

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）

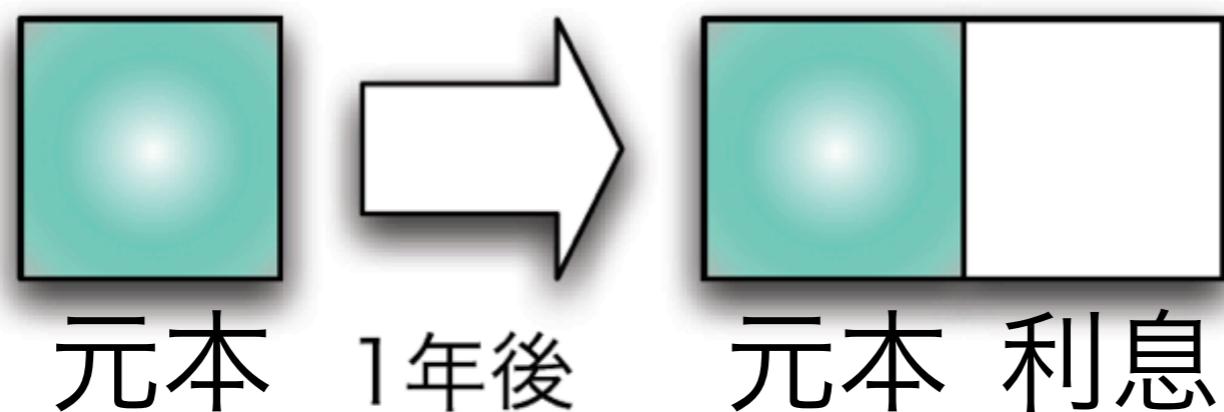
数学の復習を少々！

eってなんなん？

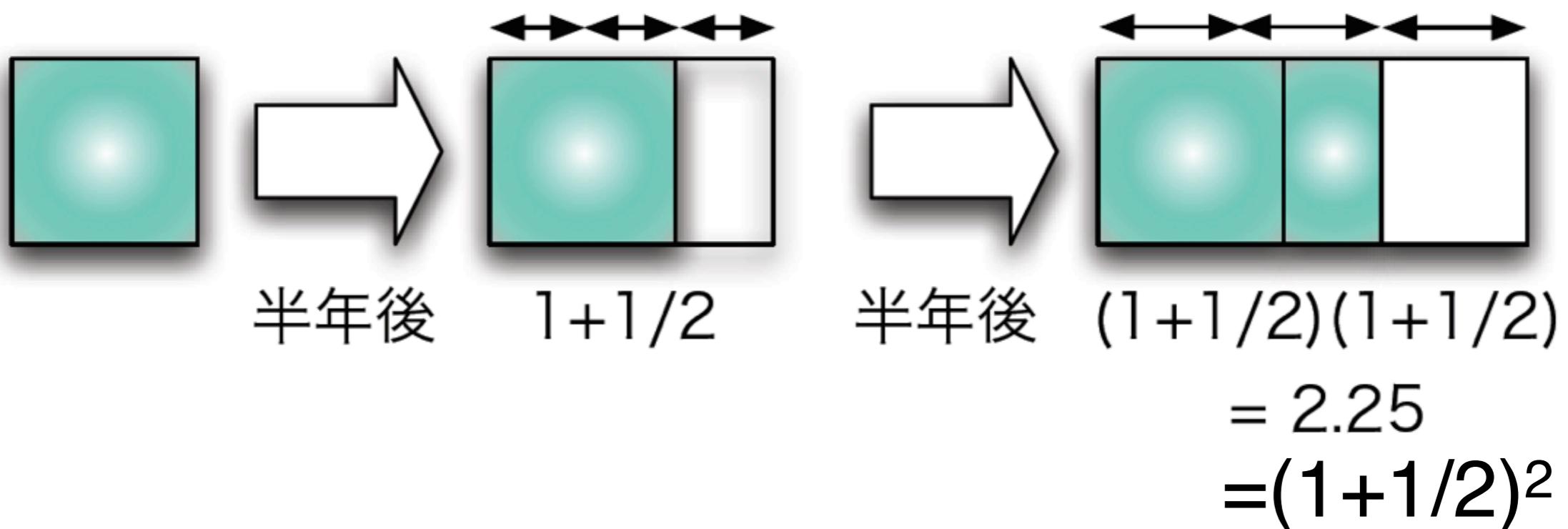
eの定義

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？

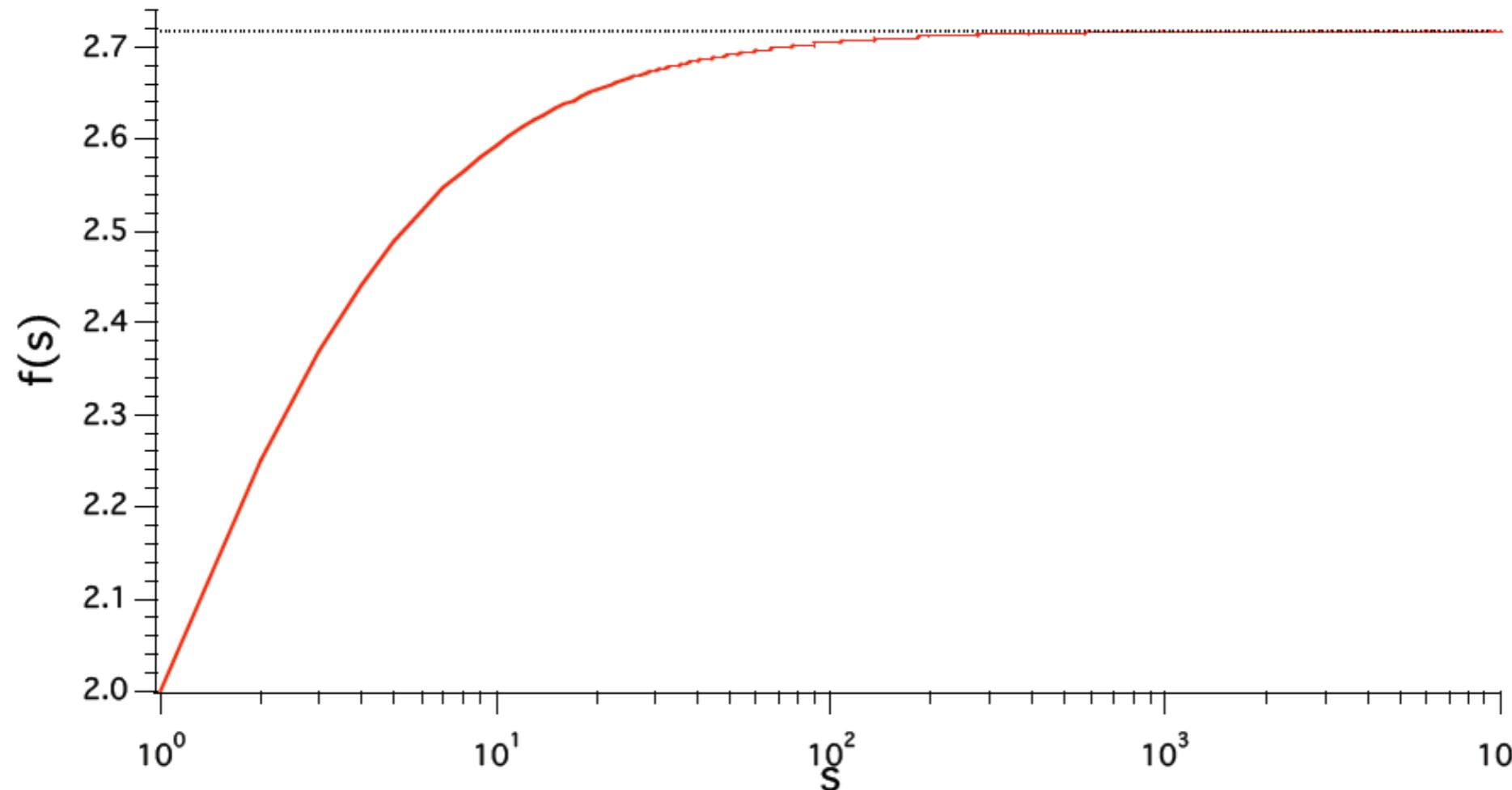
$$(1 + \frac{1}{365})^{365} = 2.7145\dots$$

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。

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

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

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

底 base

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

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

底eの場合
自然対数
natural
logarithm

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

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

$$\boxed{\ln(AB) = \ln A + \ln B}$$

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

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

$$\boxed{\ln(A/B) = \ln A - \ln B}$$

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

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

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

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

$e^{\ln x} = y$
両辺の \ln をとる

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

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

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

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

以下の置き換えを行う

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

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

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

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

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

微分したら元に戻る関数

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

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

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

$$\ln f = x + c$$

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

$$\frac{de^{Ax}}{dx} :$$

$$X = Ax, \quad \frac{de^{Ax}}{dx} = \frac{de^X}{dX} \frac{dX}{dx} = e^X A = Ae^{Ax}$$

$$\frac{de^{Ax^2}}{dx} :$$

$$X = Ax^2, \quad \frac{de^{Ax^2}}{dx} = \frac{de^X}{dX} \frac{dX}{dx} = e^X (2Ax) = 2Axe^{Ax^2}$$

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

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

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

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

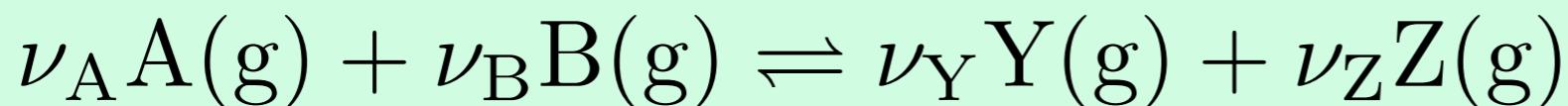
$$h = \frac{1}{s}, \quad b = \lim_{s \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{1}{s}\right)^s = e$$

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

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

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

例 $\text{NO}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + \text{NO}(\text{g})$



物質量（モル数）はある時間 t で

$$n_A(t) = n_{A0} - \nu_A \xi(t), \quad n_B = n_{B0} - \nu_B \xi(t)$$

$$n_Y(t) = n_{Y0} + \nu_Y \xi(t), \quad n_Z(t) = n_{Z0} + \nu_Z \xi(t)$$

ゼロは初期（反応前）の物質量、 ξ は反応進行度

$$\frac{dn_A(t)}{dt} = -\nu_A \frac{d\xi(t)}{dt}$$

$$\frac{dn_B(t)}{dt} = -\nu_B \frac{d\xi(t)}{dt}$$

物質量の
時間変化は $\frac{dn_Y(t)}{dt} = \nu_Y \frac{d\xi(t)}{dt}$

$$\frac{dn_Z(t)}{dt} = \nu_Z \frac{d\xi(t)}{dt}$$

体積V一定を仮定すれば

V で割ると

$$\frac{1}{V} \frac{dn_A(t)}{dt} = \frac{d[A]}{dt} = -\frac{\nu_A}{V} \frac{d\xi(t)}{dt}$$

$$\frac{1}{V} \frac{dn_B(t)}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = -\frac{\nu_B}{V} \frac{d\xi(t)}{dt}$$

$$\frac{1}{V} \frac{dn_Y(t)}{dt} = \frac{d[Y]}{dt} = \frac{\nu_Y}{V} \frac{d\xi(t)}{dt}$$

$$\frac{1}{V} \frac{dn_Z(t)}{dt} = \frac{d[Z]}{dt} = \frac{\nu_Z}{V} \frac{d\xi(t)}{dt}$$

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

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

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

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

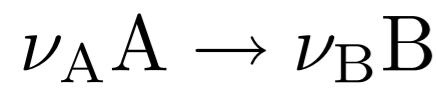
$$\frac{d[Z]}{dt} = +\nu_Z v(t)$$

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

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

:reactants

:products



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

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

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

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

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

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

体積の時間変化を考えないといけない

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

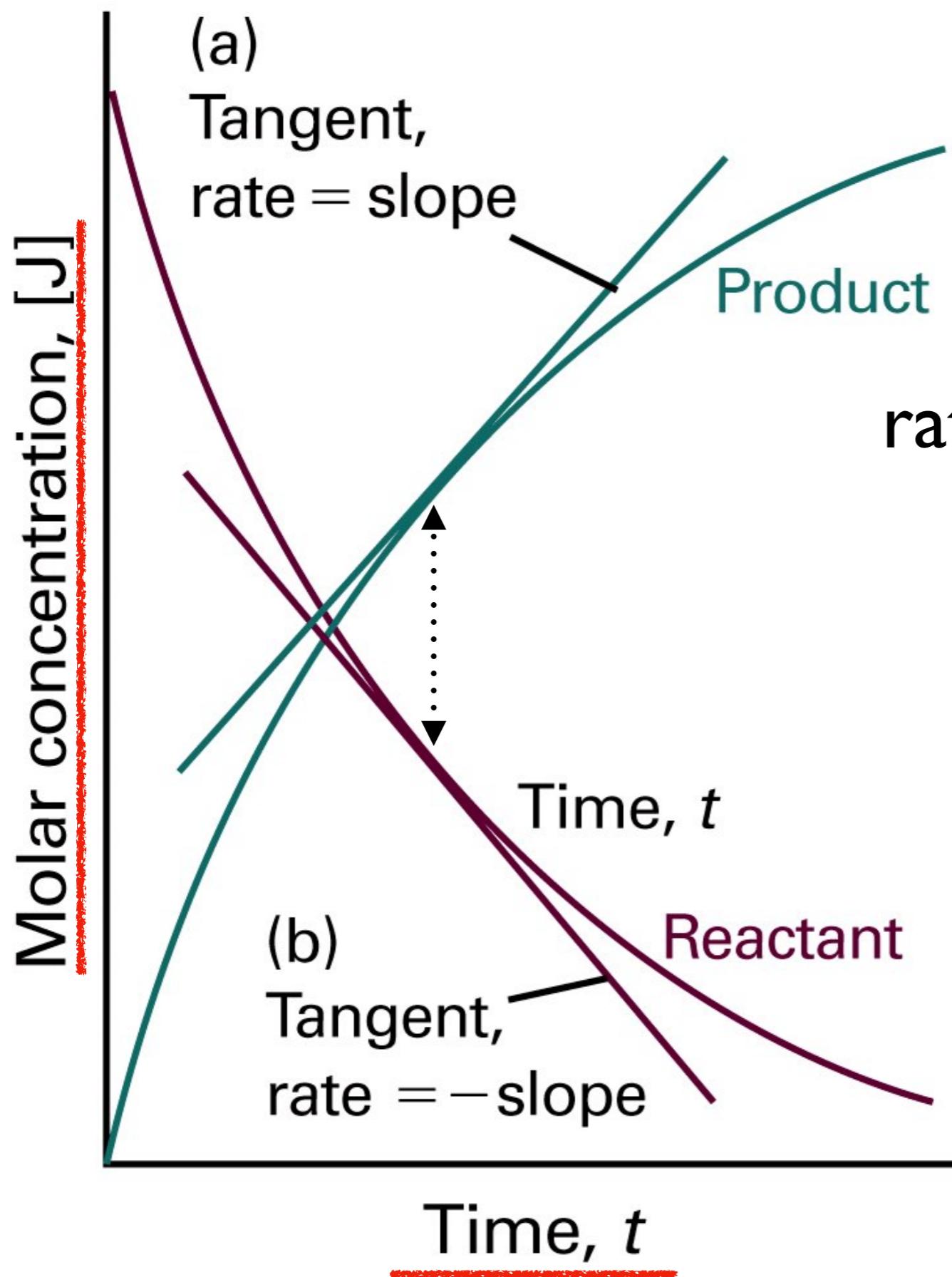
$$= \nu_B \frac{d\xi}{dt}$$

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

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

体積 V が変化するとなれば
例えば圧力一定

濃度変化だから
反応速度を決めれない



rate = \pm slopeにはならない

Why?

答:

slopeを化学量論数で
割らないといけない

Figure 22-3

Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition

© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

反応速度(reaction rate, rate of reaction) $v(t)$ 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(rate equation)という。

例： $2\text{NO(g)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow 2\text{NO}_2\text{(g)}$ 素反応だと仮定する

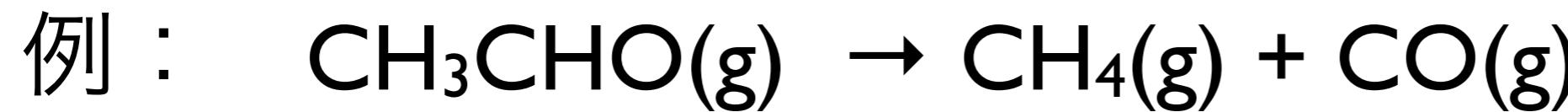
$$v(t) = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}]}{dt} = -\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt}$$

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

m は必ずしも化学量論数 ν_A, ν_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



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



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

v の単位 $[\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}]$

k の単位は、反応速度式の形による。

$$v = k_0 \quad k_0 \text{ の単位 } \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

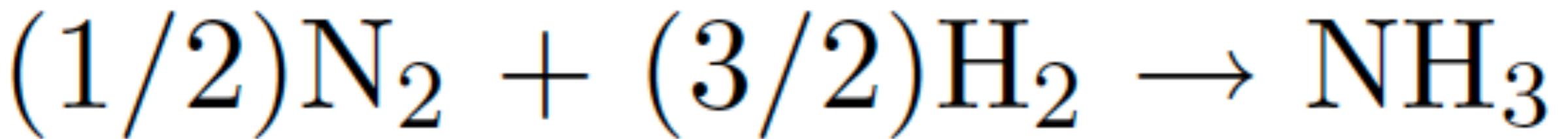
$$v = k_1[A] \quad k_1 \text{ の単位 } \text{ s}^{-1}$$

$$v = k_2[A]^2 \quad k_2 \text{ の単位 } \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$$

素反応 elementary reaction

複雑な化学反応を解明していくと,逐次にあるいは並行して起こる基本的ないくつかの反応に分解され,最終的には,二分子衝突による反応やエネルギー移動といった单一過程に帰着する.これを**素反応**という

全反応



窒素の固定化 Haber-Bosch反応 1906

鉄を主体とした触媒上で水素と窒素を

400 - 600 °C, 200 - 1000 atmの

高温・高圧状態で直接反応させ, アンモニアを
生産する方法である。

素反応 elementary reaction

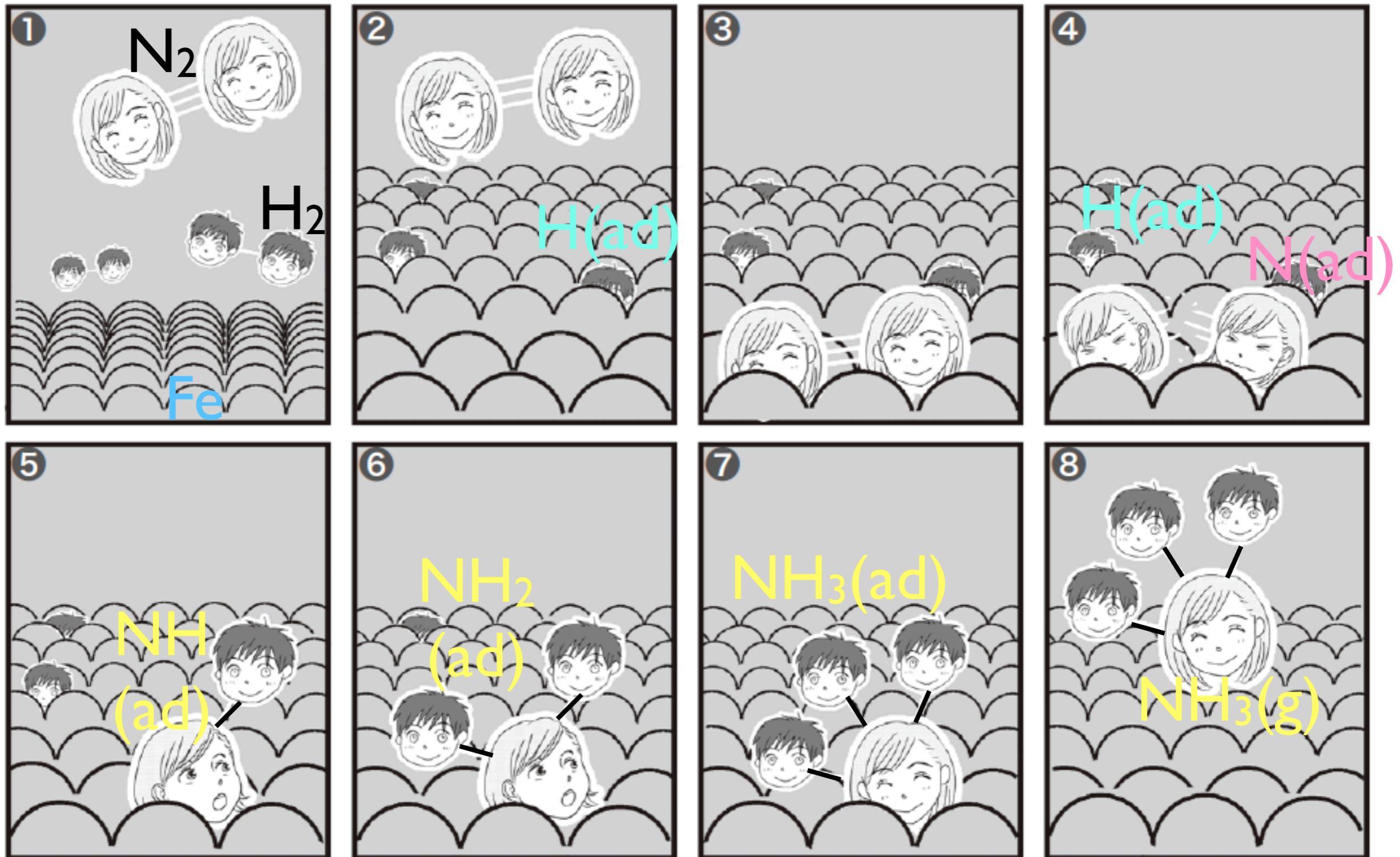
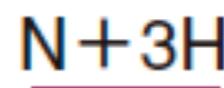


図 3 Haber-Bosch²⁸ 反応の素反応過程



律速段階である窒素の解離吸着だけに反応速度論を適用し、残りの過程（図3の⑤～⑧）は局所的に平衡だ^{*15}と近似して、どの程度アンモニアが生成していくかを図4のデータを使って理論的に計算したの^{*16}。その理論的に求められたアンモニアの生成速度が、実用触媒についての実験結果とドンピシャ（2倍以内）で一致して、ようやく70年の謎が解けたのよ。

*15 系全体は平衡ではないため。

*16 P. Stoltze, J. K. Nørskov, *Phy. Rev. Lett.*, **55**, 2502 (1985).

1980年代
Ertl

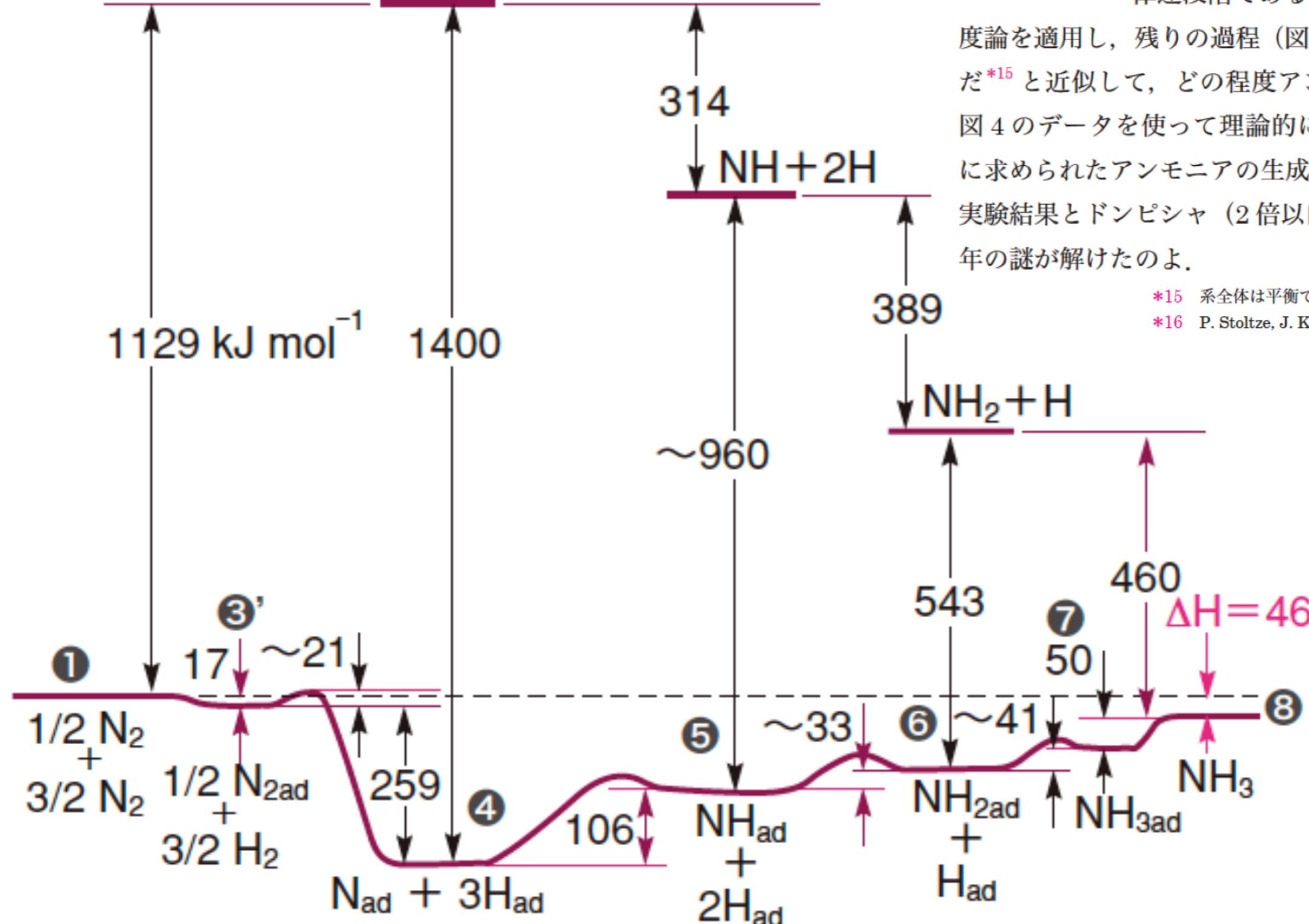
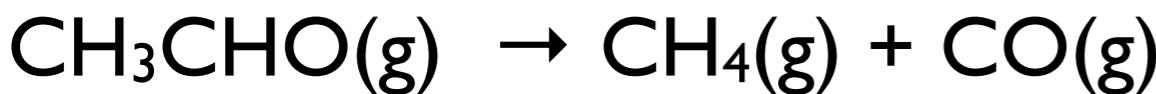


図4 Haber-Bosch 反応の素反応過程の
エネルギーダイアグラム
黒丸の番号は図3に対応。
29

1番目の例



$$v(t) = k[\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}$$

Is this reaction a chain reaction? If so, identify the initiation, propagation, inhibition, and termination step(s). Determine the rate laws for $\text{CH}_4\text{(g)}$, $\text{CH}_3\text{(g)}$, and $\text{CH}_3\text{CO(g)}$. Show that if you assume the steady-state approximation for the intermediate species, $\text{CH}_3\text{(g)}$ and $\text{CH}_3\text{CO(g)}$, the rate law for methane formation is given by

$$\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = \left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2} k_2 [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}$$

This is a chain reaction.

Initiation step: (1)

Propagation steps: (2), (3)

Termination step: (4)

The rate laws for $\text{CH}_4\text{(g)}$, $\text{CH}_3\text{(g)}$, and $\text{CH}_3\text{CO(g)}$ are

$$\begin{aligned}\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} &= k_2[\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{CHO}] \\ \frac{d[\text{CH}_3]}{dt} &= k_1[\text{CH}_3\text{CHO}] - k_2[\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{CHO}] + k_3[\text{CH}_3\text{CO}] - k_4[\text{CH}_3]^2 \\ \frac{d[\text{CH}_3\text{CO}]}{dt} &= k_2[\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{CHO}] - k_3[\text{CH}_3\text{CO}]\end{aligned}$$

Assuming the steady-state approximation for the appropriate intermediates, we find

$$\begin{aligned}\frac{d[\text{CH}_3\text{CO}]}{dt} &= 0 = k_2[\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{CHO}] - k_3[\text{CH}_3\text{CO}] \\ [\text{CH}_3\text{CO}] &= \frac{k_2}{k_3}[\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{CHO}]\end{aligned}\quad (1)$$

and (using Equation 1 to express $[\text{CH}_3\text{CO}]$)

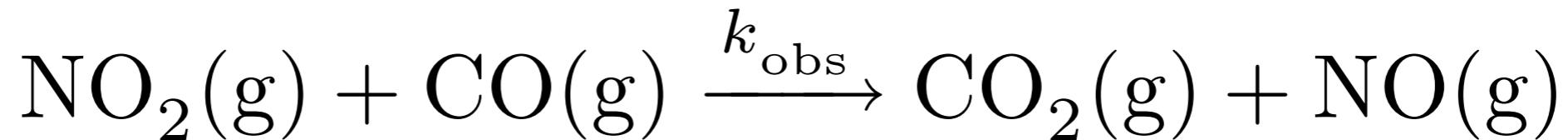
$$\begin{aligned}\frac{d[\text{CH}_3]}{dt} &= k_1[\text{CH}_3\text{CHO}] - k_2[\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{CHO}] + k_3[\text{CH}_3\text{CO}] - k_4[\text{CH}_3]^2 \\ 0 &= k_1[\text{CH}_3\text{CHO}] - k_2[\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{CHO}] + k_2[\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{CHO}] - k_4[\text{CH}_3]^2 \\ [\text{CH}_3] &= \left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2} [\text{CH}_3\text{CHO}]^{1/2}\end{aligned}$$

Substituting this expression into the rate law for methane gives

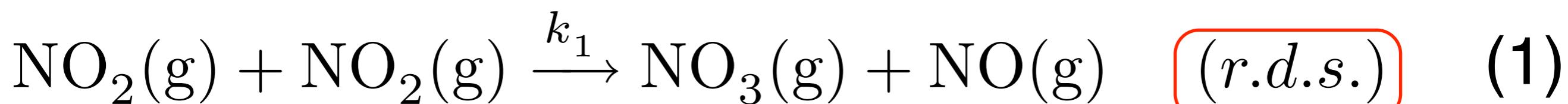
$$\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = k_2 \left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2} [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}$$

2番目の例

全反応 overall reaction



素反応 elementary reaction



$v_{(1)} \ll v_{(2)}$ $v(t) = k_{\text{obs}}[\text{NO}_2][\text{CO}]$ 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

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

- 素反応にわける
- 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

$$\text{反応速度式 } v = k[A]^m[B]^n$$

実験で求める未知数は3つ: k, m, n

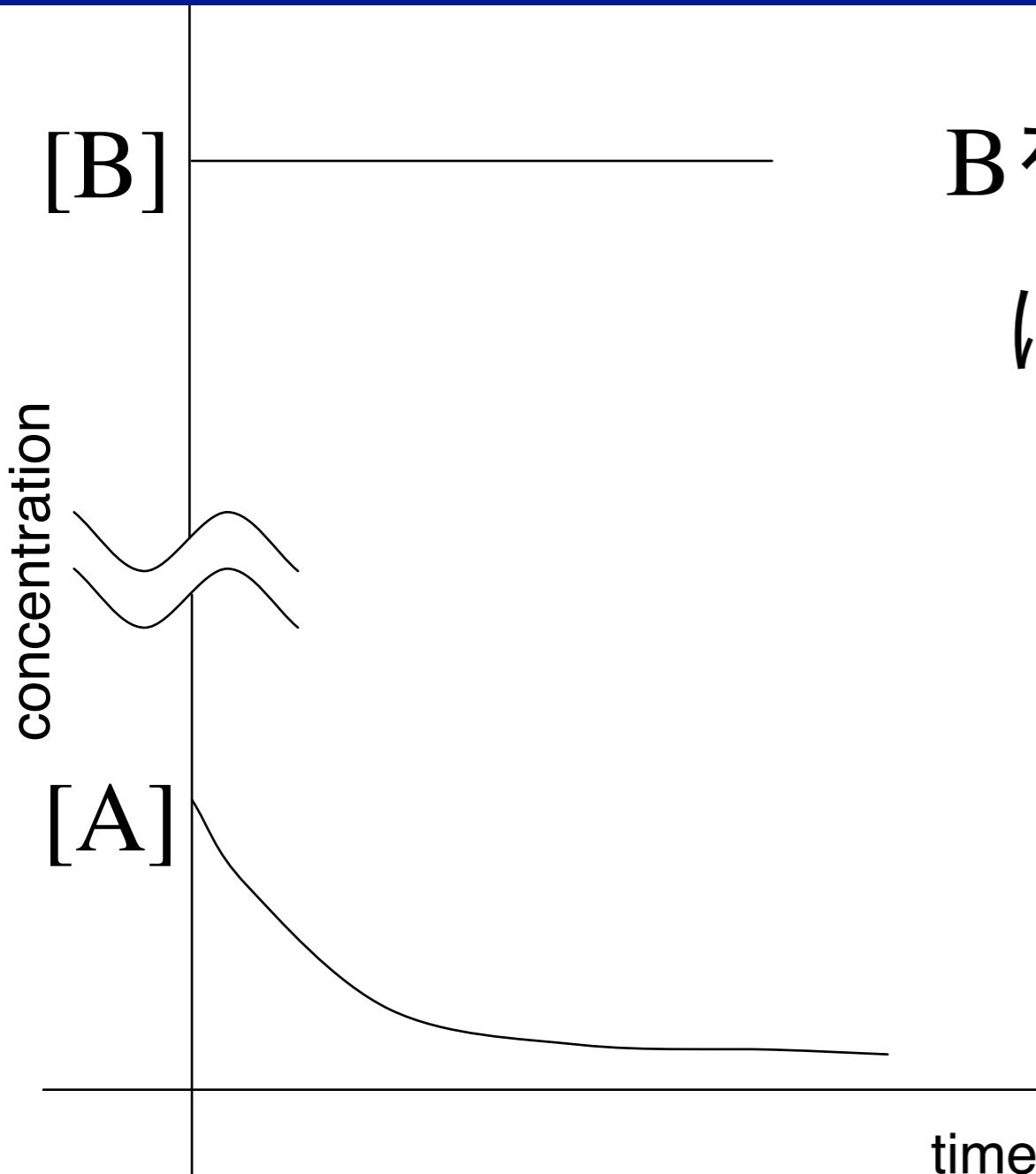
反応次数 m, n を先に決定し,
速度定数 k を求める。

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

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

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

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

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

$[A]_0$ 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數関数的に減少する

A → B

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

実験より 1 次反応である

変数分離

$$\frac{d[A]}{[A]} = -kdt$$

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

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

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

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

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

A → B

$A \rightarrow B$

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

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

$$\frac{dx}{x} = -kdt$$

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

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

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

integrate $[A]_0 \rightarrow [A]$, $X : \ln[A]_0 \rightarrow \ln[A]$

integrate $t_0 \rightarrow t$, $T : -kt_0 \rightarrow -kt$

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

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

実験より 1 次反応である

変数分離

最も丁寧に解こう！

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

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

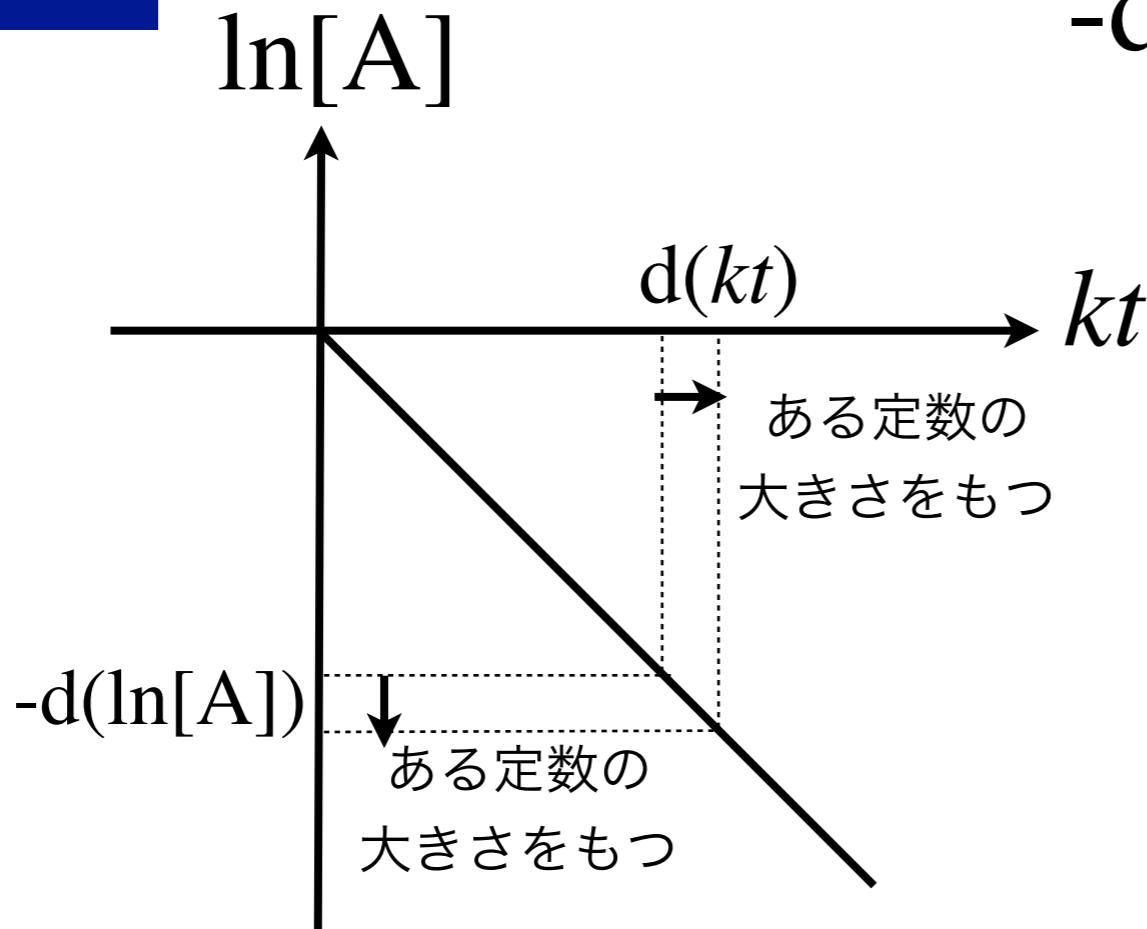
$$[A] = [A]_0 e^{-k(t - t_0)}$$

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

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

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

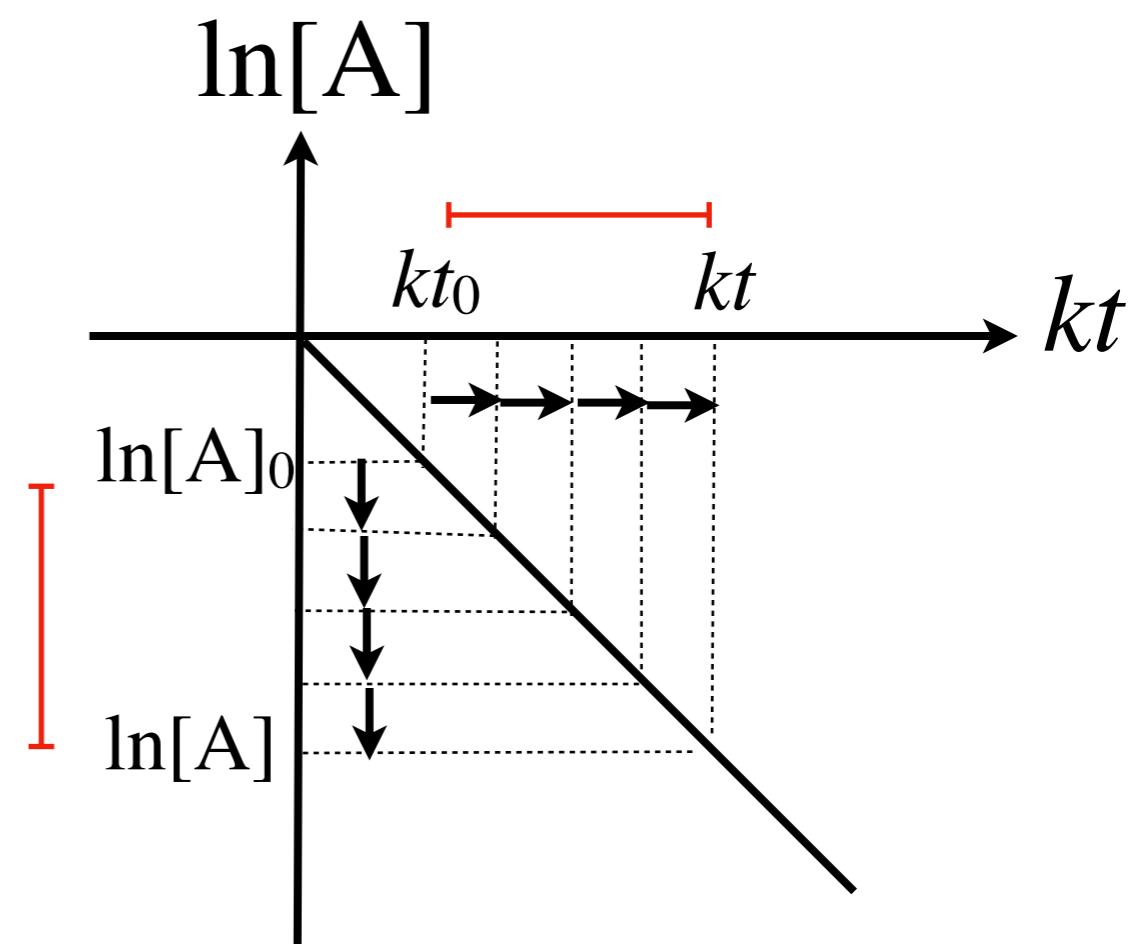
A → B

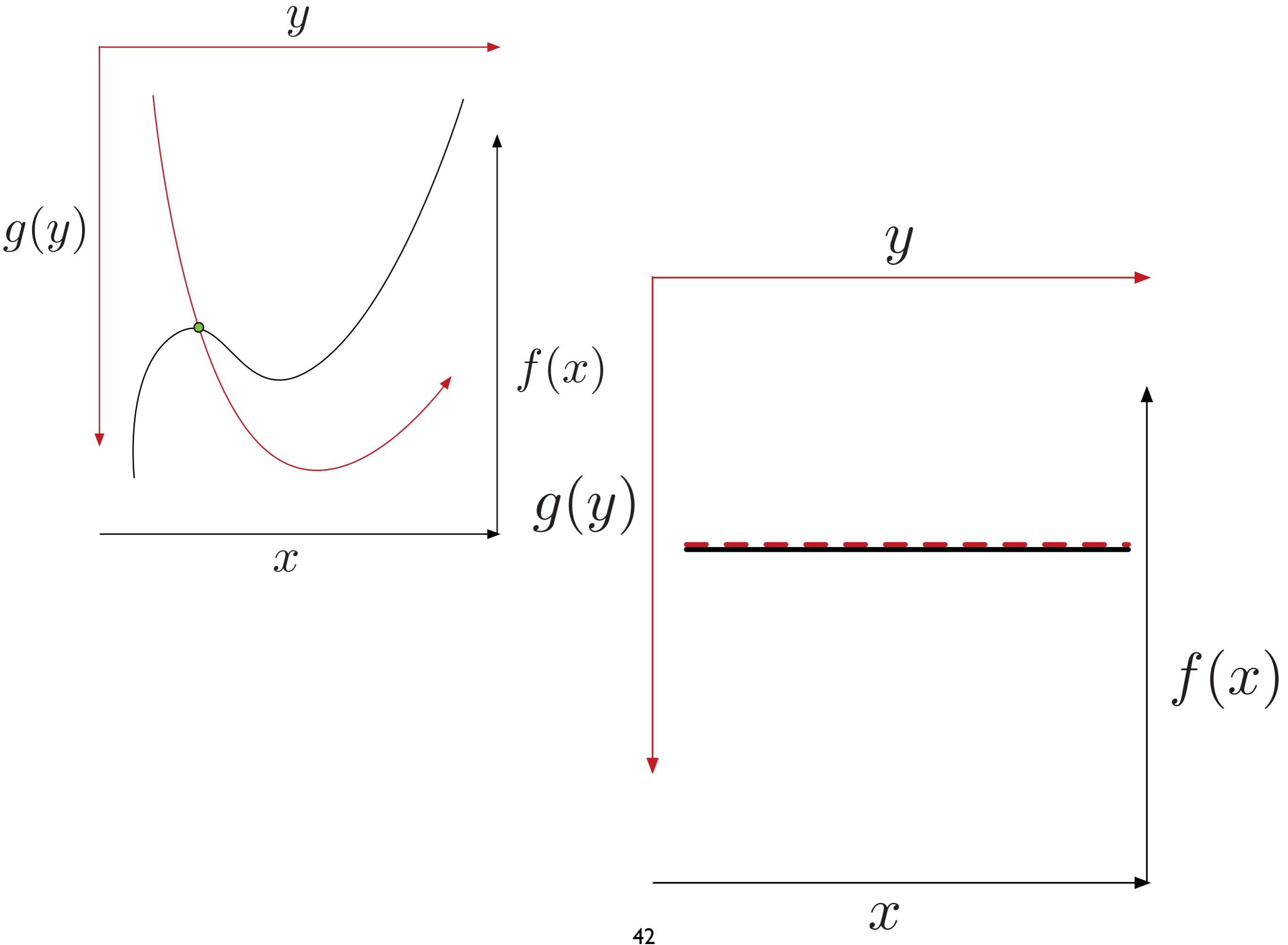


$$\begin{aligned}\ln[A]_0 - \ln[A] &= kt - kt_0 \\ &= k(t - t_0)\end{aligned}$$

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

$-d(\ln[A]) = d(kt) = \text{const.}$
すべての $[A], t$ で等号が成立するのは両辺が
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

