

化学反応速度論 講義ノート

教科書；アトキンス物理化学（下）第10版 20,21章；東京化学同人

第1章. 化学反応の速度

(a) 反応速度の定義

$A + 2B \rightarrow 3C + D$ の反応を考える。

反応物 R の消費速度 $-d[R]/dt$

生成物 P の生成速度 $d[P]/dt$

$$\frac{d[D]}{dt} = \frac{1}{3} \frac{d[C]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[B]}{dt}$$

反応進行度 ξ

$$\xi = \frac{n_J - n_{J,0}}{\nu_J} \quad (1)$$

ここで ν_J は化学種 J の化学量数

反応速度 v

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} \quad (2)$$

ここで V は系の体積

$$v = \frac{1}{\nu_J} \times \frac{1}{V} \frac{dn_J}{dt} \quad (3a)$$

均一反応では、 $[J] = n_J/V$ なので

$$v = \frac{1}{\nu_J} \frac{d[J]}{dt} \quad (3b)$$

反応速度の単位 モル/(立方デシメートル・秒) ($\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$)

気相反応速度の単位 $\text{molecules cm}^{-3} \text{s}^{-1}$

(b) 速度式と速度定数

反応速度 v が反応物 A と B の濃度に比例する場合、反応の速度式は

$$v = k_r [A][B] \quad (4)$$

ここで k_r は反応速度定数

濃度による速度式

$$v = f([A], [B] \dots) \quad (5a)$$

分圧による速度式

$$v = f(P_A, P_B \dots) \quad (5b)$$

反応の速度式は、化学反応式から推測されるものではない。

例えば、 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{HBr}(\text{g})$ の速度式は

$$v = \frac{k_a[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{3/2}}{[\text{Br}_2] + k_b[\text{HBr}]} \quad (6)$$

※ボルツマン定数と区別するため、反応速度定数を k_r 、ボルツマン定数を k_B と書く。

(c) 反応次数

$$v = k_r[\text{A}]^a[\text{B}]^b[\text{C}]^c \dots \quad (7)$$

反応の全次数は $a + b + c + \dots$

反応次数は必ずしも整数ではない。

(d) 速度式の求め方

分離法: ひとつを除いた他の全ての反応物の濃度を過剰にする。

例えば、 $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{P}$ の反応で、速度式が $v = k_r[\text{A}][\text{B}]$ のとき、

$[\text{A}] \ll [\text{B}]$ とすると、 $[\text{B}]$ はその初期値 $[\text{B}]_0$ で近似できる。

$$v = k'_r[\text{A}], \quad k'_r = k_r[\text{B}] \quad (8)$$

初速度法: 反応物のいくつかの初濃度に対して反応の初速度を測る。

A について分離した速度式を $v = k'_r[\text{A}]^a$ とすると、初速度式は $v_0 = k'_r[\text{A}]_0^a$ となる。

両辺の対数をとると

$$\log v_0 = \log k'_r + a \log [\text{A}]_0 \quad (9)$$

第2章. 積分型速度式

(a) 1次反応の積分型速度式

1次の速度式、

$$\frac{d[\text{A}]}{dt} = -k_r[\text{A}] \quad (10)$$

を変形して、

$$\frac{d[\text{A}]}{[\text{A}]} = -k_r dt \quad (11)$$

両辺を積分して、

$$\int_{[\text{A}]_0}^{[\text{A}]} \frac{d[\text{A}]}{[\text{A}]} = -k_r \int_0^t dt \quad (12)$$

これより、積分型の1次の速度式は

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -k_r t, [A] = [A]_0 e^{-k_r t} \quad (13)$$

(13)式は $\ln \frac{[A]}{[A]_0}$ を t に対してプロットすると、1次反応では勾配 $-k_r$ の直線を与えることを示す。

半減期：反応物の濃度が半分になるのにかかる時間である。(13)式より

$$k_r t_{1/2} = -\ln \frac{\frac{1}{2}[A]_0}{[A]_0} = -\ln \frac{1}{2} = \ln 2 \quad (14)$$

これより、半減期 $t_{1/2}$ は、

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_r}, \quad \ln 2 = 0.693 \quad (15)$$

1次反応では半減期は初濃度に依存しない。

時定数：反応物の濃度が初期値の $1/e$ になるのにかかる時間である。

$$\tau = \frac{1}{k_r} \quad (16)$$

(b) 2次反応の積分型速度式

2次の速度式、

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_r [A]^2 \quad (17)$$

を変形して、

$$\frac{d[A]}{[A]^2} = -k_r dt \quad (18)$$

両辺を積分して、

$$-\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = k_r \int_0^t dt \quad (19)$$

これより、積分型の2次の速度式は

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = k_r t \quad (20a)$$

あるいは、

$$[A] = \frac{[A]_0}{1+k_r t [A]_0} \quad (20b)$$

である。

t に対して $1/[A]$ をプロットして直線が得られればよい。その勾配が k_r である。

2 次反応の半減期は

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_r[A]_0} \quad (21)$$

2 次反応の半減期は初濃度によって変化する。

(c) n 次反応の積分型速度式

n 次の速度式、

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_r[A]^n \quad (22)$$

の積分型は

$$\frac{1}{n-1} \left\{ \frac{1}{[A]^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}} \right\} = k_r t \quad (23)$$

n 次反応の半減期は

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1}-1}{(n-1)k_r[A]_0^{n-1}} \quad (24)$$

(d) 反応物 A,B のそれぞれについて 1 次反応である $A + B \rightarrow P$ の場合速度式が

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_r[A][B] \quad (25)$$

となる。このとき、積分型の速度式は

$$\ln \frac{[B]/[B]_0}{[A]/[A]_0} = ([B]_0 - [A]_0)k_r t \quad (26)$$

となる。

(教科書 888 頁 根拠 20B.3 道具箱 20B.1 参照)

