

# 物理化学概論

動力学

九州工業大学 竹中繁織

## 反応速度式



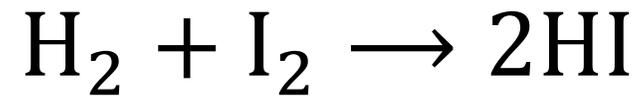
A, B, C: 反応物質    P, Q, R: 生成物質    a, b, c, p, q, r: 化学量論的係数

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = -\frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{p} \frac{d[P]}{dt} = \frac{1}{q} \frac{d[Q]}{dt} = \frac{1}{r} \frac{d[R]}{dt}$$

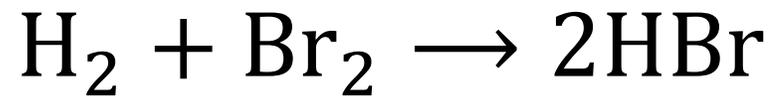
$$v = k[A]^t[B]^m[C]^n \dots$$

Aの関してはt次, Bに関してm次, Cに関してn次といい, 反応全体でl+m+n次という。

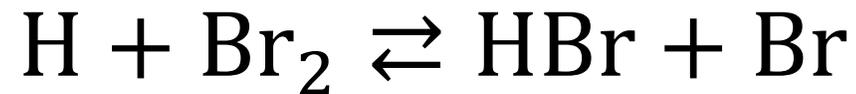
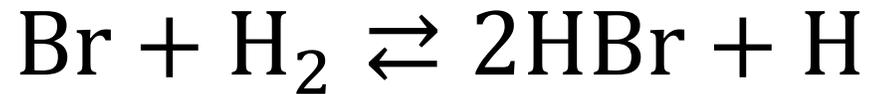
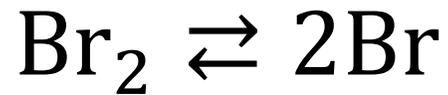
A, B, Cは、厳密には濃度でなく活動度で表すべきであるが, 非常に希薄な条件下という前提に立てば濃度で近似できる。



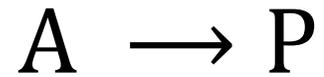
$$v = k[\text{H}_2][\text{I}_2]$$



$$v = k'[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{0.5}$$



## 零次反応速度式

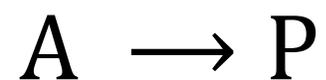


$$v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[P]}{dt} = k$$

$$[A] = -kt + [A]_o \quad \frac{d}{dt} = \frac{d[P]}{dt} = k \quad [A]_o \text{ 初期濃度}$$

$$[P] = kt$$

## 一次反応速度式

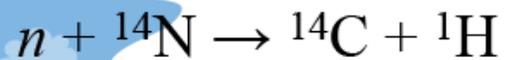
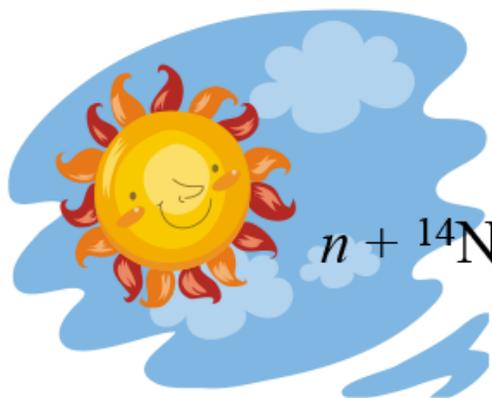


