ぼす圧力の影響 (温度一定)

◎重要: 全圧Pが増加⇒系全体の体積Vは減少する。

基本的に、体積減少の方向に平衡位置(ξ)はずれる。

$$\begin{aligned} dV &= \sum \bar{V}_i \cdot dn_i = \sum \bar{V}_i \cdot (v_i d\xi) = (\sum v_i \bar{V}_i) d\xi = (\Delta_r V) d\xi && \text{(系の体積)} \\ &= (\partial V / \partial \xi)_{T, P} d\xi = [(c\bar{V}_C + d\bar{V}_D) - (a\bar{V}_A + b\bar{V}_B)] d\xi && V(\xi) = \sum n_i(\xi) \cdot \bar{V}_i(\xi) \end{aligned}$$

<注意: Δ<sub>r</sub>Vは反応進度がξのときの、生成物と反応物の体積の差>

圧力増加の影響

- (1) dV < 0: Δ<sub>r</sub>V < 0 なら, dξ > 0 → 平衡位置は正反応の方向にずれる。
- (2) dV < 0: Δ<sub>r</sub>V > 0 なら, dξ < 0 → 平衡位置は逆反応の方向にずれる。
- (3) Δ<sub>r</sub>V = 0 なら, dV = 0 → 平衡位置は全圧の影響を受けない。

5-8-2 平衡定数の圧力依存性

(1) 気相平衡  $(\partial \ln K_p / \partial P)_T = 0$   $(\partial \ln K_x / \partial P)_T = -\Delta_r v \cdot V_{\text{ideal, m}}^0 / RT = -\Delta_r v / P$

(2) 液相平衡  $(\partial \ln K_x / \partial P)_T = -\Delta_r V^* / RT$   $(\partial \ln K_m / \partial P)_T = -\Delta_r V^* / RT$

5章 化学平衡-5

5-8-3 平衡に及ぼす温度の影響 (圧力一定)

◎重要: 系の温度 $T$ が増加 $\Rightarrow$ 系は熱を吸収 $\Rightarrow$ 系全体のエンタルピー $H$ は増加  
 基本的に, 吸熱反応の方向に平衡位置( $\xi$ )はずれる。

$$dH = \sum \bar{H}_i \cdot dn_i = \sum \bar{H}_i \cdot (v_i d\xi) = \left( \sum v_i \bar{H}_i \right) d\xi = (\Delta_r H) d\xi$$

$$= \left( \frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P} d\xi = [c\bar{H}_C + d\bar{H}_D] - [a\bar{H}_A + b\bar{H}_B] d\xi$$

温度増加の影響

- (1)  $dH > 0$ :  $\Delta_r H > 0$  なら,  $d\xi > 0 \rightarrow$  平衡位置は正反応の方向にずれる。
- (2)  $dH > 0$ :  $\Delta_r H < 0$  なら,  $d\xi < 0 \rightarrow$  平衡位置は逆反応の方向にずれる。
- (3)  $\Delta_r H = 0$  なら,  $dH = 0 \rightarrow$  平衡位置は温度の影響を受けない。

5-8-4 平衡定数の温度依存性

(1) 気相平衡  $\left( \frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_P = \Delta_r H^\circ / RT^2$        $\left( \frac{\partial \ln K_c}{\partial T} \right)_P = \Delta_r U^\circ / RT^2$

(2) 液相平衡  $\left( \frac{\partial \ln K_x}{\partial T} \right)_P = \Delta_r H^* / RT^2$        $\left( \frac{\partial \ln K_m}{\partial T} \right)_P = \Delta_r H^* / RT^2$

5-9 平衡定数と, 標準状態での生成物と反応物の熱力学量の差

(5-8-5) 標準エントロピー変化

$$\Delta_r G^* = -RT \ln K_x, \quad \Delta_r G^* = \Delta_r H^* - T \Delta_r S^*$$

8章 化学反応速度-1

8-1 化学反応速度の一般的な表現

(1) 化学反応速度 ( $J$  or  $v$ )

・反応が  $\xi \rightarrow \xi + d\xi$  に進行したときの, 成分 $i$ の物質量的変化量  $dn_i$

$$dn_i = n_i(\xi + d\xi) - n_i(\xi) = \left[ n_i^0 + v_i \times (\xi + d\xi) \right] - \left( n_i^0 + v_i \times \xi \right) = v_i d\xi$$

・化学反応速度 $J$ と, 化学反応速度 $v$  (単位体積あたりの反応速度)

$$J = \dot{\xi} = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{v_i} \frac{dn_i}{dt} \quad v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{V} \frac{1}{v_i} \frac{dn_i}{dt} = \frac{1}{v_i} \frac{d}{dt} \left( \frac{n_i}{V} \right) = \frac{1}{v_i} \frac{dC_i}{dt} = \frac{1}{v_i} \frac{d[I]}{dt}$$