$$A \rightarrow B$$

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

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

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

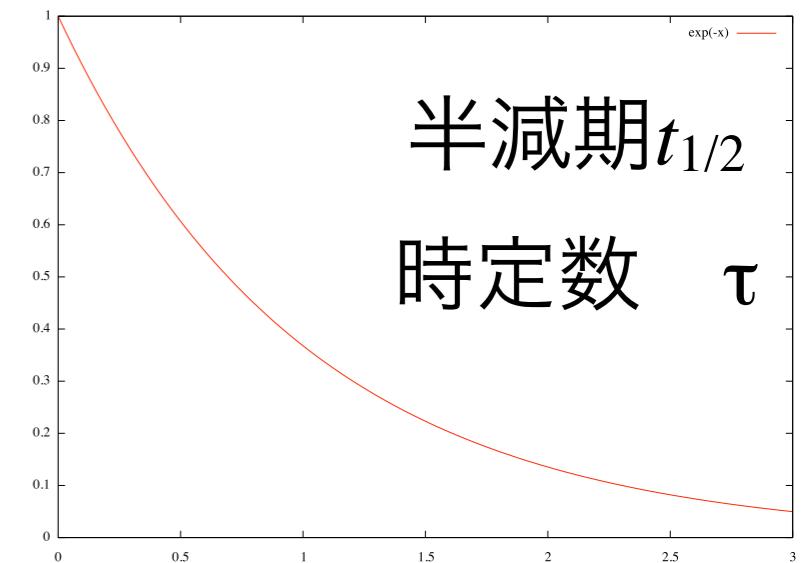
$$\beta = -k$$

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

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

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

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



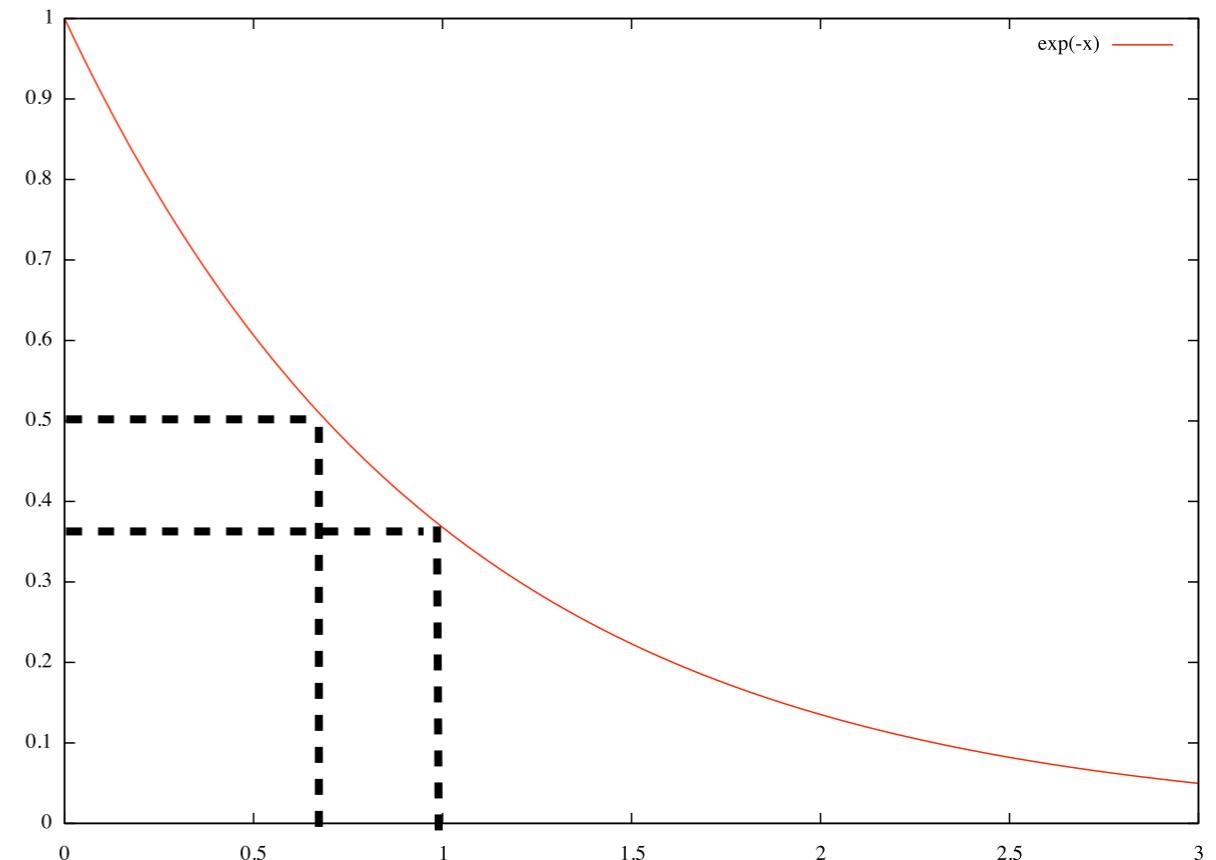
$$[\text{A}]/[\text{A}]_0 = e^{-1} = 1 / 2.718281828 \\ = 0.368$$

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

$$[\text{A}]/[\text{A}]_0 = 1 / 2$$

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

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

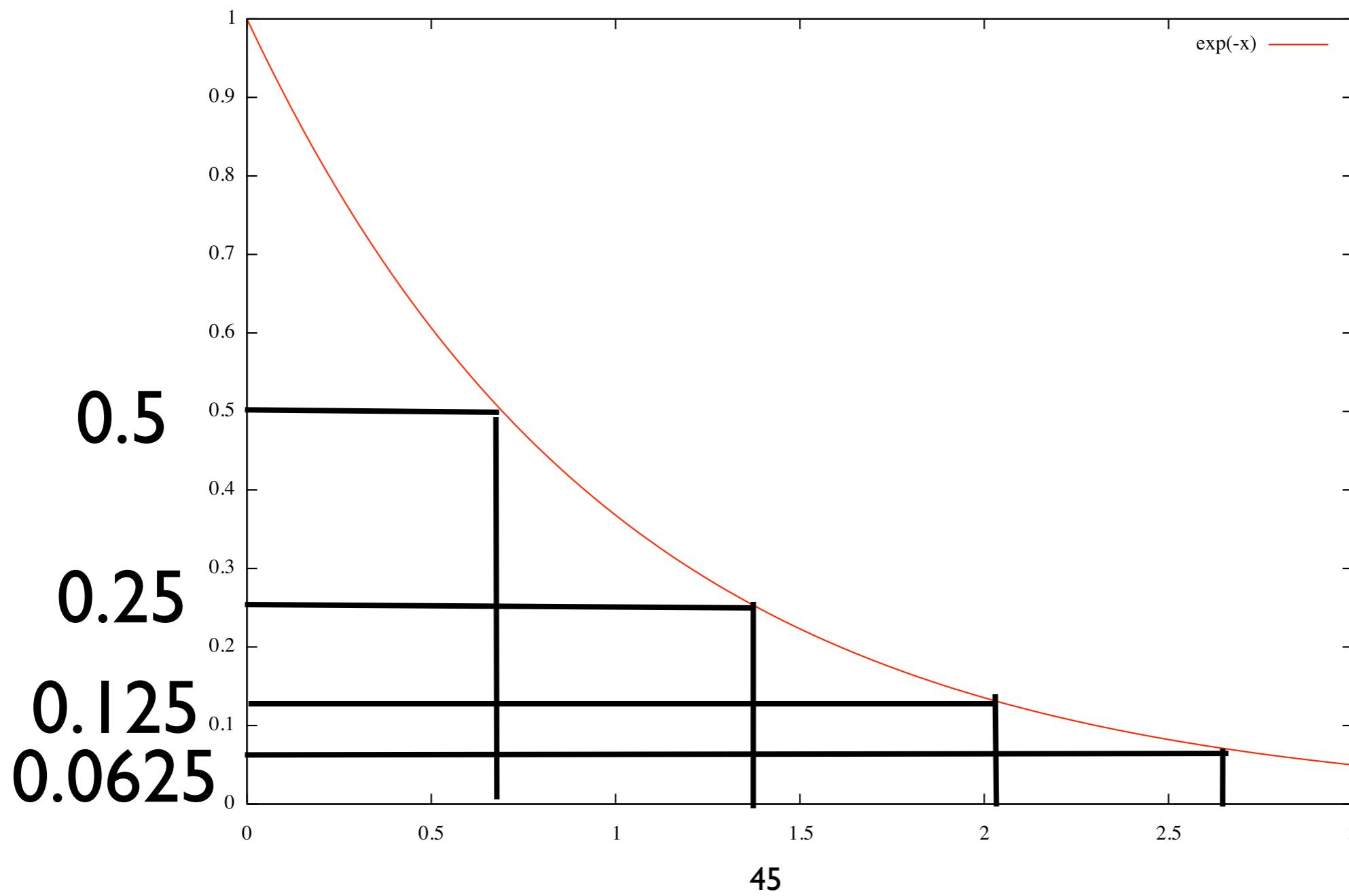


$$v(t) = -d[\text{N}_2\text{O}_5]/dt = k[\text{N}_2\text{O}_5]$$

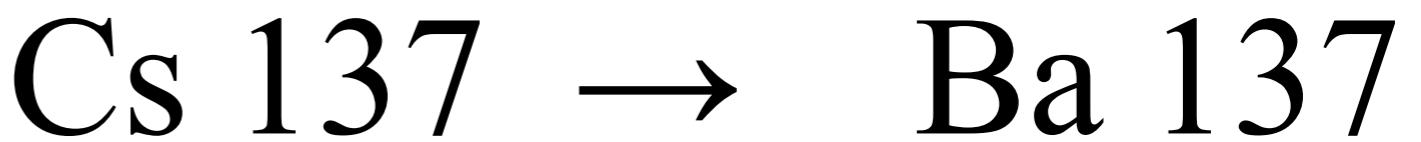
Cs 137 → Ba 137

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

1/10にするのに99.99年



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



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

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

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

$$t = n (\ln 10 / \ln 2) t_{1/2} = n 3.322 \times 30.1 \text{ 年}$$
$$= 99.99 n \text{ 年}$$

$$n=1, 1/10 \\ 100 \text{年}$$

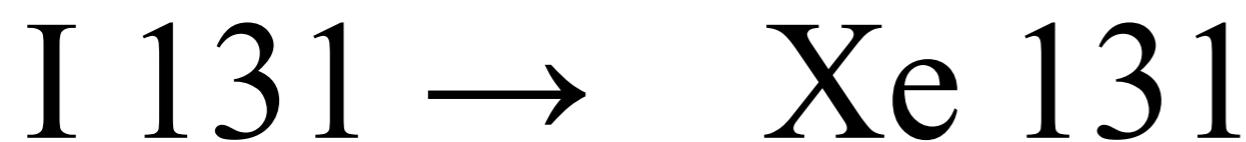
$$n=2, 1/100 \\ 200 \text{年}$$

$$n=3, 1/1000 \\ 300 \text{年}$$

$$n=4, 1/10000 \\ 400 \text{年}$$

ヨウ素 131

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

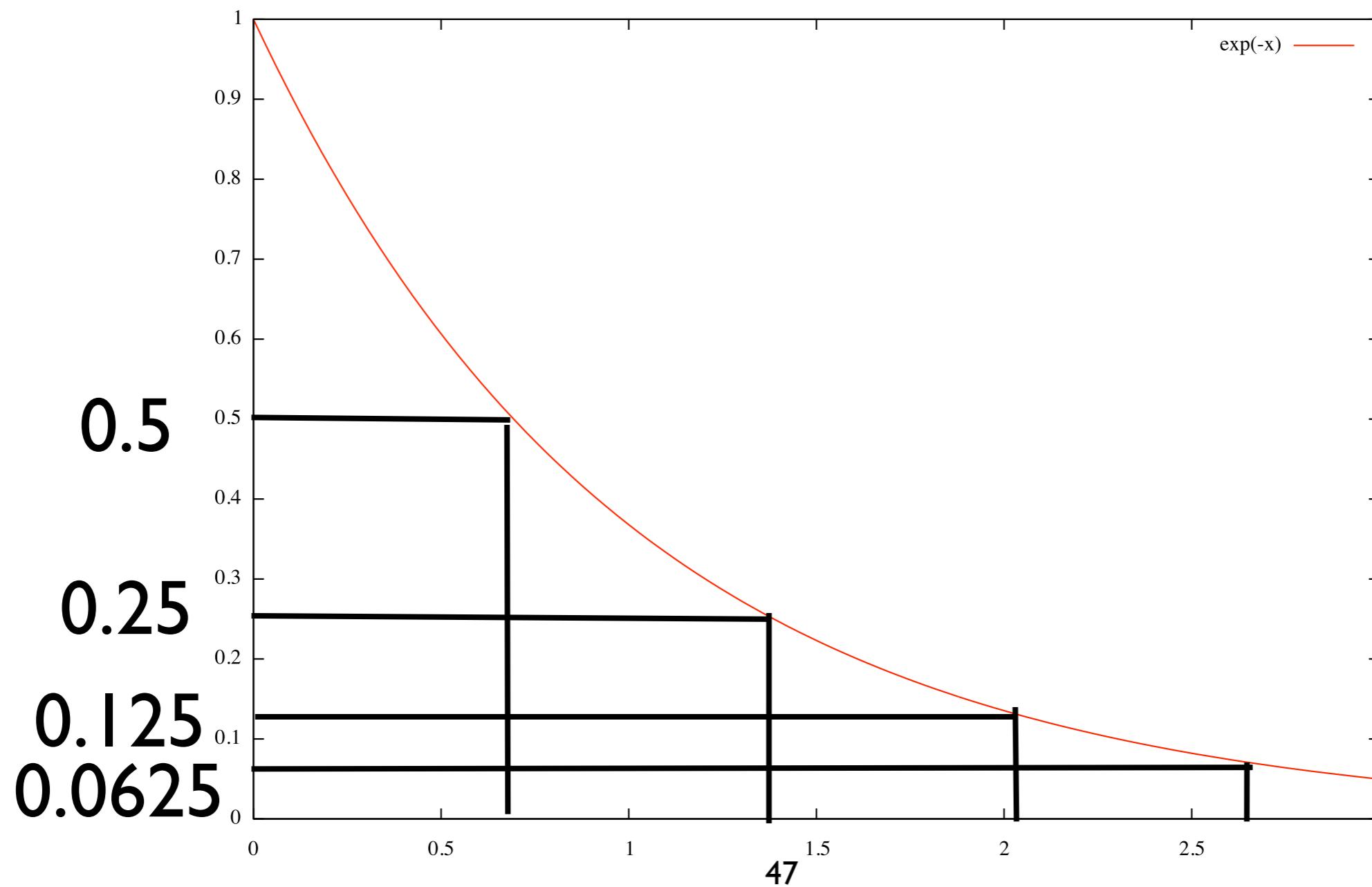


$$[A] = [A]_0 \exp\left(-\frac{\ln 2}{t_{1/2}} t\right)$$

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

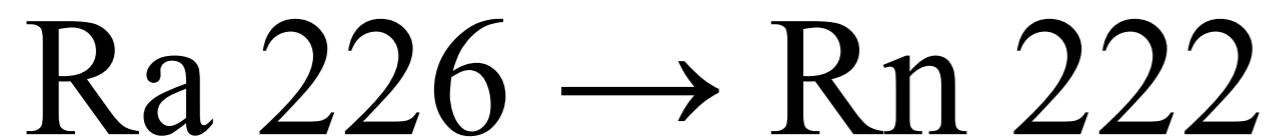
↓ ↑

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



ラジウム

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



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

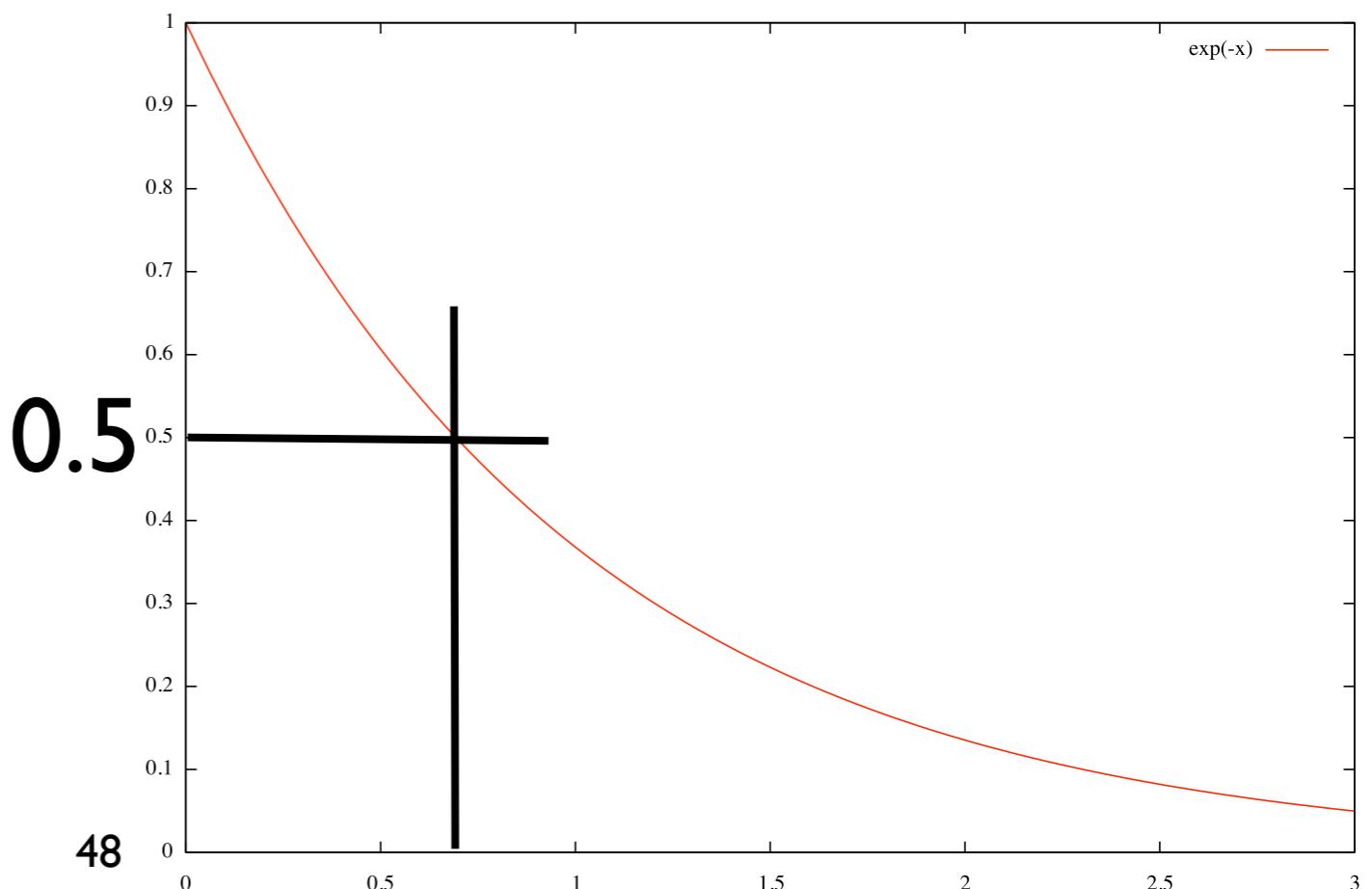
$$t_{1/2} = \ln(2)/k = 1600 \text{ 年}$$

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

一般的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キロメートル福島の第一原発から離れたところです。

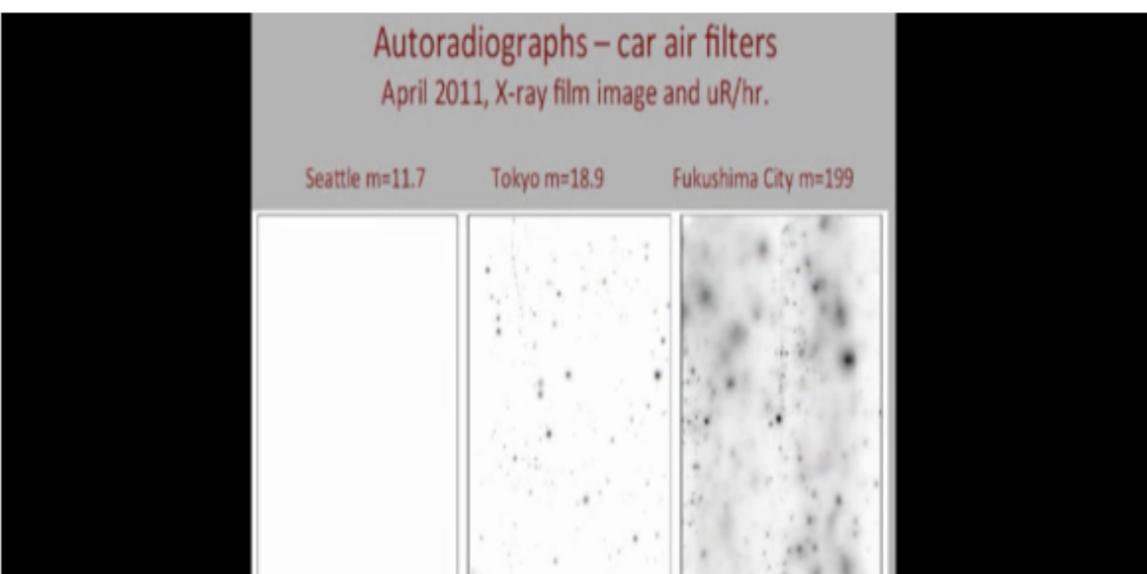
ホットパーティクル（高放射性粒子）は10マイクロ幅でした。呼吸として容易に吸い込める大きさであり、また肺の中にとどまることもできるサイズです。これはとても重要なことなのです、何故なら、もしあなたが保健物理学者なら、このホットパーティクルからの被爆量の計算をし、この粒子は生涯体内に残り、被爆し続けるものとして考察する必要があるからです。このホットパーティクル（高放射性粒子）に関しては、7%の人が肺癌になるとか、あるいは70%の人が皮膚癌になるとか、喉頭癌になる可能性があるだろうというふうにはっきり言えます。

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。 $P(\text{ペタ}) = 10^{15} \text{ } 310 \text{ Bq per particle}$ (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。



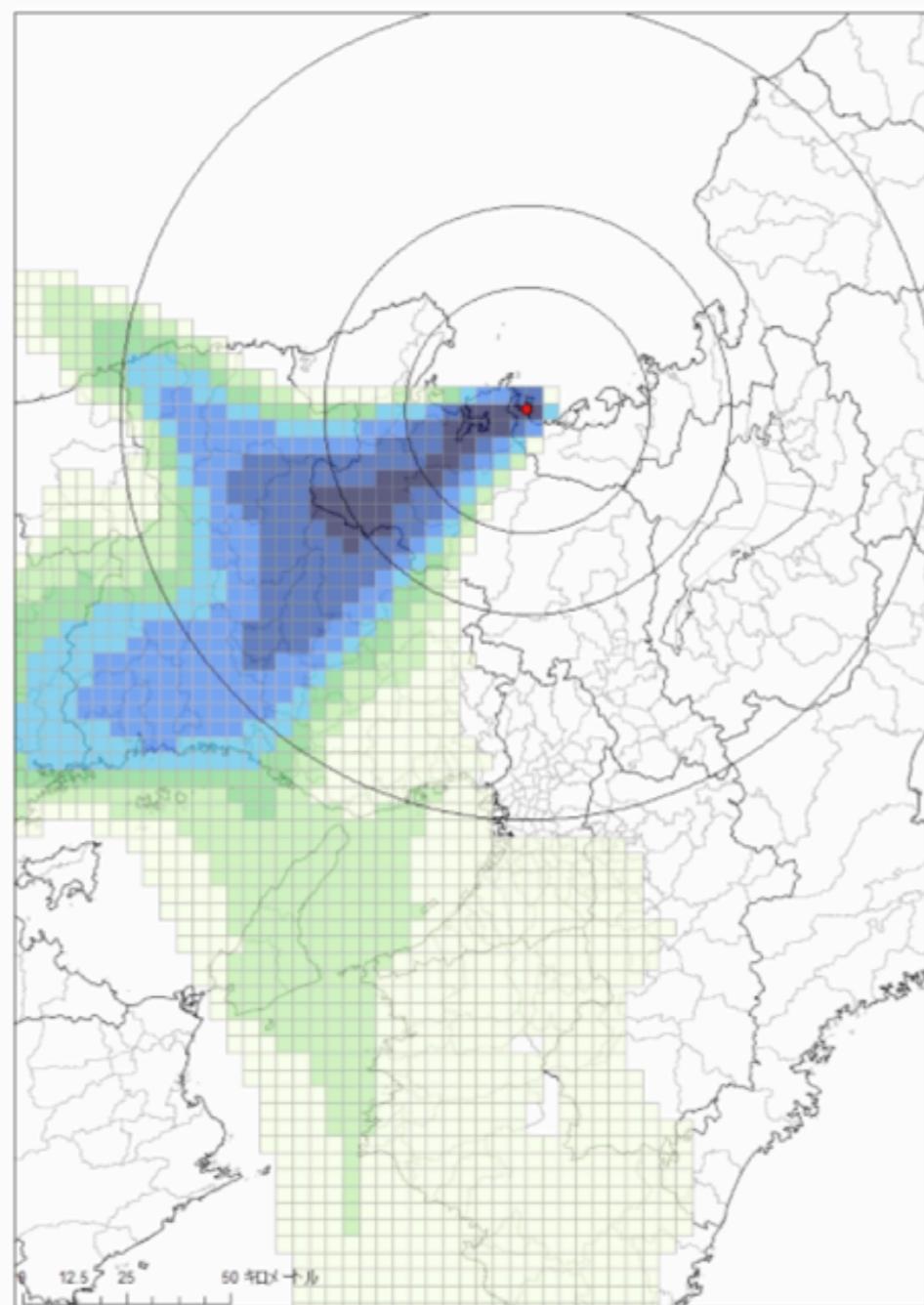
※肺に取り込まれたホットパーティクル（放射性物質を含んだ埃）が周囲の細胞を破壊している様子。

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 mSv 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

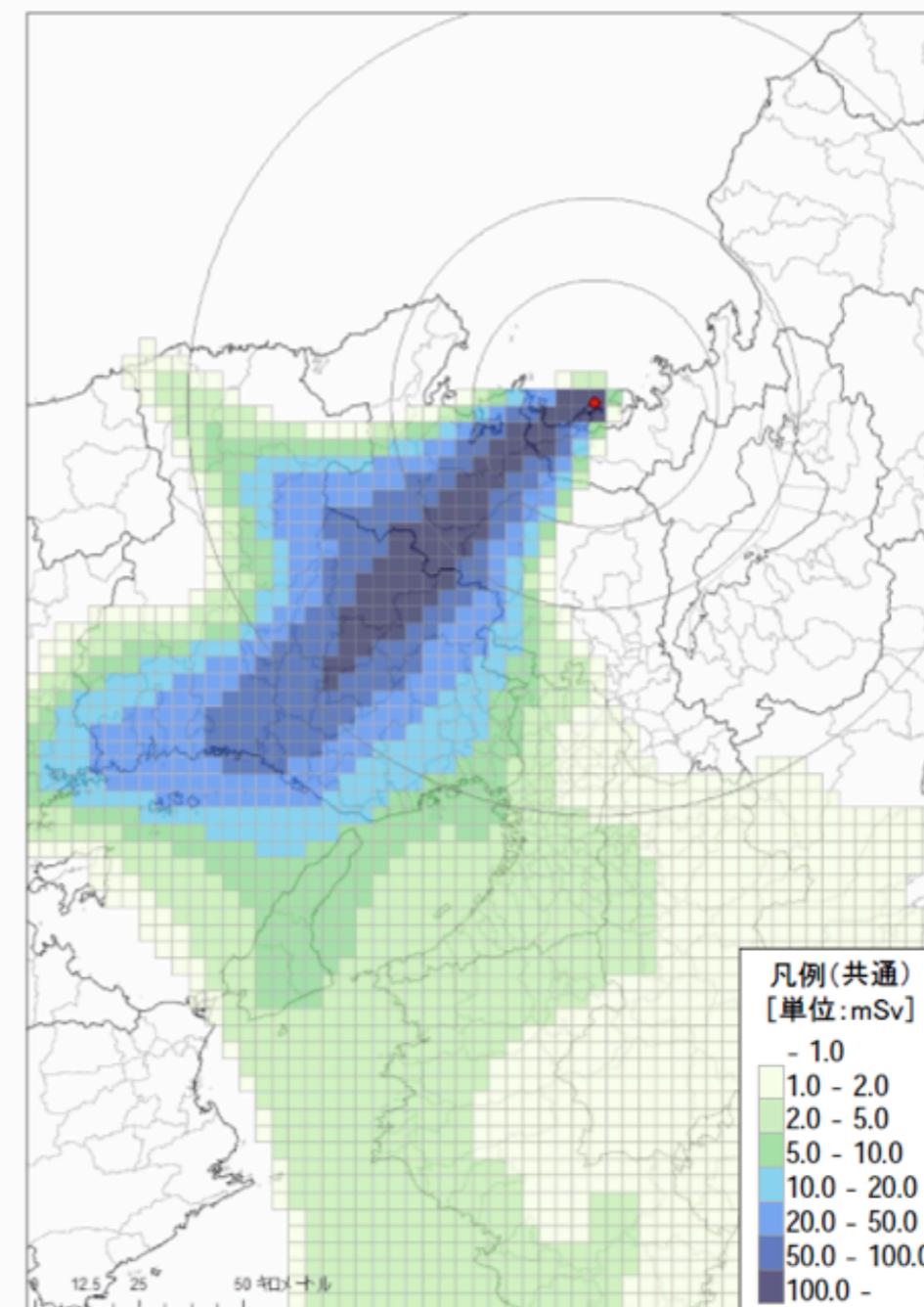
高浜発電所

(1月7日3時放出開始、83メッシュ)



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

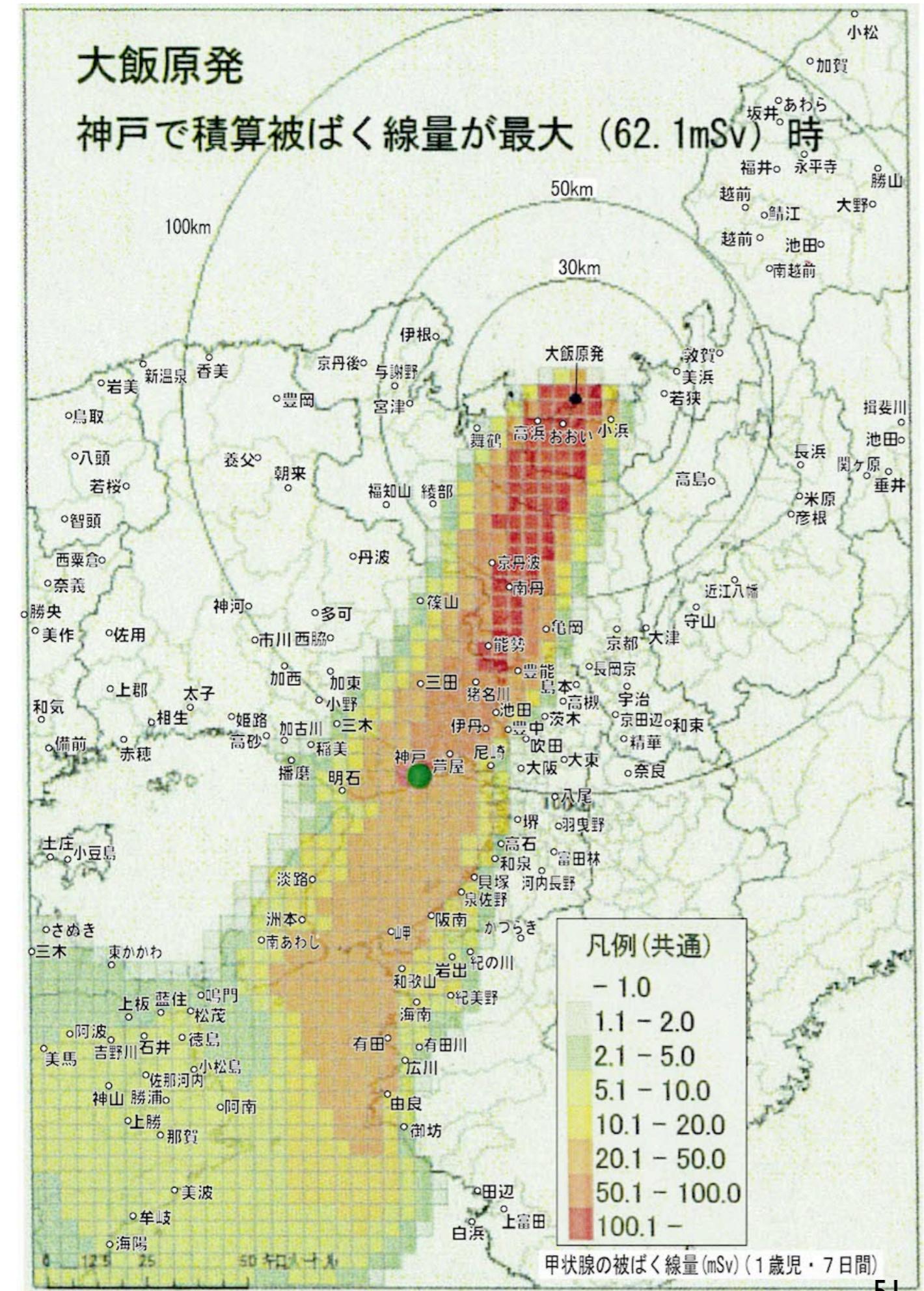
地点	時間	風向	風速	天気
高浜	9~12 時	東→北東	3.0m	晴れ

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

大飯原発

神戸で積算被ばく線量が最大 (62.1mSv) 時



360度汚染どこでも

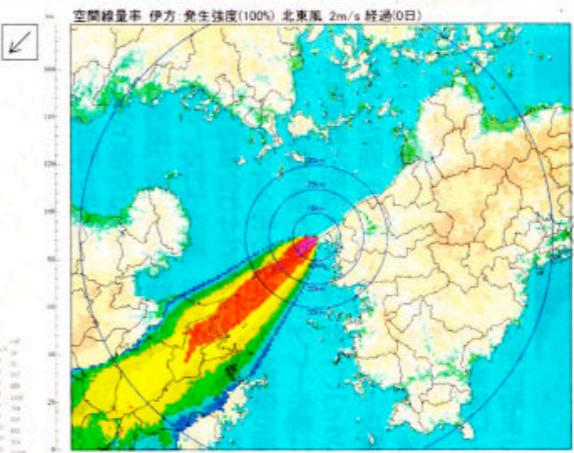
放射能被害
民間予測

伊方原発
再稼働問題

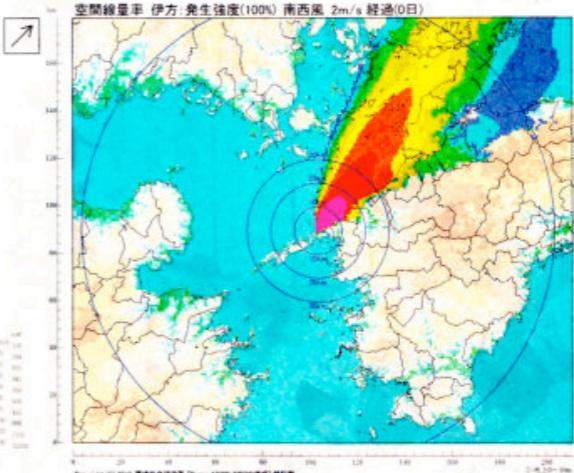
拡散風向き次第 県内にどまらず

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。

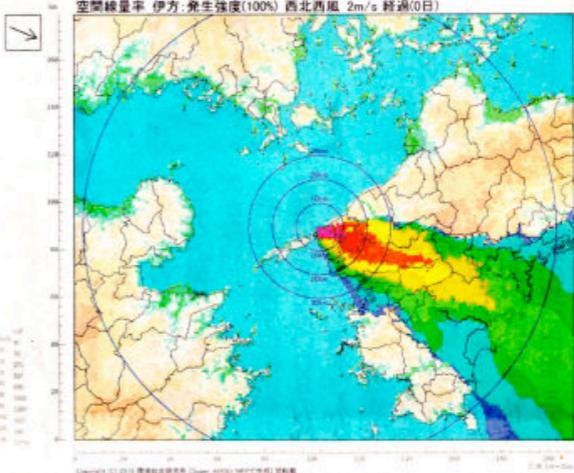
(1面参照)



