

反応速度論

未だ研究途上

数学：微分方程式

計算機で数値解を求めるのが普通

- 平衡論：静の世界（死の世界）
反応物と生成物の間の関係
完成した学問（熱力学・統計力学）
- 反応速度論：動の世界（生の世界）
反応の素過程（細かく分けることのできる最小反応単位）について解かないといけない
未完成の学問？！（絶対反応速度論）

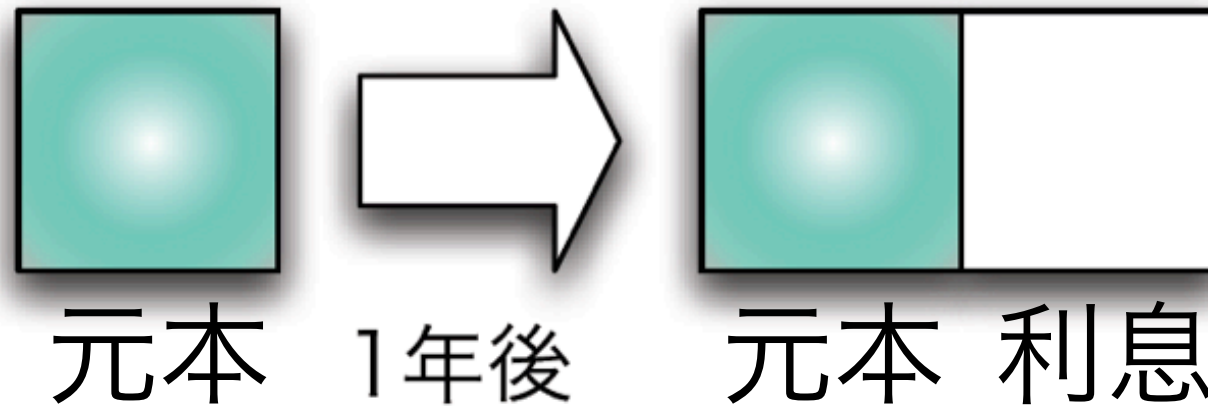
数学の復習を少々！

eってなんなん？

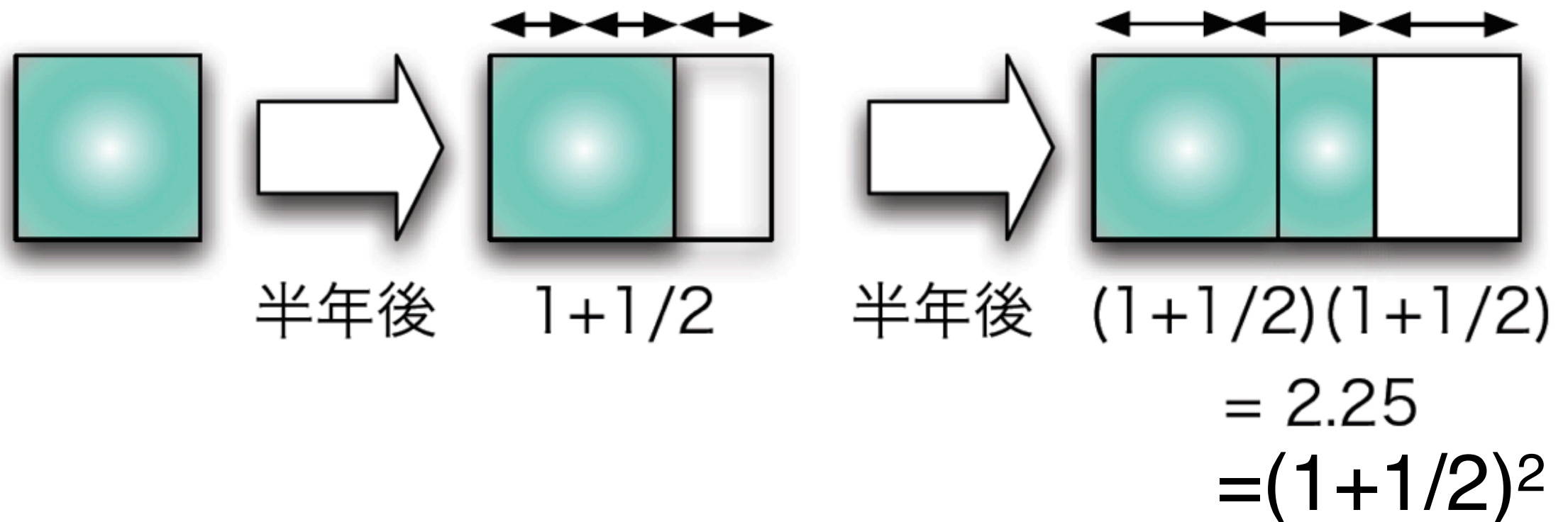
eの定義

eの定義：金利編

年利（金利） 100 %



途中で解約しても同じ利率で日割りしてくれるなら，どうする？



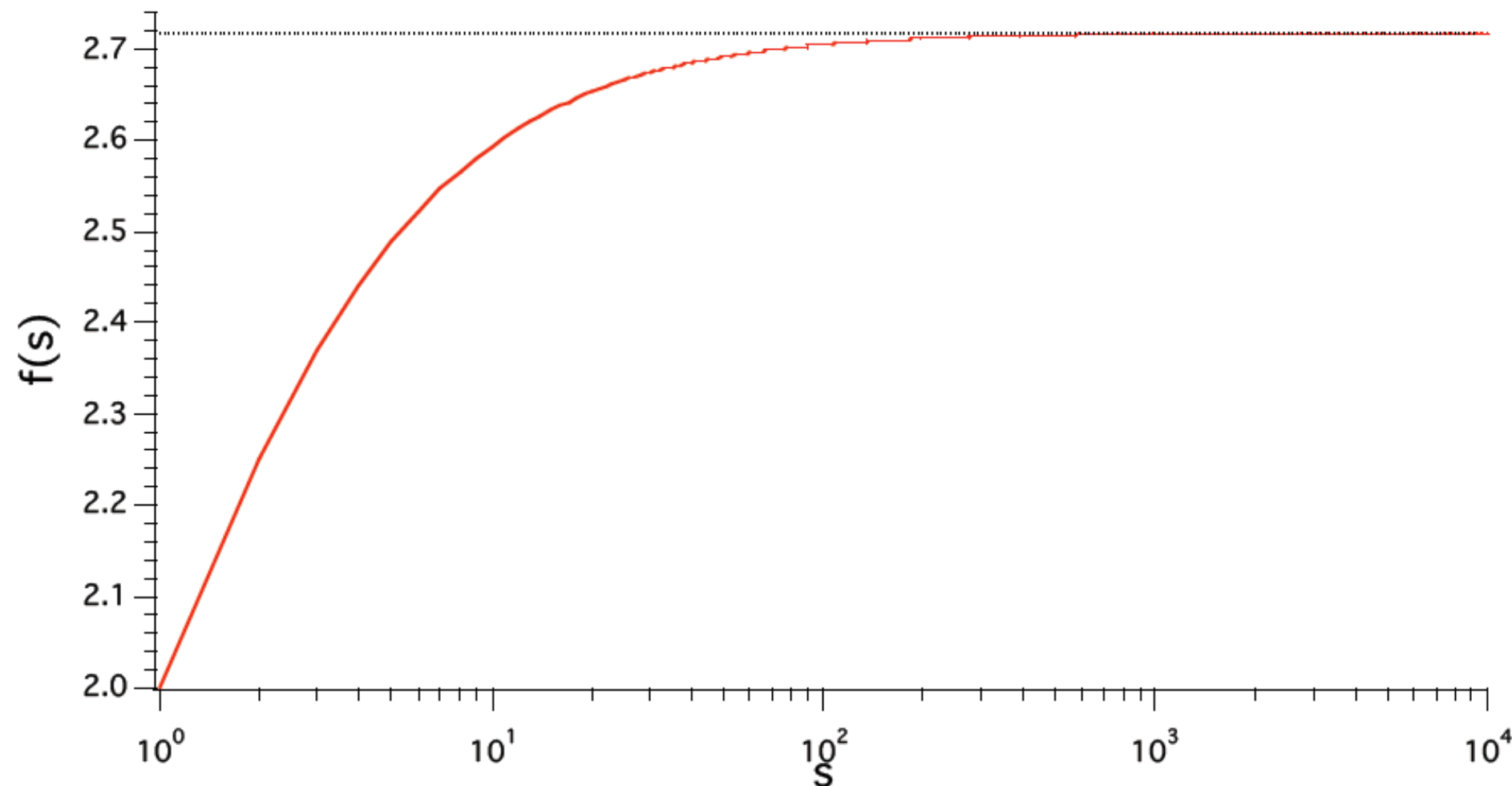
あれ増えた！じゃ，毎日解約・契約を繰り返したた1年後どうなる？

$$\left(1 + \frac{1}{365}\right)^{365} = 2.7145\dots$$

さらに増えた。もっと細かくしたらどうなるんだろうか？次式で定義される s と $f(s)$ をプロットしてみよう。

$$f(s) = \left(1 + \frac{1}{s}\right)^s \quad s \rightarrow \infty$$

横軸は対数であるが、 $f(s)$ はある値に収束する。
この値が自然対数の底 e である。



$$e \equiv \lim_{s \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{1}{s}\right)^s = 2.71828182845905\dots$$

フナヒトハシフタハシヒトハシフタハシ
鮒一箸二箸一箸二箸

e^x の x をひろう関数は？

$\exp(x) \equiv e^x$ とも書く

$$\log_e x \equiv \ln x$$

ラテン語: *logarithmus naturalis* であることを
を強調して、特に $\ln x$ と記すこともある。

対数 logarithm

$$\log_e e^x \equiv \ln e^x = x$$

$$x = 1, \ln e = 1$$

$$\ln e^x = x = x \ln e$$

$$x + y = \ln e^{x+y} = \ln (e^x e^y)$$

$$x + y = \ln e^x + \ln e^y, \quad e^x = A, e^y = B$$

$$\ln(AB) = \ln A + \ln B$$

$$x - y = \ln e^{x-y} = \ln(e^x / e^y)$$

$$x - y = \ln e^x - \ln e^y$$

$$\ln(A/B) = \ln A - \ln B$$

底eの場合

自然対数

natural
logarithm

$$u = e^x \implies \ln u = \ln e^x = x$$

$$u^c = (e^x)^c = e^{xc}$$

$$\ln u^c = \ln e^{xc} = cx = c \ln e^x = c \ln u$$

$$\ln u^c = c \ln u$$

$$e^{\ln x} = y$$

両辺の $\ln$ をとる

$$\begin{aligned} \ln(e^{\ln x}) &= \ln y \\ &= \ln x \text{ なので} \end{aligned}$$

$$e^{\ln x} = x$$

底(base)の変換

$$\log_{10} \Leftrightarrow \ln$$

1)

$$x = e^y$$

$$\ln x = \ln e^y = y \ln e = y$$

$$\log_{10} x = y \log_{10} e = (\log_{10} e) \ln x$$

$$\log_{10} e = 0.43429448..., \quad \frac{1}{\log_{10} e} = 2.302585...$$

2)

$$x = 10^y$$

$$\log_{10} x = y, \quad \ln x = y \ln 10$$

$$\ln x = (\ln 10) \log_{10} x$$

$$\ln 10 = 2.302585..., \quad \frac{1}{\ln 10} = 0.43429448...$$

微分しても元に戻る関数？

e^x しかない！

微分しても元に戻る関数は、自然現象を説明するための微分方程式の解としてよく出てくる。なぜ微分しても元に戻るのか証明する必要がある。

ここから証明

$$\frac{de^x}{dx} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{e^{x+\Delta x} - e^x}{\Delta x} = e^x \left(\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{e^{\Delta x} - 1}{\Delta x} \right)$$

置き換え

e の定義

$$e = \lim_{s \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{1}{s}\right)^s = \lim_{u \rightarrow 0} (1 + u)^{\frac{1}{u}}, \quad u = \frac{1}{s}$$

自然対数をとる

$$\begin{aligned} \ln e = 1 &= \ln \left[\lim_{u \rightarrow 0} (1 + u)^{\frac{1}{u}} \right] = \lim_{u \rightarrow 0} \ln (1 + u)^{\frac{1}{u}} \\ &= \lim_{u \rightarrow 0} \frac{1}{u} \ln(1 + u) \end{aligned}$$

以下の置き換えを行う

$$\ln(1 + u) = \Delta x, \quad e^{\ln(1+u)} = 1 + u = e^{\Delta x}$$

$$u = e^{\Delta x} - 1, \quad u \rightarrow 0 \Rightarrow \Delta x \rightarrow 0$$

$$1 = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta x}{e^{\Delta x} - 1}, \quad 1 = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{e^{\Delta x} - 1}{\Delta x}$$

$$\frac{de^x}{dx} = e^x \underbrace{\left(\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{e^{\Delta x} - 1}{\Delta x} \right)}_{=1} = e^x$$

$$\frac{de^x}{dx} = e^x$$

微分したら元に戻る関数

$$\frac{df}{dx} = f, \quad \frac{df}{f} = dx$$

$$\int \frac{1}{f} df = \int \frac{d \ln f}{df} df = \ln f$$

$$= \int dx = x + c$$

$$\ln f = x + c$$

$$e^{\ln f} = e^{x+c}, \quad f = e^c e^x = Ae^x$$

$$\frac{\mathrm{d}e^{Ax}}{\mathrm{d}x} :$$

$$X = Ax, \quad \frac{\mathrm{d}e^{Ax}}{\mathrm{d}x} = \frac{\mathrm{d}e^X}{\mathrm{d}X} \frac{\mathrm{d}X}{\mathrm{d}x} = e^X A = Ae^{Ax}$$

$$\frac{\mathrm{d}e^{Ax^2}}{\mathrm{d}x} :$$

$$X = Ax^2, \quad \frac{\mathrm{d}e^{Ax^2}}{\mathrm{d}x} = \frac{\mathrm{d}e^X}{\mathrm{d}X} \frac{\mathrm{d}X}{\mathrm{d}x} = e^X (2Ax) = 2Axe^{Ax^2}$$

別解2 $\frac{db^x}{dx}$ で微分して元に戻るのは $b=e$ であることを示そう

$$\frac{db^x}{dx} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{b^{x+\Delta x} - b^x}{\Delta x}$$

$$= b^x \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{b^{\Delta x} - 1}{\Delta x}$$

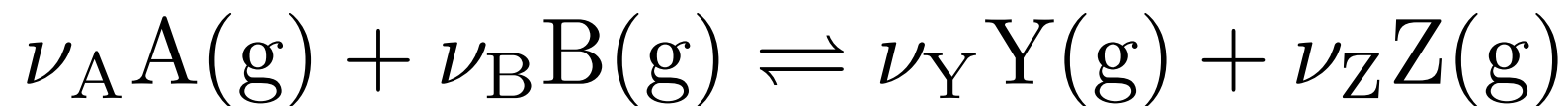
$$1 = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{b^h - 1}{h}, \quad b^h = 1 + h, \quad b = \lim_{h \rightarrow 0} (1 + h)^{\frac{1}{h}}$$

$$h = \frac{1}{s}, \quad b = \lim_{s \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{1}{s}\right)^s = e$$

$$\frac{d \ln x}{dx} = \frac{1}{x} \quad \text{の証明}$$

$$\begin{aligned} \frac{d \ln x}{dx} &= \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\ln(x + \Delta x) - \ln x}{\Delta x} \\ &= \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\ln \frac{x + \Delta x}{x}}{\Delta x} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\ln(1 + \frac{\Delta x}{x})}{\Delta x} \\ &= \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{1}{x} \frac{x}{\Delta x} \ln(1 + \frac{\Delta x}{x}) \\ &= \frac{1}{x} \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \ln(1 + \frac{\Delta x}{x})^{\frac{x}{\Delta x}} \\ &= \frac{1}{x} \lim_{s \rightarrow \infty} \ln(1 + \frac{1}{s})^s, \quad s = x / \Delta x \\ &= \frac{1}{x} \ln e = \frac{1}{x} \end{aligned}$$

化学反応の時間依存性は反応速度式(rate law)で
あらわされる



$$n_{\text{A}}(t) = n_{\text{A}0} - \nu_{\text{A}}\xi(t), \quad n_{\text{B}} = n_{\text{B}0} - \nu_{\text{B}}\xi(t)$$

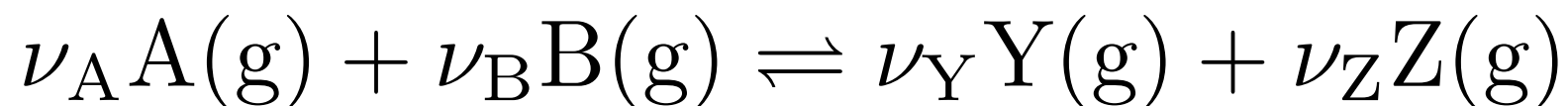
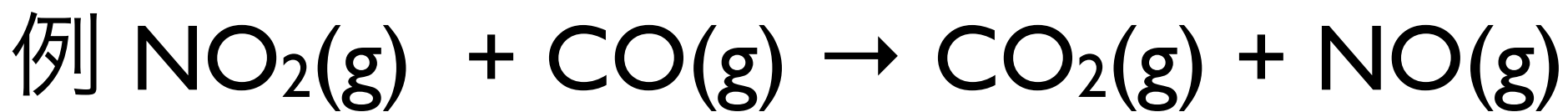
$$n_{\text{Y}}(t) = n_{\text{Y}0} + \nu_{\text{Y}}\xi(t), \quad n_{\text{Z}}(t) = n_{\text{Z}0} + \nu_{\text{Z}}\xi(t)$$

$$\frac{dn_{\text{A}}(t)}{dt} = -\nu_{\text{A}} \frac{d\xi(t)}{dt}$$

$$\frac{dn_{\text{B}}(t)}{dt} = -\nu_{\text{B}} \frac{d\xi(t)}{dt}$$

$$\frac{dn_{\text{Y}}(t)}{dt} = \nu_{\text{Y}} \frac{d\xi(t)}{dt}$$

$$\frac{dn_{\text{Z}}(t)}{dt} = \nu_{\text{Z}} \frac{d\xi(t)}{dt}$$



$$n_{\text{A}}(t) = n_{\text{A}0} - \nu_{\text{A}}\xi(t), \quad n_{\text{B}} = n_{\text{B}0} - \nu_{\text{B}}\xi(t)$$

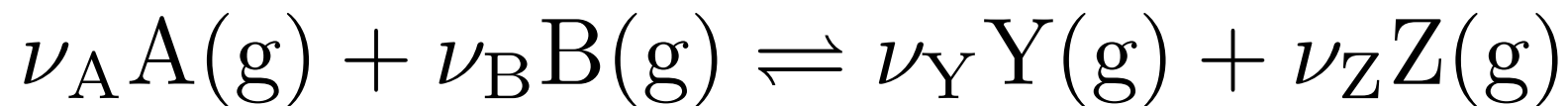
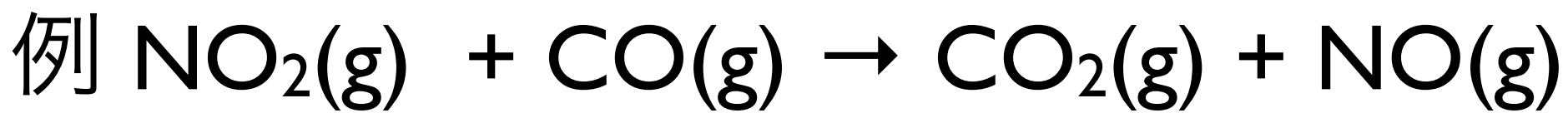
$$n_{\text{Y}}(t) = n_{\text{Y}0} + \nu_{\text{Y}}\xi(t), \quad n_{\text{Z}}(t) = n_{\text{Z}0} + \nu_{\text{Z}}\xi(t)$$

$$\frac{dn_{\text{A}}(t)}{dt} = -\nu_{\text{A}} \frac{d\xi(t)}{dt}$$

$$\frac{dn_{\text{B}}(t)}{dt} = -\nu_{\text{B}} \frac{d\xi(t)}{dt}$$

$$\frac{dn_{\text{Y}}(t)}{dt} = \nu_{\text{Y}} \frac{d\xi(t)}{dt}$$

$$\frac{dn_{\text{Z}}(t)}{dt} = \nu_{\text{Z}} \frac{d\xi(t)}{dt}$$



物質質量（モル数）はある時間 t で

$$n_{\text{A}}(t) = n_{\text{A}0} - \nu_{\text{A}}\xi(t), \quad n_{\text{B}} = n_{\text{B}0} - \nu_{\text{B}}\xi(t)$$

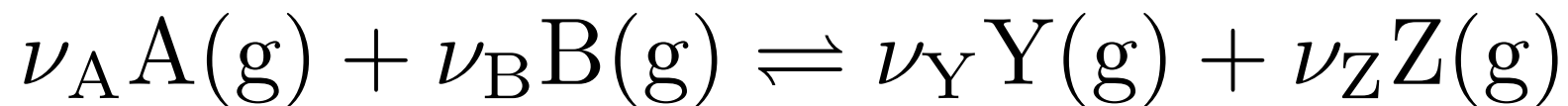
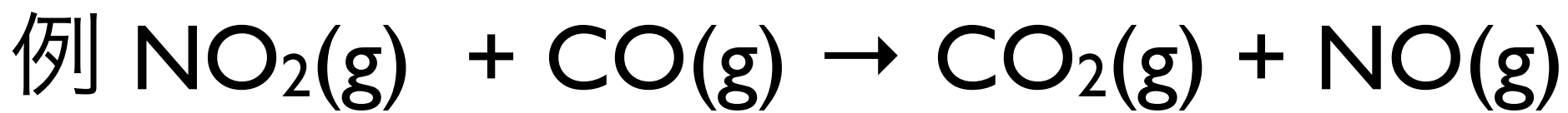
$$n_{\text{Y}}(t) = n_{\text{Y}0} + \nu_{\text{Y}}\xi(t), \quad n_{\text{Z}}(t) = n_{\text{Z}0} + \nu_{\text{Z}}\xi(t)$$

$$\frac{dn_{\text{A}}(t)}{dt} = -\nu_{\text{A}} \frac{d\xi(t)}{dt}$$

$$\frac{dn_{\text{B}}(t)}{dt} = -\nu_{\text{B}} \frac{d\xi(t)}{dt}$$

$$\frac{dn_{\text{Y}}(t)}{dt} = \nu_{\text{Y}} \frac{d\xi(t)}{dt}$$

$$\frac{dn_{\text{Z}}(t)}{dt} = \nu_{\text{Z}} \frac{d\xi(t)}{dt}$$



物質質量（モル数）はある時間 t で

$$n_{\text{A}}(t) = n_{\text{A}0} - \nu_{\text{A}}\xi(t), \quad n_{\text{B}}(t) = n_{\text{B}0} - \nu_{\text{B}}\xi(t)$$

$$n_{\text{Y}}(t) = n_{\text{Y}0} + \nu_{\text{Y}}\xi(t), \quad n_{\text{Z}}(t) = n_{\text{Z}0} + \nu_{\text{Z}}\xi(t)$$

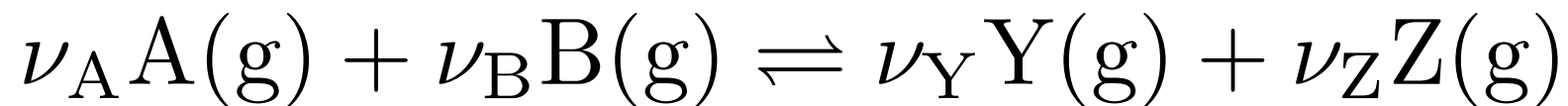
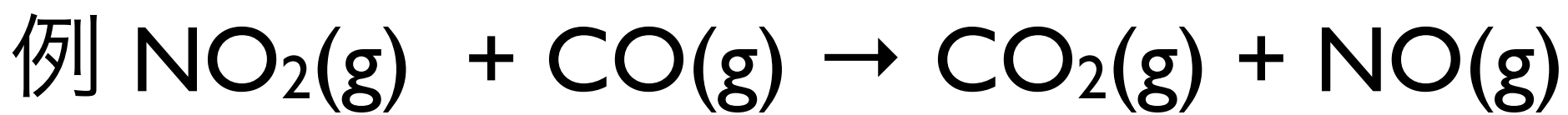
ゼロは初期（反応前）の物質質量, ξ は反応進行度

$$\frac{dn_{\text{A}}(t)}{dt} = -\nu_{\text{A}} \frac{d\xi(t)}{dt}$$

$$\frac{dn_{\text{B}}(t)}{dt} = -\nu_{\text{B}} \frac{d\xi(t)}{dt}$$

$$\frac{dn_{\text{Y}}(t)}{dt} = \nu_{\text{Y}} \frac{d\xi(t)}{dt}$$

$$\frac{dn_{\text{Z}}(t)}{dt} = \nu_{\text{Z}} \frac{d\xi(t)}{dt}$$



物質質量（モル数）はある時間 t で

$$n_{\text{A}}(t) = n_{\text{A}0} - \nu_{\text{A}}\xi(t), \quad n_{\text{B}} = n_{\text{B}0} - \nu_{\text{B}}\xi(t)$$

$$n_{\text{Y}}(t) = n_{\text{Y}0} + \nu_{\text{Y}}\xi(t), \quad n_{\text{Z}}(t) = n_{\text{Z}0} + \nu_{\text{Z}}\xi(t)$$

ゼロは初期（反応前）の物質質量, ξ は反応進行度

$$\frac{dn_{\text{A}}(t)}{dt} = -\nu_{\text{A}} \frac{d\xi(t)}{dt}$$

$$\frac{dn_{\text{B}}(t)}{dt} = -\nu_{\text{B}} \frac{d\xi(t)}{dt}$$

$$\frac{dn_{\text{Y}}(t)}{dt} = \nu_{\text{Y}} \frac{d\xi(t)}{dt}$$

$$\frac{dn_{\text{Z}}(t)}{dt} = \nu_{\text{Z}} \frac{d\xi(t)}{dt}$$

物質質量の
時間変化は

体積 V 一定を仮定すれば

V で割ると

$$\begin{aligned}\frac{1}{V} \frac{dn_A(t)}{dt} &= \frac{d[A]}{dt} = -\frac{\nu_A}{V} \frac{d\xi(t)}{dt} \\ \frac{1}{V} \frac{dn_B(t)}{dt} &= \frac{d[B]}{dt} = -\frac{\nu_B}{V} \frac{d\xi(t)}{dt} \\ \frac{1}{V} \frac{dn_Y(t)}{dt} &= \frac{d[Y]}{dt} = \frac{\nu_Y}{V} \frac{d\xi(t)}{dt} \\ \frac{1}{V} \frac{dn_Z(t)}{dt} &= \frac{d[Z]}{dt} = \frac{\nu_Z}{V} \frac{d\xi(t)}{dt}\end{aligned}$$

定義: 反応が1単位進行する速度を反応速度 v と定義する

$$v(t) = \frac{1}{V} \frac{d\xi(t)}{dt} = -\frac{1}{\nu_A} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{\nu_B} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{\nu_Y} \frac{d[Y]}{dt} = \frac{1}{\nu_Z} \frac{d[Z]}{dt}$$

↑ 反応速度 単位[mol dm⁻³ s⁻¹]

reaction rate v は正の量

$$\frac{d[A]}{dt} = -\nu_A v(t)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = -\nu_B v(t)$$

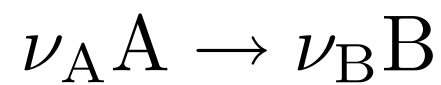
$$\frac{d[Y]}{dt} = +\nu_Y v(t)$$

$$\frac{d[Z]}{dt} = +\nu_Z v(t)$$

$$v(t) = -\frac{1}{\nu_A} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{\nu_B} \frac{d[B]}{dt} \quad \text{:reactants}$$

$$= +\frac{1}{\nu_Y} \frac{d[Y]}{dt} = +\frac{1}{\nu_Z} \frac{d[Z]}{dt} \quad \text{:products}$$

体積*V*が変化するとすれば
例えば圧力一定



$$n_A(t) = n_{A0} - \nu_A \xi$$

$$\frac{dn_A}{dt} = \frac{d(V[A])}{dt} = V \frac{d[A]}{dt} + [A] \frac{dV}{dt}$$

$$= -\nu_A \frac{d\xi}{dt}$$

$$v(t) \equiv \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{V\nu_A} \left\{ V \frac{d[A]}{dt} + [A] \frac{dV}{dt} \right\}$$

$$= -\frac{1}{\nu_A} \frac{d[A]}{dt} - \frac{[A]}{\nu_A V} \frac{dV}{dt} = -\frac{1}{\nu_A} \left\{ \frac{d[A]}{dt} + [A] \frac{d \ln V}{dt} \right\}$$

$$n_B(t) = n_{B0} + \nu_B \xi$$

$$\frac{dn_B}{dt} = \frac{d(V[B])}{dt} = V \frac{d[B]}{dt} + [B] \frac{dV}{dt}$$

$$= \nu_B \frac{d\xi}{dt}$$

$$v(t) \equiv \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{V\nu_B} \left\{ V \frac{d[B]}{dt} + [B] \frac{dV}{dt} \right\}$$

$$= \frac{1}{\nu_B} \frac{d[B]}{dt} + \frac{[B]}{\nu_B V} \frac{dV}{dt} = \frac{1}{\nu_B} \left\{ \frac{d[B]}{dt} + [B] \frac{d \ln V}{dt} \right\}$$

体積の時間変化を考えないといけない

濃度変化だけから
反応速度を決めれない

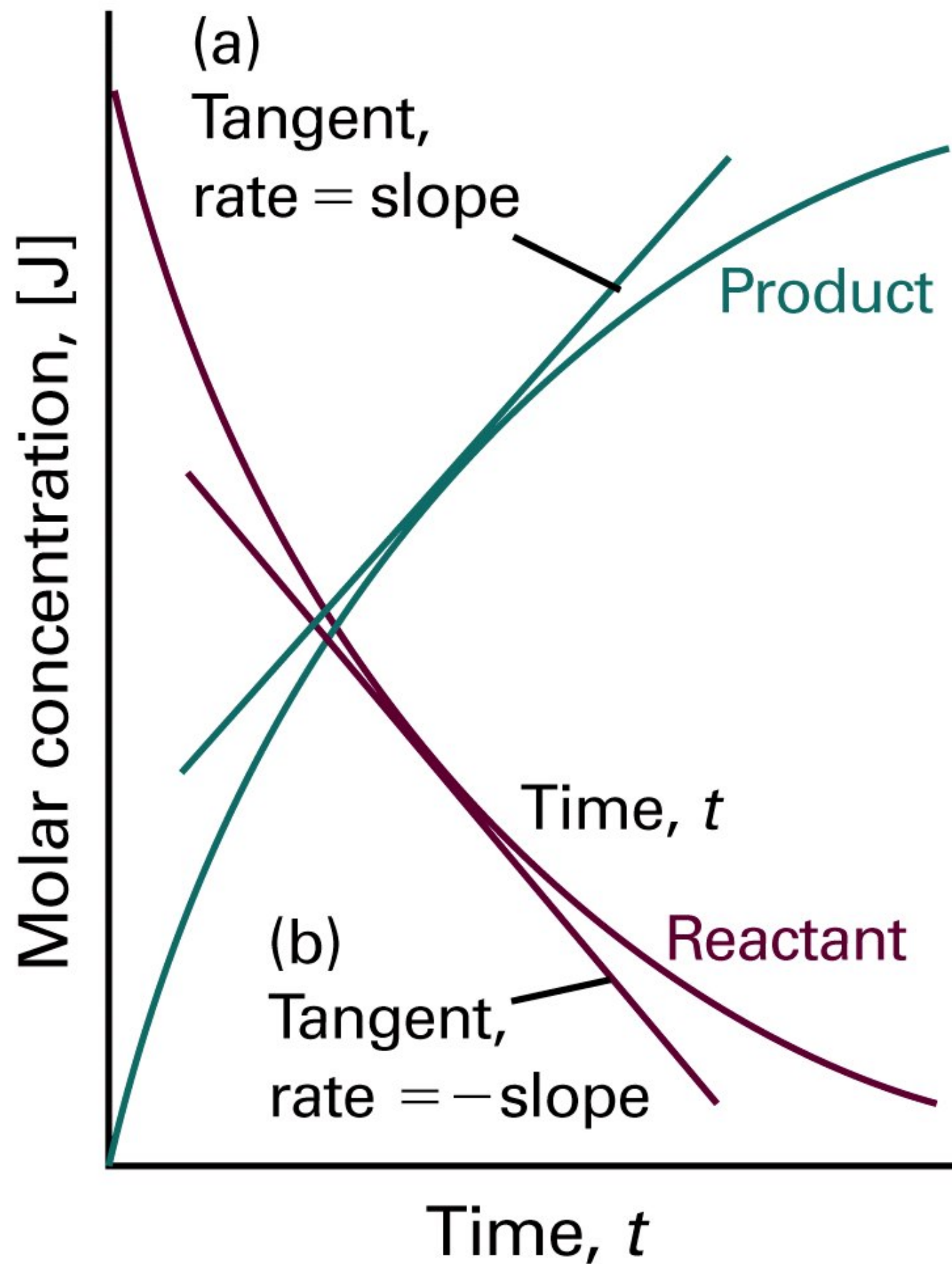
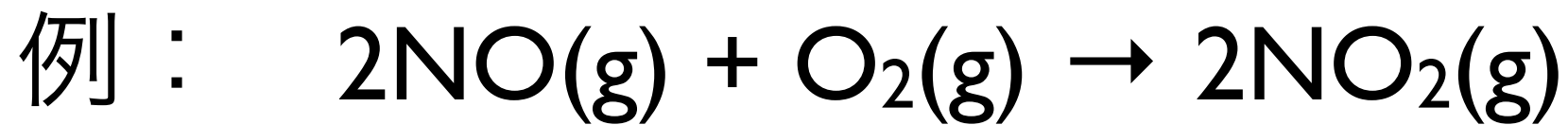


Figure 22-3
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

反応速度 $v(t)$ は、時間 t の反応物の濃度によりあらわされることが明らかとなっている。この関係式を**反応速度式**という。



$$v(t) = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}]}{dt} = -\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt}$$

$$v(t) = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$$

rate constant

order

ここで、 k を**速度定数**、 $[\text{X}]^m$ の m を**次数**という。

m は必ずしも化学量論数 $\nu_{\text{A}}, \nu_{\text{B}}$ とは一致しておらず

実験で決める量である。

反応次数が化学量論数とは一致しない例



$$v(t) = k[\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2} \quad \text{Why? M\&S Prob. 29.24}$$



$$v(t) = k[\text{NO}_2]^2 \quad \text{Why? M\&S p.1236}$$

k の単位は， 反応速度式の形による。

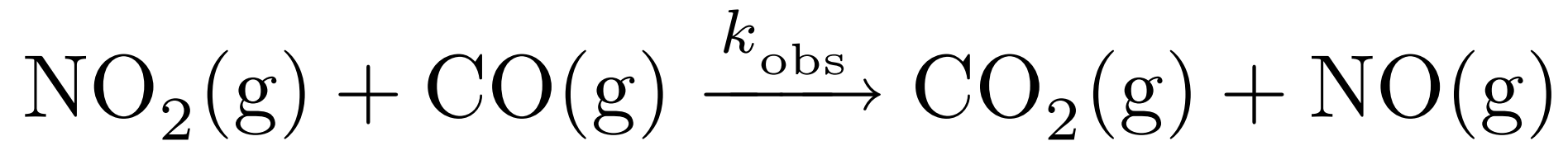
$$v = k \quad k\text{の単位} \quad \text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$v = k[\text{A}] \quad k\text{の単位} \quad \text{s}^{-1}$$

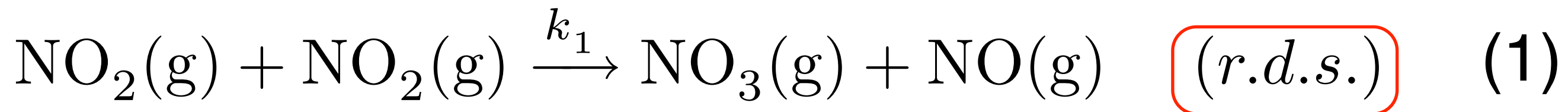
$$v = k[\text{A}]^2 \quad k\text{の単位} \quad \text{mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$$

2 番目の例

全反応 overall reaction



素反応 elementary reaction



$$v_{(1)} \ll v_{(2)} \quad v(t) = k_{\text{obs}}[\text{NO}_2][\text{CO}] \text{ とはならず,}$$

$$v(t) = k_{\text{obs}}[\text{NO}_2]^2 = k_1[\text{NO}_2]^2$$

実質(1)の反応をのみ考えればいいので

$$-\frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k_1[\text{NO}_2]^2$$

- 素反応にわけける
- 速度式の次数は実験的に決める
- 速度定数を決める

反応速度式(rate law)は実験で決めなければならない

反応速度式 $v = k[A]^m[B]^n$

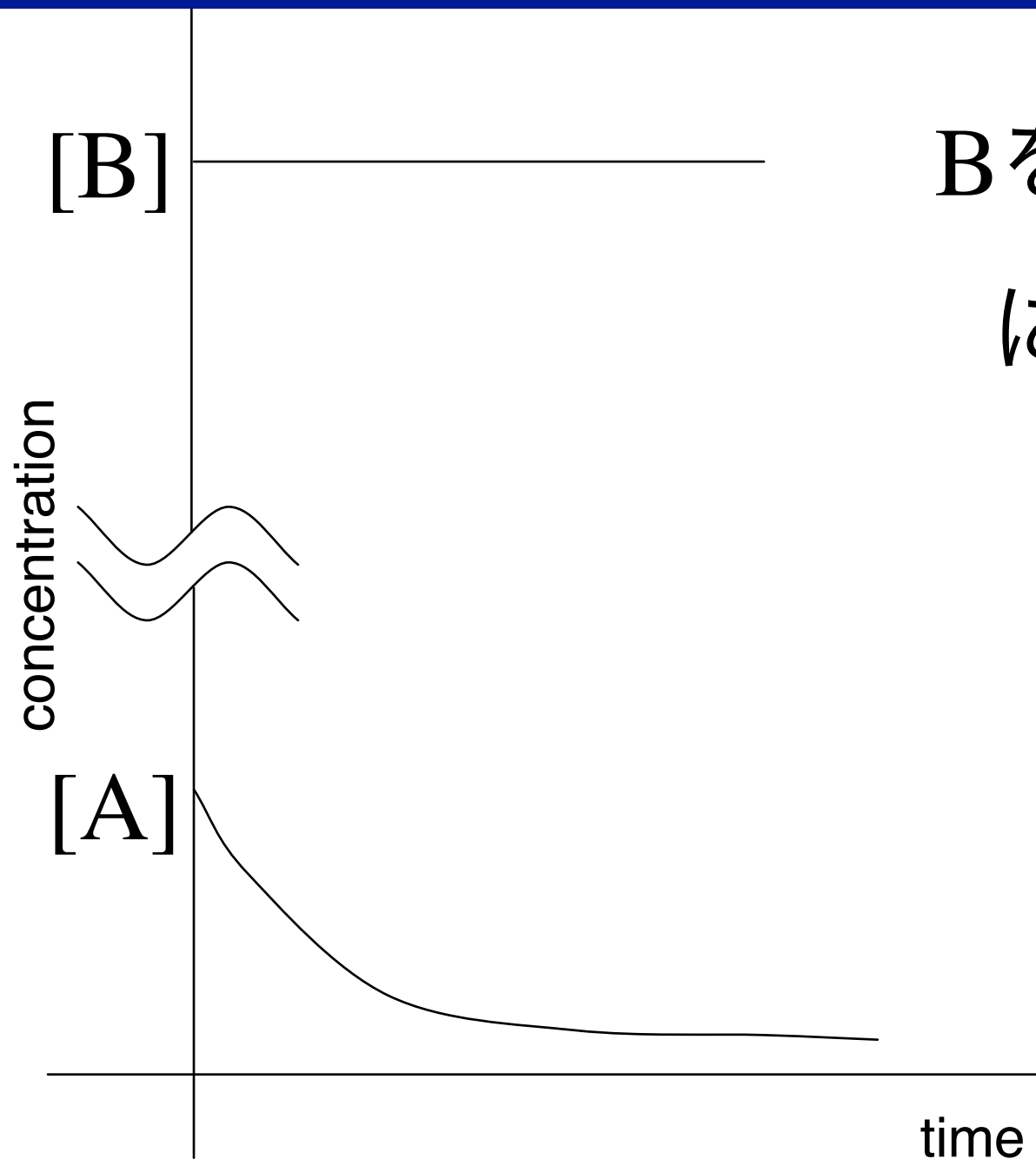
実験で求める未知数は3つ: k, m, n

反応次数 m, n を先に決定し,
速度定数 k を求める。

孤立化法 : method of isolation

初期速度法 : method of initial rate

孤立化法： **method of isolation** $v = k[A]^m[B]^n$



Bを大過剰すなわち $[A] \ll [B]$,
にし $k' = k[B]^n$ を定数とみなす

$v = k' [A]^m$ で $[A]$ を変えて
 v を測定し m を決める

逆に, Aを大過剰すなわち $[A] \gg [B]$ にして,

$k'' = k[A]^m$ を定数にみなす

$v = k'' [B]^n$ で $[B]$ を変えて v を測定し n を決める

初期速度法 : **method of initial rate**

$$t = t_0, \quad v(t_0) = k[A]_0^m [B]_0^n$$

$[A]_0, [B]_0$: initial concentrations of A and B
初期濃度

$$v_1(t_0) = k[A]_0^m [B]_{0,1}^n$$

$$v_2(t_0) = k[A]_0^m [B]_{0,2}^n$$

$[B]_0$ をかえて初期反応速度を測定する

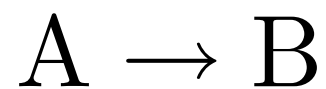
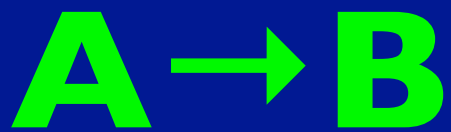
$$\frac{v_1(t_0)}{v_2(t_0)} = \left(\frac{[B]_{0,1}}{[B]_{0,2}} \right)^n$$

$$n = \ln \left(\frac{v_1(t_0)}{v_2(t_0)} \right) / \ln \left(\frac{[B]_{0,1}}{[B]_{0,2}} \right)$$

$[A]_0$ をかえて初期反応速度を測定する $\rightarrow m$ を決定

$$k = \frac{v(t_0)}{[A]_0^m [B]_0^n}$$

1 次反応の反応物濃度は時間とともに指数関数的に減少する



実験より 1 次反応である

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

変数分離

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

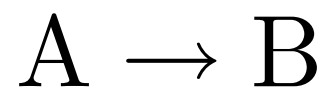
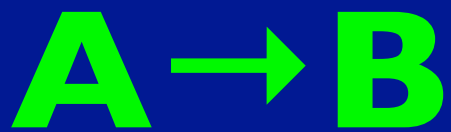
$$\frac{d(\ln[A])}{d[A]} = \frac{1}{[A]}$$

$$t = t_0, [A] = [A]_0 \rightarrow t = t, [A] = [A]$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d \ln[A]'}{d[A]'} d[A]' = \{ \ln[A]' \}_{[A]_0}^{[A]}$$

$$= \ln[A] - \ln[A]_0 = \ln \frac{[A]}{[A]_0}$$

$$\int_{t_0}^t -k dt = -k [t']_{t_0}^t = -k(t - t_0)$$



実験より 1 次反応である

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

変数分離

$$x = [A], \quad \frac{dx}{dt} = -kx$$

$$\frac{dx}{x} = -k dt$$

最も丁寧に解こう！

$$\frac{d \ln x}{dx} = \frac{1}{x}, \quad d(\ln x) = \frac{dx}{x}, \quad d(-kt) = \underbrace{d(-k)}_{=0} t - k dt$$

$$d(\ln x) = d(-kt)$$

$$X = \ln x, \quad T = -kt, \quad dX = dT$$

$$\text{integrate } [A]_0 \rightarrow [A], \quad X : \ln[A]_0 \rightarrow \ln[A]$$

$$\text{integrate } t_0 \rightarrow t, \quad T : -kt_0 \rightarrow -kt$$

$$\int_{\ln[A]_0}^{\ln[A]} dX = \int_{-kt_0}^{-kt} dT, \quad [X]_{\ln[A]_0}^{\ln[A]} = [T]_{-kt_0}^{-kt}$$

$$\ln[A] - \ln[A]_0 = -k(t - t_0)$$

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -k(t - t_0)$$

$$e^{\ln \frac{[A]}{[A]_0}} = \frac{[A]}{[A]_0} = e^{-k(t-t_0)}$$

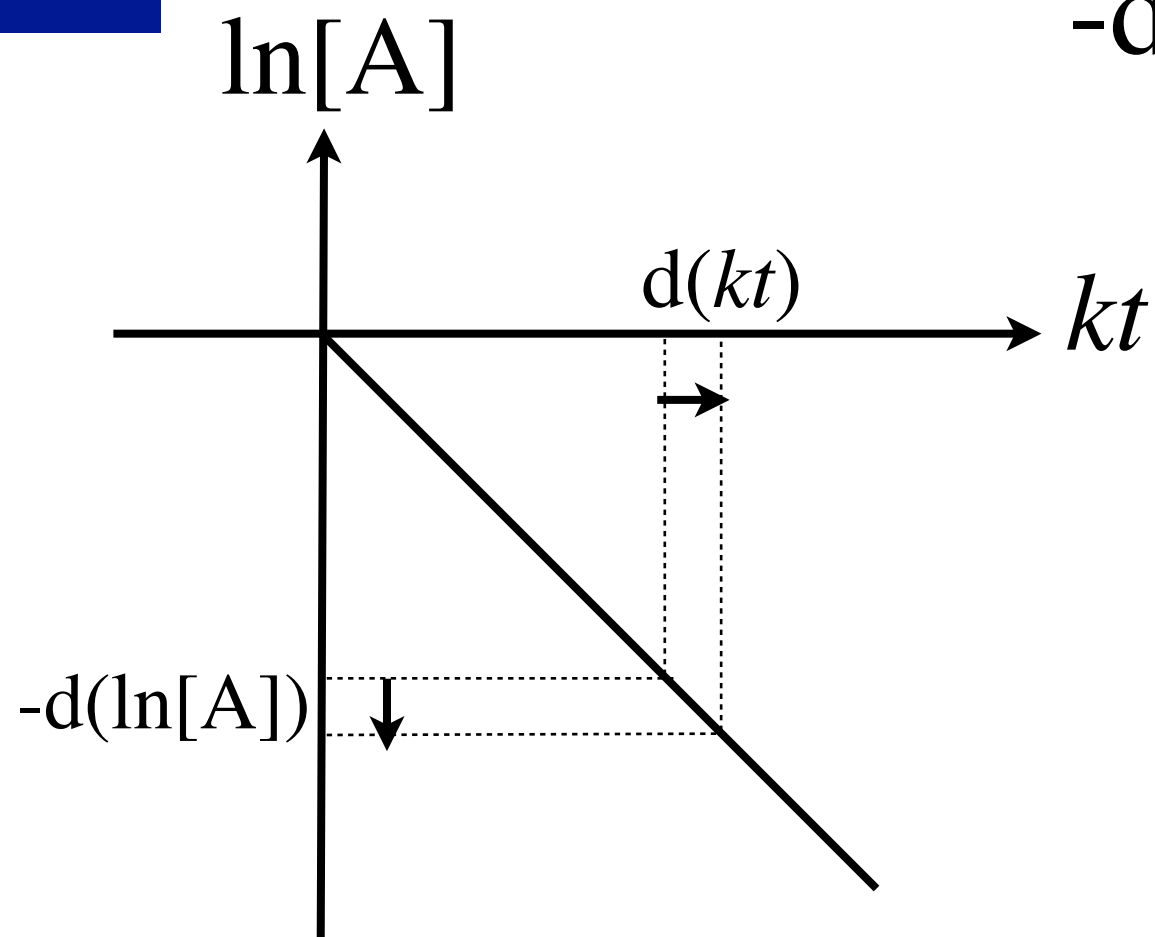
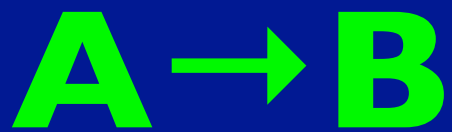
$$[A] = [A]_0 e^{-k(t-t_0)}$$

.....