$$v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[P]}{dt} = k[A]$$

$$\ln \frac{a}{a-x} = kt$$

$$\ln 2 = kt_{\frac{1}{2}} \qquad k = \frac{0.693}{t_{\frac{1}{2}}}$$

## 半減期について（例 放射性炭素年代測定）



$${}^{14}\text{C}/{}^{12}\text{C}=\text{Constant}$$

生きている植物に含まれている  
 ${}^{14}\text{C}$ は、大気中の量と同じ



## 半減期の応用（放射性炭素年代測定）



生きている植物に含まれている $^{14}\text{C}$ は、大気中の量と同じ



死んだ木は呼吸しないので、 $^{14}\text{C}$ が減り続ける



$^{14}\text{C}$ の半減期は5730年

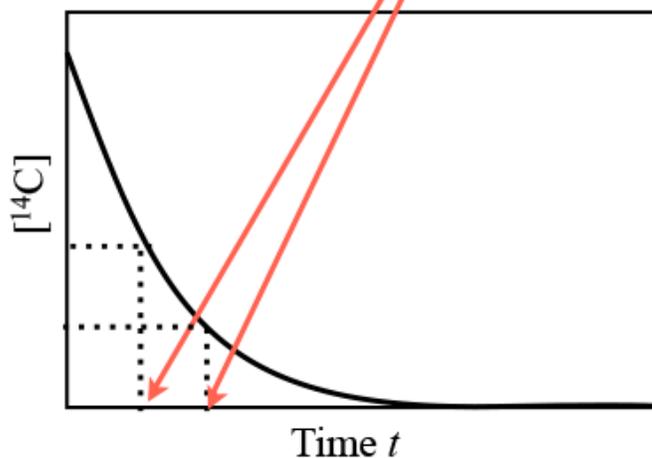
5730年後には、現在の植物にある物と比べて半分になる

## 半減期の応用（放射性炭素年代測定）

死んだ木は呼吸しないので、 $^{14}\text{C}$ が減り続ける



$^{14}\text{C}$ の半減期は5730年



$$[^{14}\text{C}] = [^{14}\text{C}_0]e^{-kt}$$

$$\ln \frac{[^{14}\text{C}]}{[^{14}\text{C}_0]} = -kt$$

$$\ln \frac{\frac{1}{2}[^{14}\text{C}_0]}{[^{14}\text{C}_0]} = kt_{1/2}$$

$$\ln \frac{1}{2} = -kt_{1/2}$$

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

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

## 半減期の応用（放射性炭素年代測定）

死んだ木は呼吸しないので、 $^{14}\text{C}$ が減り続ける



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

1次反応の半減期

ある遺跡から発見された小枝中の $^{14}\text{C}$ は、現在の植物に比べて0.213倍だった。小枝は何年前の物か。

$$5730 = \frac{\ln 2}{k}$$

$$k = 1.21 \times 10^{-4} \text{ year}^{-1}$$

## 半減期の応用（放射性炭素年代測定）

ある遺跡から発見された小枝中の $^{14}\text{C}$ は、現在の植物に比べて0.213倍だった。小枝は何年前の物か。