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)

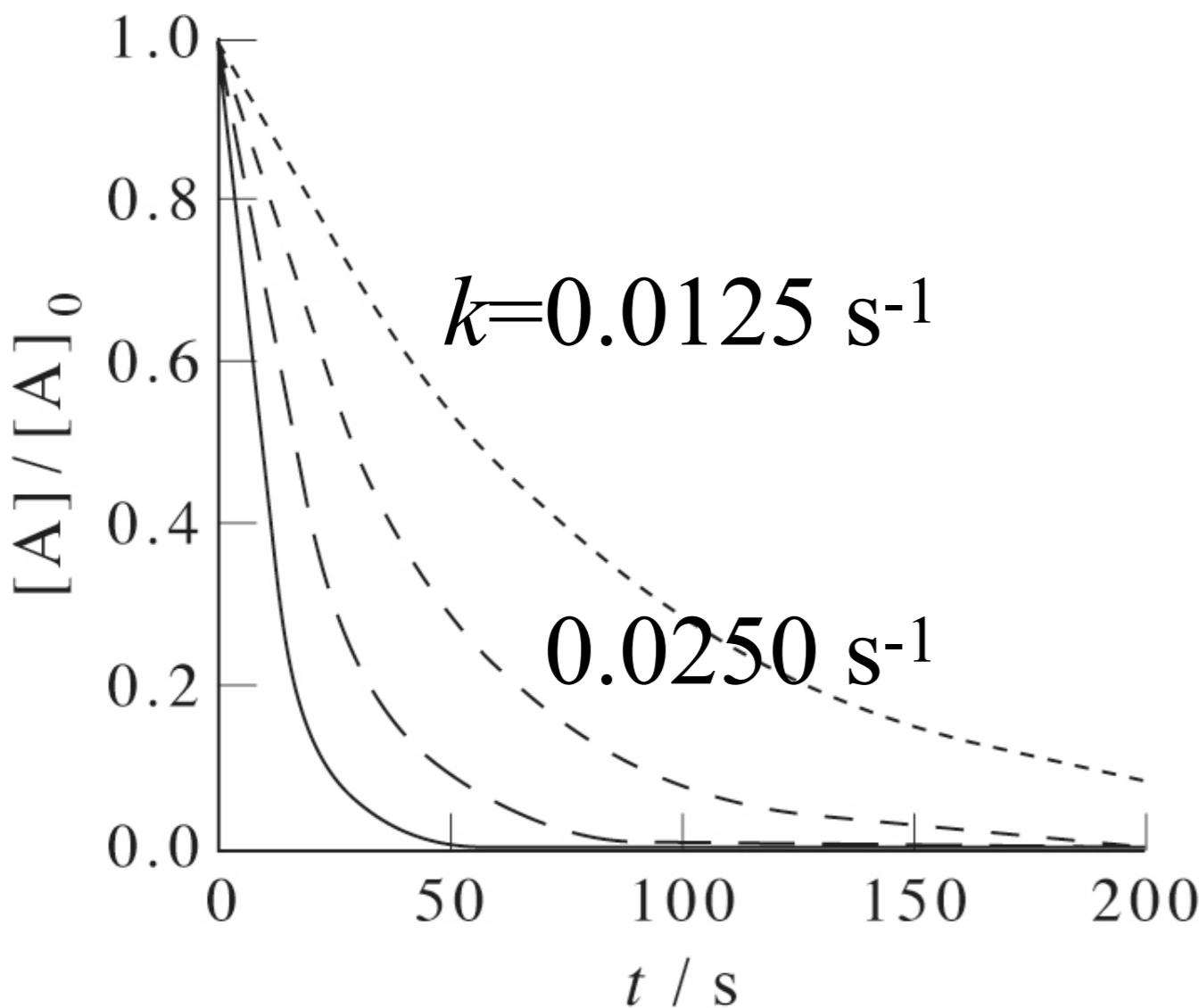


西北西の風が吹いた場合、南予から高知県にかけての幅広い地域に放射性物質が流れ込む(環境総合研究所提供)

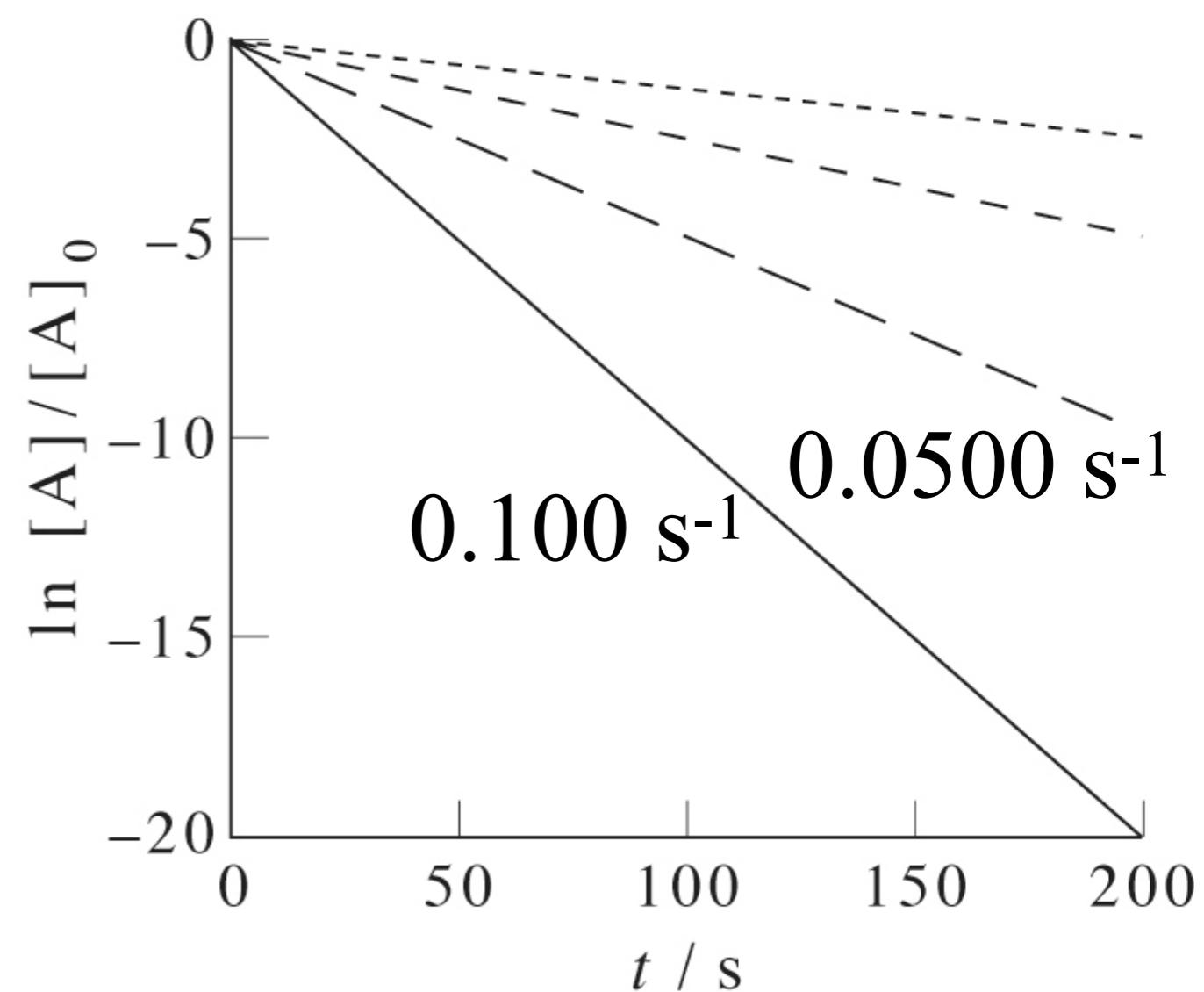
民間研究機関「環境総合研究所」(東京)のシミュレーションでは、風速2m/sの場合は、原発から50~300km圏で、U.P.Z.内でも伊予市役所8・5駅前(同)、松山市役所6・6駅前(南北)に役場で11・0駅前(西南西)となる。U.P.Z.外でも伊予市役場9・4駅前(南南東)と市役場9・4駅前(北)となる。

東京都市大名譽教授は、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つておく必要があるとする。研究顧問の青山貞一・東京都市大名譽教授は、「南北の風が多いためだと強調している。風向によって放射性物質の拡散状況は大きく異なる。例えば北風が吹いていれば、伊方原発周辺の東西の移動が困難になる可能性がある」といった状況判断ができるためだと強調している。

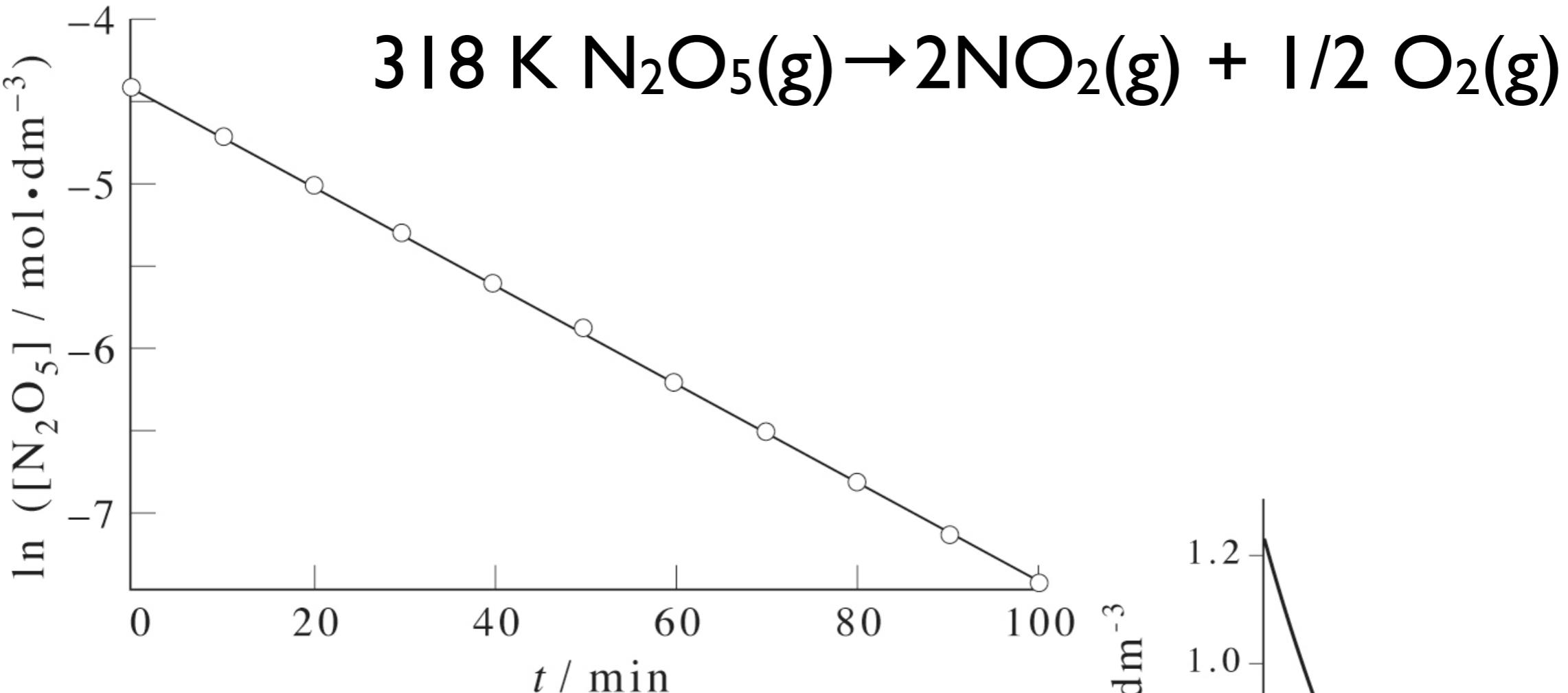
(松本尚也)



(a)



(b)

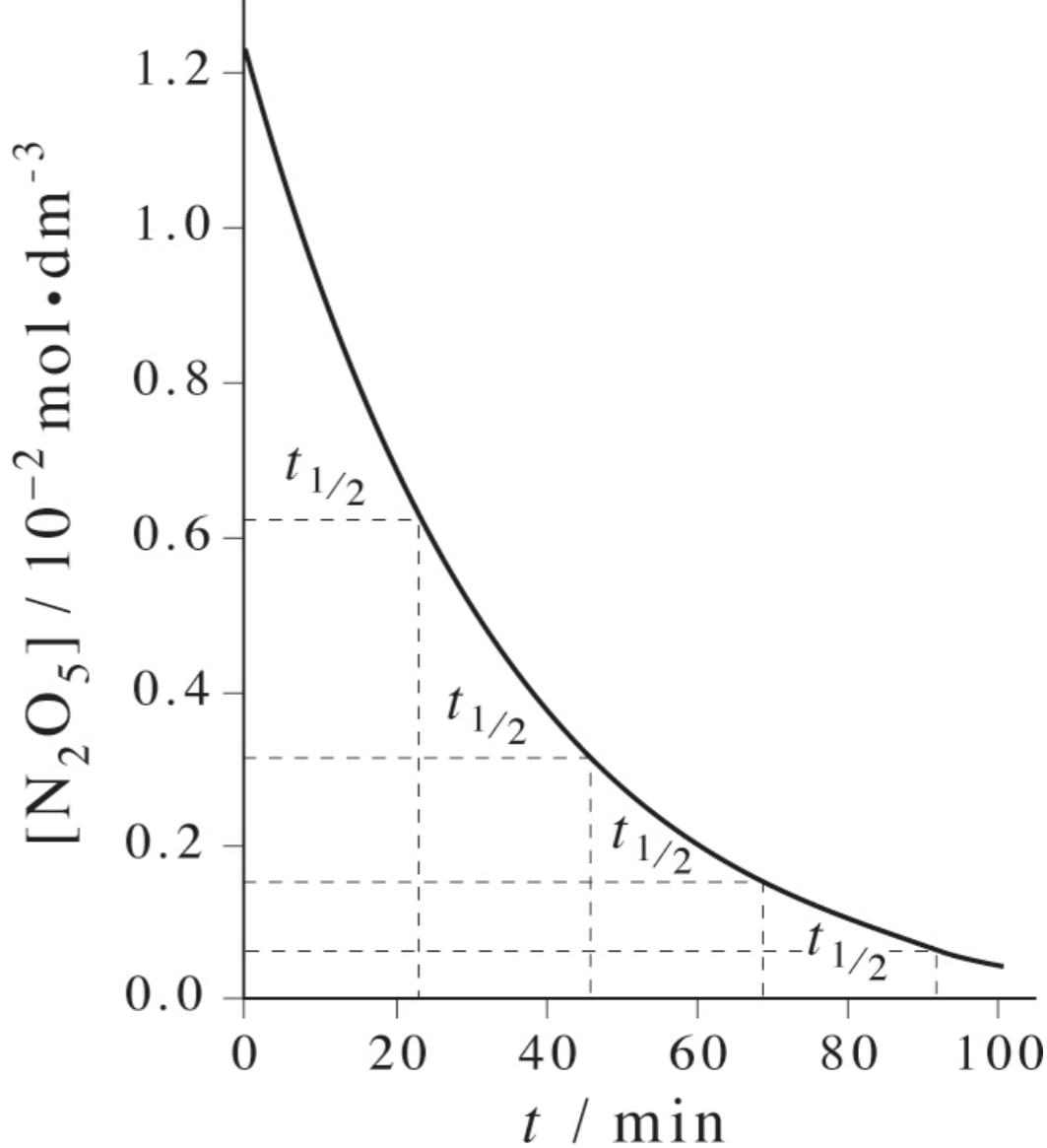


McQuarrie & Simon's PHYSICAL CHEMISTRY
©2008 University Science Books, all rights reserved.

表28.3のプロット

直線から求めたrate constantは

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



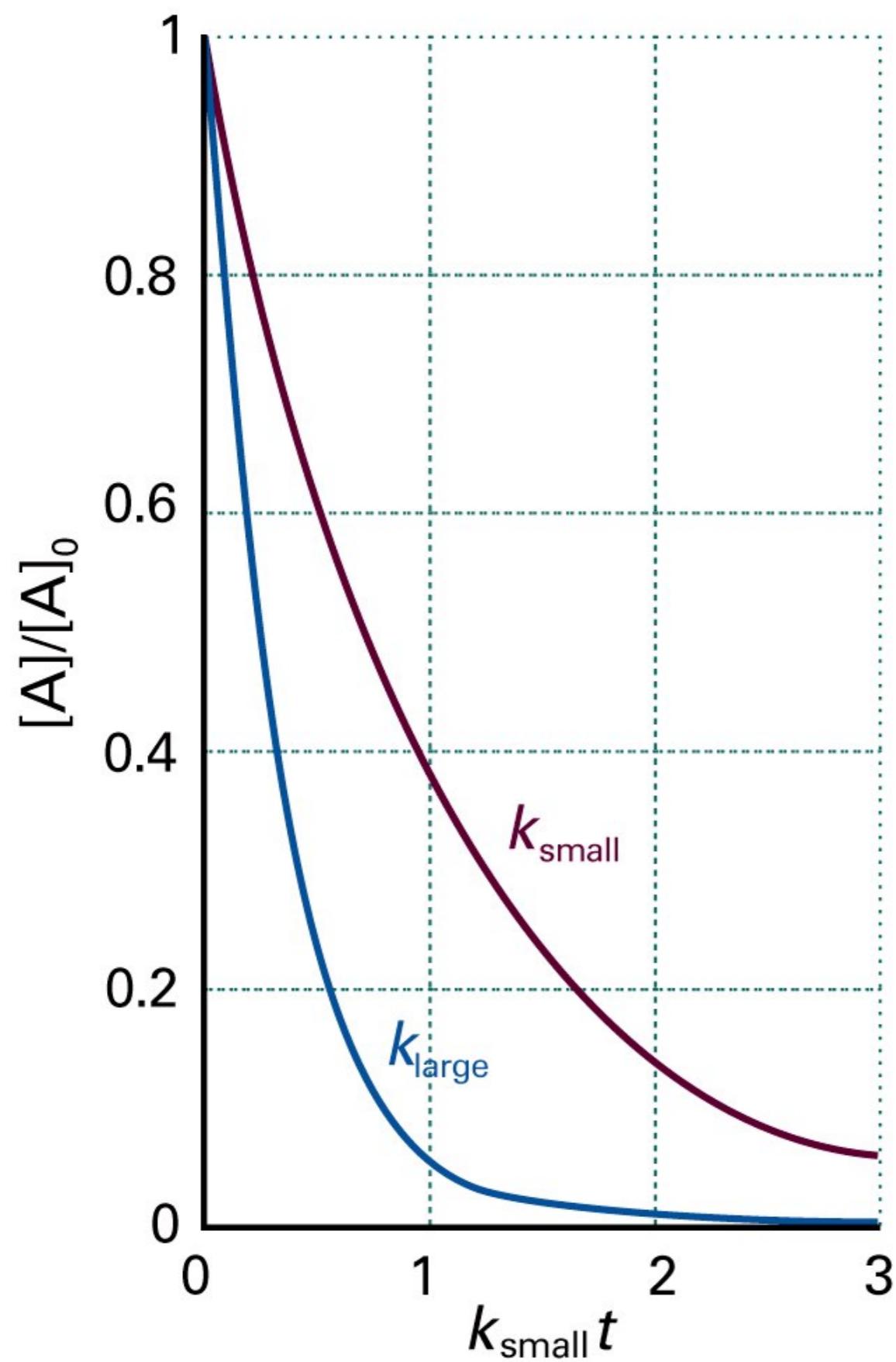


Figure 22-5
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

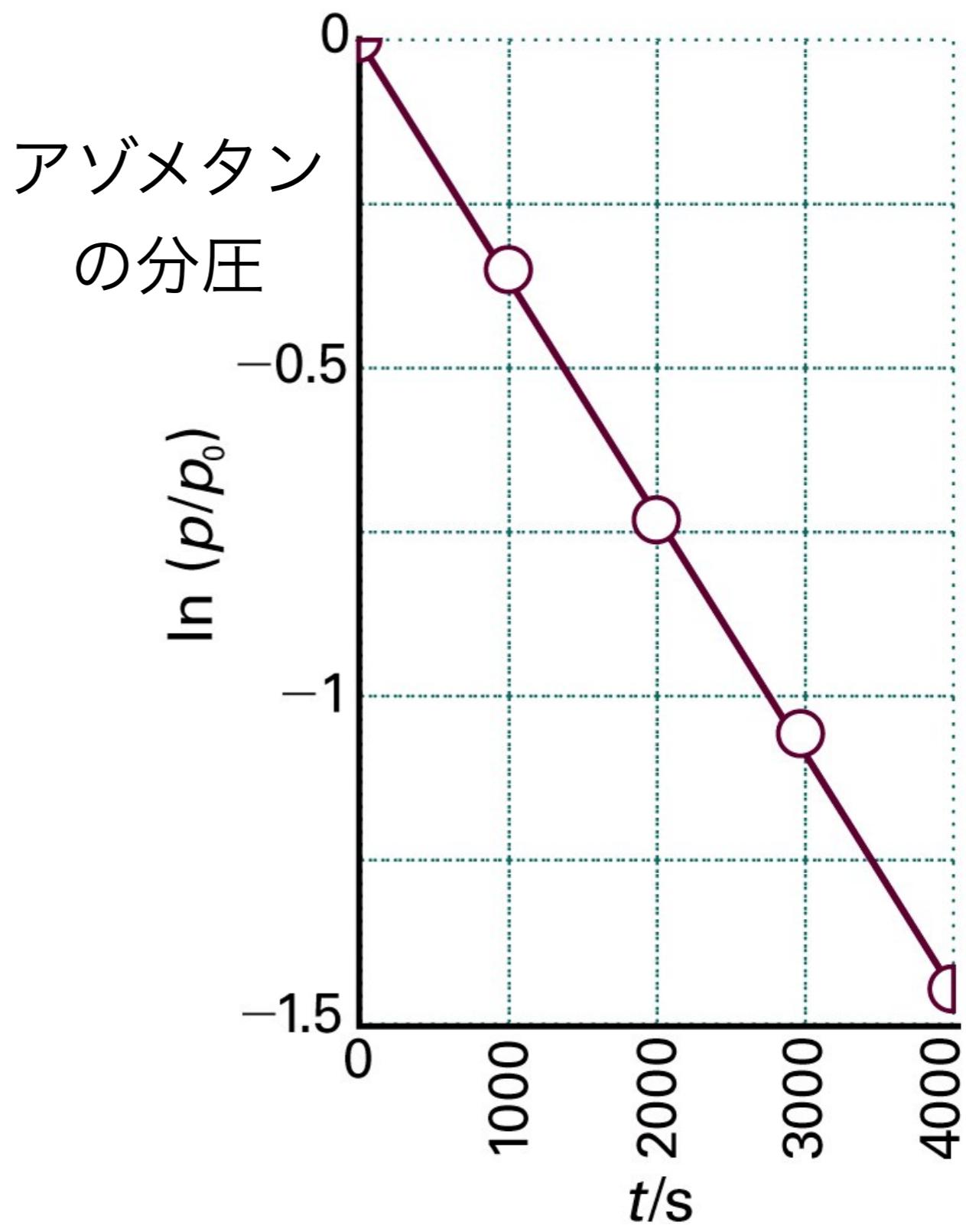


Figure 22-6
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

アゾメタンの分解 600 K
 $\text{CH}_3\text{N}_2\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_3 + \text{N}_2$

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

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

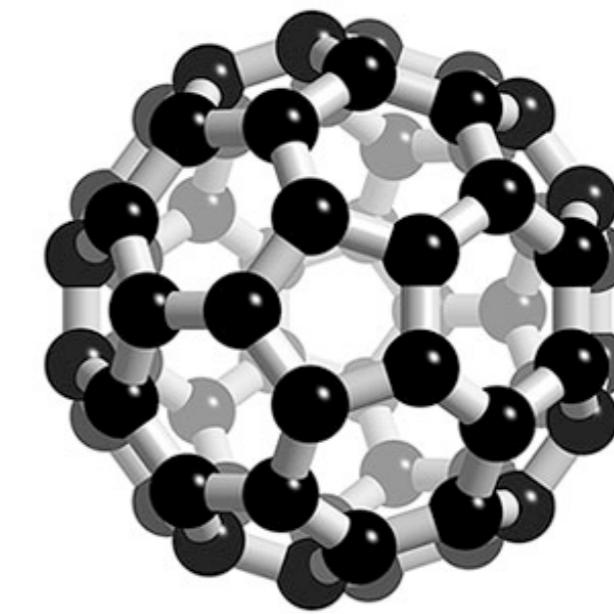
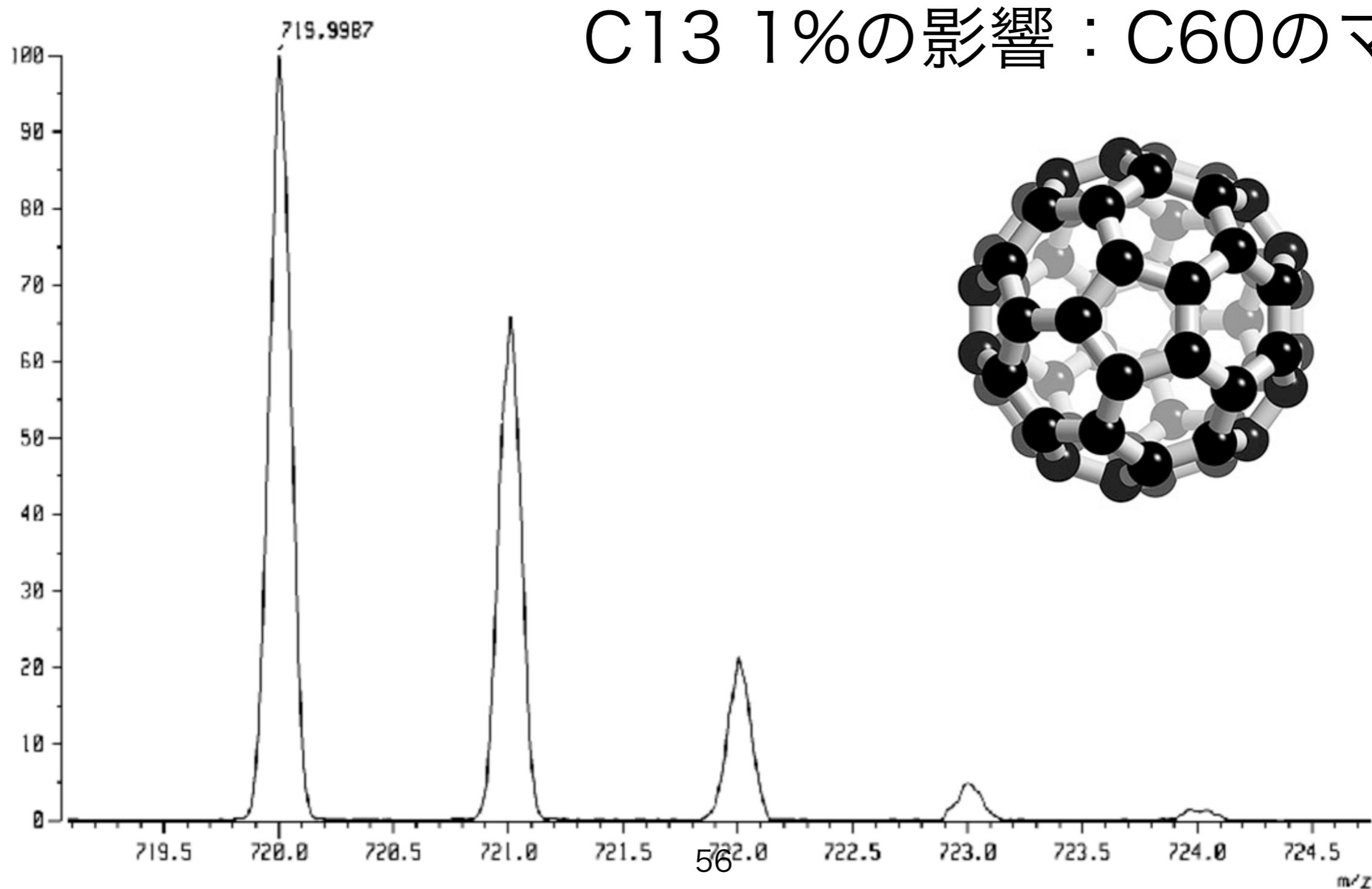
のように取り込まれる

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

$$\begin{aligned}
 (0.9893 + 0.0107)^{60} &= 0.9893^{60} + 60 \times 0.9893^{59} \times 0.0107 + \frac{60 \times 59}{2} 0.9893^{58} 0.0107^2 \\
 &\quad + \frac{60 \times 59 \times 58}{6} 0.9893^{57} 0.0107^3 + \frac{60 \times 59 \times 58 \times 57}{24} 0.9893^{56} 0.0107^4 + \dots \\
 &= 0.5244(1 + 0.6489 + 0.2071 + 0.0433 + 0.0067 + ..)
 \end{aligned}$$



放射性炭素年代測定法が大幅改訂へ

Nature ダイジェスト Vol. 17 No. 7 | doi : 10.1038/ndigest.2020.200702

原文 : Nature (2020-05-19) | doi: 10.1038/d41586-020-01499-y | [Carbon dating, the archaeological workhorse, is getting a major reboot](#)

Nicola Jones

7年ぶりとなる較正曲線の改訂で、先史時代の試料の中には年代が数百年単位で変わるものもあるという。

放射性炭素年代測定法は、先史時代の試料の年代決定に欠かすことのできない重要なツールで、測定結果は較正曲線を用いて暦年代へと変換される。この較正曲線が今回、数千に及ぶ新たなデータに基づき、7年ぶりに改訂されることになった。この更新は、多くの考古学的試料の推定年代に影響を及ぼす可能性があり、例えばシベリア最古の現生人類の化石の年代は、以前の推定結果より1000年新しくなるという。今回の改訂ではまた、較正の適用限界も5万5000年前まで延長される。これは、現在使われている2013年版の限界年代よりも5000年古い。

この待望の改訂に、考古学者たちは完全に舞い上がっている。「新型コロナウイルス対策のロックダウンが長過ぎたせいか、較正曲線が改訂されると知ってもう大興奮です！」と、オタゴ大学（ニュージーランド・ダニーディン）の考古学者 Nicholas Suttonは早速ツイートした。

ほとんどの場合、再較正によって変化する年代の幅はわずかだが、事象の年代を狭い時間枠内に特定しようとする考古学者や古生態学者にとっては、微小な調整も大きな違いとなり得る。そのため、今回の較正曲線の改訂は先史時代を理解する上で「決定的に重要だ」と、オックスフォード大学オックスフォード 放射性炭素加速器ユニット（ORAU； 英国）のディレクターで考古年代学者のTom Highamは言う。

年代測定の試み

放射性炭素年代測定法の原理は単純だ。自然界の放射性炭素（ ^{14}C ）は、大気圏上層で宇宙線の作用による核反応で生成し、二酸化炭素として大気中を拡散する。生物体内の ^{14}C 濃度は、生きている間は周囲環境と同じに保たれているが、死ぬと炭素の取り込みが止まるため、蓄積された ^{14}C は放射性崩壊によって徐々に減少していく。従って、残された ^{14}C の量を測定することで、死後の経過時間を推定できるのだ。

^{14}C 年代の計算では、環境中の ^{14}C 量が過去から現在まで地球全体で常に一定だったと仮定しているが、実際はそうではない。地磁気や太陽活動の変動によって地球に降り注ぐ宇宙線の強度が変化するため、大気中の ^{14}C 量もそれを反映して増減する。また、ここ数十年に関しては、化石燃料の大量燃焼に伴う大気中 ^{14}C 濃度の大幅な減少や、度重なる大気圏内核実験に起因する ^{14}C 濃度の劇的な増加など、人為起源の変動が複数確認されている。そのため、 ^{14}C 年代の暦年代への変換では、これらの変動を全て反映させた較正曲線が必要だ。

それだけではない。海洋は炭素を大量に吸収するため、海洋面積が広い南半球の方が北半球より大気中¹⁴C濃度が低く、また、海中の炭素はより長い時間をかけて循環するため、その¹⁴C年代は大気中のものより数百年古いなど、事態はさらに複雑だ。そのため、放射性炭素年代測定法では、北半球用の「IntCal」、南半球用の「SHCal」、海洋用の

「Marine」と領域ごとに異なる3つの較正曲線が用意されている。これらは、1998年に初めて国際基準として導入されて以来、最新のデータに基づいて計3回見直されてきた。今回、国際研究グループによってまとめ上げられた新たな較正曲線は、IntCal20、SHCal20、Marine20として*Radiocarbon* 第62巻第4号に掲載される（2020年8月を予定）。

14C年代の暦年代への較正は、1960年代から主に樹木を用いて行われてきた。年輪を数えて暦年代を決定した上で、その年輪試料について14C年代測定を行い、年輪年代と14C年代とを対応させるのである。これまでに年輪データが得られている単独の樹木（非クローン樹木）として最古のものは、米国カリフォルニア州のブリッスルコーンパイン（*Pinus Longaeva*）で、その樹齢は約5000歳に達する。こうした長寿の樹木の情報に加え、埋もれ木や古建築部材など、年代の異なる複数の樹木の年輪幅の変動パターンを対比させて次々とつなぎ合わせることで、さらに時代をさかのぼる較正データが得られる。今回の改訂では、それが1万3910年前まで延長された。

これより古い年代の較正には、湖沼や海洋の年縞堆積物、洞窟の石筍、サンゴに、ウランートリウム（U-Th）年代測定法などの別の手法を適用して得られた年代データが使われてきた。近年、こうした技術の進歩によって数々の重要な成果が報告されており、今回の較正データにはそれらが加わっている。例えば、2018年には中国の葫芦洞（Hulu Cave）の石筍から、5万4000年前までさかのぼる14C年代とU-Th年代の対応データが得られている¹。

IntCal20の作成で用いられたデータポイントの数は実に1万2904と、2013年版のIntCal13（データポイント数7019）に比べて2倍近い。「はるかに満足のいく結果が得られました」と語るのは、IntCal作業部会の議長を務める、クイーンズ大学ベルファスト校（英国）の放射性炭素年代測定施設14CHRONO Centreの所長Paula Reimerだ。例えば、約4万年前に起きたとされる地磁気エクスカーション（地球磁場の大きな変動）は、IntCal13では¹⁴C濃度のピークが低過ぎる上、その年代も500年古かったが、新しい較正曲線ではこうした欠点が修正されているという。



再較正と再評価

IntCal20発表に先立ちオンラインで公開された関連論文では、実際にいくつかの試料で再較正が行われている²。ルーマニアのペシュテラ・ク・ワセで発見されたホモ・サピエンスの下顎標本の年代は、IntCal13による較正では約4万1770～3万7310年前だが、IntCal20では約4万1900～3万7700年前（共に95.4%信頼区間）と数百年古くなる。この標本の遺伝子解析からは、わずか4～6世代前の祖先の1人がネアンデルタール人だったことが分かっているため、「この見直しで、欧州にネアンデルタール人がいた年代も数百年さかのぼることになります」とHighamは説明する。一方、シベリアのウスチイシムで発見されたホモ・サピエンスの大腿骨標本は、IntCal13による較正では約4万6880～4万3210年前だが、IntCal20では約4万5950～4万2890年前（同上）と1000年近く新しくなる。「これは、中央シベリアで最古とされる現生人類の年代が変わることを意味します」とHigham（2015年7月号「欧州最古の現生人類化石、4世代前にネアンデルタール人と混血か？」参照）。しかし、誤差の原因は較正の影響だけではないと彼は指摘する。「これほど古い骨の場合、年代測定に最も影響を与えるのはコンタミネーションです」。

再較正の試みは、先史時代の環境事象の再評価にも役立つだろう。例えば、ギリシャのサントリーニ島で起きたミノア噴火の時期については、数十年にわたり議論が続いている。これまで、放射性炭素年代測定法で得られた最良の年代は概して紀元前1600年代後半と、従来の考古学的評価で得られた結果より100年以上古かった。今回、IntCal20の作成過程での時代の年輪年代測定が精力的に行われた結果、較正の正確さは大幅に向上したが、較正曲線の凹凸が増大したため単一の14C年代に6つの暦年代候補が存在するなど、複雑さは増しているという。とはいえ、最も可能性が高いのは紀元前1605年ごろと紀元前1595年ごろで、いずれもIntCal13で較正された年代より5～15年新しい²。「まだ議論は続いています。確かな答えはないのです」とReimerは言う。

それでも、この5万年間の人類史に少しでも関わっている研究者であれば、誰もが今回の改訂を歓迎するだろうとHighamは言う。「過去を研究するのが、たまらなく面白い時代になりました」。

（翻訳：藤野正美）

参考文献

1. Cheng, H. et al. *Science* **362**, 1293–1297 (2018).
2. van der Plicht, J. et al. *Radiocarbon* <https://doi.org/10.1017/RDC.2020.22> (2020).