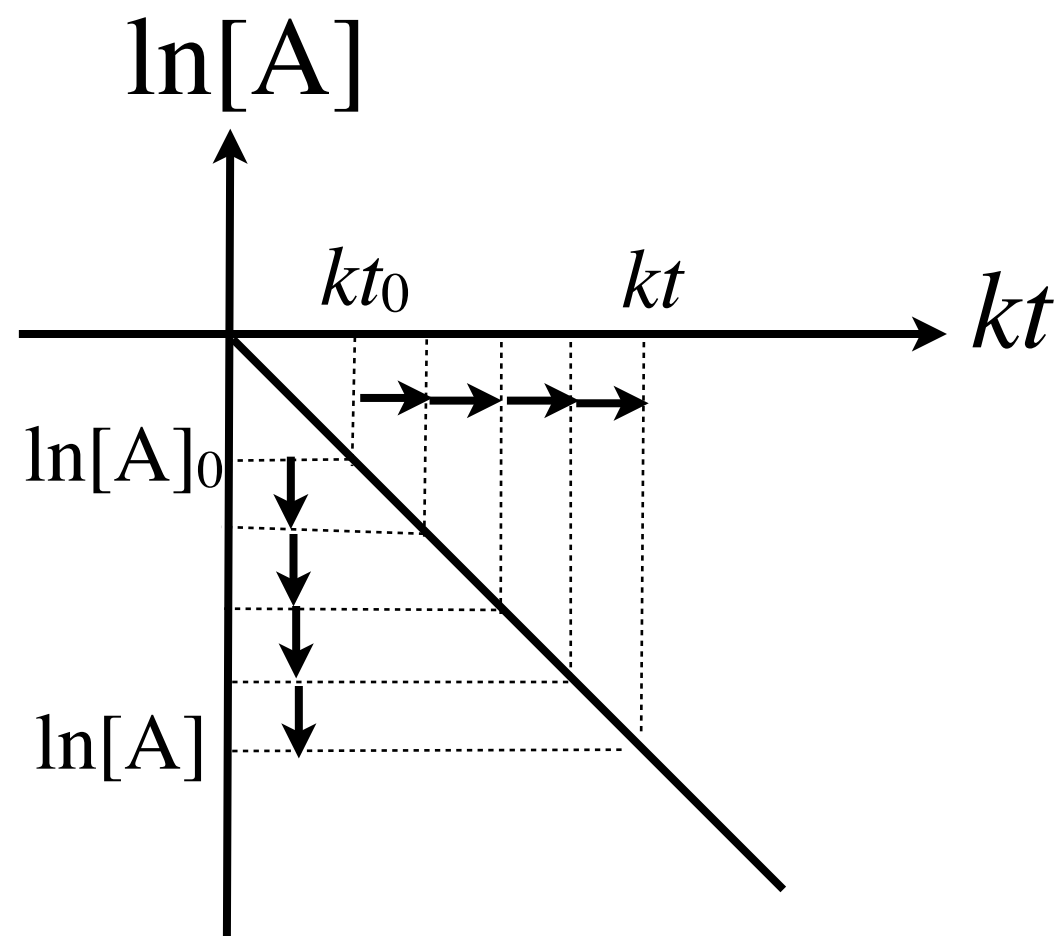
$$[A]_0 - [A] = [B] - [B]_0 \quad (\geq 0)$$

$$[A]_0(1 - e^{-k(t-t_0)}) = [B] - [B]_0$$

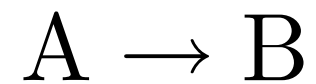
$$[B] = [B]_0 + [A]_0(1 - e^{-k(t-t_0)})$$



$-d(\ln[A]) = d(kt) = \text{const.}$
 すべての $[A], t$ で等号が
 成立するのは
 定数の時だけ



別解： 微分しても元に戻る関数は $\exp(x)$ なので



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

$$[A] = \alpha e^{\beta t} \quad \text{とおく}$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\alpha\beta e^{\beta t} = k\alpha e^{\beta t}$$

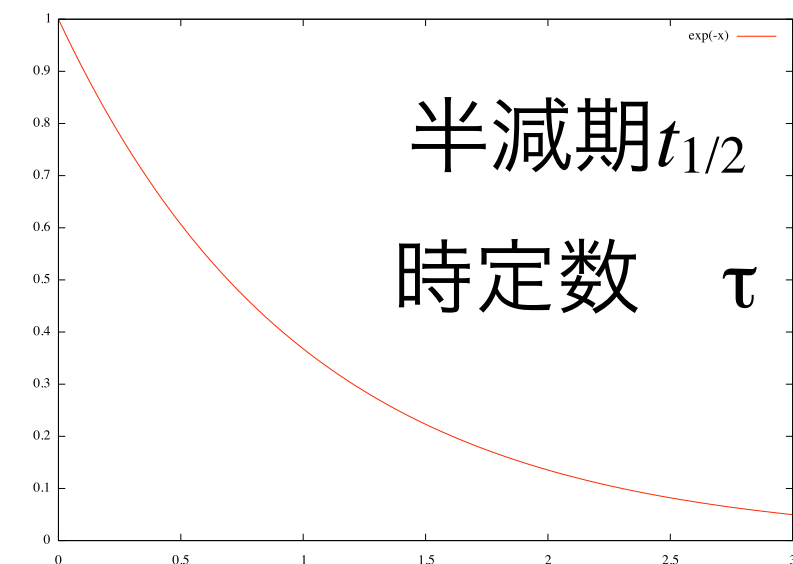
$$\beta = -k$$

$$[A] = [A]_0, \quad t = t_0 \quad \text{なので}$$

$$[A]_0 = \alpha e^{-kt_0}$$

$$\alpha = [A]_0 e^{kt_0}$$

$$[A] = [A]_0 e^{-k(t-t_0)}$$



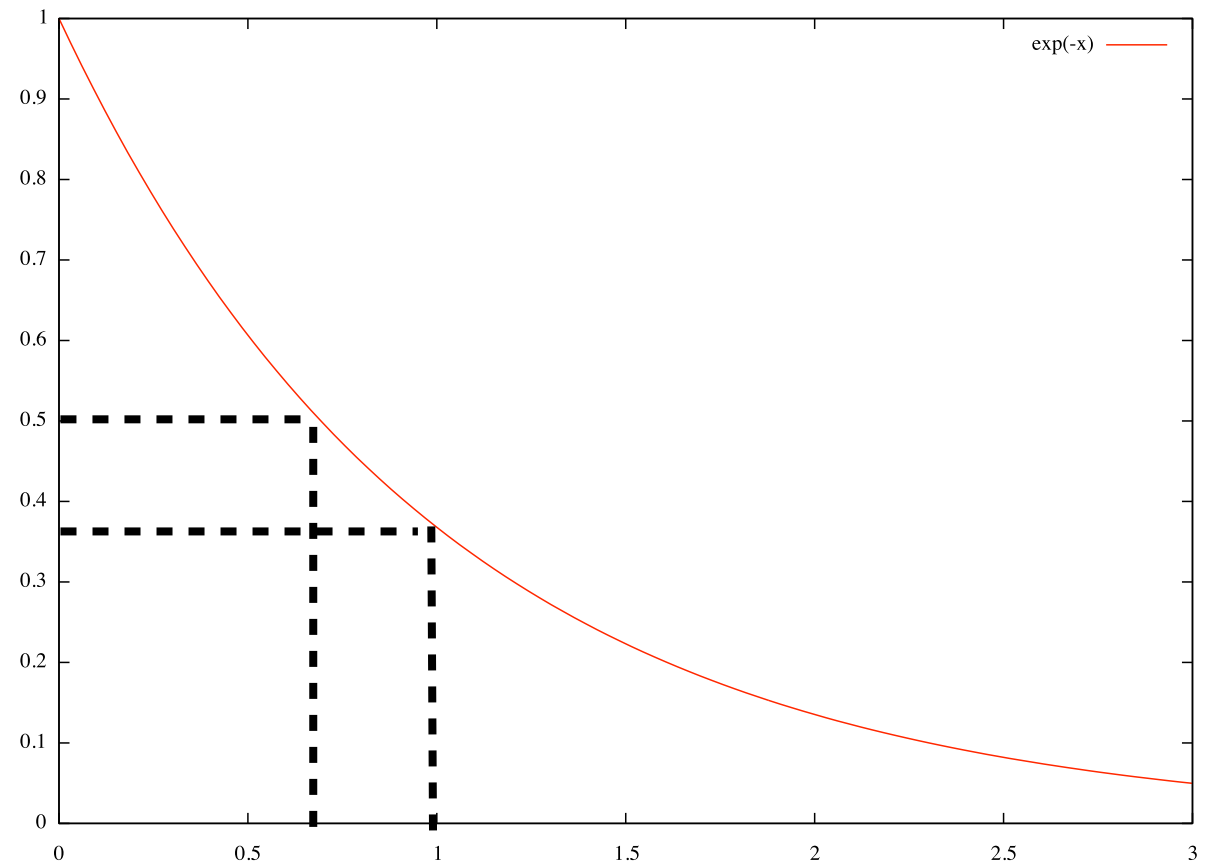
$$[A]/[A]_0 = e^{-1} = 1 / 2.718281828 \\ = 0.368$$

$$k\tau = 1, \quad \tau = k^{-1}$$

$$[A]/[A]_0 = 1 / 2$$

$$\ln(1/2) = -kt_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \ln(2)/k = 0.6931/k$$

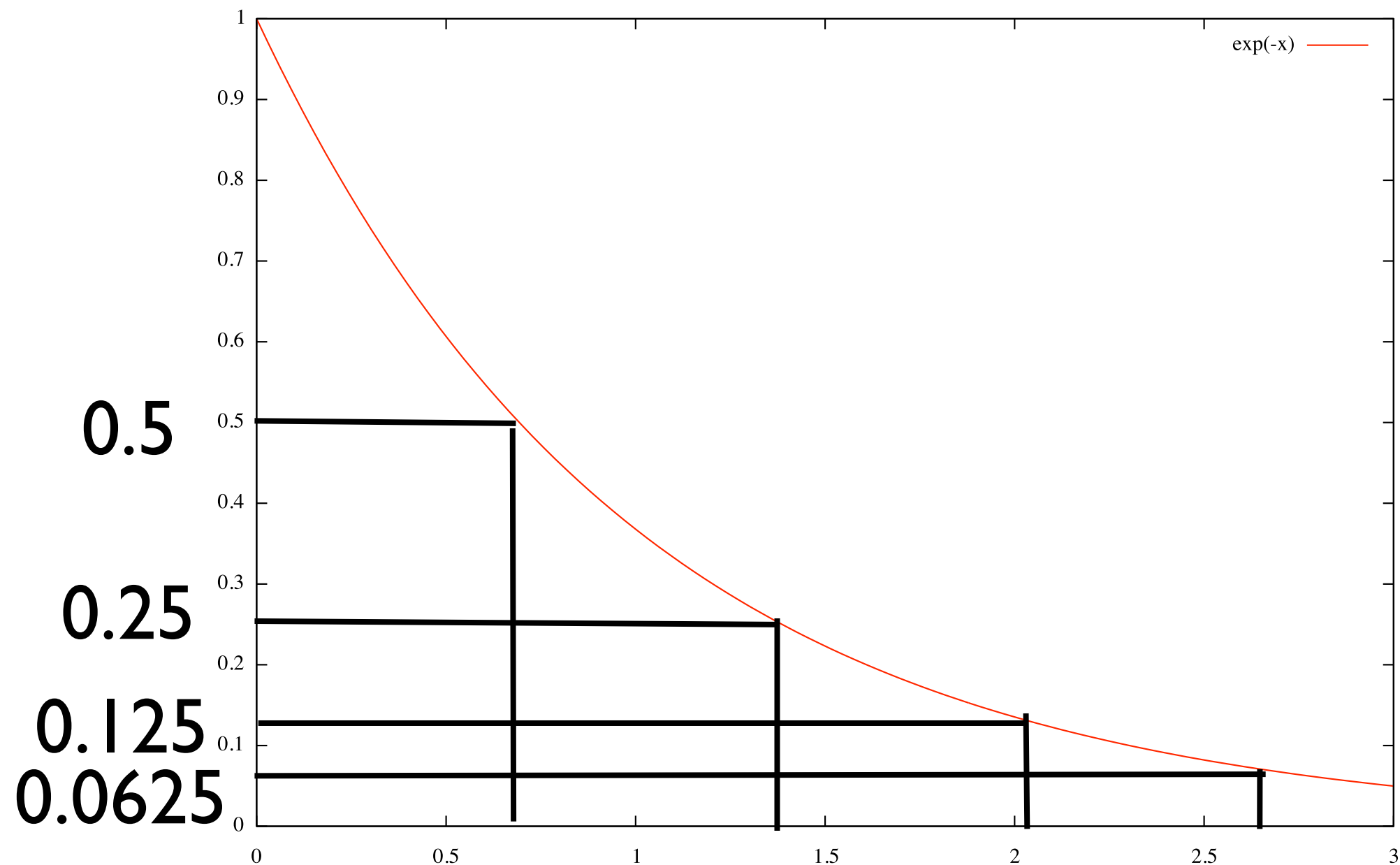


$$v(t) = - \text{d}[\text{N}_2\text{O}_5]/\text{d}t = k[\text{N}_2\text{O}_5]$$

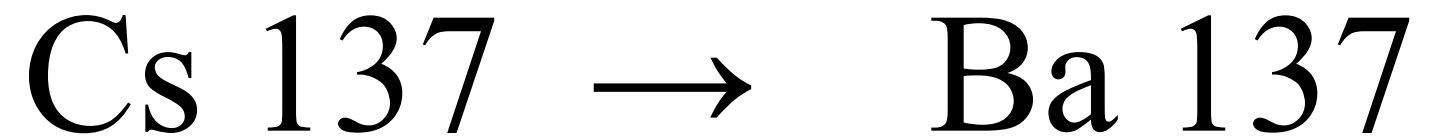
Cs 137 $\rightarrow$ Ba 137

$$t_{1/2} = \ln(2)/k = 30.1 \text{ 年}$$

1/10にするのに99.99年



$$k = \ln 2 / t_{1/2}$$



$$[A] = [A]_0 \exp \left(-\frac{\ln 2}{t_{1/2}} t \right)$$

$$\exp[-(\ln 2 / t_{1/2}) t] = 10^{-n}$$

$$-(\ln 2 / t_{1/2}) t = -n \ln 10$$

$$t = n (\ln 10 / \ln 2) t_{1/2} = n \, 3.322 \times 30.1 \text{ 年}$$

$$= 99.99 \, n \text{ 年}$$

$$n=1, \frac{1}{10} \text{ 100年}$$

$$n=2, \frac{1}{100} \text{ 200年}$$

$$n=3, \frac{1}{1000} \text{ 300年}$$

$$n=4, \frac{1}{10000} \text{ 400年}$$

ヨウ素 131

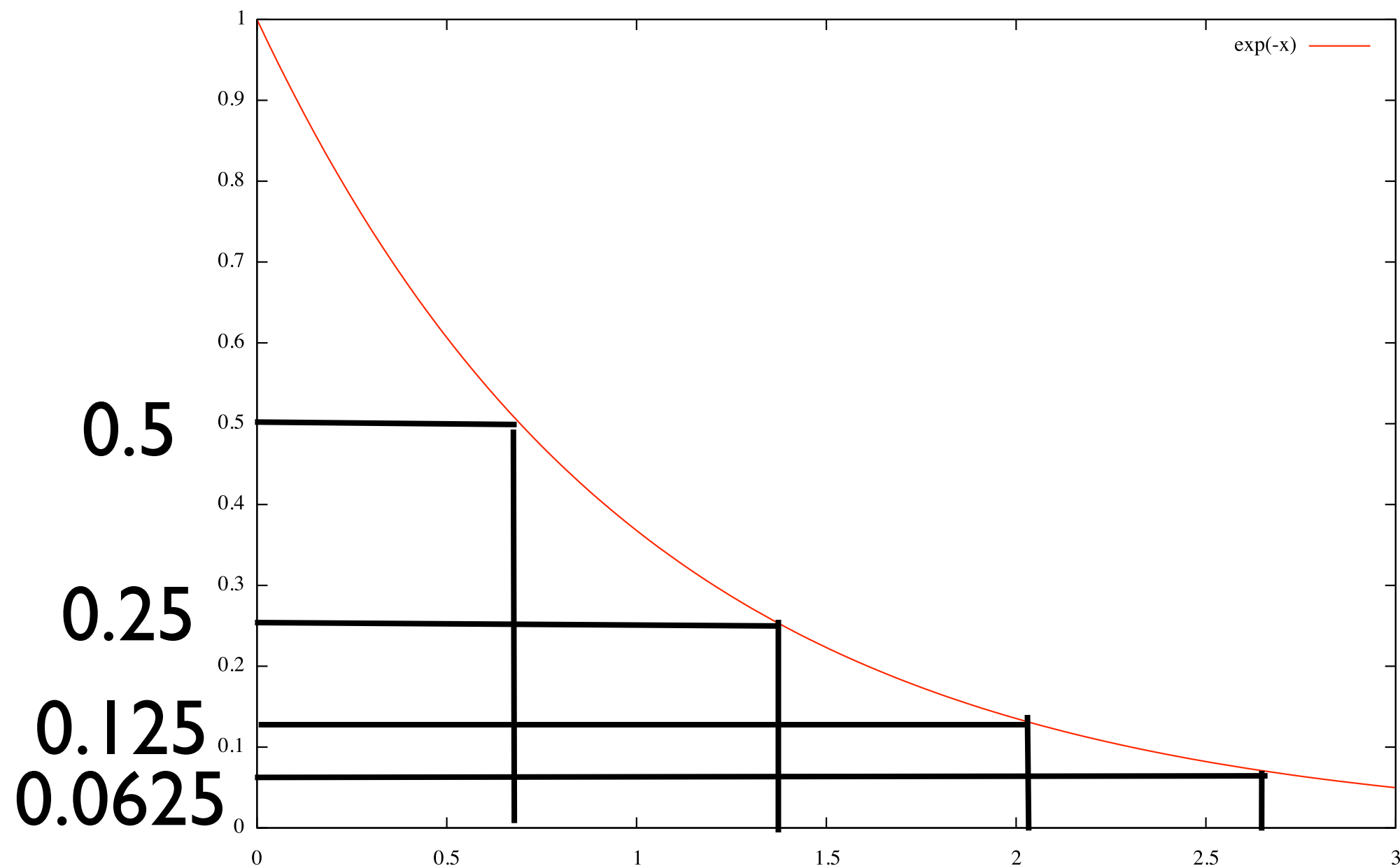
$$k = \ln 2 / t_{1/2}$$



$$t_{1/2} = \ln(2)/k = 8.04 \text{ 日}$$

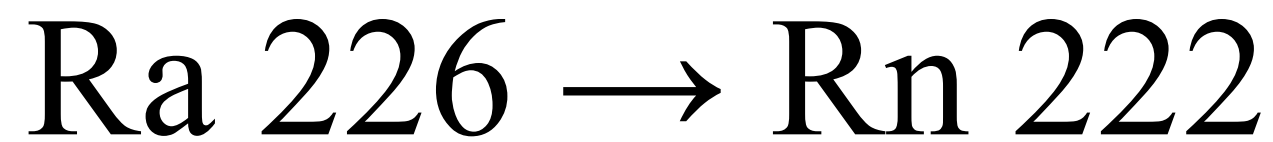
↓ ↑

$$100 \text{ 日 } 1.80 \times 10^{-4}$$



ラジウム

$$k = \ln 2/t_{1/2}$$



$$[A] = [A]_0 \exp \left(-\frac{\ln 2}{t_{1/2}} t \right)$$

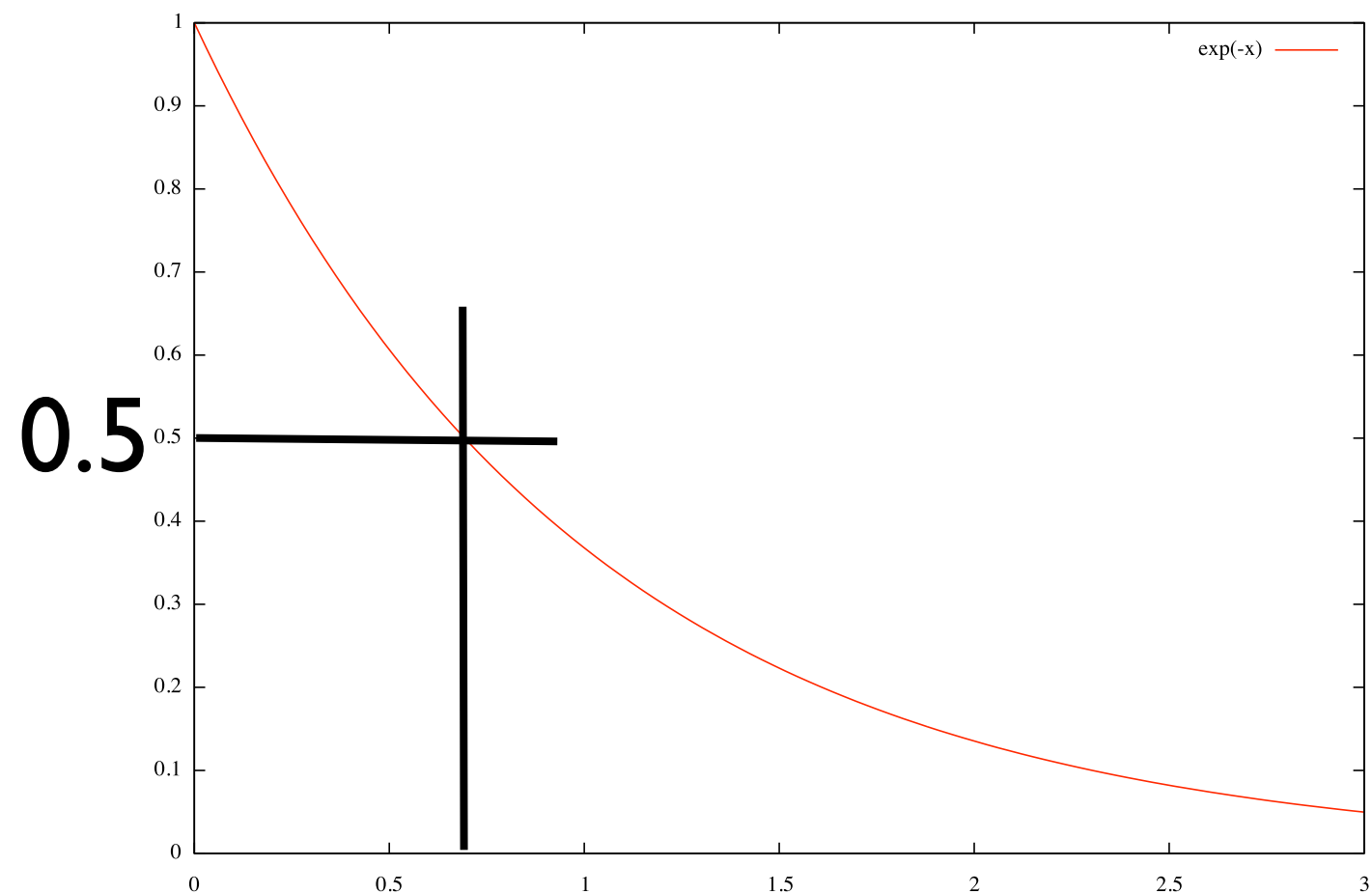
$$t_{1/2} = \ln(2)/k = 1600 \text{ 年}$$

1/10にするのに5315年

2015年を2倍しても届かない

ウラン235：半減期約7億380万年

プルトニウム239：半減期は2万4千年



核燃料由来放射性微粒子（ホットパーティクル）

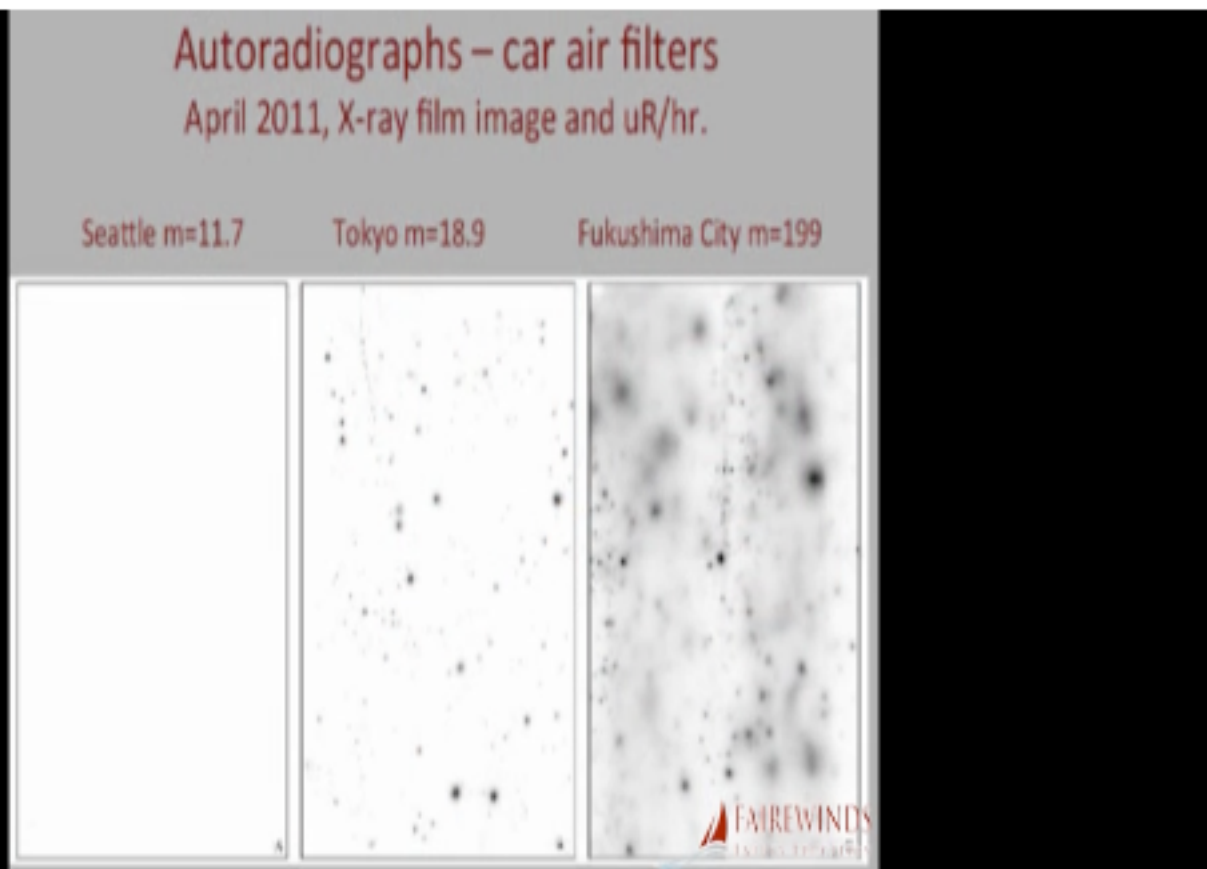
プルトニウムであったり、ウラニウム、ラジウム

一般の放射性粒子よりも、ちょっとだけ放射性が高いとか、そういうレベルの話ではないんです。とてつもなく高い（何桁も）のです。

私達の得たサンプルは日本の名古屋からの物でした。460キロメートル福島的第一原発から離れたところでは。

ホットパーティクル（高放射性粒子）は10マイクロ幅でした。呼吸として容易に吸い込める大きさであり、また肺の中にとどまることもできるサイズです。これはとても重要なことなのです、何故なら、もしあなたが保健物理学者なら、このホットパーティクルからの被爆量の計算をし、この粒子は生涯体内に残り、被爆し続けるものとして考察する必要があるからです。このホットパーティクル（高放射性粒子）に関しては、7%の人が肺癌になるとか、あるいは70%の人が皮膚癌になるとか、喉頭癌になる可能性があるだろうというふうにはっきり言うことができます。

私達が調査した粒子は、原子炉の中で核分裂したことによって出た物質と核燃料そのものの混ざり合ったものでした。テルルとラジウム226です。またセシウム134と137、コバルト60、その他にも、めったに聞かないような、そんな名前の核種の数々を見ました。この粒子の重量の80%は、原子炉の炉心の物質です。



この物質（ホットパーティクル）は**1キログラム当たりペタベクレル**ということになります。P(ペタ)= 10^{15} 310 Bq per particle (cf 100 Bq kg⁻¹)
炉心の物質とうものはそれ程までに放射性がとてつもなく高いものなのです。

今のところ、日本の福島県と東京からのサンプルについては、25パーセントのサンプルは、確認できるレベルのホットパーティクルを含んでいます。

しかしこの粒子（名古屋の掃除機ゴミパック内から発見された粒子）が最悪のケースで、一番高い放射能を持っていました。

核燃料由来放射性微粒子（ホットパーティクル）

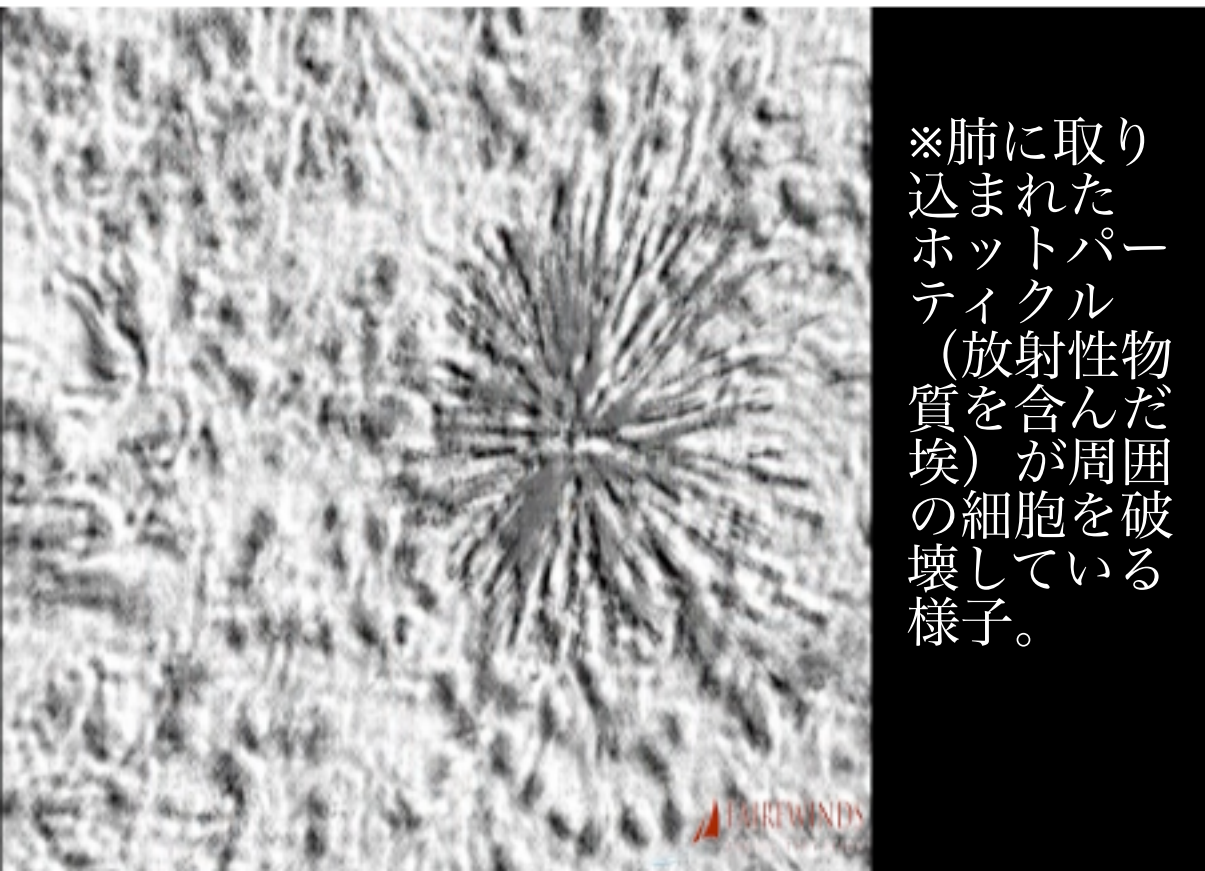
プルトニウムであったり、ウラニウム、ラジウム

一般の放射性粒子よりも、ちょっとだけ放射性が高いとか、そういうレベルの話ではないんです。とてつもなく高い（何桁も）のです。

私達の得たサンプルは日本の名古屋からの物でした。460キロメートル福島的第一原発から離れたところでは、

ホットパーティクル（高放射性粒子）は10マイクロ幅でした。呼吸として容易に吸い込める大きさであり、また肺の中にとどまることもできるサイズです。これはとても重要なことなのです、何故なら、もしあなたが保健物理学者なら、このホットパーティクルからの被爆量の計算をし、この粒子は生涯体内に残り、被爆し続けるものとして考察する必要があるからです。このホットパーティクル（高放射性粒子）に関しては、7%の人が肺癌になるとか、あるいは70%の人が皮膚癌になるとか、喉頭癌になる可能性があるだろうというふうにはっきり言うことができます。

私達が調査した粒子は、原子炉の中で核分裂したことによって出た物質と核燃料そのものの混ざり合ったものでした。テルルとラジウム226です。またセシウム134と137、コバルト60、その他にも、めったに聞かないような、そんな名前の核種の数々を見ました。この粒子の重量の80%は、原子炉の炉心の物質です。



※肺に取り
込まれた
ホットパー
ティクル
（放射性物
質を含んだ
埃）が周囲
の細胞を破
壊している
様子。

この物質（ホットパーティクル）は**1キログラム当たりペタベクレル**ということになります。P(ペタ)= 10^{15} 310 Bq per particle (cf 100 Bq kg⁻¹)
炉心の物質とうものはそれ程までに放射性がとてつもなく高いものなのです。

今のところ、日本の福島県と東京からのサンプルについては、25パーセントのサンプルは、確認できるレベルのホットパーティクルを含んでいます。

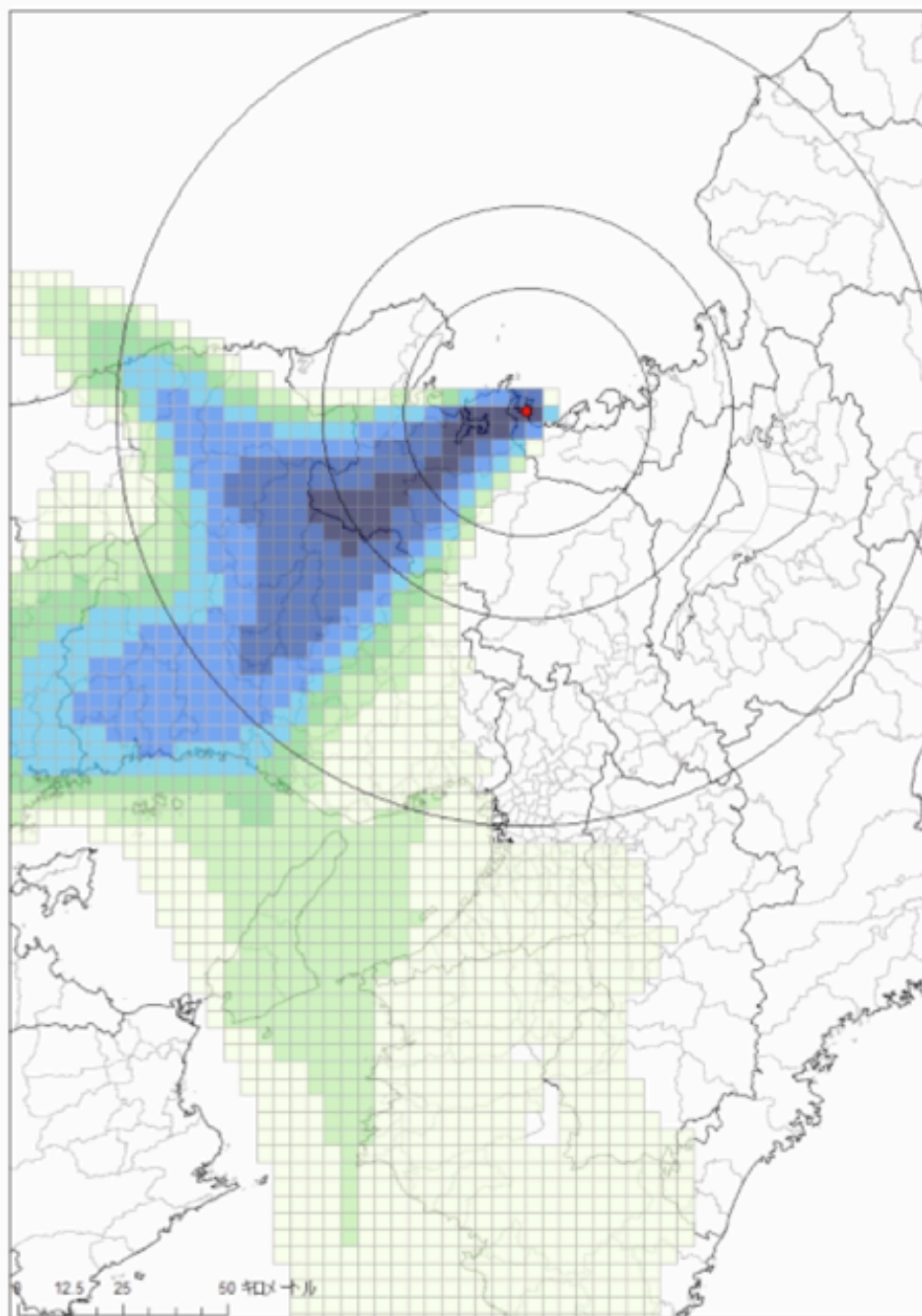
しかしこの粒子（名古屋の掃除機ゴミパック内から発見された粒子）が最悪のケースで、一番高い放射能を持っていました。

別紙2 県内で甲状腺等価線量 50mSv 超のメッシュ数が最多となるケース

甲状腺等価線量で 50 m S v 超がIAEA（国際原子力機関）の安定ヨウ素剤の服用基準となっている

高浜発電所

（1月7日3時放出開始、83メッシュ）

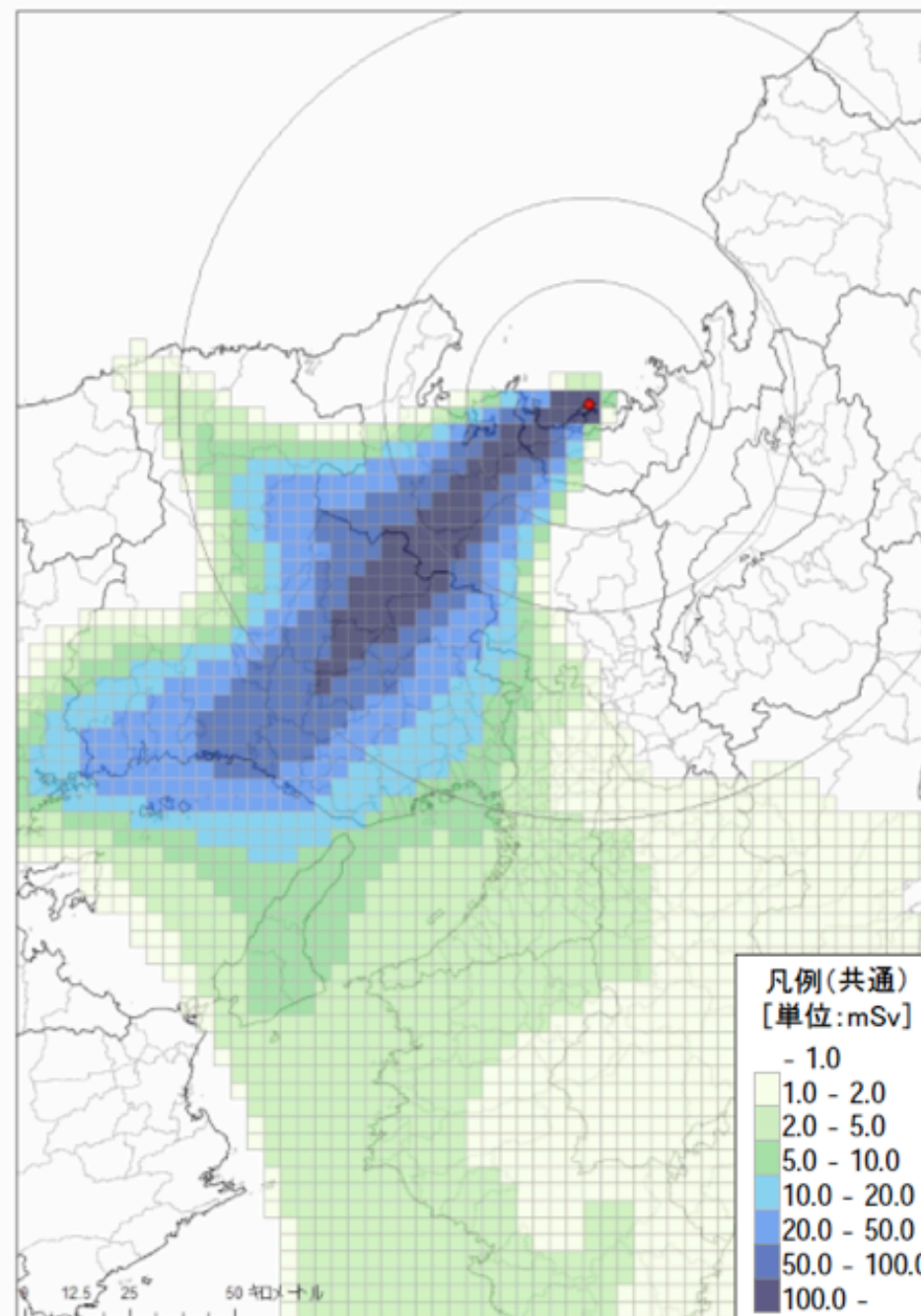


2009年1月7日の主な地点の気象条件

地点	時間	風向	風速	天気
高浜	9～12時	東→北東	3.0m	晴れ

大飯発電所

（1月7日3時放出開始、127メッシュ）



2009年1月7日の主な地点の気象条件

地点	時間	風向	風速	天気
大飯	9～12時	全て北東	3.5m	晴れ

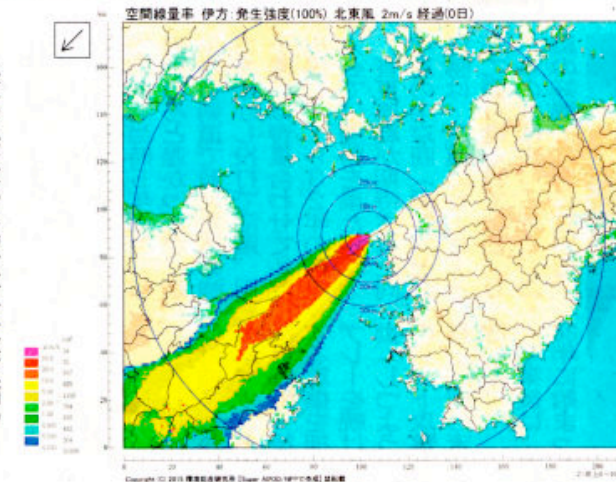
360度 汚染どこでも

放射能被害 民間予測

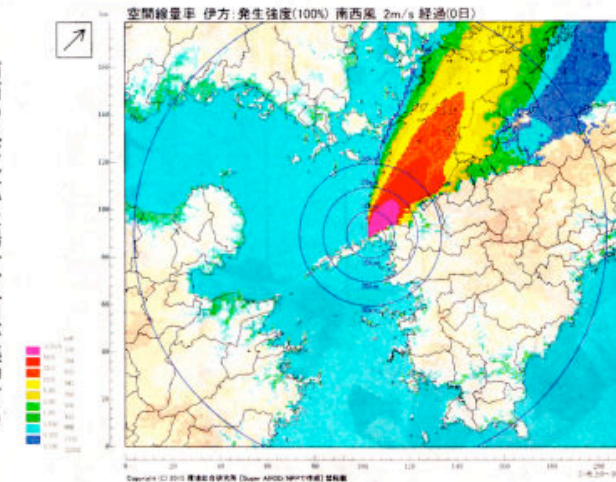
伊方原発 再稼働問題

拡散 風向き次第 県内にとどまらず

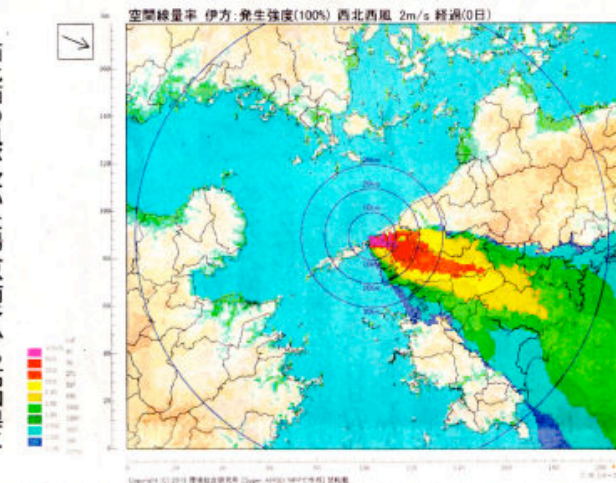
北東の風が吹いた場合、伊方原発以西の伊方町民が避難する大分県も大きな影響を受ける(環境総合研究所提供)