第3章. 平衡に向かう反応 ; 緩和法

(a) 平衡に向かう 1 次反応

順反応と逆反応が 1 次反応の場合



正味の反応速度は

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_r[A] + k'_r[B] \quad (28)$$

$t=0$ のとき $[A] = [A]_0$, $[B] = 0$ ならば、 $[A] + [B] = [A]_0$ よって

$$\begin{aligned} \frac{d[A]}{dt} &= -k_r[A] + k'_r([A]_0 - [A]) \\ &= -(k_r + k'_r)[A] + k'_r[A]_0 \end{aligned} \quad (29)$$

この微分方程式の解は

$$[A] = \frac{k'_r + k_r e^{-(k_r + k'_r)t}}{k_r + k'_r} [A]_0 \quad (30)$$

$t \rightarrow \infty$ につれて平衡に近づく。

$$[A]_{eq} = \frac{k'_r[A]_0}{k_r + k'_r}, \quad [B]_{eq} = [A]_0 - [A] = \frac{k_r[A]_0}{k_r + k'_r} \quad (31)$$

反応の平衡定数 K

$$K = \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} = \frac{k_r}{k'_r} \quad (32)$$

平衡では、順反応と逆反応の速度が等しいので

$$k_r[A]_{eq} = k'_r[B]_{eq} \quad (33)$$

(b) 緩和法

緩和・・・系が平衡に戻ること

温度ジャンプ・・・温度の突然の変化に対して反応速度がどんな応答を示すかを調べる。

$A \rightleftharpoons B$ が平衡にあるとき急に温度変化すると、組成は新しい平衡に向かって指数関数的に緩和する。

$$x = x_0 e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad \tau = \frac{1}{k_r + k'_r} \quad (34)$$

τ ・・・緩和時間

K, τ の測定を組み合わせると、 k_r, k'_r の値を求められる。

(教科書 893 頁 根拠 20C.1 参照)

第4章. アレニウスの式；活性化エネルギー、頻度因子

(a) 反応速度の温度依存性

アレニウス式

$$\ln k_r = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (35)$$

A ・・・頻度因子、 E_a ・・・活性化エネルギー (アレニウスパラメーター)

アレニウスプロット・・・横軸を $1/T$ 、縦軸を $\ln k$
縦軸切片が $\ln A$ 、直線の勾配が $-E_a/R$

速度定数の温度依存性

$$(T_1, k_{r,1}) \text{ のとき } \ln k_{r,1} = \ln A - \frac{E_a}{RT_1}$$

$$(T_2, k_{r,2}) \text{ のとき } \ln k_{r,2} = \ln A - \frac{E_a}{RT_2}$$

$$\text{この2式の引き算は } \ln k_{r,2} - \ln k_{r,1} = -\frac{E_a}{RT_2} + \frac{E_a}{RT_1}$$

この式を変形して

$$\ln \frac{k_{r,2}}{k_{r,1}} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (36)$$

速度定数の温度依存性が強いほど（勾配が急であるほど）活性化エネルギーは高くなる。
活性化エネルギーが 0 ならば、速度は温度に依存しない。

アレニウスプロットが直線でない場合でも、あらゆる温度で活性化エネルギーを

$$E_a = RT^2 \left(\frac{d \ln k_r}{dT} \right) \text{ と定義できる。}$$

(b) アレニウスパラメーターの解釈

反応座標・・・反応物から生成物を生じるのに直接含まれる運動をまとめたもの
活性錯合体・・・ポテンシャルエネルギーの極大付近にある原子の集まり
遷移状態・・・ポテンシャルエネルギーの極大の頂点にある原子の配置
活性化エネルギーは反応物から生成物を形成するために必要な最低エネルギー
アレニウス式（別の形）

$$k_r = A e^{-E_a/RT} \quad (37)$$

(c) 活性化エネルギーの解釈

(教科書 898 頁 根拠 20D.1 参照)

等間隔 ϵ のエネルギー準位にボルツマン分布

$$\frac{N_i}{N} = \frac{e^{-i\epsilon\beta}}{q} = (1 - e^{-\epsilon\beta}) e^{-i\epsilon\beta} \quad (38)$$

ここで $\beta = 1/kT$ とする。また、 q は分配関数

$$q = \frac{1}{1 - e^{-\beta\varepsilon}} \quad (39)$$

である。

(分子分配関数に関して、教科書 15B、656-658 頁を参照)

少なくとも $i_{\min}\varepsilon$ のエネルギー状態にある全分子数は、

$$\sum_{i=i_{\min}}^{\infty} N_i = \sum_{i=0}^{\infty} N_i - \sum_{i=0}^{i_{\min}-1} N_i = N - \frac{N}{q} \sum_{i=0}^{i_{\min}-1} e^{-i\varepsilon\beta} \quad (40)$$

である。上式の右端の項にある有限な等比級数の和は、

$$\sum_{i=0}^{i_{\min}-1} e^{-i\varepsilon\beta} = \frac{1 - e^{-i_{\min}\varepsilon\beta}}{1 - e^{-\varepsilon\beta}} = q(1 - e^{-i_{\min}\varepsilon\beta}) \quad (41)$$

少なくとも $\varepsilon_{\min} = i_{\min}\varepsilon$ のエネルギー状態にある分子の割合

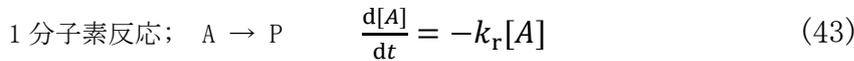
$$\frac{1}{N} \sum_{i=i_{\min}}^{\infty} N_i = 1 - (1 - e^{-i_{\min}\varepsilon\beta}) = e^{-i_{\min}\varepsilon\beta} = e^{-\varepsilon_{\min}/kT} \quad (42)$$