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

$n\text{A} \rightarrow \text{B}$

実験より **n 次反応** である

$$-\frac{d[\text{A}]}{dt} = k[\text{A}]^n, \quad n \geq 2$$

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

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

$$\frac{d[\text{A}]}{[\text{A}]^n} = -kdt$$

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

$$t = t_0, [\text{A}] = [\text{A}]_0 \rightarrow t = t, [\text{A}] = [\text{A}]$$

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

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

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

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

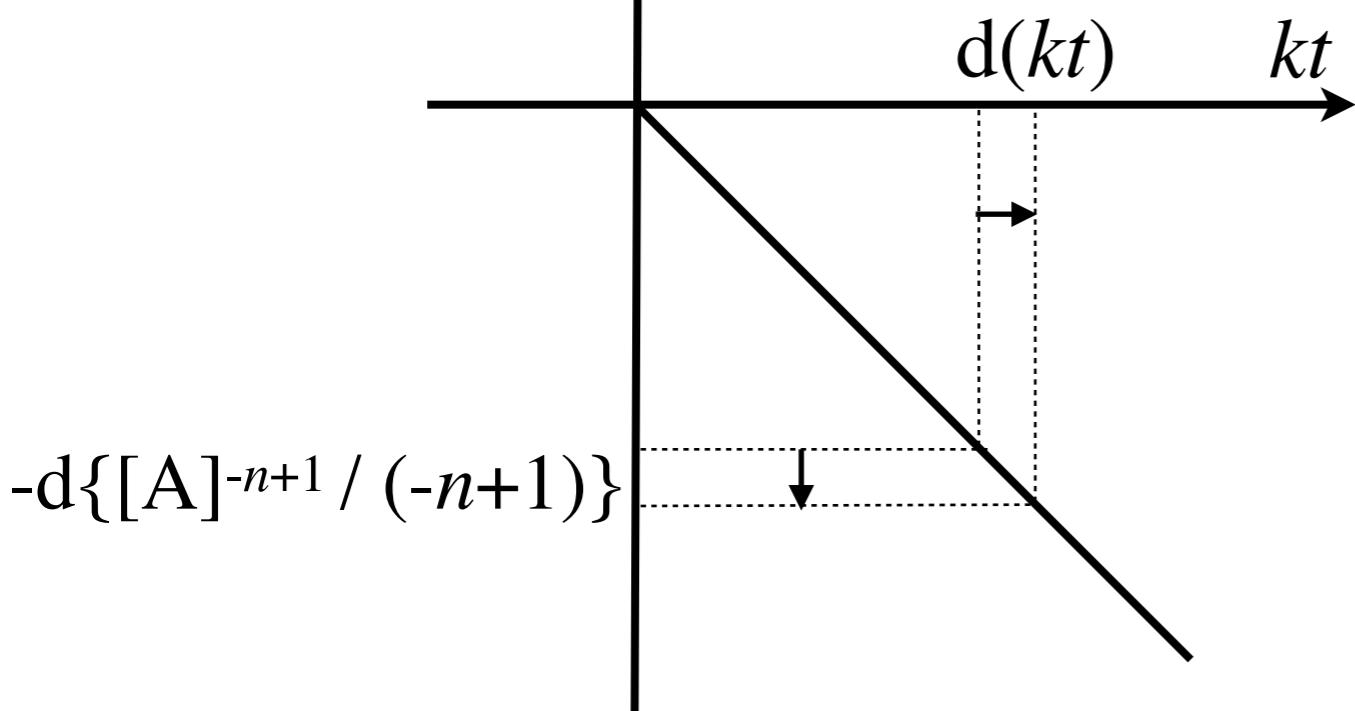
$$n([\text{A}]_0 - [\text{A}]) = [\text{B}] - [\text{B}]_0$$

$$\frac{d\left\{\frac{[A]^{-n+1}}{-n+1}\right\}}{d[A]} = [A]^{-n},$$

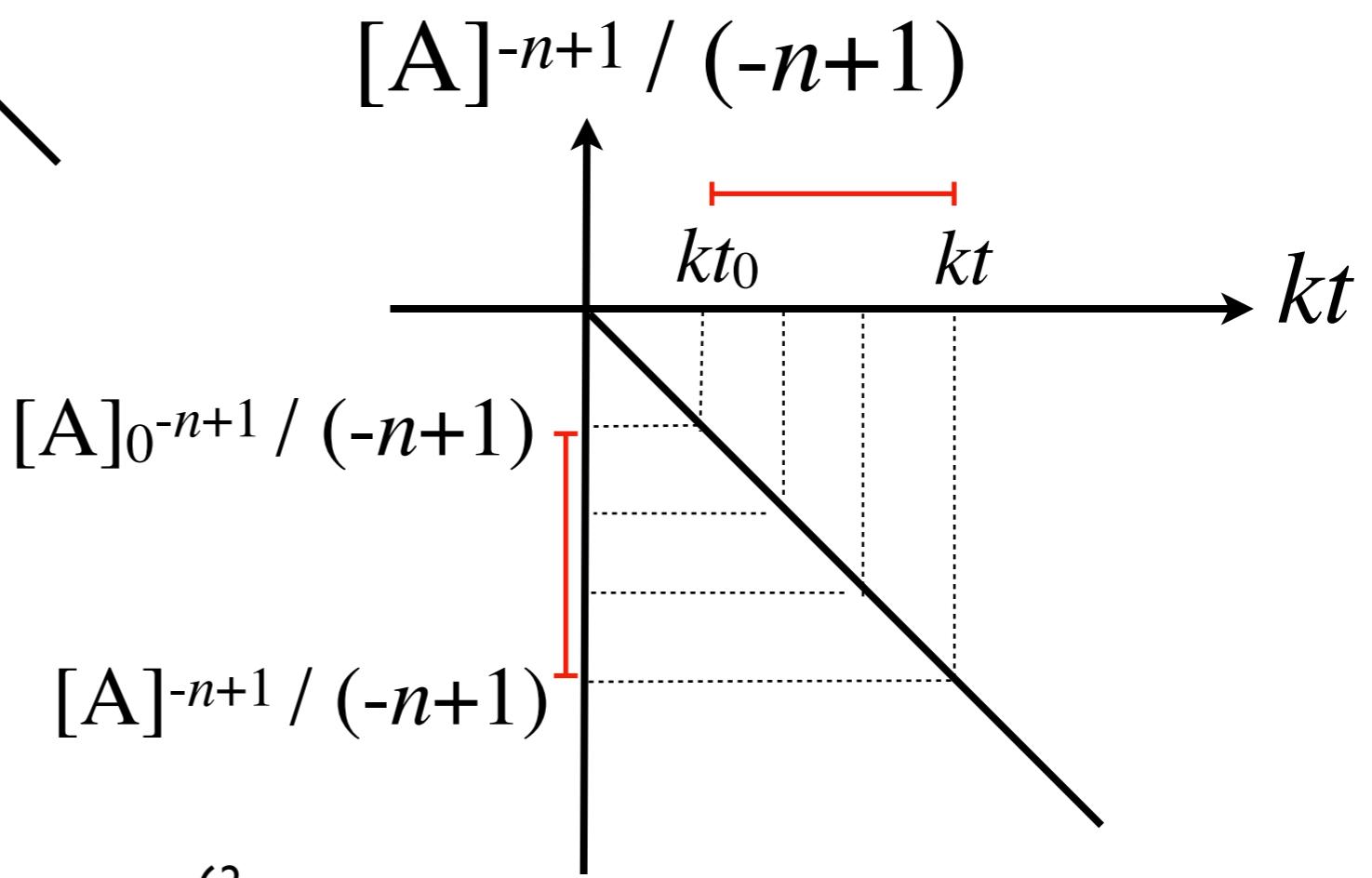
$$d\left\{\frac{[A]^{-n+1}}{-n+1}\right\} = [A]^{-n} d[A]$$

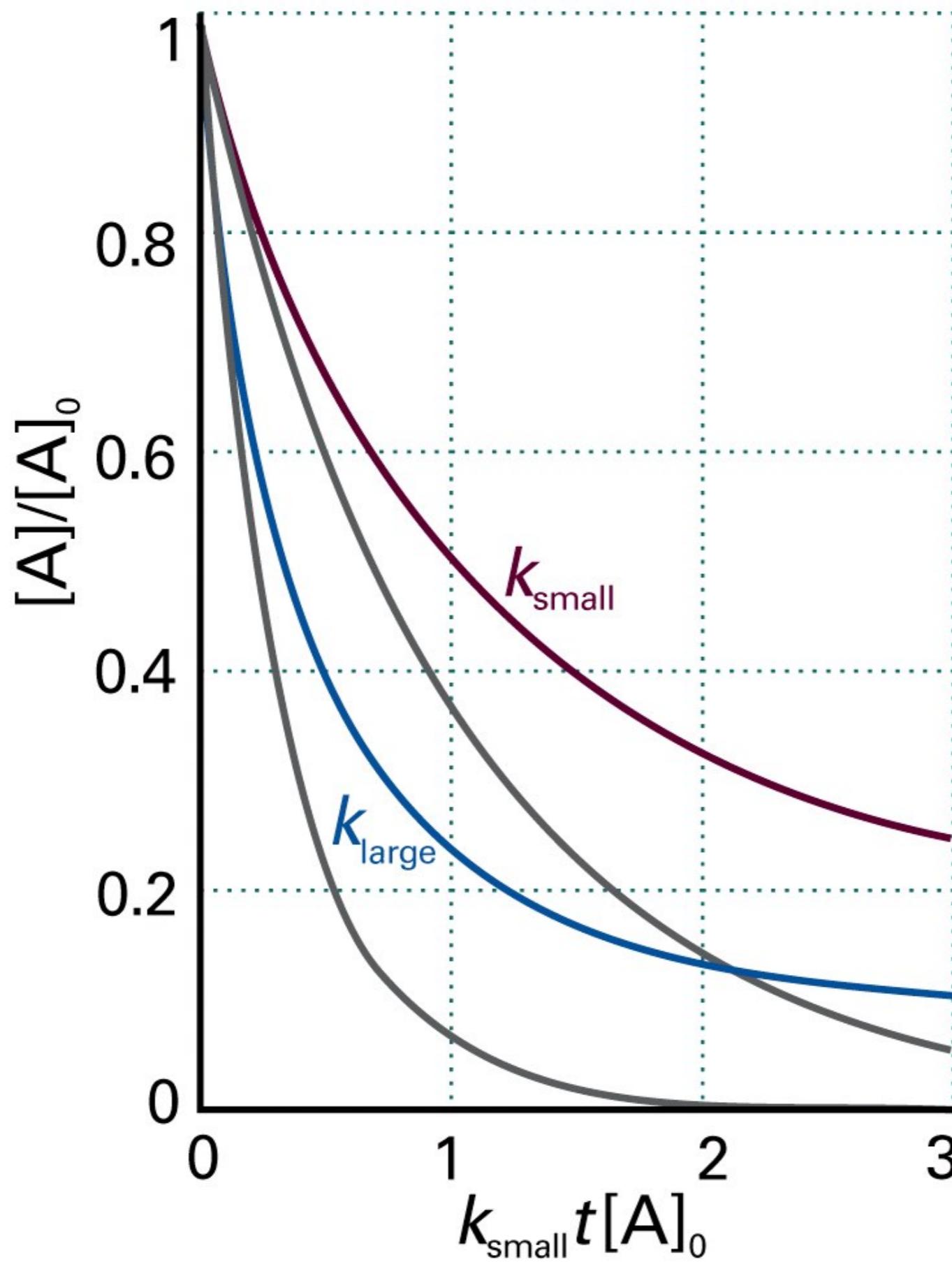
$$[A]^{-n+1} / (-n+1)$$

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



$$\frac{[A]_0^{-n+1}}{-n+1} - \frac{[A]^{-n+1}}{-n+1} = kt - kt_0$$





2次反応
(灰色は同じ初速度
をもつ 1 次反応)

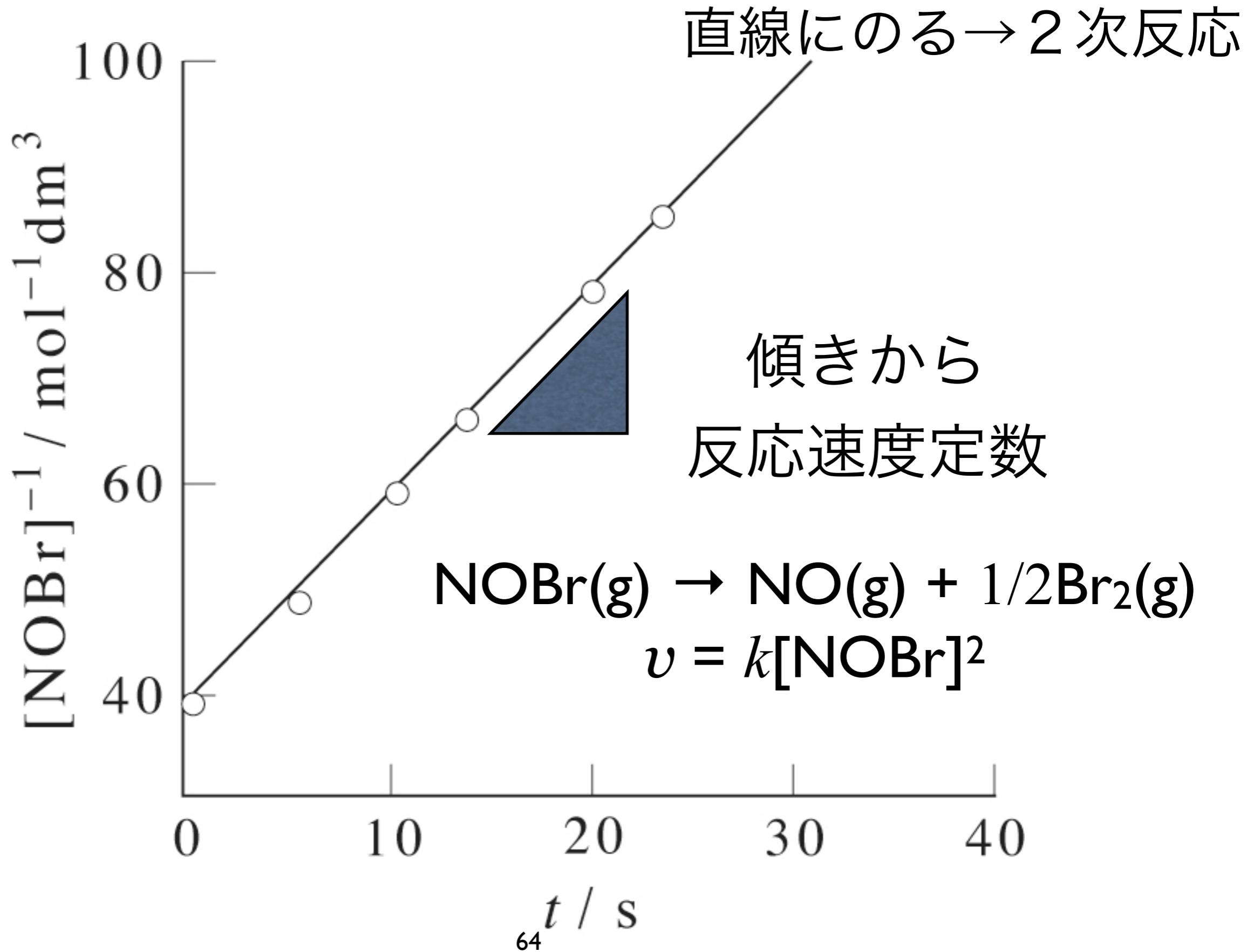
$$k_{\text{large}} = 3k_{\text{small}}$$

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 $1/[A] = 1/[A]_0 + kt$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$n=1$ のときに
1 次反応速度の
式になるの？

$$x = n - 1$$

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

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

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

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

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

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt \quad x=0 \text{ の時}$$

証明

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

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

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



一般的の2次反応

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

$$[\text{A}]_0 - [\text{A}] = [\text{B}]_0 - [\text{B}]$$

↑反応式よりAの変化量とBの変化量は等しいので

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

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

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

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

$[C]_0 = 0$ の時

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\begin{aligned}
\frac{1}{[A](\Delta + [A])} &= \frac{\alpha}{[A]} + \frac{\beta}{\Delta + [A]} \\
&= \frac{\alpha\Delta + (\alpha + \beta)[A]}{[A](\Delta + [A])} \\
\alpha = -\beta &= \frac{1}{\Delta}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[A]}{[A](\Delta + [A])} &= \Delta^{-1} \left(\frac{d[A]}{[A]} - \frac{d[A]}{\Delta + [A]} \right) \\
&= \Delta^{-1} [d \ln[A] - d \ln(\Delta + [A])] \\
&= \Delta^{-1} d \ln \left(\frac{[A]}{\Delta + [A]} \right) \\
\Delta^{-1} \ln \left(\frac{[A]}{\Delta + [A]} \right) - \Delta^{-1} \ln \left(\frac{[A]_0}{\Delta + [A]_0} \right) &= -k(t - t_0) \\
\Delta^{-1} \ln \left(\frac{[A]}{\Delta + [A]} \frac{\Delta + [A]_0}{[A]_0} \right) &= -k(t - t_0) \\
\Delta + [A] &= [B]_0 - [A]_0 + [A] = [B] \\
\Delta + [A]_0 &= [B]_0 - [A]_0 + [A]_0 = [B]_0 \\
\frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \ln \left(\frac{[A]}{[A]_0} \frac{[B]_0}{[B]} \right) &= -k(t - t_0)
\end{aligned}$$

積分 : $[A]_0 \rightarrow [A]$, $t_0 \rightarrow t$

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

擬一次反應

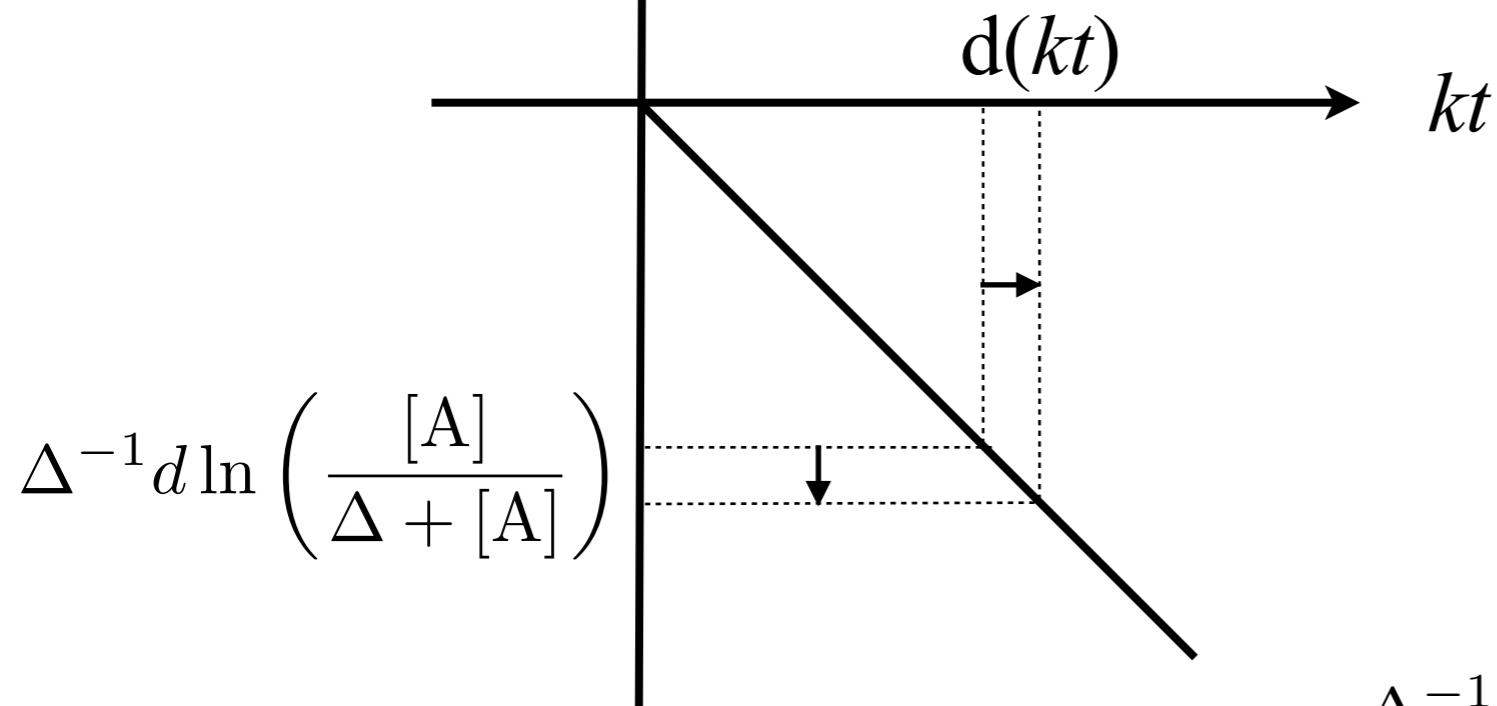
$$[A]_0 \ll [B]_0$$

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

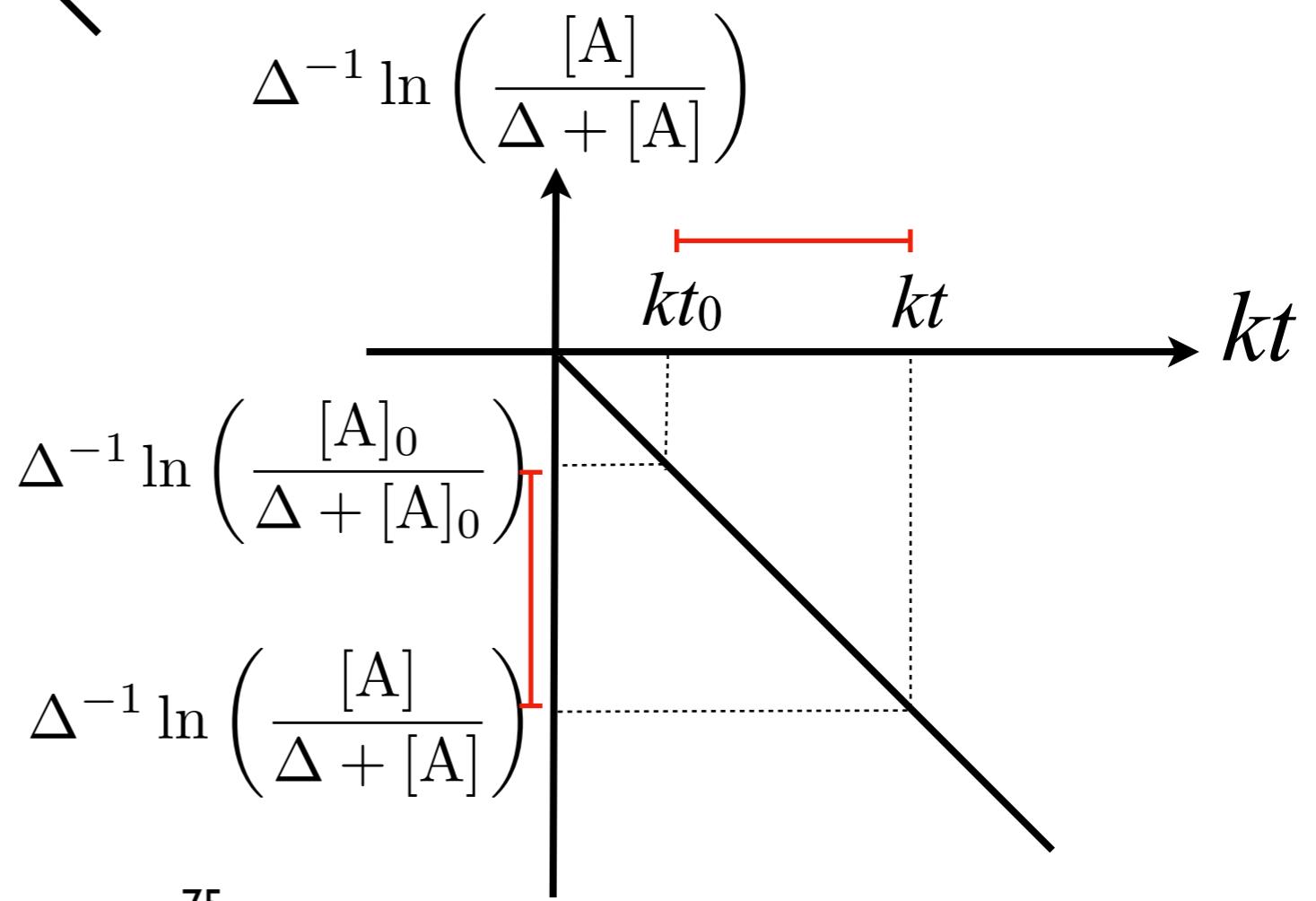
$$\ln \left(\frac{[A]}{[A]_0} \right) = - \underbrace{k[B]_0}_{=k'} (t - t_0)$$

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

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



$$\Delta^{-1} \left[\ln \left(\frac{[A]_0}{\Delta + [A]_0} \right) - \ln \left(\frac{[A]}{\Delta + [A]} \right) \right] = kt - kt_0$$



ロピタルの定理 L'Hôpital's rule

$\Delta = [B]_0 - [A]_0 = 0$ 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 $g'(x) \neq 0$

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

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

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

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

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

$$\lim_{\Delta \rightarrow 0} \rightarrow \frac{0}{0}$$

$\ln(1)=0$
 $\Delta \rightarrow 0$

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

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

$\Delta=0$ とすると

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

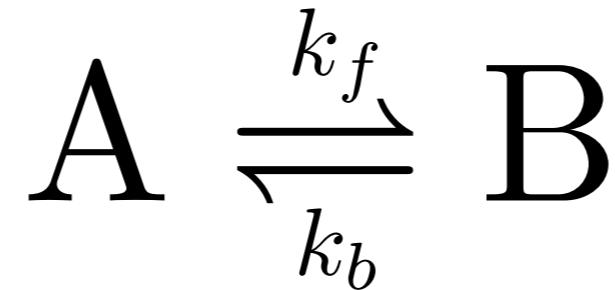
2次反応

反応は可逆なこともある

A ⇌ B

素反応

平衡に近い系：逆反応も



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

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

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

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

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

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

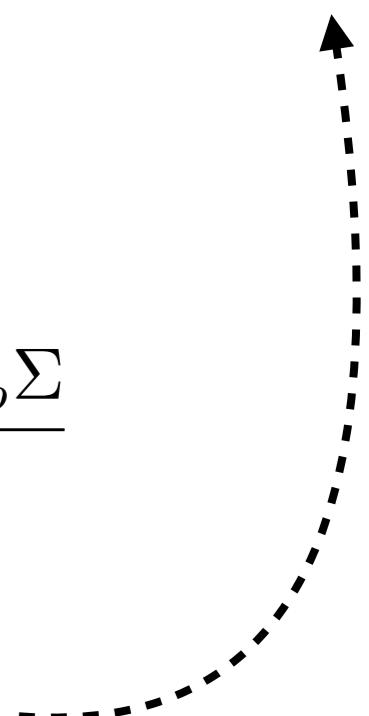
$$t - t_0 = -\frac{1}{k_f + k_b} (\ln[-(k_f + k_b)[A] + k_b\Sigma] - \ln[-(k_f + k_b)[A]_0 + k_b\Sigma])$$

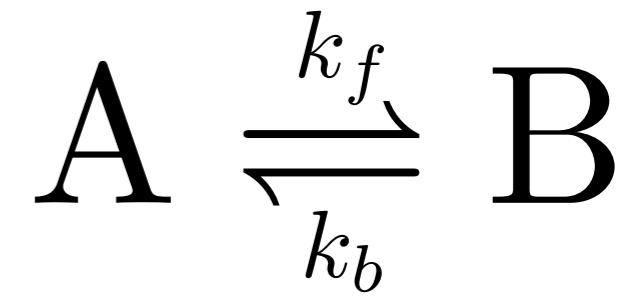
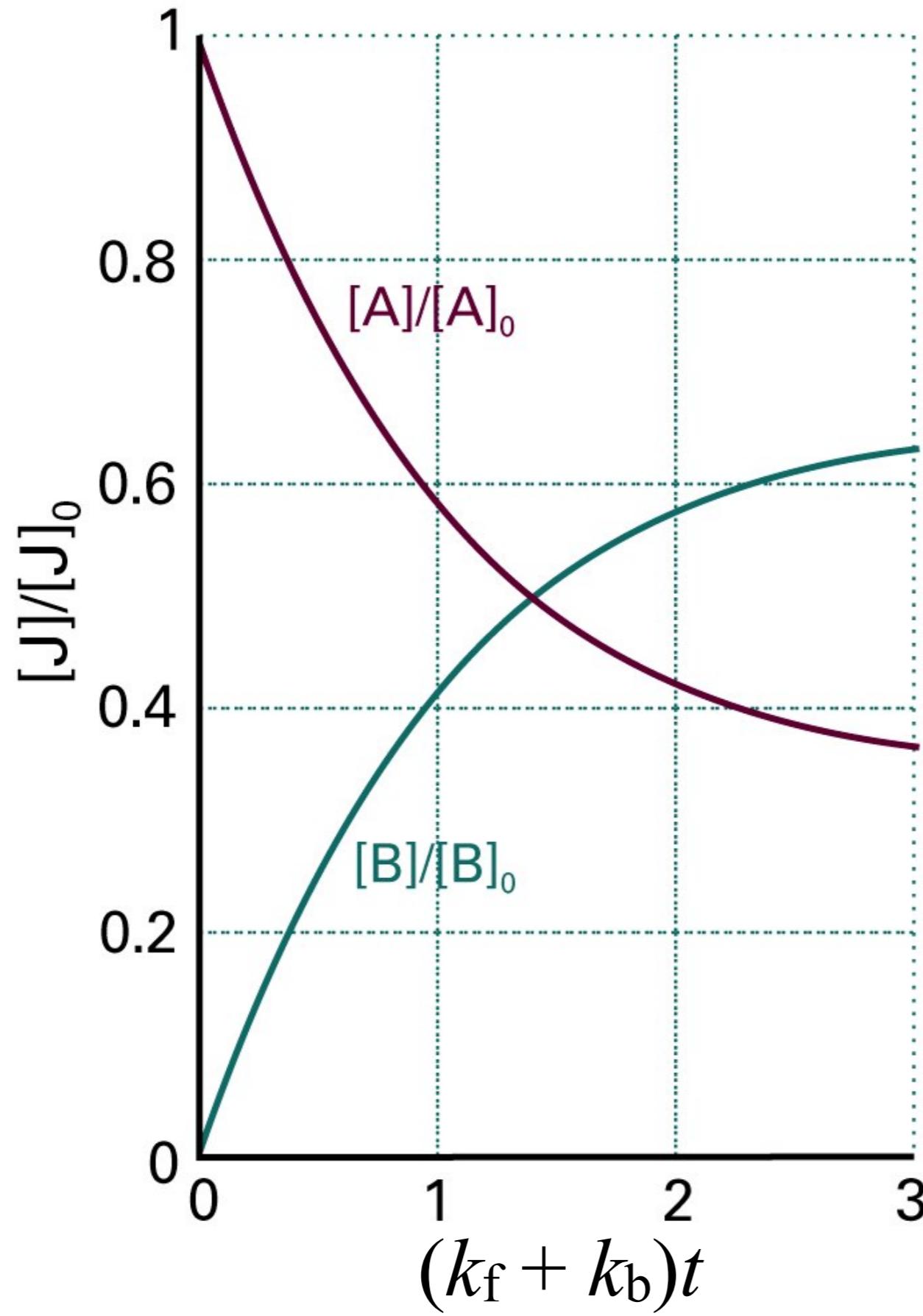
$$[B] = [A]_0 - [A] = [A]_0 \left(1 - \frac{k_f e^{-(k_f + k_b)(t - t_0)} + k_b}{k_f + k_b} \right) = [A]_0 \frac{k_f - k_f e^{-(k_f + k_b)(t - t_0)}}{k_f + k_b}$$

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

$$\text{when } \Sigma = [A]_0, [B]_0 = 0$$

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





→ $2/3$

→ $1/3$

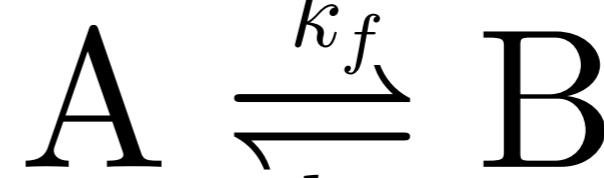
$$k_f = 2k_b$$

Figure 22-8

Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition

© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

平衡に近い系：その2



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

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

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

$$t \rightarrow +\infty$$

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

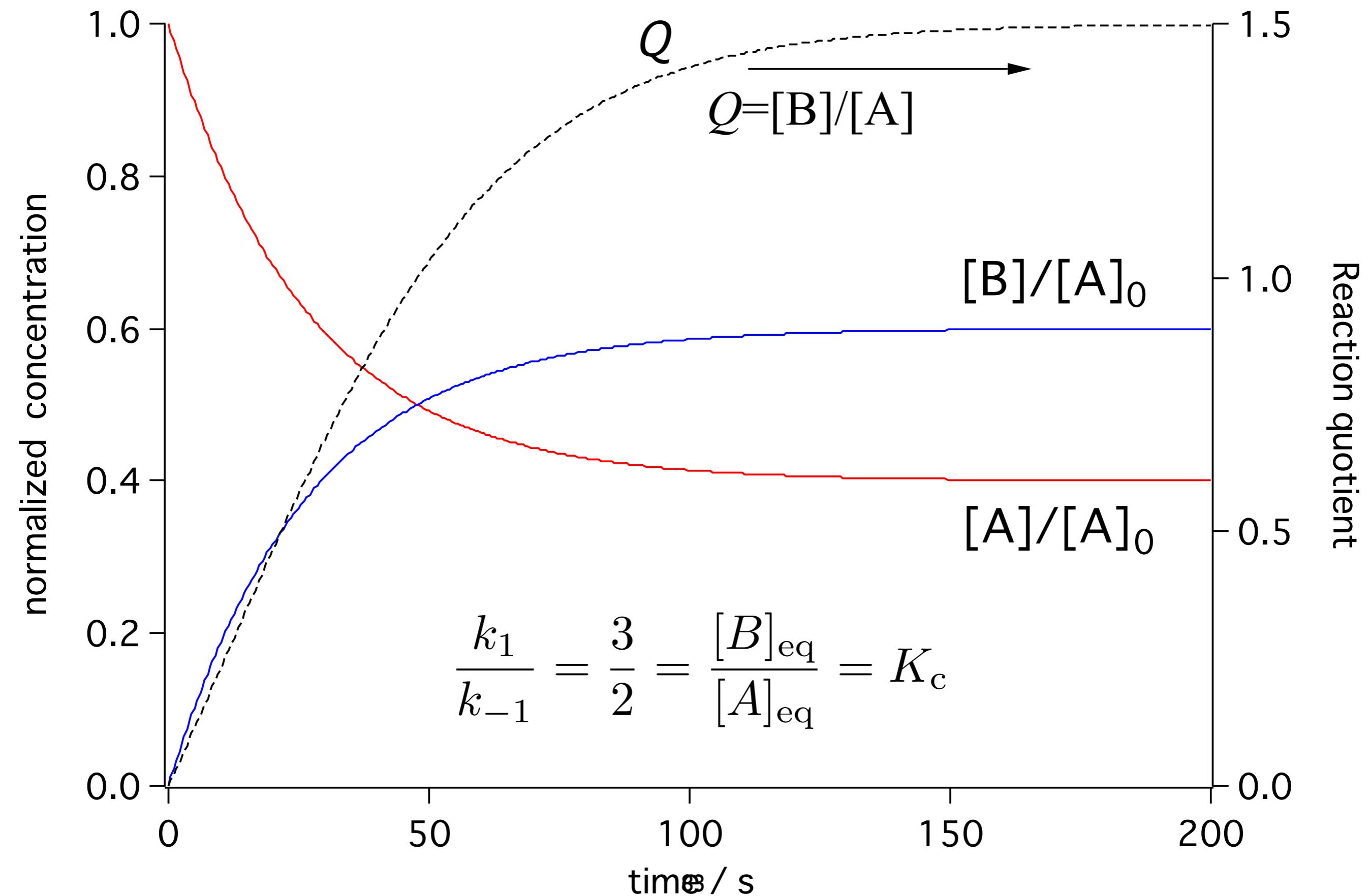
$$[B]_{\text{eq}} = \frac{k_f}{k_f + k_b}\Sigma$$

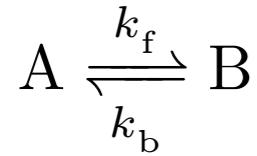
$$K = \frac{[B]_{\text{eq}}}{[A]_{\text{eq}}} = \frac{k_f}{k_b}$$

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

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

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





もう一度、すっきりと

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

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

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

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

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

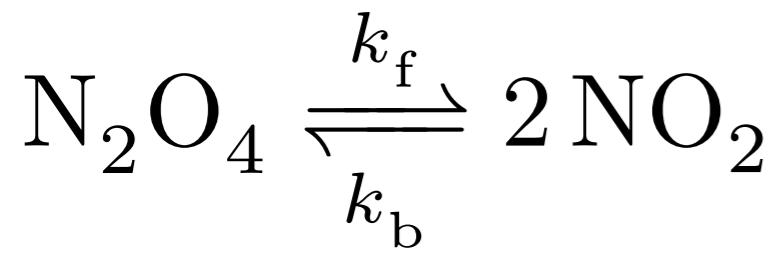
$$t = -\frac{1}{k} [\ln(-k[A] + k_b[A]_0)]_{[A]_0}^{[A]}$$

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

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

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

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



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

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

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

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

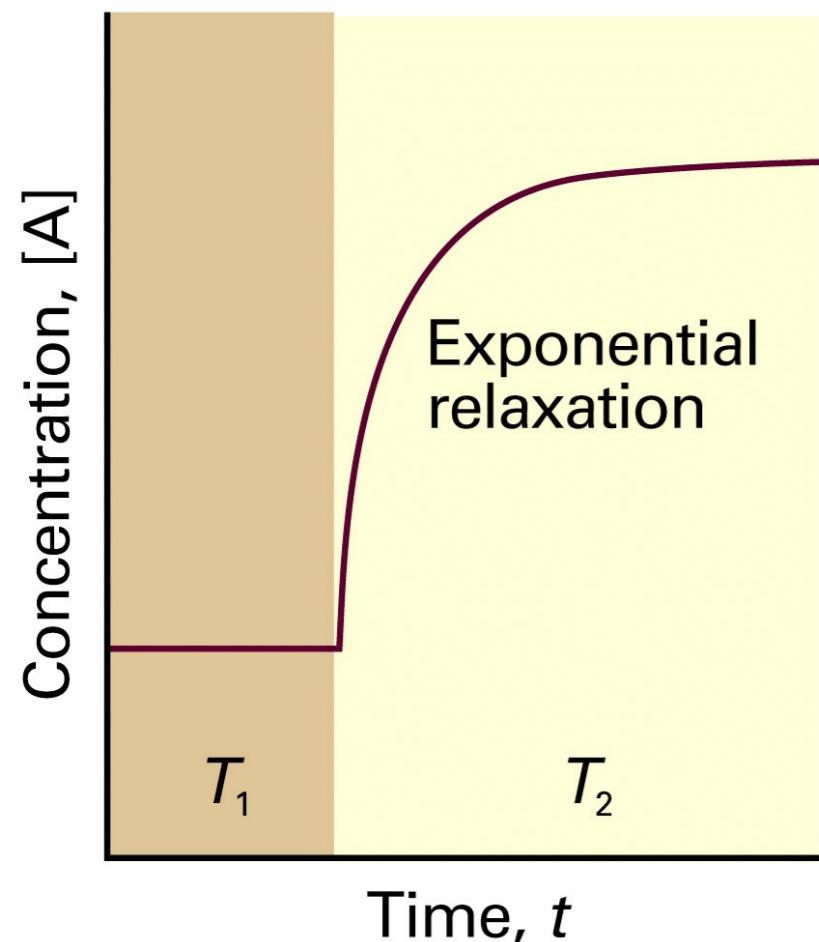
温度ジャンプ

ジャンプ後の平衡:

$$\frac{d[A]_{\text{eq}'}}{dt} = -k'_f[A]_{\text{eq}'} + k'_b[B]_{\text{eq}'} = 0 \quad (*)$$

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

とおく。ここで、 x の符号は問わない。



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

$$\frac{d[A]}{dt} = -k'_f[A] + k'_b[B]$$

$$= -k'_f([A]_{\text{eq}'} + x) + k'_b([B]_{\text{eq}'} - x)$$

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

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

$\leftarrow (*)$ より

$$\tau^{-1} = {}_{87}k'_f + k'_b$$



正反応も逆反応も反応物について1次

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

平衡では

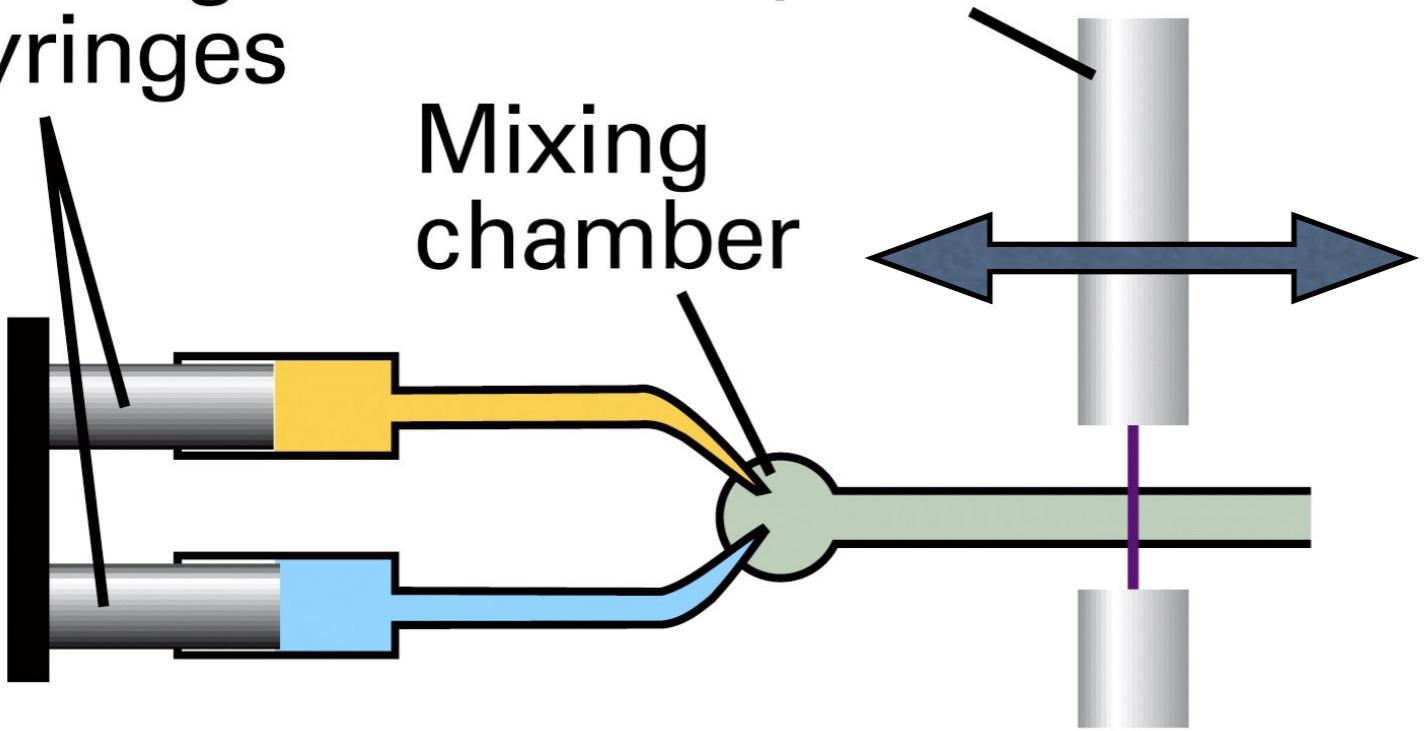
$$v(t) = k_1[A][B] = k_{-1}[P]$$

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

従って

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

Driving
syringes

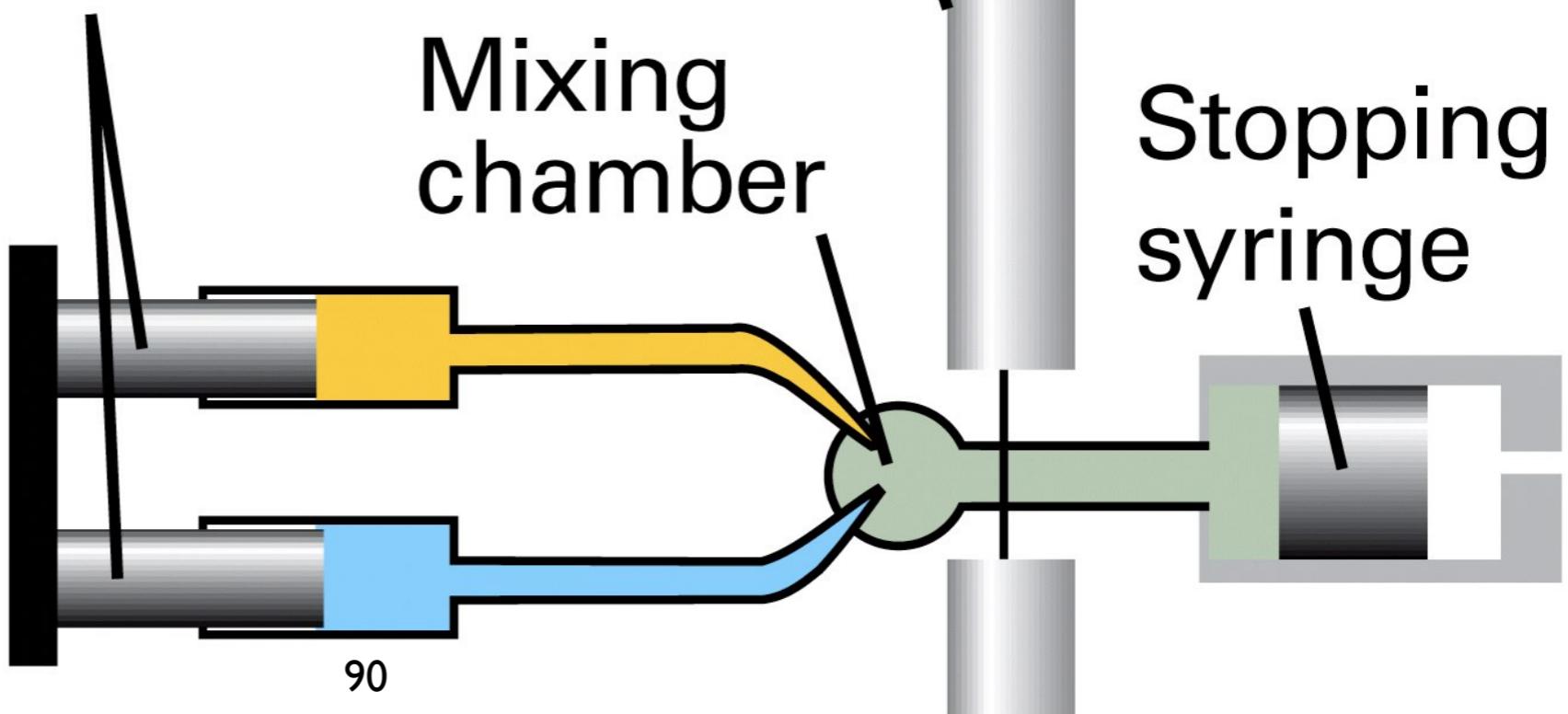


Driving
syringes

Flow method

Stopped-Flow
method

ms以上



水の解離平衡

非常に速い反応

1 μ S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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