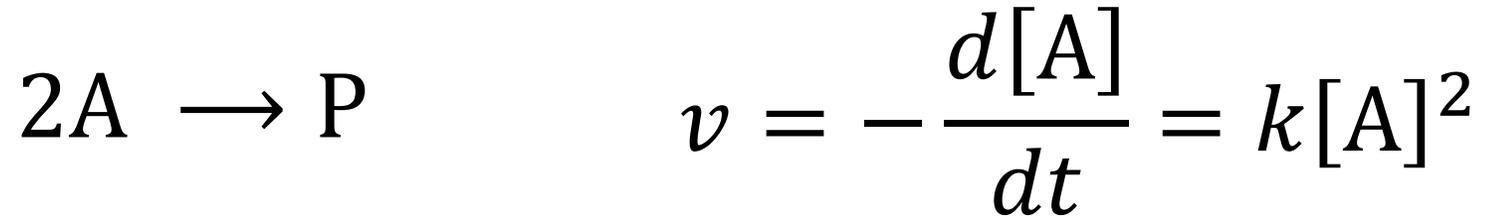
$$5730 = \frac{\ln 2}{k}$$

$$k = 1.21 \times 10^{-4} \text{ year}^{-1}$$

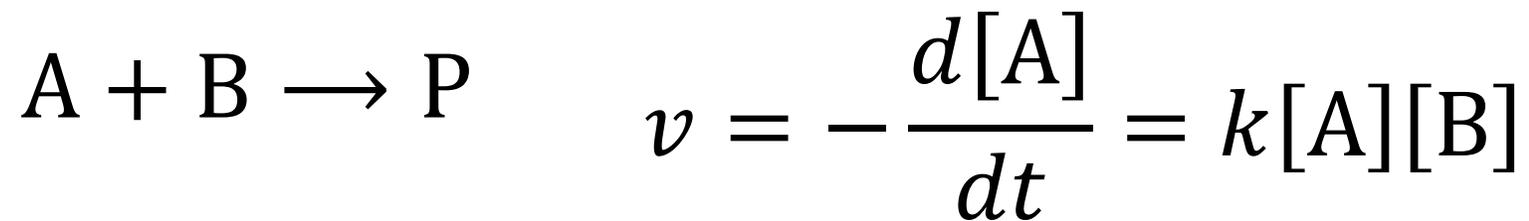
$$\ln \frac{[^{14}\text{C}]}{[^{14}\text{C}_0]} = -kt$$

$$t = \frac{\ln \frac{[^{14}\text{C}]}{[^{14}\text{C}_0]}}{-k} = \frac{\ln \frac{0.213}{1}}{-1.21 \times 10^{-4}} = 12781 = 1.3 \times 10^4 \text{ year}$$

二次反応速度式



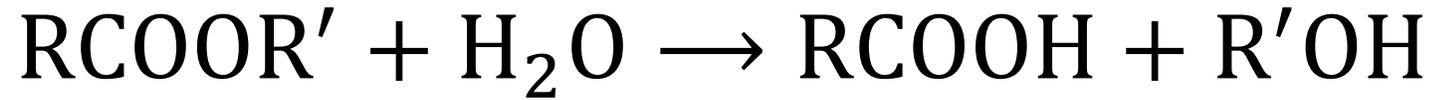
$$kt = \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a}$$



反応物質A, Bの初濃度をそれぞれa, bとし、時間t後の生成物質Pの濃度をxとすると、

$$kt = \frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \quad (a \neq b)$$

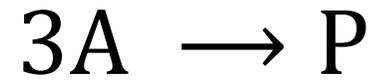
エステルの加水分解反応



$$v = -\frac{d[\text{RCOOR}']}{dt} = \{k[\text{H}_2\text{O}]\}[\text{RCOOR}']$$

見かけ上エステルに対する一次反応となる。  
擬一次反応速度式

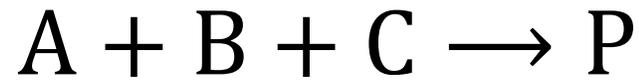
### 三次反応速度式



$$kt = \frac{1}{2} \left\{ \frac{1}{(a-x)^2} \right\} - \frac{1}{a^2}$$



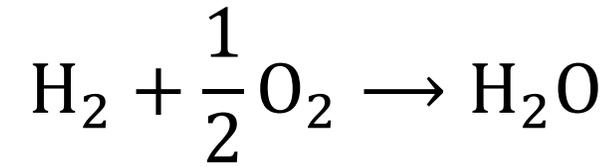
$$kt = \frac{1}{(2b-a)^2} \left\{ \frac{(2b-a)2x}{a(a-2x)} + \ln \frac{b(a-2x)}{a(b-x)} \right\}$$



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

Ostwaldの分離法

## 活性化エネルギー



水の標準生自由エネルギー:  $\Delta G^\circ = -237.19 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