これはアレニウス式(37)の形を持つ。(教科書 898 頁 根拠 20D.1 を参照)

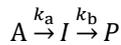
第5章. 反応機構 ; 複合反応と素反応、逐次反応、定常状態近似、律速段階

(a) 素反応

一般的に反応は、連続したステップから構成される。その各ステップを素反応という。



(b) 逐次素反応



反応物 A の 1 分子分解反応速度

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_a[A] \quad (45a)$$

中間体 I は反応物 A から速度 $k_a[A]$ で形成されるが、速度 $k_b[I]$ で分解して P となる。

$$\frac{d[I]}{dt} = k_a[A] - k_b[I] \quad (45b)$$

生成物 P は I の 1 分子分解反応で生成される。

$$\frac{d[P]}{dt} = k_b[I] \quad (45c)$$

時間 $t = 0$ のとき、 $[A] = [A]_0$, $[I] = [P] = 0$ とする。(45a)より、

$$[A] = [A]_0 e^{-k_a t} \quad (46a)$$

これを (45b) に代入する。

$$\frac{d[I]}{dt} + k_b [I] = k_a [A] = k_a [A]_0 e^{-k_a t}$$

この微分方程式は、標準形で $[I]_0 = 0$ とおいた後、解は次のようになる。

(物理のための数学 3 章 66-67 頁を参照)

(アトキンス物理化学 10 版 (上) 375 頁 数学の基礎 4 をも参照)

$$[I] = \frac{k_a}{k_b - k_a} (e^{-k_a t} - e^{-k_b t}) [A]_0 \quad (46b)$$

常に、 $[A] + [I] + [P] = [A]_0$ なので

$$[P] = \left\{ 1 - \frac{k_b e^{-k_a t} - k_a e^{-k_b t}}{k_b - k_a} \right\} [A]_0 \quad (46c)$$

(教科書 902 頁、図 20E.1 参照)

(c) 定常状態近似

中間体濃度が低く一定であると仮定する。つまり、 $[I] \ll [A]$, $[I] \ll [P]$ であり、

$$\frac{d[I]}{dt} \approx 0 \quad (47)$$

この近似により、(45b) で $\frac{d[I]}{dt} = 0$ とおくと、 $k_a [A] - k_b [I] = 0$ となり、

$$[I] \approx \frac{k_a}{k_b} [A] \quad (48)$$

$[I] \ll [A]$ なので、 $k_a \ll k_b$ 。これを (45c) に代入すると、

$$\frac{d[P]}{dt} = k_b [I] \approx k_a [A] \quad (49)$$

これに (46a) を代入して積分すると

$$[P] = k_a [A]_0 \int_0^t e^{-k_a t} dt = (1 - e^{-k_a t}) [A]_0 \quad (50)$$

これは厳密解 (46c) の近似的な結果であるが、(46c) よりもはるかに簡単に得られた。

(教科書 903 頁、図 20E.3 参照)

(d) 律速段階

(50) から分かるように、P の生成速度は I が生成する速度に依存するが、I が P に変化する速度には依存しない。A → I のステップを律速段階という。

(教科書 904 頁、図 20E.4 図 20E.5 参照)

律速段階は反応の全速度を律する。

最も遅いステップは活性化エネルギーが最も大きいものである。

(e) 前駆平衡



平衡における順反応と逆反応の速度定数は k_a, k'_a 。最終ステップの速度定数は k_b 。

前駆平衡・・中間体が反応原系と平衡にある。 $k'_a \gg k_b$ の場合に A, B, I は平衡にある。

$$K = \frac{[I]}{[A][B]} = \frac{k_a}{k'_a} \quad (52)$$

P の生成速度は

$$\frac{d[P]}{dt} = k_b[I] = k_b K[A][B] = k_r[A][B] \quad (53)$$

ただし、

$$k_r = k_b K = \frac{k_a k_b}{k'_a} \quad (54)$$

(教科書 905 頁 例題 20E.3 参照)

アレニウスの式より、

$$k_r = \frac{(A_a e^{-E_{a,a}/RT})(A_b e^{-E_{a,b}/RT})}{A_{a'} e^{-E_{a,a'}/RT}} = \frac{A_a A_b}{A_{a'}} e^{-(E_{a,a} + E_{a,b} - E_{a,a'})/RT}$$

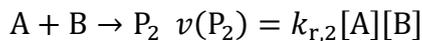
反応の有効活性化エネルギーは

$$E_a = E_{a,a} + E_{a,b} - E_{a,a'} \quad (55)$$

温度上昇に伴って、 k_a' が $k_a k_b$ よりも急激に増加するならば、すなわち $E_{a,a} + E_{a,b} < E_{a,a'}$ ならば、この反応は負の活性化エネルギーを持つように見える。

(教科書 905 頁、図 20E.6 参照)

(f) 反応の速度論的および熱力学的制御



反応が平衡になる前では 2 つの生成物の相対比は

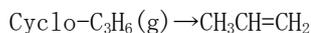
$$\frac{[P_1]}{[P_2]} = \frac{k_{r,1}}{k_{r,2}} \quad (56)$$

(教科書 906 頁、具体例 20E.3 参照)

第6章. 反応機構の例

(a) 1 分子反応

シクロプロパンの異性化

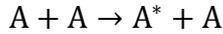


$$v = k_r [\text{cyclo-C}_3\text{H}_6]$$

リンデマン-ヒンシェルウッド機構

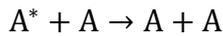
分子 A が別の分子 A と衝突してエネルギー的に励起された状態 A^* となる。

