

化学反応速度論

担当教員: 野々瀬真司

E-mail: nonose@yokohama-cu.ac.jp

理学部 専門科目

講義概要

1. 化学反応の速度; 反応速度の定義、速度式と速度定数
2. 積分型速度式; 1次反応、2次反応
3. 平衡に向かう反応; 緩和法
4. アレニウスの式; 活性化エネルギー、頻度因子
5. 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
6. 反応機構の例; 重合の速度論、水素と臭素との反応 $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$
7. 光化学; 量子収量、共鳴エネルギー移動
8. 酵素; ミカエリス-メンテン機構、酵素阻害
9. 衝突理論; 気体における衝突頻度; RRKモデル
10. 拡散律速の反応
11. 遷移状態理論; アイリングの活性錯合体理論
12. 分子衝突の動力学; 反応のポテンシャルエネルギー曲面

教科書・参考図書等

- 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
- 参考書;
 1. 真船文隆・廣川淳著;反応速度論;裳華房
 2. 慶伊富長著;反応速度論・第3版;東京化学同人
 3. 笛野高之著;化学反応論;朝倉書店
 4. 土屋莊次著;はじめての化学反応論;岩波書店

授業計画(週単位)

1. 化学反応の速度
2. 速度式と速度定数
3. 反応速度の定義
4. 積分型速度式
5. 平衡に向かう反応
6. アレニウスの式
7. 反応機構
8. 複合反応と素反応
9. 逐次反応、定常状態近似、律速段階
10. 衝突理論
11. 気体における衝突頻度
12. 遷移状態理論
13. アイリングの活性錯合体理論
14. 分子衝突の動力学
15. 反応のポテンシャルエネルギー曲面

第1章 化学反応の速度

• 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

※ 教科書880頁 図20A.3

※ 教科書880頁 図20A.3

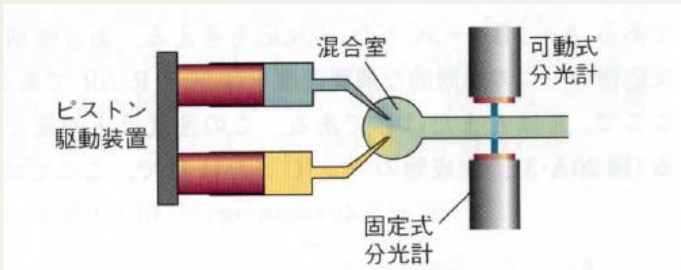


図 20A・1 反応速度の研究の流通法で使われる装置。反応物は一定速度で混合室に注入される。分光計の位置は、開始後のいろいろな時刻に対応する。

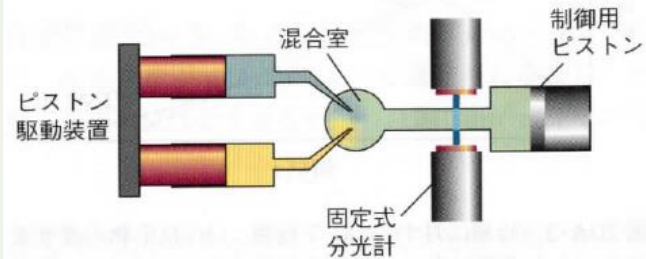


図 20A・2 ストップドフロー法では、反応物はピストン駆動装置で混合室に急速に導入される。そして成分濃度の時間依存性が監視される。

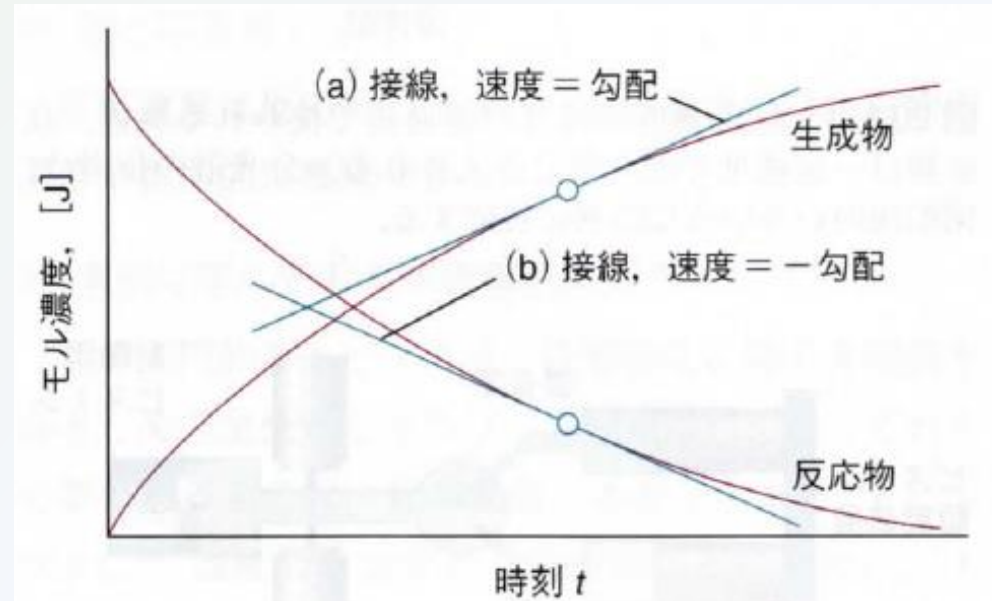


図 20A・3 時刻に対する (a) 生成物, (b) 反応物の濃度変化を示した曲線に引いた折線の勾配として示される（瞬間の）速度の定義。負の勾配に対して、速度を出すときには符号を変える。そのため、すべての反応速度は正である。

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 $\text{molecules cm}^{-3} \text{s}^{-1}$

• 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。

- 反応次数

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

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。

• 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、 $A + B \rightarrow P$ の反応で、速度式が

$v = k_r[A][B]$ のとき、

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

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

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 $v = k'_r[A]^a$ とすると、初速度式は $v_0 = k'_r[A]_0^a$ となる。