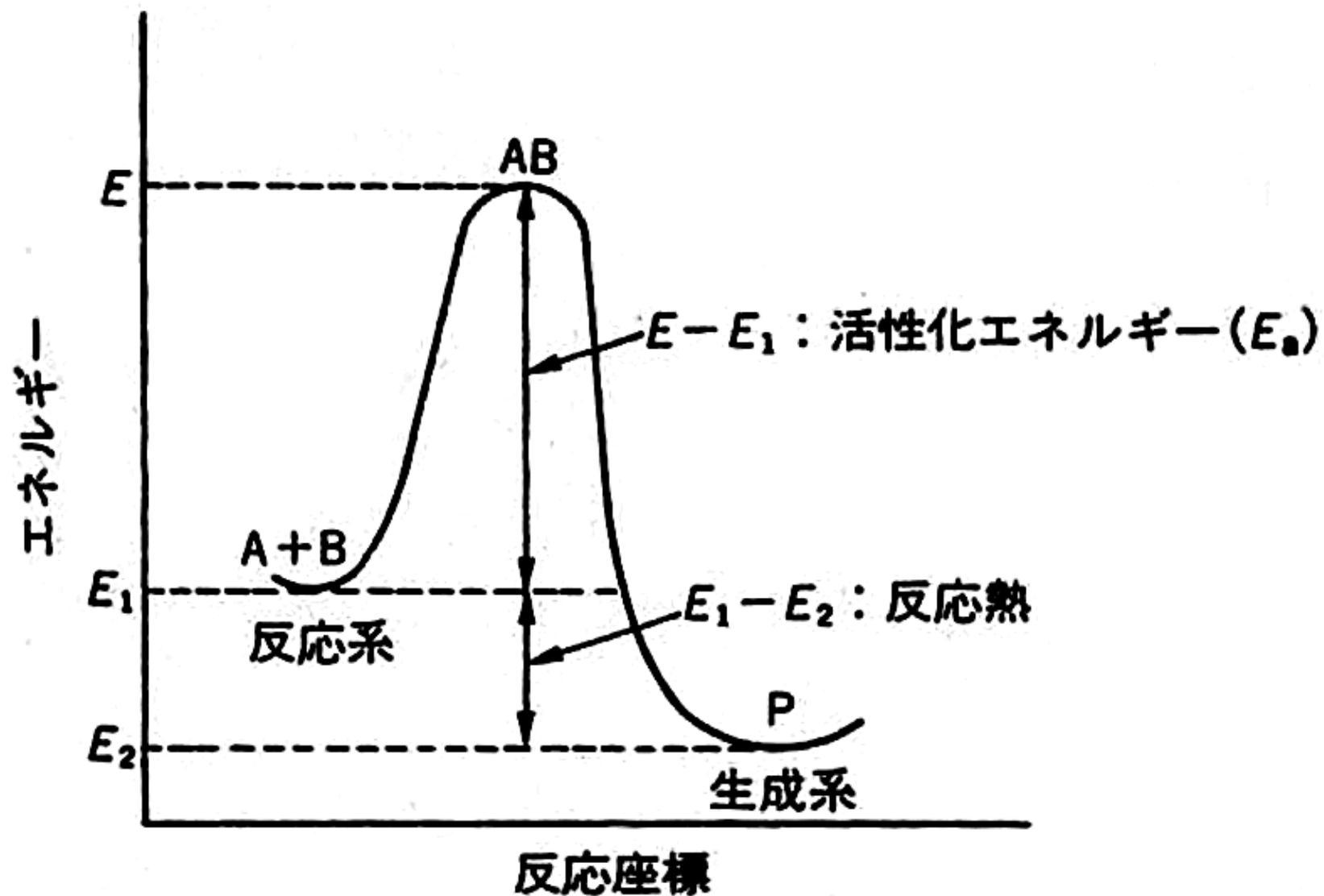


図 9-1 二分子反応  $A + B \longrightarrow P$  におけるエネルギー経路の図

# ダイヤモンドは炭になる？

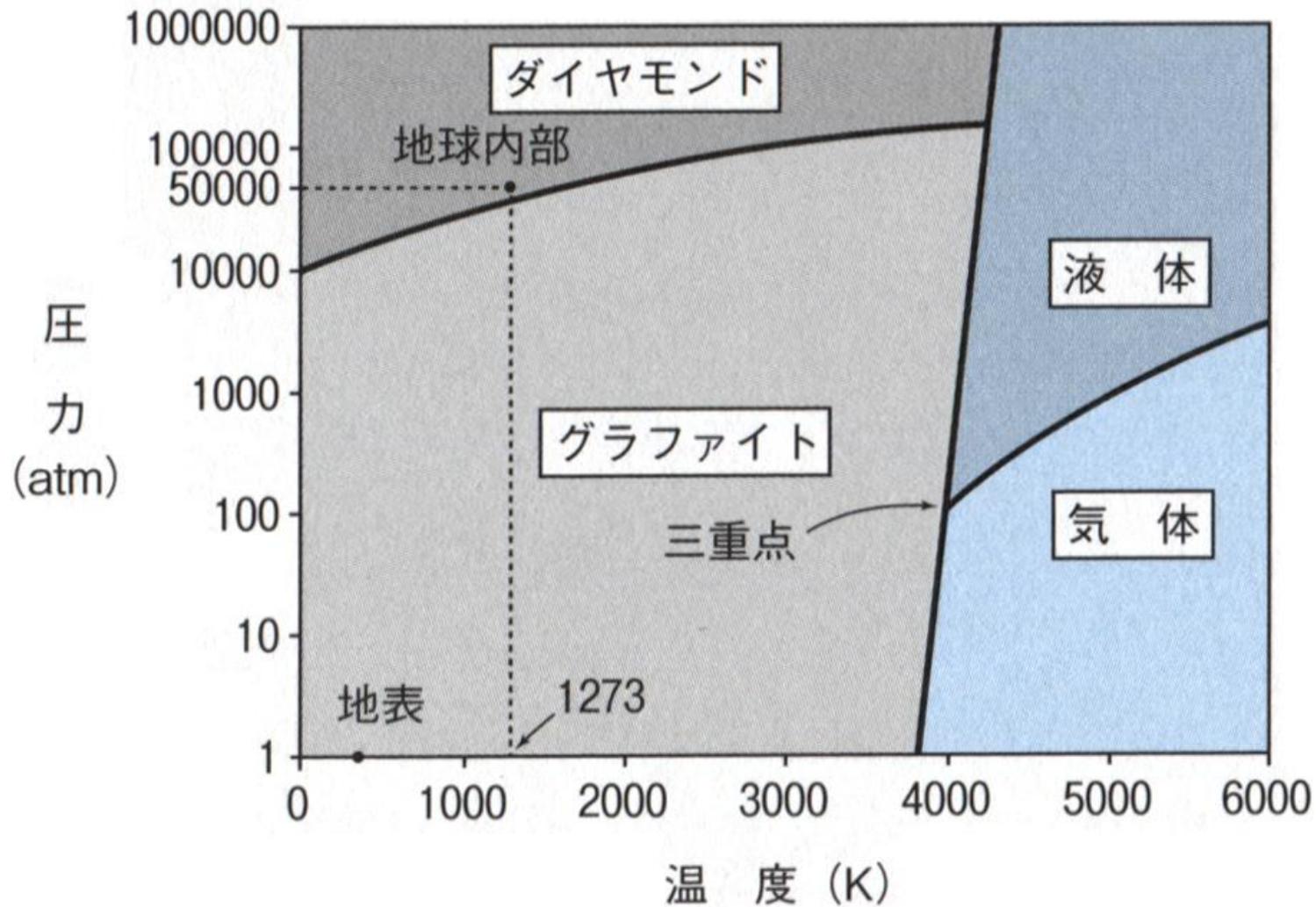


図 13・1 炭素の状態図

$$\Delta H^\circ = -1.897 \text{ kJ/mol}$$

$$T = 298.15 \text{ K}, P = 1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$$