(教科書 907 頁、図 20F. 1)



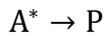
$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_a[A]^2 \quad (57)$$

A^* は別の分子と衝突してエネルギーを失うこともある。



$$\frac{d[A^*]}{dt} = -k'_a[A^*][A] \quad (58)$$

A^* は分解して生成物 P となる。



$$\frac{d[A^*]}{dt} = -k_b[A^*] \quad (59)$$

以上から、定常状態近似を適用して

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_a[A]^2 - k'_a[A^*][A] - k_b[A^*] \approx 0 \quad (60)$$

これを解くと

$$[A^*] = \frac{k_a[A]^2}{k_b + k'_a[A]} \quad (61)$$

P の生成速度は

$$\frac{d[P]}{dt} = k_b[A^*] = \frac{k_a k_b [A]^2}{k_b + k'_a [A]} \quad (62)$$

ここで $k'_a[A^*][A] \gg k_b[A^*]$ ならば、1 次反応

$$\frac{d[P]}{dt} \approx k_r[A], \quad k_r = \frac{k_a k_b}{k'_a} \quad (63)$$

[A] の減少に伴い、 $k'_a[A^*][A] \ll k_b[A^*]$ となり 2 次反応

$$\frac{d[P]}{dt} \approx k_a[A]^2 \quad (63)$$

(62) 式を

$$\frac{d[P]}{dt} = k_r[A], \quad k_r = \frac{k_a k_b [A]}{k_b + k'_a [A]} \quad (64)$$

として、 k_r を書き換える。

$$\frac{1}{k_r} = \frac{k'_a}{k_a k_b} + \frac{1}{k_a [A]} \quad (65)$$

リンデマン-ヒンシェルウッド機構；実効的な速度定数

(教科書 908 頁、例題 20F. 1)

(b) 重合の速度論

逐次重合

(教科書 909 頁、図 20F. 2)

連鎖重合

(教科書 909 頁、図 20F. 3)

・逐次重合

脱水縮合

ナイロン 66



ポリエステル

ヒドロキシ酸 HO-R-COOH

-OH, -COOH の濃度[A]

重合反応の速度式

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_r[A]^2 \quad (66)$$

の解は、(20a,b)より

$$[A] = \frac{[A]_0}{1+k_r t[A]_0} \quad (67)$$

縮合した-COOH 基の量 p (縮合分率)

$$p = \frac{[A]_0 - [A]}{[A]_0} = \frac{k_r t[A]_0}{1+k_r t[A]_0} \quad (68)$$

高分子 1 個あたりの単量体の平均数を $\langle N \rangle$ とすると、重合度は

$$\langle N \rangle = \frac{[A]_0}{[A]} = \frac{1}{1-p} = 1 + k_r t[A]_0 \quad (69)$$

(教科書 910 頁、図 20F.4)

・連鎖重合

連鎖伝達体 ラジカル連鎖反応

重合開始剤 In とすると重合速度 v は

$$v = k_r[\text{In}]^{1/2}[\text{M}] \quad (70)$$

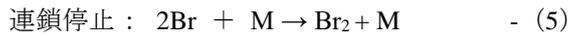
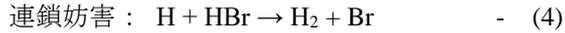
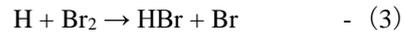
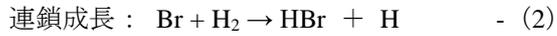
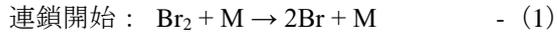
(教科書 910 頁、根拠 20F.1)

速度論的連鎖長 λ

$$\lambda = (\text{鎖の成長速度}) / (\text{ラジカルの生成速度}) \quad (71)$$

(c) 気相中における水素と臭素との反応 $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$

この反応の機構は次のようである。



※ ただし、 M は気体中の任意の分子である。

ここで、素反応 (1) ~ (5) の反応速度をそれぞれ k_1, k_2, k_3, k_4, k_5 とする。

(化学反応論 笹野高之著 48 頁 参照)

H と Br については反応中間体なので、定常状態近似を用いる。

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = 0 \quad - (6)$$

$$\frac{d[\text{Br}]}{dt} = 0 \quad - (7)$$

Br について、式(7)を用いて

$$[\text{Br}] = \left(\frac{k_1}{k_5} [\text{Br}_2] \right)^{\frac{1}{2}} \quad - (8)$$

となる。

H について、式(6)と(8)とを用いて

$$[\text{H}] = \frac{k_2 \left(\frac{k_1}{k_5} \right)^{\frac{1}{2}} [\text{H}_2] [\text{Br}_2]^{\frac{1}{2}}}{k_3 [\text{Br}_2] + k_4 [\text{HBr}]} \quad - (9)$$

となる。

以上のことから、式(8)と(9)とを用いて、全体の反応速度 $\bar{v} = \frac{d[\text{HBr}]}{dt}$ が

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{2k_2 \left(\frac{k_1}{k_5} \right)^{\frac{1}{2}} [\text{H}_2] [\text{Br}_2]^{\frac{1}{2}}}{1 + \left(\frac{k_4}{k_3} \right) \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}} \quad - (10)$$

となる。

第7章. 光化学

(a) 光化学過程

(教科書 913 頁、具体例 20G.1)

1 次過程 2 次過程

(教科書 914 頁、表 20G.1 表 20G.2)

光化学過程の例

イオン化、電子移動、解離、付加、引き抜き、異性化・再配列

(b) 1 次量子収量

1 次量子収量 ϕ

$$\phi = (\text{イベントの数}) / (\text{吸収される光子の数}) \quad (72)$$

$$\phi = (\text{過程の速度}) / (\text{光子の吸収速度}) = \frac{v}{I_{\text{abs}}} \quad (73)$$

