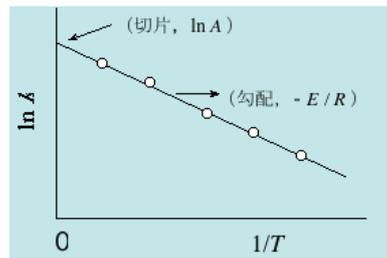


8章 化学反応速度
 8-5 反応速度定数 k の温度依存性
 8-5-1 活性化エネルギー



・反応速度定数 k と温度 T との関係: $\ln k \propto 1/T$



$$\ln k = -\frac{E}{RT} + \ln A$$

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

測定点が2個(よくないが)

$$\ln \frac{k(T)}{k(T_0)} = -\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$$

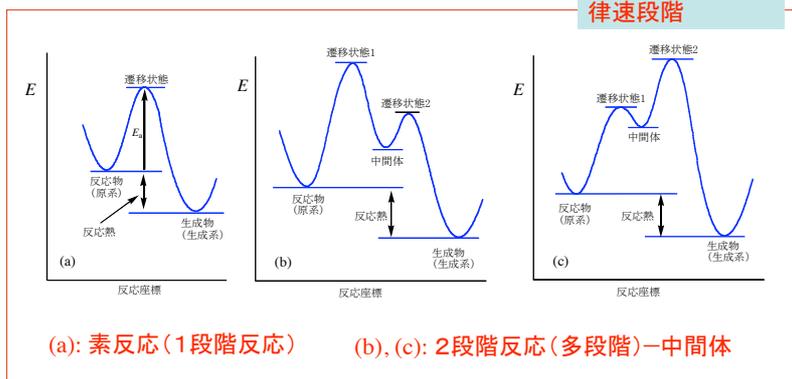
図 8-c. 反応速度定数 k の温度変化

E : 活性化エネルギー (J mol^{-1})
 A : 頻度因子
 (分子論的な理解は?)

○反応のエネルギープロフィール

[ここでは図(a)について考える(素反応)]

活性化エネルギー
 律速段階



(a): 素反応 (1段階反応) (b), (c): 2段階反応 (多段階)-中間体

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。

8-5-2 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



- ・活性錯合体の濃度: Boltzmann分布式

$$\frac{\text{単位体積あたりの活性錯合体の分子数}([A_aB_b]^{\ddagger})}{\text{単位体積あたりの反応物の分子数のべき乗}([A]^a[B]^b)} = A' e^{-E/RT}$$

- ・反応速度: 活性錯合体の濃度に比例

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{p} \frac{d[P]}{dt} = A'' [A_aB_b]^{\ddagger} = A e^{-E/RT} [A]^a [B]^b = k [A]^a [B]^b$$

$$\therefore k = A e^{-E/RT}$$

$$E = E[A_aB_b]^{\ddagger} - [aE(A) + bE(B)] \quad (\text{最小値})$$

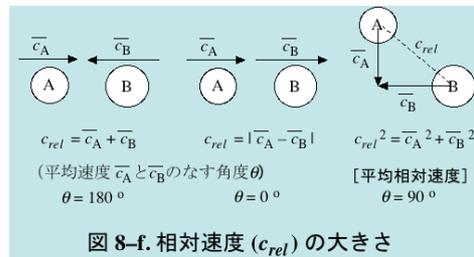
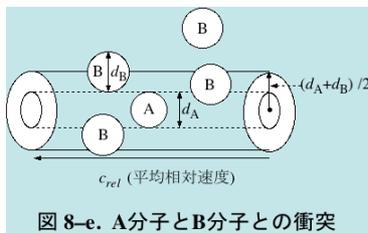
<注> 活性錯合体の濃度: Boltzmann分布式では, 結局, 反応物と活性錯合体が平衡になっていることを示唆している。(遷移状態理論)

○8-7-2 衝突理論(気相反応)-<付録8章-2A:2分子反応参照>

- ・気相2分子反応: $A + B \rightarrow \text{Products}$ を考える
- ・単位体積中に分子Aを N_A 個, 分子Bを N_B 個含む気体での単位時間・単位体積中で生じる衝突数(全衝突数: Z_{AB})

$$Z_{AB} = \pi[(d_A + d_B)/2]^2 \cdot c_{rel} \cdot N_A N_B$$

$$= \pi[(d_A + d_B)/2]^2 \cdot \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}} \cdot N_A N_B = 2\sigma_{AB} \cdot \sqrt{\frac{2kT}{\pi\mu}} \cdot N_A N_B$$