水溶液中の酸一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}
$\text{H}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O(l)}$	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
$\text{H}^+(\text{aq}) + \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH(aq)}$	4.5×10^{10}	7.8×10^5
$\text{H}^+(\text{aq}) + \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH(aq)}$	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
$\text{H}^+(\text{aq}) + \text{HCO}_3^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O(l)}$	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、[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の純水中では電気的な中性が成立しているとすると、 $[\text{H}^+]$ 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 $\text{H}_2\text{O(l)}$ 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 $\text{H}_2\text{O(l)}$ 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。

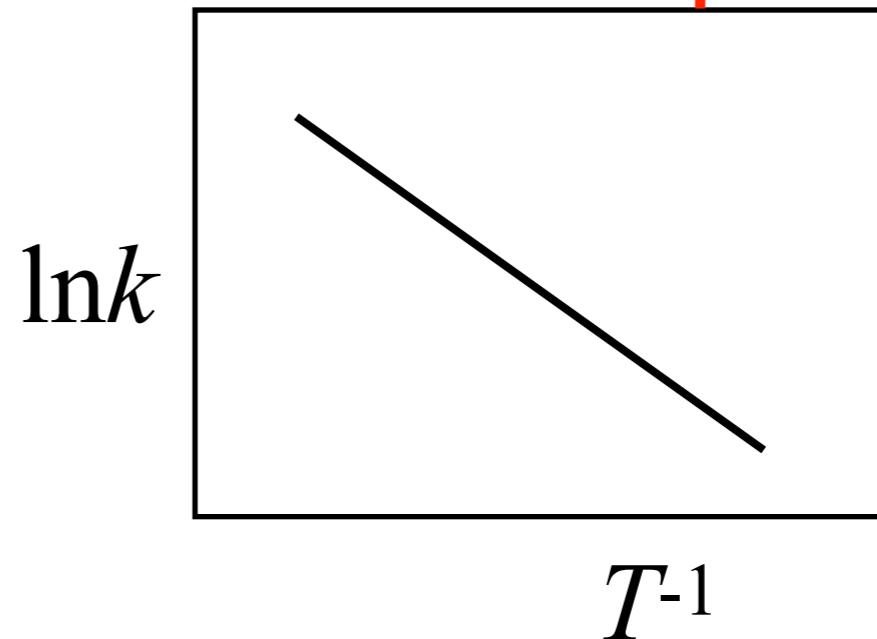
問8 293 Kで平衡にある純水に高電圧の蓄電器から電流を通すことによって、 $1 \mu\text{s}$ で 5 K の温度上昇をさせ、298 Kで平衡になるようにした。その際、水の電気伝導度を測定することにより、反応速度定数を求めた。温度上昇により電気伝導度は大きくなるのか小さくなるのか記せ。また、その理由を記せ。ただし、水の解離反応は吸熱反応である

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
プロット

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

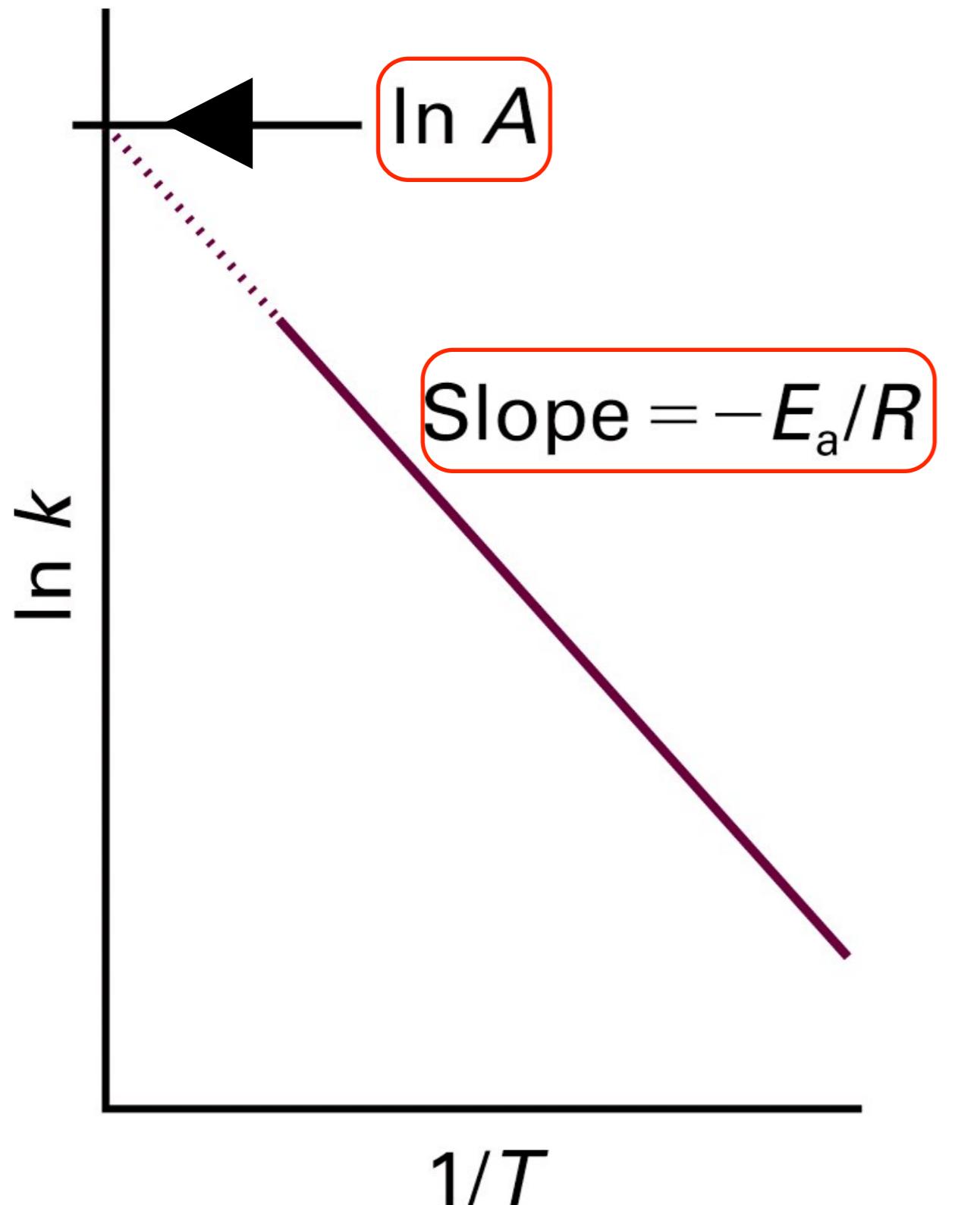


Figure 22-10
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

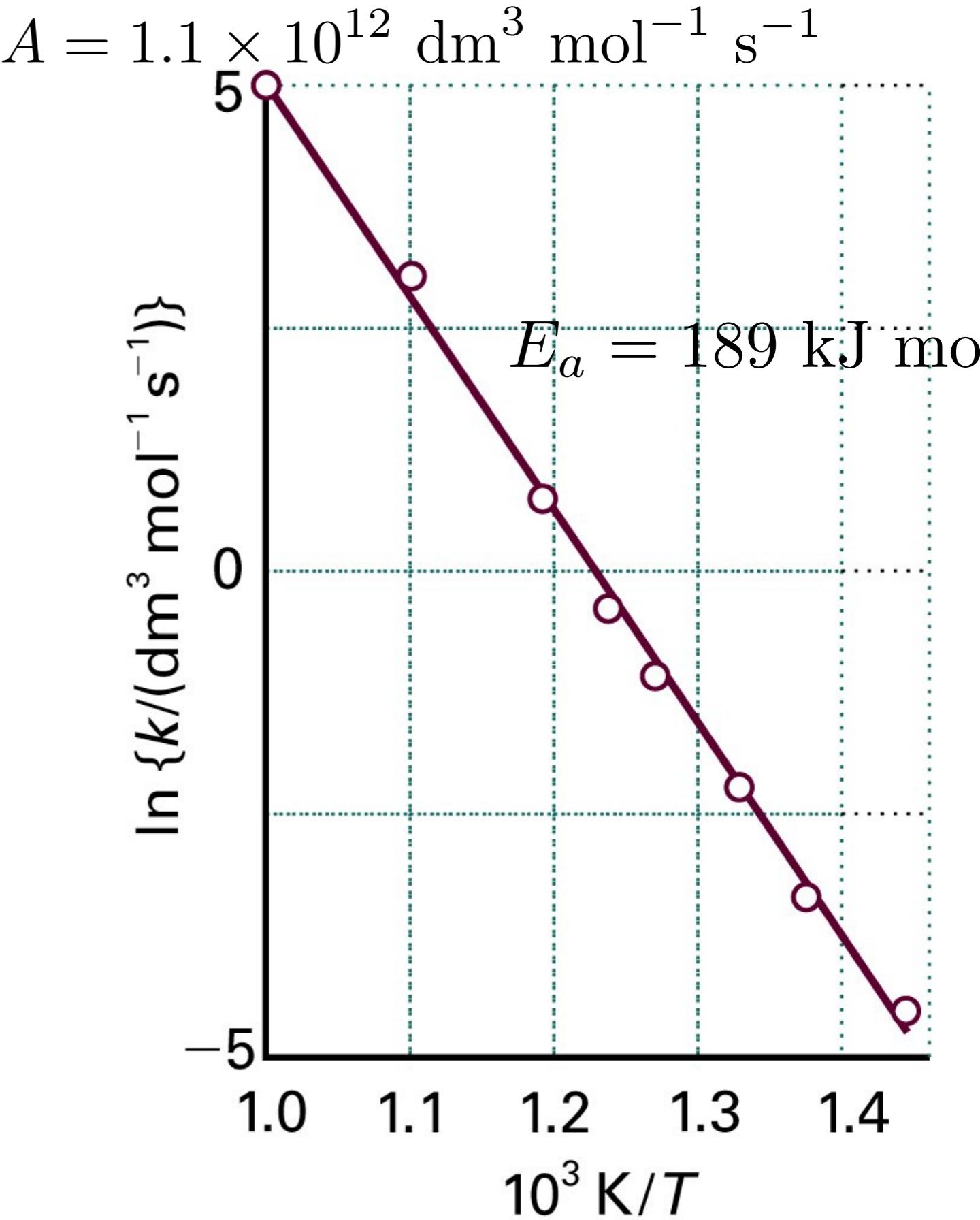


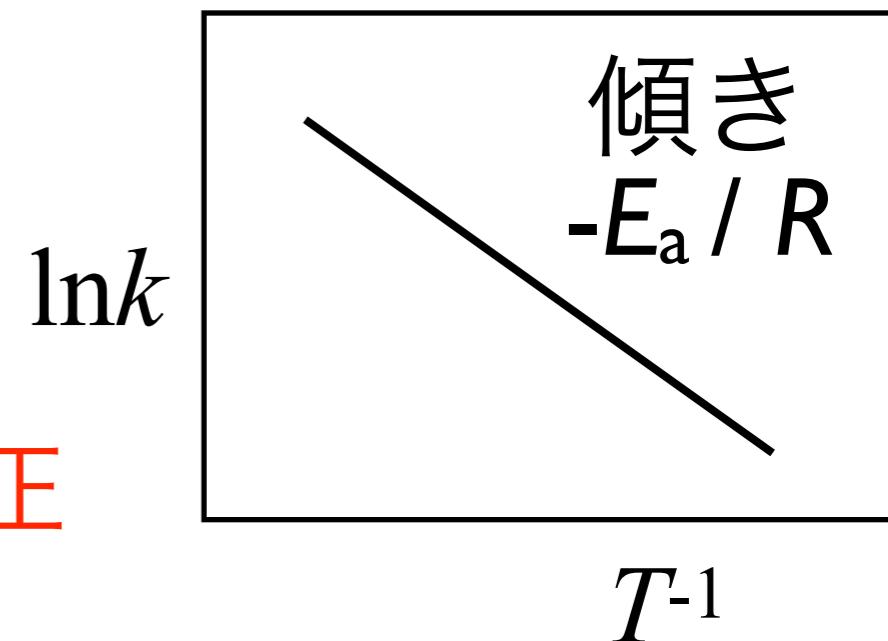
Figure 22-11
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

96 アセトアルデヒドの2次分解反応

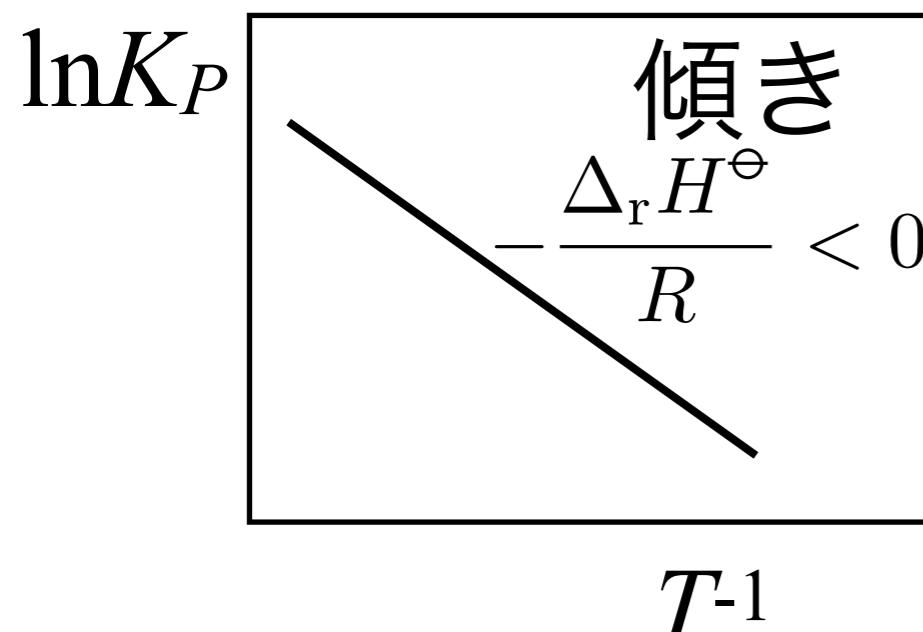
- Arrhenius plotは常に右肩下がり

なぜなら活性化エネルギーは常に正

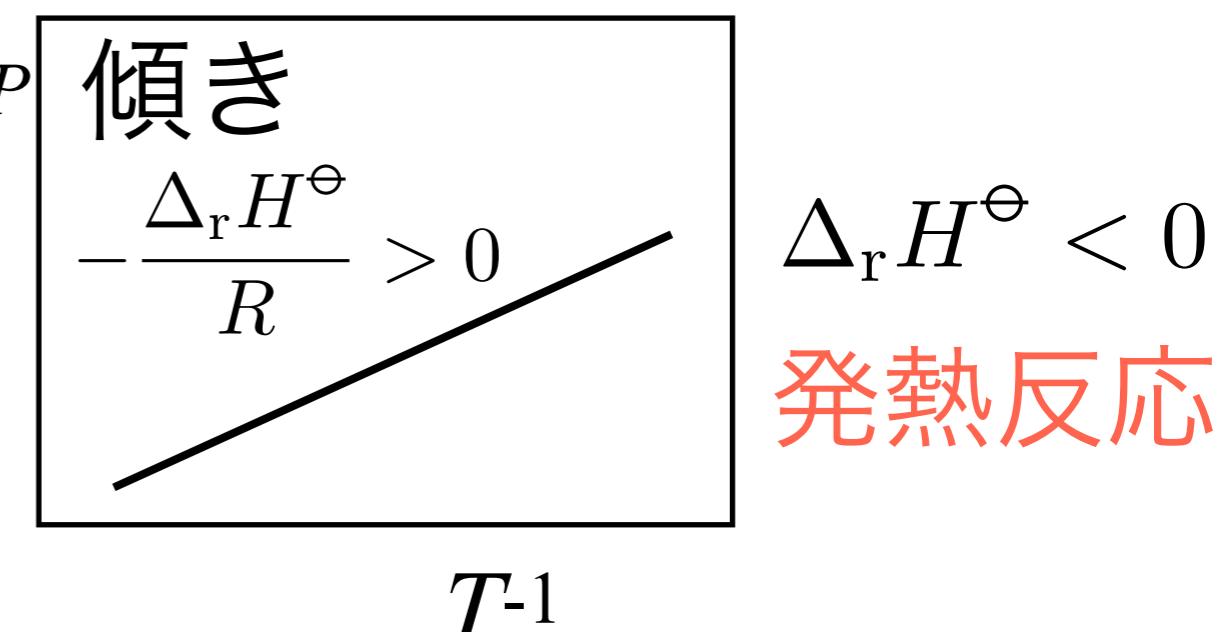
(ゼロもあるが負はない)



Van 't Hoff plotでは標準反応エンタルピーの符号による



$\Delta_r H^\ominus > 0$
吸熱反応



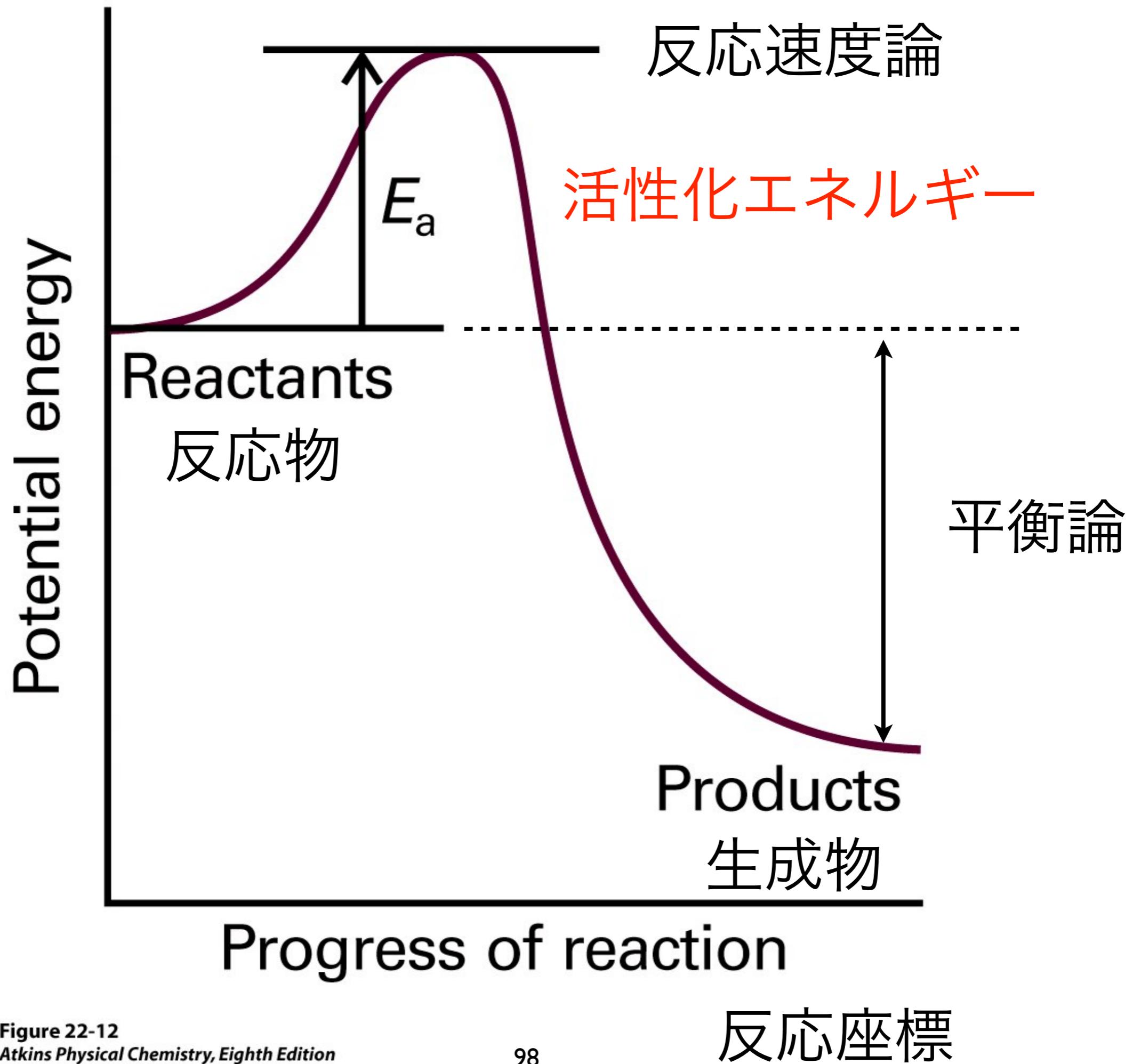
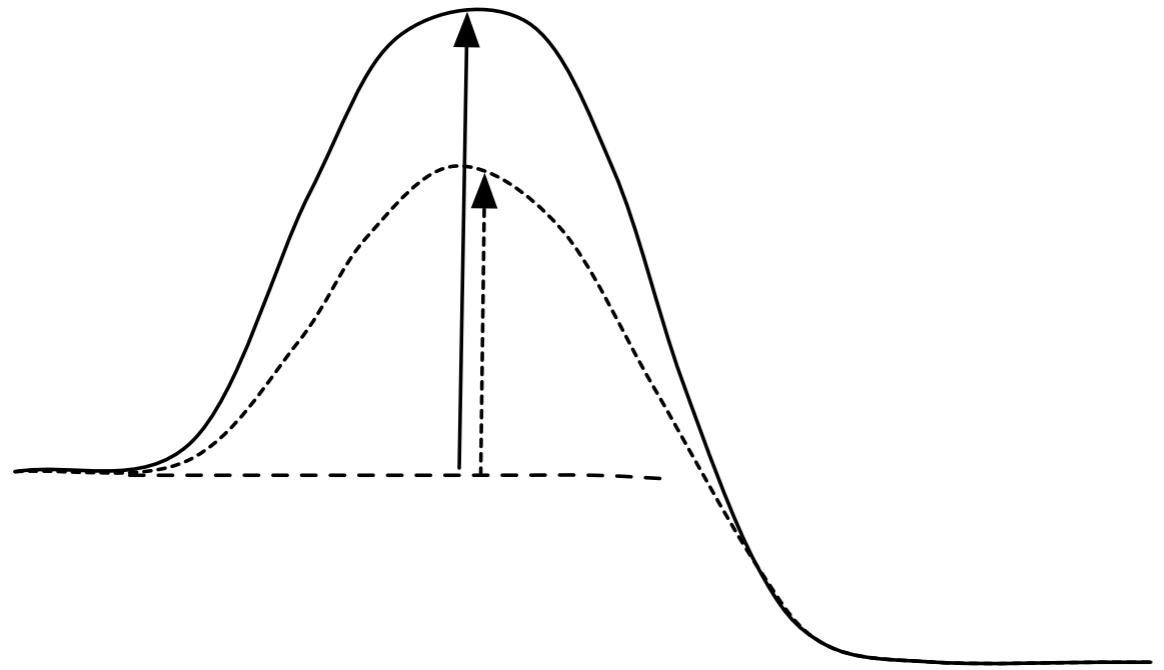
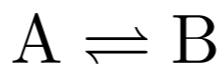
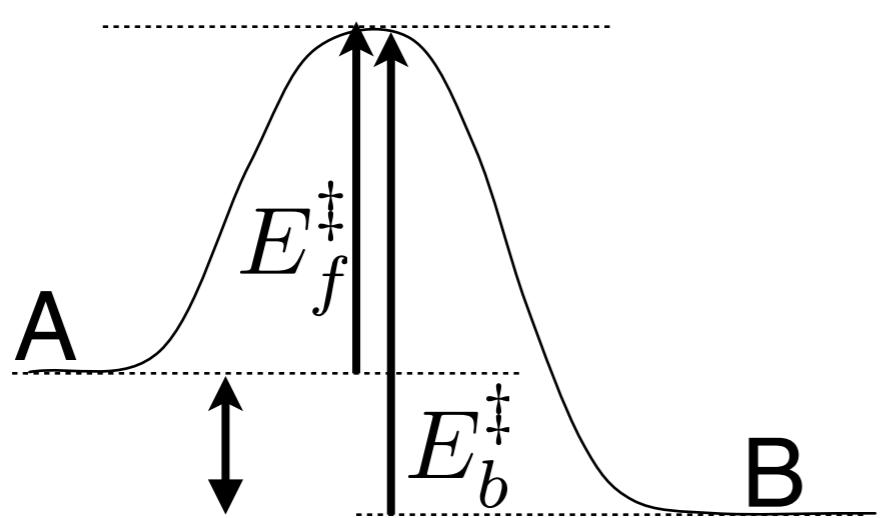


Figure 22-12
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula



$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (12.50)$$

- Arrhenius式 $\ln k = \ln A - E_a / (RT)$
- 活性化工エネルギー, 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

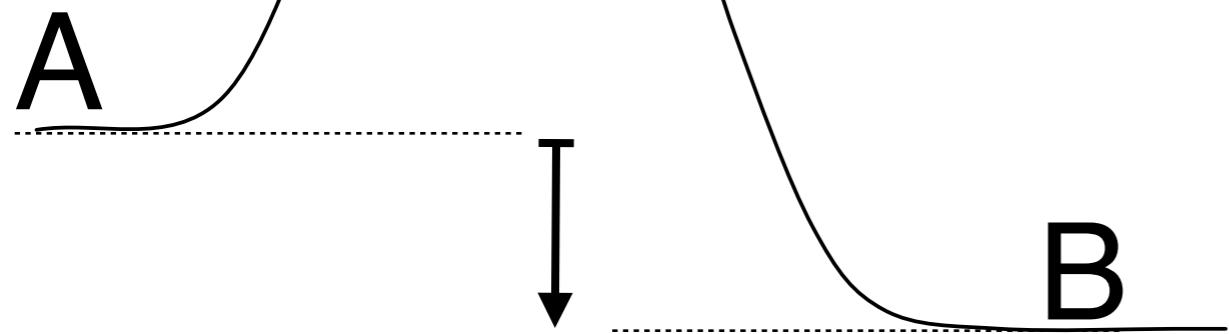
$$k_f \uparrow, \quad k_b \uparrow$$

$$K \downarrow$$

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

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

at higher temperature

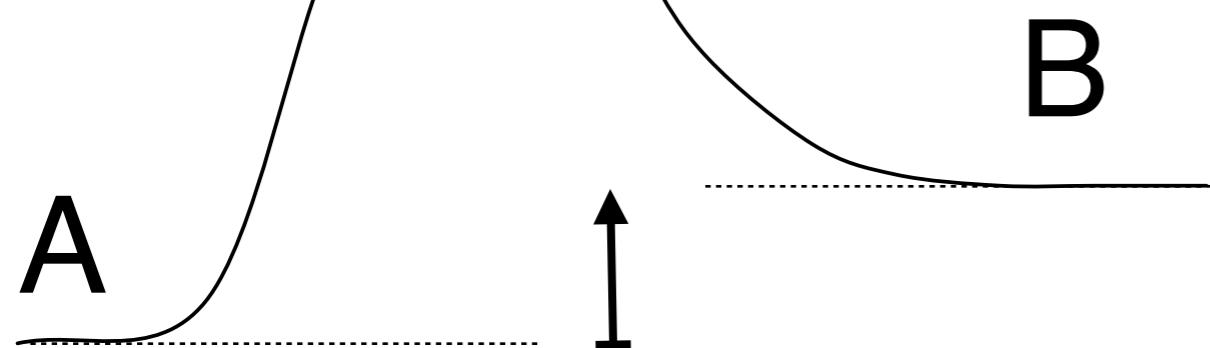


$$k_f \uparrow, \quad k_b \uparrow$$

$$K \downarrow$$

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

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

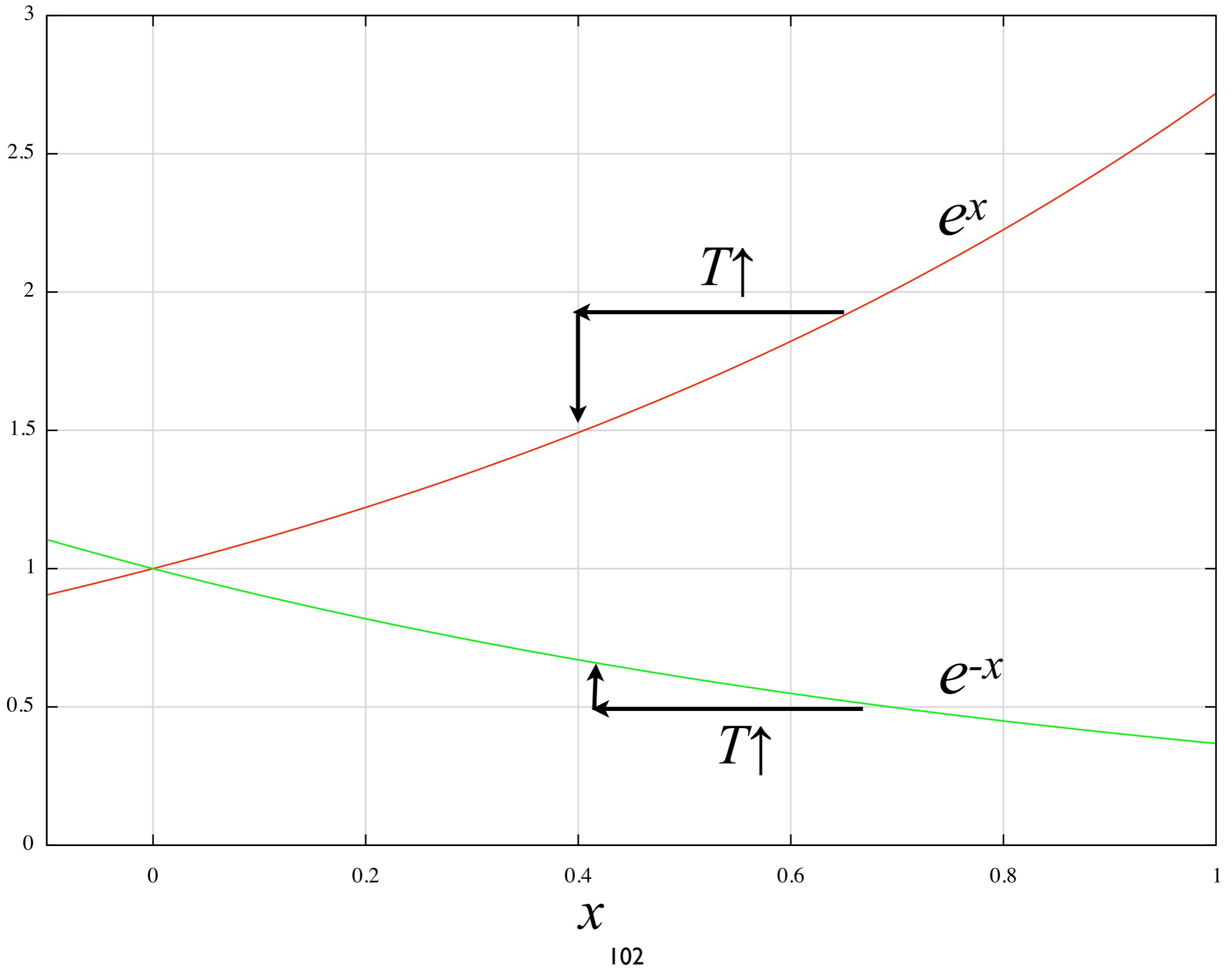


at higher temperature

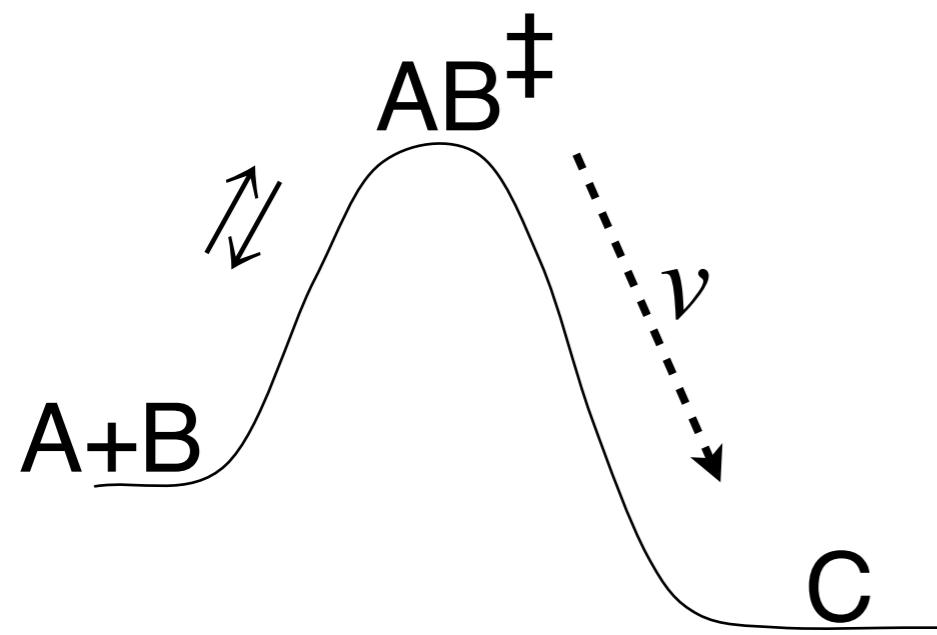
$$k_f \uparrow, \quad k_b \uparrow$$

$$K \uparrow$$

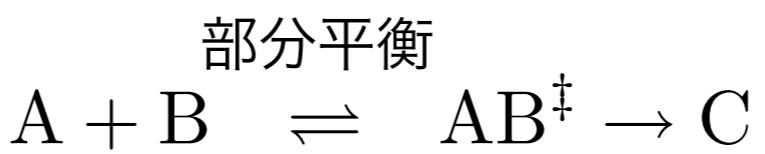
$$E_f^\ddagger - E_b^\ddagger > 0$$



絶対反応速度論



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



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

ν : 錯合体が障壁を越えてしまう頻度

↓ 頻度因子

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

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

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

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

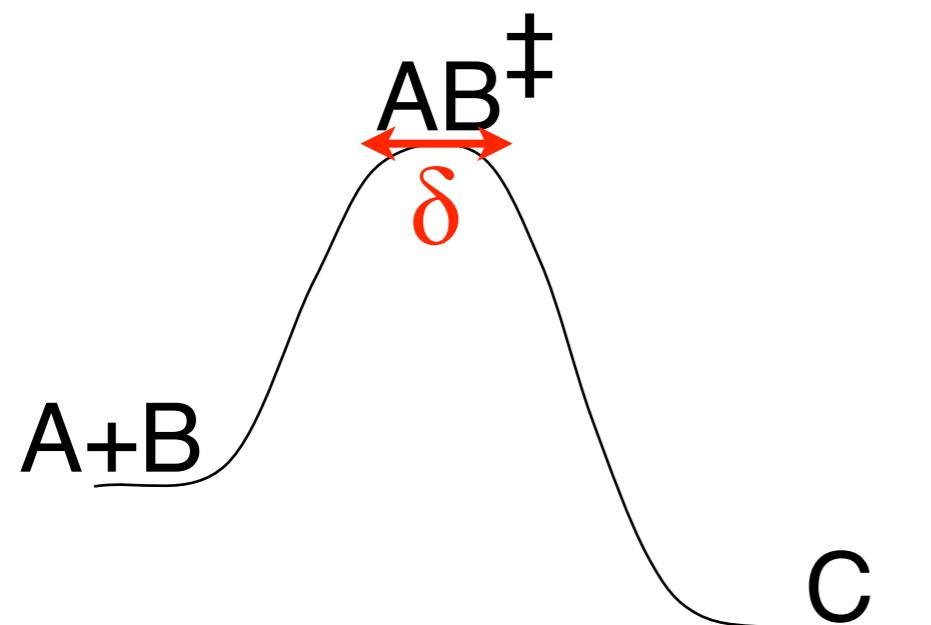
$$h\nu = k_B T$$

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 のところへ飛べ

$$k_f = \nu \frac{K^+}{c^0} = \frac{k_B T}{hc^0} K^+ \quad (12.29)$$

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

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

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

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

統計力学的導入

平衡定数は K_c である

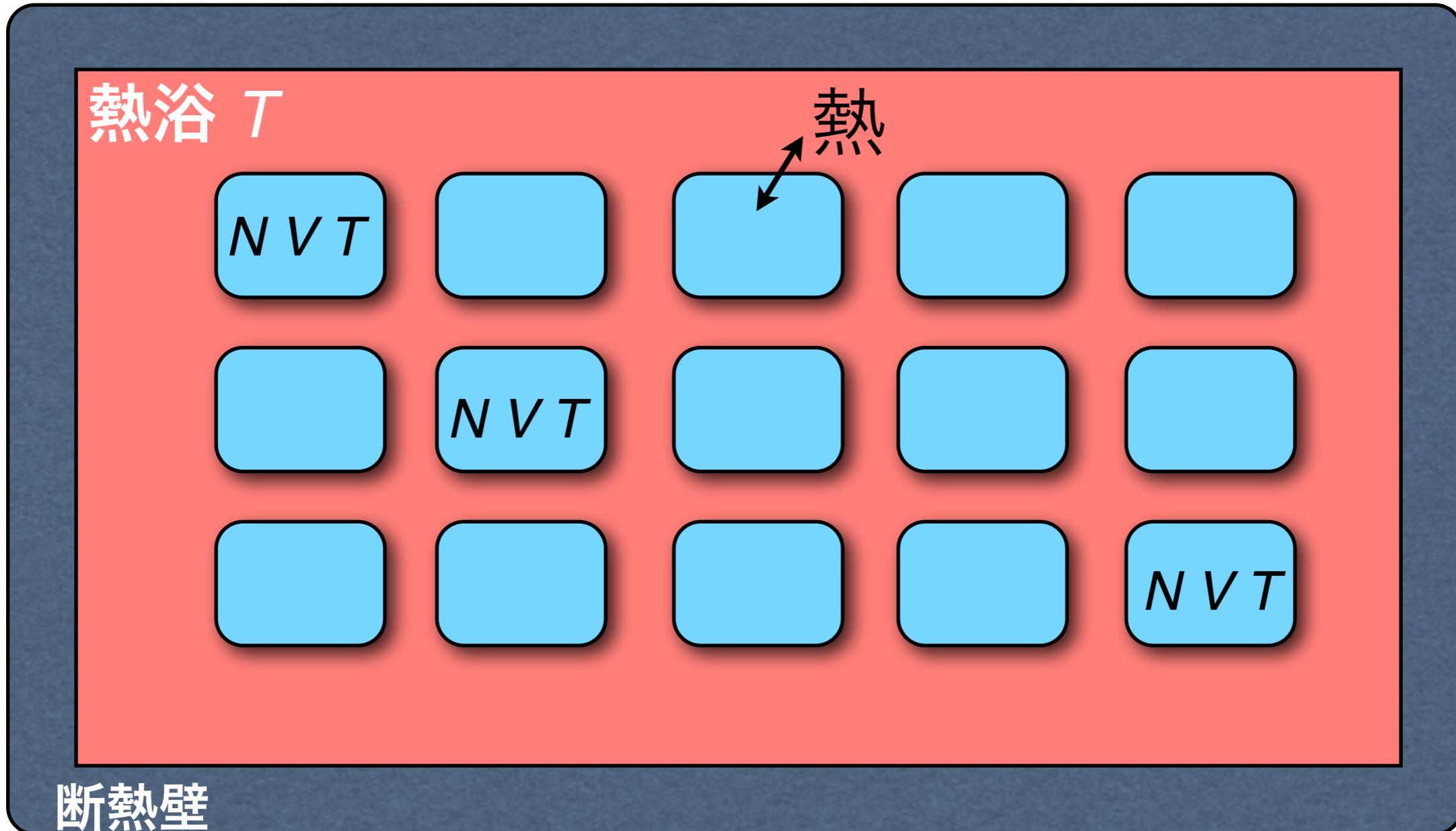
(統計力学的導入より)