8-2 一次反応と二次反応の速度式

・反応次数と速度式(微分型, 積分型), 一次反応・二次反応

・反応機構の違いが速度式の違いを生み出している。

$$v = -\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k(a-x) \rightarrow \ln \frac{a}{a-x} = kt$$

$$v = -\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k(a-x)^2 \rightarrow \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = kt$$

$$-\frac{1}{a-b} \left( -\ln \frac{a-x}{a} + \ln \frac{b-x}{b} \right) = kt \rightarrow \frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = kt$$

●  $k$ : 反応速度定数  
(反応の速さを示す)  
( $E$ を含む)

8章 化学反応速度-2

8-3 反応次数の決定

- (1) 半減期
- (2) 微分法

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

(2) いろいろな複合反応

- 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。

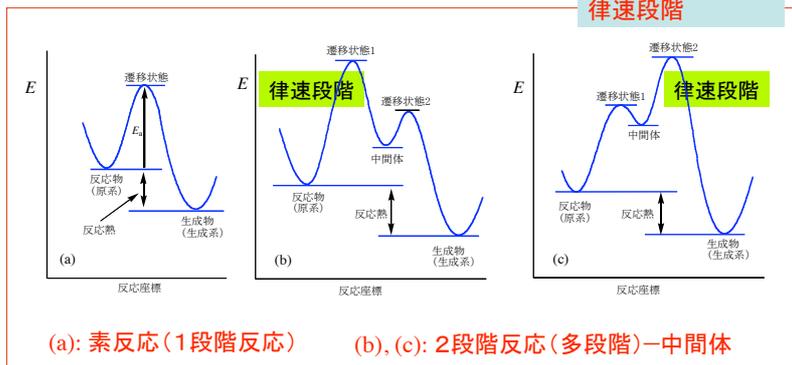
- ④-1 実験条件によって, 一次反応や二次反応になる例

8章 化学反応速度-3

○反応のエネルギープロフィール

[多段階反応での律速段階]

活性化エネルギー-律速段階



活性化エネルギー $E_a$ は反応速度定数 $k$ に含まれる。  
 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。

8章 化学反応速度-4

8-5 反応速度定数  $k$  の温度依存性

8-5-1 活性化エネルギー

・反応速度定数  $k$  と温度  $T$  との関係:

$$\ln k = -\frac{E}{RT} + \ln A \quad k = Ae^{-E/RT} = A \exp(-E/RT)$$

8-5-2 Arrhenius の考え方-定性的な理論

・反応機構: 活性錯合体(活性化状態にある錯合体)の存在



8-5-3 化学反応の活性化エネルギー  $E$  と濃度平衡定数  $K_c$  との関係

$$\left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial T}\right)_P = \frac{E_1 - E_{-1}}{RT^2}$$

8-5-4 活性化エネルギー  $E$  と反応熱との関係  $\Delta_r U^\ominus$  ( $\Delta_r H^\ominus$ ),  $\Delta_r \bar{H}^\ddagger$

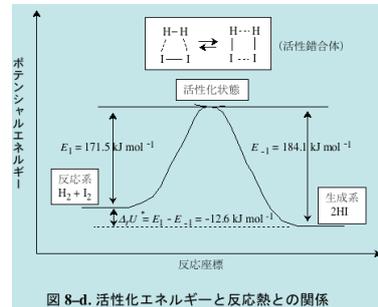


図 8-d. 活性化エネルギーと反応熱との関係

8章 化学反応速度-5

8-6 活性化エネルギーと律速段階(多段階反応)

8-7 反応速度定数の理論

8-7-3 遷移状態理論-半定量的な理論(溶液内反応にも適用できる)

(1) 反応速度定数  $k$  に対する遷移状態理論での表現

・遷移状態理論では反応系の分子と活性錯合体が平衡にあると考える。



・反応速度式  $v = \frac{d[C]}{dt} = k_2 [(ABC)^\ddagger]$  問題となるのは,  $k_2$  の表現と活性錯合体の濃度

$$k_2 = v_{BC} = k_B T / h \quad K_c^\ddagger = \frac{[(ABC)^\ddagger]}{[A][BC]}, \quad \therefore [(ABC)^\ddagger] = K_c^\ddagger [A][BC]$$

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = \frac{k_B T}{h} \cdot K_c^\ddagger [A][BC] = k [A][BC]$$

$$\therefore k = \frac{k_B T}{h} K_c^\ddagger \quad \text{(基本式)}$$

(2) (3) 反応速度定数  $k$  の温度・圧力依存性→活性化状態の考察