- ・衝突した分子A, Bがすべて反応して, 生成物になるわけではない。
あるエネルギーの限界値 ε を超えるような衝突が反応に有効である。
- ・2つの自由度について, ε 以上の運動エネルギーをもつ分子の割合(N_ε/N)
[分子の速度には分布がある-Maxwell-Boltzmann分布]

$$\frac{N_\varepsilon}{N} = e^{-\varepsilon/kT} = e^{-E/RT}$$

- ・上式は2つの分子がそれぞれ一つの自由度をもつ場合と同じであるので, 分子の衝突において, これを適用する。

ε 以上の衝突エネルギーをもつ衝突数-有効衝突数(Z_{eff})

$$\frac{Z_{\text{eff}}}{Z_{\text{AB}}} = e^{-\varepsilon/kT} = e^{-E/RT}, \quad \therefore Z_{\text{eff}} = Z_{\text{AB}} \cdot e^{-E/RT}$$

- ・反応速度式(単位体積中の分子数の変化): $A + B \rightarrow \text{Products}$

$$-\frac{dN_A}{dt} = -\frac{dN_B}{dt} = Z_{\text{eff}} = Z_{\text{AB}} \cdot e^{-E/RT} = \left(2\sigma_{\text{AB}} \cdot \sqrt{\frac{2kT}{\pi\mu}} \cdot e^{-E/RT} \right) N_A N_B$$

- ・反応速度式(容量モル濃度 c_i に変換): $c_A = N_A/L, c_B = N_B/L$

$$-\frac{dc_A}{dt} = -\frac{dc_B}{dt} = \left(2L\sigma_{\text{AB}} \cdot \sqrt{\frac{2kT}{\pi\mu}} \cdot e^{-E/RT} \right) c_A c_B = k c_A c_B$$

$$\therefore k = L \cdot 2\sigma_{\text{AB}} \cdot \sqrt{\frac{2kT}{\pi\mu}} \cdot e^{-E/RT} \quad (= A e^{-E/RT})$$

$$A = L \cdot 2\sigma_{\text{AB}} \cdot \sqrt{2kT / \pi\mu} \quad (\text{単位濃度あたりの衝突数に比例})$$

- ・反応速度式(立体因子 $p (< 1)$ を考慮):

$$-\frac{dc_A}{dt} = -\frac{dc_B}{dt} = p \left(2L\sigma_{\text{AB}} \cdot \sqrt{\frac{2kT}{\pi\mu}} \cdot e^{-E/RT} \right) c_A c_B = k c_A c_B$$

$$\therefore k = p \cdot L \cdot 2\sigma_{\text{AB}} \cdot \sqrt{\frac{2kT}{\pi\mu}} \cdot e^{-E/RT} \quad (= A e^{-E/RT})$$

$$A = p \cdot L \cdot 2\sigma_{\text{AB}} \cdot \sqrt{2kT / \pi\mu}$$

・アレニウスの式-速度定数の温度依存性

$$k = Ae^{-E/RT} = A \exp(-E/RT) \quad (k \text{ は反応の速さを示す})$$

E : 活性化エネルギー(遷移状態-活性化状態と原系とのエネルギー差)
 A : 頻度因子(単位時間, 単位濃度, 単位体積中の衝突数に比例-気相)

(A の単位: 1次反応 s^{-1} , 2次反応 $dm^3 mol^{-1} s^{-1}$)

アレニウスの式は, 化学反応とは「活性化エネルギー以上のエネルギーをもつ分子がエネルギーの山を越えるという現象である」という化学反応の本質と, 「活性化エネルギー以上のエネルギーをもつ分子の割合は $\exp(-E/RT)$ に等しい(Boltzmann分布式)」という事実を正しくとらえて表現している。(ただし, E を理論計算で求めるのは困難-定性的)

$$\ln k = -\frac{E}{RT} + \ln A$$

$\ln k$ vs $(1/T)$ プロットが直線になれば, パラメータ A, E が求められる。
(アレニウスプロット)

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

・化学反応: $aA + bB \rightarrow pP + qQ$

・定温, 定圧下で平衡: $aA + bB = pP + qQ$

$$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k_1[A]^a[B]^b - k_{-1}[P]^p[Q]^q = 0$$

$$(v_f = k_1[A]^a[B]^b, v_r = k_{-1}[P]^p[Q]^q, v_f = v_r)$$

$$\therefore \frac{[P]^p[Q]^q}{[A]^a[B]^b} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K_c$$

・正逆反応の速度定数 k_1, k_{-1} とそれぞれの活性化エネルギー E_1, E_{-1} :

$$k_1 = A_1 e^{-E_1/RT}, k_{-1} = A_{-1} e^{-E_{-1}/RT}$$

$$\therefore K_c = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{A_1}{A_{-1}} e^{-(E_1 - E_{-1})/RT} = \frac{A_1}{A_{-1}} \exp[-(E_1 - E_{-1})/RT]$$