両辺の対数をとると

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

第2章 積分型速度式

• 1次反応の積分型速度式

1次の速度式、

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

を変形して、

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

両辺を積分して、

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

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。

※ 教科書886頁 図20B.1

※ 教科書886頁 図20B.1

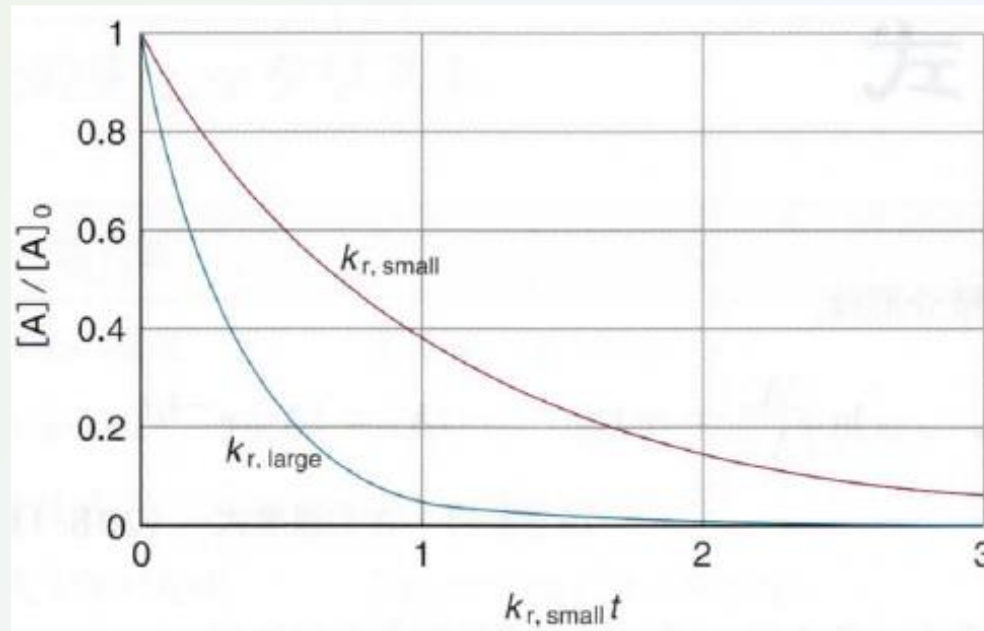


図 20B・1 1次反応における反応物の指数関数的な減少。速度定数が大きいほど減少が速い。ここでは $k_{t,large} = 3k_{r,small}$

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。

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

• 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。

※ 教科書887頁 図20B.3

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。

※ 教科書887頁 図20B.3

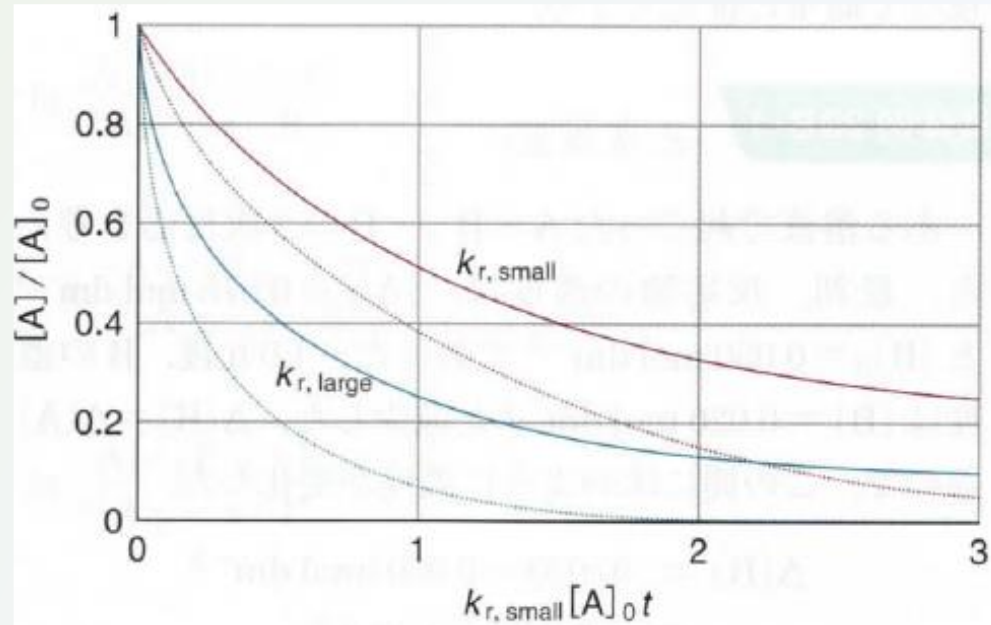


図 20B・3 2次反応における反応物の濃度の時間変化. 点線は, 同じ初速度の1次反応の減衰曲線. この図では $k_{r,large} = 3k_{r,small}$

• 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

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

- 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

※ 教科書888頁 根拠20B.3 道具箱20B.1

根拠 20B-3 一般の2次反応の反応速度式

反応の量論関係から、Aの濃度が $[A]_0 - x$ まで減少したとき、Bの濃度も $[B]_0 - x$ まで減少する(Aが一つ消滅するたびにBも一つ消滅するから)。したがって、

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

が得られる。 $[A] = [A]_0 - x$ なので、 $d[A]/dt = -dx/dt$ となり、速度式は次のようになる。

$$\frac{dx}{dt} = k_r([A]_0 - x)([B]_0 - x)$$

$t=0$ のとき、初状態は $x=0$ であるので、必要な積分は、

$$\int_0^x \frac{dx}{([A]_0 - x)([B]_0 - x)} = k_r \int_0^t dt$$

※ 教科書888頁 根拠20B.3 道具箱20B.1

である。右辺の積分は単に $k_r t$ である。左辺の積分は部分積分法を使うと次のようになる（下記の「道具箱」を見よ）。

$$\int_0^x \frac{dx}{([A]_0 - x)([B]_0 - x)}$$

$$= \frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \left\{ \ln \frac{[A]_0}{[A]_0 - x} - \ln \frac{[B]_0}{[B]_0 - x} \right\}$$

二つの対数は次のようにまとめられる。

$$\ln \underbrace{\frac{[A]_0}{[A]_0 - x}}_{[A]} - \ln \underbrace{\frac{[B]_0}{[B]_0 - x}}_{[B]} = \ln \frac{[A]_0}{[A]} - \ln \frac{[B]_0}{[B]}$$

$$= \ln \frac{1}{[A]/[A]_0} - \ln \frac{1}{[B]/[B]_0}$$

$$= \ln \frac{[B]/[B]_0}{[A]/[A]_0}$$

すべての結果をまとめると (20B・8) 式が得られる。ほかの次数の積分形速度式を得るために同じような計算をすることができる。そのいくつかを表 20B・3 に示した。

道具箱 20B・1 部分分数法による積分

a と b が定数である，次のかたちの積分を求める．

$$I = \int \frac{1}{(a-x)(b-x)} dx$$

(この被積分関数の分母のような) 項の積の分数を分数の和として書く部分分数の方法を使う．この方法を実行するために被積分関数は次のように書く．

$$\frac{1}{(a-x)(b-x)} = \frac{1}{b-a} \left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{b-x} \right)$$

次に，右辺の各項を積分すると，次のようになる．

$$I = \frac{1}{b-a} \left(\int \frac{dx}{a-x} - \int \frac{dx}{b-x} \right)$$

積分A・2

$$= \frac{1}{b-a} \left(\ln \frac{1}{a-x} - \ln \frac{1}{b-x} \right) + \text{定数}$$

第3章 平衡に向かう反応; 緩和法

• 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。

※ 教科書932頁 応用問題20C.1

物理化学問題の解き方649頁、P20C.1

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

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

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

微分方程式

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

の解は

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

であることを示せ。

P20C.1 Differentiate eqn 20C.4:

$$\frac{d[A]}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{k'_r + k_r e^{-(k_r + k'_r)t}}{k'_r + k_r} \right) [A]_0$$

The only time dependence in the expression is in the exponential, so

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

According to eqn 20C.3, this expression should be equal to $(k_r + k'_r[A] + k'_r[A]_0)$, so we expand the latter by substituting eqn 20C.4 for A:

$$\begin{aligned} -(k_r + k'_r)[A] + k'_r[A]_0 &= -(k_r + k'_r) \left(\frac{k'_r + k_r e^{-(k_r + k'_r)t}}{k'_r + k_r} \right) [A]_0 + k'_r[A]_0 \\ &= -(k'_r + k_r e^{-(k_r + k'_r)t}) [A]_0 + k'_r[A]_0 = -k_r e^{-(k_r + k'_r)t} [A]_0 \end{aligned}$$

Indeed, this is equal to the result of the differentiation above.

• 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 ⇌ 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 図20C.1 根拠20C.1

※ 教科書893頁 図20C.1 根拠20C.1

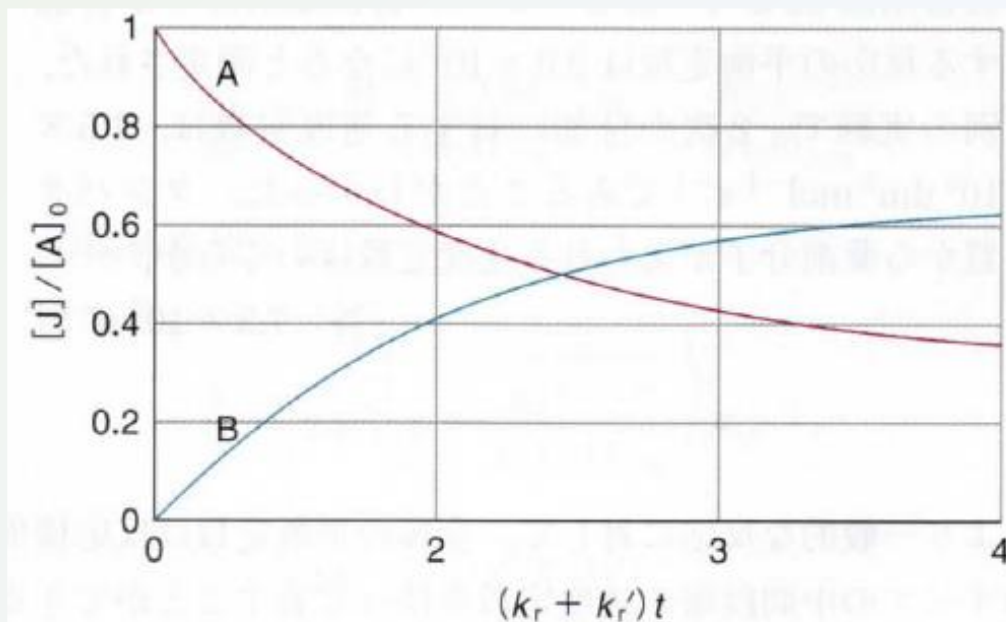


図 20C・1 反応 $A \rightleftharpoons B$ が両方向に 1 次で、 $k_r = 2k_r'$ のときに (20C・4) 式で予測される平衡濃度に近づいていく様子.