(教科書 914 頁、例題 20G.1)

全ての光物理的・光化学的イベントに対する 1 次量子収量の和は 1 である。

$$\sum_i \phi_i = \sum_i \frac{v_i}{I_{\text{abs}}} = 1 \quad (74)$$

量子収率・・蛍光 ϕ_F 、内部転換 ϕ_{IC} 、燐光 ϕ_P 、光化学 1 次反応 ϕ_r

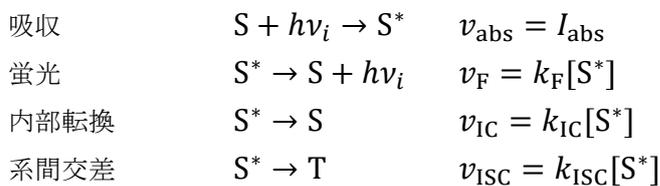
$$\phi_F + \phi_{IC} + \phi_P + \phi_r = 1 \quad (75)$$

より

$$\phi_i = \frac{v_i}{\sum_i v_i} \quad (76)$$

(c) 励起 1 重項状態の失活機構

励起 1 重項状態の生成と失活

 S^* の生成速度 = I_{abs}

$$\begin{aligned} S^* \text{の消滅速度} &= k_F[S^*] + k_{IC}[S^*] + k_{ISC}[S^*] \\ &= (k_F + k_{IC} + k_{ISC})[S^*] \end{aligned}$$

$$[S^*](t) = [S^*]_0 e^{-t/\tau_0} \quad (77)$$

第一励起一重項状態の寿命 τ_0

$$\tau_0 = \frac{1}{k_F + k_{IC} + k_{ISC}} \quad (78)$$

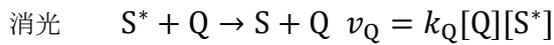
蛍光の量子収量 $\phi_{F,0}$

$$\phi_{F,0} = \frac{k_F}{k_F + k_{IC} + k_{ISC}} \quad (79)$$

(教科書 916 頁、根拠 20G.1)

(教科書 916 頁、具体例 20G.1)

(d) 消光



シュテルン-フォルマーの式

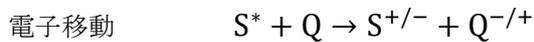
$$\frac{\phi_{F,0}}{\phi_F} = 1 + \tau_0 k_Q[Q] \quad (80)$$

(教科書 916 頁、図 20G.1)

(教科書 917 頁、根拠 20G.2)

(教科書 917 頁、例題 20G.2)

励起一重項状態の消光反応の機構



電子移動のマーカス理論

電子受容体と電子供与体の距離が縮まるに伴って電子移動の効率が增加する。

(e) 共鳴エネルギー移動

共鳴エネルギー移動の効率 η_T

$$\eta_T = 1 - \frac{\phi_F}{\phi_{F,0}} \quad (81)$$

フェルスター理論

エネルギー移動は以下のような場合に効率的である。

- ・受容体と供与体との距離が近いとき。
- ・供与体から放出される光子が直接受容体に吸収されるとき。

$$\eta_T = \frac{R_0^6}{R_0^6 + R^6} \quad (82)$$

受容体-供与体対の特性パラメータ (単位は長さ) R_0^6

(教科書 918 頁、表 20G.3)

(教科書 918 頁、図 20G.3)

蛍光共鳴エネルギー移動 (FRET)

(教科書 919 頁、具体例 20G.3)

第8章. 酵素

(a) 酵素の特徴

活性部位を含むタンパク質や核酸

基質と特異的に結合して処理。

反応の活性化エネルギーを下げる。

(教科書 921 頁、図 20H.1)

(教科書 921 頁、図 20H.2)

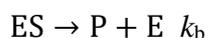
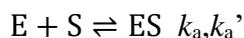
鍵と鍵穴モデル

誘導適合モデル

(b) ミカエリス-メンテン機構

ある $[E]_0$ において $[S]_0$ が小さいときは反応速度は $[S]_0$ に比例する。

$[S]_0$ が大きいときは反応速度は v_{\max} になる。



ミカエリス-メンテンの式

$$v = \frac{k_b[E]_0}{1 + K_M/[S]_0} \quad (83)$$

ミカエリス-メンテン定数 $K_M = (k_a' + k_b)/k_a$

(教科書 922 頁、根拠 20H.1)

(教科書 923 頁、図 20H.3)

$[S]_0 \ll k_M$ のとき、反応速度は $[S]_0$ に比例する。

$$v = \frac{k_b}{K_M} [S]_0 [E]_0 \quad (84)$$

$[S]_0 \gg k_M$ のとき、反応速度は最大値に達し、 $[S]_0$ に比例しなくなる。

$$v = v_{\max} = k_b [E]_0 \quad (85)$$

(83)に(85)を代入して、

$$v = \frac{v_{\max}}{1 + K_M/[S]_0} \quad (86)$$

両辺の逆数をとって、

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_{\max}} + \left(\frac{K_M}{v_{\max}}\right) \frac{1}{[S]_0} \quad (87)$$

ラインウィーバー-バークのプロット

(教科書 923 頁、図 20H.4)