南西の風が吹いた場合、人口が集中する松山市や周辺が放射性物質に汚染される(環境総合研究所提供)



西西北西の風が吹いた場合、南予から高知県にかけての幅広い地域に放射性物質が流れ込む(環境総合研究所提供)



伊方原発で東京電力福島第1原発事故と同規模の重大事故が起きた場合、県内には、どのような放射能汚染が広がるのだろうか。

民間研究機関「環境総合研究所」(東京)のシミュレーションでは、風速2m/sの場合、事故直後の1時間あたり最大空間放射線量は、原発から5〜30km圏で所8・5μSv/h(同)、松山市役所6・6μSv/h(南西)

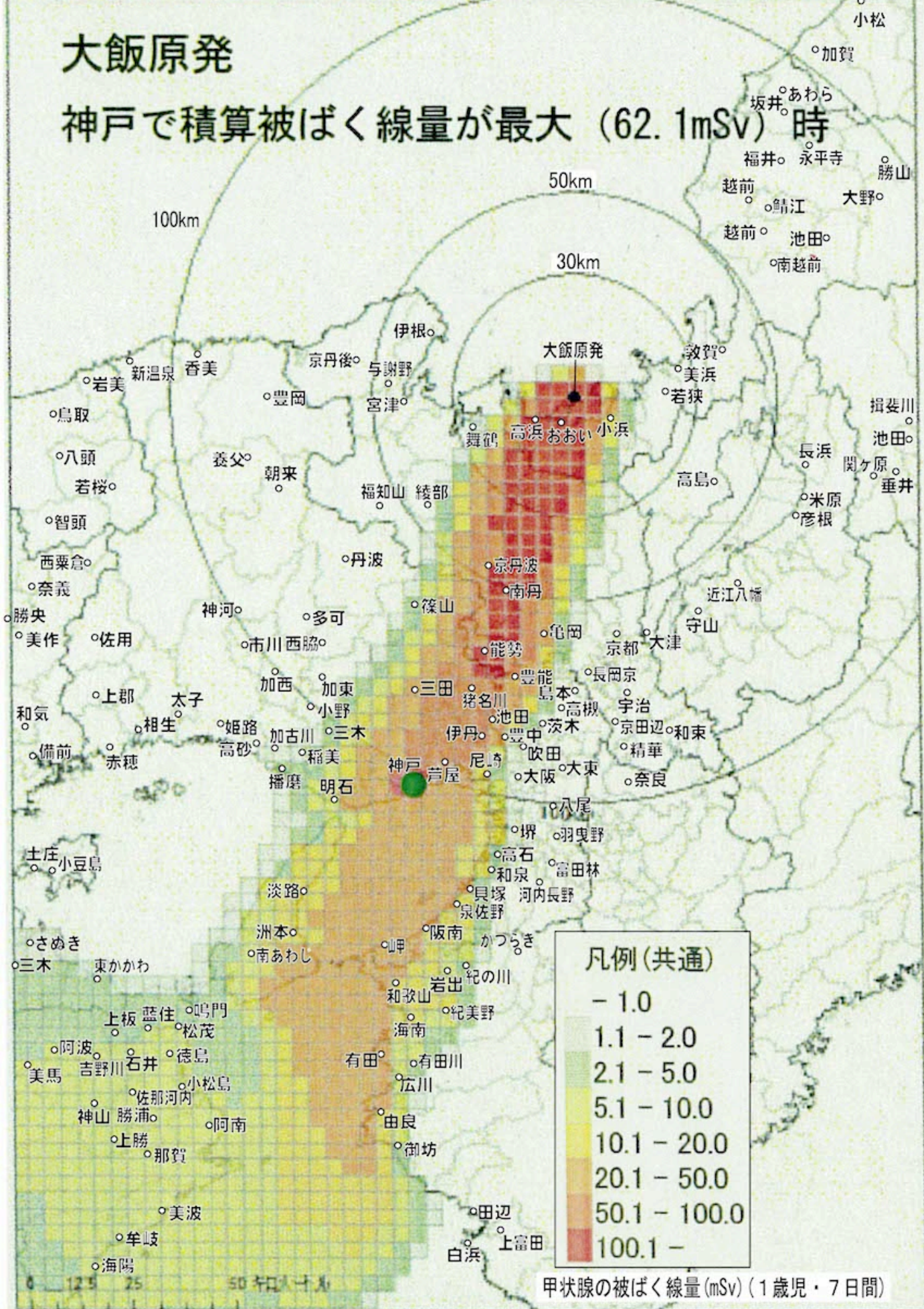
となり、広い範囲に及ぶ。放射性物質の拡散は県内だけにとどまらない。伊方原発と海を隔てた大分県では臼杵市役所で12μSv/h(北東)、山口県でも上関町役場9・4μSv/h(南南東)と予測。風向き次第で、伊方原発の周囲360度どこでも、放射能汚染の被害が生じる可能性がある。

研究顧問の青山貞一・東京都市大名誉教授は、伊方原発のある伊方町の風向データを年間を通じて分析した結果、「南北の風が多い特徴があり、防災を考える上で極めて重要」と指摘。風がどのように放射性物質の拡散に影響するか知っておく必要があるとする。

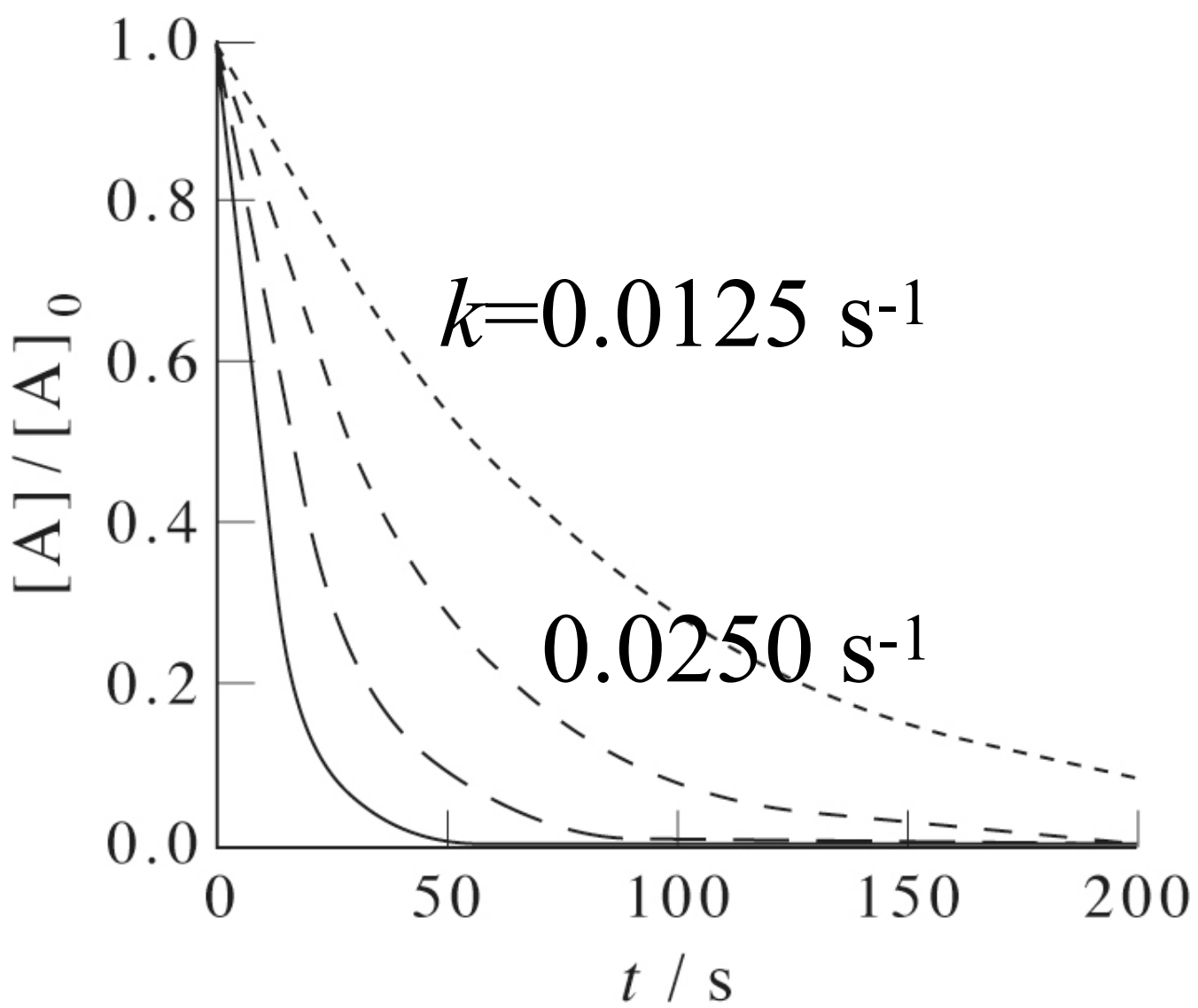
(松本尚也)

大飯原発

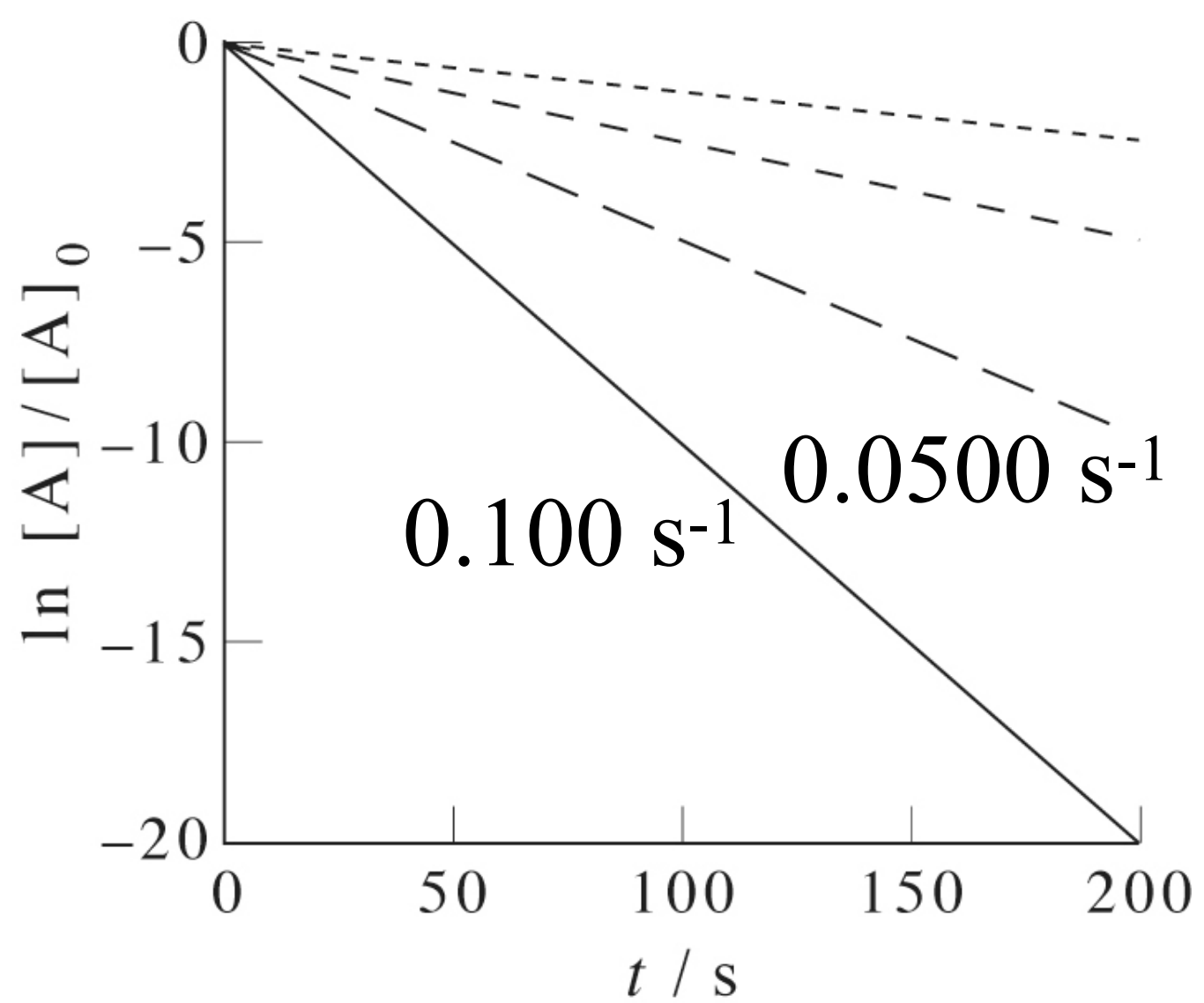
神戸で積算被ばく線量が最大(62.1mSv)時



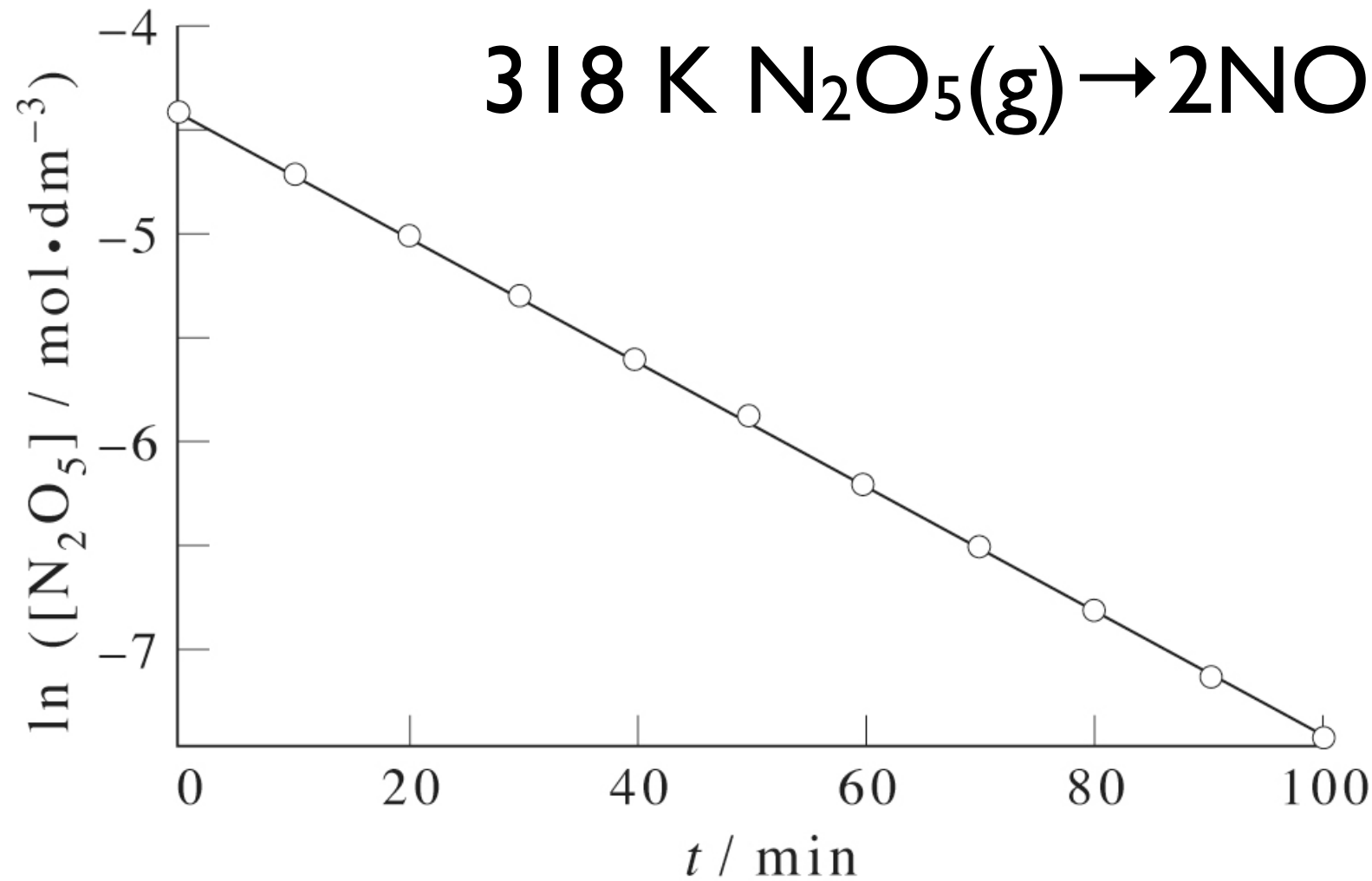
情報公開で入手した兵庫県のシミュレーション(2013年版)に地名を挿入(美浜の会)



(a)



(b)

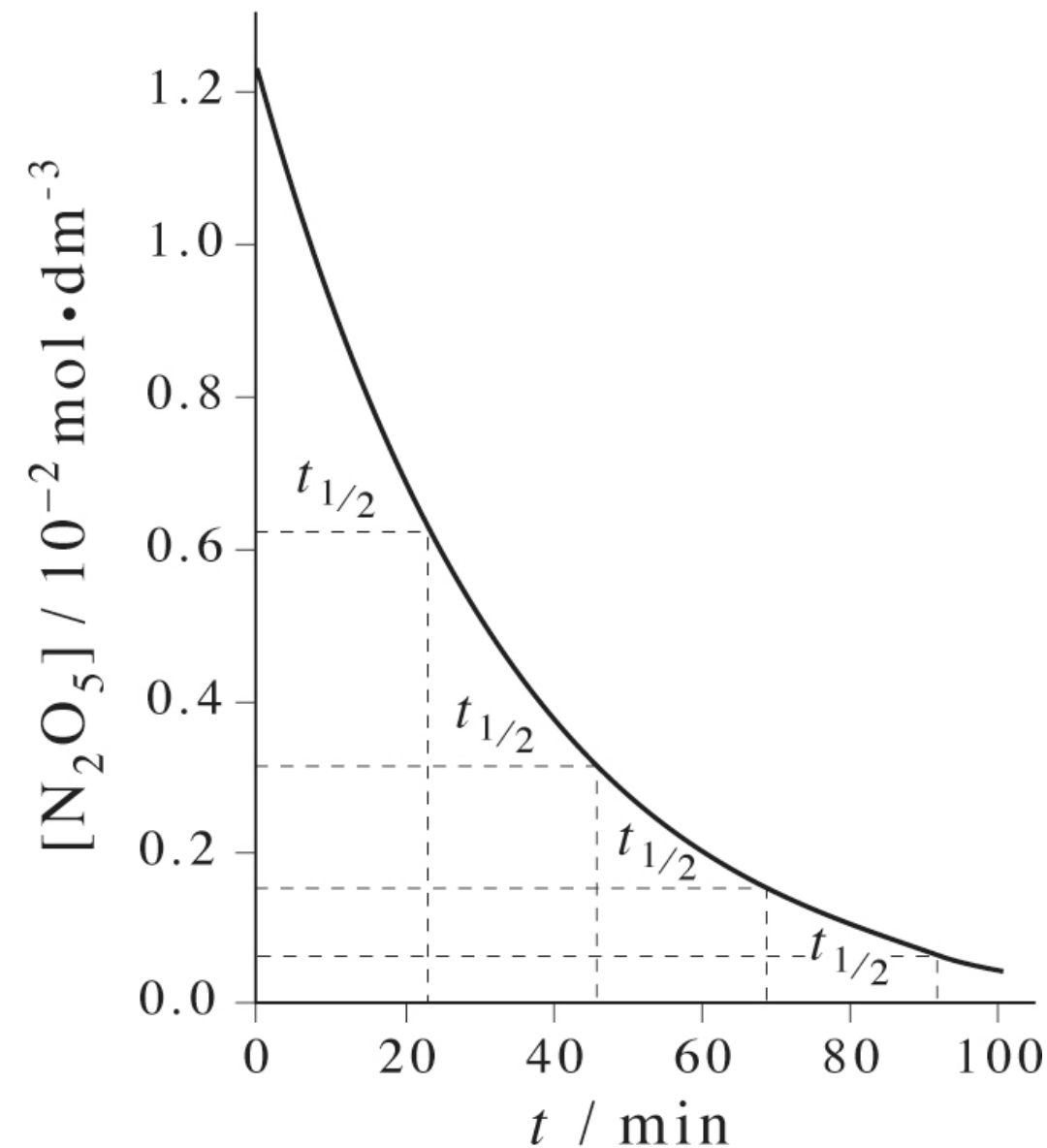


McQuarrie & Simon's PHYSICAL CHEMISTRY
©2008 University Science Books, all rights reserved.

表28.3のプロット

直線から求めたrate constantは

$$k = 3.04 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$



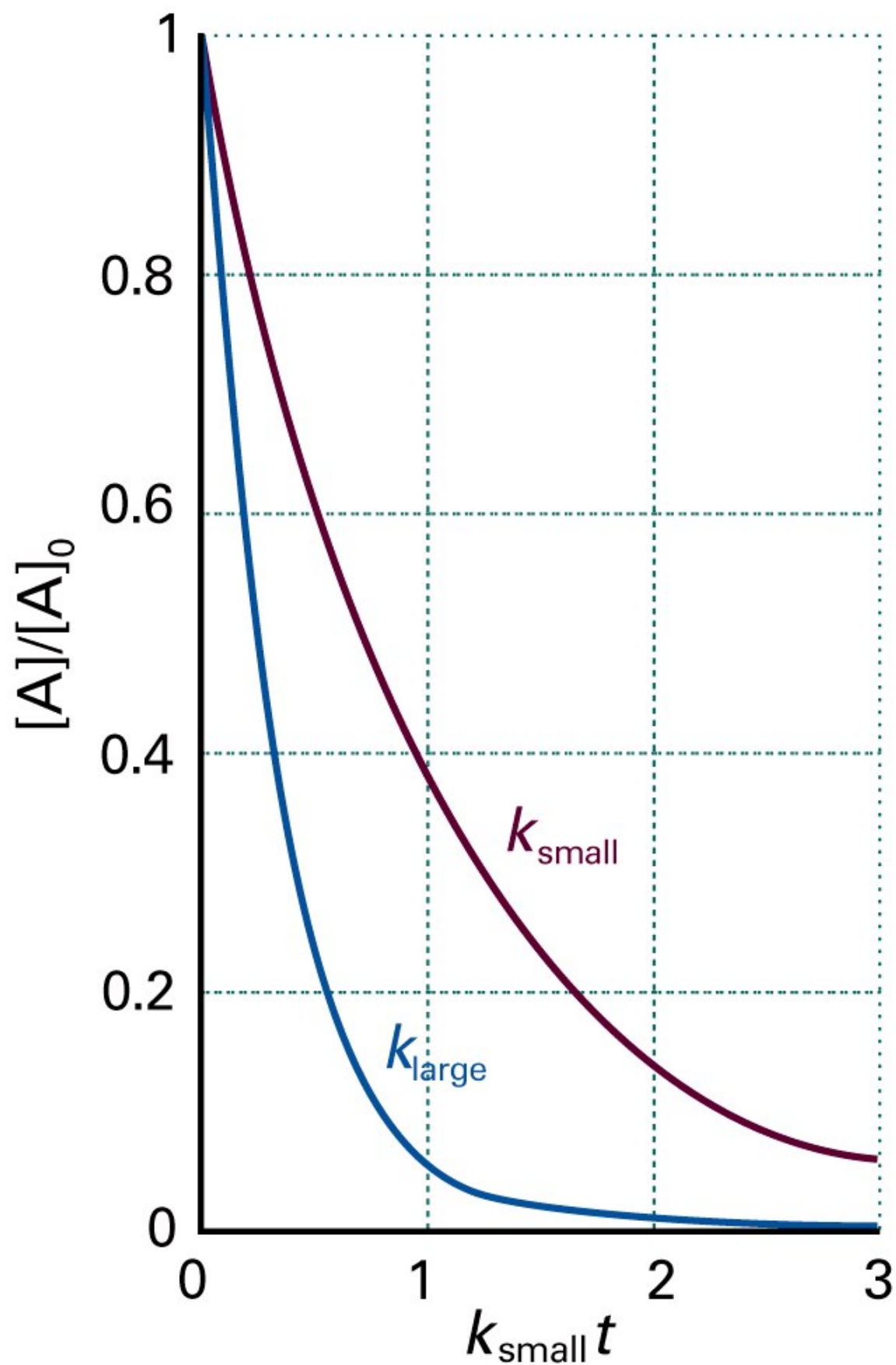


Figure 22-5
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

アゾメタン
の分圧

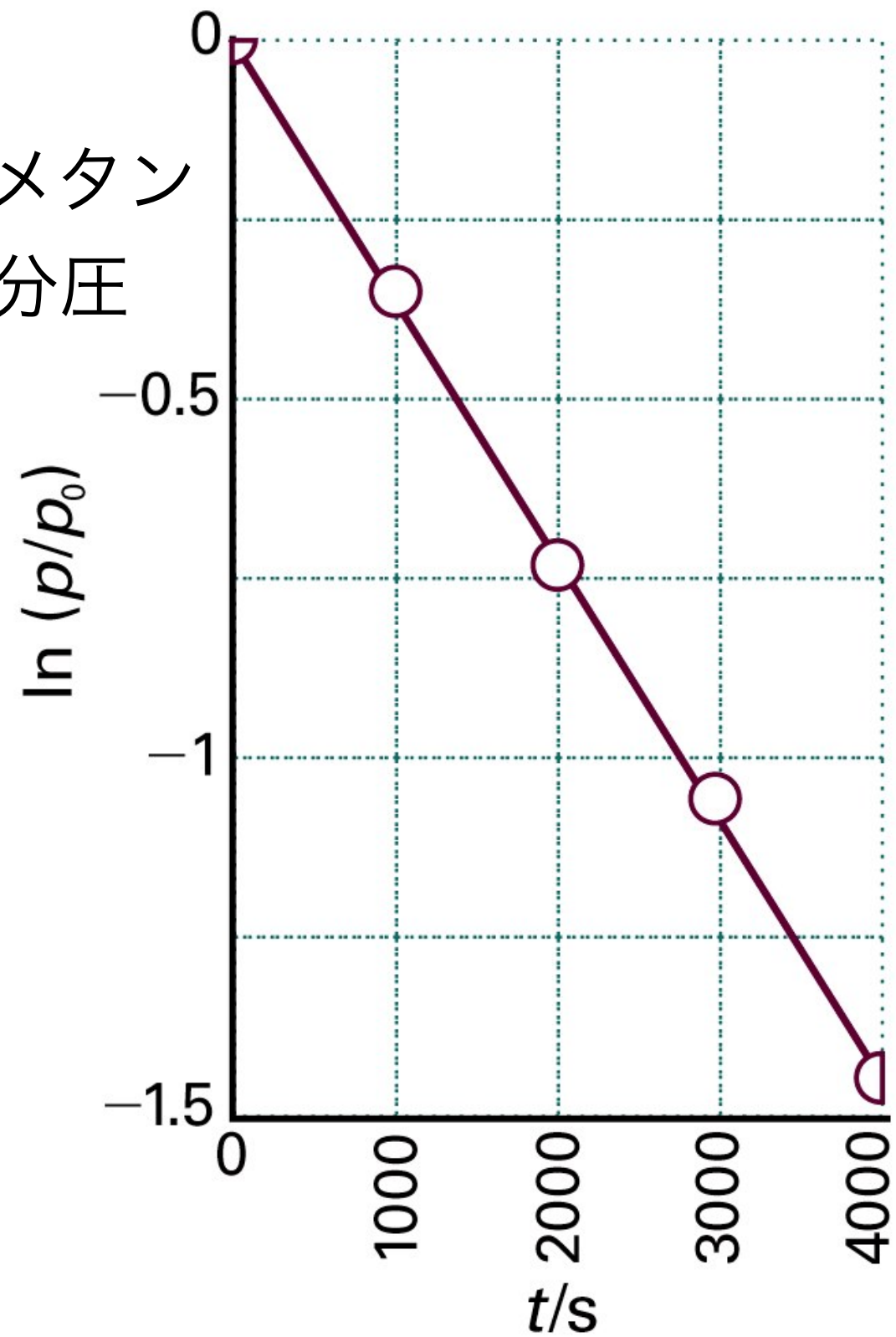
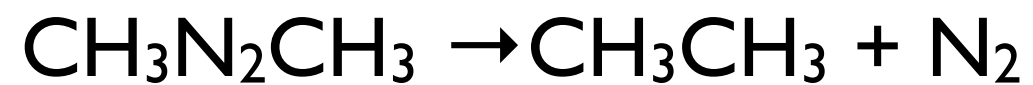


Figure 22-6
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

アゾメタンの分解 600 K



年代測定

$^{14}\text{N} + \text{中性子} \rightarrow ^{14}\text{C} + \text{プロトン}$: 宇宙線

$^{14}\text{C} \rightarrow ^{14}\text{N} + \beta\text{線} + \text{反電子ニュートリノ}$: 半減期 5730年

これら2つの反応で ^{14}C の生成と崩壊が定常状態となる

$^{14}\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow ^{14}\text{CO}_2 \rightarrow \text{光合成} \rightarrow \text{生体(木)}$

のように取り込まれる

$^{12}\text{C} : ^{13}\text{C} : ^{14}\text{C} = 0.988, 0.011, 1.2 \times 10^{-12}$ の比は一定

生体の死後 ^{14}C は取り込まれることなく半減期 5730年で減少していく

$^{14}\text{C} / ^{12}\text{C}$ の比の測定

反応次数の異なる反応速度式での 反応物濃度の時間依存性



実験より n 次反応
である

$$-\frac{d[A]}{dt}$$

$$= k[A]^n,$$

$$n \geq 2$$

$$v(t) = -\frac{1}{n} \frac{d[A]}{dt} = k'[A]^n$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = nk'[A]^n = k[A]^n$$

$$\frac{d[A]}{[A]^n}$$

$$= -kdt$$

$$\frac{dx^{-n+1}}{dx}$$

$$= -(n+1)x^{-n+1-1} = -(n+1)x^{-n}$$

$$t = t_0, [A] = [A]_0 \rightarrow t = t, [A] = [A]$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \{[A]'\}^{-n} d[A]' = \left[\frac{1}{-n+1} \{[A]'\}^{-n+1} \right]_{[A]_0}^{[A]}$$

$$= \frac{[A]^{-n+1} - [A]_0^{-n+1}}{-n+1}$$

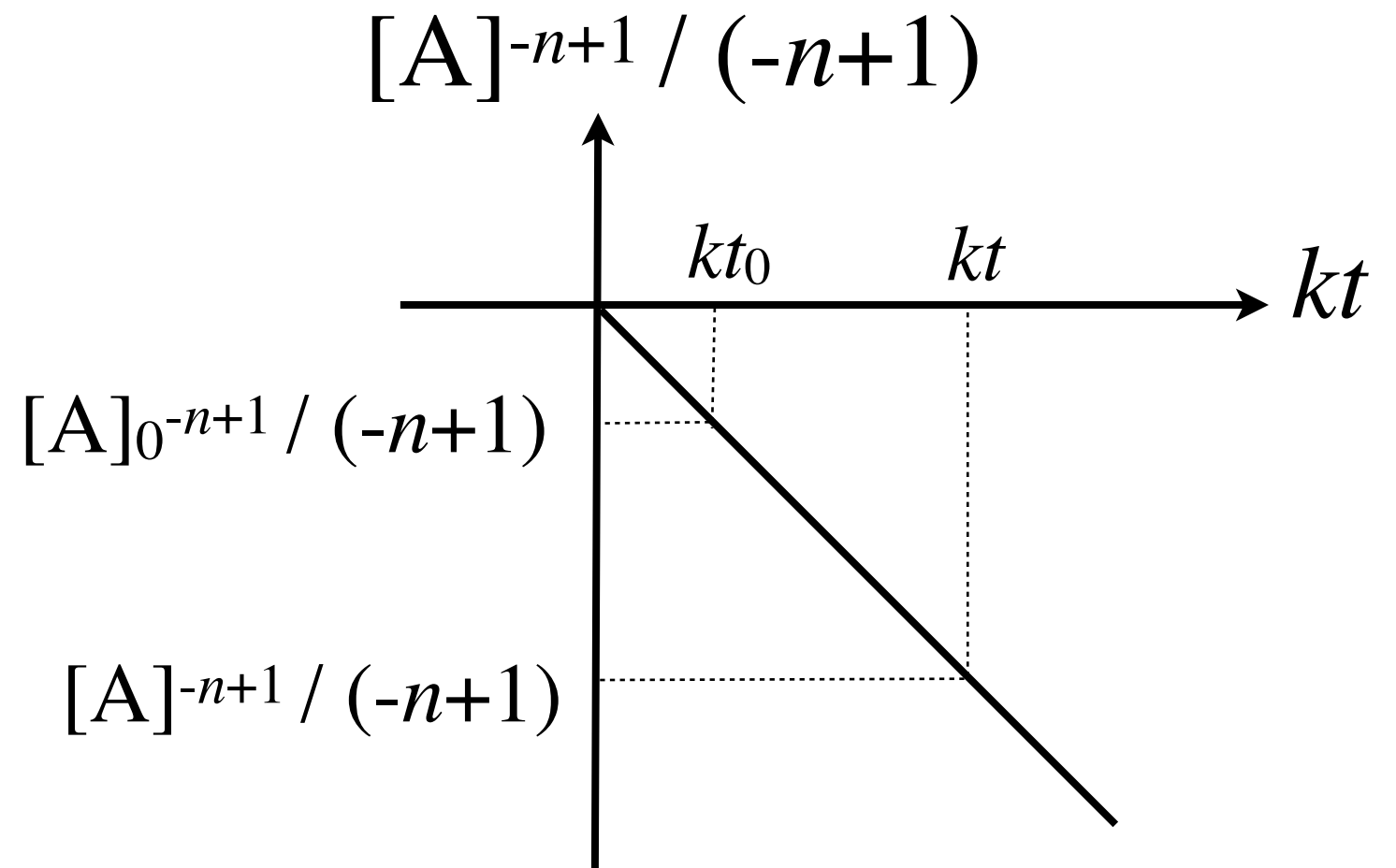
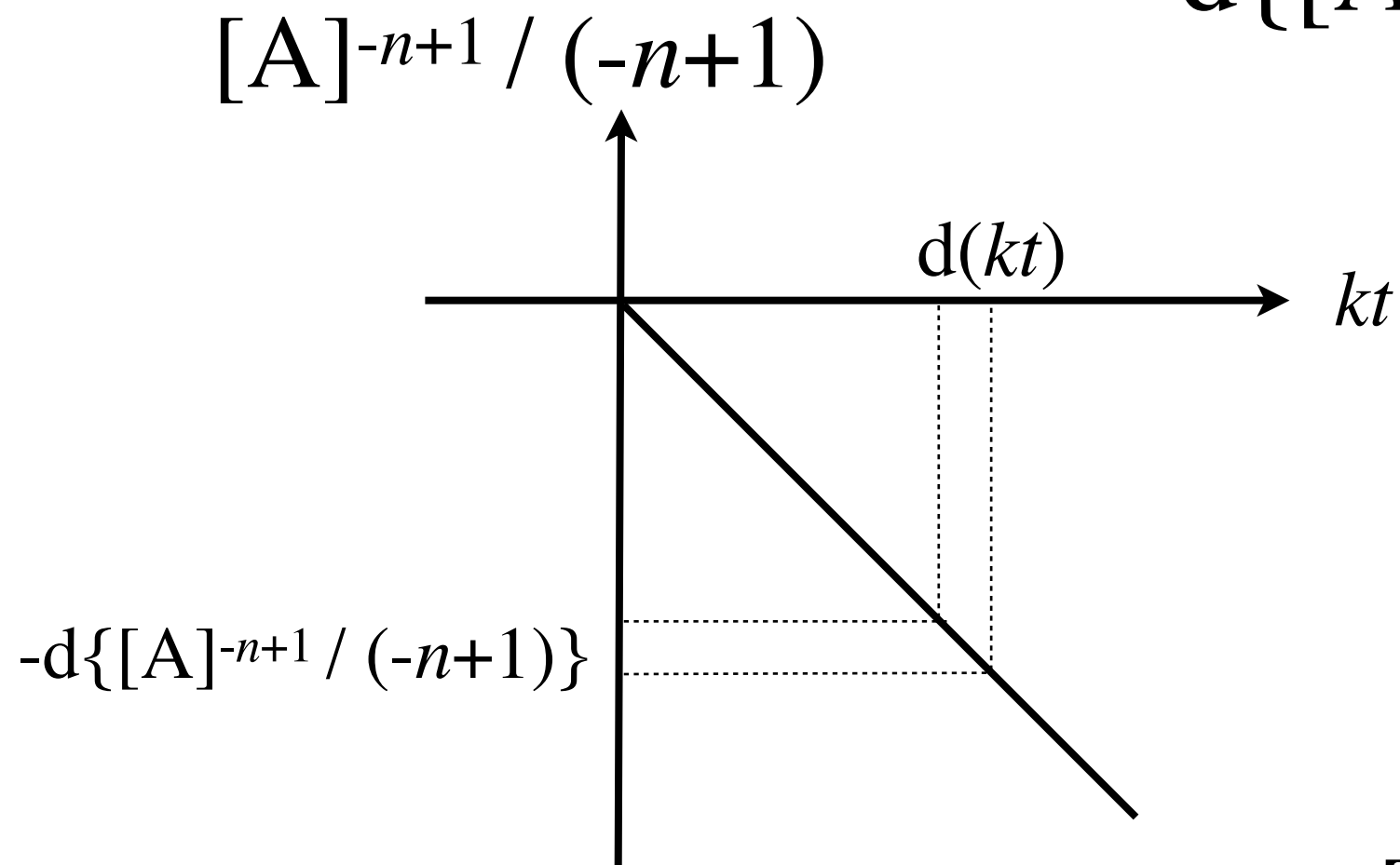
$$\int_{t_0}^t -k dt = -k [t']_{t_0}^t = -k(t - t_0)$$

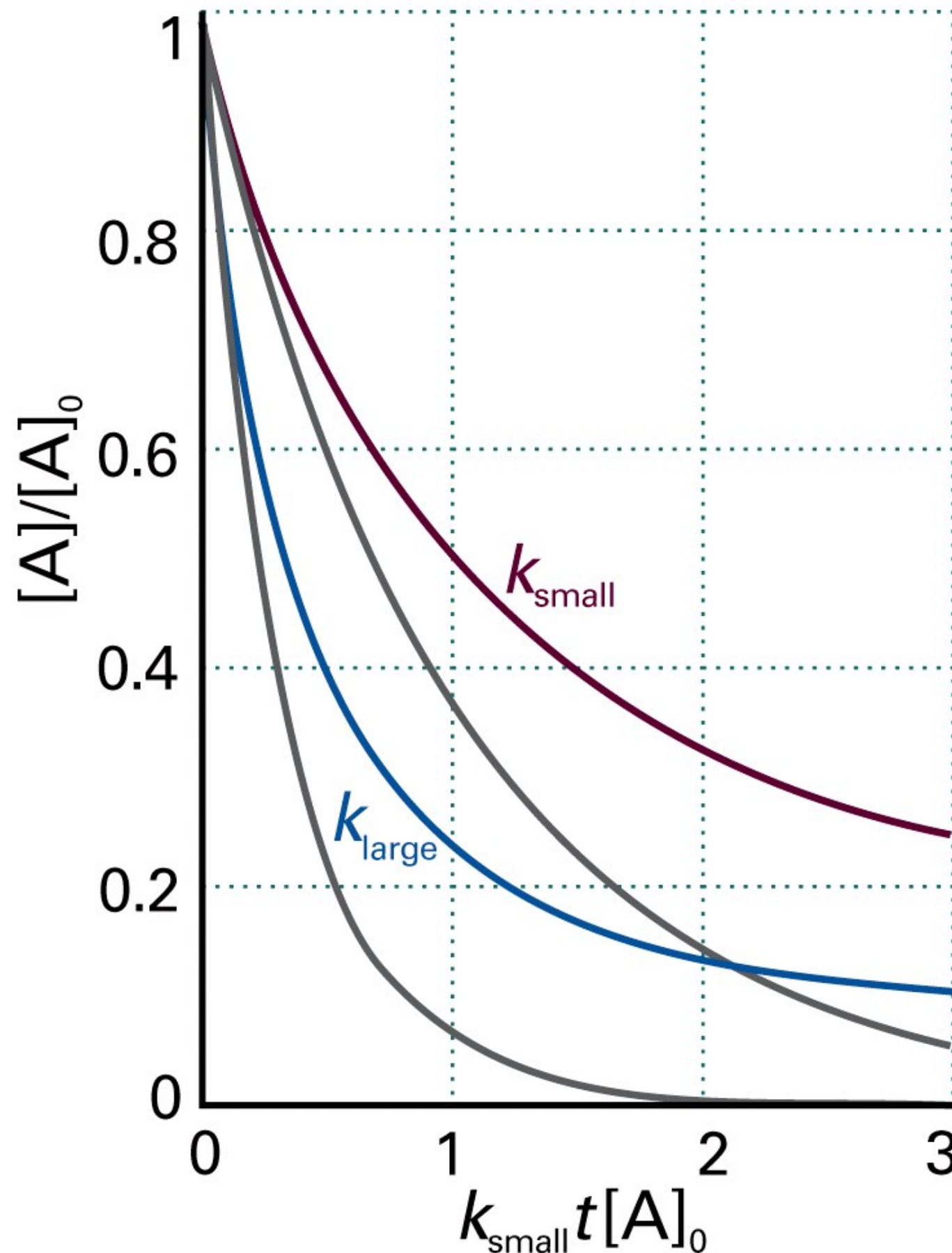
$$\frac{[A]^{-n+1} - [A]_0^{-n+1}}{-n+1} = -k(t - t_0)$$

$$\frac{[A]^{-n+1}}{-n+1} - \frac{[A]_0^{-n+1}}{-n+1} = -(kt - kt_0) = -k(t - t_0)$$

$$n([A]_0 - [A]) = [B] - [B]_0$$

$$-d\{[A]^{-n+1} / (-n+1)\} = d(kt)$$



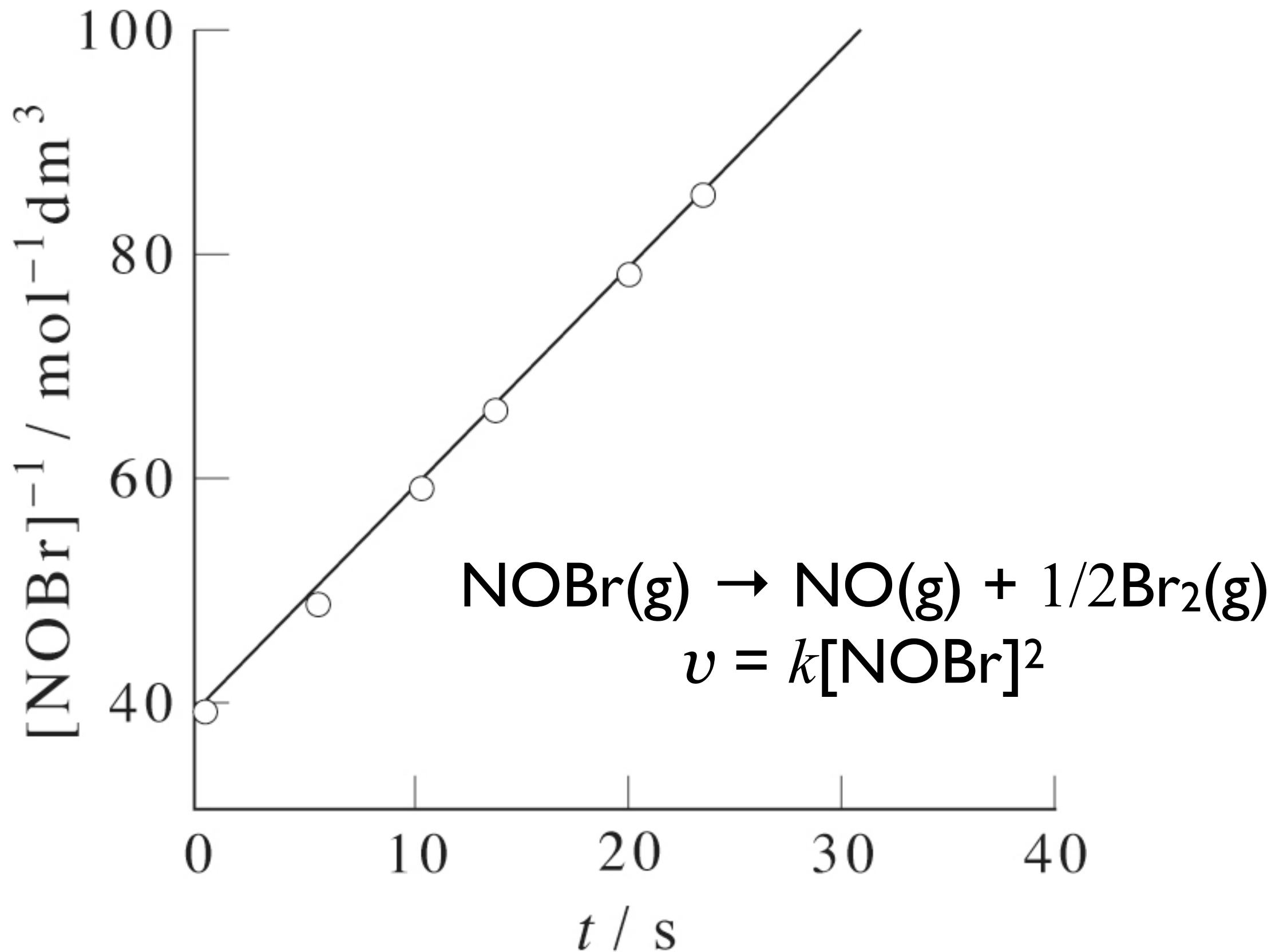


2 次反応
(灰色は同じ初速度をもつ 1 次反応)