※ 教科書893頁 図20C.1 根拠20C.1

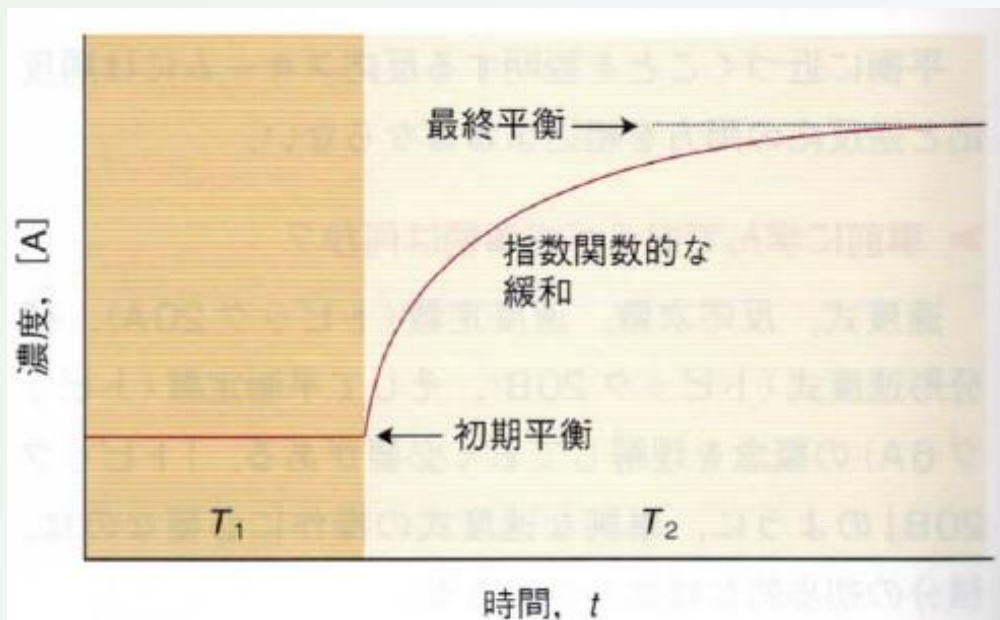


図 20C・2 はじめ温度 T_1 で平衡にあった反応が、急に温度が変化して T_2 になったとき、新しい平衡に向かって緩和する。

平衡にある系の温度を急に上げると、速度定数はもとの値から変化して、新しい温度での値 k_r と k_r' になるが、A と B の濃度はその瞬間には、まだもとの平衡値のままである。系はもう平衡状態ではないから、新しい平衡濃度に向かって再調整が起こる。その濃度は、

$$k_r[A]_{\text{eq}} = k_r'[B]_{\text{eq}}$$

で与えられる。この再調整は新しい速度定数で表される速度で起こる。新しい平衡値からの [A] のずれを x と書くと、 $[A] = [A]_{\text{eq}} + x$ と $[B] = [B]_{\text{eq}} - x$ である。そうすると、A の濃度は次のように変化する。

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

平衡濃度を含む 2 項が打消し合う。 $d[A]/dt = dx/dt$ であるから、この式は一階の常微分方程式で、その解は (20A・1b) 式に似た (20C・9) 式で与えられる。

第4章 アレニウスの式; 活性化エネルギー、頻度因子

• 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 $-E_a/R$

※ 教科書895頁 図20D.1

※ 教科書896頁 例題20D.1

※ 教科書895頁 図20D.1

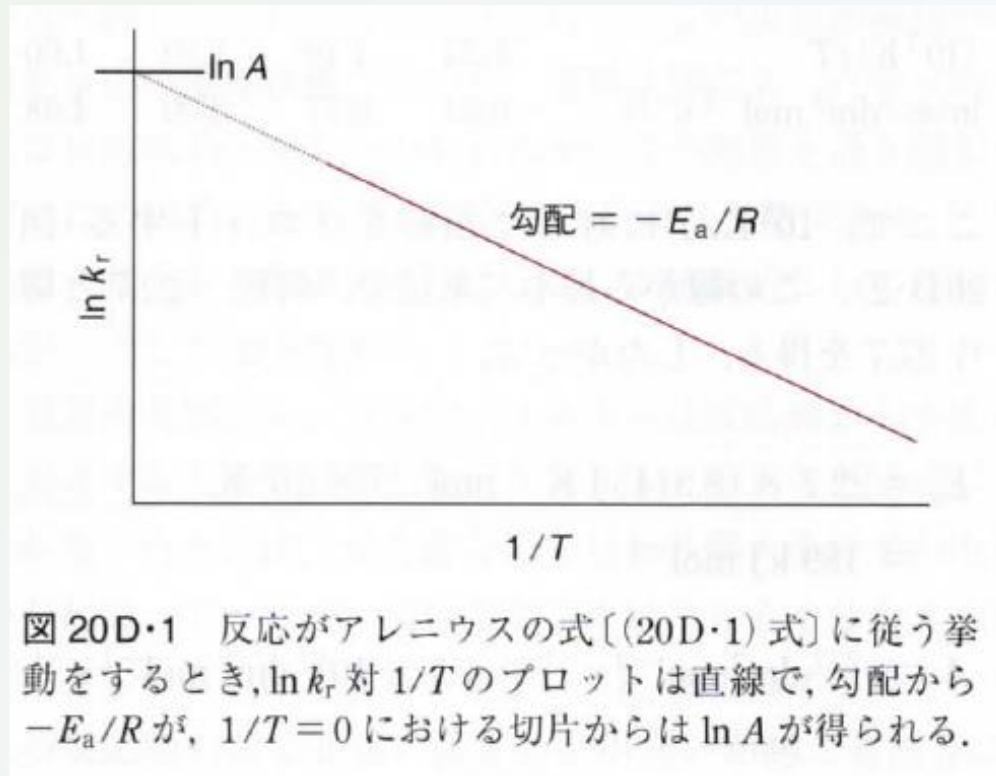


図 20D・1 反応がアレニウスの式〔(20D・1) 式〕に従う挙動をするとき、 $\ln k_r$ 対 $1/T$ のプロットは直線で、勾配から $-E_a/R$ が、 $1/T=0$ における切片からは $\ln A$ が得られる。

例題 20D・1

アレニウスパラメーターの求め方

アセトアルデヒド(エタナール, CH_3CHO)の2次の分解反応の速度を700~1000 Kで測定し, 速度定数が以下のようになった. E_a と A を求めよ.

T/K	700	730	760	790
$k_r/(\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$	0.011	0.035	0.105	0.343
T/K	810	840	910	1000
$k_r/(\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$	0.789	2.17	20.0	145

解法 (20D・1)式にしたがって, $\ln(k_r/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$ を $1/(T/\text{K})$ [$(10^3 \text{ K})/T$ に対してプロットする方が便利である]に対してプロットして直線を得る. 無次元の勾配を $-E_a/R = (\text{勾配})/(\text{単位})$ と書けば, 活性化エネルギーが得られる. この“単位”は $1/(10^3 \text{ K})$ だから, $E_a = -(\text{勾配}) \times R \times 10^3 \text{ K}$ である. $1/T=0$ の切片が $\ln(A/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$ である. パラメーターは最小二乗法を用いて求める.

解答 次の表をつくる.

$(10^3 \text{ K})/T$	1.43	1.37	1.32	1.27
$\ln(k_r/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$	-4.51	-3.35	-2.25	-1.07
$(10^3 \text{ K})/T$	1.23	1.19	1.10	1.00
$\ln(k_r/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$	-0.24	0.77	3.00	4.98

※ 教科書896頁 例題20D.1

ここで、 $10^3 \text{ K}/T$ に対して $\ln k_r$ をプロットする (図 20D・2)。この線から最小二乗法で、勾配 -22.7 と切片 27.7 を得る。したがって、

$$\begin{aligned} E_a &= 22.7 \times (8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times 10^3 \text{ K} \\ &= 189 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$A = e^{27.7} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} = 1.1 \times 10^{12} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