(c) 酵素の触媒効率

酵素のターンオーバー頻度 (触媒定数) k_{cat}

ターンオーバー・触媒反応サイクル

酵素-基質複合体から生成物が離脱する速度定数 k_b

$$k_{\text{cat}} = k_b = \frac{v_{\max}}{[E]_0} \quad (88)$$

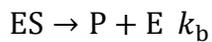
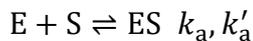
酵素の触媒効率 η

$$\eta = \frac{k_{\text{cat}}}{K_M} = \frac{k_a k_b}{k'_a + k_b} \quad (89)$$

η は、 $k_b \gg k'_a$ のとき k_a の最大値に達する。

(d) 酵素阻害の機構

阻害剤・In



K_I, K'_I の値が小さいと阻害剤がより効率的となる。

阻害剤の存在下での反応速度

$$v = \frac{v_{\max}}{\alpha' + \alpha K_M/[S]_0} \quad (92)$$

ここで、 $\alpha = 1 + [\text{In}]/K_I$ および $\alpha' = 1 + [\text{In}]/K'_I$ である。

ラインウィーバー-バークのプロット

$$\frac{1}{v} = \frac{\alpha'}{v_{\max}} + \left(\frac{\alpha K_M}{v_{\max}}\right) \frac{1}{[S]_0} \quad (93)$$

(教科書 925 頁、根拠 20H.2)

競合阻害・阻害剤は酵素の活性部位とだけ結合し、基質が付くのを妨げる。

$\alpha > 1, \quad \alpha' = 1$

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_{\max}} + \left(\frac{\alpha K_M}{v_{\max}} \right) \frac{1}{[S]_0} \quad (94)$$

不競合阻害・・・不競合阻害・・・阻害剤は酵素の活性部位から離れた別の部位に結合するが、それはすでに基質が存在している場合に限る。

$$\alpha = 1, \quad \alpha' > 0$$

$$\frac{1}{v} = \frac{\alpha'}{v_{\max}} + \left(\frac{K_M}{v_{\max}} \right) \frac{1}{[S]_0} \quad (95)$$

非競合阻害・・・阻害剤は酵素の活性部位から離れた別の部位に結合する。

$$\alpha > 1, \quad \alpha' > 0$$

(教科書 925 頁、図 20H.6)

第9章. 衝突理論；気体における衝突頻度；RRK モデル

2 分子の素反応



のアレニウス式

$$k_r = A e^{-E_a/RT} \quad (97)$$

の正しいことを示そうとするものである。

(a) 反応性の出会い

分子の平均速さ $v_{\text{mean}} \propto (T/M)^{1/2}$

また反応速度 $v \propto \sigma \left(\frac{T}{M} \right)^{\frac{1}{2}} [A][B]$

衝突断面積・・・ σ

運動エネルギーが E' を越える衝突でのみ反応が起こる。

$$v \propto \sigma \left(\frac{T}{M} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-E'/RT} [A][B]$$

ボルツマン因子・・・ $e^{-E'/RT}$

(96) より

$$k_r \propto \sigma \left(\frac{T}{M} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-E'/RT}$$

原系物質がある決まった向きで衝突する必要がある。

$$k_r \propto P \sigma \left(\frac{T}{M} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-E'/RT} \quad (97)$$

立体因子・・・ P

出会いの確率・・・ $\sigma \left(\frac{T}{M} \right)^{\frac{1}{2}}$

最小エネルギーの要請・・・ $e^{-E'/RT}$

・ 気体における衝突頻度

$$Z_{AB} = \sigma \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} N_A^2 [A][B] \quad (98)$$

(教科書 940 頁、具体例 21A.1)

(教科書 940 頁、根拠 21A.1)

衝突断面積 $\cdot \cdot \sigma$

$$\sigma = \pi d^2 \quad d = \frac{1}{2}(d_A + d_B) \quad (99)$$

(教科書 940 頁、図 21A.1)

A, B の直径 $\cdot \cdot d_A, d_B$

換算質量 $\cdot \cdot \mu$

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \quad (100)$$

分子 A どうしの衝突では

$$Z_{AA} = \sigma \left(\frac{4kT}{\pi m_A} \right)^{1/2} N_A^2 [A]^2 \quad (101)$$

・ エネルギーについての要請

A 分子の数密度 $\cdot \cdot N_A$

$$\frac{dN_A}{dt} = -\sigma(\varepsilon) v_{\text{rel}} N_A N_B \quad (102)$$

モル濃度を用いると

$$\frac{d[A]}{dt} = -\sigma(\varepsilon) v_{\text{rel}} N_A [A][B] \quad (103)$$

相対運動の運動エネルギーは $\varepsilon = \frac{1}{2} \mu v_{\text{rel}}^2$ なので、

相対速度は $v_{\text{rel}} = (2\varepsilon/\mu)^{1/2}$ である。

ボルツマン分布関数で平均する。

$$\frac{d[A]}{dt} = -\left\{ \int_0^\infty \sigma(\varepsilon) v_{\text{rel}} f(\varepsilon) d\varepsilon \right\} N_A [A][B] \quad (104)$$

速度定数は

$$k_r = N_A \int_0^\infty \sigma(\varepsilon) v_{\text{rel}} f(\varepsilon) d\varepsilon \quad (105)$$

運動エネルギーが ε_a 以下では反応に至る衝突断面積は 0 とする。

運動エネルギーが ε_a 以上では

$$\sigma(\varepsilon) = \left(1 - \frac{\varepsilon_a}{\varepsilon}\right)\sigma \quad (106)$$

(教科書 941 頁、根拠 21A.2)

(教科書 941 頁、図 21A.2)

(104) の積分を計算して

$$k_r = \sigma N_A v_{\text{rel}} e^{-E_a/RT} \quad (107)$$

(教科書 942 頁、根拠 21A.3)

これはアレニウス式 $k_r = A e^{-E_a/RT}$ の形になっている。

活性化エネルギー E_a とは接近線方向の運動エネルギー

頻度因子 A とは反応性の衝突の起こる頻度の目安

A, B それぞれの衝突断面積が $\sigma_A = \pi d_A^2$, $\sigma_B = \pi d_B^2$

であるとき、 AB の衝突断面積は $d = \frac{1}{2}(d_A + d_B)$ として

$$\sigma = \pi d^2 \approx \frac{1}{4}(\sigma_A^{1/2} + \sigma_B^{1/2})^2$$

となる。

(教科書 942 頁、具体例 21A.2)