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

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

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

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



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いでいる。

が集まつ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

$$\begin{aligned} p_i &= \frac{n_i}{n_{\text{tot}}} = \frac{Ce^{-\beta E_i}}{C \sum_i e^{-\beta E_i}} \\ &= \frac{e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}} \end{aligned}$$

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)

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

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

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)

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

$$\begin{aligned}
\sum_i e^{-\beta E_i} &= e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2} + e^{-\beta E_3} + \dots \\
&= e^{-\beta(\epsilon_j^{\text{mol1}} + \epsilon_k^{\text{mol2}} + \epsilon_l^{\text{mol3}} + \dots)} \\
&\quad + e^{-\beta(\epsilon_m^{\text{mol1}} + \epsilon_n^{\text{mol2}} + \epsilon_o^{\text{mol3}} + \dots)} \\
&\quad + e^{-\beta(\epsilon_p^{\text{mol1}} + \epsilon_q^{\text{mol2}} + \epsilon_r^{\text{mol3}} + \dots)} + \dots \\
&= (e^{-\beta \epsilon_1^{\text{mol1}}} + e^{-\beta \epsilon_2^{\text{mol1}}} + e^{-\beta \epsilon_3^{\text{mol1}}} + \dots) \\
&\quad \times (e^{-\beta \epsilon_1^{\text{mol2}}} + e^{-\beta \epsilon_2^{\text{mol2}}} + e^{-\beta \epsilon_3^{\text{mol2}}} + \dots) \\
&\quad \times (e^{-\beta \epsilon_1^{\text{mol3}}} + e^{-\beta \epsilon_2^{\text{mol3}}} + e^{-\beta \epsilon_3^{\text{mol3}}} + \dots) \\
&\quad \times \dots \\
&= \left(\sum_j e^{-\beta \epsilon_j^{\text{mol1}}} \right) \left(\sum_k e^{-\beta \epsilon_k^{\text{mol2}}} \right) \left(\sum_l e^{-\beta \epsilon_l^{\text{mol3}}} \right) = q^N
\end{aligned}$$

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

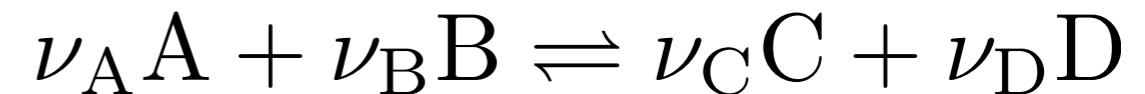
混合系

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

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

化学反応：定容

(反応速度は定容が基本)



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

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

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

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

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

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 にぴったり取めるという考え方で、上のような計算はしなくと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、

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

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、 $\epsilon = \hbar^2/8mL^2$ とすると、エネルギーは $\epsilon, 4\epsilon, 9\epsilon, 16\epsilon, \dots$ 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。

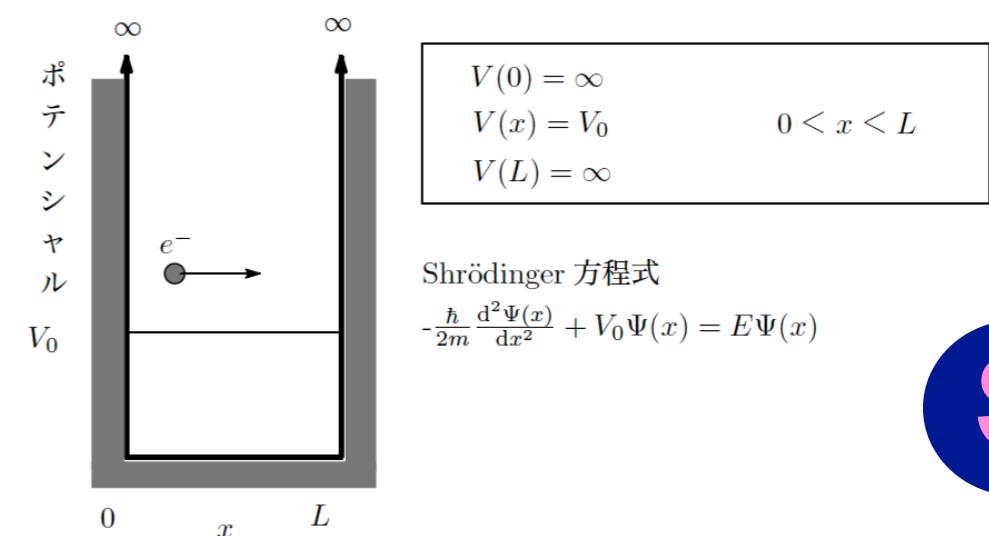


図 1: 一次元箱型ポテンシャル

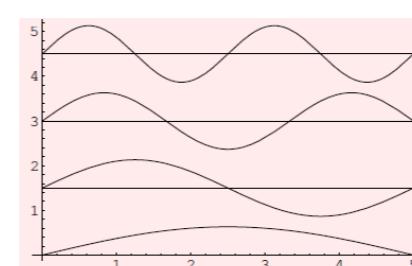


図 6: 波動関数: $\psi = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{j\pi x}{L}\right)$

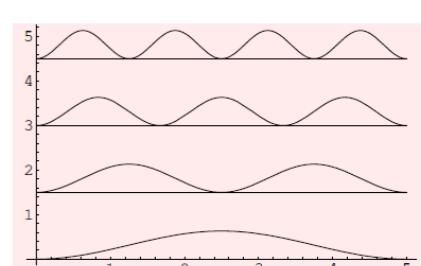


図 7: 存在確率: $\psi^2[x]$

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

$$\begin{aligned} q &= \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\beta \frac{h^2}{8mL_x^2} n^2} = \frac{1}{\Delta n} \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\beta \frac{h^2}{8mL_x^2} n^2} \Delta n, \quad (\Delta n = 1) \\ &\simeq \int_1^{\infty} e^{-\beta \frac{h^2}{8mL_x^2} n^2} dn \simeq \int_0^{\infty} e^{-\beta \frac{h^2}{8mL_x^2} n^2} dn = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta \frac{h^2}{8mL_x^2} n^2} dn \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} I &= \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx, \quad I^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ay^2} dy \\ I^2 &= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dx dy e^{-a(x^2+y^2)} = \int_0^{\infty} r dr \int_0^{2\pi} d\theta e^{-ar^2} \\ R &= r^2, \quad dR = 2rdr \\ I^2 &= \frac{1}{2} \int_0^{\infty} dR \int_0^{2\pi} d\theta e^{-aR} = \pi \left[-\frac{1}{a} e^{-aR} \right]_0^{\infty} = \frac{\pi}{a} \\ I &= \sqrt{\frac{\pi}{a}} \end{aligned}$$

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

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

$$q_A = \sum_i \exp \left(-\frac{\epsilon_{i,A}}{k_B T} \right), \quad q_B = \sum_i \exp \left(-\frac{\epsilon_{i,B}}{k_B T} \right)$$

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

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

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

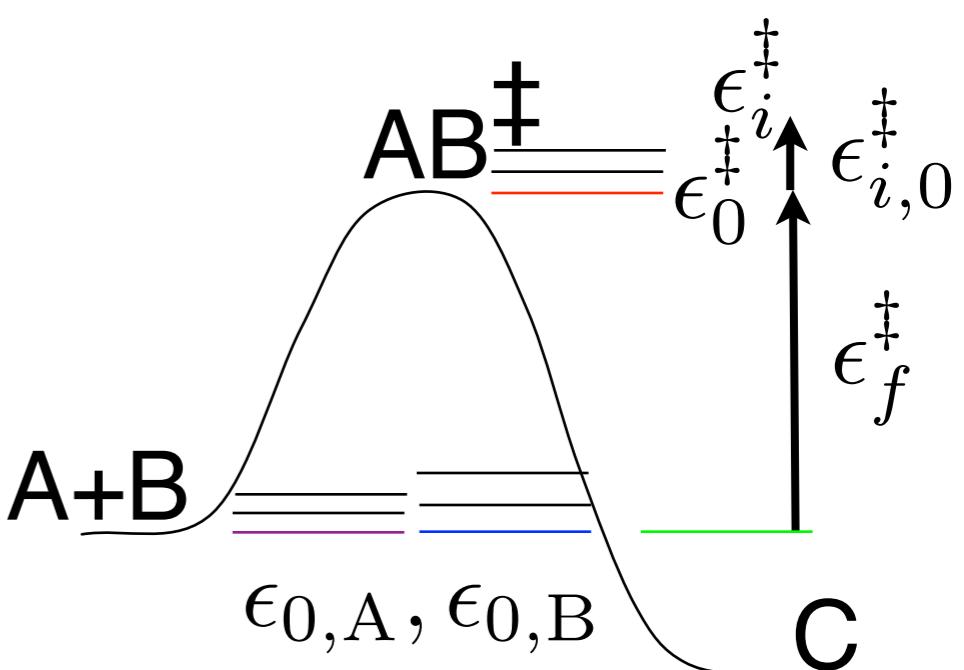
$$\langle v_{\rightarrow} \rangle = \int_0^{\infty} v_x f(v_x) dv_x$$

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

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

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

→ エネルギーゼロ点の差



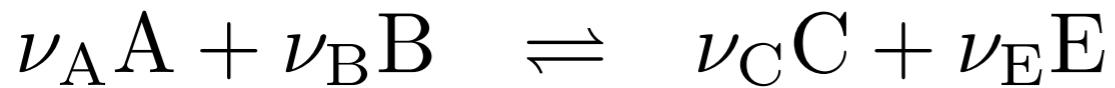
$$\begin{aligned}
k_f &= \nu \frac{\sqrt{2\pi m^\ddagger k_B T}}{hc\Theta} \delta \frac{(q_{\text{int},AB}^\ddagger/V)c\Theta}{(q_A/V)(q_B/V)} \\
&= \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m^\ddagger}} \frac{\sqrt{2\pi m^\ddagger k_B T}}{hc\Theta} \frac{(q_{\text{int},AB}^\ddagger/V)c\Theta}{(q_A/V)(q_B/V)} \\
&= \frac{k_B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

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

$$k_f = \frac{k_B T}{hc\Theta} K_{\text{int}}^\ddagger$$

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

K_c and K_P



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

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

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

A

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

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

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

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

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

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

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

→ van't Hoff plot ^

$$\begin{aligned} dG &= Vdp - SdT \\ \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P &= -S = \frac{G - H}{T} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial}{\partial T} \frac{G}{T} \right|_P &= \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P + G \frac{\partial}{\partial T} \frac{1}{T} \\ &= \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P - \frac{G}{T} \right] \\ &= \frac{1}{T} \left[\frac{G - H}{T} - \frac{G}{T} \right] = -\frac{H}{T^2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial T^{-1}} &= \frac{\partial T}{\partial T^{-1}} \frac{\partial}{\partial T} = \frac{\partial(T^{-1})^{-1}}{\partial T^{-1}} \frac{\partial}{\partial T} = -(T^{-1})^{-2} \frac{\partial}{\partial T} = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \\ \left. \frac{\partial}{\partial T^{-1}} \frac{G}{T} \right|_P &= -T^2 \left. \frac{\partial}{\partial T} \frac{G}{T} \right|_P = H \end{aligned}$$

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

本来

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

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

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

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

大きくとも $\ln(1000) = 6.9, \ln(1/1000) = -6.9, \text{ 最大}\pm 7\text{程度}$

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

第一項 $\Delta G/RT$ は **100以上**, 従って

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

$$G = H - TS$$

$$\begin{aligned}\Delta^\ddagger G^\ominus &= -RT \ln K_{\text{int}}^\ddagger \\ k_f &= \frac{k_B T}{hc^\ominus} \exp\left(-\frac{\Delta^\ddagger G^\ominus}{RT}\right) = \frac{k_B T}{hc^\ominus} \exp\left(\frac{\Delta^\ddagger S^\ominus}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta^\ddagger H^\ominus}{RT}\right)\end{aligned}\quad (12.34)$$

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

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

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

$$k_f(T) = \frac{k_B T e^{1-\Delta\nu}}{hc^\ominus} \exp\left(\frac{\Delta^\ddagger S^\ominus}{R}\right) \exp\left(-\frac{E_f^\ddagger}{RT}\right) \quad \begin{array}{l} k_B \rightarrow R \\ \text{per particle} \rightarrow \\ \text{per mol に注意} \end{array}$$

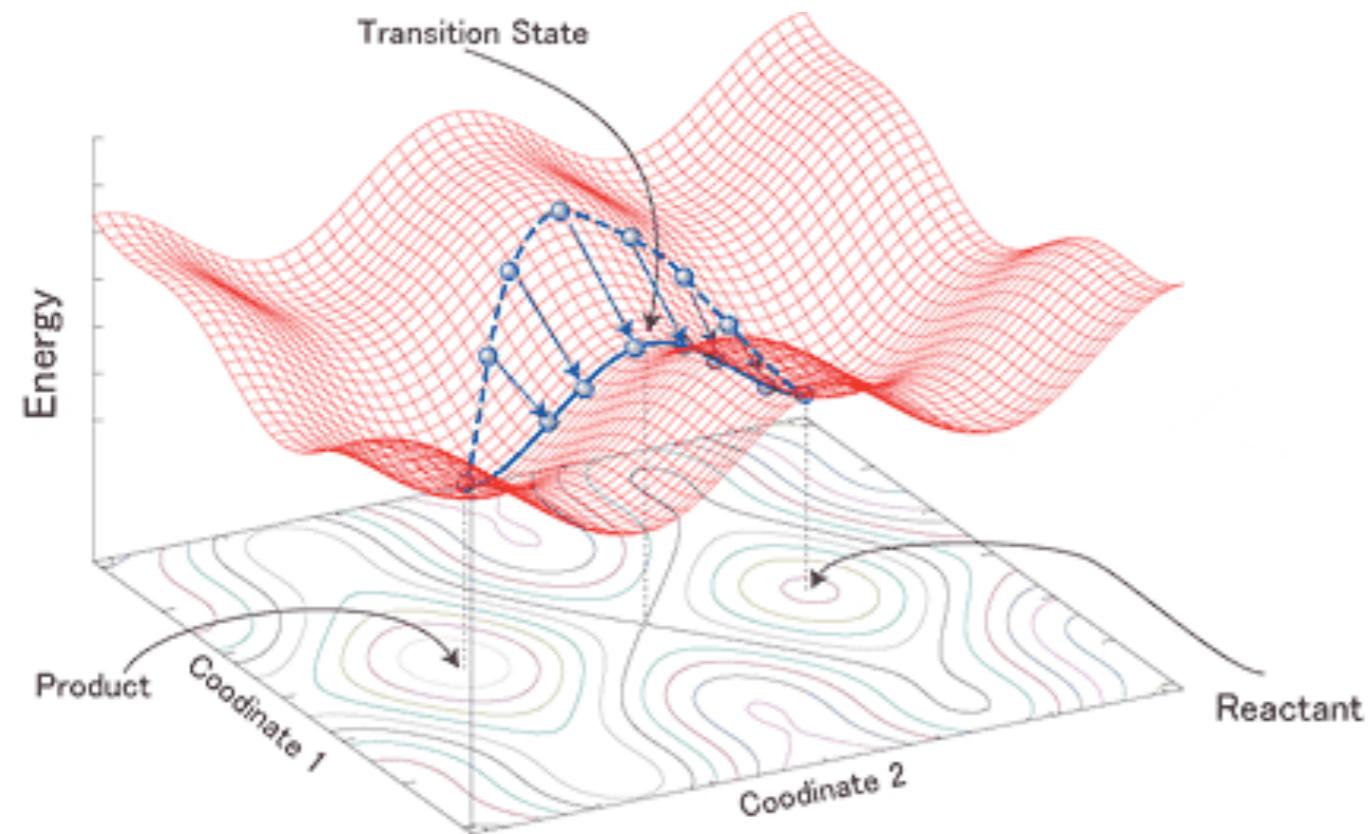
$$\Delta\nu = -1, (A + B \rightleftharpoons AB^\ddagger) \text{ 教科書と一致 } (12.59)$$

$$E_a = \Delta^\ddagger H^\circ + 2RT \quad (12.59a)$$

$$k(T) = \frac{e^2 k_B T}{hc^\circ} e^{\Delta^\ddagger S^\circ / R} e^{-E_a / RT} \quad (12.59b)$$

$$A = \frac{e^2 k_B T}{hc^\circ} e^{\Delta^\ddagger S^\circ / R} \quad (12.59c)$$

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

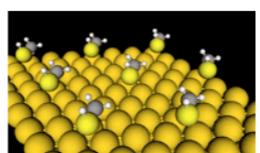
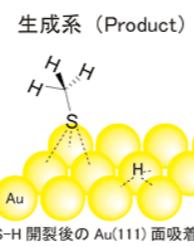
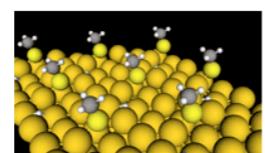
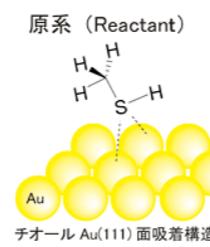


原系 (Reactant) と生成系 (Product) の構造発生

Au表面へのメタンチオール吸着反応経路を計算するに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。



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。

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、原系と生成系の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。

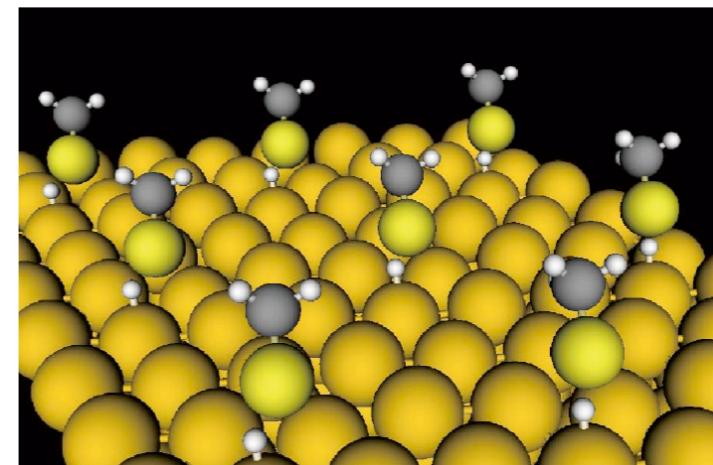
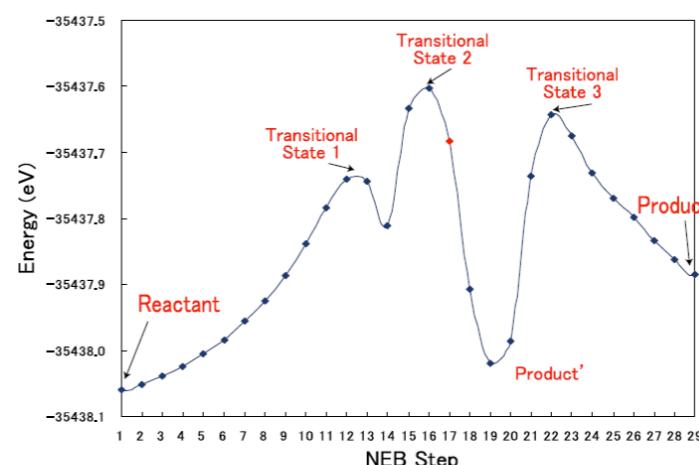
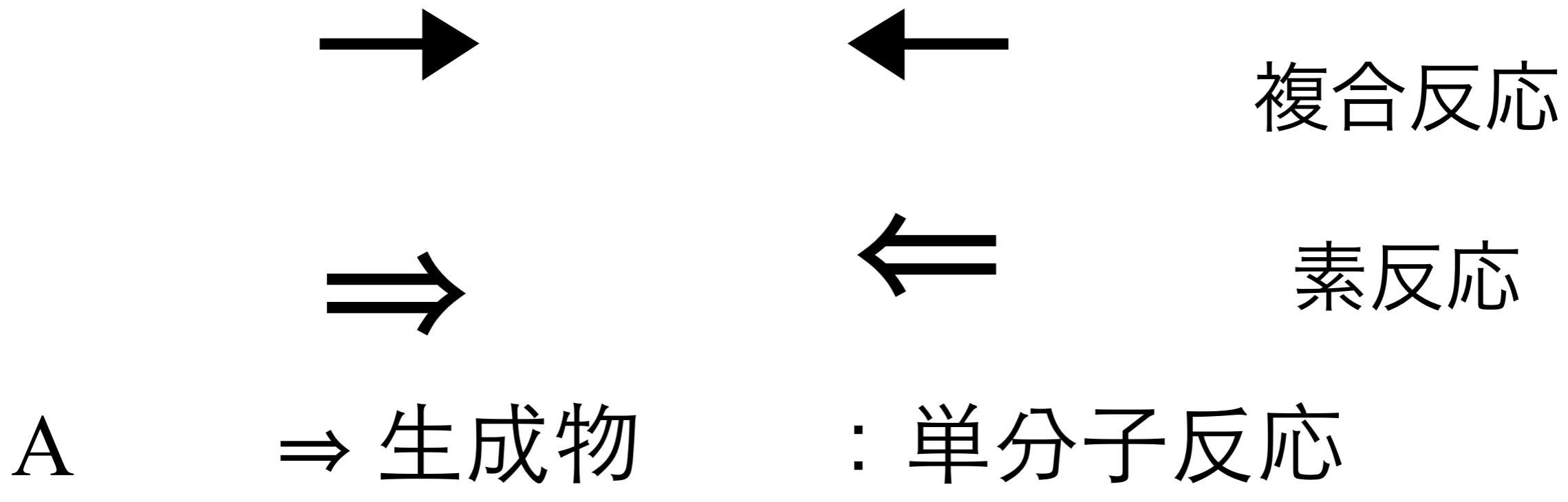


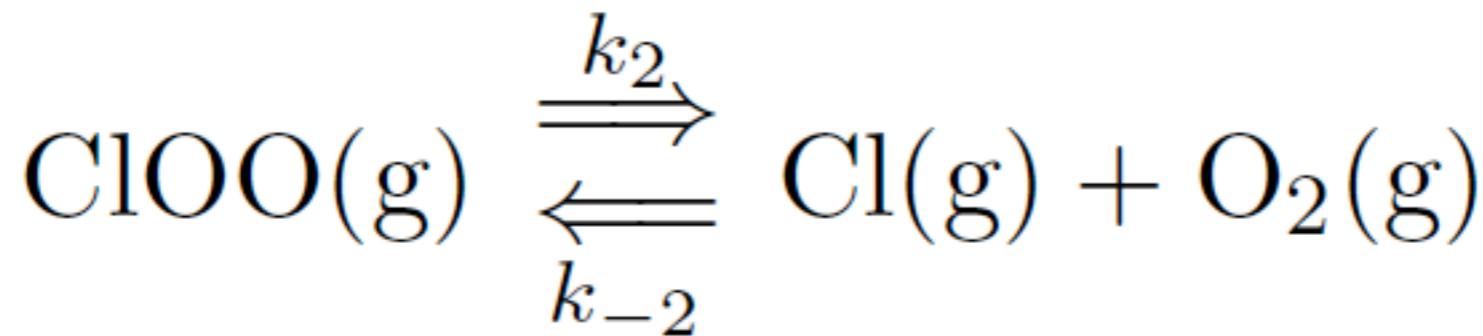
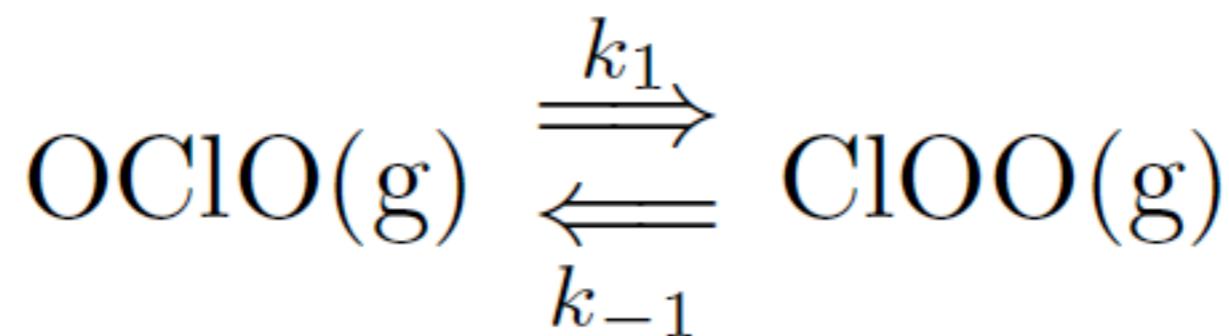
図2にNEB法により得られたメタンチオール吸着反応経路におけるエネルギー変化及び構造変化を示します。NEBの結果は想定した反応経路内に複数の遷移状態があることを示しました。この遷移状態はメタンチオールが金表面に吸着する過程で、金表面の第一層が複雑に構造変化することにより、現れたものであることが、アニメーションから推定できます。このようにNEB法を用いることにより、原系と生成系の二つの構造のみを入力することにより複雑な反応の解析を行うことができます。

反應機構

M&S 29章



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



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

逐次反應



逐次反応 $A \xrightarrow{k_1} I \xrightarrow{k_2} P$

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

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

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

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

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

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

$$\frac{df(x)}{dx} + p(x)f(x) = q(x)$$

(1) : 変数分離できない

$$\alpha(x)\frac{df(x)}{dx} + \alpha(x)p(x)f(x) = \alpha(x)q(x)$$

$$\frac{d\alpha(x)}{dx} = \alpha(x)p(x)$$

(3): $\alpha(x)$ はこれを満たす

$$\frac{d}{dx}[\alpha(x)f(x)] = \alpha(x)q(x)$$

(4): (2)式はこの様に書ける

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

(5): (3)式は変数分離できる

$$\frac{d\alpha(x)}{\alpha(x)} = p(x)dx$$

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

(6): $\alpha(x)$ は解ける

$$\int \frac{d}{dx}[\alpha(x)f(x)]dx = \int \alpha(x)q(x)dx$$

(7): (4)式の積分

$$\alpha(x)f(x) = \int \alpha(x)q(x)dx + C$$

(8): Cは積分定数

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

$$p(x) \rightarrow k_2$$

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

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

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

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

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

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

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



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

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

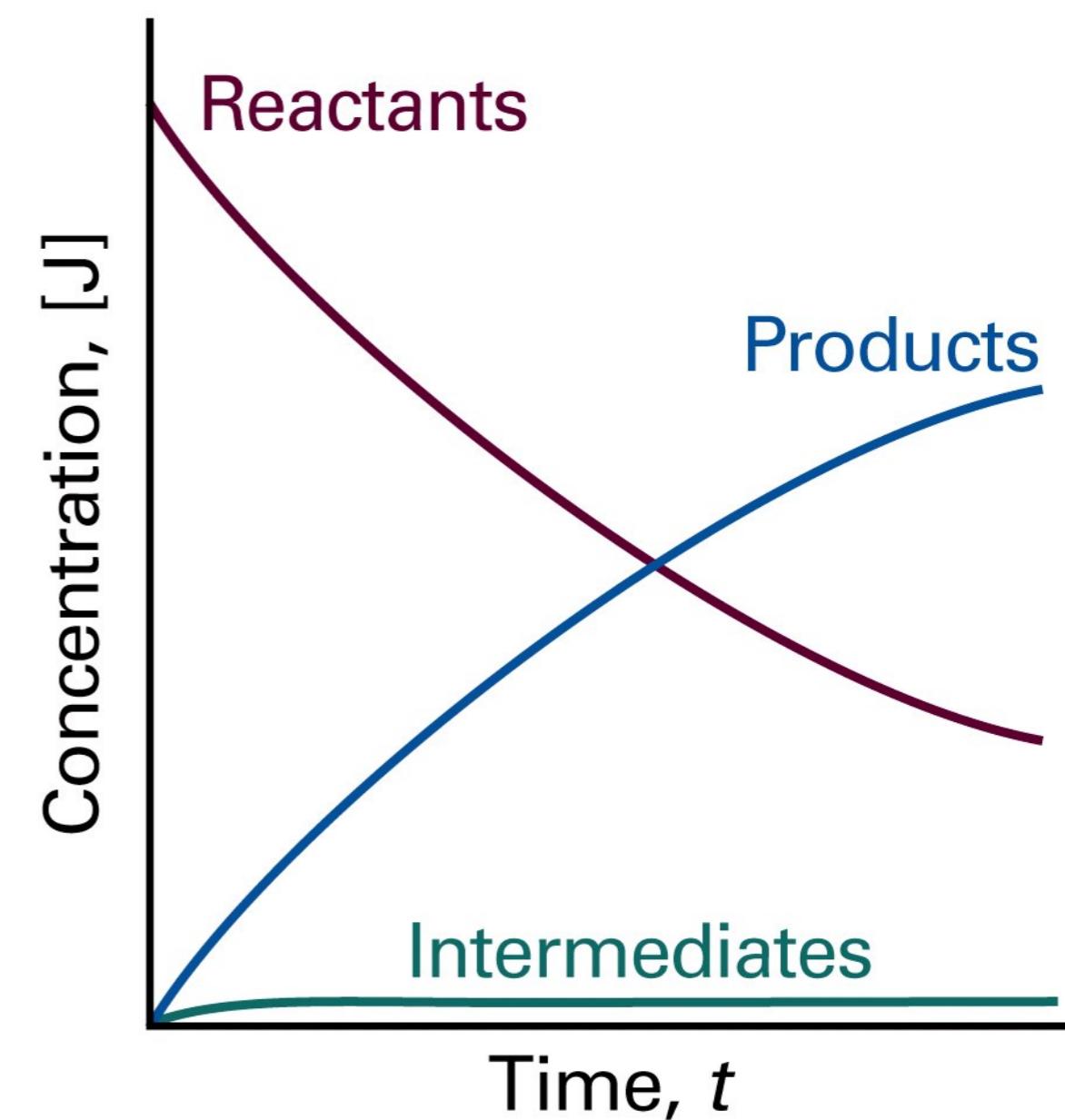
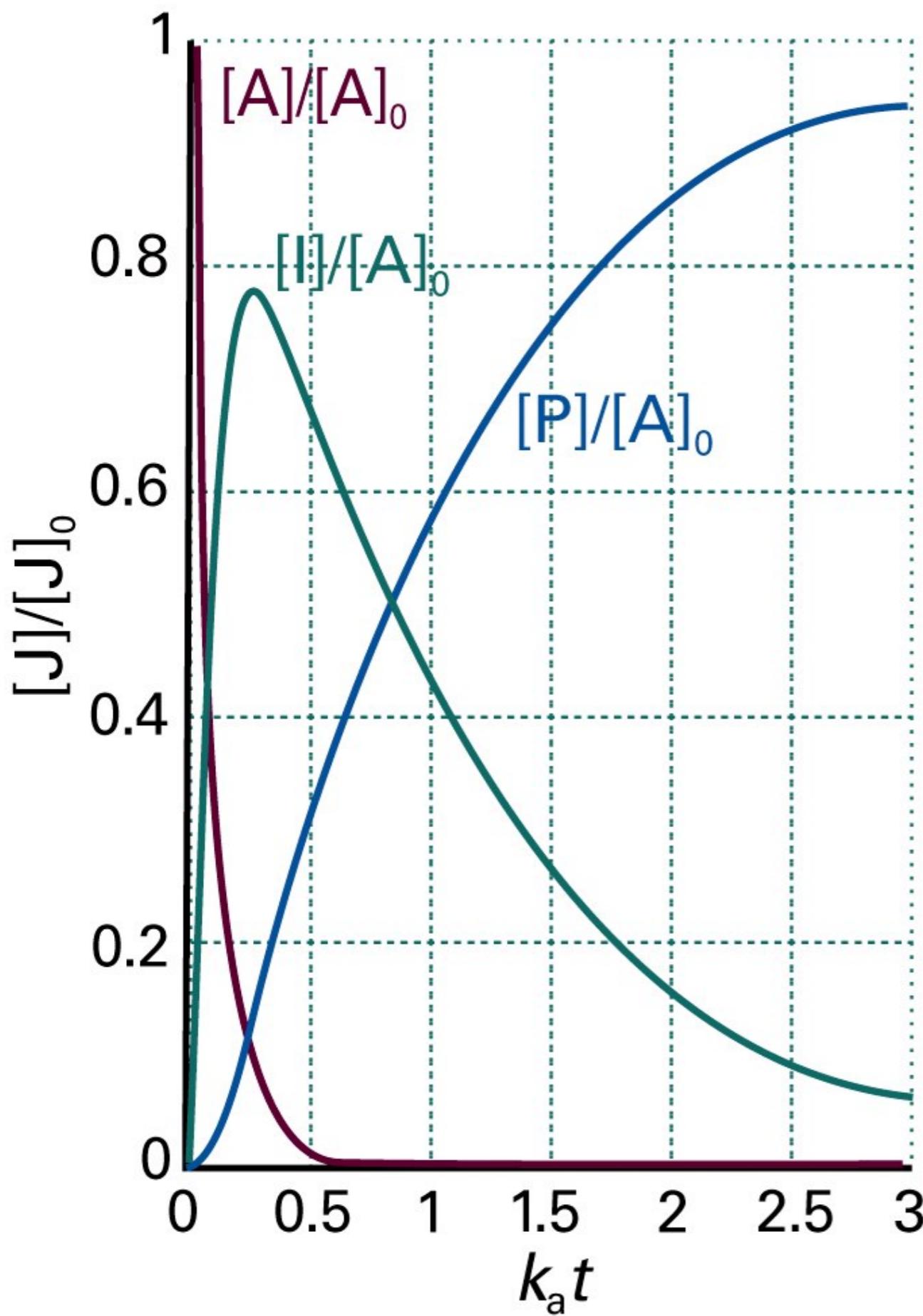


Figure 22-14
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

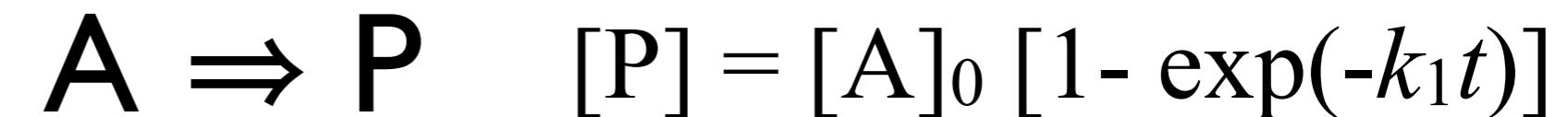
全反応を素反応に



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

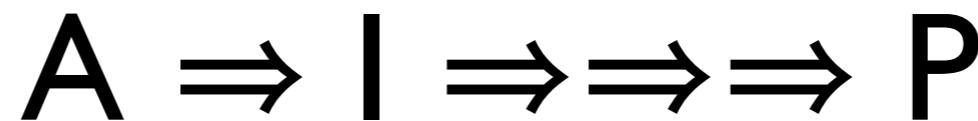
A → I で全反応の反応速度が決まる。

律速段階



と区別がつかない。

全反応を素反応に

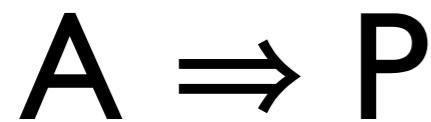


$$k_2 \gg k_1 \quad [P] = [A]_0 [1 - \exp(-k_1 t)]$$

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

$A \rightarrow I$ で全反応の反応速度が決まる。

律速段階



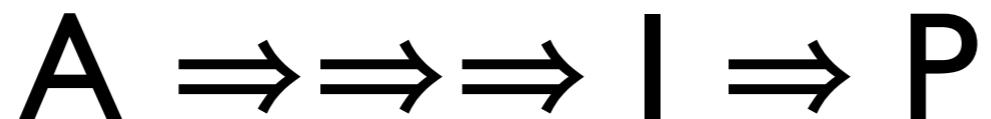
$$[A] = [A]_0 \exp(-k_1 t)$$
$$[P] = [A]_0 [1 - \exp(-k_1 t)]$$

[A]と[P]を測定しても、

$A \Rightarrow I \Rightarrow \dots \Rightarrow P$ 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



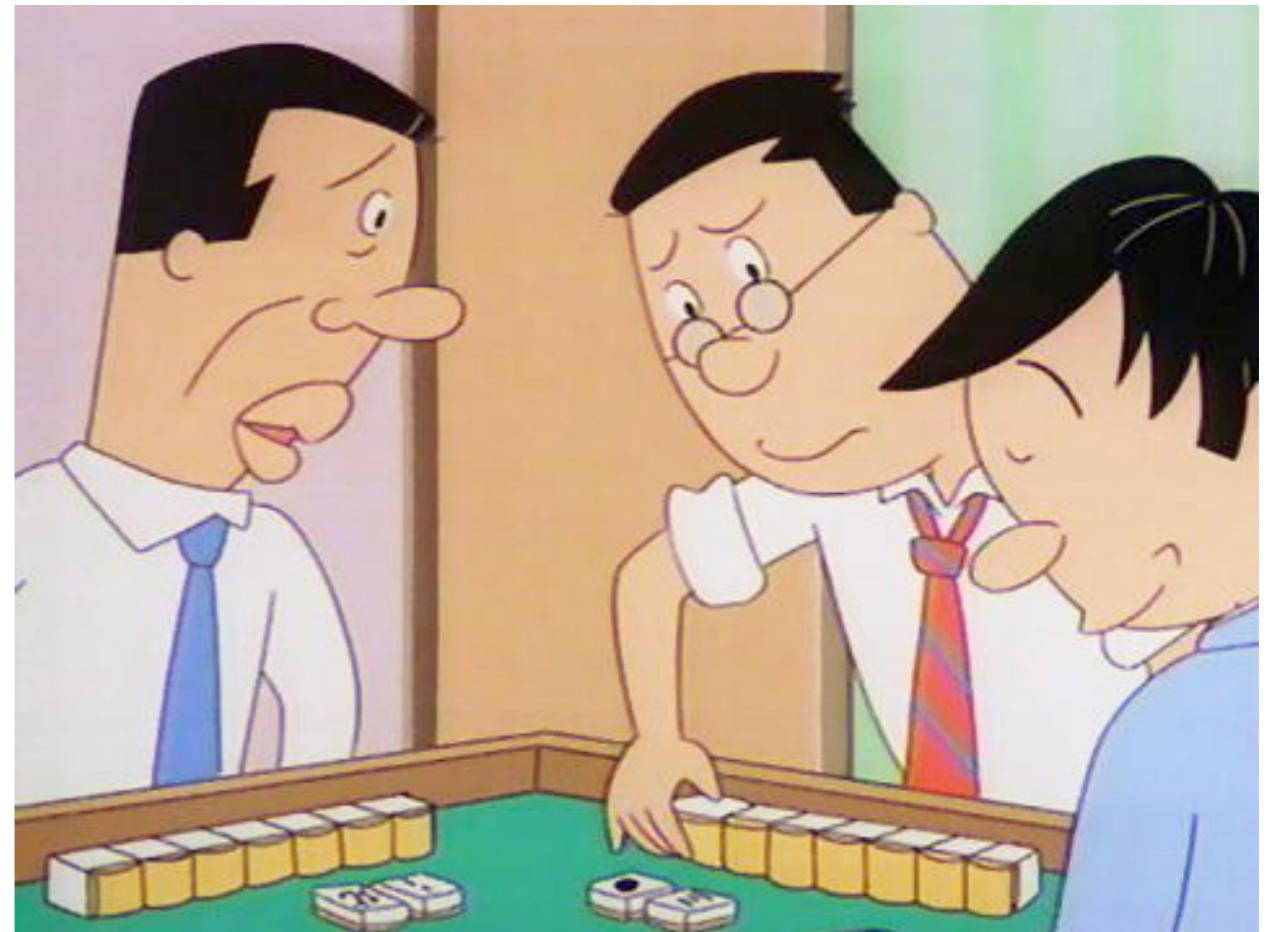
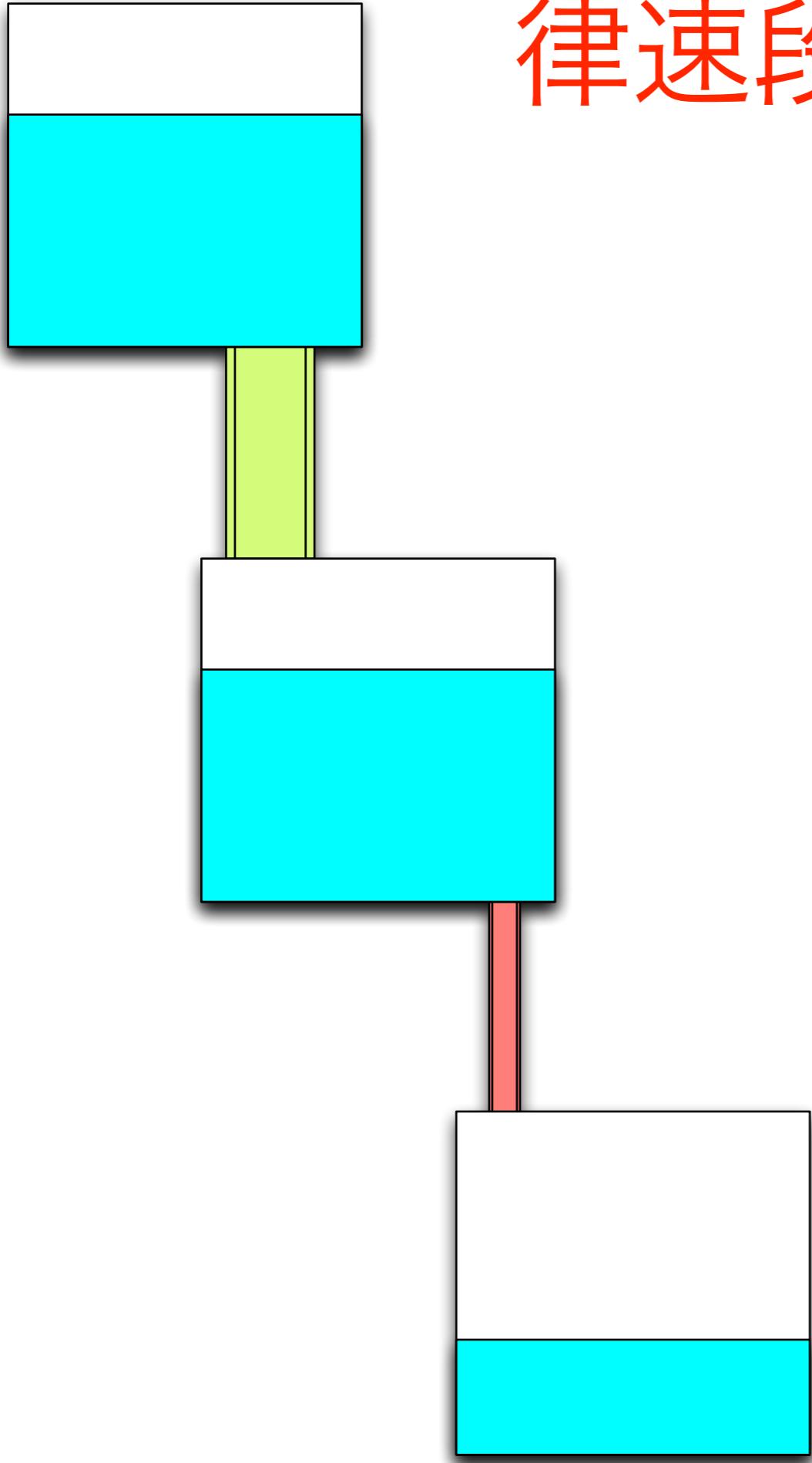
$k_1 \gg k_2$ の場合