を得る。 A は k_r と同じ単位をもつことに注意する。

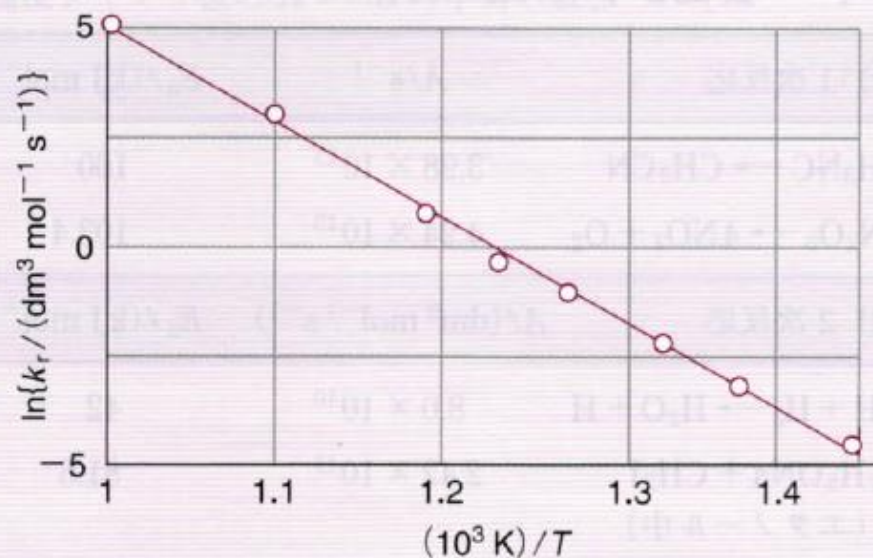


図 20D・2 例題 20D・1 のデータを使ったアレニウスプロット。

- 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

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

※ 教科書896頁 具体例20D.1

具体例 20D・1 アレニウスの式

活性化エネルギーが 50 kJ mol^{-1} の反応に対して、
 温度を 25°C から 37°C (体温) に上昇させることは、

$$\begin{aligned} \ln \frac{k_{r,2}}{k_{r,1}} &= \frac{50 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \left(\frac{1}{298 \text{ K}} - \frac{1}{310 \text{ K}} \right) \\ &= \frac{50 \times 10^3}{8.3145} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{310} \right) = 0.781 \dots \end{aligned}$$

に対応する。真数をとる (つまり e^x のかたちをつくる) ことで、 $k_{r,2} = 2.18k_{r,1}$ となる。この結果は、温度が 298 K から 310 K に上昇したとき、速度定数が2倍以上になることを示している。

自習問題 20D・2 生化学過程のある反応の活性化エネルギーが 87 kJ mol^{-1} である。温度が 37°C から 15°C に低下したとき、速度定数の変化はいくらになるか。 [答: $k_r(15^\circ\text{C}) = 0.076k_r(37^\circ\text{C})$]

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

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

• 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

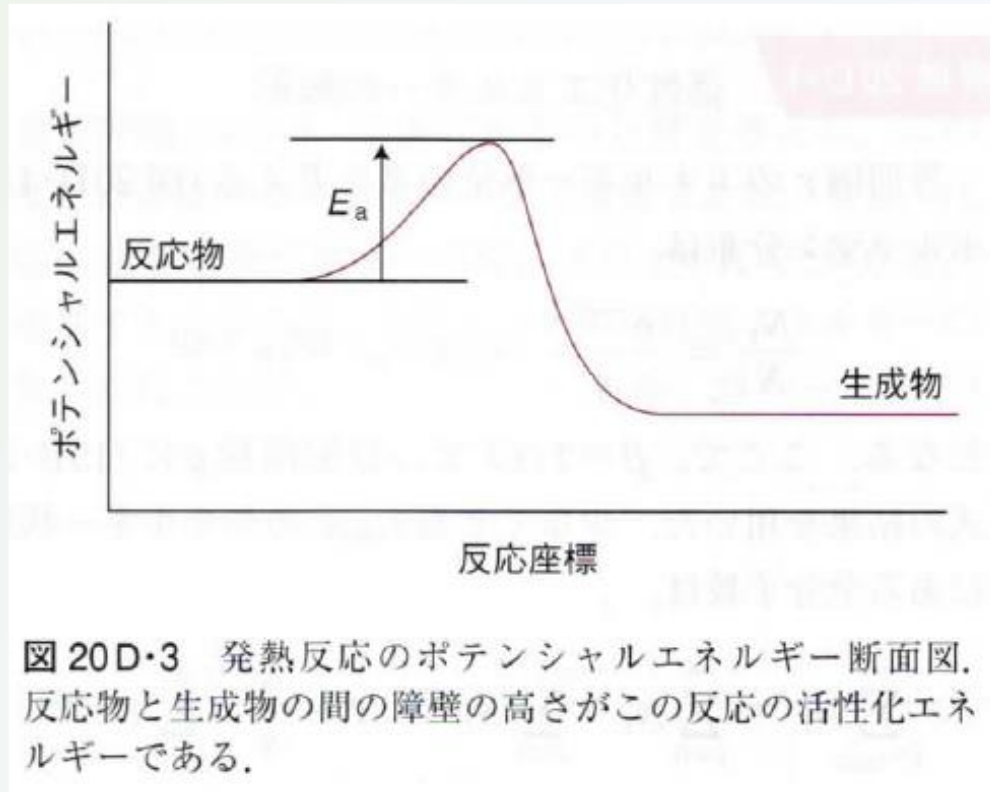
※ 教科書897頁 図20D.3

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)

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

※ 教科書897頁 図20D.3



• 活性化エネルギーの解釈

等間隔 ε のエネルギー準位にボルツマン分布

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

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、具体例15B.1を参照)

15 B・1 分配関数の重要性

分子分配関数¹⁾は、

$$q = \sum_{\text{状態 } i} e^{-\beta \epsilon_i} \quad \text{定義} \quad \text{分子分配関数} \quad (15B \cdot 1a)$$

と定義される。ここで、 $\beta = 1/kT$ である。「トピック 15A」でも強調したように、この和は状態に関してとっており、エネルギー準位についてとったものではない。 g_i 個の状態が同じエネルギー ϵ_i をもっている (すなわち、準位が g_i 重に縮退している) ときには、

$$q = \sum_{\text{準位 } i} g_i e^{-\beta \epsilon_i} \quad \text{もう一つの定義} \quad \text{分子分配関数} \quad (15B \cdot 1b)$$

と書いて、このときには和を個々の状態ではなくエネルギー準位 (同じエネルギーをもつ状態の組) を使って計算する。これも「トピック 15A」で強調したが、エネルギー最低の状態を通常、エネルギーの原点に用い、 $\epsilon_0 = 0$ とする。

具体例 15B・1 分配関数

次のような非縮退のエネルギー準位、 $0, \epsilon, 2\epsilon, \dots$ をもつ分子を考えよう (図 15B・1: のちに見るようにこ

の準位列は分子振動を扱うときに出てくる)。

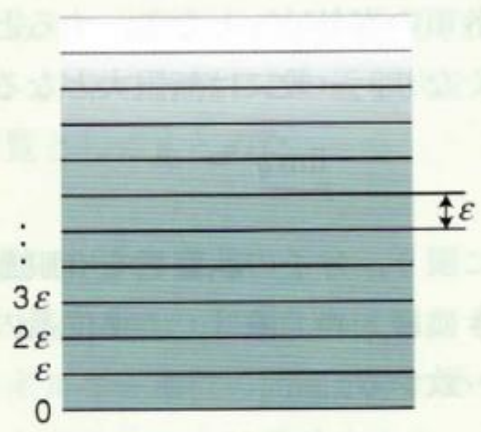


図 15B・1 分配関数の計算に使う、等間隔で無限に続くエネルギー準位。調和振動子がこれと同じ準位のスペクトルを示す。

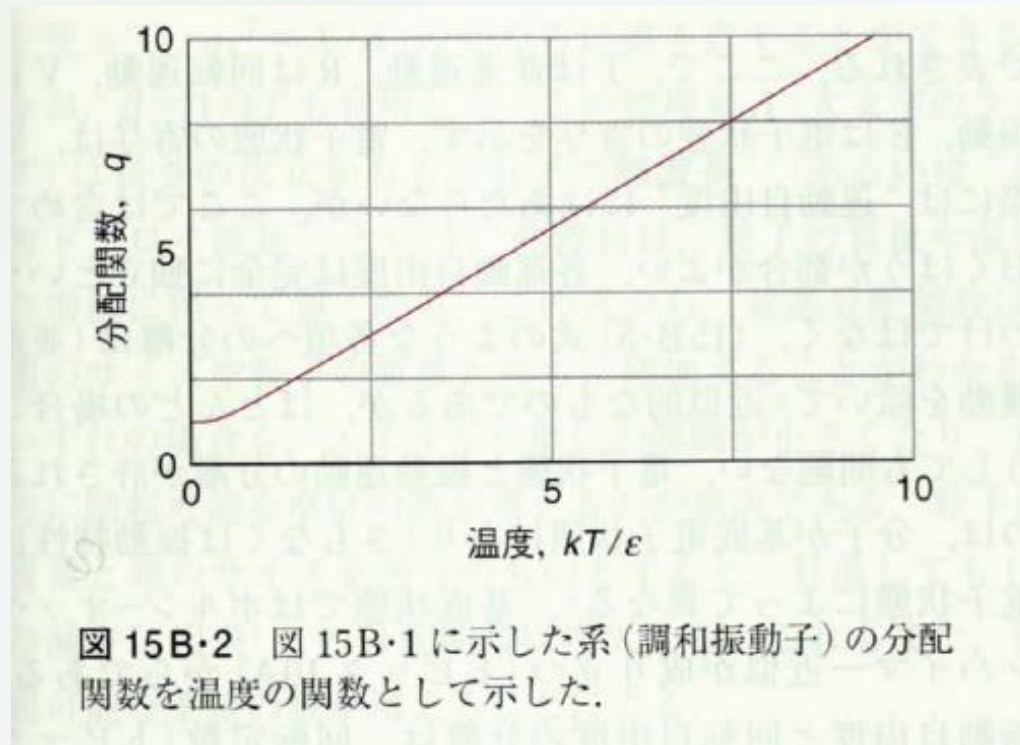
このとき、分子分配関数は、

$$q = 1 + e^{-\beta \epsilon} + e^{-2\beta \epsilon} + \dots = 1 + e^{-\beta \epsilon} + (e^{-\beta \epsilon})^2 + \dots$$