・立体的関係についての要請

気相反応のアレニウスパラメーター

(教科書 943 頁、表 21A.1)

立体因子 P

(教科書 943 頁、図 21A.4)

反応断面積 $\sigma^* = P\sigma$

$$k_r = P\sigma N_A \left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{1/2} e^{-E_a/RT} \quad (108)$$

(教科書 943 頁、具体例 21A.3)

反応 $K + Br_2 \rightarrow KBr + Br$ の実験値 $P=4.8$

銻機構・・・電子（銻）が K から Br_2 へ跳び移る。

(教科書 943 頁、例題 21A.1)

(b) RRK モデル

ライス-ラムスパーガー-カッセル (Rice-Ramsperger-Kassel) (RRK) モデル

分子の持っているエネルギーは分子のあらゆる内部自由度に分散しているので、反応が起こるのは全エネルギーのごく一部が特定の自由度に集中したときだけである。

$$P = \left(1 - \frac{E^*}{E}\right)^{s-1} \quad (109)$$

s ・・・エネルギーが分散できる内部自由度の数

E^* ・・・注目する結合を切るのに必要なエネルギー

(教科書 944 頁、根拠 21A.4)

カッセル型の速度定数は

$$k_r = \left(1 - \frac{E^*}{E}\right)^{s-1} k_b \quad (109)$$

k_b ・・・リンデマン型の速度定数 (※第 6 章反応機構の例・1 分子反応を参照)

(教科書 945 頁、図 21A.5)

ある決まった励起エネルギー E に対して内部自由度 s が大きいと速度定数 k_r は小さくなる。

しかしが非常に大きくなると、 s に関係なく k_r の値は変わらなくなる。

(教科書 946 頁、具体例 21A.4)

第10章. 拡散律速の反応

溶液中の反応では、反応する分子は溶媒に囲まれている。

溶液中では分子が移動するのに時間がかかる。

反応する分子どうしが互いに近接した距離に留まっている。・・・籠効果

・反応の種類

出会いのペアの生成速度



生成物 P の生成、AB の分解が擬一次反応と仮定する。



定常状態近似を用いて

$$\frac{d[AB]}{dt} = k_d[A][B] - k'_d[AB] - k_a[AB] = 0$$

これより

$$[AB] = \frac{k_d[A][B]}{k_a + k'_d}$$

したがって、生成物の反応速度式は

$$\frac{d[P]}{dt} = k_a[AB] = k_r[A][B] \quad k_r = \frac{k_a k_d}{k_a + k'_d} \quad (110)$$

拡散律速の極限、 $k'_d \ll k_a$ では、

$$k_r \approx \frac{k_a k_d}{k_a} = k_d \quad (111)$$

活性化律速の極限、 $k'_d \gg k_a$ では、

$$k_r \approx \frac{k_a k_d}{k'_d} = k_a K \quad (112)$$

$K \cdot \cdot A + B \rightleftharpoons AB$ の平衡定数

・拡散と反応

2個の原系の分子が互いに距離 R^* 以内に接近して反応するときの速度定数

$$k_d = 4\pi R^* D N_A \quad (113)$$

$D \cdot \cdot$ 2個の分子の拡散係数の和

$R^* \cdot \cdot$ 臨界反応距離

(教科書 948 頁、具体例 21B.1)

(教科書 948 頁、根拠 21B.1)

(教科書 949 頁、図 21B.1)

ストークス-アインシュタインの式 (19B・19式. 詳しくは教科書 19章参照)

$$D_j = \frac{kT}{6\pi\eta R_j}$$

$\eta \cdot \cdot$ 粘性率

$R_j \cdot \cdot$ 流体力学的半径

これより、 $R_A = R_B = \frac{1}{2}R^*$ として、

拡散律速の速度定数

$$k_d = \frac{8RT}{3\eta} \quad (114)$$

第11章. 遷移状態理論 ; アイリングの活性錯合体理論

(a) アイリングの式

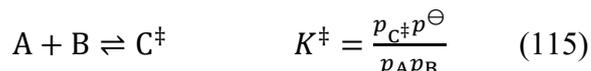
分子 A と分子 B の衝突で始まる反応

(教科書 952 頁、図 21C.1 図 21C.2)

反応座標 $\cdot \cdot$ 反応原系から生成物を生成するのに関わる原子間距離や結合角の変化

活性錯合体 $\cdot \cdot$ 反応座標に沿ったポテンシャルエネルギー曲線の極大の近傍の領域

遷移状態 $\cdot \cdot$ 反応座標に沿ったポテンシャルエネルギー曲線の極大値をとる点



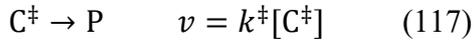
それぞれの化学種の活量 $\cdot \cdot \frac{p}{p^\ominus}$

分圧 p_j をモル濃度 $[j]$ で表し、 $p_j = RT[j]$ とおく。

活性錯合体の濃度は

$$[C^\ddagger] = \frac{RT}{p^\ominus} K^\ddagger [A][B] \quad (116)$$

活性錯合体は分解して生成物 P になる。



よって、以上から

$$v = k_r [A][B] \quad k_r = \frac{RT}{p^\ominus} k^\ddagger K^\ddagger \quad (118)$$