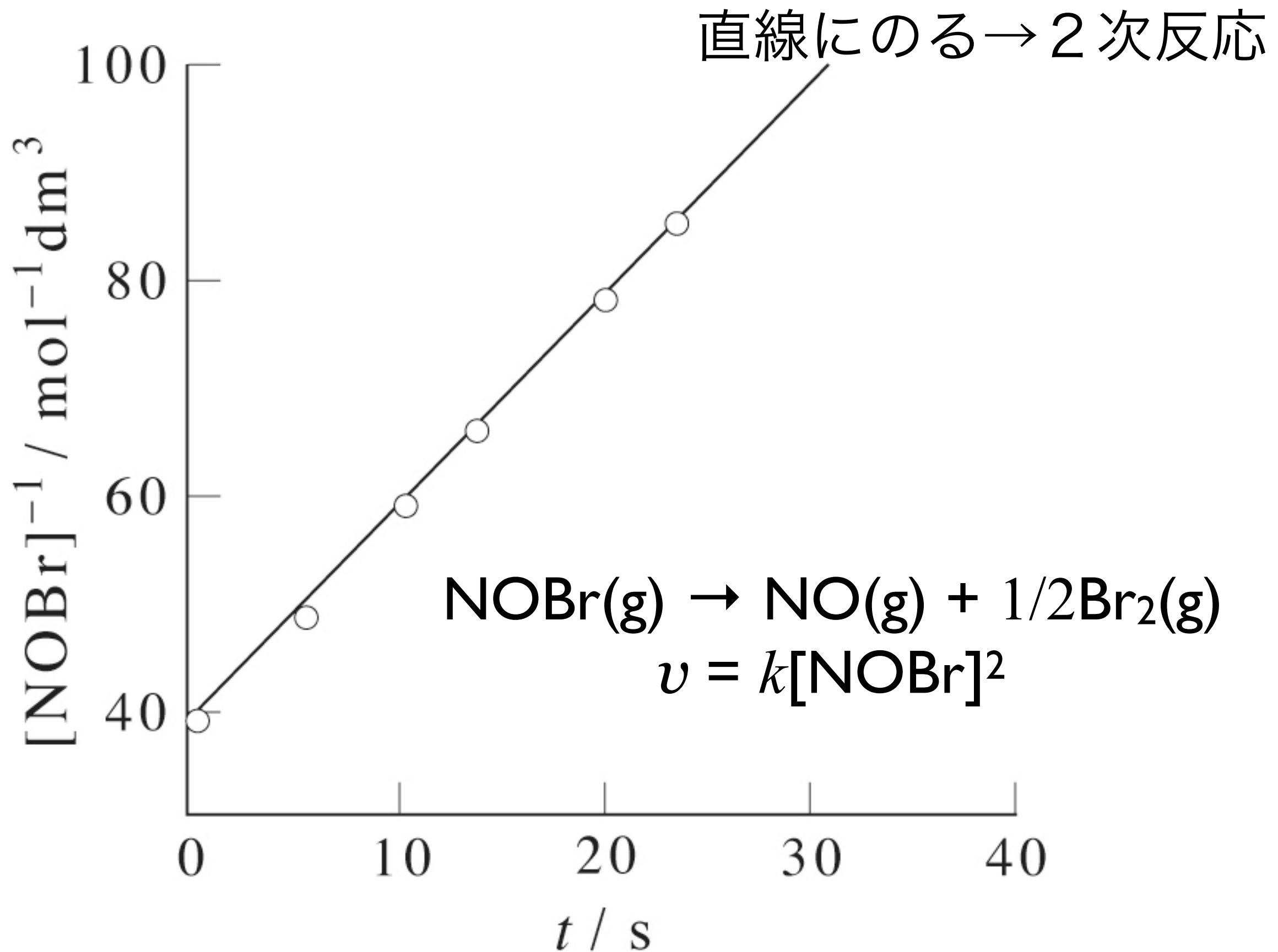
$$k_{\text{large}} = 3k_{\text{small}}$$

Figure 22-7
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

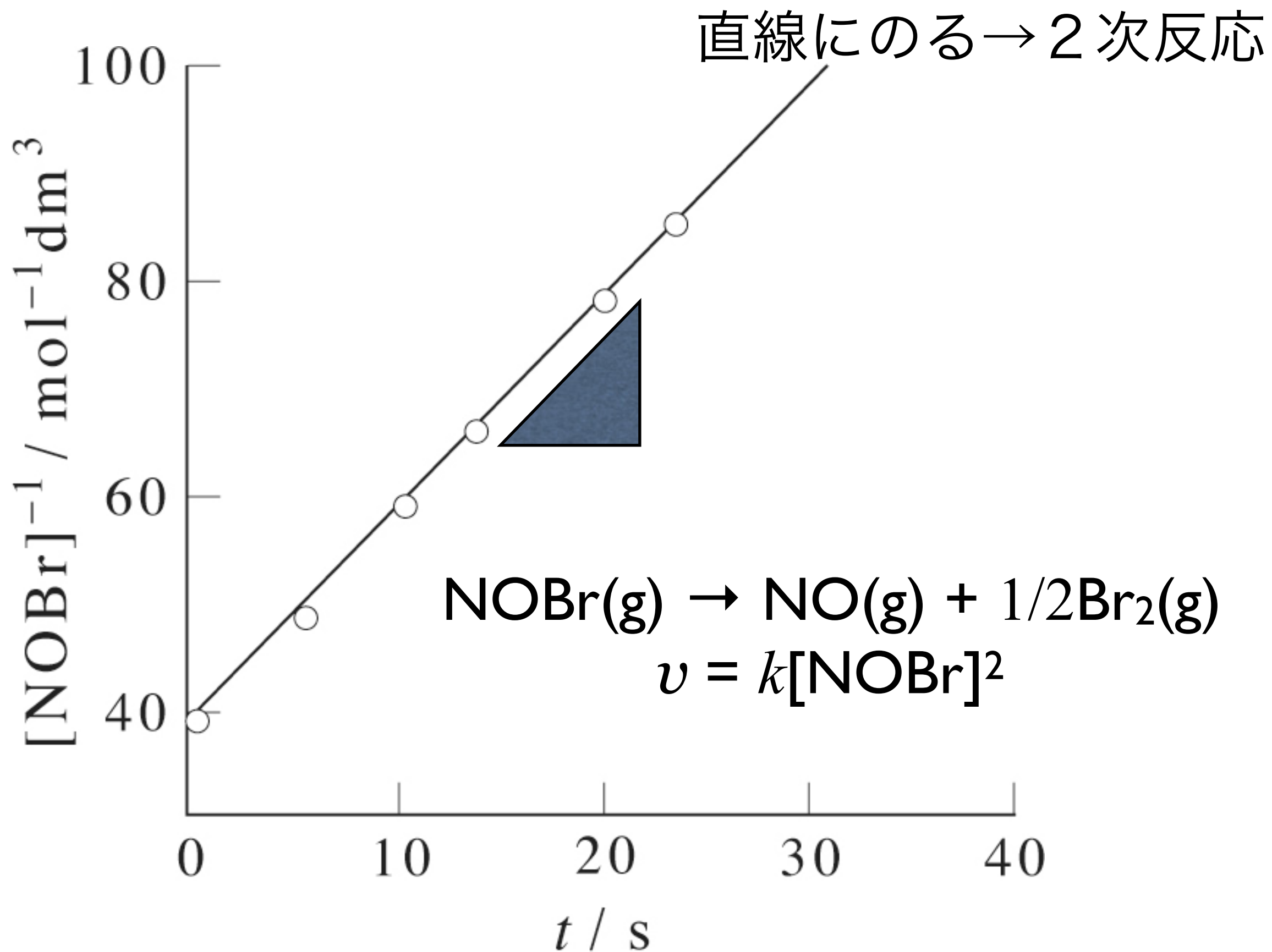
2 次反応 $1/[A] = 1/[A]_0 + kt$



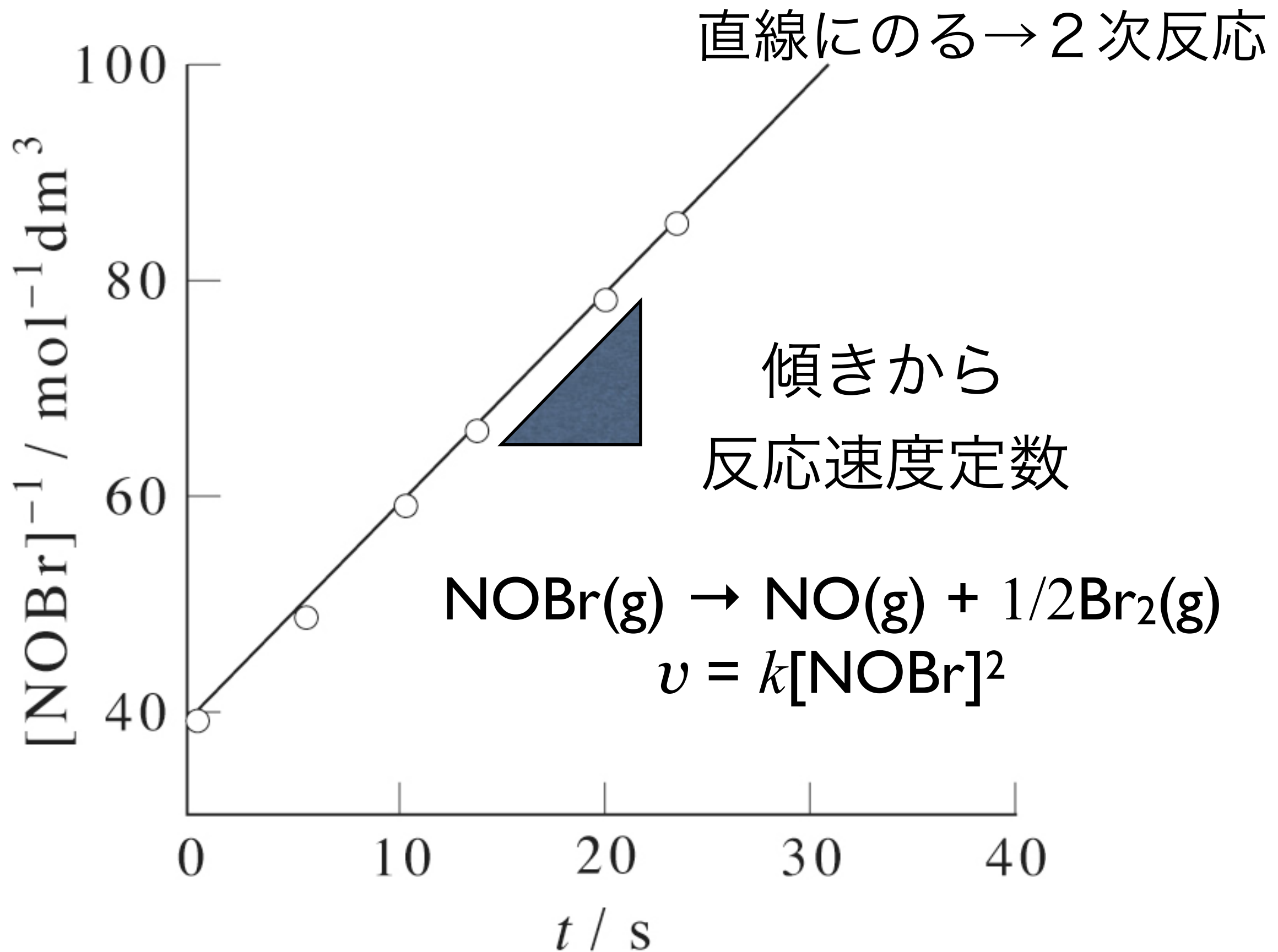
2 次反応 $1/[A] = 1/[A]_0 + kt$



2 次反応 $1/[A] = 1/[A]_0 + kt$



2 次反応 $1/[A] = 1/[A]_0 + kt$

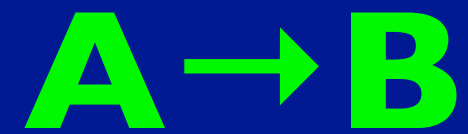


2 次反応 $1/[A] = 1/[A]_0 + kt$

半減期 $1/([A]_0/2) = 1/[A]_0 + kt_{1/2}$

$$t_{1/2} = 1/(k [A]_0)$$

ロピタルの定理 L'Hôpital's rule n 次反応から1次反応？



$$\lim_{x \rightarrow c} f(x) = \lim_{x \rightarrow c} g(x) = 0 \text{ or } \infty$$

$$\text{and } \lim_{x \rightarrow c} \frac{f'(x)}{g'(x)} \text{ exists and } g'(x) \neq 0$$

$$\lim_{x \rightarrow c} \frac{f(x)}{g(x)} = \lim_{x \rightarrow c} \frac{f'(x)}{g'(x)}$$

$$f(x) = \underbrace{f(c)}_{=0} + f'(c)(x - c) + (1/2)f''(c)(x - c)^2 + \dots$$

$$g(x) = \underbrace{g(c)}_{=0} + g'(c)(x - c) + (1/2)g''(c)(x - c)^2 + \dots$$

$$\frac{f(x)}{g(x)} \simeq \frac{0 + f'(c)(x - c)}{0 + g'(c)(x - c)} = \frac{f'(c)}{g'(c)}$$

$$\frac{[\text{A}]^{-n+1}}{-n+1} - \frac{[\text{A}]_0^{-n+1}}{-n+1} = -(kt - kt_0) = -k(t - t_0)$$

$$\frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{[\text{A}]^{n-1}} - \frac{1}{[\text{A}]_0^{n-1}} \right) = kt$$

$$\frac{1}{n-1} \left(\frac{[\text{A}]_0^{n-1}}{[\text{A}]^{n-1}} - 1 \right) = [\text{A}]_0^{n-1} kt$$

$$x = n - 1$$

$$\frac{\left(\frac{[A]_0}{[A]}\right)^x - 1}{x} = k[A]_0^x t$$

$$n = 1 \rightarrow x = 0$$

$$\frac{0}{0}$$

$n=1$ のときに
1次反応速度の
式になるの？

$$\frac{da^x}{dx} = a^x \ln a$$

$$\left(\frac{[A]_0}{[A]}\right)^x \ln \frac{[A]_0}{[A]} = k[A]_0^x t$$

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$$

$x=0$ の時

証明

$$a^x = e^y, \quad x \ln a = y \ln e = y, \quad a^x = e^{x \ln a}$$

$$\frac{da^x}{dx} = \frac{de^{x \ln a}}{dx}, \quad X = x \ln a, \quad \frac{dX}{dx} = \ln a$$

$$\frac{de^{x \ln a}}{dx} = \frac{de^X}{dX} \frac{dX}{dx} = e^X \ln a = a^x \ln a$$



一般の2次反応

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A][B] = -\frac{d[B]}{dt}$$
$$[A]_0 - [A] = [B]_0 - [B]$$

↑反応式よりAの変化量とBの変化量は等しいので

$$\text{when } [A]_0 = [B]_0, \quad [A] = [B]$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$$

$$[C] - [C]_0 = [A]_0 - [A] = [B]_0 - [B], \quad [C]_0 = 0, \quad [A] = [A]_0 - [C]$$

$$[C] - [C]_0 = [A]_0 - [A] = [B]_0 - [B],$$

$[C]_0 = 0$ の時

$$[A] = [A]_0 - [C]$$

$$[B] = [B]_0 - [C]$$

when $[A]_0 \neq [B]_0$, $[B] = [B]_0 - [A]_0 + [A]$

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

$$\frac{d[A]}{[A]([B]_0 - [A]_0 + [A])} = -kdt$$

$$\Delta \equiv [B]_0 - [A]_0$$

$$\frac{1}{[A](\Delta + [A])} = \frac{\Delta^{-1}}{[A]} - \frac{\Delta^{-1}}{(\Delta + [A])}$$

$$\frac{d[A]}{[A](\Delta + [A])} = \Delta^{-1} \left(\frac{d[A]}{[A]} - \frac{d[A]}{\Delta + [A]} \right)$$

$$= \Delta^{-1} [d \ln[A] - d \ln(\Delta + [A])]$$

$$= \Delta^{-1} d \ln \left(\frac{[A]}{\Delta + [A]} \right)$$

$$\frac{1}{[A](\Delta + [A])} = \frac{\alpha}{[A]} + \frac{\beta}{\Delta + [A]}$$

$$= \frac{\alpha\Delta + (\alpha + \beta)[A]}{[A](\Delta + [A])}$$

$$\alpha = -\beta = \frac{1}{\Delta}$$

$$\frac{d[A]}{[A](\Delta + [A])} = \Delta^{-1} \left(\frac{d[A]}{[A]} - \frac{d[A]}{\Delta + [A]} \right)$$

$$= \Delta^{-1} [d \ln[A] - d \ln(\Delta + [A])]$$

$$= \Delta^{-1} d \ln \left(\frac{[A]}{\Delta + [A]} \right)$$

積分：[A]₀ → [A] , t₀ → t

$$\Delta^{-1} \ln \left(\frac{[A]}{\Delta + [A]} \right) - \Delta^{-1} \ln \left(\frac{[A]_0}{\Delta + [A]_0} \right) = -k(t - t_0)$$

$$\Delta^{-1} \ln \left(\frac{[A]}{\Delta + [A]} \frac{\Delta + [A]_0}{[A]_0} \right) = -k(t - t_0)$$

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

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

$$\frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \ln \left(\frac{[A]}{[A]_0} \frac{[B]_0}{[B]} \right) = -k(t - t_0)$$

擬一次反応

$$[A]_0 \ll [B]_0$$

$$\underbrace{\frac{1}{[B]_0 - [A]_0}}_{\simeq [B]_0} \ln \left(\frac{[A]}{[A]_0} \underbrace{\frac{[B]_0}{[B]}}_{\simeq [B]_0} \right) = -k(t - t_0)$$
$$\ln \left(\frac{[A]}{[A]_0} \right) = - \underbrace{k[B]_0}_{=k'}(t - t_0)$$

$$\Delta^{-1} \ln \left(\frac{[A]}{\Delta + [A]} \right)$$

$$-\Delta^{-1} d \ln \left(\frac{[A]}{\Delta + [A]} \right) = d(kt)$$

$$d(kt)$$

$$kt$$

$$\Delta^{-1} d \ln \left(\frac{[A]}{\Delta + [A]} \right)$$

$$\Delta^{-1} \ln \left(\frac{[A]}{\Delta + [A]} \right)$$

$$kt_0$$

$$kt$$

$$kt$$

$$\Delta^{-1} \ln \left(\frac{[A]_0}{\Delta + [A]_0} \right)$$

$$\Delta^{-1} \ln \left(\frac{[A]}{\Delta + [A]} \right)$$

ロピタルの定理 L'Hôpital's rule

$\Delta=0$ も可能？

$$\lim_{x \rightarrow c} f(x) = \lim_{x \rightarrow c} g(x) = 0 \text{ or } \infty$$

$$\lim_{x \rightarrow c} \frac{f(x)}{g(x)} = ?$$

and $\lim_{x \rightarrow c} \frac{f'(x)}{g'(x)}$ exists and $g'(x) \neq 0$

$$\lim_{x \rightarrow c} \frac{f(x)}{g(x)} = \lim_{x \rightarrow c} \frac{f'(x)}{g'(x)}$$

$$f(x) = \underbrace{f(c)}_{=0} + f'(c)(x - c) + (1/2)f''(c)(x - c)^2 + \dots$$

$$g(x) = \underbrace{g(c)}_{=0} + g'(c)(x - c) + (1/2)g''(c)(x - c)^2 + \dots$$

$$\frac{f(x)}{g(x)} \simeq \frac{0 + f'(c)(x - c)}{0 + g'(c)(x - c)} = \frac{f'(c)}{g'(c)}$$

$$\Delta^{-1} \ln \left(\frac{[A]}{\Delta + [A]} \frac{\Delta + [A]_0}{[A]_0} \right) = -k(t - t_0)$$

$$\lim_{\Delta \rightarrow 0} \rightarrow \frac{0}{0} \qquad \ln(1)=0$$

$$\Delta \rightarrow 0$$

$$\frac{d \ln(\dots)}{d\Delta} = (\dots)^{-1} d(\dots)/d\Delta$$

$$= \frac{\Delta + [A]}{[A]} \frac{[A]_0}{\Delta + [A]_0} \left(\frac{-[A]}{(\Delta + [A])^2} \frac{\Delta + [A]_0}{[A]_0} + \frac{[A]}{\Delta + [A]} \frac{1}{[A]_0} \right)$$

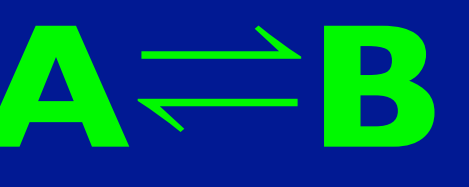
$$= -\frac{1}{\Delta + [A]} + \frac{1}{\Delta + [A]_0}$$

$\Delta=0$ とすると

$$-\frac{1}{[A]} + \frac{1}{[A]_0} = -k(t - t_0)$$

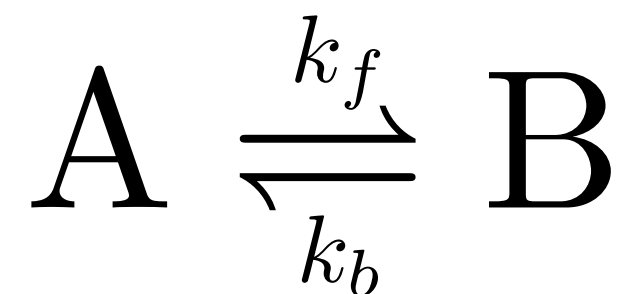
2 次反応

反応は可逆なこともある



素反応

平衡に近い系：逆反応も



$$\frac{d[A]}{dt} = -k_f[A] + k_b[B]$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_f[A] - k_b[B]$$

$$[A]_0 - [A] = [B] - [B]_0 \quad \leftarrow \text{減少量} = \text{増加量}$$

$$[A] + [B] = [A]_0 + [B]_0 \equiv \Sigma \quad \leftarrow \text{定数}$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_f[A] + k_b(\Sigma - [A])$$

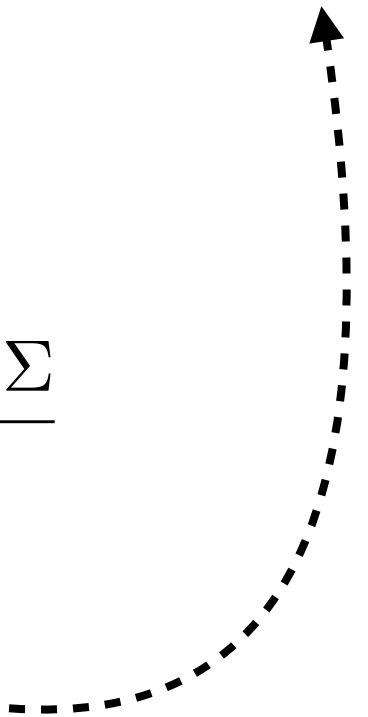
$$= -(k_f + k_b)[A] + k_b\Sigma$$

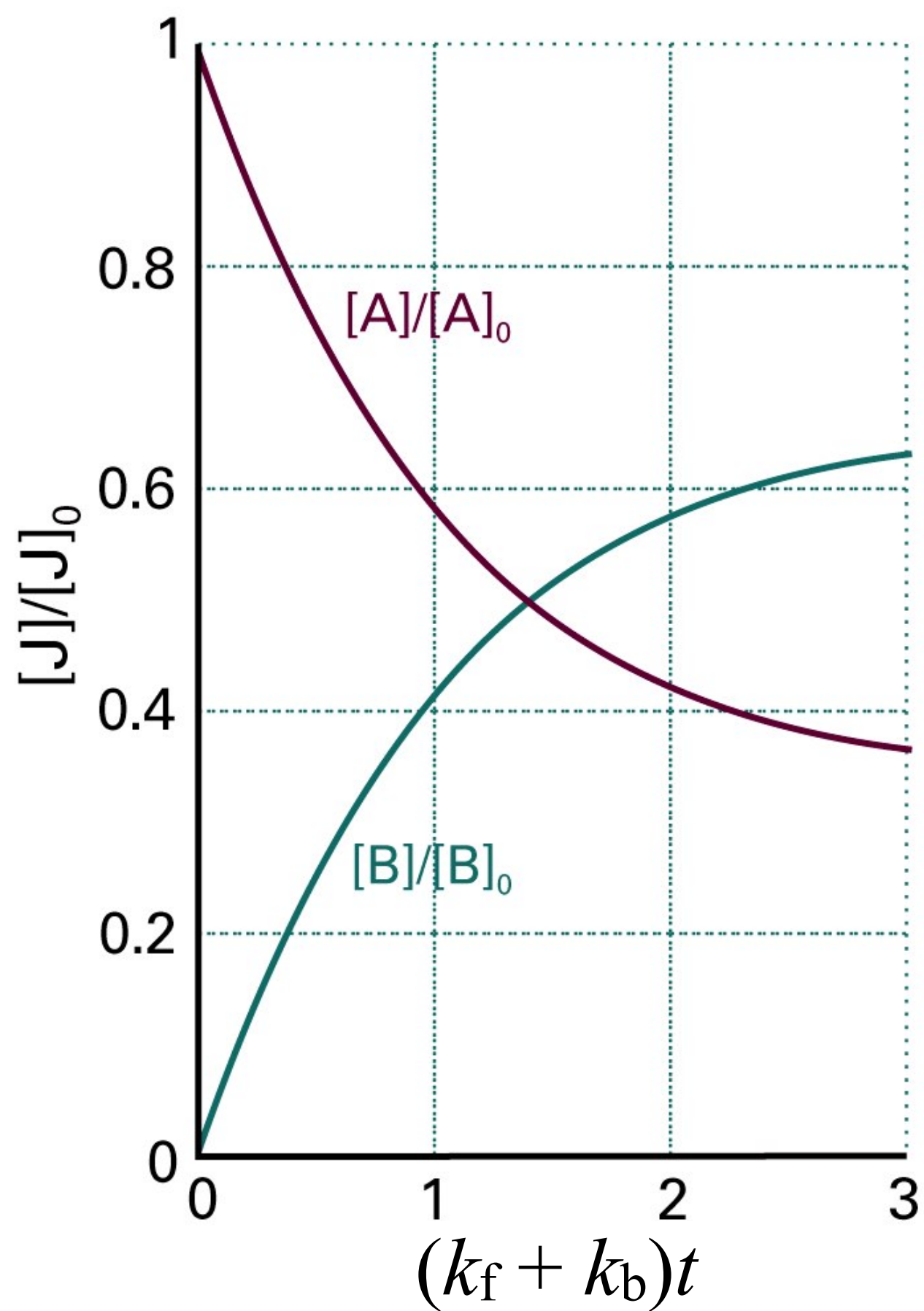
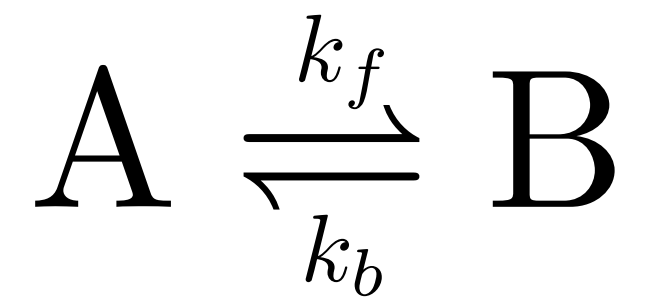
$$\frac{d[A]}{-(k_f + k_b)[A] + k_b\Sigma} = \frac{1}{-(k_f + k_b)} d \ln[-(k_f + k_b)[A] + k_b\Sigma] = dt$$

$$t - t_0 = -\frac{1}{k_f + k_b} (\ln[-(k_f + k_b)[A] + k_b\Sigma] - \ln[-(k_f + k_b)[A]_0 + k_b\Sigma])$$

$$[B] = [A]_0 - [A] = [A]_0 \left(1 - \frac{k_f e^{-(k_f + k_b)(t - t_0)} + k_b}{k_f + k_b} \right) = [A]_0 \frac{k_f - k_f e^{-(k_f + k_b)(t - t_0)}}{k_f + k_b}$$

$$\begin{aligned} -(k_f + k_b)(t - t_0) &= \ln \left(\frac{-(k_f + k_b)[A] + k_b\Sigma}{-(k_f + k_b)[A]_0 + k_b\Sigma} \right) \\ -(k_f + k_b)[A] + k_b\Sigma &= [-(k_f + k_b)[A]_0 + k_b\Sigma] e^{-(k_f + k_b)(t - t_0)} \\ [A] &= \frac{[-(k_f + k_b)[A]_0 + k_b\Sigma] e^{-(k_f + k_b)(t - t_0)} - k_b\Sigma}{-(k_f + k_b)} \\ \text{when } \Sigma &= [A]_0, [B]_0 = 0 \\ [A] &= \frac{k_f e^{-(k_f + k_b)(t - t_0)} + k_b}{(k_f + k_b)} [A]_0 \end{aligned}$$





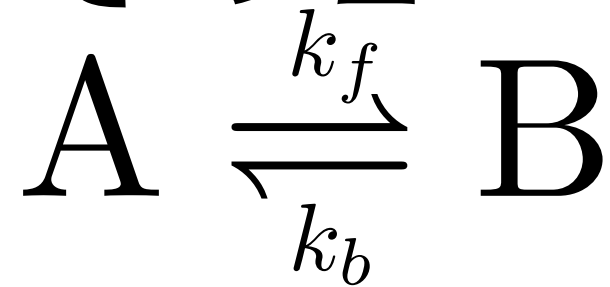
→ $2/3$

→ $1/3$

$$k_f = 2k_b$$

Figure 22-8
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
 © 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

平衡に近い系：その2



$$\frac{d[A]}{dt} = -k_f[A] + k_b[B]$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_f[A] - k_b[B]$$

$$[A] = \frac{[-(k_f + k_b)[A]_0 + k_b\Sigma]e^{-(k_f + k_b)(t-t_0)} - k_b\Sigma}{-(k_f + k_b)}$$

$$t \rightarrow +\infty$$

$$[A]_{\text{eq}} = \frac{k_b}{k_f + k_b} \Sigma$$

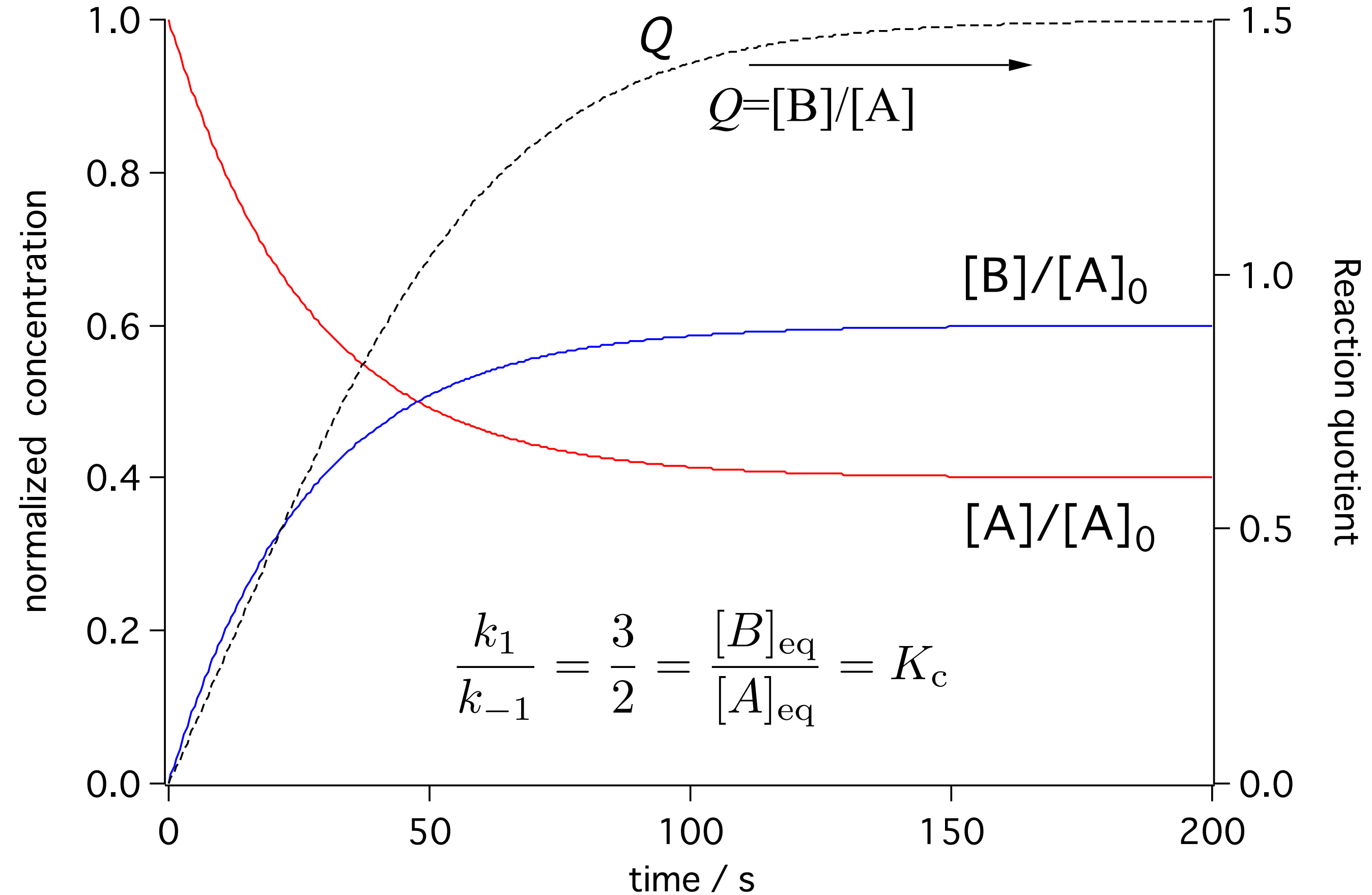
$$[B]_{\text{eq}} = \frac{k_f}{k_f + k_b} \Sigma$$

$$K = \frac{[B]_{\text{eq}}}{[A]_{\text{eq}}} = \frac{k_f}{k_b}$$

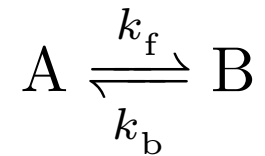
$$\frac{d[A]_{\text{eq}}}{dt} = -k_f[A]_{\text{eq}} + k_b[B]_{\text{eq}} = 0$$

$$\frac{[B]_{\text{eq}}}{[A]_{\text{eq}}} = \frac{k_f}{k_b}$$

$$k_1 = 2.25 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}, k_{-1} = 1.50 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$$



もう一度, すっきりと



$$\frac{d[A]}{dt} = -k_f[A] + k_b[B]$$

$$[A]_0 - [A] = [B] - [B]_0, \quad [A] + [B] = [A]_0 + [B]_0$$

$$[B]_0 = 0, \quad [B] = [A]_0 - [A]$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_f[A] + k_b([A]_0 - [A]) = -\underbrace{(k_f + k_b)}_{=k}[A] + k_b[A]_0$$

$$\frac{d[A]}{-k[A] + k_b[A]_0} = dt, \quad \frac{d \ln(-k[A] + k_b[A]_0)}{d[A]} = \frac{-k}{-k[A] + k_b[A]_0}$$

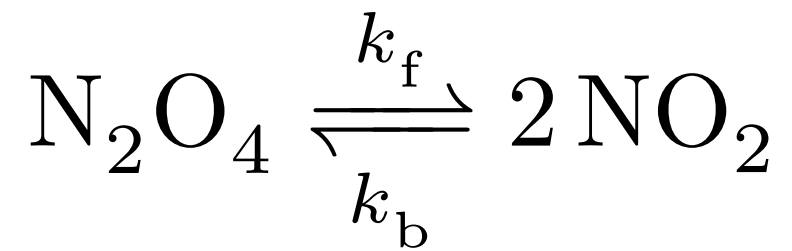
$$t = -\frac{1}{k} [\ln(-k[A] + k_b[A]_0)]_{[A]_0}^{[A]}$$

$$-kt = \ln(-k[A] + k_b[A]_0) - \ln(-k[A]_0 + k_b[A]_0) = \ln(-k[A] + k_b[A]_0) - \ln(-k_f[A]_0)$$

$$-kt = \ln \frac{-k[A] + k_b[A]_0}{-k_f[A]_0}, \quad -k_f[A]_0 e^{-kt} = -k[A] + k_b[A]_0$$

$$k[A] = (k_f e^{-kt} + k_b)[A]_0, \quad [A] = \frac{k_f e^{-kt} + k_b}{k} [A]_0$$

$$[A] = \frac{k_f e^{-(k_f + k_b)t} + k_b}{(k_f + k_b)} [A]_0$$



$$\frac{d[A]}{dt} = -k_f[A] + k_b[B]^2$$

$$2([A]_0 - [A]) = [B] - [B]_0, \quad 2[A] + [B] = 2[A]_0 + [B]_0$$

$$[B]_0 = 0, \quad [B] = 2[A]_0 - 2[A]$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_f[A] + 4k_b([A]_0 - [A])^2$$

非線形方程式→数値計算するしかない
 注意点は、初期条件に強く依存すること

ここから逐次反応にいきましょう

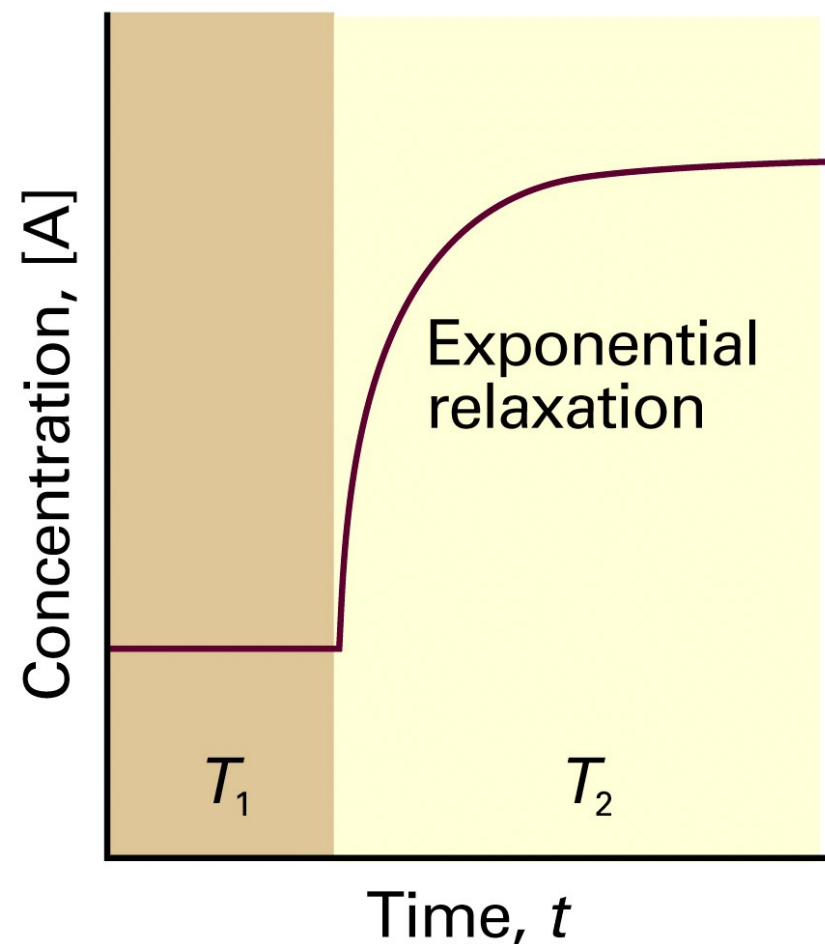
可逆反応の速度定数は緩和法を用いて決定できる

緩和法 温度ジャンプ

ジャンプ後の平衡: $\frac{d[A]_{\text{eq}'}}{dt} = -k'_f[A]_{\text{eq}'} + k'_b[B]_{\text{eq}'} = 0 \quad (*)$

$$[A] = [A]_{\text{eq}'} + x, [B] = [B]_{\text{eq}'} - x$$

とおく。ここで, x の符号は問わない。



$$\lim_{t \rightarrow +\infty} x = 0$$

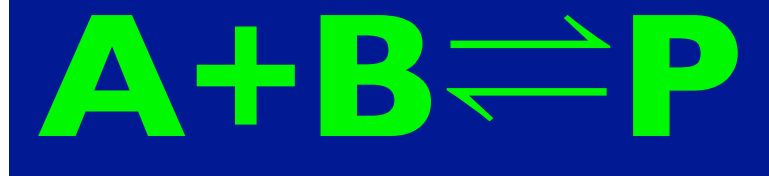
$$\begin{aligned} \frac{d[A]}{dt} &= -k'_f[A] + k'_b[B] \\ &= -k'_f([A]_{\text{eq}'} + x) + k'_b([B]_{\text{eq}'} - x) \end{aligned}$$

$$\frac{dx}{dt} \simeq -(k'_f + k'_b)x,$$

$$x = x_0 e^{-(k'_f + k'_b)t}$$

$$\tau^{-1} = k'_f + k'_b$$

← (*)より



正反応も逆反応も反応物について1次

$$\frac{d[\text{P}]}{dt} = k_1 [\text{A}][\text{B}] - k_{-1} [\text{P}]$$

$$[\text{A}] = [\text{A}]_{2,\text{eq}} + \Delta[\text{A}]$$

$$[\text{B}] = [\text{B}]_{2,\text{eq}} + \Delta[\text{B}]$$

$$[\text{P}] = [\text{P}]_{2,\text{eq}} + \Delta[\text{P}]$$

$$\Delta[\text{A}] = \Delta[\text{B}] = -\Delta[\text{P}]$$

$$\begin{aligned} \underbrace{\frac{d[\text{P}]_{2,\text{eq}}}{dt}}_{=0} + \frac{d\Delta[\text{P}]}{dt} &= k_1 ([\text{A}]_{2,\text{eq}} + \Delta[\text{A}])([\text{B}]_{2,\text{eq}} + \Delta[\text{B}]) - k_{-1} ([\text{P}]_{2,\text{eq}} + \Delta[\text{P}]) \\ &= k_1 ([\text{A}]_{2,\text{eq}} - \Delta[\text{P}])([\text{B}]_{2,\text{eq}} - \Delta[\text{P}]) - k_{-1} ([\text{P}]_{2,\text{eq}} + \Delta[\text{P}]) \\ &= \underbrace{k_1 [\text{A}]_{2,\text{eq}} [\text{B}]_{2,\text{eq}} - k_{-1} [\text{P}]_{2,\text{eq}}}_{=0} - \{k_1 ([\text{A}]_{2,\text{eq}} + [\text{B}]_{2,\text{eq}}) + k_{-1}\} \Delta[\text{P}] \\ &\quad + O(\Delta[\text{P}]^2) \end{aligned}$$

$$\frac{d\Delta[\text{P}]}{dt} = -\{k_1 ([\text{A}]_{2,\text{eq}} + [\text{B}]_{2,\text{eq}}) + k_{-1}\} \Delta[\text{P}]$$

$$\frac{d\Delta[\text{P}]}{dt} = -\{k_1([A]_{2,\text{eq}} + [B]_{2,\text{eq}}) + k_{-1}\}\Delta[\text{P}]$$

$$\Delta[\text{P}] = \Delta[\text{P}]_0 e^{-t/\tau}$$

$$\tau = \frac{1}{k_1([A]_{2,\text{eq}} + [B]_{2,\text{eq}}) + k_{-1}}$$

平衡では

$$v(t) = k_1[A][B] = k_{-1}[P]$$

$$K = \frac{[P]}{[A][B]} = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

従って

$$\tau = \frac{1}{k_1([A]_{2,\text{eq}} + [B]_{2,\text{eq}}) + k_{-1}} = \frac{1}{k_1([A]_{2,\text{eq}} + [B]_{2,\text{eq}} + K^{-1})}$$

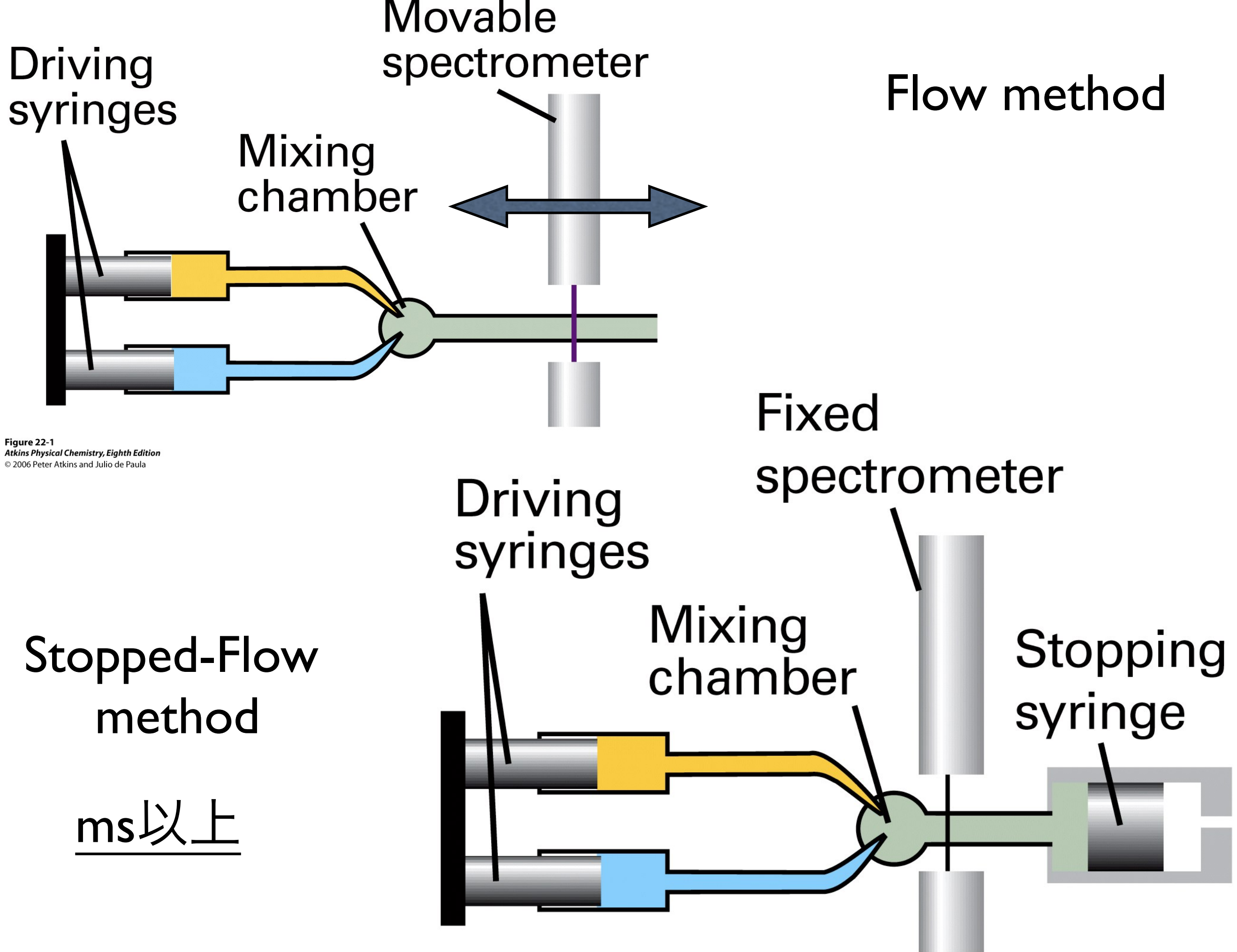


Figure 22-1
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

水の解離平衡

非常に速い反応

1 μS で5 K上昇させ
(高電圧蓄電器からの放電)
伝導度測定で解離度の測定



から k_1, k_{-1} を求めよう

$$298 \text{ K}, K = [\text{H}_2\text{O}] / K_w = [\text{H}_2\text{O}] / [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

$$\rho = 0.997 \text{ g cm}^{-3} = 997 \text{ g dm}^{-3}$$

$$\text{p}K_w = 13.996, [\text{H}_2\text{O}] = 997 / 18 = 55.4 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$K = [\text{H}_2\text{O}] / K_w = 55.4 / 10^{-13.996} = 5.49 \times 10^{15} \text{ mol}^{-2} \text{ dm}^3$$

$$K = k_1 / k_{-1}$$

$$3.7 \times 10^{-5} = 1 / \{k_1([\text{H}^+]_{\text{eq}} + [\text{OH}^-]_{\text{eq}} + 1/5.49 \times 10^{15})\}$$

$$[\text{H}^+]_{\text{eq}} = [\text{OH}^-]_{\text{eq}} = 10^{-13.996/2}$$

$$k_1 = 1.4 \times 10^{11} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$$

$$k_{-1} = 2.5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

水溶液中の酸-塩基反応の速度定数 298 K

表 28・7 水溶液中における可逆な酸-塩基反応の 298 K における速度定数

反 応	$k_1/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	k_{-1}/s^{-1}
$\text{H}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	1.4×10^{11}	2.5×10^{-5}
$\text{H}^+(\text{aq}) + \text{HCO}_3^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$	4.7×10^{10}	8×10^6
$\text{H}^+(\text{aq}) + \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})$	4.5×10^{10}	7.8×10^5
$\text{H}^+(\text{aq}) + \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}(\text{aq})$	3.5×10^{10}	2.2×10^6
$\text{H}^+(\text{aq}) + \text{NH}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{NH}_4^+(\text{aq})$	4.3×10^{10}	2.5×10^1
$\text{H}^+(\text{aq}) + \text{Me}_3\text{N}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Me}_3\text{NH}^+(\text{aq})$	2.5×10^{10}	4
$\text{H}^+(\text{aq}) + \text{HCO}_3^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	5.6×10^4	4.3×10^{-2}

大学院問題 2013.Sep.