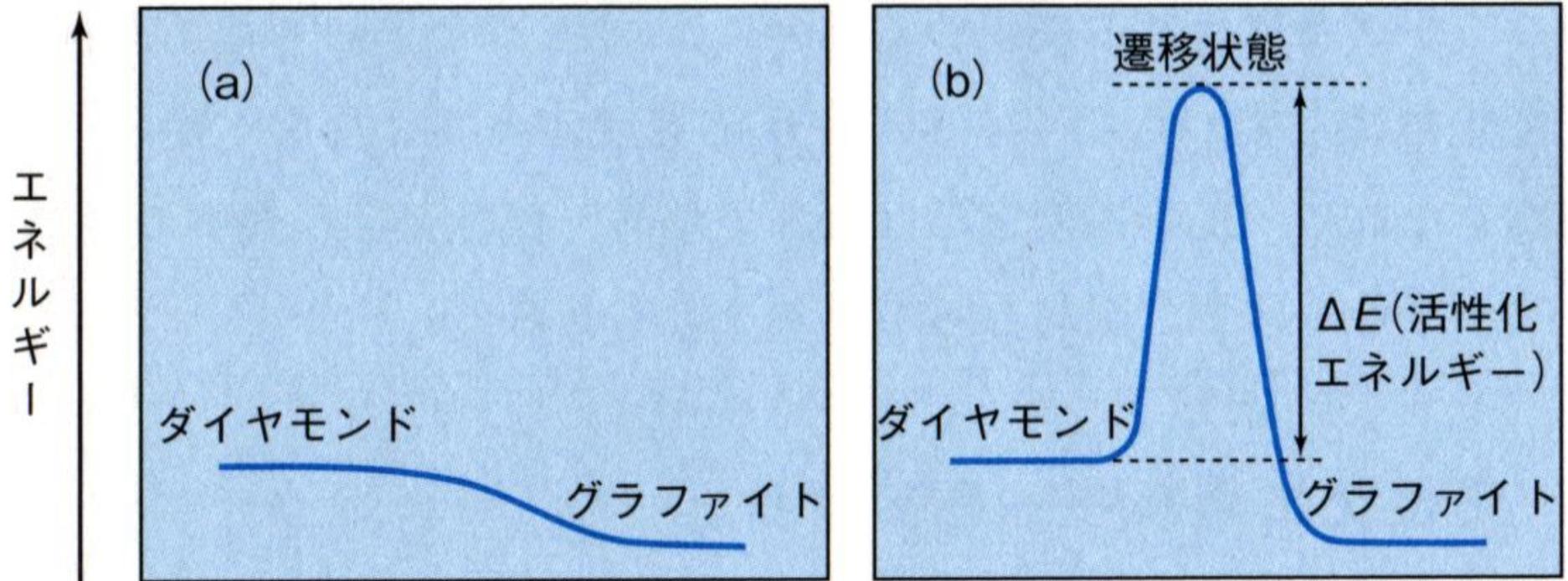


図 13・2 化学反応と自由エネルギー

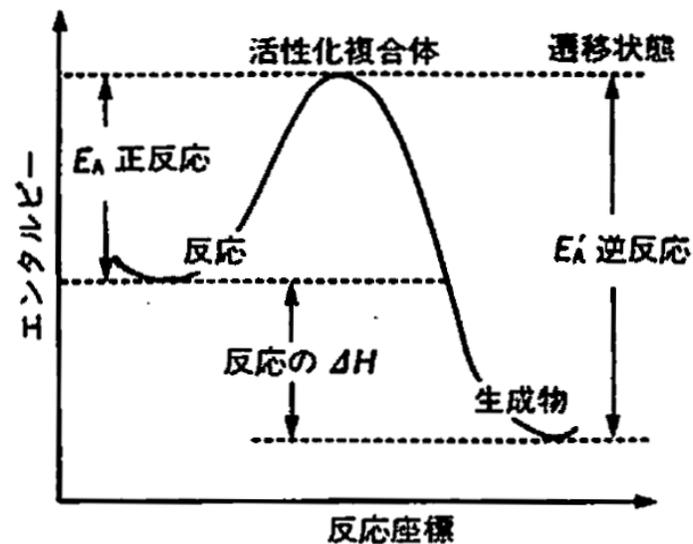
$$\left(\frac{d \ln K}{dT}\right)_P = \frac{\Delta H^*}{RT^2}$$