である。幾何級数 $1 + x + x^2 + \dots$ の和は $1/(1-x)$ であるので、この場合は、

$$q = \frac{1}{1 - e^{-\beta \epsilon}}$$

となる。この関数を図 15B・2 にプロットした。



間隔 ϵ でずっと続くはしご状の準位の分配関数の式,

$$q = \frac{1}{1 - e^{-\beta\epsilon}} \quad \begin{array}{l} \text{ずっと続く} \\ \text{はしご状の準位} \end{array} \quad \text{分配関数} \quad (15B \cdot 2a)$$

を導出したが、この重要な式を使って分配関数の物理的意味を読み解くことができる。そのためにはまず、このエネルギー準位列へのボルツマン分布から、エネルギー ϵ_i の状態の分子の占有率 $p_i = N_i/N$ が、

$$p_i = \frac{e^{-\beta\epsilon_i}}{q} = (1 - e^{-\beta\epsilon})e^{-\beta\epsilon_i}$$

$$\text{ずっと続くはしご状の準位} \quad \text{占有率} \quad (15B \cdot 2b)$$

で与えられることに注目しよう。図 15B・4 に p_i の温度変化を示した。きわめて低い温度 (β が大きい) では q は 1 に近く、ほとんど最低状態しか占有されていない。温度が上がるにつれ、占有分子は最低状態を脱して高エネルギー状態へと徐々に移動し、そちらの寄与が高くなっていく。それと同時に、分配関数は 1 より大きくなっていき、その温度で占有している状態の範囲の目安となっていることがわかる。“分配関数”の名は、全分子数がすべてのとりうる状態にどのように分布しているか、分配されているか、の目安を q が与えてくれることを意味している。

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

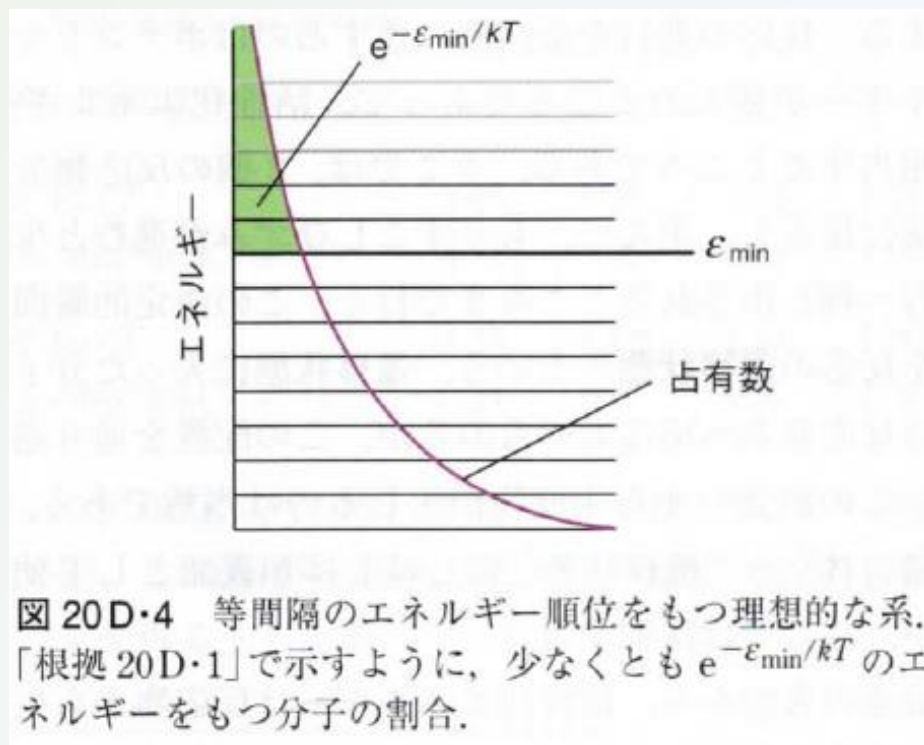
$$\frac{1}{N} = \sum_{i=i_{\min}}^{\infty} N_i = 1 - (1 - e^{-i_{\min} \varepsilon \beta}) = e^{-i_{\min} \varepsilon \beta} = e^{-\varepsilon_{\min}/kT} \quad (42)$$

これはアレニウス式(37)の形を持つ。

※ 以上は、教科書898頁 根拠20D.1

※ 教科書898頁 具体例20D.2

※ 以上は、教科書898頁 図20D.4



※ 教科書898頁 具体例20D.2

具体例 20D・2 反応性の衝突の割合

「根拠 20D・1」より、少なくとも ϵ_{\min} のエネルギーをもつ分子の割合は $e^{-\epsilon_{\min}/kT}$ で、 k にアボガドロ定数 N_A を掛け、 ϵ_{\min} にも N_A を掛けて $N_A\epsilon_{\min}$ を E_a とする。すると、運動エネルギー E_a で起こる分子衝突の割合 f は $f = e^{-E_a/RT}$ となる。ここで、 $E_a = 50 \text{ kJ mol}^{-1} = 5.0 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}$ と $T = 298 \text{ K}$ とすると、

$$\begin{aligned} f &= e^{-(5.0 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}) / (8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298 \text{ K})} \\ &= 1.7 \times 10^{-9} \end{aligned}$$

すなわち約 10 億回に 1 回となる。

自習問題 20D・3 $E_a = 50 \text{ kJ mol}^{-1}$ とすると、 $f = 0.10$ となるのは何度のときか。 [答: $T = 2612 \text{ K}$]