$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$ で定義すると, 298 K で $\text{p}K_w = -\log_{10}K_w = 13.996$ である。ここで, $[\text{X}]$ は X のモル濃度で単位は mol dm^{-3} である。 $1 \text{ dm}^3 = 1 \text{ L} = 1000 \text{ cm}^3$ である。

問 1 298 K の純水中では電氣的な中性が成立としているとすると, $[\text{H}^+]$ および $[\text{OH}^-]$ を有効数字 3 桁で求め。その数値を単位とともに記せ。

問 2 上に示した反応の平衡定数 K は, $K = [\text{H}_2\text{O}]/([\text{H}^+][\text{OH}^-])$ で表される。298 K の水の密度が 0.997 g cm^{-3} で, H_2O の分子量を 18.0 としたとき, $[\text{H}_2\text{O}]$ の値を有効数字 3 桁で求め, その数値を単位とともに記せ。

問 3 K の値を有効数字 3 桁で求め, その数値を単位とともに記せ。

問 4 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ が生成する反応の反応速度は $[\text{H}^+][\text{OH}^-]$ に比例する。この反応の速度定数を k_1 としたとき, 反応速度を式で示せ。

問 5 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ が解離する反応の反応速度は $[\text{H}_2\text{O}]$ に比例する。この反応の速度定数を k_{-1} としたとき, 反応速度を式で示せ。

問 6 $[\text{H}_2\text{O}]$ の時間変化 $d[\text{H}_2\text{O}]/dt$ は, 正反応と逆反応の反応速度の収支バランスで決まる。 $d[\text{H}_2\text{O}]/dt$ はどのように表されるのか式で記せ。

問 7 系が平衡であれば, $d[\text{H}_2\text{O}]/dt = 0$ とおける。この式から, 平衡定数 K を k_1 と k_{-1} を使って式で記せ。

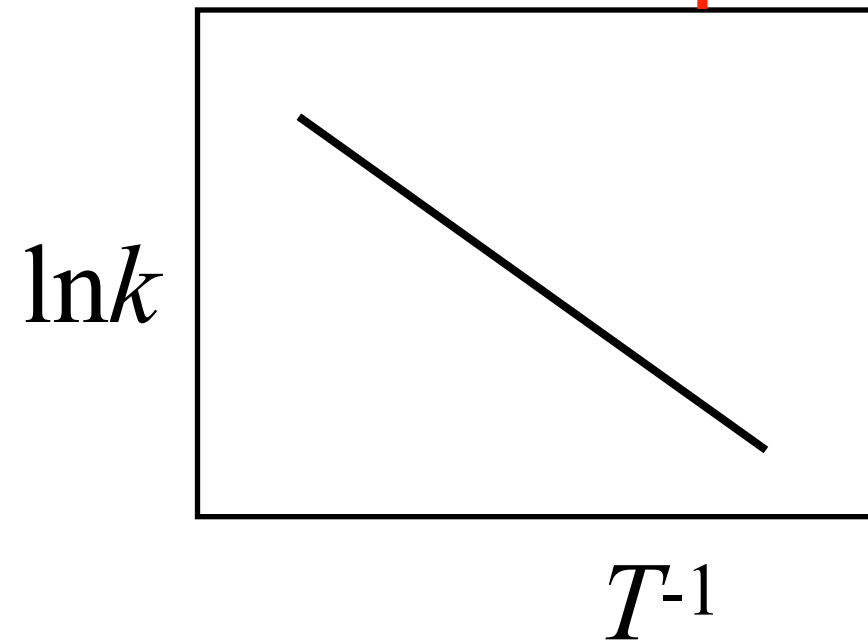
問 8 293 K で平衡にある純水に高電圧の蓄電器から電流を通すことによって, $1 \text{ } \mu\text{s}$ で 5 K の温度上昇をさせ, 298 K で平衡になるようにした。その際, 水の電気伝導度を測定することにより, 反応速度定数を求めた。温度上昇により電気伝導度は大きくなるのか小さくなるのか記せ。また, その理由を記せ。ただし, 水の解離反応は吸熱反応である

問 9 $\Delta[\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}_2\text{O}] - [\text{H}_2\text{O}]_{\text{eq}(298\text{K})}$ と定義する。ここで, $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{eq}(298\text{K})}$ は 298 K における平衡濃度である。 $\Delta[\text{H}_2\text{O}] = \Delta[\text{H}_2\text{O}]_0 \exp(-t / \tau)$, $\tau = 1 / [k_1 ([\text{H}^+]_{\text{eq}(298\text{K})} + [\text{OH}^-]_{\text{eq}(298\text{K})}) + k_{-1}]$ となることを示せ。ここで, t は時間である

温度依存性

反応速度の測定では、通常温度を変えて測る

● Arrhenius plot



アレニウス

- Arrhenius式 $\ln k = \ln A - E_a / (RT)$
- 活性化エネルギー， 前指数因子
- 触媒
- 活性錯合体理論， 遷移状態理論

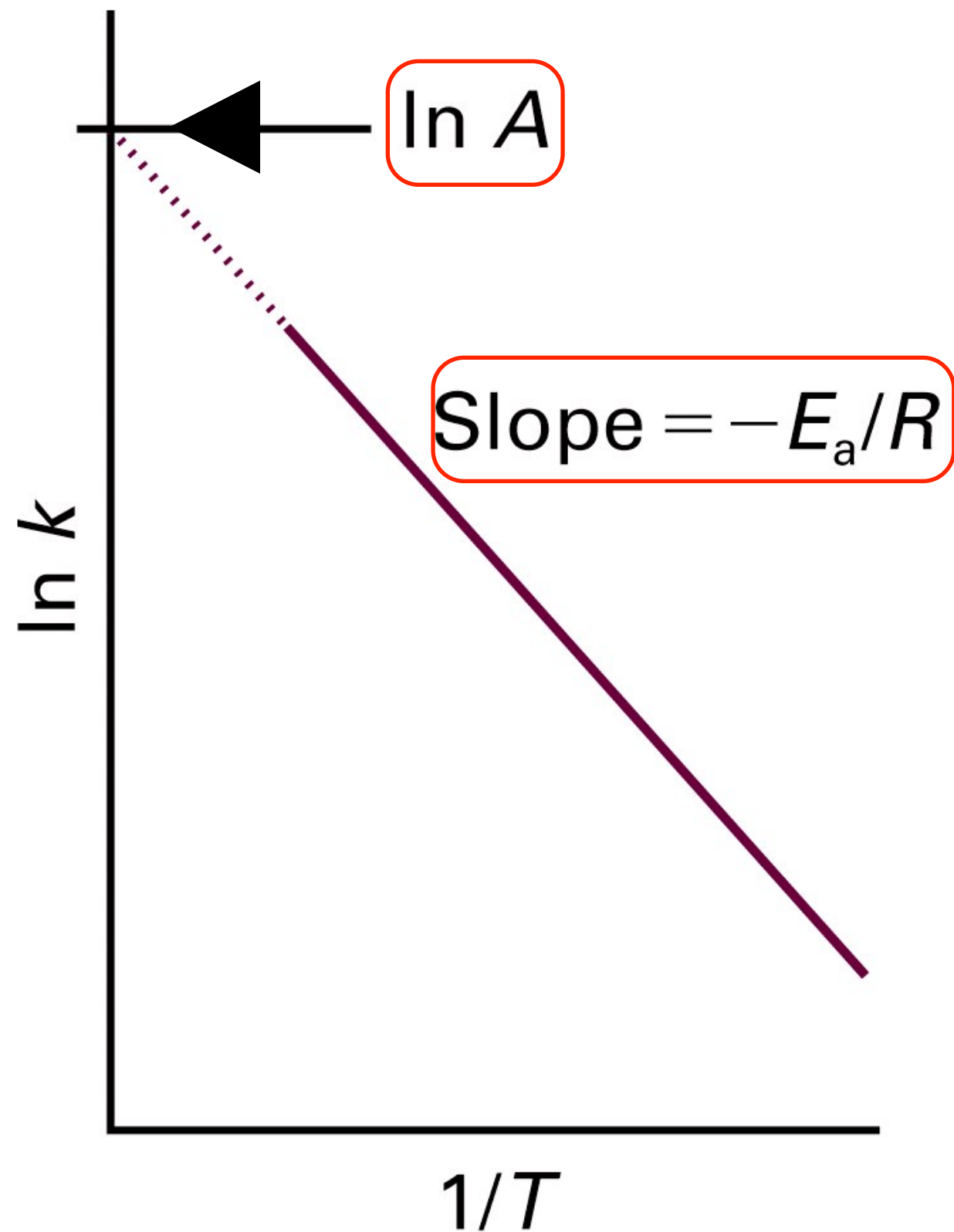


Figure 22-10
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
 © 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

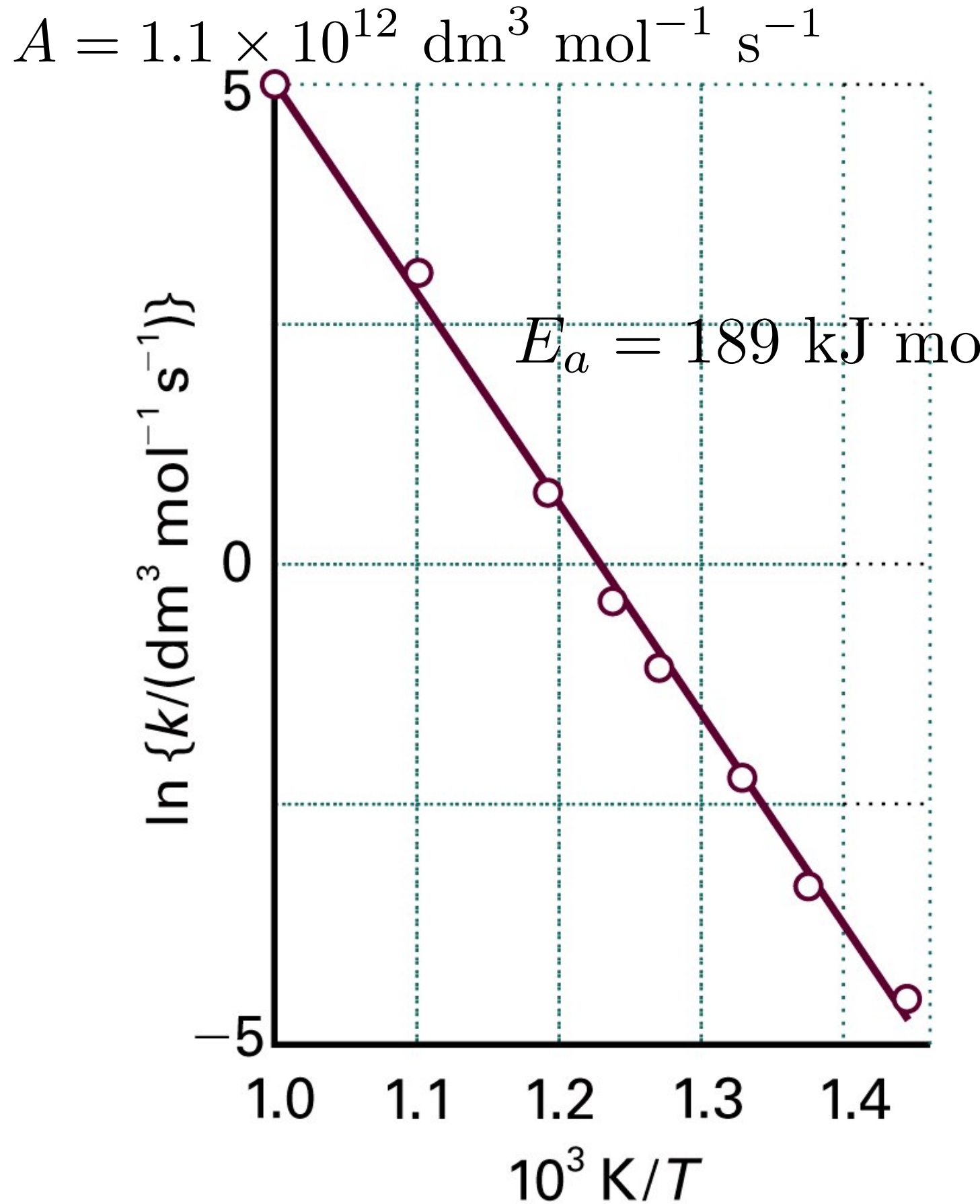


Figure 22-11
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
 © 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

アセトアルデヒドの2次分解反応

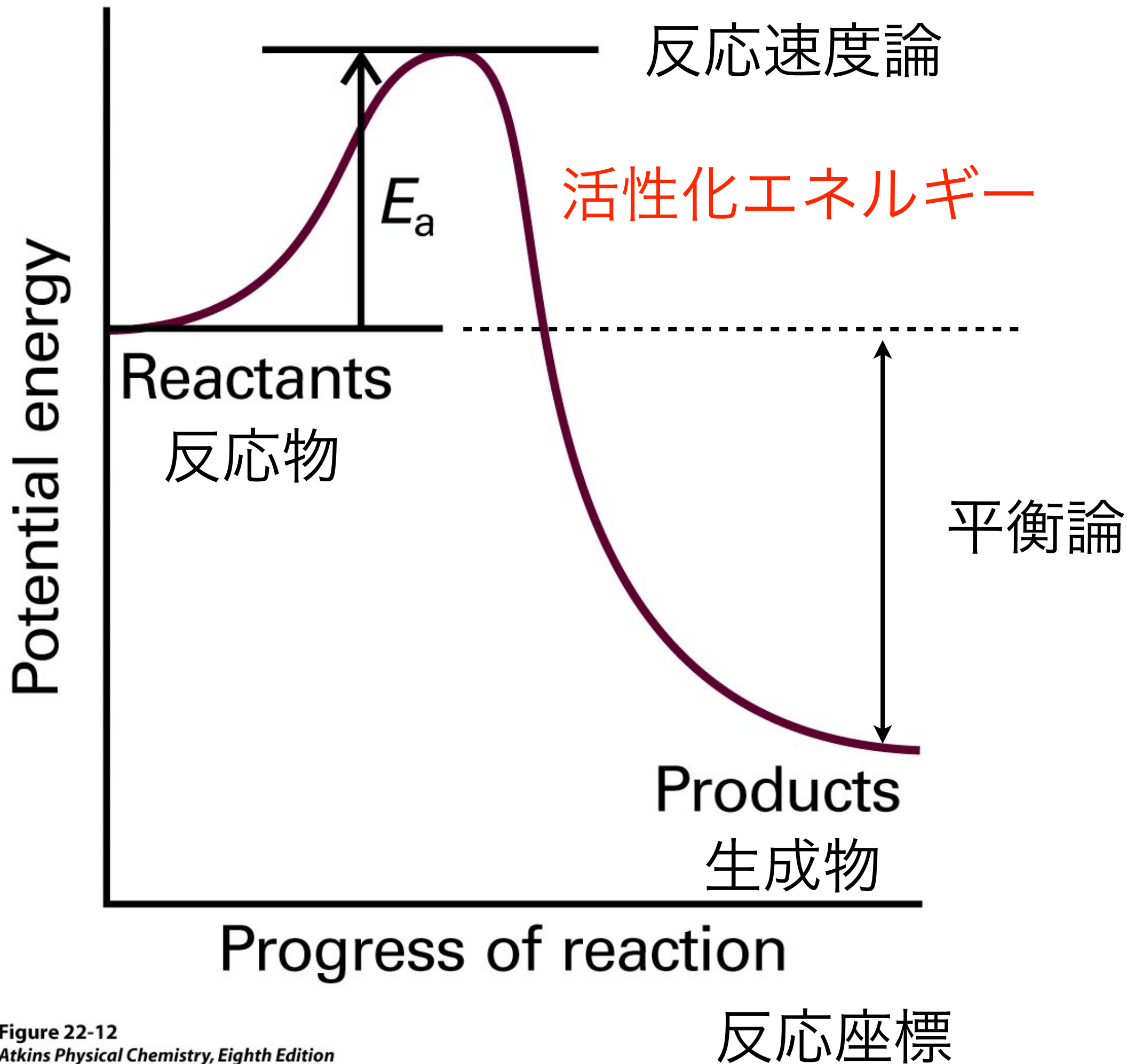
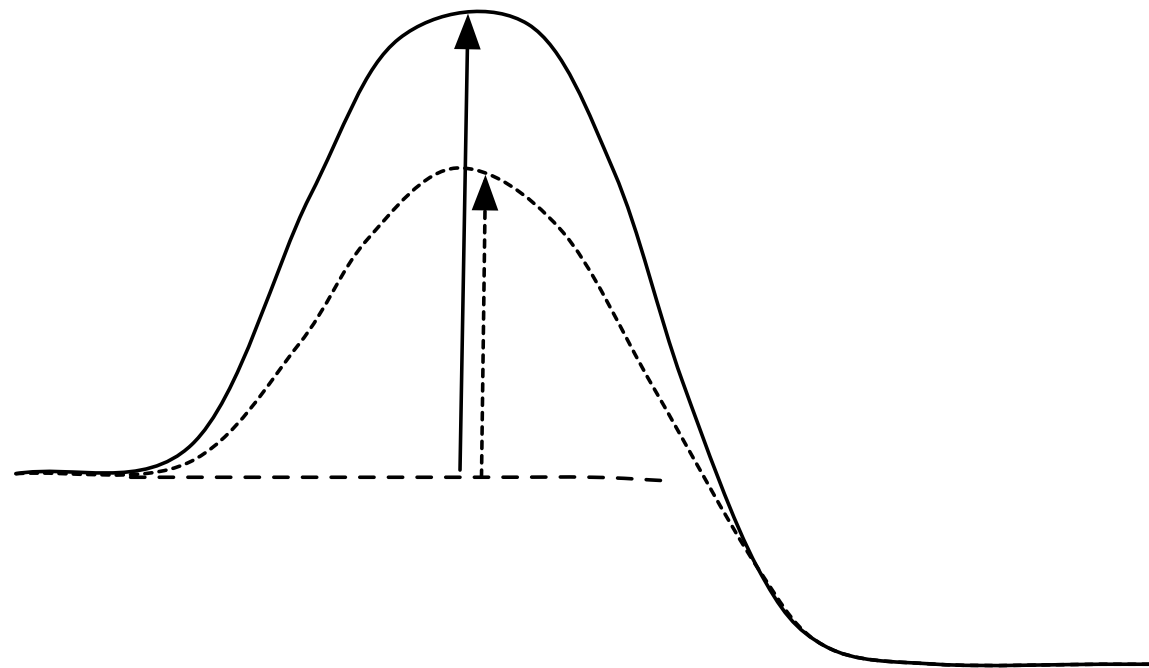


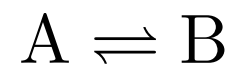
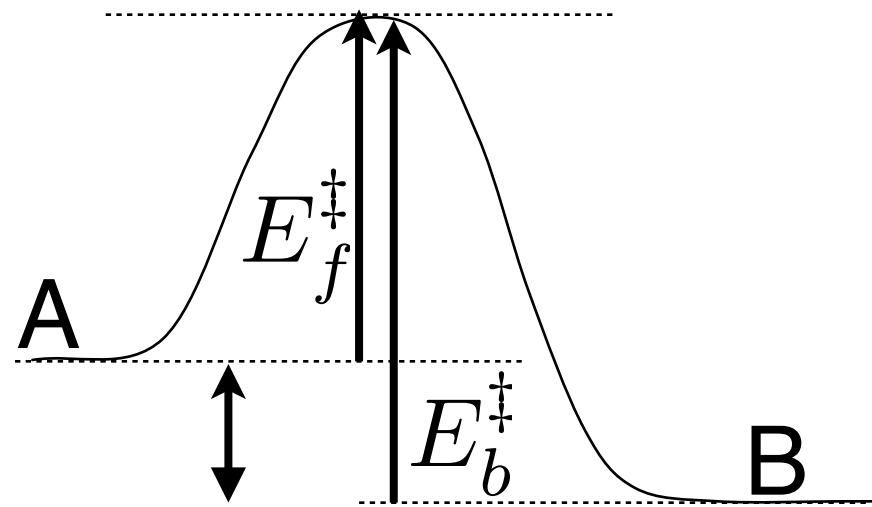
Figure 22-12
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula



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

(28.56)

- Arrhenius式 $\ln k = \ln A - E_a / (RT)$
- 活性化エネルギー， 前指数因子
- 触媒
- 活性錯合体理論， 遷移状態理論



$$v_f = k_f[A], \quad v_b = k_b[B]$$

$$k_f = k_f^0 \exp\left(-\frac{E_f^\ddagger}{RT}\right), \quad k_b = k_b^0 \exp\left(-\frac{E_b^\ddagger}{RT}\right)$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_f[A] + k_b[B]$$

$$\frac{d[A]_{\text{eq}}}{dt} = -k_f[A]_{\text{eq}} + k_b[B]_{\text{eq}} = 0$$

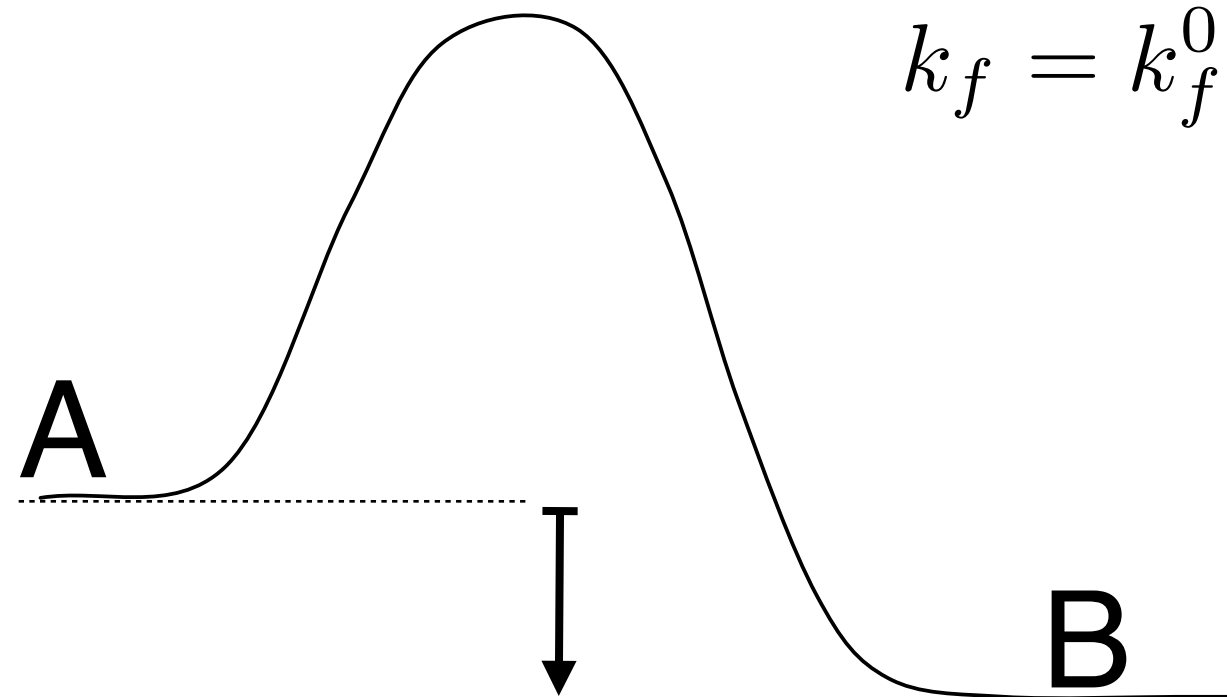
$$K = \frac{[B]_{\text{eq}}}{[A]_{\text{eq}}} = \frac{k_f}{k_b} = \frac{k_f^0}{k_b^0} \exp\left[-\frac{E_f^\ddagger - E_b^\ddagger}{RT}\right]$$

at higher temperature

$$k_f \uparrow, \quad k_b \uparrow$$

$$K \downarrow$$

$$E_f^\ddagger - E_b^\ddagger < 0$$



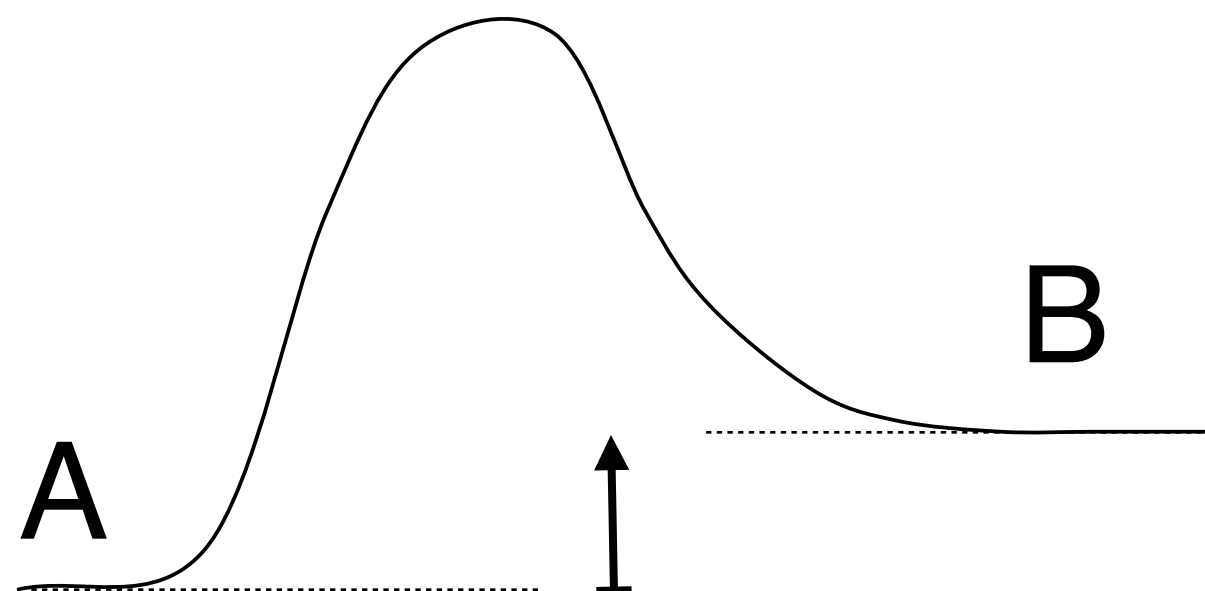
$$E_f^\ddagger - E_b^\ddagger < 0$$

$$k_f = k_f^0 \exp\left(-\frac{E_f^\ddagger}{RT}\right), \quad k_b = k_b^0 \exp\left(-\frac{E_b^\ddagger}{RT}\right)$$

at higher temperature

$$k_f \uparrow, \quad k_b \uparrow$$

$$K \downarrow$$



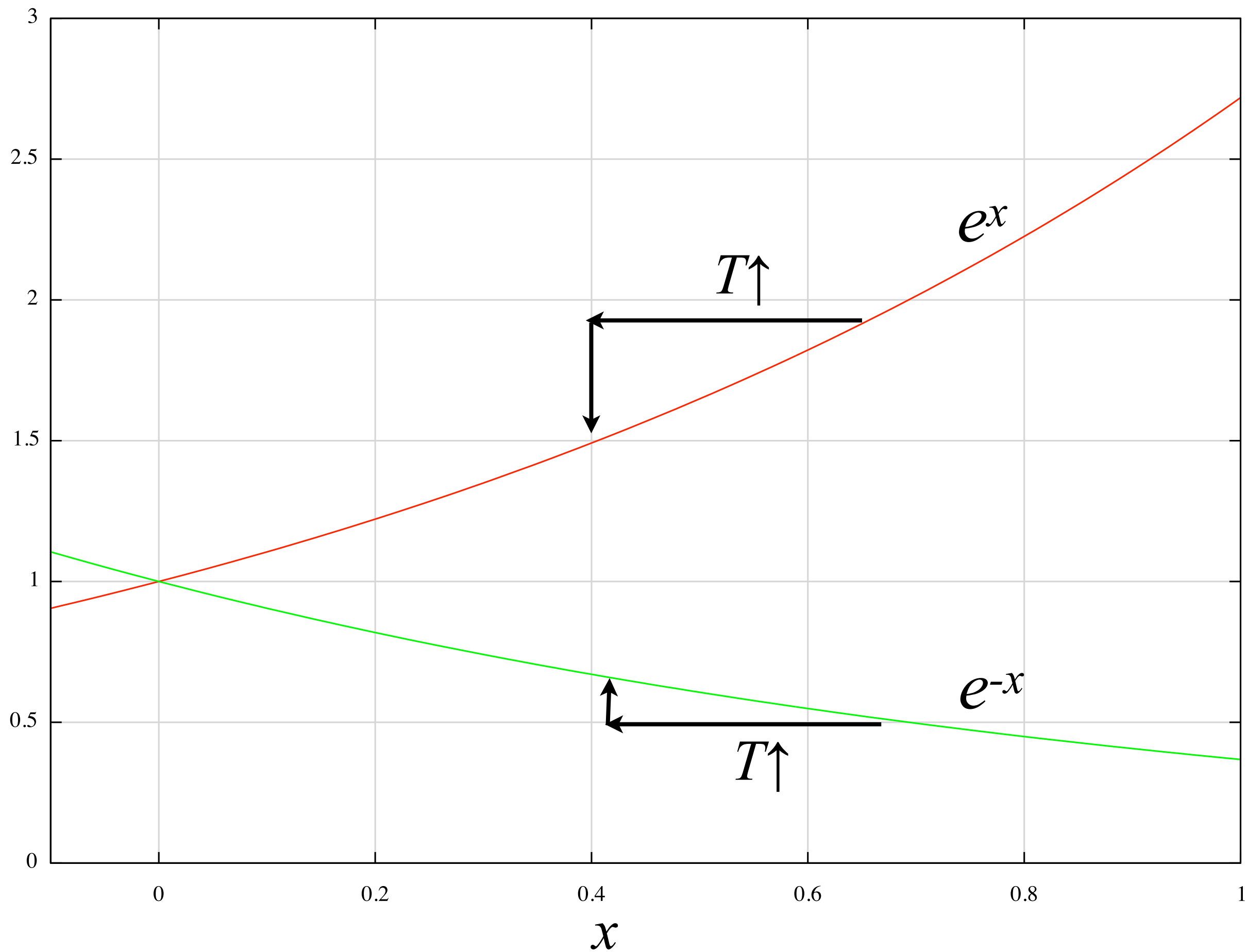
$$E_f^\ddagger - E_b^\ddagger > 0$$

$$K = \frac{k_f}{k_b} = \frac{k_f^0}{k_b^0} \exp\left[-\frac{E_f^\ddagger - E_b^\ddagger}{RT}\right]$$

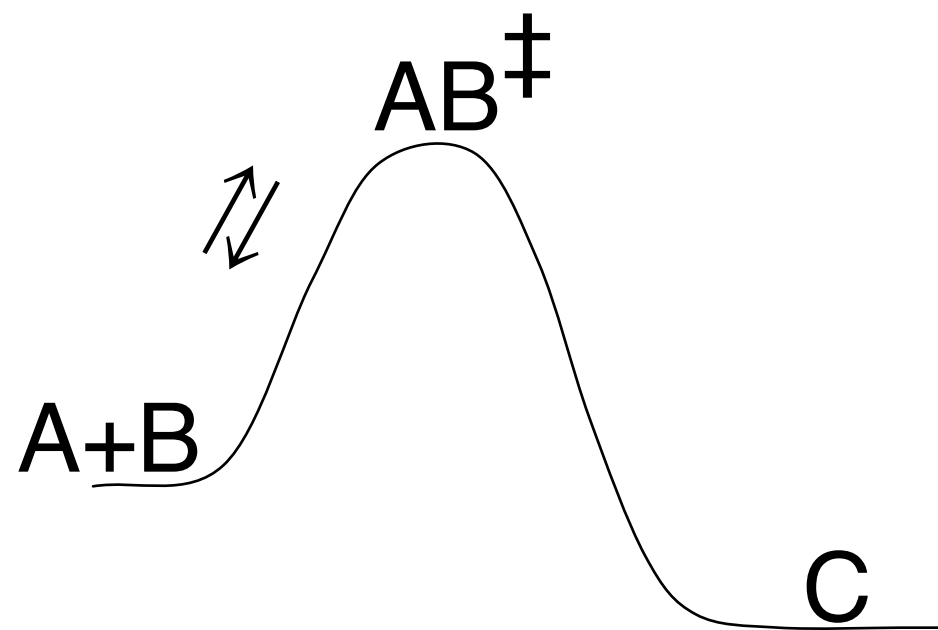
at higher temperature

$$k_f \uparrow, \quad k_b \uparrow$$

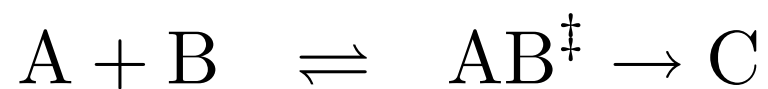
$$K \uparrow$$



絶対反応速度論



$$v_f = k_f [A][B] = \frac{d[C]}{dt}$$



$$K^\ddagger = \frac{a_{AB}^\ddagger}{a_A a_B} = \frac{[AB]^\ddagger / c^\ominus}{([A] / c^\ominus)([B] / c^\ominus)} = \frac{[AB]^\ddagger c^\ominus}{[A][B]}$$

ν : 錯合体が障壁を越えてしまう頻度

↓頻度因子

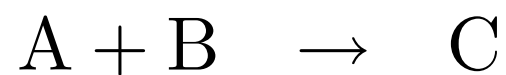
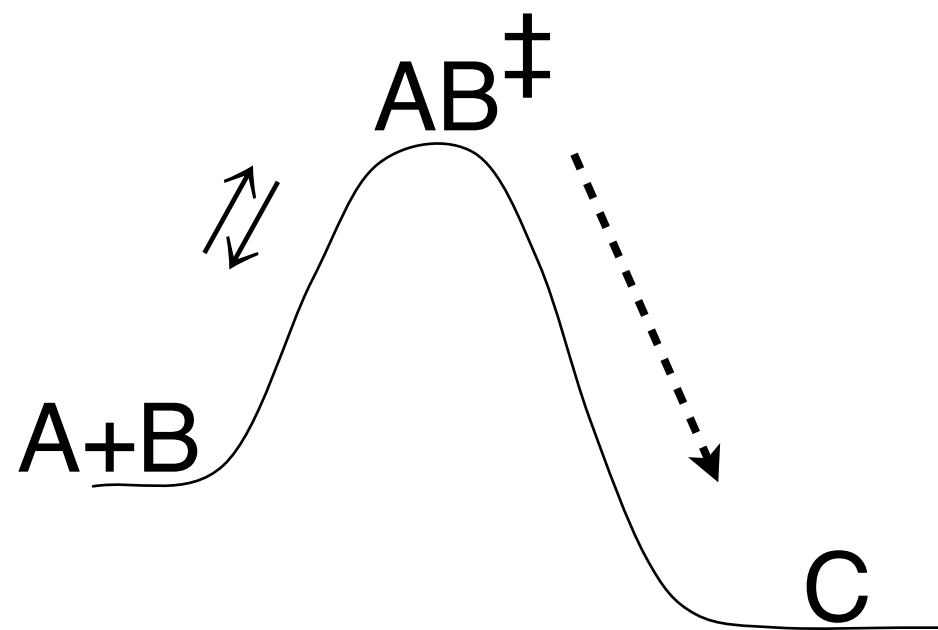
$$\frac{d[C]}{dt} = \nu [AB^\ddagger]$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_f [A][B] = \nu [AB^\ddagger] = \nu \frac{[A][B]K^\ddagger}{c^\ominus}$$

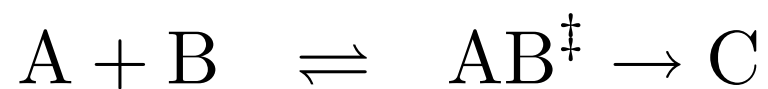
$$k_f = \nu \frac{K^\ddagger}{c^\ominus}$$

基本的に生成物の状態に依存しない

絶対反応速度論



$$v_f = k_f [A][B] = \frac{d[C]}{dt}$$



$$K^\ddagger = \frac{a_{AB}^\ddagger}{a_A a_B} = \frac{[AB]^\ddagger / c^\ominus}{([A] / c^\ominus)([B] / c^\ominus)} = \frac{[AB]^\ddagger c^\ominus}{[A][B]}$$

ν : 錯合体が障壁を越えてしまう頻度

↓頻度因子

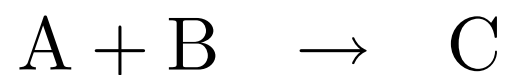
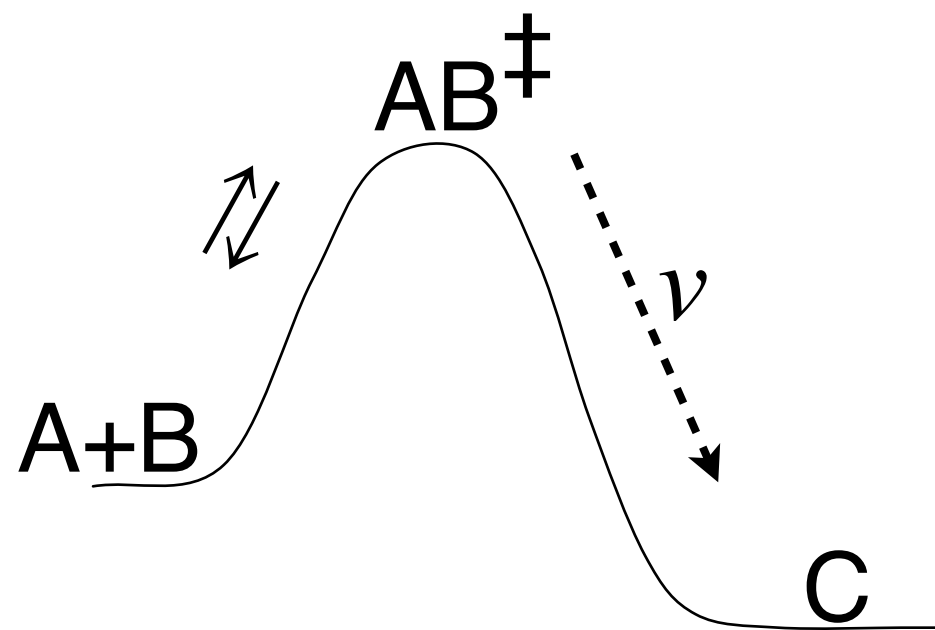
$$\frac{d[C]}{dt} = \nu [AB^\ddagger]$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_f [A][B] = \nu [AB^\ddagger] = \nu \frac{[A][B]K^\ddagger}{c^\ominus}$$

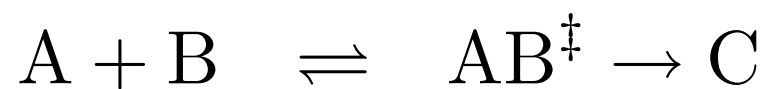
$$k_f = \nu \frac{K^\ddagger}{c^\ominus}$$

基本的に生成物の状態に依存しない

絶対反応速度論



$$v_f = k_f [A][B] = \frac{d[C]}{dt}$$



$$K^\ddagger = \frac{a_{AB}^\ddagger}{a_A a_B} = \frac{[AB]^\ddagger / c^\ominus}{([A] / c^\ominus)([B] / c^\ominus)} = \frac{[AB]^\ddagger c^\ominus}{[A][B]}$$

ν : 錯合体が障壁を越えてしまう頻度

↓頻度因子

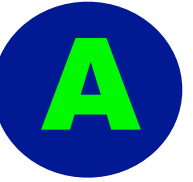
$$\frac{d[C]}{dt} = \nu [AB^\ddagger]$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_f [A][B] = \nu [AB^\ddagger] = \nu \frac{[A][B]K^\ddagger}{c^\ominus}$$

$$k_f = \nu \frac{K^\ddagger}{c^\ominus}$$

基本的に生成物の状態に依存しない

物理化学Aレベルと



統計力学レベルの棲み分け



頻度因子→振動数



振動エネルギー = 熱エネルギー

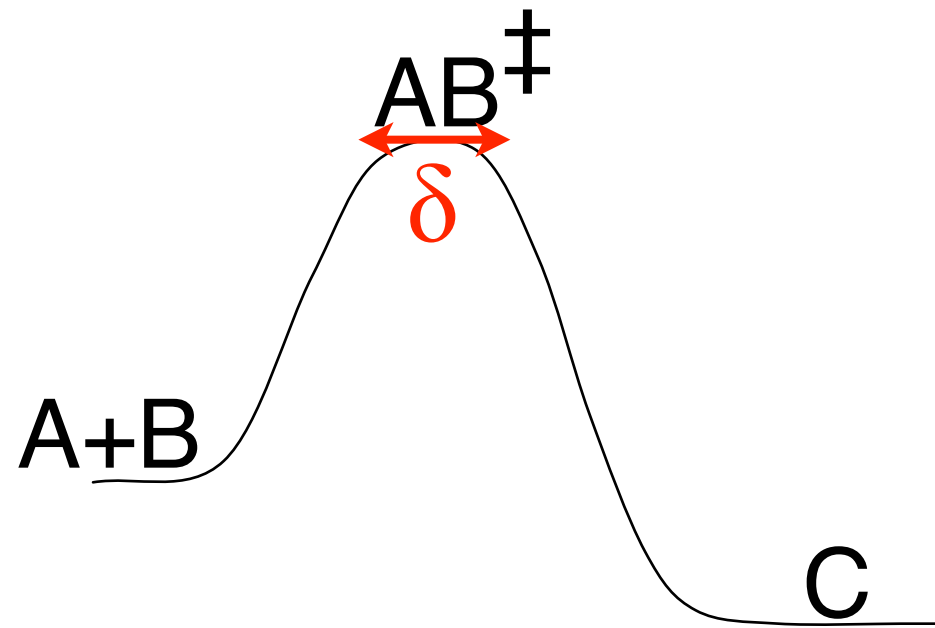
$$h\nu = k_{\text{B}}T$$

プランク定数×振動数 = ボルツマン定数×絶対温度

物理化学 A レベルではこれでいい, K_c と K_p のところへ

$$k_f = \nu \frac{K^\ddagger}{c^0} = \frac{k_{\text{B}}T}{hc^0} K^\ddagger \quad (28.69)$$