(b) 活性錯合体の分解速度

活性錯合体は反応座標に沿って振動運動する。振動数を ν^\ddagger とする。

活性錯合体が遷移状態を通過する割合は ν^\ddagger に比例する。

$$k^\ddagger = \kappa \nu^\ddagger \quad (119)$$

透過係数 $\cdot \cdot \kappa$

(c) 活性錯合体の濃度

平衡定数の計算

$$K^\ddagger = \frac{N_A q_{C^\ddagger}^\ominus}{q_A^\ominus q_B^\ominus} e^{-\Delta E_0/RT} \quad (120)$$

ここで、

$$\Delta E_0 = E_0(C^\ddagger) - E_0(A) - E_0(B) \quad (121)$$

活性錯合体が遷移状態を通り抜ける振動運動の分配関数

$$q = \frac{1}{1 - e^{-h\nu^\ddagger/kT}} \quad (122)$$

(教科書 954 頁、図 21C.3)

この振動運動は一般的な分子振動よりも遙かに振動数が低いので、 $h\nu^\ddagger/kT \ll 1$ であるから

$$q = \frac{1}{1 - (1 - h\nu^\ddagger/kT + \dots)} \approx \frac{kT}{h\nu^\ddagger}$$

となる。それゆえ

$$q_{C^\ddagger}^\ominus = \frac{kT}{h\nu^\ddagger} \bar{q}_{C^\ddagger} \quad (123)$$

\bar{q}_{C^\ddagger} は活性錯合体の他の全てのモードの分配関数

したがって、 K^\ddagger は

$$K^\ddagger = \frac{kT}{h\nu^\ddagger} \bar{K}^\ddagger \quad \bar{K}^\ddagger = \frac{N_A \bar{q}_{C^\ddagger}^\ominus}{q_A^\ominus q_B^\ominus} e^{-\Delta E_0/RT} \quad (124)$$

ここで K^\ddagger は一種の平衡定数ではあるが、 C^\ddagger の振動モード 1 個を欠いている。

(d) 速度定数

これまでの計算のまとめ

$$k_r = \frac{RT}{p^\ominus} k^\ddagger K^\ddagger = \kappa \nu^\ddagger \frac{kT}{h \nu^\ddagger} \frac{RT}{p^\ominus} \overline{K^\ddagger}$$

未知の振動数 ν^\ddagger が消える。 $\overline{K_C^\ddagger} = \frac{RT}{p^\ominus} \overline{K^\ddagger}$ とおけば、

アイリングの式

$$k_r = \kappa \frac{kT}{h} \overline{K_C^\ddagger} \quad (125)$$

(教科書 955 頁、例題 21C.1)

(e) 活性錯合体の観測と操作

フェムト秒パルスレーザーを用いた Na^+I イオン対の分解反応

(教科書 955 頁、図 21C.4)

(教科書 956 頁、具体例 21C.3)

(教科書 956 頁、図 21C.5)

(f) 熱力学的な見方

活性化ギブズエネルギー

$$\Delta^\ddagger G = -RT \ln \overline{K^\ddagger} \quad (126)$$

$\overline{K^\ddagger}$ ・・・平衡定数

反応速度定数

$$k_r = \kappa \frac{kT}{h} \frac{RT}{p^\ominus} e^{-\Delta^\ddagger G/RT} \quad (127)$$

活性化エンタルピー $-\Delta^\ddagger H$ と活性化エントロピー $-\Delta^\ddagger S$

$$\Delta^\ddagger G = \Delta^\ddagger H - T \Delta^\ddagger S \quad (128)$$

上式を用いて、 κ をエントロピー項に組み込むと

$$k_r = B e^{-\Delta^\ddagger S/R} e^{-\Delta^\ddagger H/RT} \quad B = \frac{kT}{h} \frac{RT}{p^\ominus} \quad (129)$$

$E_a = RT^2 \left(\frac{d \ln k_r}{dT} \right)$ から $E_a = \Delta^\ddagger H + 2RT$ であるから

$$k_r = e^2 B e^{-\Delta^\ddagger S/R} e^{-E_a/RT} \quad (130)$$

これより頻度因子

$$A = e^2 B e^{-\Delta^\ddagger S/R} \quad (131)$$

第12章. 分子衝突の動力学；反応のポテンシャルエネルギー曲面

(a) 分子線

超音速ジェット流

(教科書 962 頁、図 21D.1-3)

微分散乱断面積 σ

$$dI = \sigma I N dx \quad (132)$$

入射ビーム強度 I 、標的分子の数密度 N

(教科書 963 頁、図 21D.4-5)

剛体球衝突。前方散乱、後方散乱

(教科書 964 頁、図 21D.6)

量子振動、虹散乱

(教科書 964 頁、図 21D.7-9)

(b) 反応性の衝突の追跡

交差分子線

(教科書 965 頁、図 21D.10)

レーザー誘起蛍光分光 (LIF)

共鳴多光子イオン化法 (REMPI)

・量子状態間の動力学

ボルツマン分布の重みをつけた平均

$$k_r = N_A \int_0^{\infty} \sigma(\varepsilon) v_{\text{rel}} f(\varepsilon) d\varepsilon = \langle \sigma v_{\text{rel}} \rangle N_A$$

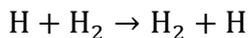
量子状態断面積 $\sigma_{nn'}$ より量子状態間速度定数 $k_{nn'}$

$$k_{nn'} = \langle \sigma_{nn'} v_{\text{rel}} \rangle N_A \quad (133)$$

を足し合わせて

$$k_r = \sum_{n,n'} k_{nn'}(T) f_n(T) \quad (134)$$

(c) 反応のポテンシャルエネルギー曲面

共線衝突 $\text{H}_A - \text{H}_B - \text{H}_C$

(教科書 966 頁、図 21D.12-14)

遷移状態・鞍点

反応性衝突・非反応性衝突

並進運動・振動励起

(教科書 968 頁、図 21D.16)