- **活性化エネルギーに対する触媒の効果**

触媒は律速段階となる遅い反応を避けた別の反応経路を提供する。

反応の活性化エネルギーを低下させる。

※ 教科書 898頁、図20D.5 具体例20D.3

※ 教科書 898頁、図20D.5 具体例20D.3

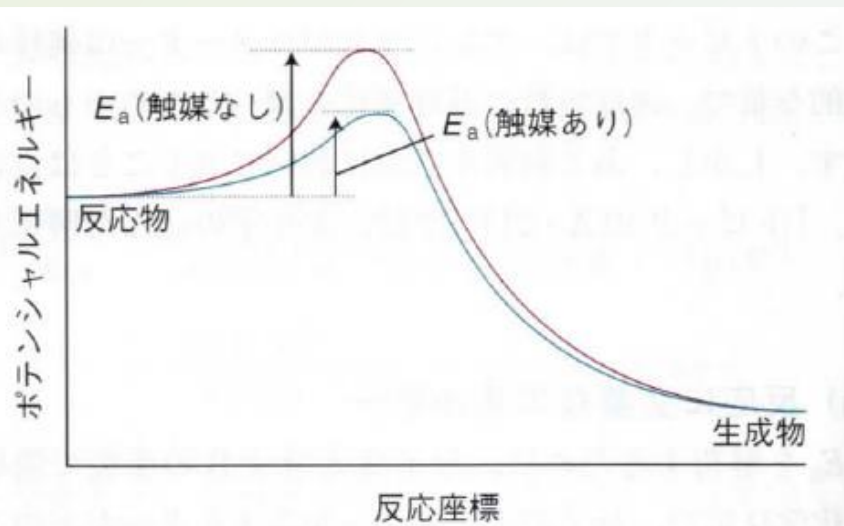


図 20D・5 触媒は活性化エネルギーがより低い異なる経路を提供する。この結果は生成物形成の速度を増加させる。

具体例 20D・3 速度定数に対する触媒の効果

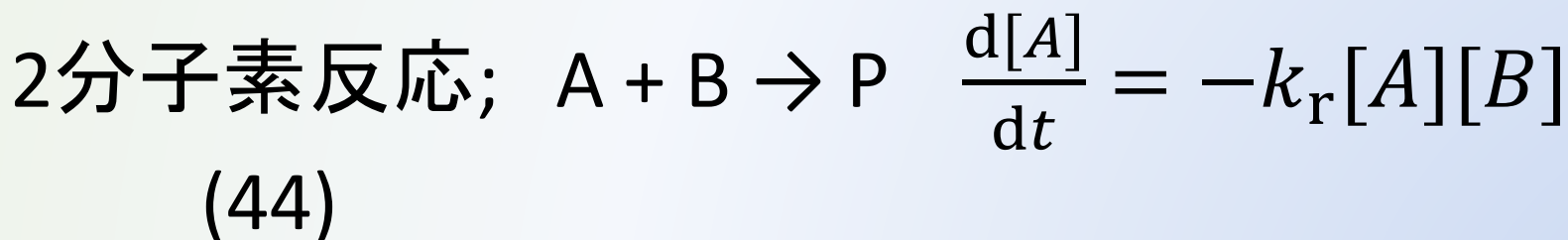
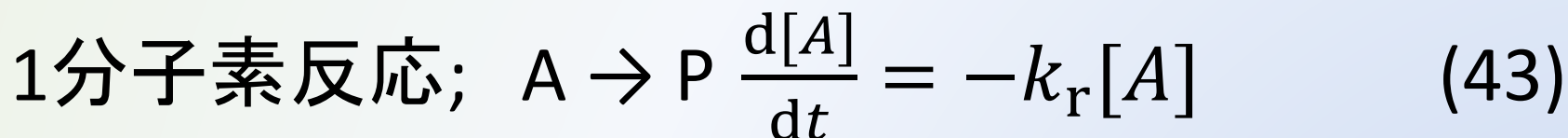
カタラーゼ酵素は過酸化水素の分解の活性化エネルギーを 76 kJ mol^{-1} から 8 kJ mol^{-1} に低下させる。(20D・4) 式と頻度因子 A が両方の場合で同じとすると、速度定数の比が次のようになる。

$$\begin{aligned} \frac{k_{r, \text{catalysed}}}{k_{r, \text{uncatalysed}}} &= \frac{A e^{-E_{a, \text{catalysed}}/RT}}{A e^{-E_{a, \text{uncatalysed}}/RT}} \\ &= e^{-(E_{a, \text{catalysed}} - E_{a, \text{uncatalysed}})/RT} \\ &= e^{(68 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}) / (8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (298 \text{ K})} \\ &= 8.3 \times 10^{11} \end{aligned}$$

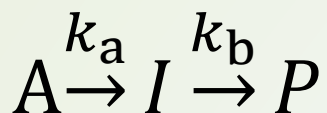
第5章 反応機構; 複合反応と素反応、 逐次反応、定常状態近似、律速段階

• 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。



• 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。

(アトキンス物理化学10版(上)375頁 数学の基礎4を参照)

微分方程式¹⁾は、次に示すように、ある関数とその導関数の間の関係を示す方程式である。

$$a \frac{d^2f}{dx^2} + b \frac{df}{dx} + cf = 0 \quad (\text{MB4}\cdot\text{1})$$

ここで、 f は変数 x の関数で a, b, c は定数でも x の関数でもよい。もし、この例のように、未知の関数がただ一つの変数に依存するなら、方程式は常微分方程式²⁾という。次式のように、2個以上の変数に依存するなら、

$$a \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + b \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} + cf = 0 \quad (\text{MB4}\cdot\text{2})$$

この式は偏微分方程式³⁾という。ここで、 f は x と y の関数で、係数 a, b, c は定数か両変数の関数である。記号が d から偏微分を表す ∂ に変わっていることに注意せよ(「数学の基礎2」参照)。

MB4・1 微分方程式の構造

微分方程式の階数⁴⁾は、その中に出てくる導関数の最高の階数である。つまり、上の両方の例は二階の方程式である。科学において、三階以上の微分方程式に出会うことはめったにない。

線形微分方程式⁵⁾は、解が f なら、(定数) $\times f$ も解となる。上の例はどちらも線形である。もし、右辺の0を異なる数字または f 以外の関数と置き換えられたら、線形でなくなる。

微分方程式を解くことは、代数方程式を解くこととは違う。後者の場合、解は変数 x の値である(二次方程式 $x^2 - 4 = 0$ の解 $x = \pm 2$ のように)。微分方程式の解は方程式を満足する全部の関数である。

$$\frac{d^2f}{dx^2} + f = 0 \quad \text{の解は} \quad f(x) = A \sin x + B \cos x \quad (\text{MB4}\cdot\text{3})$$

ここで、 A と B は定数である。微分方程式の解を見つける行程は、方程式を積分⁶⁾するという。(MB4・3)式の解は微分方程式の一般解⁷⁾の例である。つまり、方程式の最も一般的な解であり、定数を使って表される(この場合、 A と B)。定数が、ある特定の初期条件⁸⁾(もし一つの変数が時間なら)、またはある境界条件⁹⁾(解がある空間的な制約を満たす)に従って選ばれるとき、方程式の特殊解¹⁰⁾を得る。一階の微分方程式の特殊解を得るには一つの条件が必要であり、二階の微分方程式の特殊解を得るには二つ

の条件が必要である。

具体例 MB4・1 特殊解

もし $f(0) = 0$ なら、(MB4・3)式から $f(0) = B$ となるので、 $B = 0$ となる。ただ、 A はまだ未定である。 $x = 0$ で $df/dx = 2$ であるなら(つまり $f'(0) = 2$ である。 $'$ は一階導関数を示す。)一般解($B = 0$ として) $f'(x) = A \cos x$ となるので、 $f'(0) = A$ となり、 $A = 2$ である。したがって、特殊解は $f(x) = 2 \sin x$ である。図MB4・1はいろいろな境界条件での特殊解の組である。

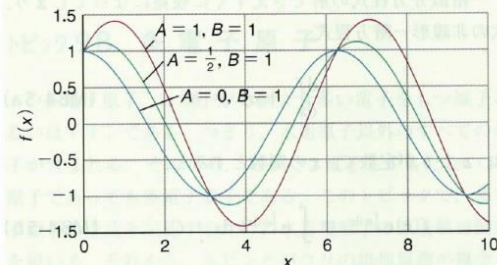


図 MB4・1 具体例 MB4・1 の微分方程式を三つの異なる境界条件(定数 A と B の結果によって示される)のもとで解いた解。

MB4・2 常微分方程式の解

一階の線形微分方程式、

$$\frac{df}{dx} + af = 0 \quad (\text{MB4}\cdot\text{4a})$$

は、 a が x の関数または定数であれば、直接積分することで解くことができる。先に進めるために、 df と dx (差分という)は量のように代数的に取扱うことができるから、次のように変形する。

$$\frac{df}{f} = -a dx \quad (\text{MB4}\cdot\text{4b})$$

そして、両辺を積分する。左辺に対して、よく知られた $\int dy/y = \ln y + \text{定数}$ という公式を使う。すべての定数を一つの定数 C にまとめると、

$$\ln f(x) = -\int a dx + C \quad (\text{MB4}\cdot\text{4c})$$

を得る。

(MB4・4a)式において、因子 $a=2x$ と仮定すると、一般解の (MB4・4c) 式は、

$$\ln f(x) = -2 \int x dx + C = -x^2 + C$$

となる (積分の定数はすべて C にまとめた)。したがって、

$$f(x) = N e^{-x^2}, \quad N = e^C$$

となる。ここで、 $f(0)=1$ とすると、 $N=1$ と推測され、 $f(x)=e^{-x^2}$ となる。

一階微分方程式の解でさえすぐに複雑になってしまう。次の非線形一階方程式、

$$\frac{df}{dx} + af = b \quad (\text{MB4} \cdot 5\text{a})$$

は、 a と b が定数で、 x の関数とすると、

$$f(x)e^{\int a dx} = \int e^{\int a dx} b dx + C \quad (\text{MB4} \cdot 5\text{b})$$

のかたちの解をもつ。これは、この式を微分することで確かめられる。

数学ソフトウェアを使えば、いろいろな積分が行える。

一般に、二階微分方程式を解くことは、一階方程式を解くよりもさらに困難である。二階微分方程式を解く強力なやり方は、一般的に解をべき級数として表しておくことである。

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n x^n \quad (\text{MB4} \cdot 6)$$

それから、係数の間の関係を見つけるために微分方程式を使うことである。たとえば、調和振動子のシュレーディンガー方程式の解の一部をなすエルミート多項式を得るにはこの方法を使う (トピック 8B)。この本に出てくる二階微分方程式の多くは、その解を表にまとめているが、数学ソフトウェアでも解ける。特別な技法を使う必要があるとき

は、数学の教科書を見て解くことができる。

MB4・3 偏微分方程式の解

われわれが解くべき偏微分方程式は、**変数分離**¹⁾ という手法で二つ以上の常微分方程式に分割できるものである。(MB4・2) 式の微分方程式がこの手法で解けるかどうかを確かめるために、全体の解が x と y のそれぞれにのみ依存する関数に分解できると仮定して、 $f(x,y)=X(x)Y(y)$ と書く。この段階で、解がこのように書ける保証はない。この試行解を方程式に代入して、次の

$$\frac{\partial^2 XY}{\partial x^2} = Y \frac{d^2 X}{dx^2} \quad \frac{\partial^2 XY}{\partial y^2} = X \frac{d^2 Y}{dy^2}$$