絶対反応速度論



ν : 錯合体が障壁を越えてしまう頻度

δ : 活性錯合体は障壁の頂上を中心とする幅 δ という狭い領域で安定であると仮定する。

q : 分子分配関数

統計力学的導入

$$\frac{d[C]}{dt} = \nu[AB^\ddagger]$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_f[A][B] = \nu[AB^\ddagger] = \nu \frac{[A][B]K^\ddagger}{c^\ominus}$$

$$k_f = \nu \frac{K^\ddagger}{c^\ominus}$$

平衡定数は K_c である

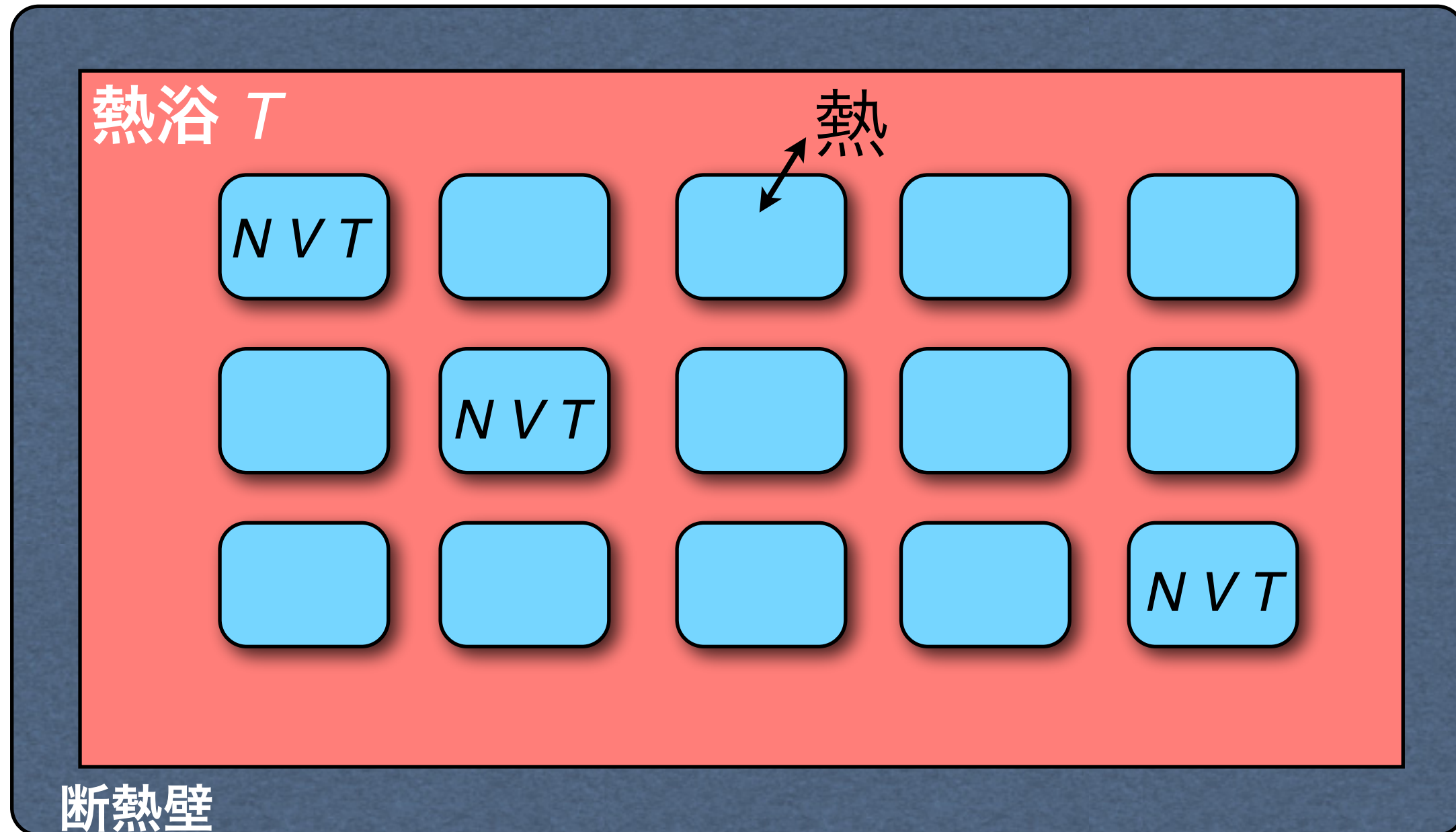
(統計力学的導入より)

$$q_{AB}^\ddagger = q_{\text{trans},AB}^{1D} q_{\text{int},AB}^\ddagger$$

$$q_{\text{trans},AB}^{1D} = \frac{\sqrt{2\pi m^\ddagger k_B T}}{h} \delta \quad (28.65)$$

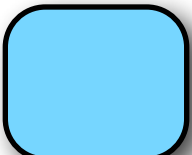
$$K^\ddagger = \frac{\sqrt{2\pi m^\ddagger k_B T}}{h} \delta \frac{(q_{\text{int},AB}^\ddagger/V)c^\ominus}{(q_A/V)(q_B/V)}$$

$$k_f = \nu \frac{\sqrt{2\pi m^\ddagger k_B T}}{h c^\ominus} \delta \frac{(q_{\text{int},AB}^\ddagger/V)c^\ominus}{(q_A/V)(q_B/V)} \quad (28.67)$$



それぞれの  では、エネルギー E は揺らいでいる。

$\langle E \rangle$ は温度に比例するが、エネルギーはそれぞれゆらでいる。

 が集まったものをアンサンブル(Ensemble : 集団, 合奏団) という。



$$n_{\text{tot}} = \sum_i n_i = C \sum_i e^{-\beta E_i}$$

$$C = \frac{n_{\text{tot}}}{\sum_i e^{-\beta E_i}}$$

状態 i にある確率は

$$p_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}} = \frac{C e^{-\beta E_i}}{C \sum_i e^{-\beta E_i}}$$

$$= \frac{e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}}$$

Boltzmann分布

分配関数

$$Q(N, V, \beta) \equiv \sum_i e^{-\beta E_i}$$

$$p_i = \frac{e^{-\beta E_i}}{Q(N, V, \beta)}$$

分配関数 Q vs 分子分配関数 q



分子が区別できる場合 (結晶の場合位置で同種の分子が区別可能)

$$E_i = \epsilon_j^{\text{mol1}} + \epsilon_k^{\text{mol2}} + \epsilon_l^{\text{mol3}} + \dots$$

$$\begin{aligned} Q &= \sum_i e^{-\beta E_i} = \left(\sum_j^{\text{mol1}} e^{-\beta \epsilon_j} \right) \left(\sum_k^{\text{mol2}} e^{-\beta \epsilon_k} \right) \left(\sum_l^{\text{mol3}} e^{-\beta \epsilon_l} \right) \\ &= q^N \end{aligned}$$

証明は次頁

$$q = \sum_i e^{-\beta \epsilon_i}$$

分子が区別できない場合 (気体では同種の分子が区別不可能)

$$Q = \frac{q^N}{N!}$$



$$\sum_i e^{-\beta E_i} = e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2} + e^{-\beta E_3} + \dots$$

$$\begin{aligned} &= e^{-\beta(\epsilon_j^{\text{mol1}} + \epsilon_k^{\text{mol2}} + \epsilon_l^{\text{mol3}} + \dots)} \\ &\quad + e^{-\beta(\epsilon_m^{\text{mol1}} + \epsilon_n^{\text{mol2}} + \epsilon_o^{\text{mol3}} + \dots)} \\ &\quad + e^{-\beta(\epsilon_p^{\text{mol1}} + \epsilon_q^{\text{mol2}} + \epsilon_r^{\text{mol3}} + \dots)} + \dots \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &= (e^{-\beta\epsilon_1^{\text{mol1}}} + e^{-\beta\epsilon_2^{\text{mol1}}} + e^{-\beta\epsilon_3^{\text{mol1}}} + \dots) \\ &\quad \times (e^{-\beta\epsilon_1^{\text{mol2}}} + e^{-\beta\epsilon_2^{\text{mol2}}} + e^{-\beta\epsilon_3^{\text{mol2}}} + \dots) \\ &\quad \times (e^{-\beta\epsilon_1^{\text{mol3}}} + e^{-\beta\epsilon_2^{\text{mol3}}} + e^{-\beta\epsilon_3^{\text{mol3}}} + \dots) \\ &\quad \times \dots \end{aligned}$$

$$= \left(\sum_j^{\text{mol1}} e^{-\beta\epsilon_j} \right) \left(\sum_k^{\text{mol2}} e^{-\beta\epsilon_k} \right) \left(\sum_l^{\text{mol3}} e^{-\beta\epsilon_l} \right) = q^N$$

$$q = \sum_i e^{-\beta\epsilon_i}$$

混合系



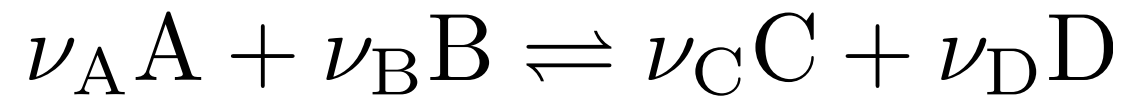
$$Q = \frac{q_1^{N_1}}{N_1!} \frac{q_2^{N_2}}{N_2!} \frac{q_3^{N_3}}{N_3!} \cdots$$

$$\begin{aligned}\mu_i &= \left(\frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{T, V, N_j} \\&= -k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N_i} \right)_{T, V, N_j} \\&= -k_B T \frac{\partial (N_i \ln q_i - \ln N_i!)}{\partial N_i} \\&= -k_B T \left[\ln q_i - \frac{\partial (N_i \ln N_i - N_i)}{\partial N_i} \right] \\&= -k_B T [\ln q_i - \ln N_i - 1 + 1] \\&= -k_B T \ln \frac{q_i(V, T)}{N_i}\end{aligned}$$

化学反応：定容



(反応速度は定容が基本)



$$\nu_C \mu_C + \nu_D \mu_D - \nu_A \mu_A - \nu_B \mu_B = 0$$

$$\ln(q_C^{\nu_C} / N_C^{\nu_C}) + \ln(q_D^{\nu_D} / N_D^{\nu_D}) - \ln(q_A^{\nu_A} / N_A^{\nu_A}) - \ln(q_B^{\nu_B} / N_B^{\nu_B}) = 0$$

$$\frac{N_C^{\nu_C} N_D^{\nu_D}}{N_A^{\nu_A} N_B^{\nu_B}} = \frac{q_C^{\nu_C} q_D^{\nu_D}}{q_A^{\nu_A} q_B^{\nu_B}}$$

$$K_c(T) = \frac{[C]^{\nu_C} [D]^{\nu_D}}{[A]^{\nu_A} [B]^{\nu_B}} = \frac{(q_C/V)^{\nu_C} (q_D/V)^{\nu_D}}{(q_A/V)^{\nu_A} (q_B/V)^{\nu_B}}$$

$$\frac{N_A}{V} = [A], \frac{N_B}{V} = [B], ..$$

1次元の自由粒子 $V(x) = 0$ の問題から始める。

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = E\psi(x) \quad (1)$$

$$\Rightarrow \psi''(x) = -k^2 \psi(x) \quad (2)$$

ただし、 $k = \sqrt{2mE}/\hbar$ とおいた。これを「波数」という。上式の一般解は

$$\psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \quad (3)$$

と書ける。ここで、 A と B は境界条件（以下参照）と規格化条件によって決まる定数である¹。

さて、この粒子を長さ L の1次元の箱の中に閉じ込めてみよう。すなわち、箱の内側 $0 < x < L$ では $V(x) = 0$ 、箱の端と外側では $V(x) = +\infty$ とする。このとき、ポテンシャルが発散する端点 $x = 0$ と $x = L$ には粒子は存在できないという条件より、

$$\psi(0) = \psi(L) = 0 \quad (4)$$

まず、 $\psi(0) = 0$ より $A + B = 0$ 。よって $\psi(x) = 2iA \sin(kx)$ と書ける。次に $\psi(L) = 0$ より、 $\sin(kL) = 0$ 。これを満たすためには

$$kL = n\pi \quad (n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots) \quad (5)$$

よって、波動関数は

$$\psi_n(x) = A \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (6)$$

となる。ただし、定数 $2iA$ を改めて A と書いた。また、 $n = 0$ は $\psi = 0$ を与えるので落とし、 $\sin(-y) = -\sin y$ から分かるように $n < 0$ の解は $n > 0$ の解の符号を変えるだけなので落とした。この波動関数の二乗を 0 から L まで x で積分したものを 1 とおく（規格化）と、 $A = \sqrt{2/L}$ であることは容易に分かる。

実は、上で得られた解は、要するに波長の半分の整数倍を箱の長さ L にぴったり収めるという考え方で、上のような計算はしなくても直ちに書き下せる。

エネルギーは、上で得られた波動関数 ψ_n を式 (1) に代入して、

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n^2 = \frac{h^2}{8mL^2} n^2 \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (7)$$

となる。これは、 $n = 1, 2, 3, \dots$ により離散的な値をとる。すなわち、 $\epsilon = h^2/8mL^2$ とすると、エネルギーは ϵ 、 4ϵ 、 9ϵ 、 16ϵ 、 $\dots$ のように飛び飛びの値をとる。これをエネルギーの量子化といい、 n をエネルギー量子数という。

この例のように、粒子を有限の領域に閉じ込めると、エネルギーは離散化される。式 (7) の m と L への依存性から、より軽い粒子をより狭い領域に閉じ込めると、エネルギー間隔が大きくなることも分かる。

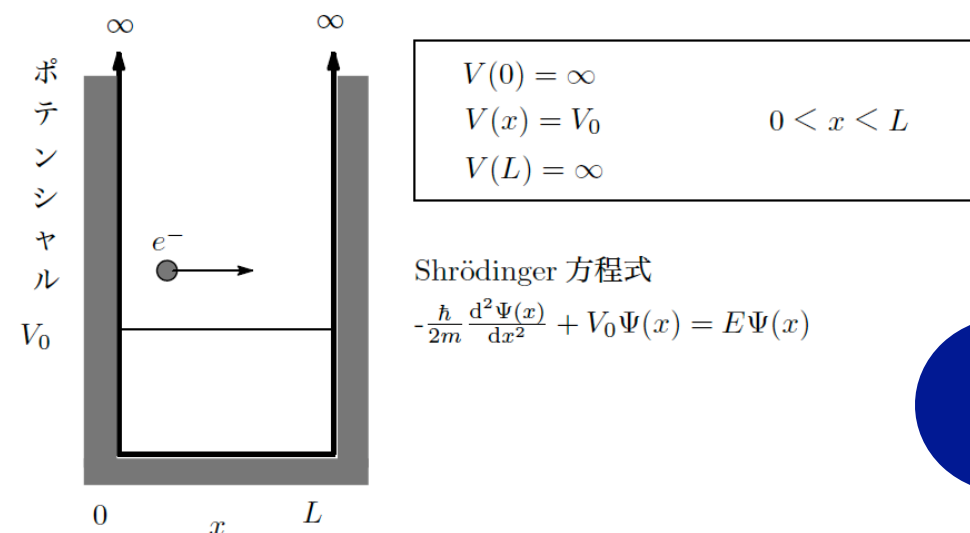


図 1: 一次元箱型ポテンシャル

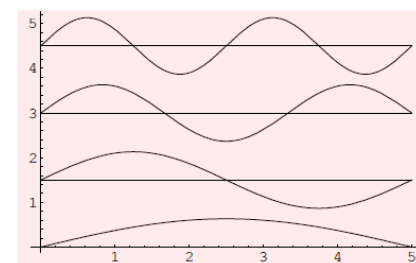


図 6: 波動関数: $\psi = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin(\frac{j\pi x}{L})$

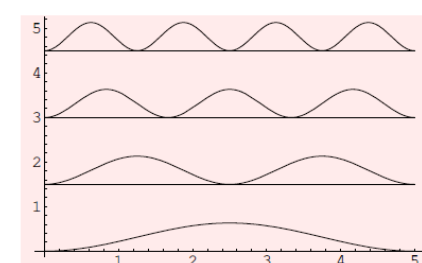


図 7: 存在確率: $\psi^2[x]$



$$E_n = \frac{h^2}{8mL_x^2} n^2, \quad (n = 1, 2, 3, 4, \dots)$$

$$q = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\beta \frac{h^2}{8mL_x^2} n^2} = \frac{1}{\Delta n} \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\beta \frac{h^2}{8mL_x^2} n^2} \Delta n, \quad (\Delta n = 1)$$

$$\simeq \int_1^{\infty} e^{-\beta \frac{h^2}{8mL_x^2} n^2} dn \simeq \int_0^{\infty} e^{-\beta \frac{h^2}{8mL_x^2} n^2} dn = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta \frac{h^2}{8mL_x^2} n^2} dn$$

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx, \quad I^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ay^2} dy$$

$$I^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dx dy e^{-a(x^2+y^2)} = \int_0^{\infty} r dr \int_0^{2\pi} d\theta e^{-ar^2}$$

$$R = r^2, \quad dR = 2r dr$$

$$I^2 = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} dR \int_0^{2\pi} d\theta e^{-aR} = \pi \left[-\frac{1}{a} e^{-aR} \right]_0^{\infty} = \frac{\pi}{a}$$

$$I = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

$$q = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{8\pi m L_x^2}{\beta h^2}} = \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} \frac{L_x}{h} = \frac{\sqrt{2\pi m k_B T}}{h} L_x \quad : q_{\text{trans, 1D}}$$



$$q_{\text{int},AB}^{\ddagger} = \sum_{i,\text{int}} \exp \left(-\frac{\epsilon_i^{\ddagger}}{k_{\text{B}}T} \right)$$

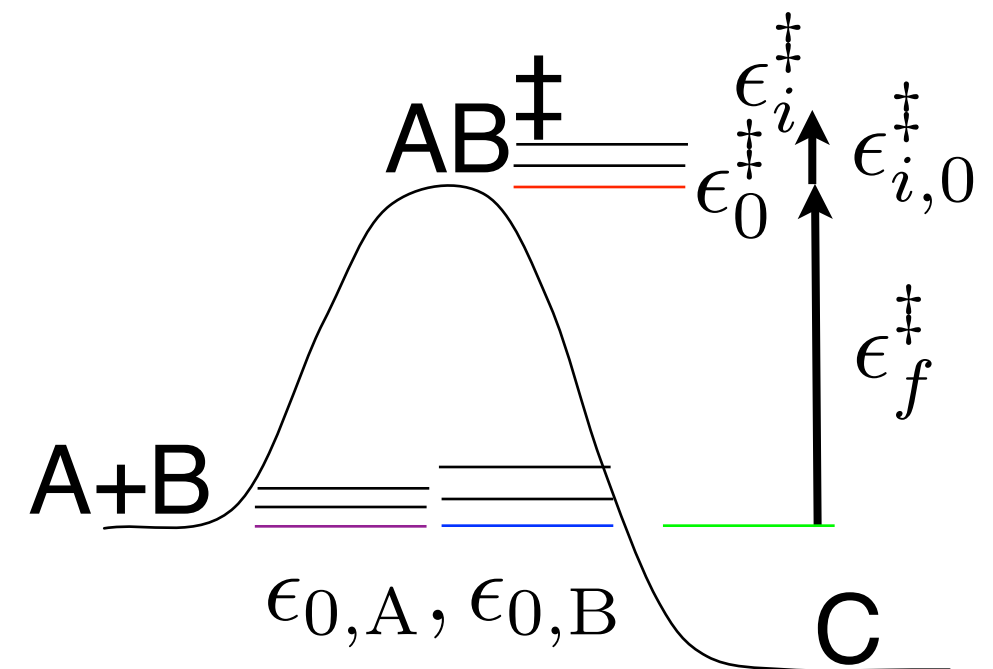
$$q_{\text{A}} = \sum_i \exp \left(-\frac{\epsilon_{i,A}}{k_{\text{B}}T} \right), \quad q_{\text{B}} = \sum_i \exp \left(-\frac{\epsilon_{i,B}}{k_{\text{B}}T} \right)$$

$$\epsilon_0^{\ddagger} = \epsilon_{0,A} + \epsilon_f^{\ddagger} = \epsilon_{0,B} + \epsilon_f^{\ddagger}$$

$$\begin{aligned} q_{\text{int},AB}^{\ddagger} &= \sum_{i,\text{int}} \exp \left(-\frac{\epsilon_{i,0}^{\ddagger}}{k_{\text{B}}T} \right) \exp \left(-\frac{\epsilon_f^{\ddagger}}{k_{\text{B}}T} \right) \\ &= q_{\text{int},0,AB}^{\ddagger} \exp \left(-\frac{\epsilon_f^{\ddagger}}{k_{\text{B}}T} \right) \end{aligned}$$

$$\epsilon_i^{\ddagger} = \epsilon_{i,0}^{\ddagger} + \epsilon_f^{\ddagger}$$

→ エネルギーゼロ点の差



$$\nu \delta = \langle v_{\rightarrow} \rangle$$

$$\langle v_{\rightarrow} \rangle = \int_0^{\infty} v_x f(v_x) dv_x \quad \textbf{(28.68)}$$

$$f(v_x) = \sqrt{\frac{m^{\ddagger}}{2\pi k_{\text{B}}T}} \exp \left(-\frac{m^{\ddagger} v_x^2}{2k_{\text{B}}T} \right), \quad \int_{-\infty}^{\infty} f(v_x) dv_x = 1$$

$$\langle v_{\rightarrow} \rangle = \sqrt{\frac{m^{\ddagger}}{2\pi k_{\text{B}}T}} \int_0^{\infty} v_x \exp \left(-\frac{m^{\ddagger} v_x^2}{2k_{\text{B}}T} \right) dv_x = \sqrt{\frac{m^{\ddagger}}{2\pi k_{\text{B}}T}} \frac{2k_{\text{B}}T}{2m^{\ddagger}} = \sqrt{\frac{k_{\text{B}}T}{2\pi m^{\ddagger}}}$$



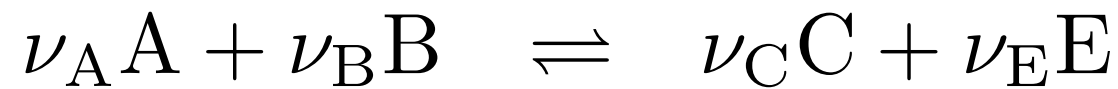
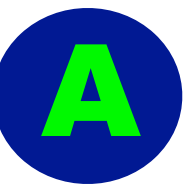
$$\begin{aligned}k_f &= \nu \frac{\sqrt{2\pi m^\ddagger k_B T}}{hc\ominus} \delta \frac{(q_{\text{int,AB}}^\ddagger/V)c\ominus}{(q_A/V)(q_B/V)} \\&= \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m^\ddagger}} \frac{\sqrt{2\pi m^\ddagger k_B T}}{hc\ominus} \frac{(q_{\text{int,AB}}^\ddagger/V)c\ominus}{(q_A/V)(q_B/V)} \\&= \frac{k_B T}{hc\ominus} \frac{(q_{\text{int,AB}}^\ddagger/V)c\ominus}{(q_A/V)(q_B/V)} \\&= \frac{k_B T}{h} \frac{(q_{\text{int},0,\text{AB}}^\ddagger/V)}{(q_A/V)(q_B/V)} \exp\left(-\frac{\epsilon_f^\ddagger}{k_B T}\right)\end{aligned}$$

$$K_{\text{int}}^\ddagger \equiv \frac{(q_{\text{int,AB}}^\ddagger/V)c\ominus}{(q_A/V)(q_B/V)}$$

$$k_f = \frac{k_B T}{hc\ominus} K_{\text{int}}^\ddagger \quad \mathbf{(28.69)}$$

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

K_c and K_P



$$K_P = \frac{(P_D/P^\ominus)^{\nu_D} (P_E/P^\ominus)^{\nu_E}}{(P_A/P^\ominus)^{\nu_A} (P_B/P^\ominus)^{\nu_B}}$$

$$P_A V = n_A RT, \quad P_A = \frac{n_A}{V} RT, \quad c_A = \frac{n_A}{V}$$

$$\begin{aligned} K_c &= \frac{(c_D/c^\ominus)^{\nu_D} (c_E/c^\ominus)^{\nu_E}}{(c_A/c^\ominus)^{\nu_A} (c_B/c^\ominus)^{\nu_B}} \\ &= \frac{[P_D/(RT)]^{\nu_D} [P_E/(RT)]^{\nu_E}}{[P_A/(RT)]^{\nu_A} [P_B/(RT)]^{\nu_B}} \left(\frac{1}{c^\ominus}\right)^{\nu_D + \nu_E - \nu_A - \nu_B} \\ &= \frac{[P_D/P^\ominus]^{\nu_D} [P_E/P^\ominus]^{\nu_E}}{[P_A/P^\ominus]^{\nu_A} [P_B/P^\ominus]^{\nu_B}} \left(\frac{P^\ominus}{c^\ominus RT}\right)^{\nu_D + \nu_E - \nu_A - \nu_B} \end{aligned}$$

$$= K_P \left(\frac{P^\ominus}{c^\ominus RT}\right)^{\nu_D + \nu_E - \nu_A - \nu_B}$$

$$K_P = K_c \left(\frac{c^\ominus RT}{P^\ominus}\right)^{\nu_D + \nu_E - \nu_A - \nu_B}$$



$$K_P = K_c \left(\frac{c^\ominus RT}{P^\ominus} \right)^{\nu_D + \nu_E - \nu_A - \nu_B}$$

$$\Delta\nu \equiv \nu_D + \nu_E - \nu_A - \nu_B$$

$$\frac{d \ln K_P}{dT} = \frac{d \ln K_c}{dT} + \frac{\Delta\nu}{T} \quad d \ln T / dT$$

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta H^\ominus}{RT^2} - \frac{\Delta\nu}{T} = \frac{\Delta H^\ominus - \Delta\nu RT}{RT^2}$$

$$\Delta G^\ominus = -RT \ln K_P$$

$$\frac{d(G^\ominus/T)}{dT} = -\frac{\Delta H^\ominus}{T^2}$$

$$\frac{d \ln K_P}{dT} = -\frac{1}{R} \frac{d(G^\ominus/T)}{dT} = \frac{\Delta H^\ominus}{RT^2}$$

→ van't Hoff plot ^



$$dG = V dp - S dT$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S = \frac{G - H}{T}$$

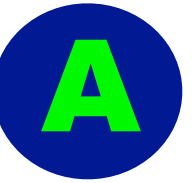
$$\left.\frac{\partial}{\partial T} \frac{G}{T}\right|_P = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P + G \frac{\partial}{\partial T} \frac{1}{T}$$

$$= \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P - \frac{G}{T} \right]$$

$$= \frac{1}{T} \left[\frac{G - H}{T} - \frac{G}{T} \right] = -\frac{H}{T^2}$$

$$\frac{\partial}{\partial T^{-1}} = \frac{\partial T}{\partial T^{-1}} \frac{\partial}{\partial T} = \frac{\partial (T^{-1})^{-1}}{\partial T^{-1}} \frac{\partial}{\partial T} = -(T^{-1})^{-2} \frac{\partial}{\partial T} = -T^2 \frac{\partial}{\partial T}$$

$$\left.\frac{\partial}{\partial T^{-1}} \frac{G}{T}\right|_P = -T^2 \left.\frac{\partial}{\partial T} \frac{G}{T}\right|_P = H$$



$$K_P = K_c \left(\frac{c^\ominus RT}{P^\ominus} \right)^{\Delta \nu}$$

本来

$$\Delta G^\ominus = -RT \ln K_P = -RT \ln K_c + \Delta \nu RT \ln \frac{c^\ominus RT}{P^\ominus}$$

$$\ln K_c = -\frac{\Delta G^\ominus}{RT} + \Delta \nu \ln \frac{c^\ominus RT}{P^\ominus}$$

$$\Delta \nu \ln \frac{c^\ominus RT}{P^\ominus} = \Delta \nu \ln \frac{c^\ominus PV}{n P^\ominus} = \Delta \nu \ln \left(\frac{P}{P^\ominus} \frac{c^\ominus}{n/V} \right)$$

通常なら $P \simeq P^\ominus$, $c \simeq c^\ominus$, $\ln(1) = 0$

大きくても $\ln(1000) = 6.9$, $\ln(1/1000) = -6.9$,

$$RT: 300\text{K} \rightarrow 2.49 \text{ kJ mol}^{-1}, \Delta^\ddagger G^\ominus = 200 - 300 \text{ kJ mol}^{-1}$$

第一項 $\Delta G/RT$ は100以上, 従って

$$\Delta^\ddagger G^\ominus \simeq -RT \ln K_c^\ddagger$$



$$G=H-TS$$

$$\Delta^\ddagger G^\ominus = -RT \ln K_{\text{int}}^\ddagger$$

$$k_f = \frac{k_B T}{hc\ominus} \exp\left(-\frac{\Delta^\ddagger G^\ominus}{RT}\right) = \frac{k_B T}{hc\ominus} \exp\left(\frac{\Delta^\ddagger S^\ominus}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta^\ddagger H^\ominus}{RT}\right) \quad (28.73)$$

$$\ln k_f = \ln k_f^0 - \frac{\epsilon_f^\ddagger [\text{J}]}{k_B T}, \quad \frac{\partial \ln k_f}{\partial T} = \frac{\epsilon_f^\ddagger}{k_B T^2} \left(= \frac{E_f^\ddagger [\text{J mol}^{-1}]}{RT^2} \right) \rightarrow \text{実験式より}$$

$$\ln k_f = \ln \frac{k_B}{hc^\ominus} + \ln T + \ln K_{c,\text{int}}^\ddagger$$

$$\frac{\partial \ln k_f}{\partial T} = \frac{1}{T} + \frac{d \ln K_{c,\text{int}}^\ddagger}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{\Delta^\ddagger H^\ominus - \Delta\nu RT}{RT^2} = \frac{\Delta^\ddagger H^\ominus + (1 - \Delta\nu)RT}{RT^2}$$

$$E_f^\ddagger = \Delta^\ddagger H^\ominus + (1 - \Delta\nu)RT$$

$$k_f(T) = \frac{k_B T e^{1-\Delta\nu}}{hc\ominus} \exp\left(\frac{\Delta^\ddagger S^\ominus}{R}\right) \exp\left(-\frac{E_f^\ddagger}{RT}\right)$$

$k_B \rightarrow R$
per particle $\rightarrow$
per mol に注意

$$\Delta\nu = -1, (A + B \rightleftharpoons AB^\ddagger) \quad \text{教科書と一致} \quad (28.78)$$

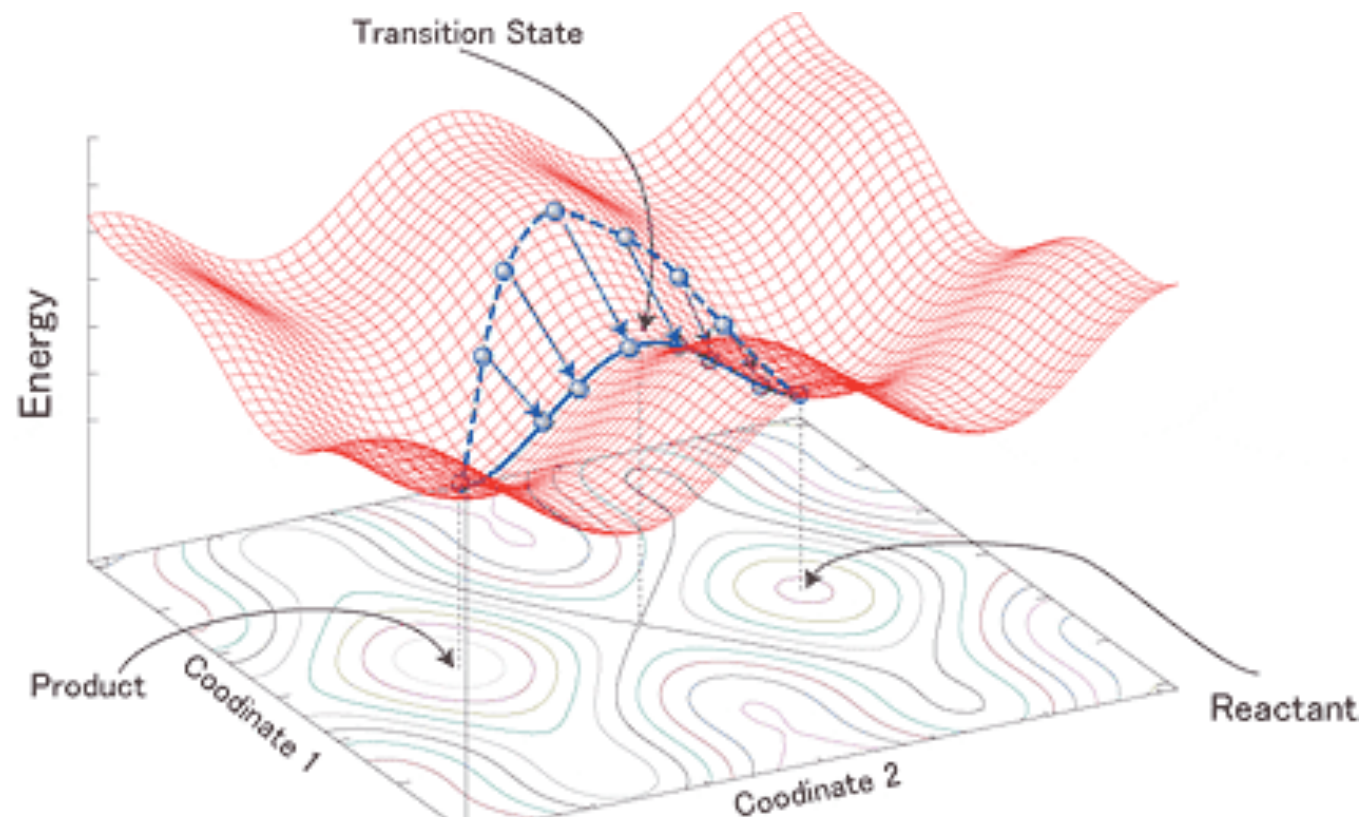


$$E_{\text{a}} = \Delta^{\ddagger} H^{\circ} + 2RT \quad (28.77)$$

$$k(T) = \frac{e^2 k_{\text{B}} T}{hc^{\circ}} e^{\Delta^{\ddagger} S^{\circ} / R} e^{-E_{\text{a}} / RT} \quad (28.78)$$

$$A = \frac{e^2 k_{\text{B}} T}{hc^{\circ}} e^{\Delta^{\ddagger} S^{\circ} / R} \quad (28.79)$$

Nudged Elastic Band法による、Au表面へのメタントチオール吸着反応経路解析



NEB法は化学反応における遷移状態を探し出すための手法です[1-2]。本手法では、化学反応の原系（Reactant）と生成系（Product）を入力することにより、原系と生成系間の反応経路を探索し、遷移状態と活性化エネルギーを求めることができます。NEB法の概念図を図1に示します。

NEB法では想定している反応の原系と生成系の構造を入力します。入力された2つの構造より数値的な平均構造を発生させエネルギー表面上に等間隔に配置します（図1の点線）。生成した各点をElasticに結合させ、Elastic Bandを形成します。このElastic Bandはエネルギー表面上に沿って最適化され、反応経路であるPotential Energy Surface上へ落ち込んでいきます（図1の実線）。最適化後の遷移状態近傍のエネルギーと、原系のエネルギー差を求めることにより想定している反応の活性化エネルギーを求めることができます。

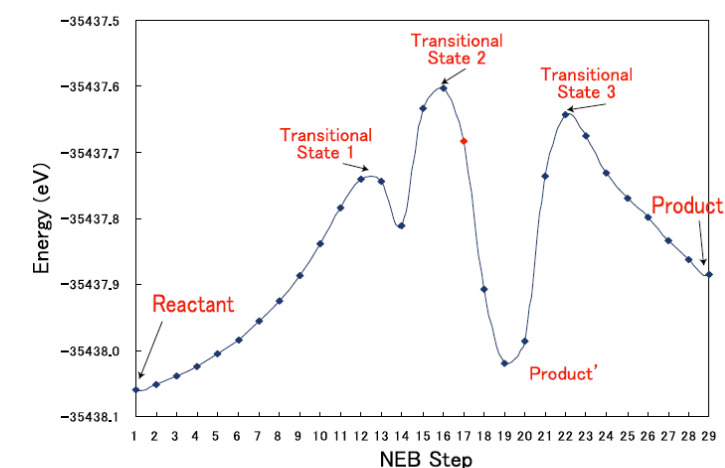
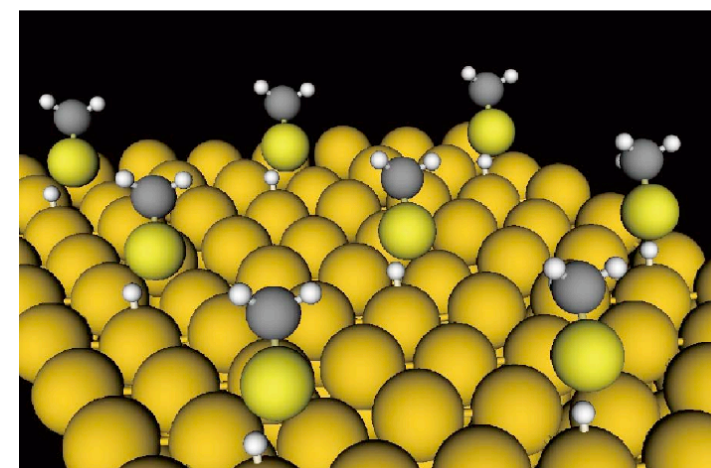


図2にNEB法により得られたメタントチオール吸着反応経路におけるエネルギー変化及び構造変化を示します。NEBの結果は想定した反応経路内に複数の遷移状態があることを示しました。この遷移状態はメタントチオールが金表面に吸着する過程で、金表面の第一層が複雑に構造変化することにより、現れたものであることが、アニメーションから推定できます。このようにNEB法を用いることにより、原系と生成系の二つの構造のみを入力することにより複雑な反応の解析を行うことができます。

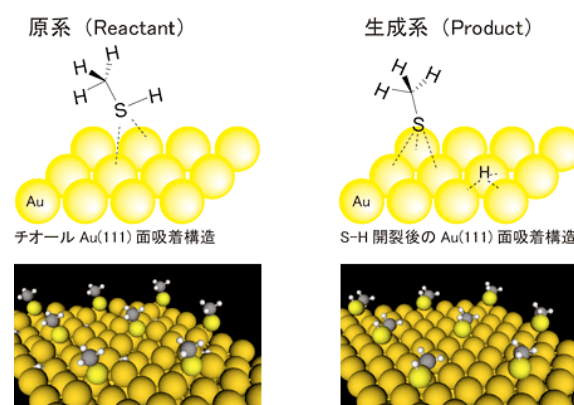


原系（Reactant）と生成系（Product）の構造発生

Au表面へのメタントチオール吸着反応経路を計算するための原系と生成系の構造を以下の用な手法で作成しました。

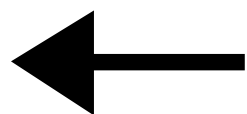
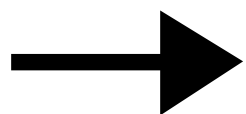
- 原系
まずAu(111)面3層からなるSlabモデルを用意しAu表面上にメタントチオール（CH₃SH）を配置し構造最適化を行いました。構造最適化時には、Au層の第2、3層には拘束をかけ、CH₃SHとCH₃SHの吸着面となるAu第1層の原子位置を最適化しました。
- 生成系
生成系は-SHが開裂した構造を容易し、原系と同様に構造最適化を行いました。

原系、及び生成系のモデル図と実際の構造を図2に示します。

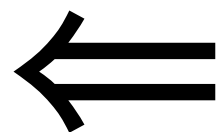
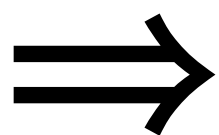


反応機構

M&S 29章



複合反応



素反応

$A \Rightarrow \text{生成物}$: 単分子反応

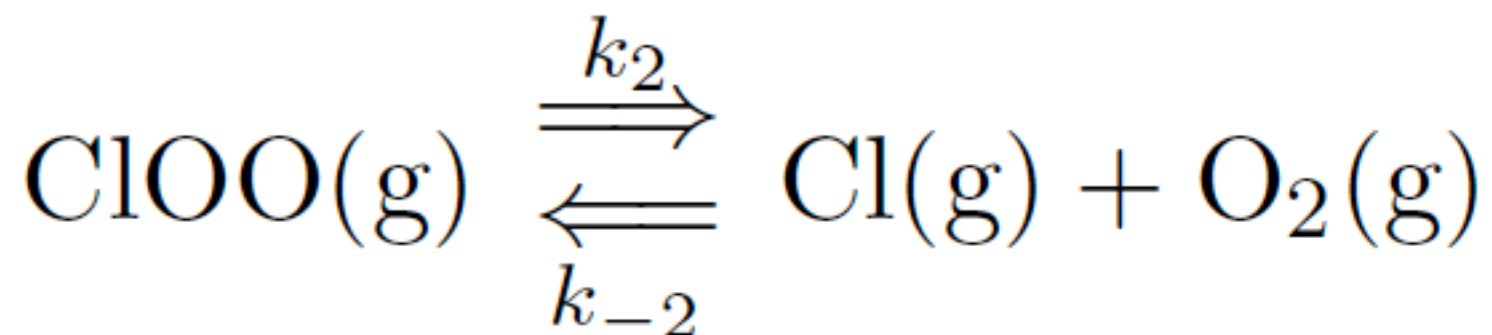
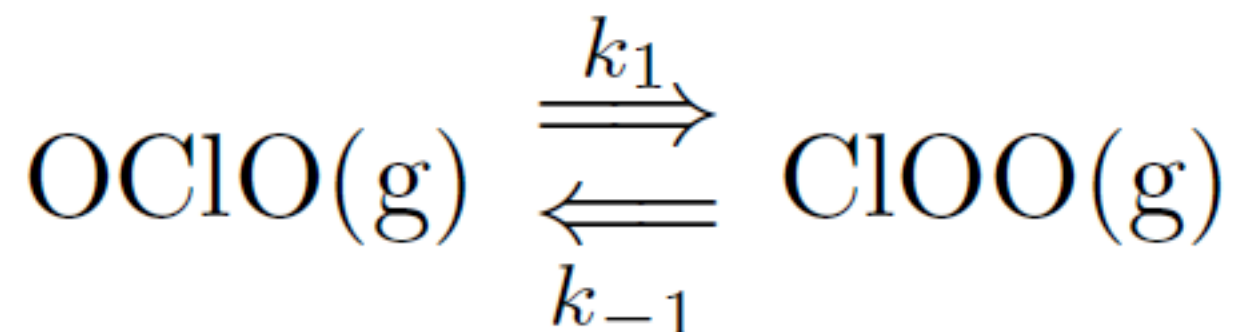
$$v = k[A]$$

$A + B \Rightarrow \text{生成物}$: 二分子反応

$$v = k[A][B]$$

$A + B + C \Rightarrow \text{生成物}$: 三分子反応

$$v = k[A][B][C]$$



$$k_1 \gg k_{-1}, \quad k_2 \gg k_{-2}$$

逐次反応





$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A], \quad [A] = [A]_0 e^{-k_1 t}$$

$$\frac{d[I]}{dt} = k_1[A] - k_2[I], \quad \frac{d[I]}{dt} + k_2[I] = k_1[A]_0 e^{-k_1 t}$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2[I]$$

$$e^{k_2 t} [I] = \int e^{k_2 t} k_1 [A]_0 e^{-k_1 t} dt \quad \text{数学は次頁で}$$

$$= \frac{k_1 [A]_0}{k_2 - k_1} [e^{(k_2 - k_1)t}]_0^t = \frac{k_1 [A]_0}{k_2 - k_1} [e^{(k_2 - k_1)t} - 1]$$

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

$$\frac{df(x)}{dx} + p(x)f(x) = q(x) \quad (1) \text{ 変数分離できない}$$

$$\alpha(x) \frac{df(x)}{dx} + \alpha(x)p(x)f(x) = \alpha(x)q(x) \quad (2) : \text{以下の定義の}\alpha(x)\text{をかける}$$

$$\frac{d\alpha(x)}{dx} = \alpha(x)p(x) \quad (3) : \alpha(x)\text{はこれを満たす}$$

$$\frac{d}{dx}[\alpha(x)f(x)] = \alpha(x)q(x) \quad (4) : (2)\text{式はこの様に書ける}$$

$$\alpha'f + \alpha f' = \alpha p f + \alpha f' = \alpha q$$

$$\frac{d\alpha(x)}{\alpha(x)} = p(x)dx \quad (5) : (3)\text{式は変数分離できる}$$

$$\ln \alpha(x) = \int p(x)dx, \quad \alpha(x) = \exp\left[\int p(x)dx\right]$$

(6): $\alpha(x)$ は解ける

$$\int \frac{d}{dx}[\alpha(x)f(x)]dx = \int \alpha(x)q(x)dx \quad (7) : (4)\text{式の積分}$$

$$\alpha(x)f(x) = \int \alpha(x)q(x)dx + C \quad (8) : C\text{は積分定数}$$

$$f(x) \rightarrow [\text{I}]$$

$$p(x) \rightarrow k_2$$

$$q(x) \rightarrow k_1 [\text{A}]_0 e^{-k_1 t}$$

$$\frac{df(x)}{dx} + p(x)f(x) = q(x) \Leftrightarrow \frac{d[\text{I}]}{dt} + k_2[\text{I}] = k_1[\text{A}]_0 e^{-k_1 t}$$

$$\alpha(x) = \exp\left[\int p(x)dx\right] \Leftrightarrow \alpha(t) = \exp\left[\int_0^t k_2 dt'\right] = e^{k_2 t}$$

$$\alpha(x)f(x) = \int \alpha(x)q(x)dx + C \Leftrightarrow e^{k_2 t}[\text{I}] = \int e^{k_2 t} k_1 [\text{A}]_0 e^{-k_1 t} + C$$

$$e^{k_2 t}[\text{I}] = k_1 [\text{A}]_0 \int_0^t e^{(k_2 - k_1)t'} dt' = [\text{A}]_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} \left[e^{(k_2 - k_1)t'} \right]_0^t$$

$$= [\text{A}]_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} [e^{(k_2 - k_1)t} - 1]$$