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

$[A]$ 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。

$$\begin{array}{ll} A \Rightarrow P & [A] = [A]_0 \exp(-k_1 t) \\ & [P] = [A]_0 [1 - \exp(-\textcolor{red}{k}_1 t)] \end{array}$$

律速段階 rate-determining step



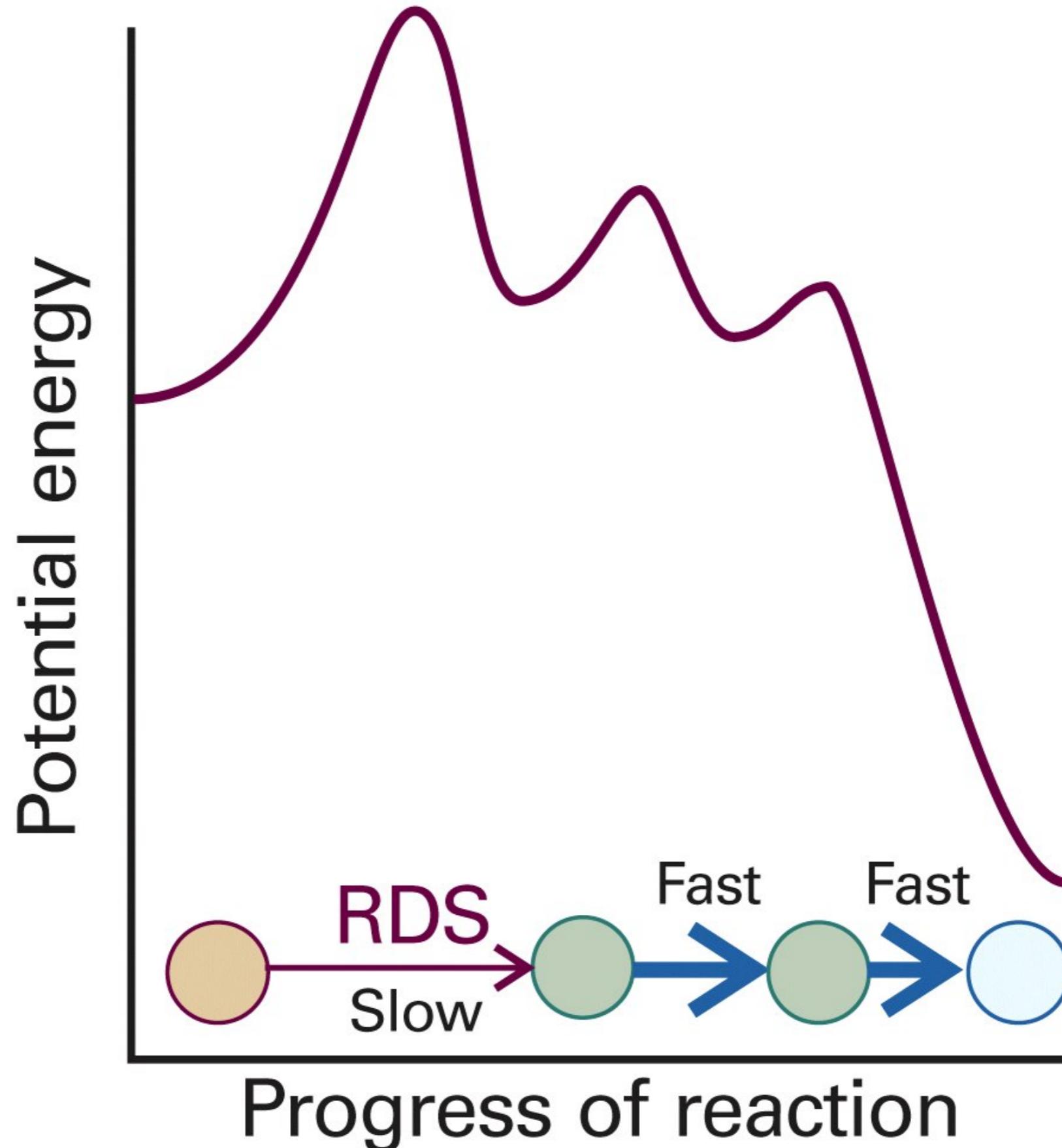
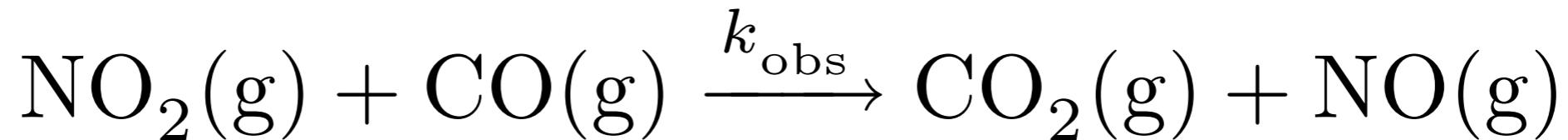


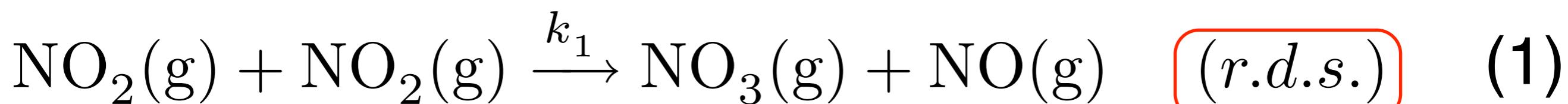
Figure 22-17
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

2番目の例

全反応 overall reaction



素反応 elementary reaction



$v_1 \ll v_2$ $v(t) = k_{\text{obs}}[\text{NO}_2][\text{CO}]$ 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

$$-\frac{1}{2} \frac{\text{d}[\text{NO}_2]}{\text{d}t}_{138} = k_1[\text{NO}_2]^2$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

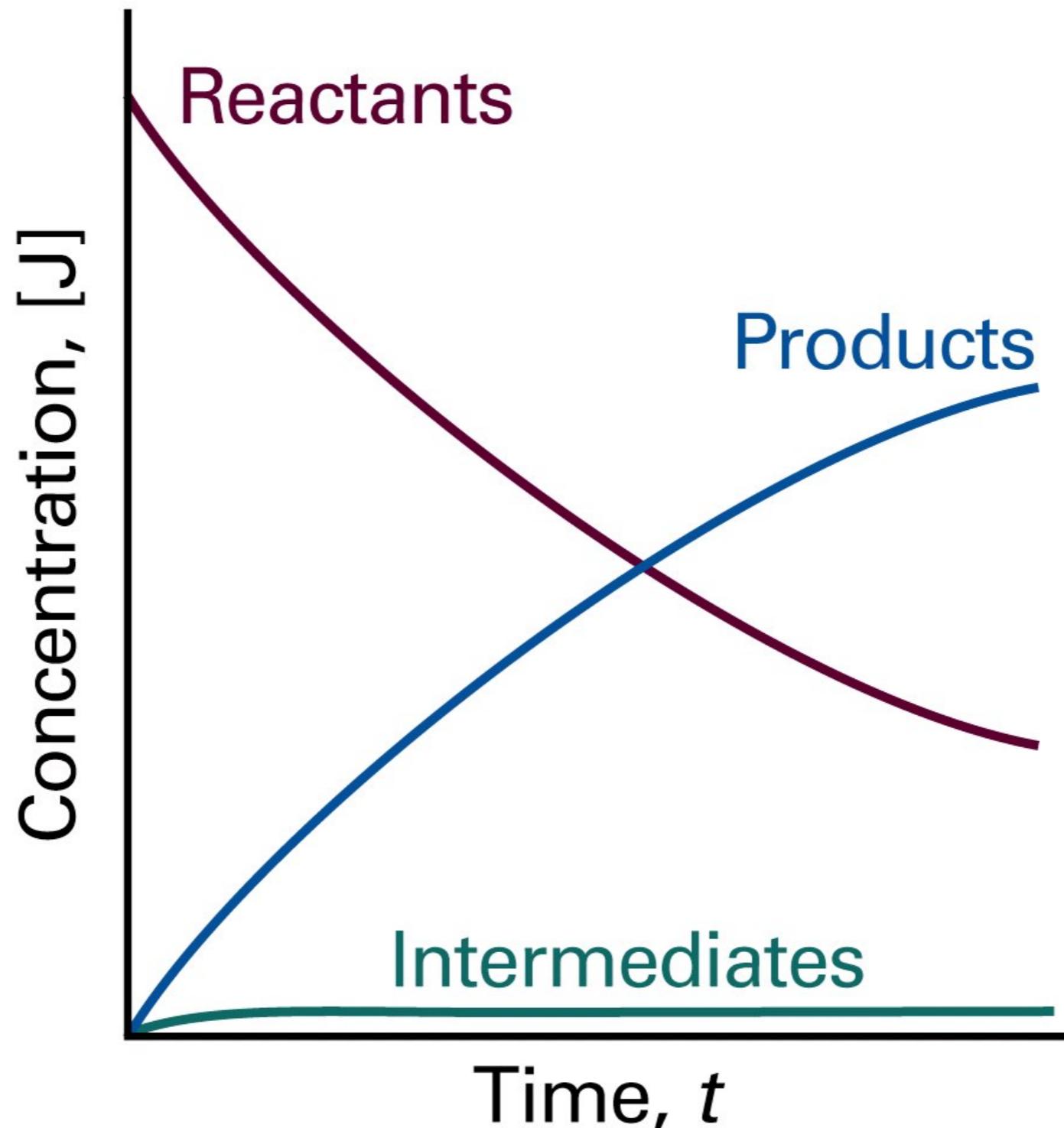
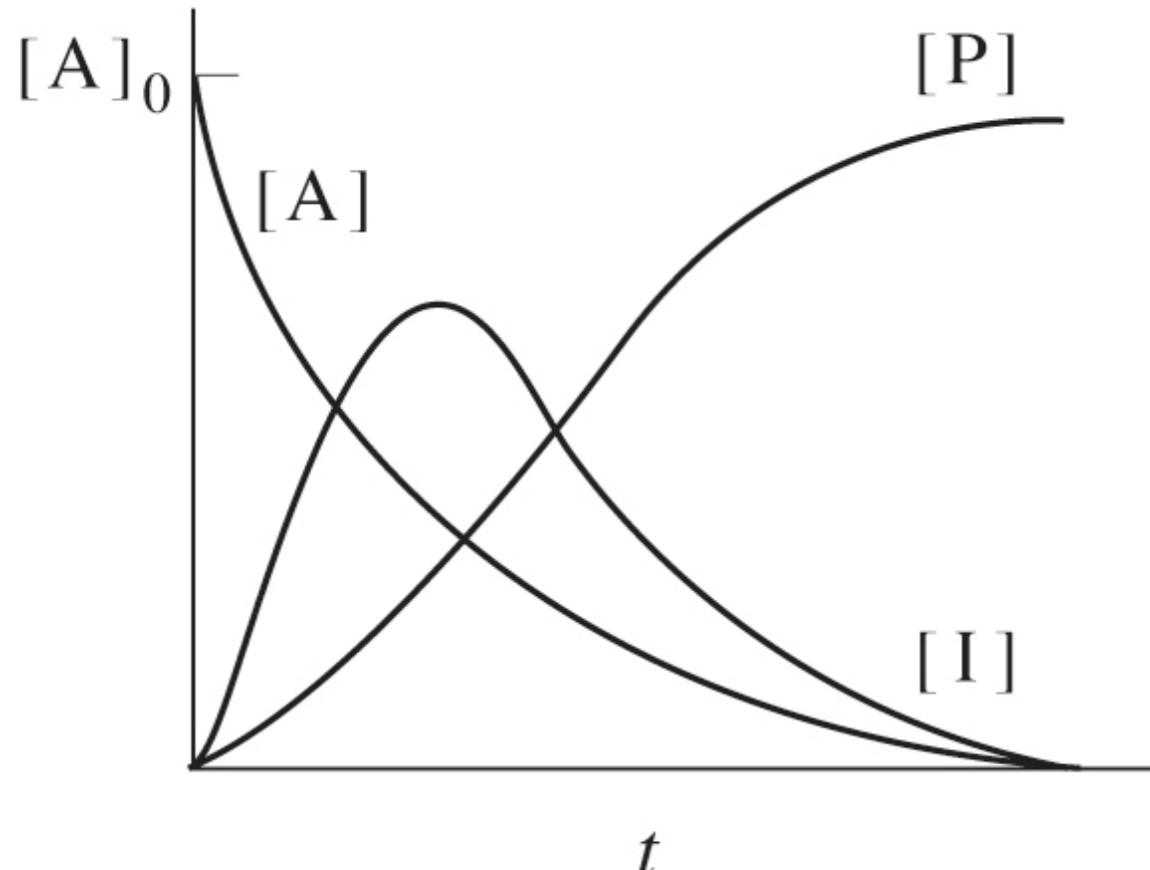
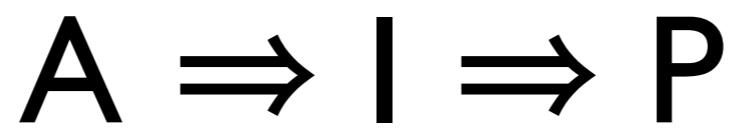
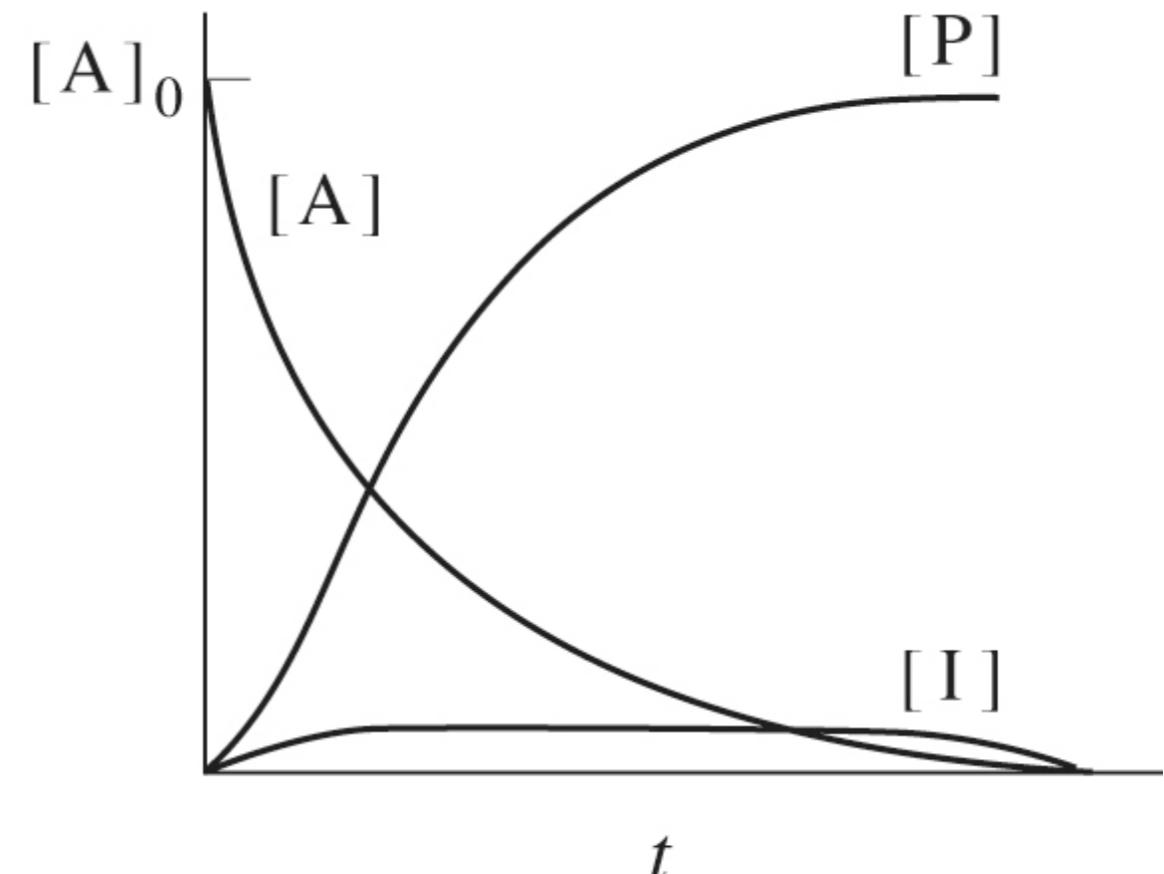


Figure 22-14
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula



(a)

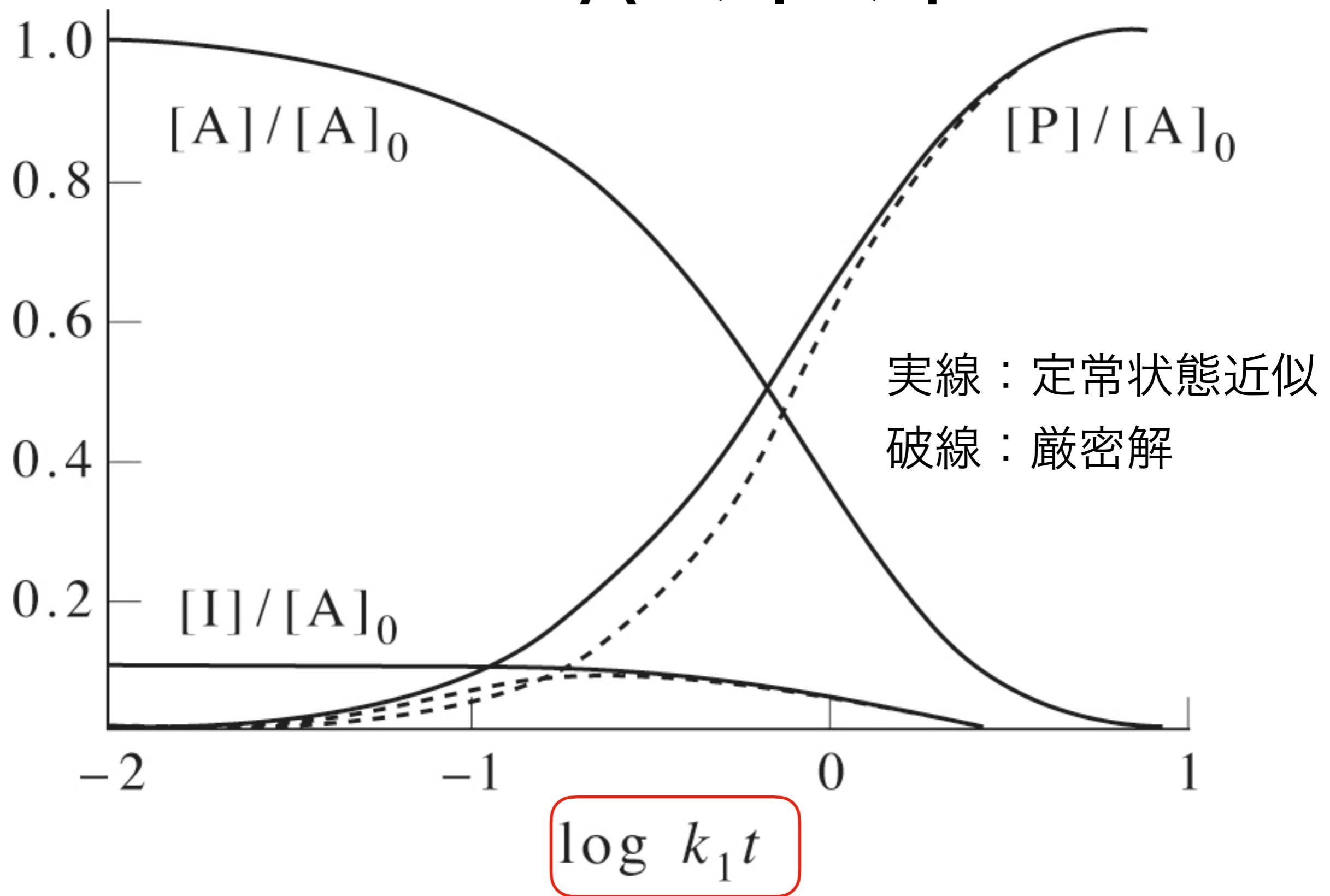


(b)

$$k_1 = 10k_2$$

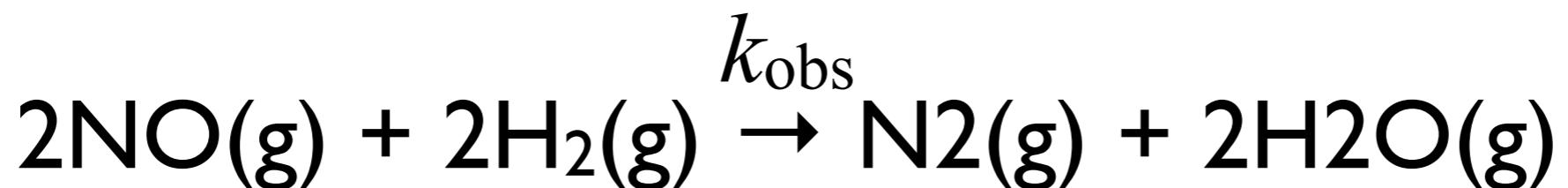
$$k_2 = 10k_1$$

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



$$k_2 = 10k_1$$

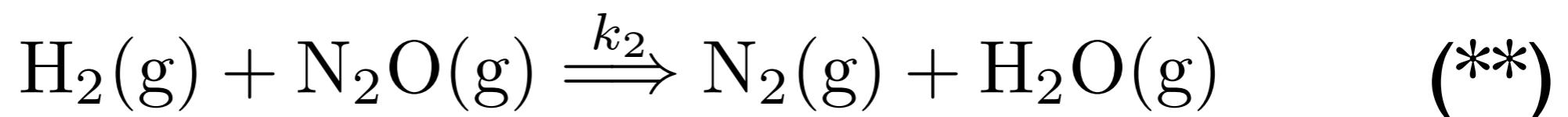
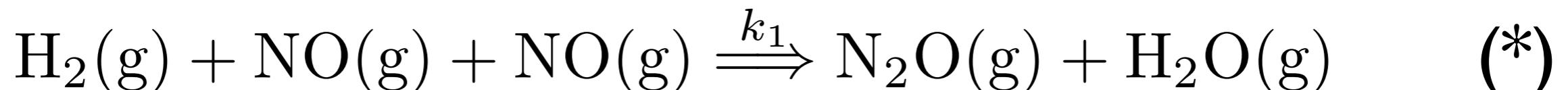
反応



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

$$\frac{d[N_2]}{dt} = k_2[H_2][N_2O]$$

$[N_2O]$ に対して定常状態近似を仮定する

$$\frac{d[N_2O]}{dt} = k_1[H_2][NO]^2 - k_2[H_2][N_2O] = 0$$

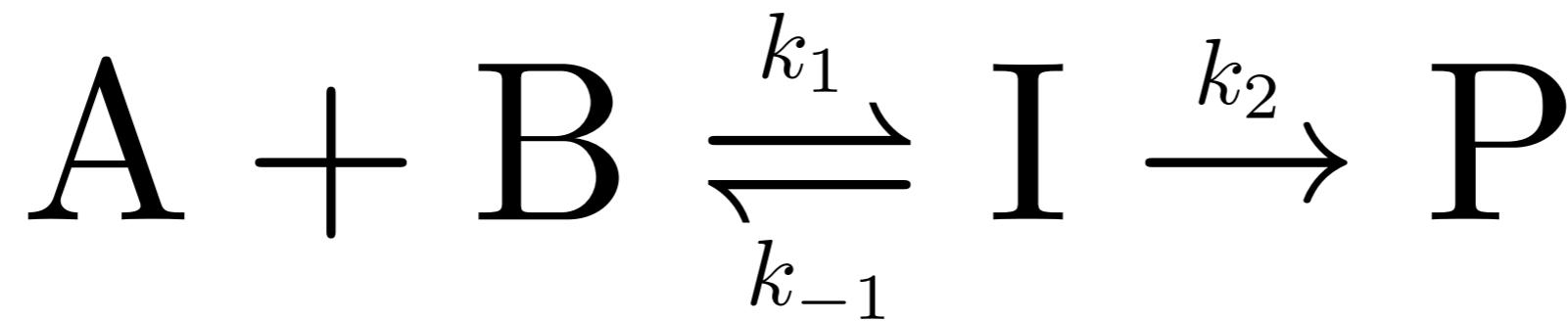
$$k_1[H_2][NO]^2 = k_2[H_2][N_2O]$$

$$[N_2O] = \frac{k_1}{k_2}[NO]^2$$

$$\frac{d[N_2]}{dt} = k_2[H_2][N_2O] = k_2 \frac{k_1}{k_2}[H_2][NO]^2 = k_1[H_2][NO]^2$$

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

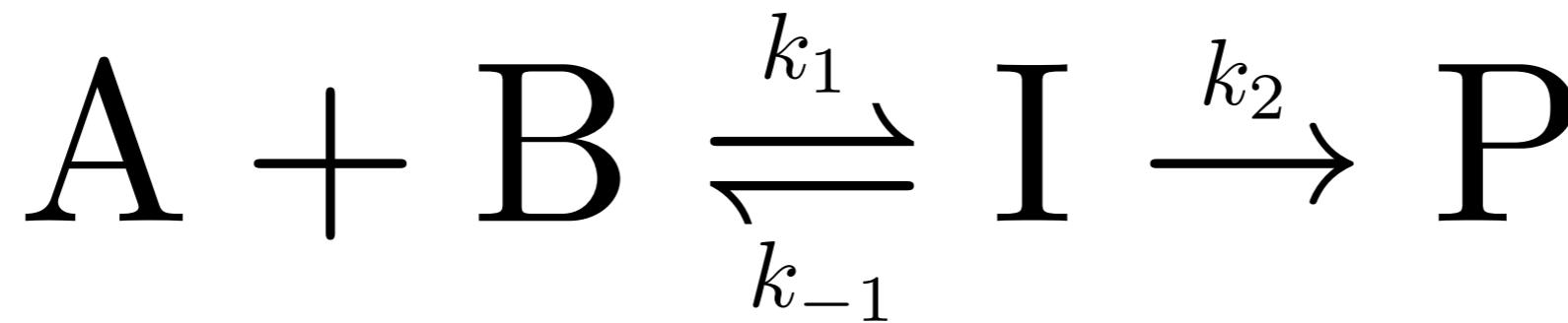
前駆平衡反応(pre-equilibrium)



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

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

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

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

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

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

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

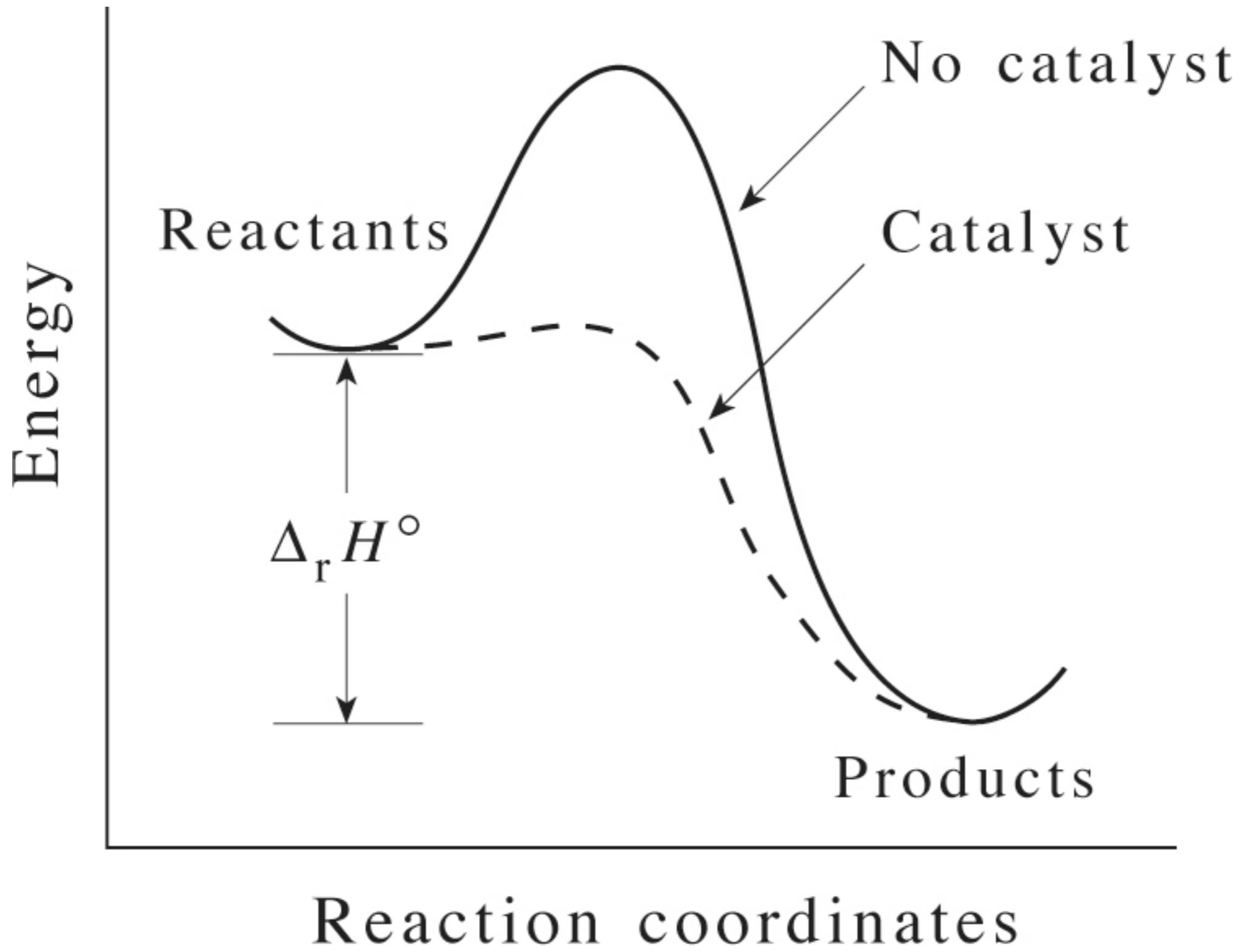
$$\frac{d[P]}{dt} = k_2[I] = k_2 K [A][B] = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [A][B]$$

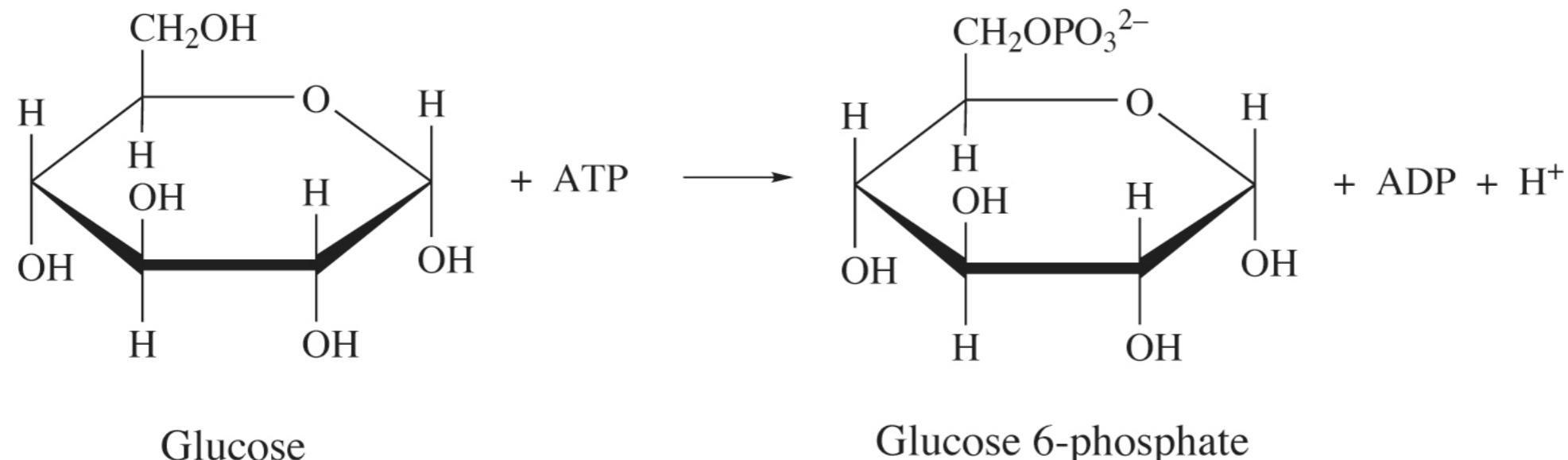
定常状態近似の式と違う↑

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

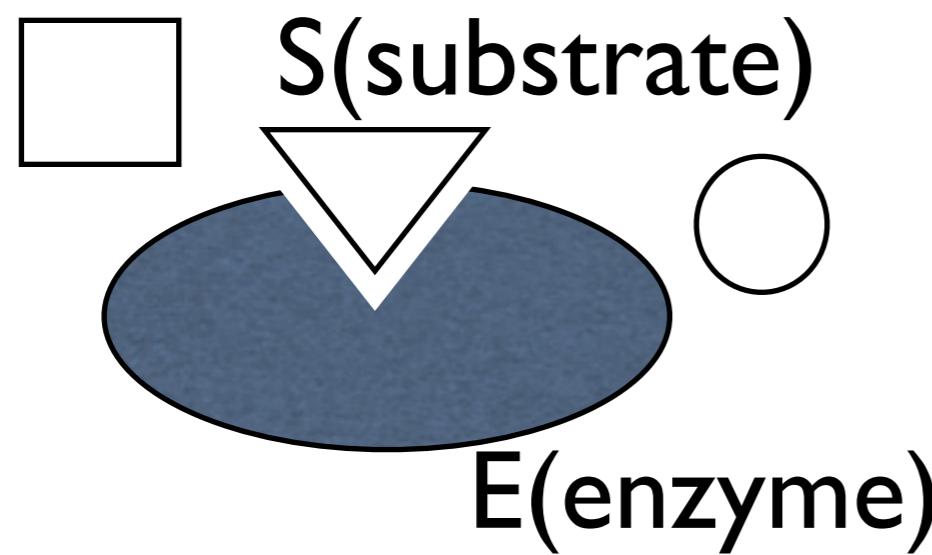
前ページの式 (定常状態近似) から
上の式へ

Catalysis 触媒





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



鍵と鍵穴

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

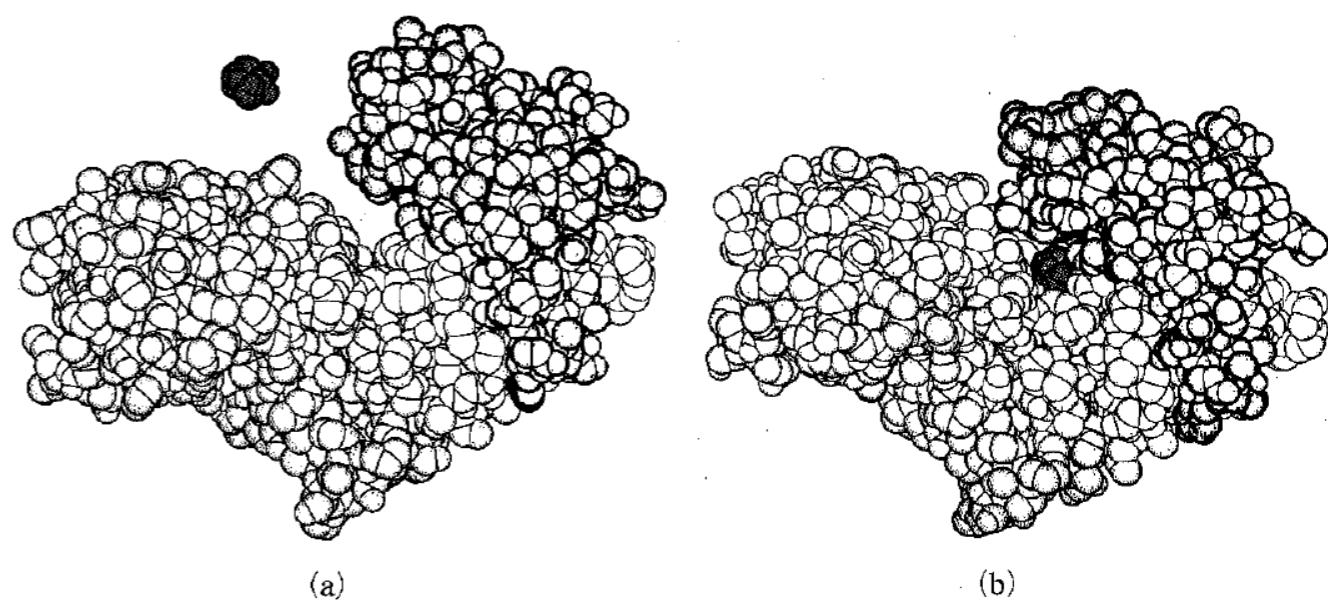
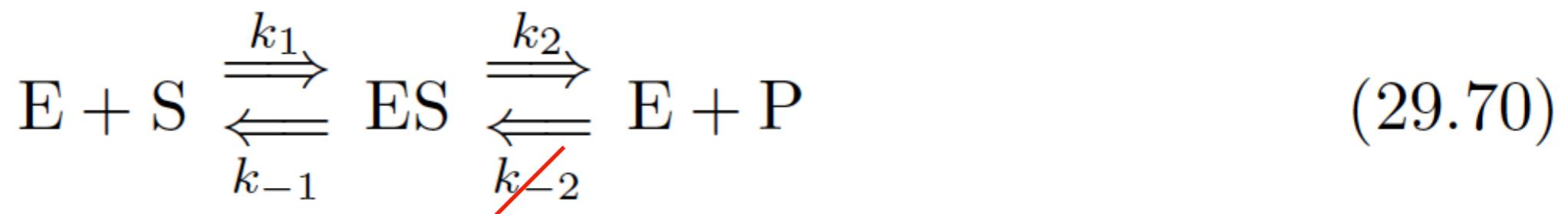