の関係をを用いると、

$$aY \frac{d^2 X}{dx^2} + bX \frac{d^2 Y}{dy^2} + cXY = 0$$

を得ることができる。この段階で微分を表すのに、 ∂ の代わりに d を使っている。これは関数 X と Y が、ただ一つの変数 x と y にそれぞれ依存するからである。 XY で割ると、この方程式は、

$$\frac{a}{X} \frac{d^2 X}{dx^2} + \frac{b}{Y} \frac{d^2 Y}{dy^2} + c = 0$$

のようになる。 a は x だけの関数、 b は y だけの関数、 c は定数であると仮定する (ほかにもいろいろな可能性を同様に検討することができる)。このとき、第1項は x にだけ依存し、第2項は y にだけ依存する。もし、 x の値が変わるなら第1項だけが変化する。しかし、他の2項は変化しないし、3項の和は定数 (0) なので、第1項も一定数でなければならない。第2項に関しても同じことが成り立つ。それゆえ、それぞれの項が定数になるので、次のように書くことができる。

$$\frac{a}{X} \frac{d^2 X}{dx^2} = c_1 \quad \frac{b}{Y} \frac{d^2 Y}{dy^2} = c_2 \quad c_1 + c_2 = -c$$

したがって、MB4・2 節で説明した技法で解く二つの常微分方程式が得られた。この方法の例は、「トピック 8A」で二次元領域にある粒子について示した。

(i) $x(0)=h, \dot{x}(0)=v_0$ (ii) $I(0)=0$ (iii) $v(0)=0$

3-2 1階微分方程式

変数分離形 次の形の微分方程式を変数分離形という。

$$\frac{dy}{dx} = f(x)g(y) \quad (3.1)$$

$g(y) \neq 0$ として,

$$\frac{1}{g(y)} dy = f(x) dx$$

と書き, 両辺を積分すれば,

$$\int \frac{1}{g(y)} dy = \int f(x) dx + C \quad (C: \text{任意定数}) \quad (3.2)$$

が得られる。(3.2)は任意定数 C を含み, (3.1)の一般解である。 $g(y_0)=0$ となる定数 y_0 があるならば, $y=y_0$ は(3.1)の解である。(3.2)の両辺の不定積分は簡単な関数になるとは限らない。その場合でも, 微分方程式は積分できたと考える。

例題1 微分方程式 $\frac{dy}{dx} = \frac{y+1}{x+1}$ を解け。

[解] この方程式を

$$\frac{dy}{y+1} = \frac{dx}{x+1}$$

と書いて, 両辺を積分すると,

$$\log(y+1) = \log(x+1) + C \quad (C: \text{任意定数})$$

ゆえに,

$$y+1 = C_1(x+1), \quad C_1 = e^C$$

したがって, $y = C_1 x + (C_1 - 1)$ は任意定数 C_1 を含み, 一般解である。|

線形微分方程式 次の形の微分方程式を線形微分方程式という。

$$\frac{dy}{dx} + p(x)y = q(x) \quad (3.3)$$

はじめに, $q(x) \equiv 0$ の場合を考える。

$$\frac{dy}{dx} + p(x)y = 0 \quad (3.4)$$

(3.4)を(3.3)の同次方程式という。これに対して, (3.3)は非同次方程式と呼ばれる。(3.4)は変数分離形であるのですぐに積分できて,

$$y = C e^{-\int p(x) dx} \quad (C: \text{任意定数}) \quad (3.5)$$

これは任意定数 C を含み, (3.4)の一般解である。

非同次方程式(3.3)は定数変化法を使って積分できる。(3.5)の C を定数ではなく, x の関数として(3.3)の解を求める。すなわち, (3.3)の解は,

$$y = C(x) e^{-\int p(x) dx} \quad (3.6)$$

と表わされるとする。 x で微分すると,

$$\frac{dy}{dx} = \frac{dC(x)}{dx} e^{-\int p(x) dx} - p(x)y$$

であるから, これを(3.3)に代入して,

$$\frac{dC(x)}{dx} e^{-\int p(x) dx} = q(x)$$

したがって,

$$C(x) = \int q(x) e^{\int p(x) dx} dx + C \quad (C: \text{任意定数})$$

上の結果を(3.6)に代入して, (3.3)の一般解

$$y = e^{-\int p(x) dx} \left(\int q(x) e^{\int p(x) dx} dx + C \right) \quad (3.7)$$

を得る。

例題2 図3-1のRL回路を流れる電流を $I(t)$ とすると, キルヒホッフの法則により, 電流 $I(t)$ は微分方程式

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

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)

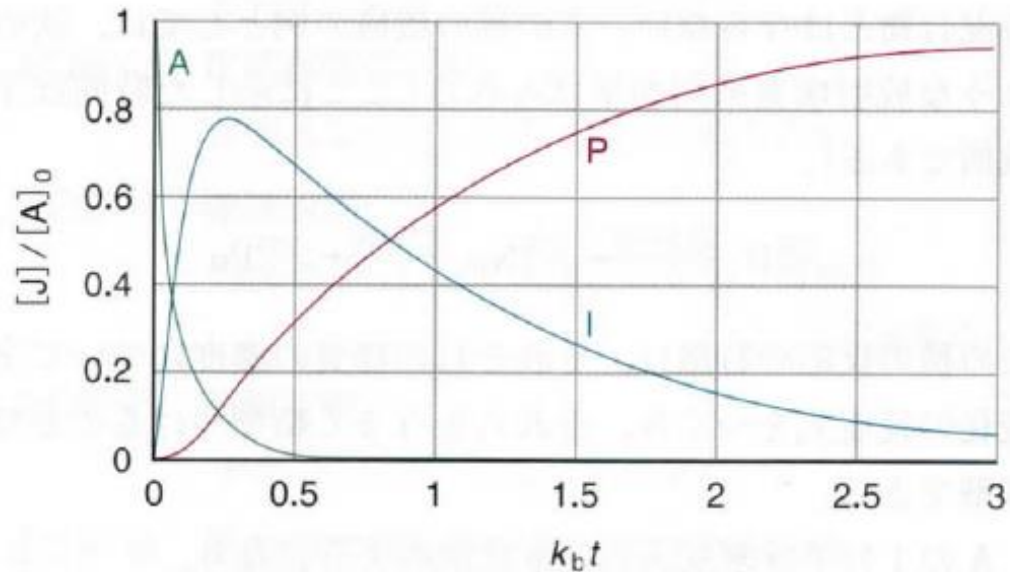


図 20E・1 逐次反応 $A \rightarrow I \rightarrow P$ における A, I, P の濃度。曲線は (20E・4a~c) 式に $k_a = 10k_b$ を用いてプロットしたもの。中間体 I を目的の生成物とすると、その濃度が最大になるのがいつかを予測できる。例題 20E・1 参照。

• 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、

$$k_a[A] - k_b[I] = 0 \text{となり、}$$

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

$[I] \ll [A]$ なので、 $k_a \ll k_b$ である。

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)

教科書903頁、図20E.3

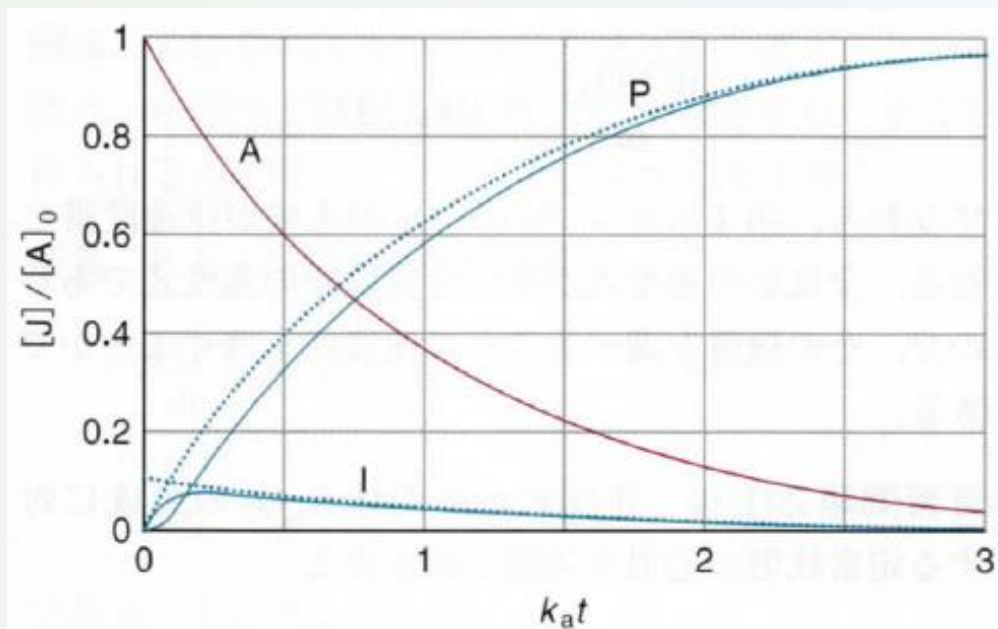


図 20E・3 逐次反応の濃度の厳密な結果と、定常状態の近似を使って得られた濃度(点線)の比較. $k_b = 10k_a$ の場合. ($[A]$ の曲線は変わらない.)