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



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

$$\begin{aligned} [P] &= \int_0^t k_2 [I] dt = \frac{k_1 k_2 [A]_0}{k_2 - k_1} \int_0^t (e^{-k_1 t'} - e^{-k_2 t'}) dt' \\ &= \frac{k_1 k_2 [A]_0}{k_2 - k_1} \left[\frac{-1}{k_1} (e^{-k_1 t} - 1) - \frac{-1}{k_2} (e^{-k_2 t} - 1) \right] \\ &= \frac{k_1 k_2 [A]_0}{k_2 - k_1} \frac{1}{k_1 k_2} [k_2 - k_2 e^{-k_1 t} - k_1 + k_1 e^{-k_2 t}] \\ &= [A]_0 \left[1 + \frac{1}{k_2 - k_1} (k_1 e^{-k_2 t} - k_2 e^{-k_1 t}) \right] \end{aligned}$$

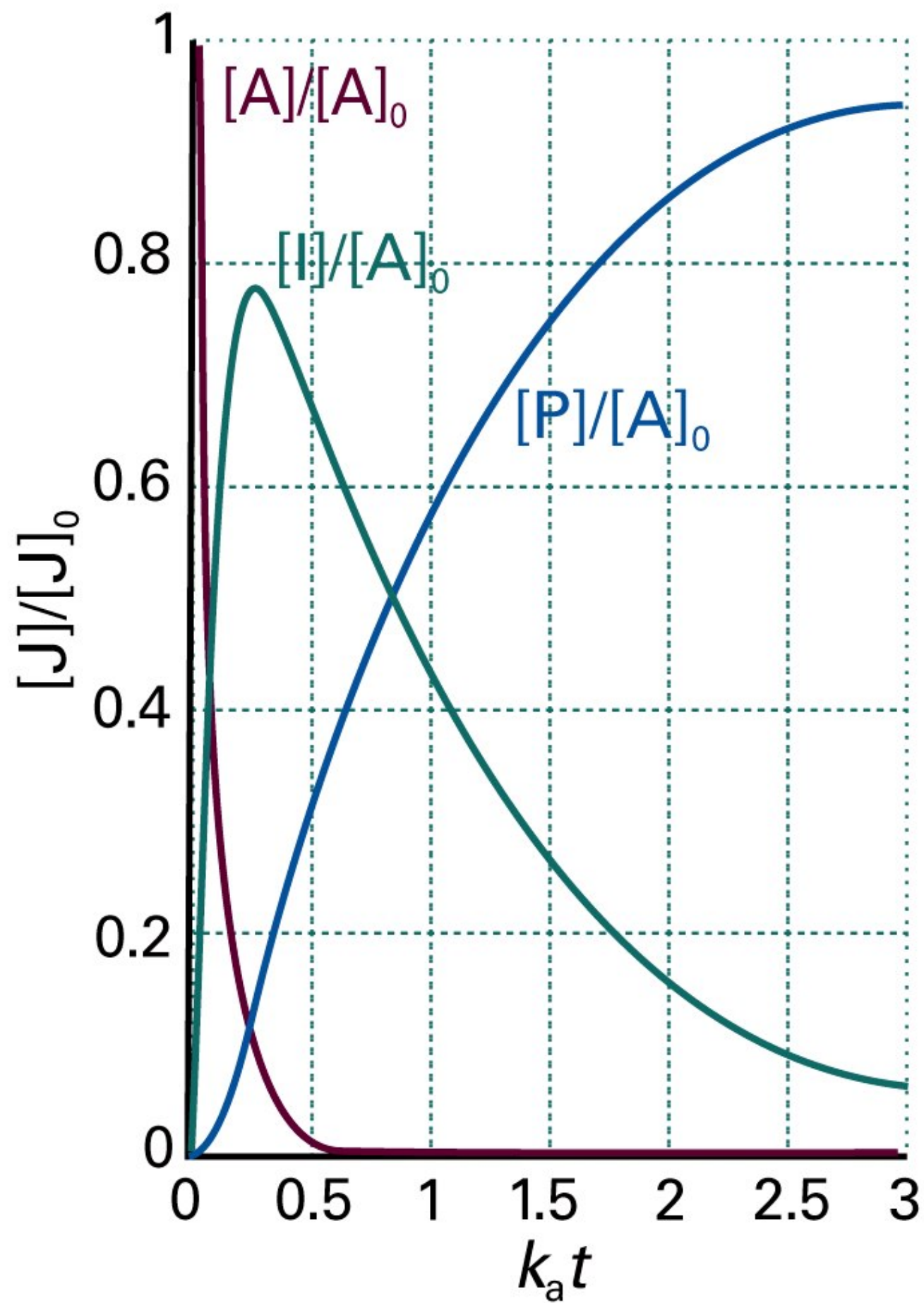


Figure 22-13
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
 © 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

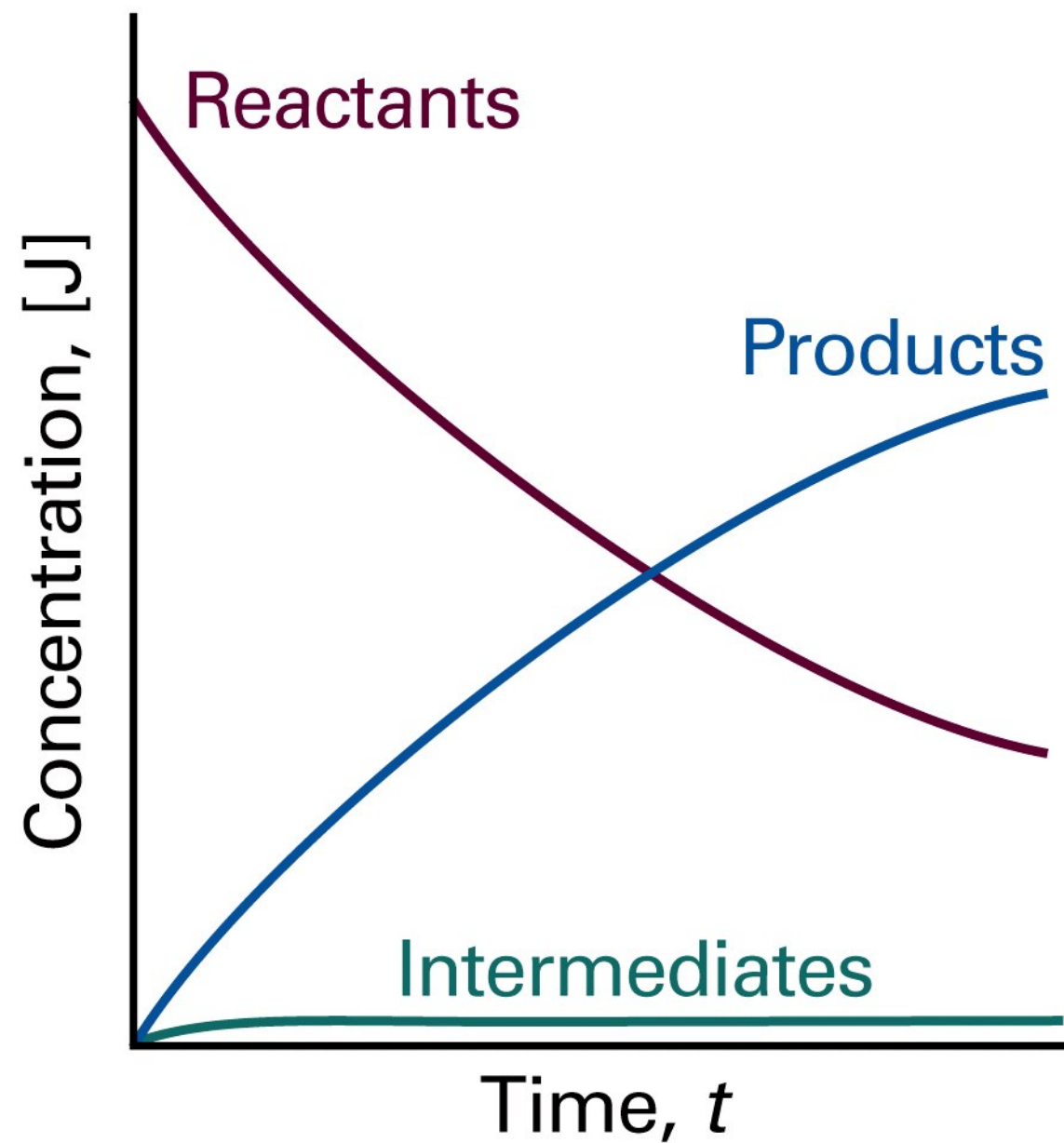
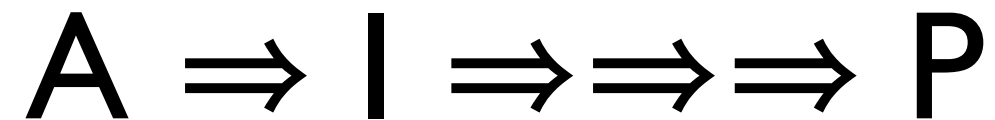


Figure 22-14
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
 © 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

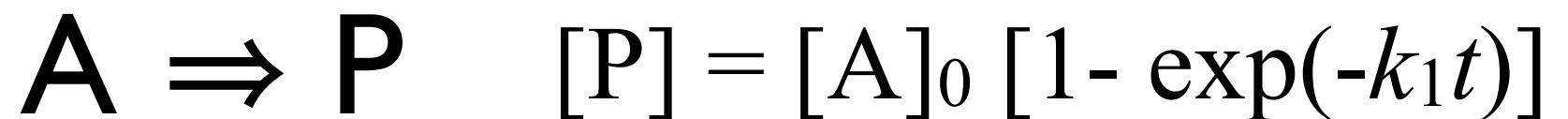
全反応を素反応に



$$k_2 \gg k_1 \quad (29.26) \text{より} \quad [P] = [A]_0 [1 - \exp(-k_1 t)]$$

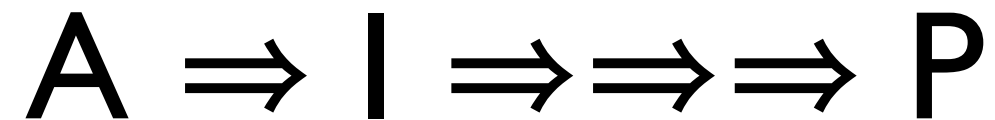
$A \rightarrow I$ で全反応の反応速度が決まる。

律速段階



と区別がつかない。

全反応を素反応に



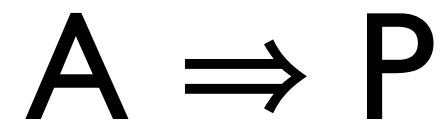
$$k_2 \gg k_1$$

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

$$\begin{aligned} [P] &= [A]_0 \left[1 + \frac{1}{k_2 - k_1} (k_1 e^{-k_2 t} - k_2 e^{-k_1 t}) \right] \\ &\simeq [A]_0 \left[1 + \frac{1}{k_2} (-k_2 e^{-k_1 t}) \right] \\ &= [A]_0 (1 - e^{-k_1 t}) \end{aligned}$$

$A \rightarrow I$ で全反応の反応速度が決まる。

律速段階



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

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

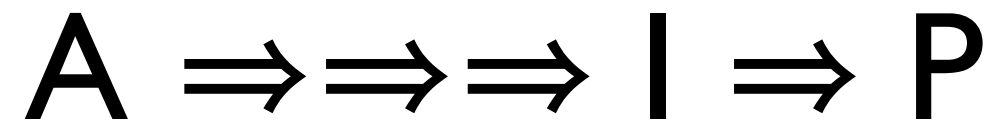
[A]と[P]を測定しても,

$A \Rightarrow I \Rightarrow \Rightarrow P$ の $k_2 \gg k_1$ の場合と区別できない

ただし, 同じ速度定数が観測されても

中間体が存在しないことにはならない

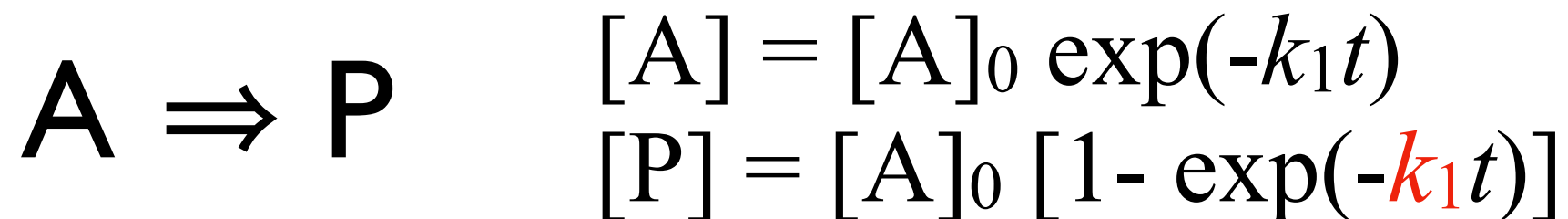
素反応を確認することが難しいことを示している



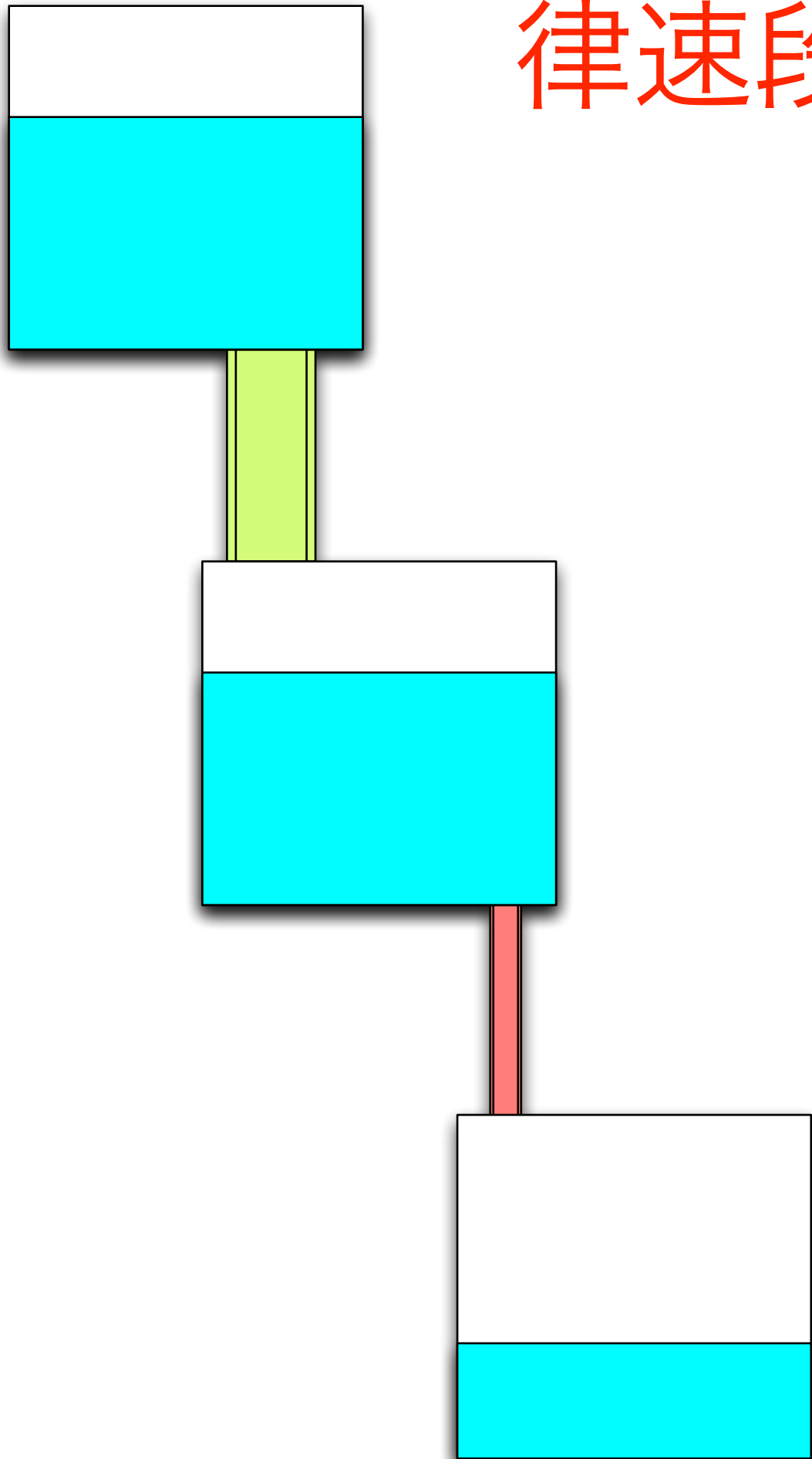
$k_1 \gg k_2$ の場合

$$\begin{aligned} [P] &= [A]_0 \left[1 + \frac{1}{k_2 - k_1} (k_1 e^{-k_2 t} - k_2 e^{-k_1 t}) \right] \\ &\simeq [A]_0 \left[1 + \frac{1}{-k_1} (k_1 e^{-k_2 t}) \right] \\ &= [A]_0 (1 - e^{-k_2 t}) \end{aligned}$$

[A]と[P]を測定すると[A]は以下の式で同じとなるが
[P]は速度定数が k_2 となり異なる。



律速段階 rate-determining step



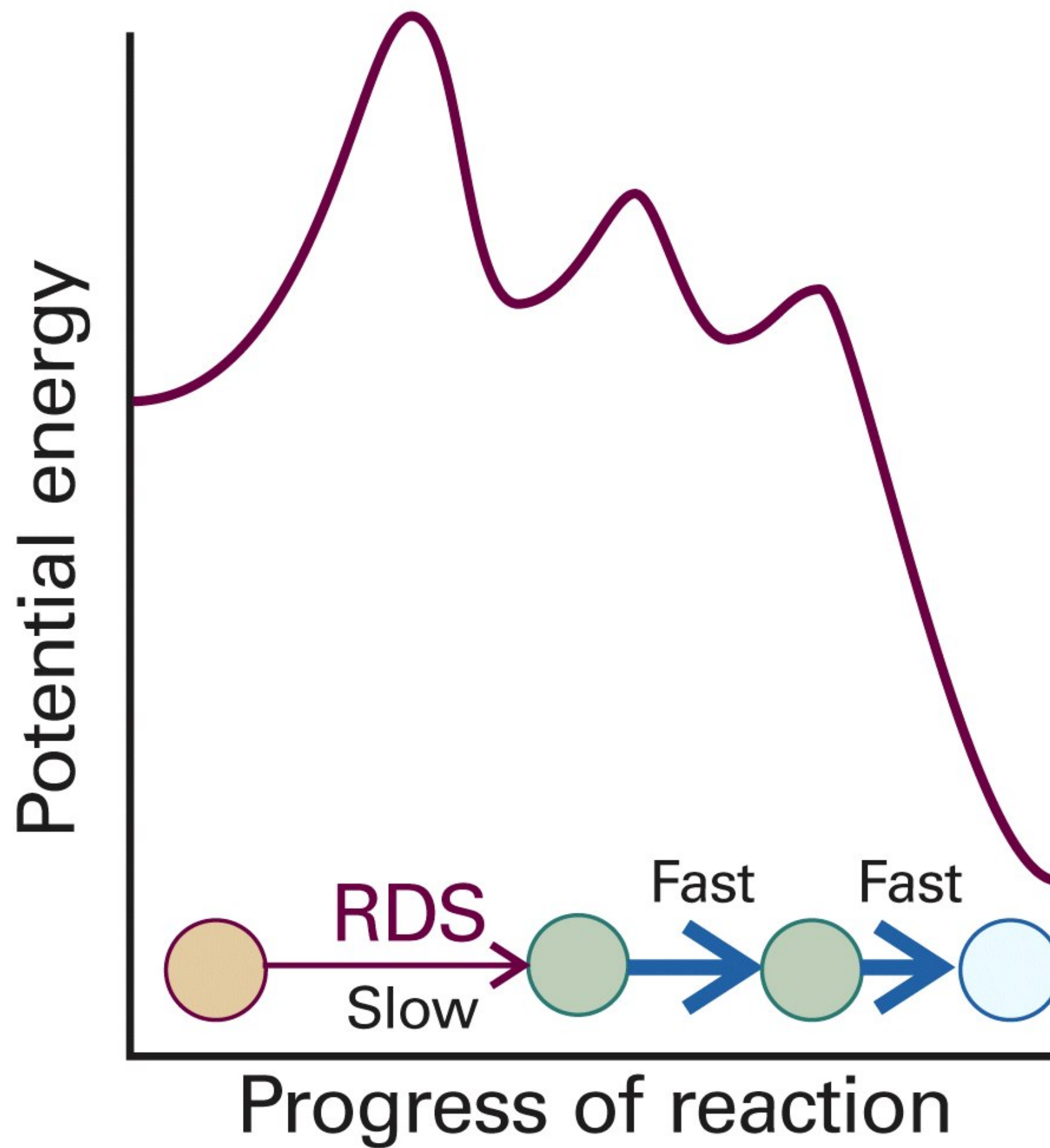
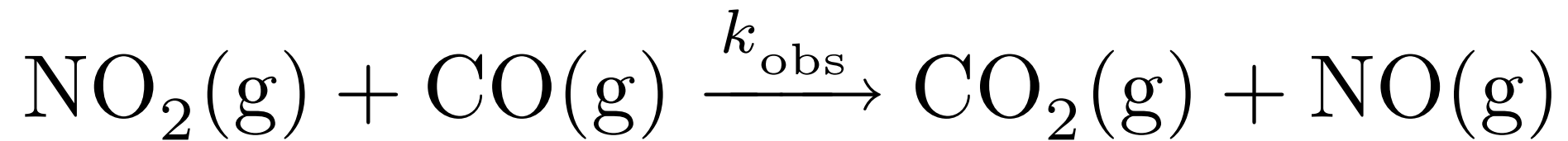


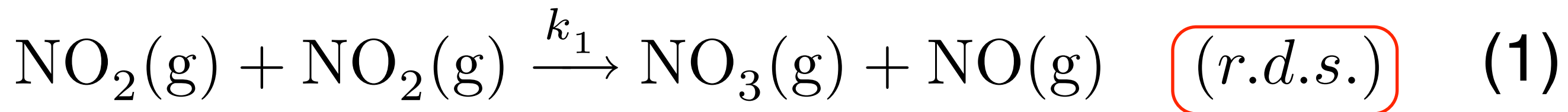
Figure 22-17
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

2 番目の例

全反応 overall reaction



素反応 elementary reaction



$$v_1 \ll v_2 \quad v(t) = k_{\text{obs}}[\text{NO}_2][\text{CO}] \text{ とはならず,}$$

$$v(t) = k_{\text{obs}}[\text{NO}_2]^2 = k_1[\text{NO}_2]^2$$

実質(1)の反応をのみ考えればいいので

$$-\frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k_1[\text{NO}_2]^2$$

定常状態近似 : 逐次反応 $A \rightarrow I \rightarrow P$

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

$$k_1[A] = k_2[I]_{ss}$$

$$[I]_{ss} = \frac{k_1}{k_2}[A] = \frac{k_1}{k_2}[A]_0 e^{-k_1 t}$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2[I]_{ss} = k_1[A]_0 e^{-k_1 t}$$

$$[P] = -[A]_0 e^{-k_1 t} + C, \quad C = [A]_0$$

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

$$\frac{d[I]_{ss}}{dt} = -\frac{k_1^2}{k_2}[A]_0 e^{-k_1 t} \simeq 0$$

$$k_2 \gg k_1^2[A]_0$$

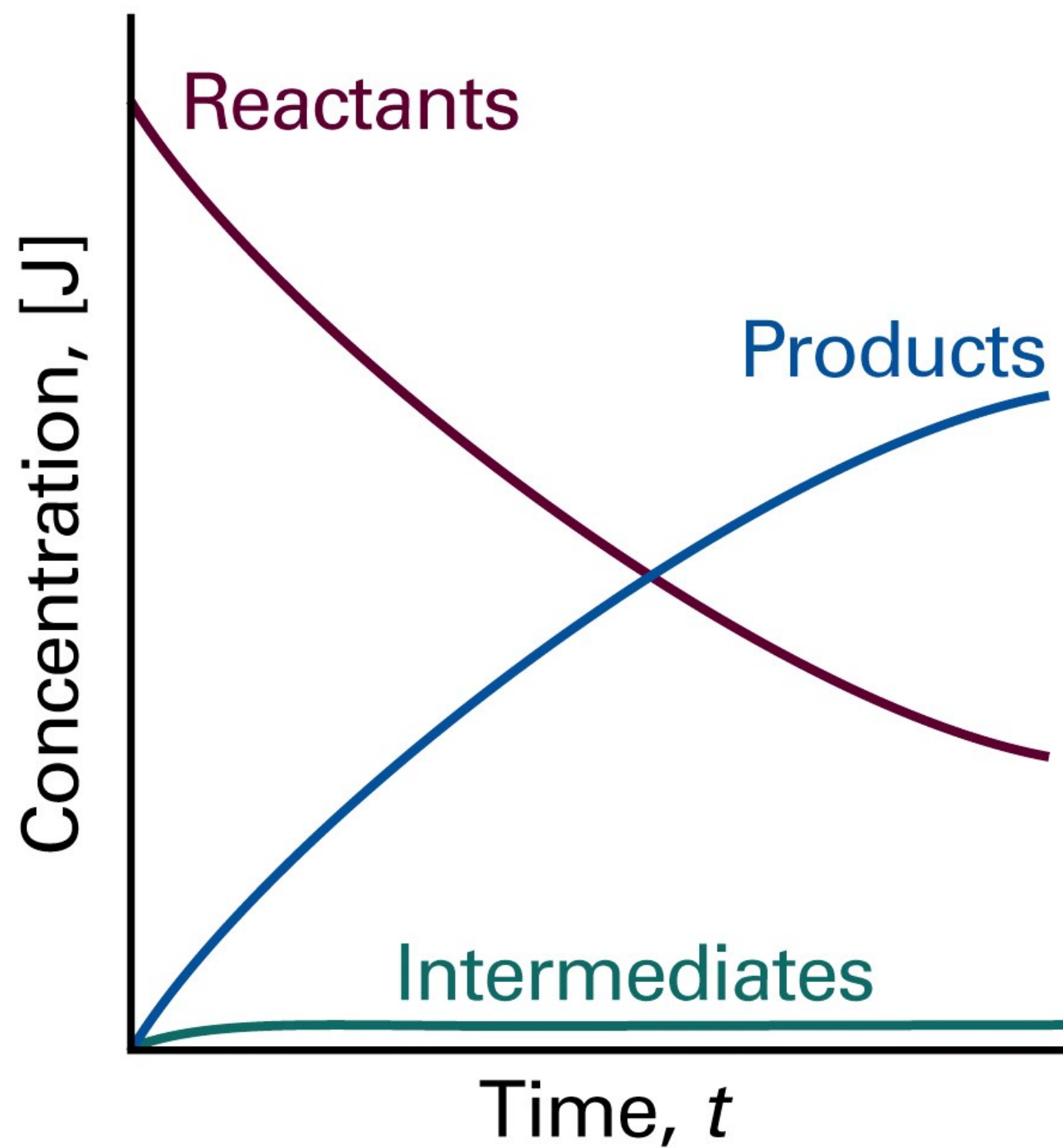
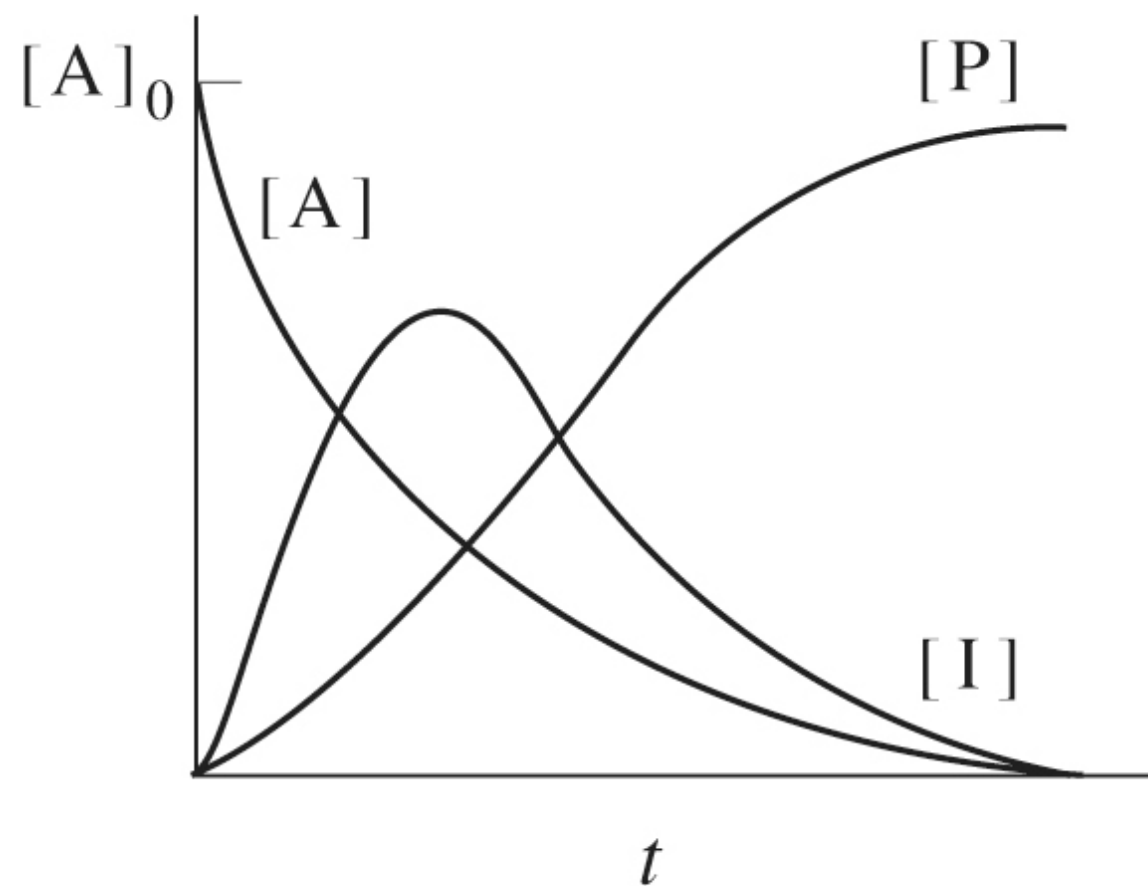
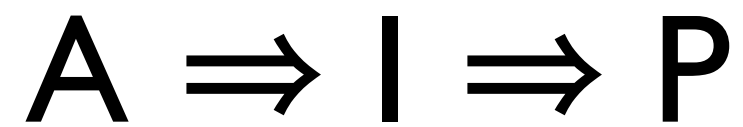
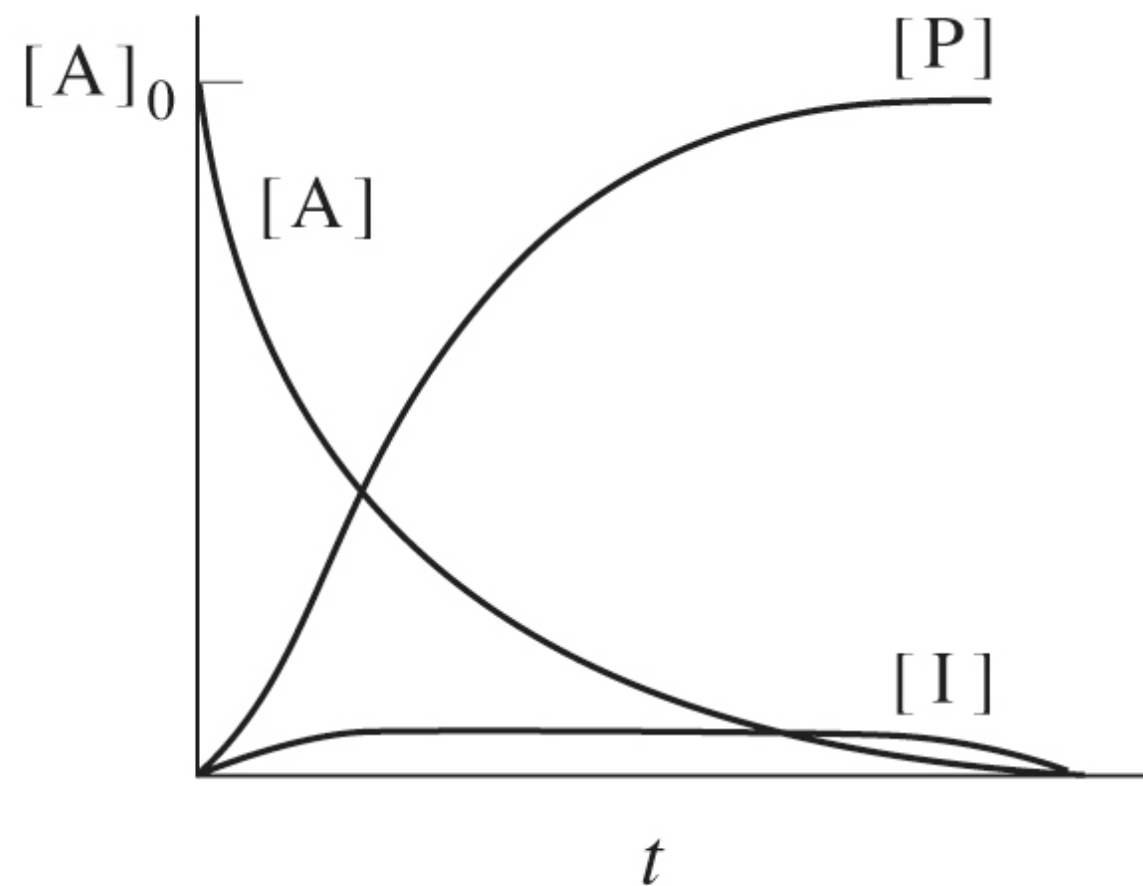


Figure 22-14
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula



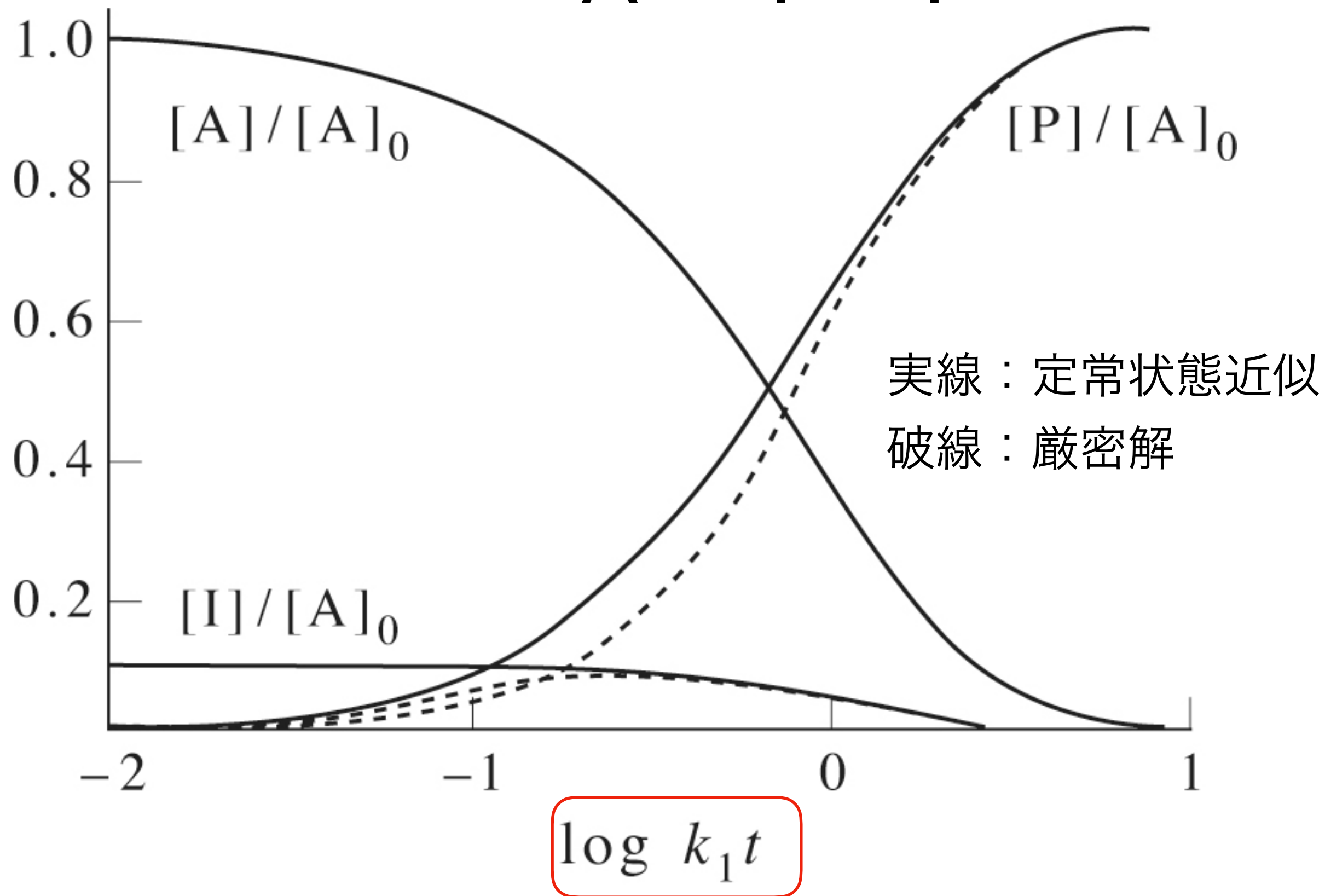
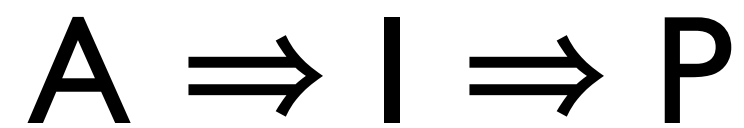
(a)

$$k_1 = 10k_2$$



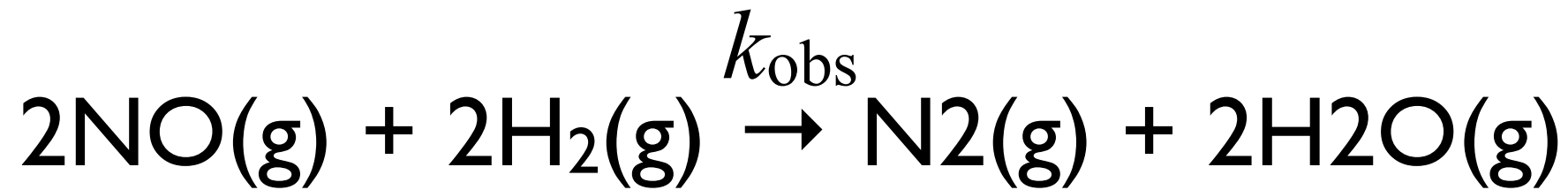
(b)

$$k_2 = 10k_1$$



$$k_2 = 10k_1$$

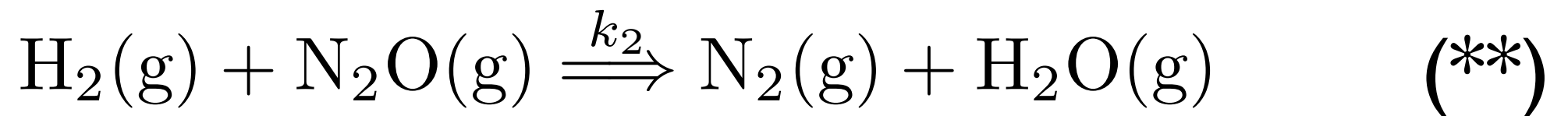
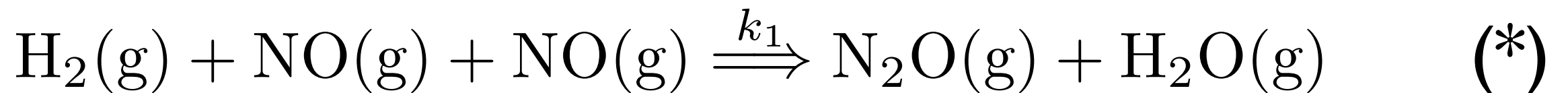
反応



反応速度式は以下のようになることが実験的に求められている

$$\frac{d[\text{N}_2]}{dt} = k_{\text{obs}} [\text{H}_2] [\text{NO}]^2$$

提案されている反応機構は



どのような近似を用いれば上の反応速度式は得られるのか？

$$k_{\text{obs}} = ?$$

(**)より

$$\frac{d[\text{N}_2]}{dt} = k_2 [\text{H}_2][\text{N}_2\text{O}]$$

$[\text{N}_2\text{O}]$ に対して定常状態近似を仮定する

$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}]}{dt} = k_1 [\text{H}_2][\text{NO}]^2 - k_2 [\text{H}_2][\text{N}_2\text{O}] = 0$$

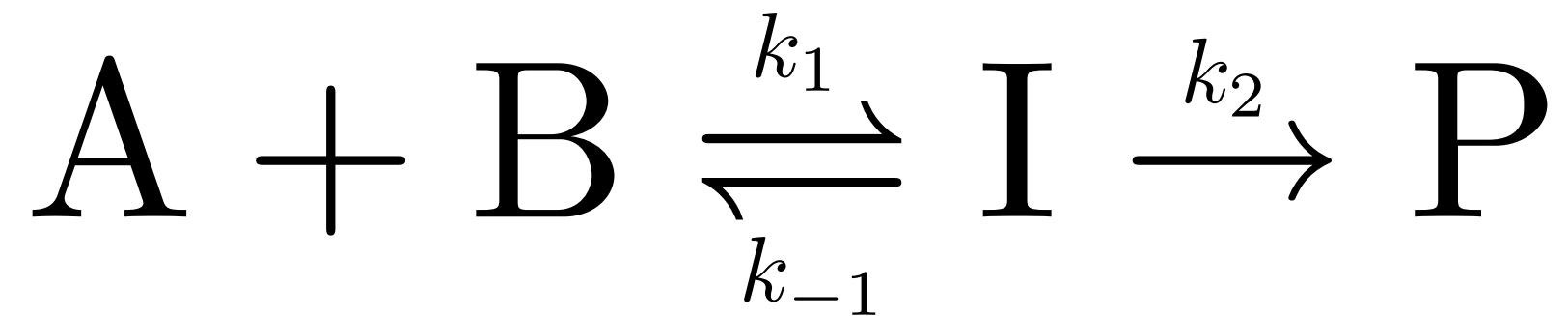
$$k_1 [\text{H}_2][\text{NO}]^2 = k_2 [\text{H}_2][\text{N}_2\text{O}]$$

$$[\text{N}_2\text{O}] = \frac{k_1}{k_2} [\text{NO}]^2$$

$$\frac{d[\text{N}_2]}{dt} = k_2 [\text{H}_2][\text{N}_2\text{O}] = k_2 \frac{k_1}{k_2} [\text{H}_2][\text{NO}]^2 = k_1 [\text{H}_2][\text{NO}]^2$$

$$k_{\text{obs}} = k_1$$

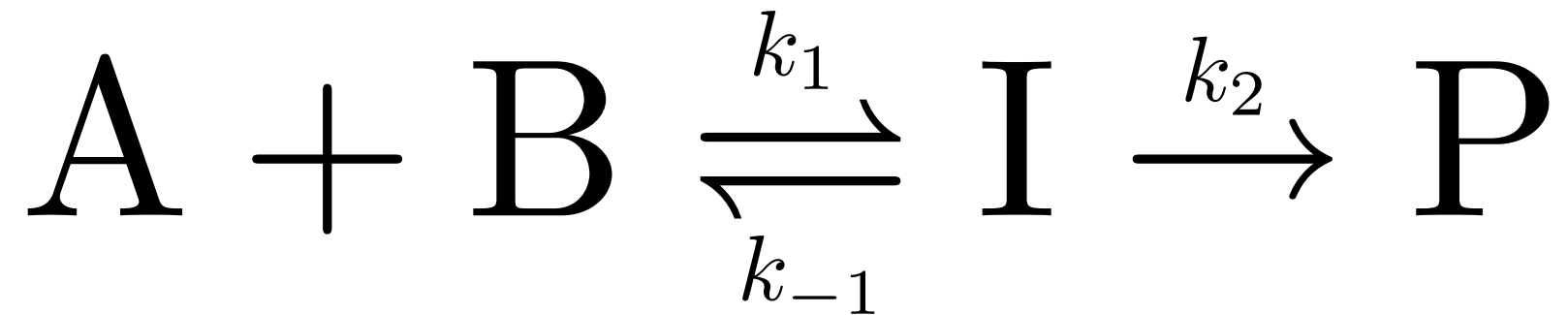
前駆平衡反応(pre-equilibrium)



$$K = \frac{[I]}{[A][B]}$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2 [I] = k_2 K [A][B]$$