$$\left(\frac{d \ln k}{dT}\right)_P = \frac{E_A}{RT^2}$$

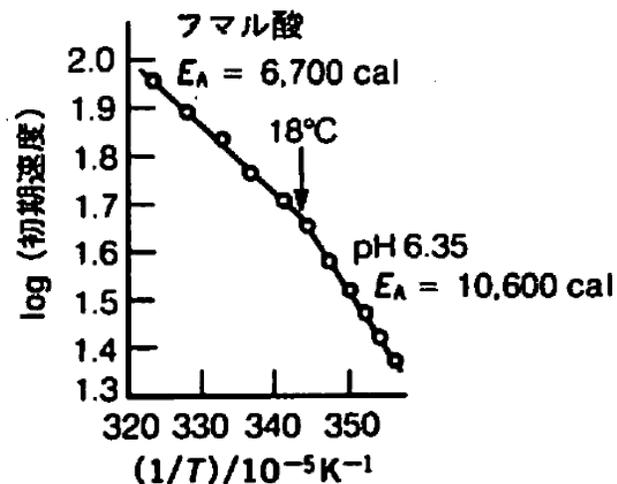
$$d \ln k = \frac{E_A}{R} \frac{dT}{T^2} \quad \frac{d \ln k}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{E_A}{R}$$

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

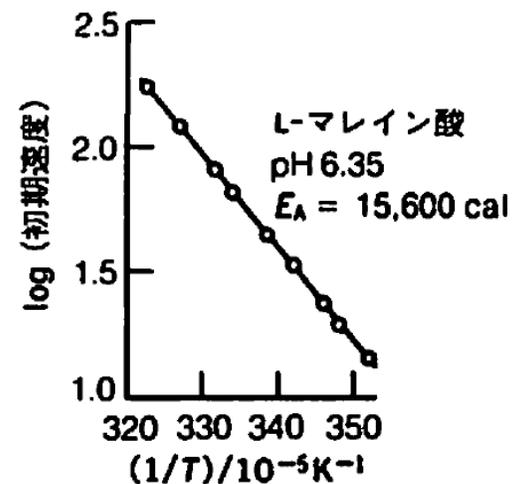
$$k = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$



(a)



(b)



(c)

図 6-7 速度定数のアレニウス理論 (a) 活性化エネルギーと熱力学エンタルピーの関係を示す反応図 (b) フマラーゼ反応での  $1/T$  にたいする反応初期速度の対数のアレニウスプロット (Massey(1953年)による研究をもとにして、DixonとWebbの研究(1964年)からのデータ) (c) 逆反応での(b)と同じプロット

# 遷移状態理論

$$k = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad d \ln k = -\frac{E_A}{RT} + \ln A$$

遷移状態 $X^\ddagger$ と基底状態 $X$ との間に平衡が成立し、その平衡定数を $K^\ddagger$ とすると、 $K^\ddagger = \frac{[X^\ddagger]}{[X]}$

自由エネルギー差(活性化自由エネルギー) $\Delta G^\ddagger$ とすると  $[X^\ddagger] = [X]K^\ddagger = [X] \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right)$

遷移状態の崩壊の頻度は、切断される結合の反応座標方向の振動数 $\nu$ と同じである。  
励起振動子のエネルギー( $E = h\nu$ )がBoltzman定数( $k_B$ )で定義される温度 $T$ におけるエネルギー( $E = k_B T$ )に等しいと置くと、

$$\nu = \frac{k_B T}{h} \quad -\frac{d[X]}{dt} = \nu[X^\ddagger] = [X] \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right)$$

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) \quad \ln k = \frac{k_B T}{h} - \frac{\Delta G^\ddagger}{RT} \quad \Delta G^\ddagger = -RT \ln k + RT \ln\left(\frac{k_B T}{h}\right)$$

# 課題レポート

ある酵素反応において $\Delta G^\ddagger$ が非酵素的な反応に比べて37°Cで15 kcal/mol小さいとすると、酵素触媒の有無による反応速度の比( $k_e/k_n$ または $k_{cat}/k_{uncat}$ )はいくらか。