対数をとって, 温度で偏微分を行うと

$$\ln K_c = -\frac{E_1 - E_{-1}}{RT} + \text{const.}, \quad \left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial T}\right)_P = \frac{E_1 - E_{-1}}{RT^2}$$

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

(1) 気相中での反応

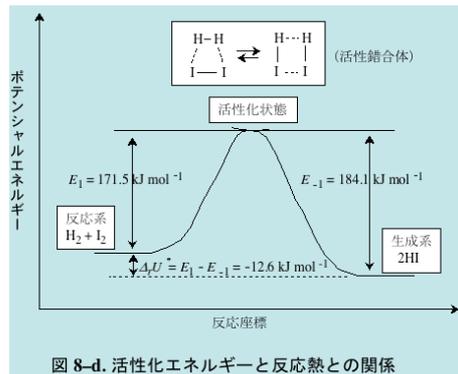
$$\left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta_r U^\ominus}{RT^2}$$

$$\therefore E_1 - E_{-1} = \Delta_r U^\ominus$$

$$= \Delta_r H^\ominus - \Delta_r(PV)$$

$$= \Delta_r H^\ominus - \Delta v \cdot RT$$

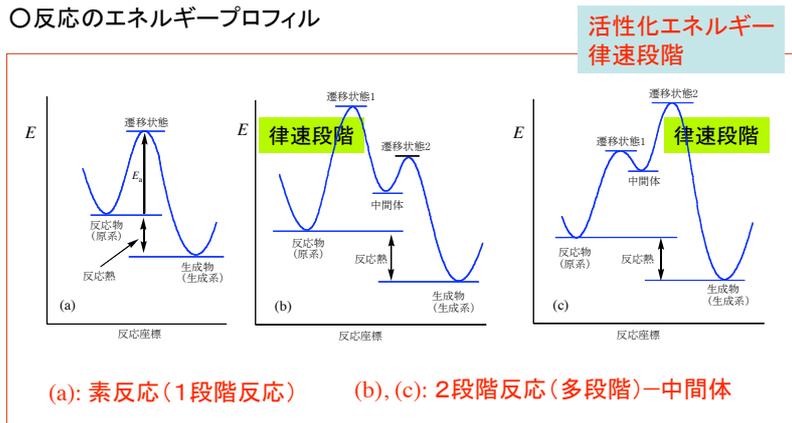
$$\left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial(1/T)}\right)_P = -\frac{\Delta_r U^\ominus}{R}$$



(2) 溶液相中での反応<省略>

8-6 活性化エネルギーと律速段階(多段階反応)

○反応のエネルギープロフィール



<注: 溶液内反応の速度参照> 溶液内での反応は, 反応物分子が相互に衝突するばかりでなく, その周囲に存在する溶媒分子の及ぼす力を絶えず受けている。それゆえ, 溶液内反応は複雑である。拡散律速反応もある。

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



・反応速度式: $v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[BC]}{dt} = \frac{d[AB]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = k[A][BC]$

・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

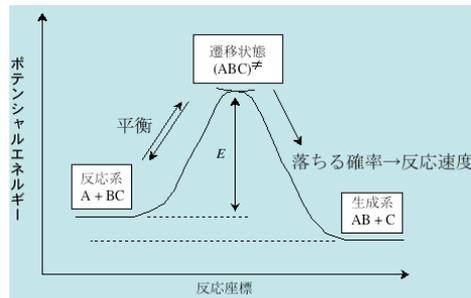


図 8-g. 遷移状態と反応速度の説明図

- ・反応速度定数 k_2 (分解速度, 一次反応, s^{-1})
 活性錯合体 $(ABC)^\ddagger$ のB-C結合の振動数に等しいと考える: $k_2 = \nu_{BC}$
 一つの振動子あたりの振動運動エネルギー: $\epsilon = k_B T = h \nu_{BC}$

$\therefore k_2 = \nu_{BC} = k_B T / h$ (h :プランク定数, k_B :ボルツマン定数)

(速度式) $v = \frac{d[C]}{dt} = k_2[(ABC)^\ddagger] = \nu_{BC}[(ABC)^\ddagger] = \frac{k_B T}{h} \cdot [(ABC)^\ddagger]$

- ・活性錯合体の濃度
 反応系と活性錯合体は平衡にあるので、濃度平衡定数を考える:

$K_c^\ddagger = \frac{[(ABC)^\ddagger]}{[A][BC]}, \therefore [(ABC)^\ddagger] = K_c^\ddagger [A][BC]$