前駆平衡反応(pre-equilibrium)



$$\frac{d[I]}{dt} = k_1[A][B] - k_{-1}[I] - k_2[I] \simeq 0$$

定常状態近似

$$[I] = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} [A][B]$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2[I] = \underbrace{\frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2}}_{=k_{\text{app}}} [A][B]$$

$$k_1 [A][B] = k_{-1} [I] \quad \text{前駆平衡反応(pre-equilibrium)}$$

$$K = \frac{[I]}{[A][B]} = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

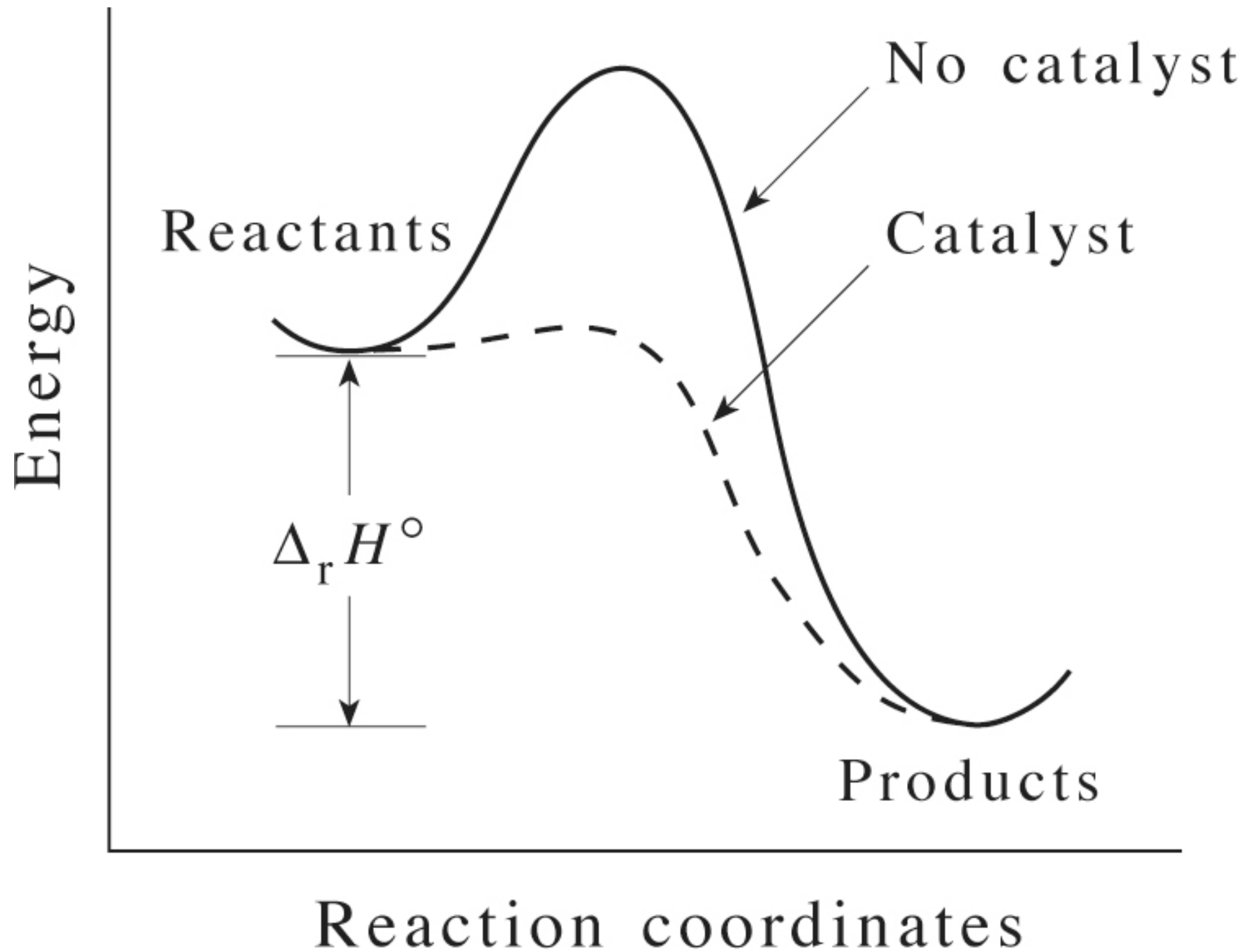
$$\frac{d[P]}{dt} = k_2 [I] = k_2 K [A][B] = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [A][B]$$

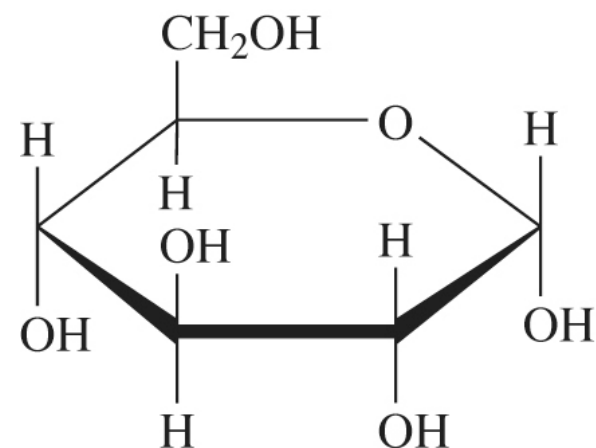
定常状態近似の式と違う ↑

$$\left(k_{-1} \gg k_2 : \frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} [A][B] \right)$$

前ページの式（定常状態近似）から
上の式へ

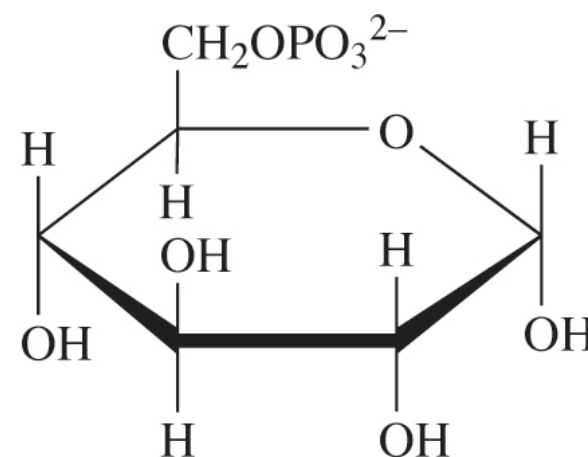
Catalysis 触媒





Glucose

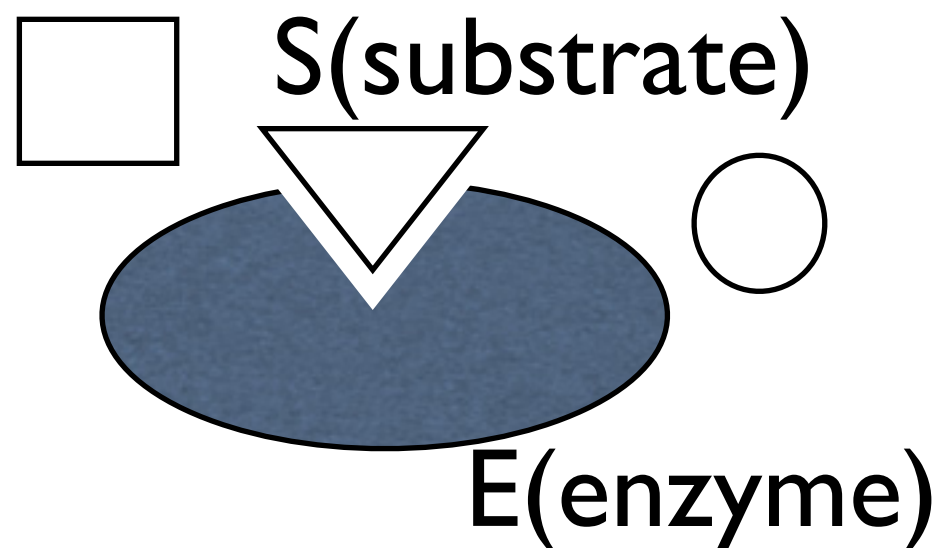
+ ATP



Glucose 6-phosphate

+ ADP + H⁺

McQuarrie & Simon's PHYSICAL CHEMISTRY
©2008 University Science Books, all rights reserved.



鍵と鍵穴

$$v = -\frac{d[S]}{dt} = \frac{k[S]}{K + [S]}$$

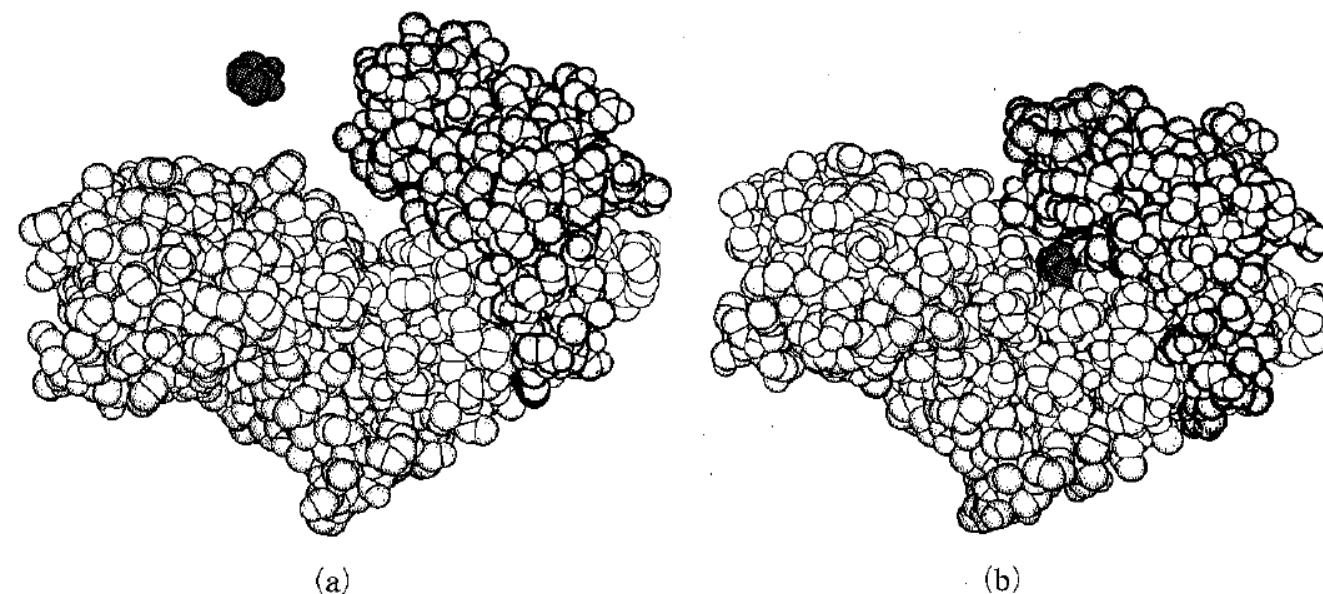
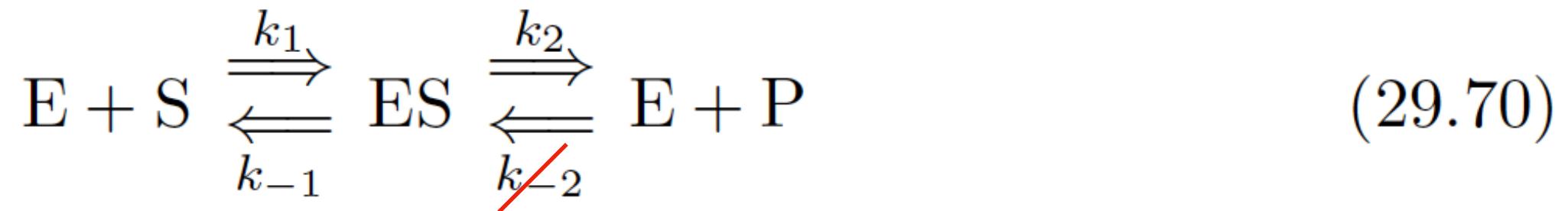


図 29・5 ヘキソキナーゼの二つの配座の空間充填モデル。(a) 活性部位は空である。酵素の構造には裂け目があり、これを通して基質分子(グルコース)は活性部位に到達できる。(b) 活性部位は満たされている。酵素は基質を囲んで閉じている。

ミカエリス-メンテン機構 Michaelis-Menten mechanism



$$-\frac{d[\text{S}]}{dt} = k_1 [\text{E}][\text{S}] - k_{-1} [\text{ES}] \quad (29.71)$$

$$-\frac{d[\text{ES}]}{dt} = (k_2 + k_{-1})[\text{ES}] - k_1 [\text{E}][\text{S}] - \cancel{k_{-2} [\text{E}][\text{P}]} \quad (29.72)$$

$$\frac{d[\text{P}]}{dt} = k_2 [\text{ES}] - \cancel{k_{-2} [\text{E}][\text{P}]} \quad (29.73)$$

$$[\text{E}]_0 = [\text{ES}] + [\text{E}] \quad (29.74)$$

前駆平衡反応(pre-equilibrium)：通常の解き方

$$\begin{aligned}\frac{d[P]}{dt} &= k_2 [ES] = \frac{k_2}{K_m} [E][S] \\ &= \frac{k_2}{K_m} [E]_0 \frac{K_m}{K_m + [S]} [S] \\ &= k_2 [E]_0 \frac{1}{K_m/[S] + 1}\end{aligned}$$

$$K = \frac{[ES]}{[E][S]}, [ES] = K [E][S] = \frac{[E][S]}{K_m} \quad [E]_0 = K_m^{-1} [E][S] + [E]$$

$$k_1 [E][S] = k_{-1} [ES], K_m = \frac{[E][S]}{[ES]} = \frac{k_{-1}}{k_1} \quad [E] = \frac{[E]_0}{1 + K_m^{-1} [S]}$$

↑通常の平衡定数とは逆数の関係

$$\frac{K_m}{[S]} \ll 1 \quad (\text{or } [S] \rightarrow +\infty), \quad v = k_2[E]_0 \equiv v_{\max}$$

$$\frac{K_m}{[S]} \gg 1, \quad (\text{or } [S] \rightarrow 0), \quad v = k_2[E]_0 \frac{[S]}{K_m} \equiv v_1,$$

(1st order in [S])

$$[S] = K_m, \quad v = \frac{1}{2}v_{\max} \text{ の時}$$

ミカエリス-メンテン機構：別解問題29.34

Michaelis-Menten mechanism



$$v = k_2[\text{ES}]$$

$$\frac{d[\text{ES}]}{dt} = 0 \quad \text{定常状態近似} \quad \text{Briggs-Haldene kinetics}$$

$$= k_1[\text{E}][\text{S}] - k_{-1}[\text{ES}] - k_2[\text{ES}]$$

$$[\text{ES}] = \frac{1}{K_m}[\text{E}][\text{S}], \quad K_m = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$$

$$k_1[\text{E}][\text{S}] = (k_{-1} + k_2)[\text{ES}], \quad K_m \equiv \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} = \frac{[\text{E}][\text{S}]}{[\text{ES}]}$$



$$v = k_2 [\text{ES}]$$

$$\frac{d[\text{ES}]}{dt} = 0$$

$$= k_1 [\text{E}][\text{S}] - k_{-1} [\text{ES}] - k_2 [\text{ES}]$$

$$[\text{ES}] = \frac{1}{K_{\text{m}}} [\text{E}][\text{S}], \quad K_{\text{m}} = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$$

$$\text{初期濃度} \quad [\text{E}]_0 = [\text{E}] + [\text{ES}] = [\text{E}] + \frac{1}{K_{\text{m}}} [\text{E}][\text{S}] = \frac{K_{\text{m}} + [\text{S}]}{K_{\text{m}}} [\text{E}]$$

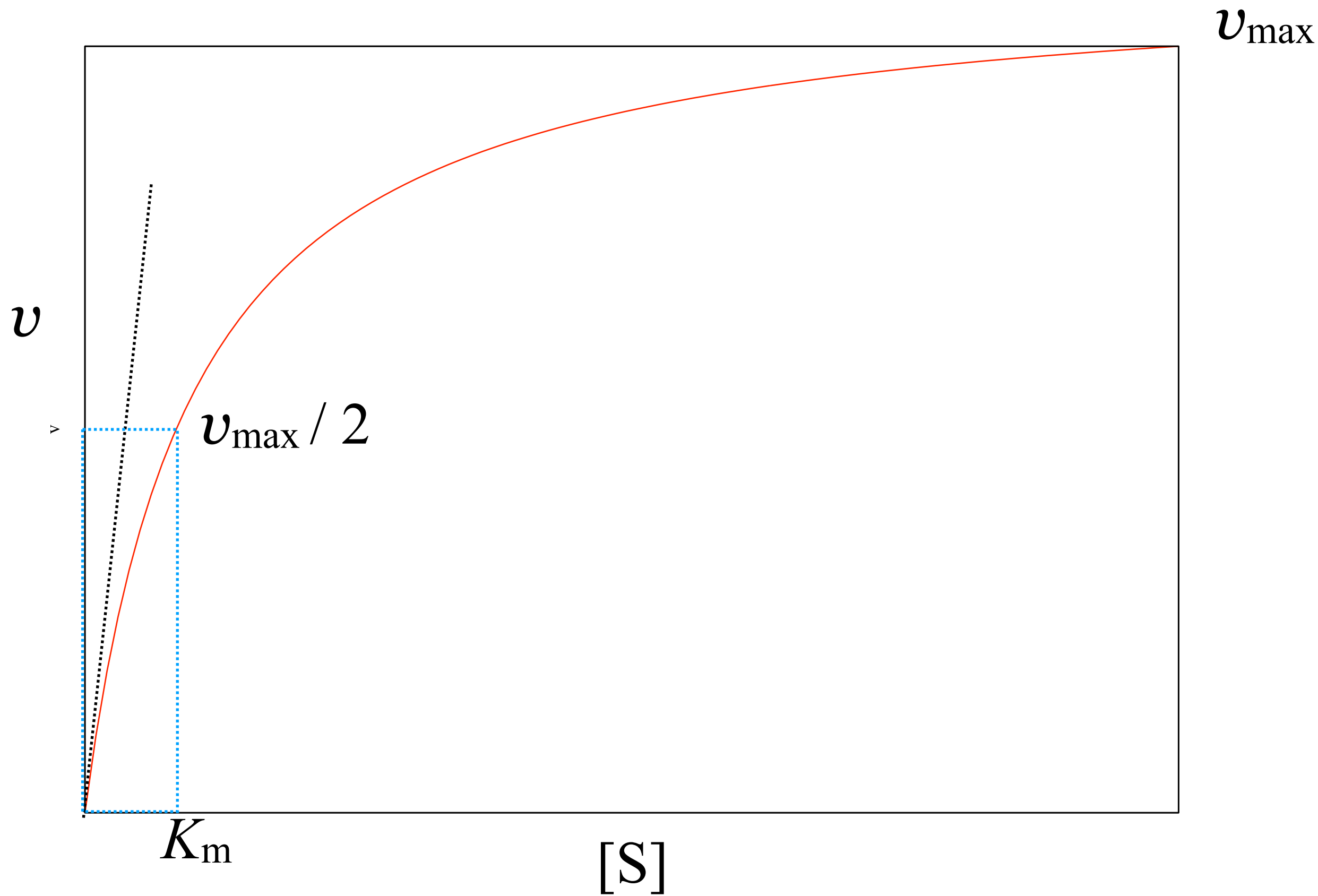
$$[\text{E}] = \frac{K_{\text{m}}}{K_{\text{m}} + [\text{S}]} [\text{E}]_0$$

$$\begin{aligned}
 v &= k_2 [\text{ES}] = k_2 \frac{1}{K_m} [\text{E}] [\text{S}] = k_2 \frac{1}{K_m} [\text{S}] \frac{K_m}{K_m + [\text{S}]} [\text{E}]_0 \\
 &= \frac{k_2 [\text{E}]_0 [\text{S}]}{K_m + [\text{S}]} \quad : \text{ミカエリスメンテン則}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{v} &= \frac{K_m + [\text{S}]}{k_2 [\text{E}]_0 [\text{S}]} = \frac{1}{k_2 [\text{E}]_0} \frac{[\text{S}] + K_m}{[\text{S}]} \\
 &= \frac{1}{v_{\max}} + \frac{K_m}{v_{\max}} \frac{1}{[\text{S}]}
 \end{aligned}$$

Lineweaver-Burk equation

$$[\text{S}] = K_m : \frac{1}{v} = \frac{2}{v_{\max}}, v = \frac{v_{\max}}{2}$$



turnover number:

最大速度を酵素の活性部位の濃度で割った数
活性部位が基質を単位時間に生成物に変換しうる数

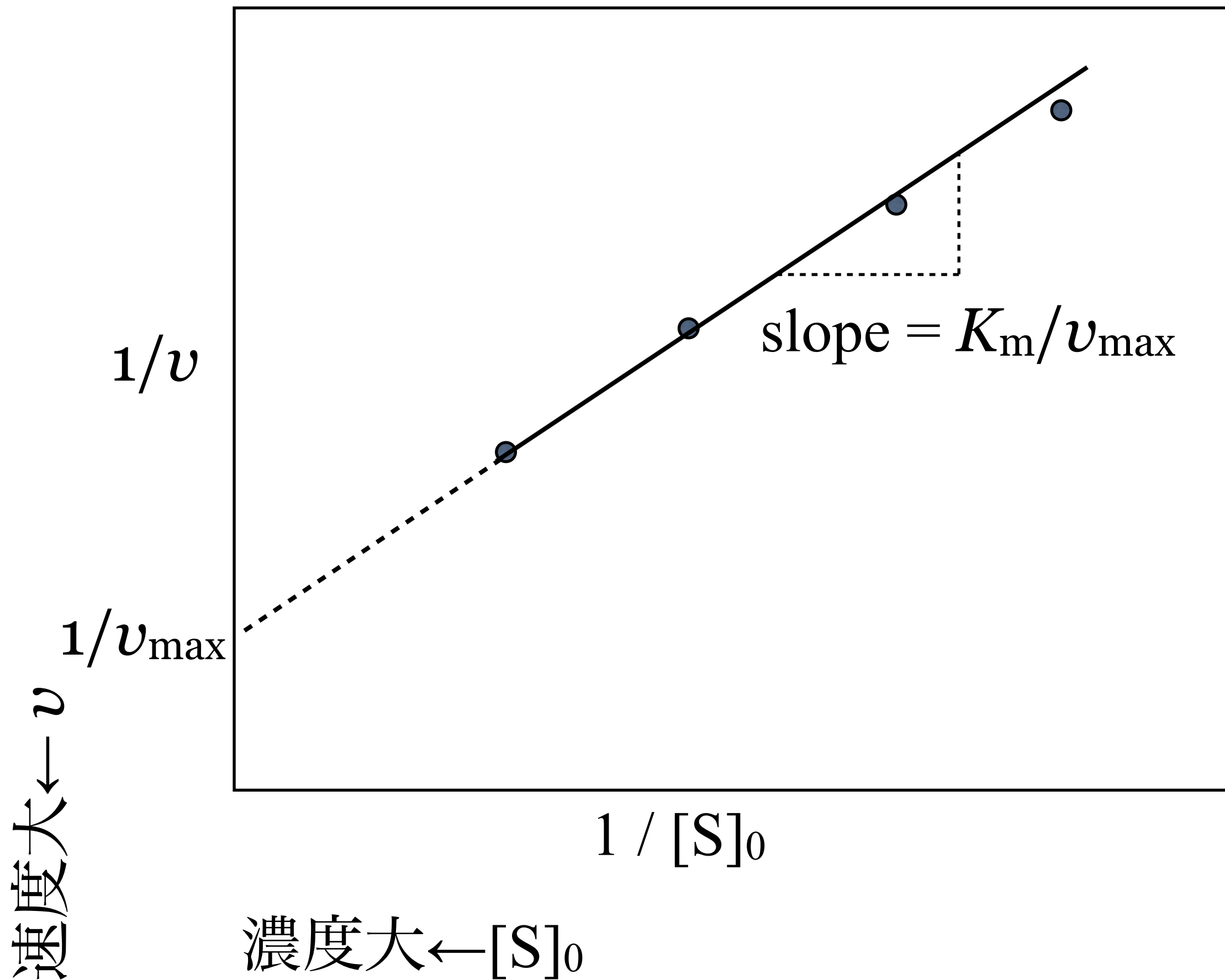
$$v_{\max} = k_2 [E]_0$$

[ES]の最大値
は $[E]_0$ である

酵素が一つの活性部位を持つとすると

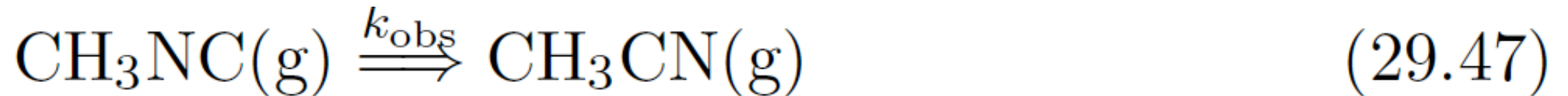
$$\frac{v_{\max}}{[E]_0} = k_2$$

Lineweaver-Burk plot



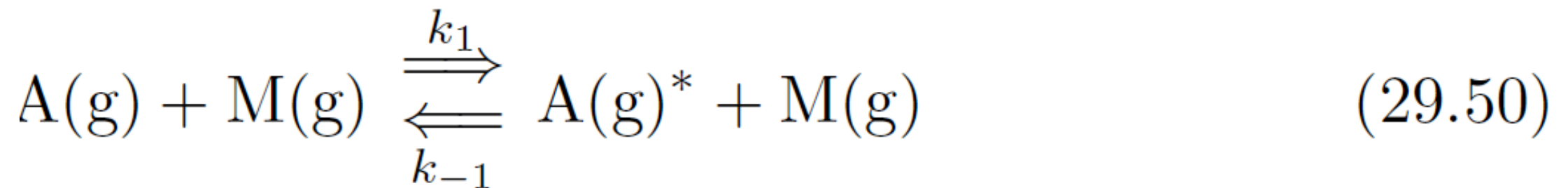
Lindemann mechanism

メチルイソシアニドの異性化反応



高濃度 $\frac{d[\text{CH}_3\text{NC}]}{dt} = -k_{\text{obs}}[\text{CH}_3\text{NC}] \quad (29.48)$

低濃度 $\frac{d[\text{CH}_3\text{NC}]}{dt} = -k'_{\text{obs}}[\text{CH}_3\text{NC}]^2 \quad (29.49)$



A*は活性化した反応分子。Mは衝突相手で、Aでもいいし
別の種類の分子でもいい！

$$\frac{d[B]}{dt} = k_2[A^*] \quad (29.52)$$

定常状態

$$\frac{d[A^*]}{dt} = 0 = k_1[A][M] - k_{-1}[A^*][M] - k_2[A^*] \quad (29.53)$$

$$[A^*] = \frac{k_1[M][A]}{k_2 + k_{-1}[M]} \quad (29.54)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [M][A]}{k_2 + k_{-1}[M]} = k_{\text{obs}}[A] \quad (29.55)$$

$$k_{\text{obs}} = \frac{k_1 k_2 [M]}{k_2 + k_{-1}[M]} \quad (29.56)$$

濃度が高い

$$k_2 \ll k_{-1}[M]$$

$$k_{\text{obs}} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \quad (29.57)$$

$$k_2 \gg k_{-1}[M]$$

濃度が低い

$$k_{\text{obs}} = k_1[M] \quad (29.58)$$

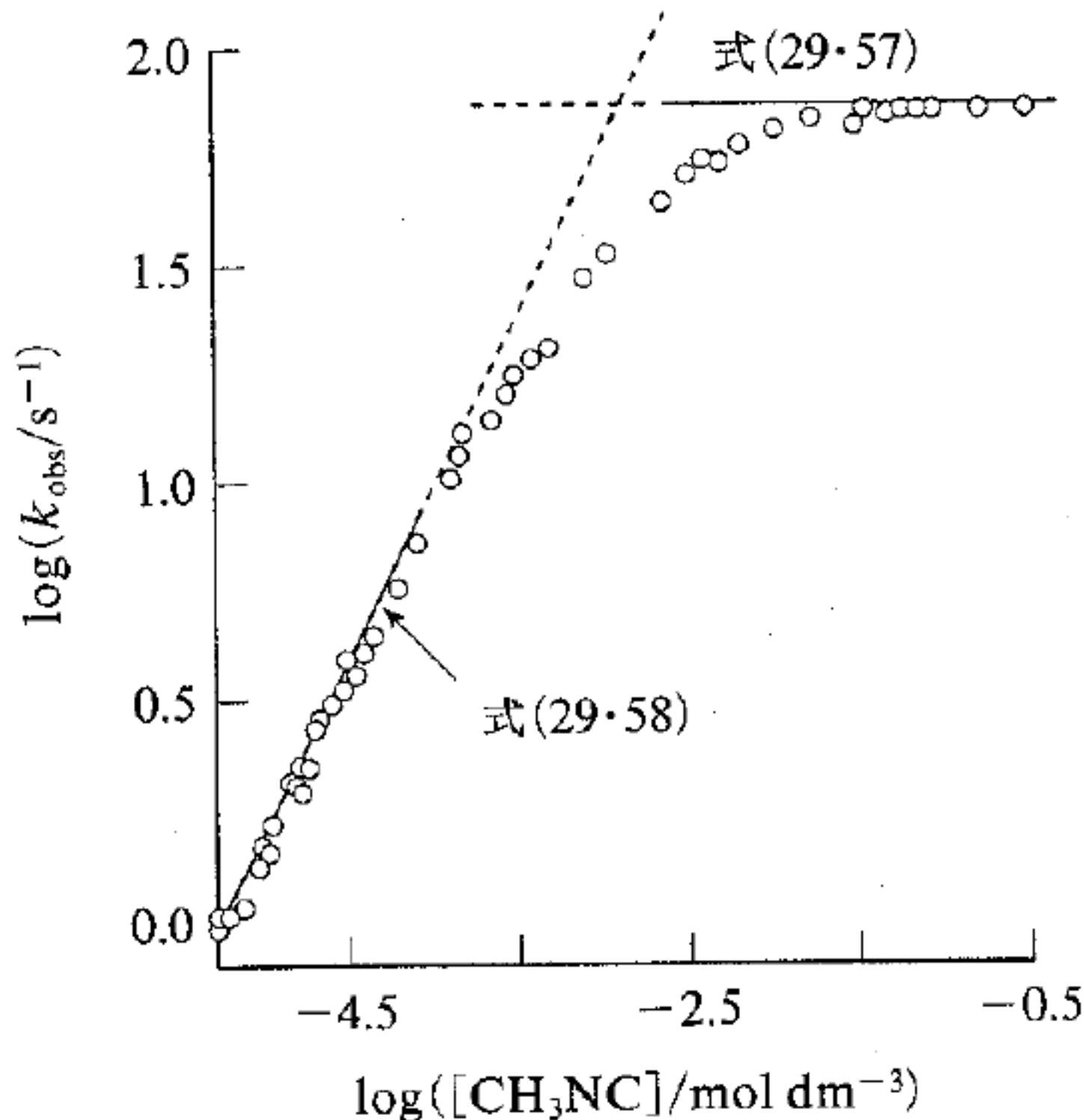


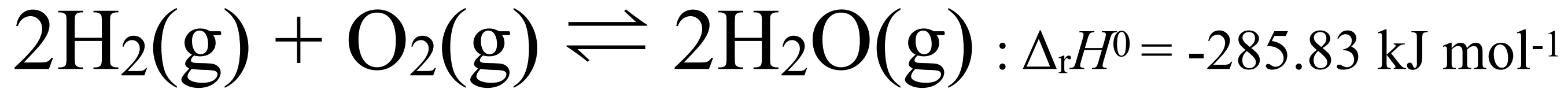
図 29.3 472.5 K におけるメチルイソシアニドの異性化反応の単分子反応速度定数の濃度依存性. 低濃度では, 速度定数は式(29.58)で予想されるように, 濃度に対して 1 次の依存性をもつ. 高濃度では, 速度定数は濃度に無関係で, 式(29.57)と合う.

小中の実験で人気なのは水素の爆発燃焼実験です。試験管に溜めた水素に、マッチで点火すると「キューン」と音がなりましたね。ただし、毎年反応させる水素の量を（しかも指導する教員が）間違えて大きな事故になります。

MYも中学の時、友達が丸底フラスコで発生させた水素に点火して、フラスコの底が割れてそのガラス破片が飛び散ったことがありました。誰もケガしなかったのは奇跡でした。

反応がマイルドに進行するのではなくて、爆発的に進行するのは反応速度論を知らなくてははいけません。

爆発性の反応



反応機構:

電気火花 + $\text{H}_2(\text{g}) \Rightarrow 2\text{H}(\text{g})$: (1) 開始反応

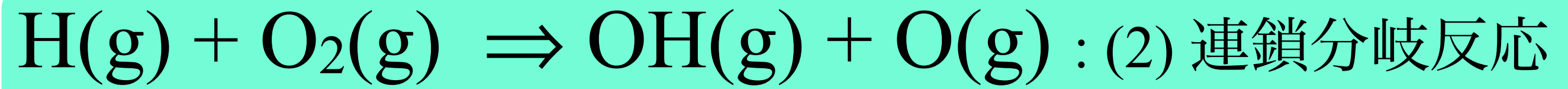
$\text{H}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \xRightarrow{k_1} \text{OH}(\text{g}) + \text{O}(\text{g})$: (2) 連鎖分岐反応

$\text{O}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \xRightarrow{k_2} \text{OH}(\text{g}) + \text{H}(\text{g})$: (3) 連鎖分岐反応

$\text{H}_2(\text{g}) + \text{OH}(\text{g}) \xRightarrow{k_3} \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{H}(\text{g})$: (4) 成長反応

$\text{H}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) + \text{M}(\text{g}) \xRightarrow{k_4} \text{HO}_2(\text{g}) + \text{M}(\text{g})$: (5)
停止反応

Mは反応に関与しない第3体の化学種である



(2),(3)の反応では, 消費する以上のラジカルが生成する 連鎖分岐反応である。ラジカル数が指数関数的に増加すれば爆発反応となる。これらの(2), (3)の反応は, 標準反応エンタルピーがそれぞれ+70 kJ mol⁻¹, +9.2 kJ mol⁻¹と吸熱反応である。



(4)の反応では, 標準反応エンタルピーが-63 kJ mol⁻¹と発熱反応である。ラジカル数は等しいので連鎖成長反応である。

(2),(3) の吸熱反応と(4)の発熱反応のバランスで着火誘導期間では温度がそれほど上昇しない。

爆発で温度が急上昇するのは，大量に生成したラジカルH, O, OH同士の再結合反応によるためである。

ちなみに，水素分子，酸素分子の解離エネルギーは432, 493 kJ mol⁻¹である。

(1)の水素原子生成速度を I_0 とする。

$$\begin{aligned}\frac{d[\text{H}]}{dt} &= I_0 - k_1[\text{H}][\text{O}_2] + k_2[\text{O}][\text{H}_2] + k_3[\text{H}_2][\text{OH}] - k_4[\text{H}][\text{O}_2][\text{M}] \\ \frac{d[\text{OH}]}{dt} &= k_1[\text{H}][\text{O}_2] + k_2[\text{O}][\text{H}_2] - k_3[\text{H}_2][\text{OH}] \\ \frac{d[\text{O}]}{dt} &= k_1[\text{H}][\text{O}_2] - k_2[\text{O}][\text{H}_2]\end{aligned}$$

$$[\text{O}] \simeq [\text{OH}] \ll [\text{H}]$$

とし、O, OHに定常状態近似を用いる

$$\begin{aligned}\frac{d[\text{OH}]}{dt} &= 0 = k_1[\text{H}][\text{O}_2] + k_2[\text{O}][\text{H}_2] - k_3[\text{H}_2][\text{OH}] \\ \frac{d[\text{O}]}{dt} &= 0 = k_1[\text{H}][\text{O}_2] - k_2[\text{O}][\text{H}_2]\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
[\text{O}] &= \frac{k_1 [\text{H}][\text{O}_2]}{k_2 [\text{H}_2]} \\
[\text{OH}] &= \frac{k_1 [\text{H}][\text{O}_2] + k_2 [\text{O}][\text{H}_2]}{k_3 [\text{H}_2]} \\
&= \frac{k_1 [\text{H}][\text{O}_2] + k_2 k_1 [\text{H}][\text{O}_2][\text{H}_2] / (k_2 [\text{H}_2])}{k_3 [\text{H}_2]} \\
&= \frac{2k_1 [\text{H}][\text{O}_2]}{k_3 [\text{H}_2]}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[\text{H}]}{dt} &= I_0 - k_1 [\text{H}][\text{O}_2] + k_2 [\text{H}_2] \frac{k_1 [\text{H}][\text{O}_2]}{k_2 [\text{H}_2]} \\
&\quad + k_3 [\text{H}_2] \frac{2k_1 [\text{H}][\text{O}_2]}{k_3 [\text{H}_2]} - k_4 [\text{H}][\text{O}_2][\text{M}] \\
&= I_0 + 2k_1 [\text{H}][\text{O}_2] - k_4 [\text{H}][\text{O}_2][\text{M}] \\
&= I_0 + \underbrace{(2k_1 [\text{O}_2])}_{=\alpha} - \underbrace{k_4 [\text{O}_2][\text{M}]}_{=\beta} [\text{H}]
\end{aligned}$$

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = I_0 + (\alpha - \beta)[\text{H}]$$

$$\frac{d[\text{H}]}{I_0 + (\alpha - \beta)[\text{H}]} = dt$$

$$\frac{d \ln \{ I_0 + (\alpha - \beta)[\text{H}] \}}{d[\text{H}]} = \frac{1}{I_0 + (\alpha - \beta)[\text{H}]} (\alpha - \beta)$$

$$\frac{1}{\alpha - \beta} \int_0^{[\text{H}]} \frac{d \ln \{ I_0 + (\alpha - \beta)[\text{H}]' \}}{d[\text{H}]'} d[\text{H}]' = \int_0^t dt'$$

$$\frac{1}{\alpha - \beta} [\ln \{ I_0 + (\alpha - \beta)[\text{H}]' \}]_0^{[\text{H}]} = t$$

$$\ln \{ I_0 + (\alpha - \beta)[\text{H}] \} - \ln I_0 = (\alpha - \beta)t$$

$$\frac{I_0 + (\alpha - \beta)[\text{H}]}{I_0} = e^{(\alpha - \beta)t}$$

$$I_0 + (\alpha - \beta)[\text{H}] = I_0 e^{(\alpha - \beta)t}$$

$$[\text{H}] = \frac{I_0}{\alpha - \beta} [e^{(\alpha - \beta)t} - 1]$$

$$[H] = \frac{I_0}{\alpha - \beta} [e^{(\alpha - \beta)t} - 1]$$

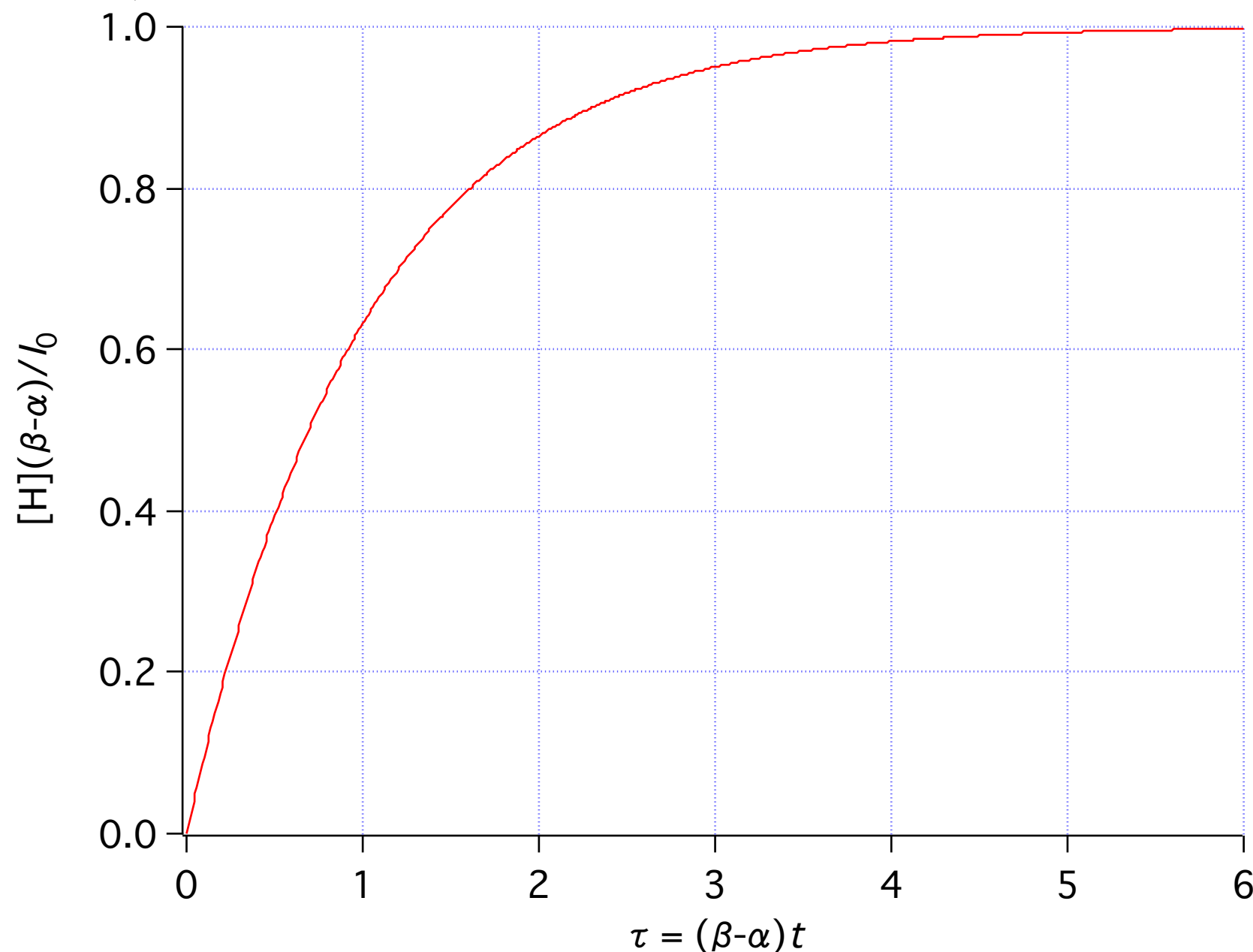
$$\alpha < \beta, \quad (2k_1[O_2] < k_4[O_2][M])$$

$$[H] = \frac{I_0}{\beta - \alpha} [1 - e^{-(\beta - \alpha)t}]$$

$$\frac{\beta - \alpha}{I_0} [H] = 1 - e^{-\tau}, \quad \tau = (\beta - \alpha)t$$

水素ラジカル
は一定の値に
留まる

停止反応(4)が
効いている

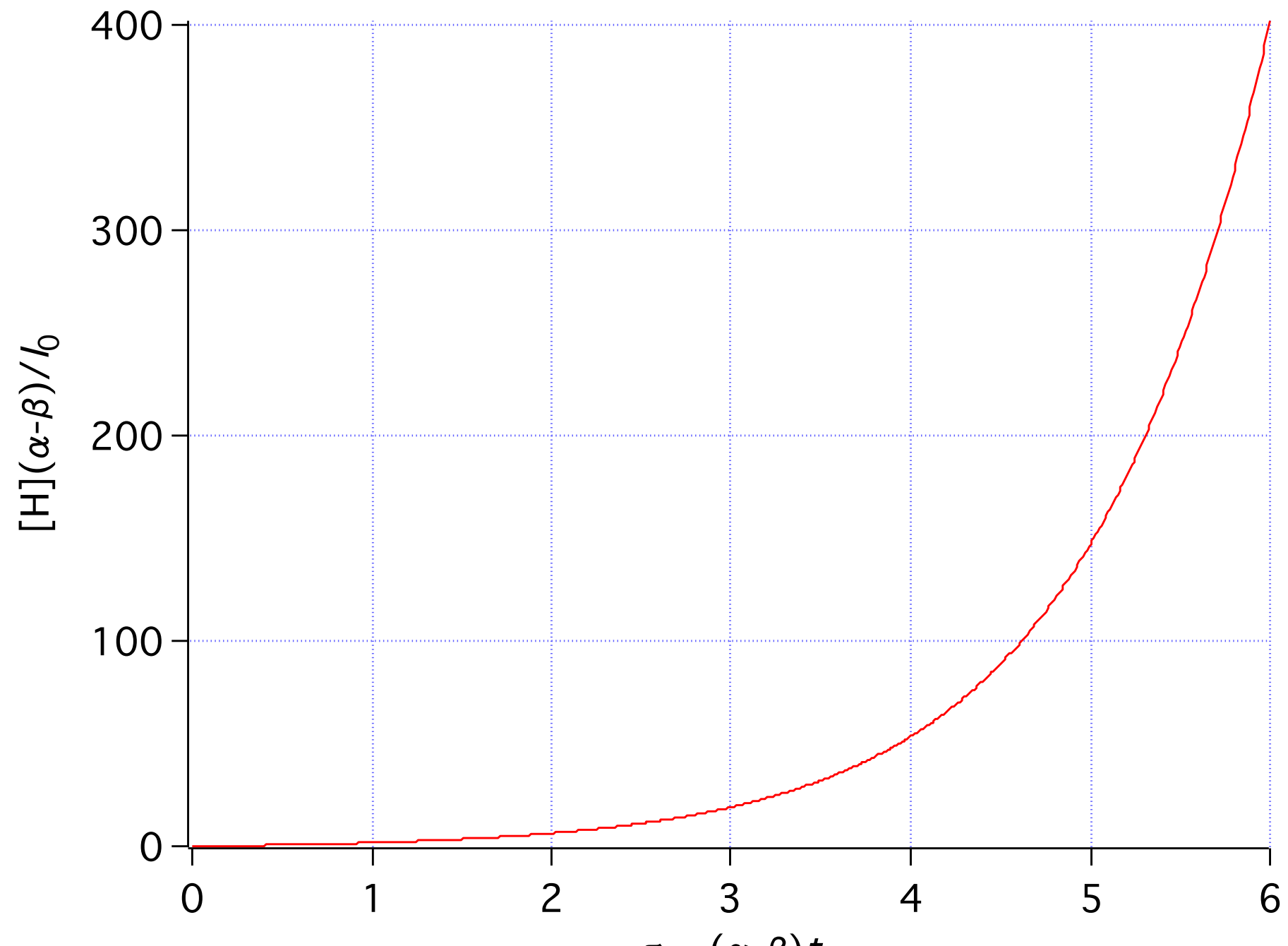


$$\alpha > \beta, \quad (2k_1[\text{O}_2] > k_4[\text{O}_2][\text{M}])$$

$$[\text{H}] = \frac{I_0}{\alpha - \beta} [e^{(\alpha - \beta)t} - 1]$$

$$\frac{\alpha - \beta}{I_0} [\text{H}] = e^\tau - 1, \quad \tau = (\alpha - \beta)t$$

水素ラジカル
は爆発的に増
加する



縦軸のスケールが
100倍大きいことに
注意