図 29・5 ヘキソキナーゼの二つの配座の空間充填モデル。(a)活性部位は空である。酵素の構造には裂け目があり、これを通って基質分子(グルコース)は活性部位に到達できる。(b)活性部位は満たされている。酵素は基質を囲んで閉じている。

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



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

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

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

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

前駆平衡反応(pre-equilibrium) : 通常の解き方

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2[ES] = \frac{k_2}{K_m}[E][S]$$

$$= \frac{k_2}{K_m}[E]_0 \frac{K_m}{K_m + [S]} [S]$$

$$= k_2[E]_0 \frac{1}{K_m/[S] + 1}$$

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

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

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

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

(1st order in [S])

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

ミカエリスマエンテン機構：別解問題29.34

Michaelis-Menten mechanism



$$v = k_2[ES]$$

$$\frac{d[ES]}{dt} = 0 \quad \text{Briggs-Haldene kinetics}$$

定常状態近似

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

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

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

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

$k_{-1} \gg k_2$ なら前駆平衡近似と一致
 $K_m = k_{-1}/k_1$ 状況をみてどちらを使うか判断すべき



$$v = k_2[ES]$$

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

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

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

$$[E]_0 = [E] + [ES] = [E] + \frac{1}{K_m} [E][S] = \frac{K_m + [S]}{K_m} [E]$$

初期濃度

$$[E] = \frac{K_m}{K_m + [S]} [E]_0$$

$$v = k_2[\text{ES}] = k_2 \frac{1}{K_m} [\text{E}][\text{S}] = k_2 \frac{1}{K_m} [\text{S}] \frac{K_m}{K_m + [\text{S}]} [\text{E}]_0$$

$$= \frac{k_2[\text{E}]_0[\text{S}]}{K_m + [\text{S}]} \quad : \text{ミカエリスメンテン則}$$

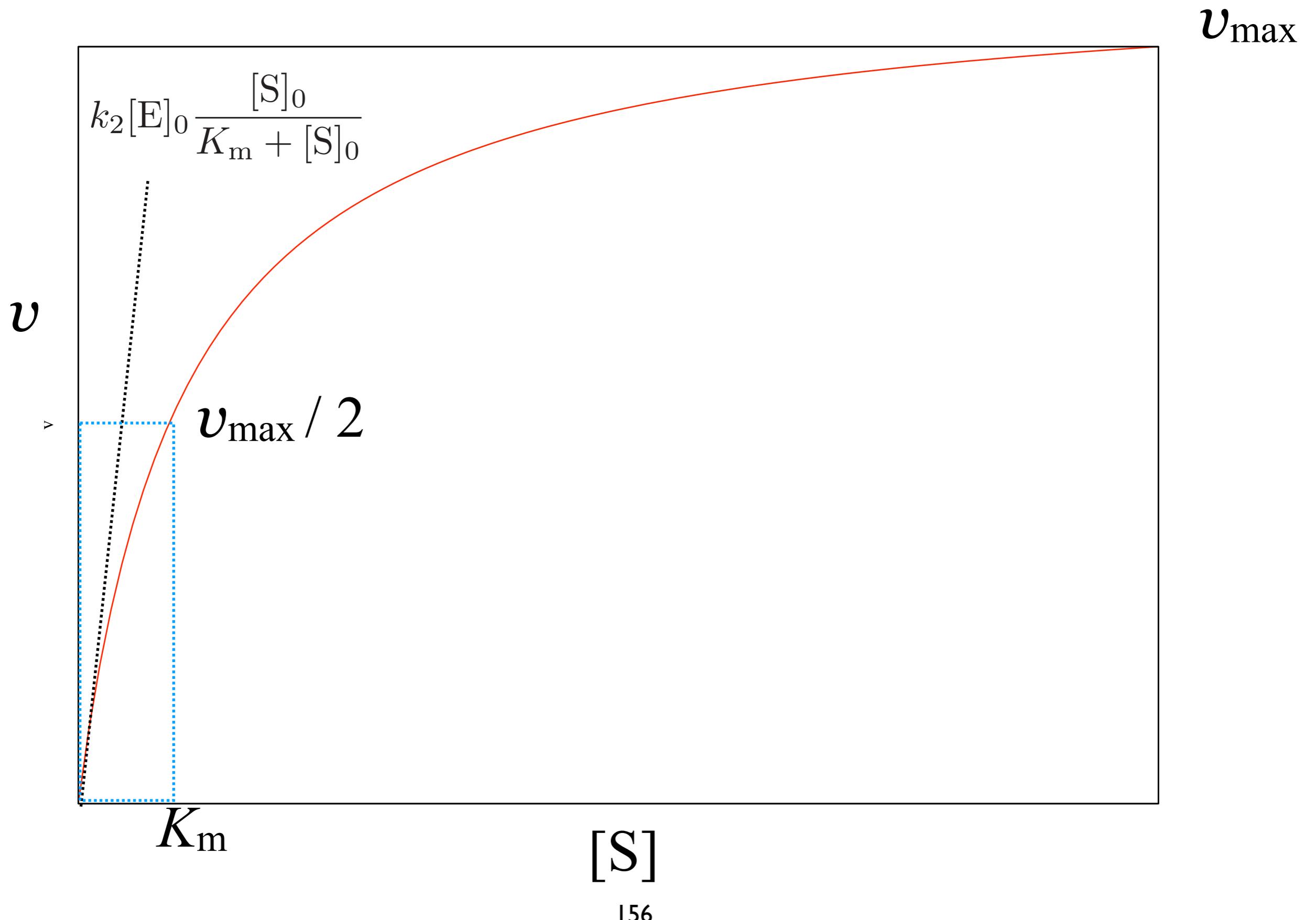
$[\text{S}] \approx [\text{S}]_0$ 基質は過剰にあるため

$$\frac{1}{v} = \frac{K_m + [\text{S}]_0}{k_2[\text{E}]_0[\text{S}]_0} = \frac{1}{k_2[\text{E}]_0} \frac{[\text{S}]_0 + K_m}{[\text{S}]_0}$$

$$= \frac{1}{v_{\max}} + \frac{K_m}{v_{\max}} \frac{1}{[\text{S}]_0}$$

Lineweaver-Burk equation

$$[\text{S}]_0 = K_m : \frac{1}{v} = \frac{2}{v_{\max}}, v = \frac{v_{\max}}{2}$$



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

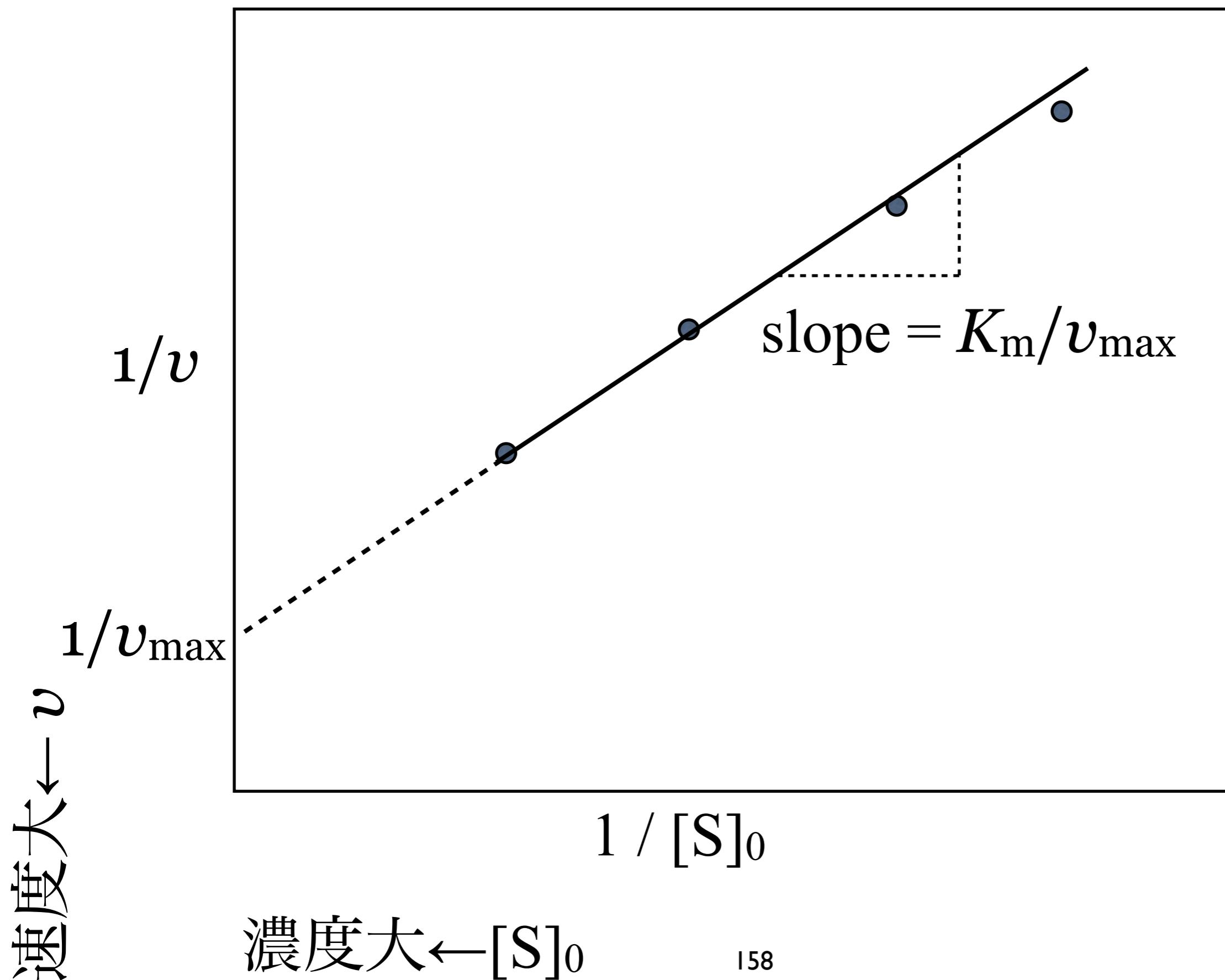
$$v_{\max} = k_2 [E]_0$$

[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

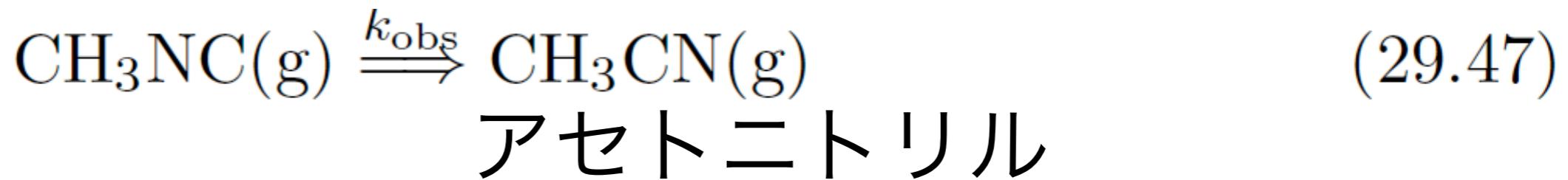


加納先生よりコメント

ミカエリス定数 K_m について
定常状態近似や前駆平衡状態近似を
仮定した上でのパラメータと解釈すべきで
熱力学的な平衡定数とみなすべきではない
と現在は解釈されているそうです。

Lindemann mechanism

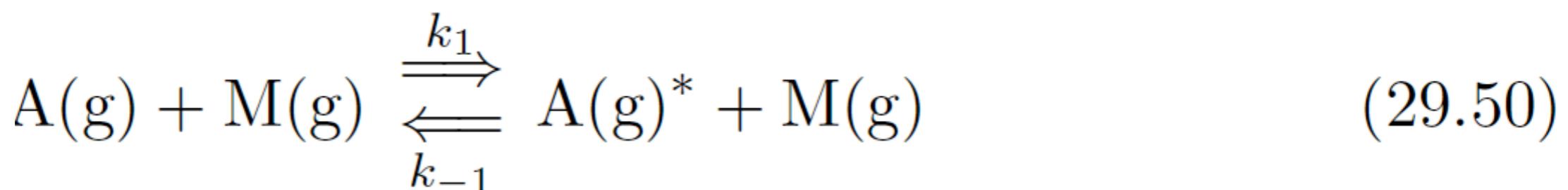
メチルイソシアニドの異性化反応



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

why?



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¹⁶⁰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

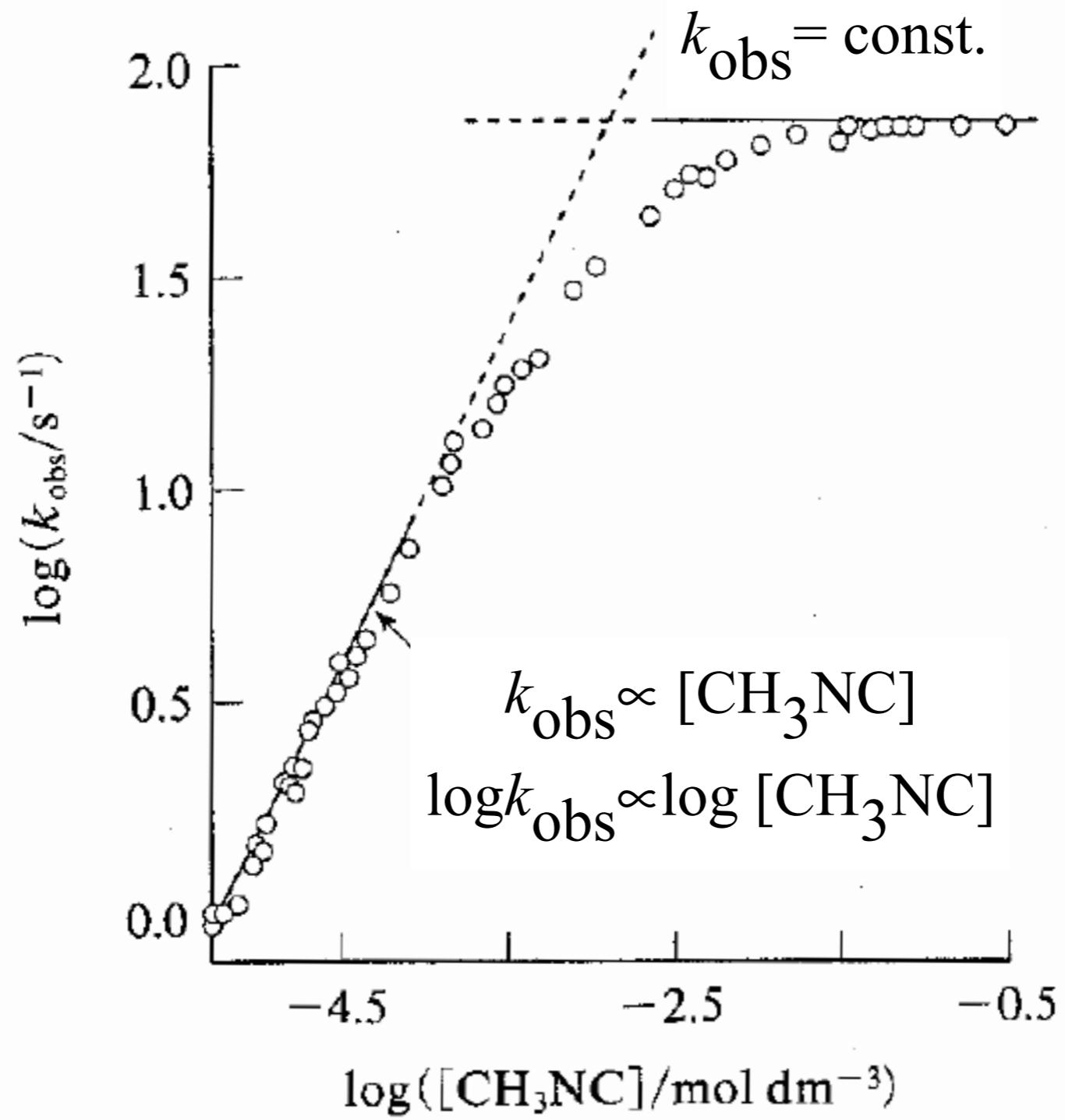
$$k_2 \ll k_{-1}[M]$$

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

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

濃度が低い

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



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, 速度定数は濃度に対して1次の依存をもち, 高濃度では, 速度定数は濃度に無関係である。

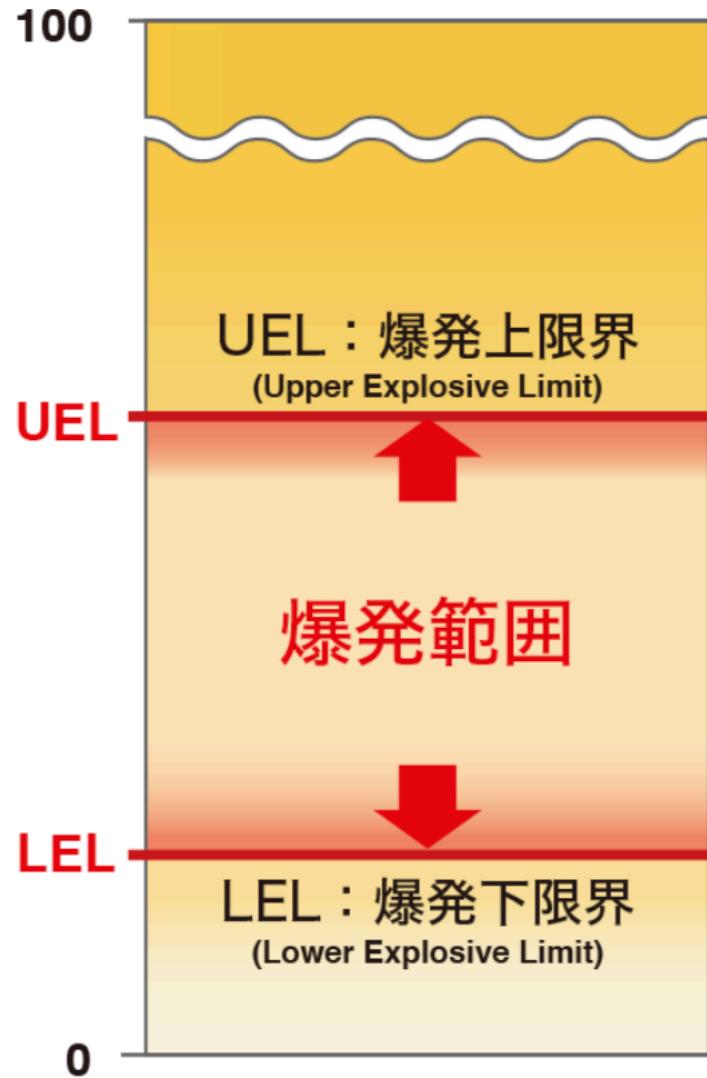
小中の実験で人気なのは水素の爆発燃焼実験です。試験管に溜めた水素に、マッチで点火すると「キューン」と音がなりましたね。ただし、毎年反応させる水素の量を（しかも指導する教員が）間違えて大きな事故になります。

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す。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いけません。

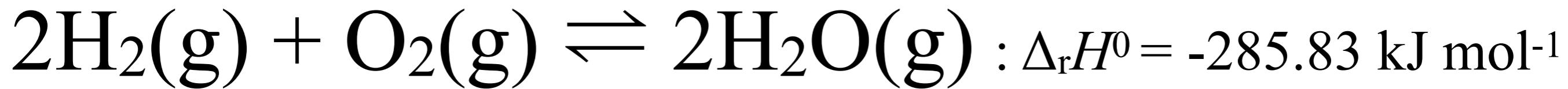
爆発限界

可燃性ガス濃度 (Vol%)

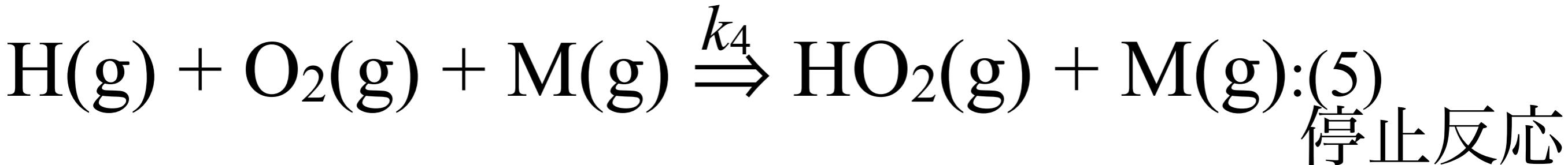
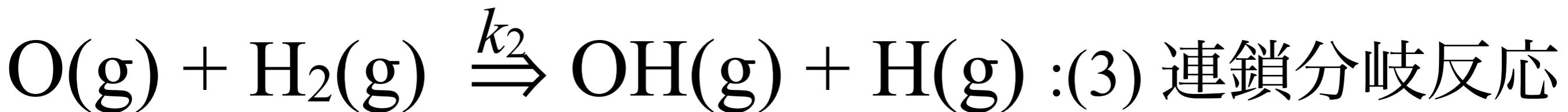
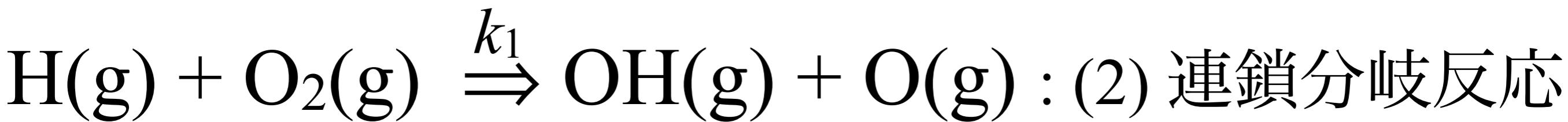
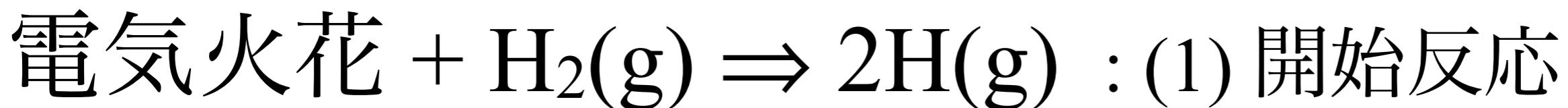


ガス名	LEL(vol%)	UEL(vol%)
水素(H_2)	4.0	75.6
メタン(CH_4)	5.0	15.0
プロパン(C_3H_8)	2.1	9.5
イソブタン(C_4H_{10})	1.8	8.4
エチレン(C_2H_4)	2.7	34
トルエン($C_6H_5CH_3$)	1.2	7.0
メタノール(CH_3OH)	5.5	44
エタノール(C_2H_5OH)	3.5	19

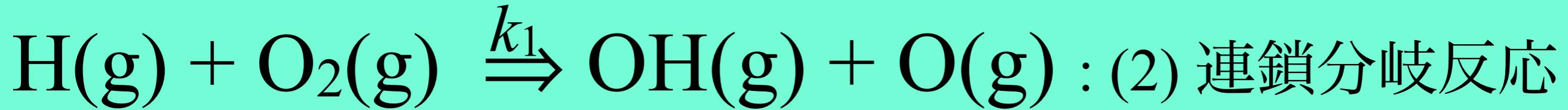
爆発性の反応



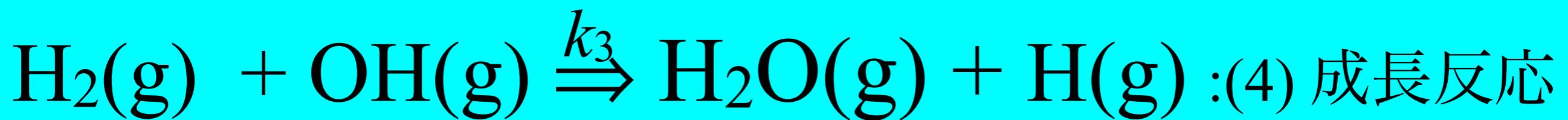
反応機構:



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。ラジカルの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。ラジカルの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。

$$\frac{d[H]}{dt} = I_0 - k_1[H][O_2] + k_2[O][H_2] + k_3[H_2][OH] - k_4[H][O_2][M]$$

$$\frac{d[OH]}{dt} = k_1[H][O_2] + k_2[O][H_2] - k_3[H_2][OH]$$

$$\frac{d[O]}{dt} = k_1[H][O_2] - k_2[O][H_2]$$

$$[O] \simeq [OH] \ll [H]$$

とし、O, OHに定常状態近似を用いる

$$\frac{d[OH]}{dt} = 0 = k_1[H][O_2] + k_2[O][H_2] - k_3[H_2][OH]$$

$$\frac{d[O]}{dt} = 0 = k_1[H][O_2] - k_2[O][H_2]$$

$$[\text{O}] = \frac{k_1[\text{H}][\text{O}_2]}{k_2[\text{H}_2]}$$

$$\begin{aligned} [\text{OH}] &= \frac{k_1[\text{H}][\text{O}_2] + k_2[\text{O}][\text{H}_2]}{k_3[\text{H}_2]} \\ &= \frac{k_1[\text{H}][\text{O}_2] + k_2k_1[\text{H}][\text{O}_2][\text{H}_2]/(k_2[\text{H}_2])}{k_3[\text{H}_2]} \\ &= \frac{2k_1[\text{H}][\text{O}_2]}{k_3[\text{H}_2]} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{H}]}{dt} &= I_0 - k_1[\text{H}][\text{O}_2] + k_2[\text{H}_2]\frac{k_1[\text{H}][\text{O}_2]}{k_2[\text{H}_2]} \\ &\quad + k_3[\text{H}_2]\frac{2k_1[\text{H}][\text{O}_2]}{k_3[\text{H}_2]} - k_4[\text{H}][\text{O}_2][\text{M}] \\ &= I_0 + 2k_1[\text{H}][\text{O}_2] - k_4[\text{H}][\text{O}_2][\text{M}] \\ &= I_0 + (\underbrace{2k_1[\text{O}_2]}_{=\alpha} - \underbrace{k_4[\text{O}_2][\text{M}]}_{169=\beta})[\text{H}] \end{aligned}$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

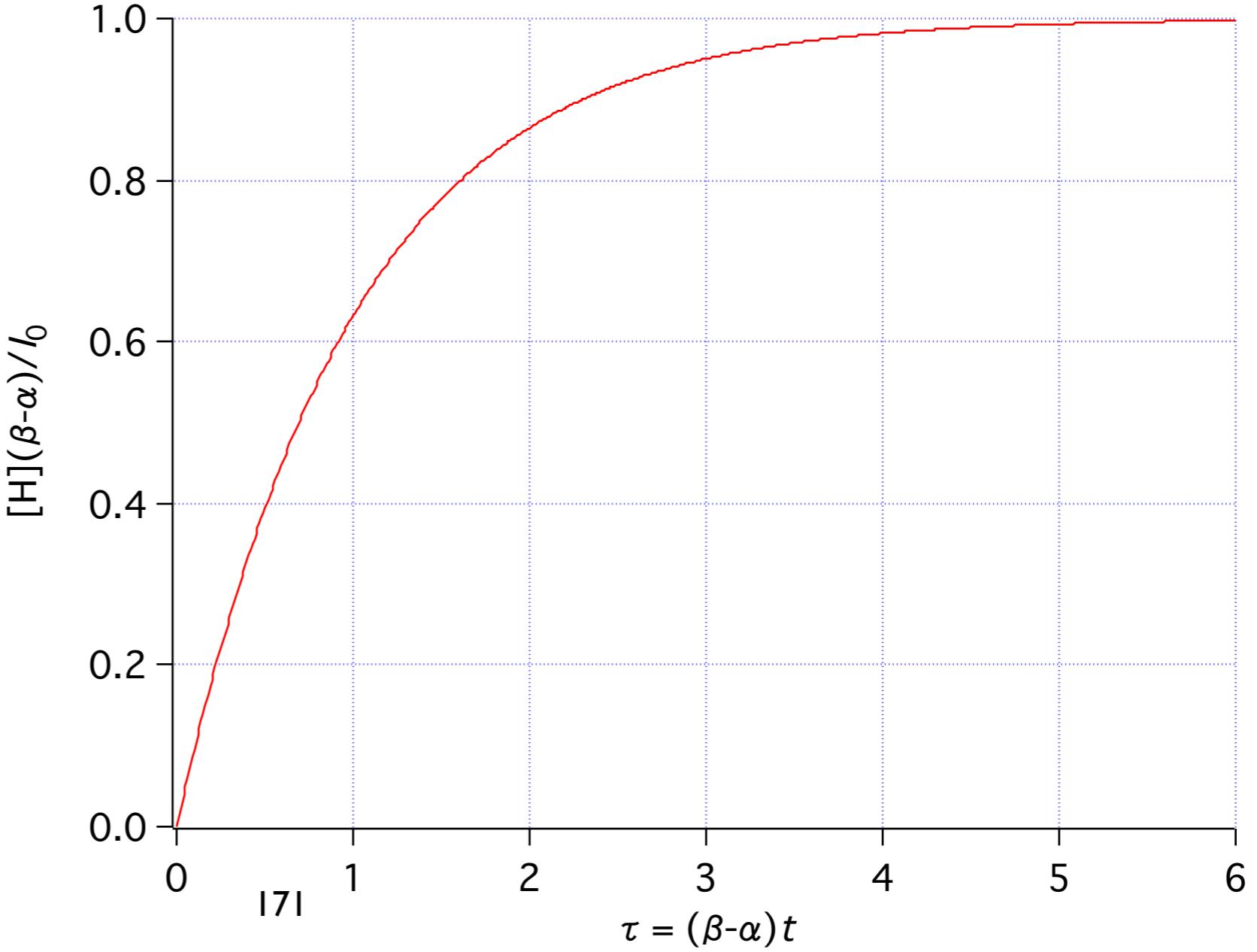
$\alpha < \beta, \quad (2k_1[\text{O}_2] < k_4[\text{O}_2][\text{M}])$

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

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

停止反応(5)が
効いている

水素ラジカル
は一定の値に
留まる



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

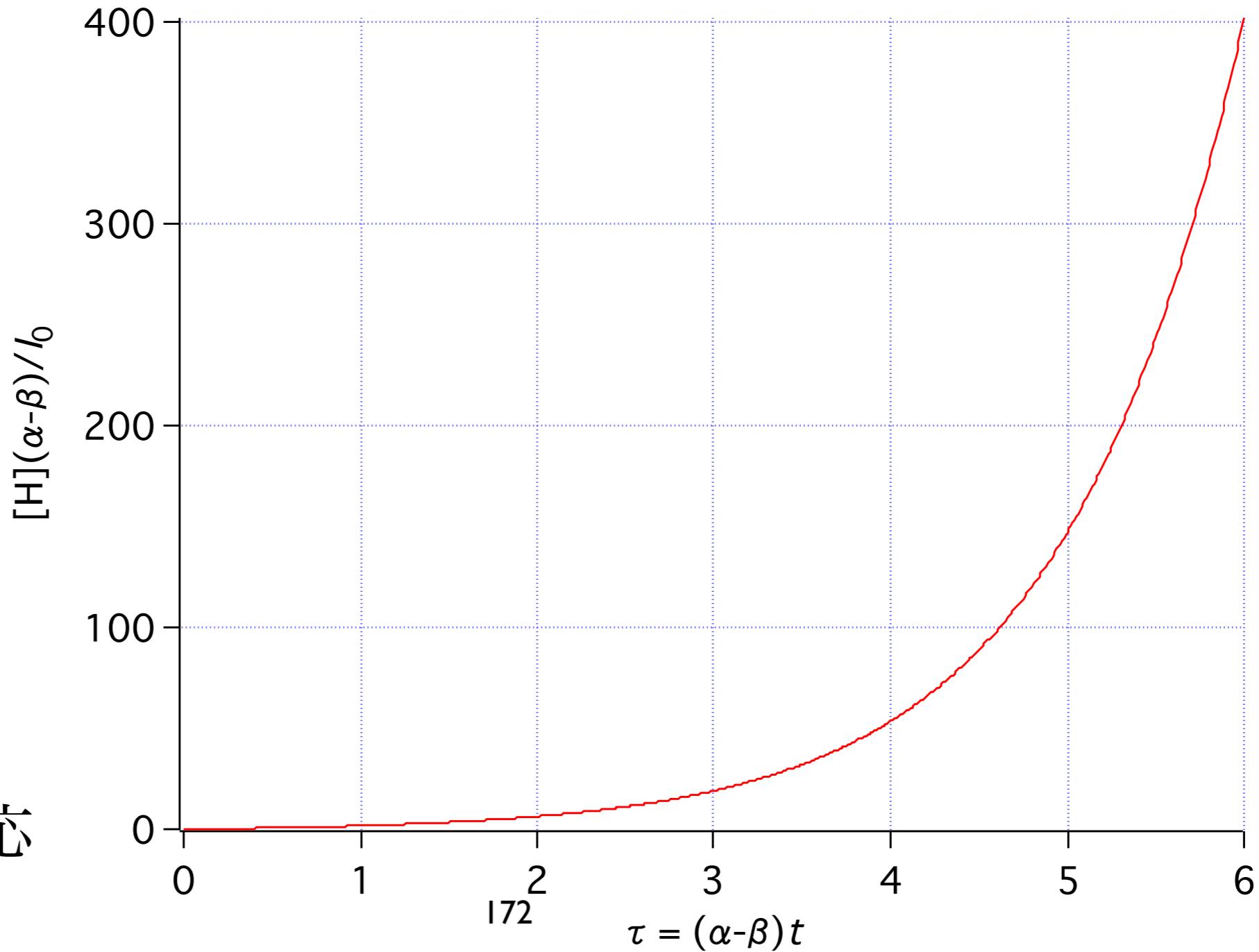
$$[\text{H}] = \frac{I_0}{\alpha - \beta} [e^{(\alpha - \beta)t} - 1]$$

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

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

(2) 連鎖分岐反応



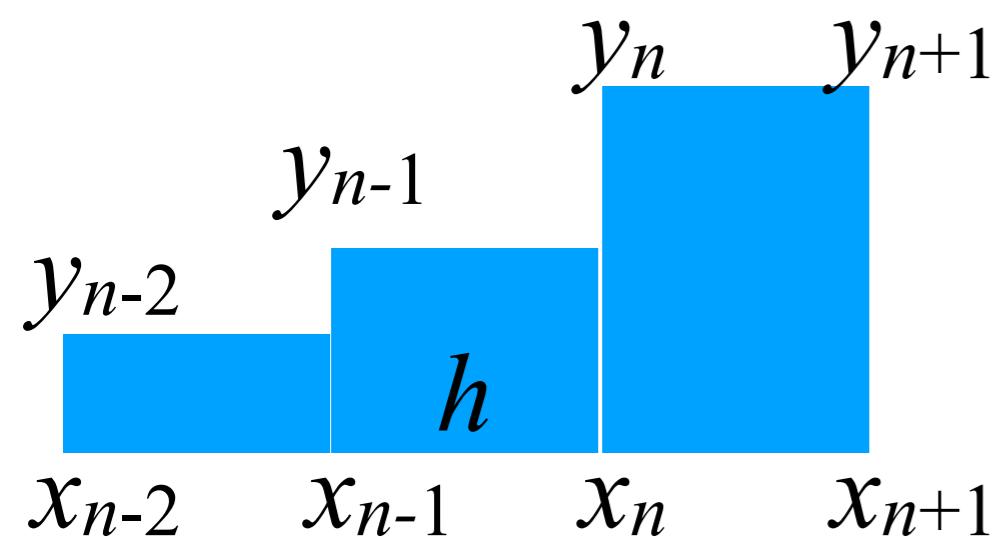
燃焼反応は複雑

- ガソリンエンジン
- 実際には時空間で反応（濃度・温度）
を解かないといけない

常微分方程式の数値解法

$$y' = f(x, y)$$

Runge-Kutta-Gill method



uniform mesh

$x \rightarrow t, y \rightarrow [A]$

Gill's Method

25.5.12

$$\begin{aligned} y_{n+1} = & y_n + \frac{1}{6} \left(k_1 + 2 \left(1 - \sqrt{\frac{1}{2}} \right) k_2 \right. \\ & \left. + 2 \left(1 + \sqrt{\frac{1}{2}} \right) k_3 + k_4 \right) + O(h^5) \end{aligned}$$

$$k_1 = hf(x_n, y_n)$$

$$k_2 = hf\left(x_n + \frac{1}{2}h, y_n + \frac{1}{2}k_1\right)$$

$$\begin{aligned} k_3 = & hf\left(x_n + \frac{1}{2}h, y_n + \left(-\frac{1}{2} + \sqrt{\frac{1}{2}}\right)k_1\right. \\ & \left. + \left(1 - \sqrt{\frac{1}{2}}\right)k_2\right) \end{aligned}$$

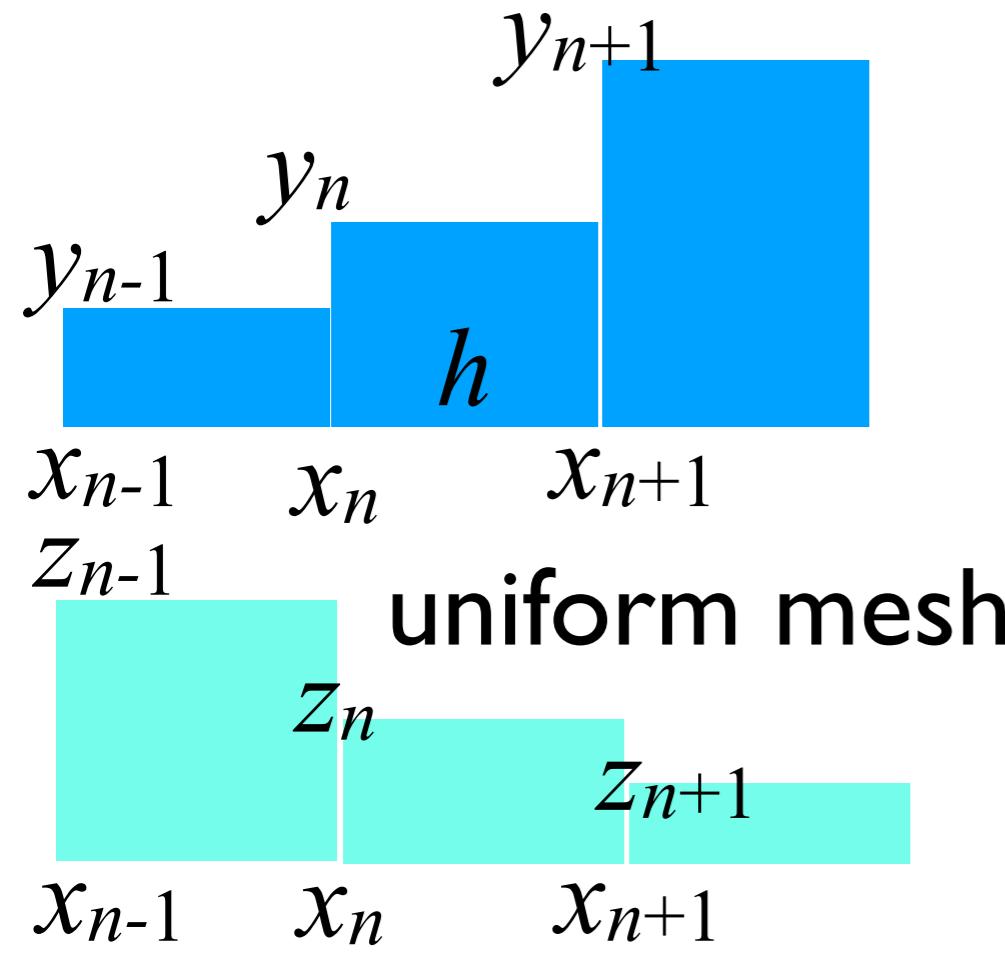
$$k_4 = hf\left(x_n + h, y_n - \sqrt{\frac{1}{2}}k_2 + \left(1 + \sqrt{\frac{1}{2}}\right)k_3\right)$$

連立常微分方程式の数値解

$$y' = f(x, y, z)$$

$$z' = g(x, y, z)$$

4th order Runge-Kutta



$$y_{n+1} = y_n + \frac{1}{6} (k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4) + O(h^5),$$

$$z_{n+1} = z_n + \frac{1}{6} (l_1 + 2l_2 + 2l_3 + l_4) + O(h^5)$$

$$k_1 = hf(x_n, y_n, z_n) \quad l_1 = hg(x_n, y_n, z_n)$$

$$k_2 = hf\left(x_n + \frac{1}{2}h, y_n + \frac{1}{2}k_1, z_n + \frac{1}{2}l_1\right)$$

$$l_2 = hg\left(x_n + \frac{h}{2}, y_n + \frac{k_1}{2}, z_n + \frac{l_1}{2}\right)$$

$$k_3 = hf\left(x_n + \frac{1}{2}h, y_n + \frac{1}{2}k_2, z_n + \frac{1}{2}l_2\right)$$

$$l_3 = hg\left(x_n + \frac{h}{2}, y_n + \frac{k_2}{2}, z_n + \frac{l_2}{2}\right)$$

$$k_4 = hf(x_n + h, y_n + k_3, z_n + l_3)$$

$$l_4 = hg(x_n + h, y_n + k_3, z_n + l_3)$$

$x \rightarrow t_{75}$, $y \rightarrow [A]$, $z \rightarrow [B]$