- ・速度式と反応速度定数

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

・遷移状態理論は何に役立つのか: **遷移状態の考察**

(2) 反応速度定数 k の温度依存性 $k = (k_B T / h) K_c^\ddagger$

・実験で求まる反応速度定数 k の表現とその温度依存性

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

$$\therefore \left(\frac{\partial \ln k}{\partial T} \right)_P = \frac{E}{RT^2}$$

・遷移状態理論での反応速度定数 k の表現とその温度依存性

$$k = \frac{k_B T}{h} K_c^\ddagger, \quad \ln k = \ln \frac{k_B T}{h} + \ln K_c^\ddagger$$

$$\therefore \left(\frac{\partial \ln k}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{T} + \left(\frac{\partial \ln K_c^\ddagger}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{RT^2} \left[RT + RT^2 \left(\frac{\partial \ln K_c^\ddagger}{\partial T} \right)_P \right]$$

・両式を比較すると

$$E = RT + RT^2 \left(\frac{\partial \ln K_c^\ddagger}{\partial T} \right)_P$$

$$E = RT + RT^2 \left(\frac{\partial \ln K_c^\ddagger}{\partial T} \right)_P$$

(a) 気相反応

$$\left(\frac{\partial \ln K_c^\ddagger}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta U^\ddagger}{RT^2} \quad [\Delta H^\ddagger = \Delta U^\ddagger + \Delta(PV)^\ddagger]$$

$$E = RT + \Delta U^\ddagger = RT + [\Delta H^\ddagger - RT(1-n)] = \Delta H^\ddagger + nRT$$

$$k = (k_B T / h) K_c^\ddagger \rightarrow \Delta G^\ddagger = -RT \ln K_c^\ddagger$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger$$

(b) 溶液内反応

$$E = \Delta H^\ddagger + RT$$

<以下付録参照>

(3) 反応速度定数 k の圧力依存性 $k = (k_B T / h) K_c^\ddagger$

・溶液内反応: 活性化体積

$$k = \frac{k_B T}{h} K_c^\ddagger, \quad \ln K_c^\ddagger = \ln K_x^\ddagger - \ln V_{1,m}^{\ddagger 0} \Delta v^\ddagger$$

$$\left(\frac{\partial \ln K_c^\ddagger}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial \ln K_x^\ddagger}{\partial P} \right)_T + \Delta v^\ddagger \cdot \beta = -\frac{\Delta V_x^\ddagger}{RT} + \Delta v^\ddagger \cdot \beta \cong -\frac{\Delta V_x^\ddagger}{RT}$$

$$\beta = -(1/V_1^0)(\partial V_1^0 / \partial P)_T$$

$$\therefore \left(\frac{\partial \ln k}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial \ln K_c^\ddagger}{\partial P} \right)_T \cong -\Delta V_x^\ddagger / RT$$

$$\Delta V_x^\ddagger = \bar{V}_x^\ddagger (\text{activated complex}) - \sum n_i \bar{V}_{i,x}^\ddagger (\text{all reactants})$$

・反応速度定数の圧力依存性

$$d \ln k = \left(\frac{\partial \ln k}{\partial P} \right)_T dP = \left(-\Delta V_x^\ddagger / RT \right) dP$$

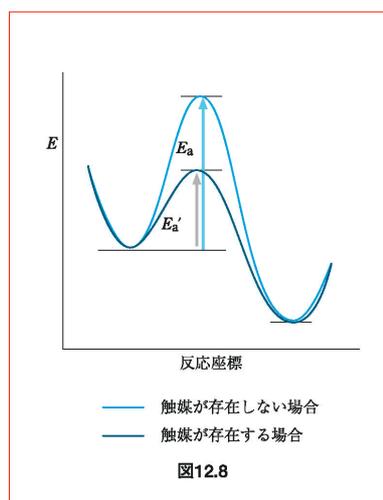
$$\therefore \int d \ln k = \int_{P_0}^P \left(-\Delta V_x^\ddagger / RT \right) dP \rightarrow \ln \left(\frac{k_P}{k_0} \right) = -\frac{\Delta V_x^\ddagger}{RT} (P - P_0)$$

8-8 触媒の働き

・触媒とは

活性化エネルギーが低い新たな反応の道筋を開くもので、反応の前後でその組成や質量に変化がないもの

触媒は活性化エネルギーを低くするので、反応系が平衡にあるなら平衡に達するまでに必要な時間は短くなる。しかし、触媒は反応熱に影響を与えない(正確には生成物と反応物との標準状態の化学ポテンシャル)ので、平衡定数は変化しない。



・触媒(作用)の分類

- 均一系触媒(作用) — 反応系と同じ相
- 不均一系触媒(作用) — 異なる相

・触媒と反応例 — <省略>