• 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。 $A \rightarrow I$ 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。

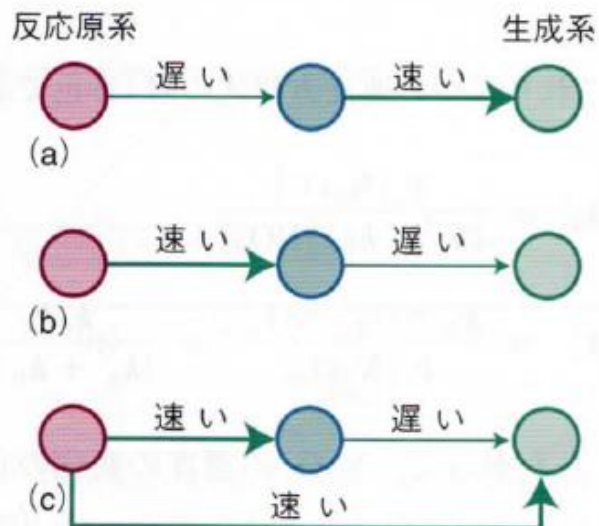


図 20E・4 この反応様式を表した図で太い矢印は速いステップ、細い矢印は遅いステップを示す。(a) 第1ステップが律速段階、(b) 第2ステップが律速段階、(c) 一つ遅いステップがあるがそれを避けてまわり込む別の速いルートがあるので、遅いステップは律速段階ではない。

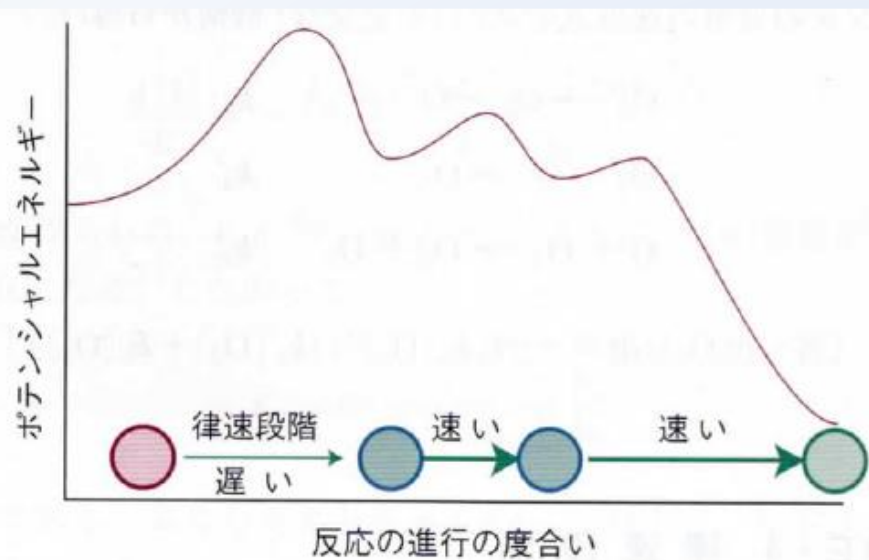


図 20E・5 第1ステップが律速段階である反応機構の反応断面図。

• 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' である。

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)

例題 20E・3 前駆平衡の解析

IがPを生成してゆっくり減少していくことを無視せずに前駆平衡の計算をせよ。

解法 各物質の濃度の正味の変化速度を書くことから始め、中間体Iに定常状態の近似を適用する。そこで得られる式を使ってPの濃度の変化速度を導く。

解答 PとIの正味の変化速度は、

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

$$\frac{d[I]}{dt} = k_a[A][B] - k_a'[I] - k_b[I] \approx 0$$

である。上の第2式を解くと、

$$[I] \approx \frac{k_a[A][B]}{k_a' + k_b}$$

を得る。これをPの生成速度の式に代入すると、

$$\frac{d[P]}{dt} \approx k_r[A][B] \quad k_r = \frac{k_a k_b}{k_a' + k_b}$$

を得る。Iが分解して生成系になる速度定数が、分解して反応原系に戻る速度定数よりもずっと小さく $k_b \ll k_a'$ のときは、この式は(20E・12)式に帰着する。

自習問題 20E・5 $2A \rightleftharpoons I(K)$ に続いて $I+B \rightarrow P$ (k_b) が起こる前駆平衡の反応機構では、全体として3次反応になることを示せ。

[答: $d[P]/dt = k_b K[A]^2[B]$]

アレニウスの式より、

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

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)

教科書905頁、図20E.6

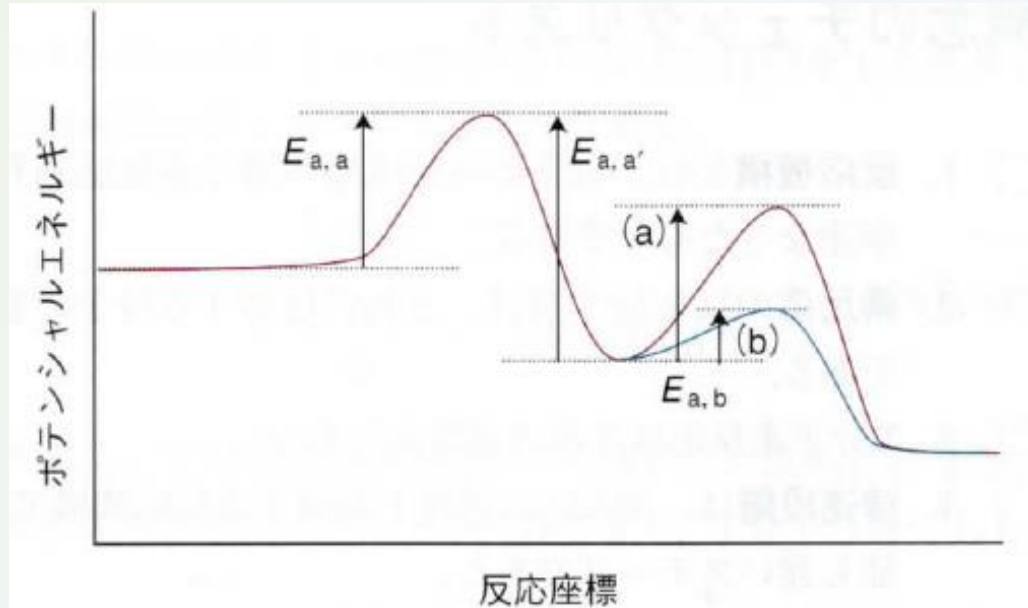
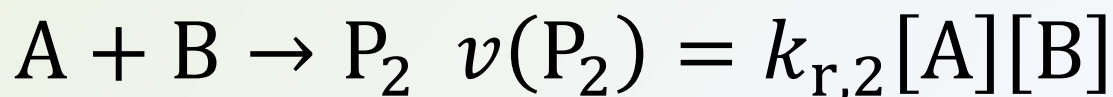


図 20E・6 前駆平衡をもつ反応に対して、考慮すべき三つの活性化エネルギーがある。それらの二つは前駆平衡の可逆段階で、もう一つは最終段階である。活性化エネルギーの相対的な大きさは、全活性化エネルギーが (a) 正か (b) 負かを決定する。

- 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)

教科書906頁、具体例20E.3

具体例 20E・3 速度論的制御の結果

(a) 生成物 P_1 は熱力学的に生成物 P_2 よりも安定である。(b) P_2 が形成される反応の活性化エネルギー E_a は P_1 のそれよりも大きい。このような性質をもつ反応において、反応原系 R から二つの生成物の生成を考える。(20E・14) 式とアレニウスの式 ($k_r =$

$A e^{-E_a/RT}$, (20D・4) 式) から、生成物の比が次のように求められる。

$$\begin{aligned}\frac{[P_2]}{[P_1]} &= \frac{k_2}{k_1} = \frac{A_2 e^{-E_{a,2}/RT}}{A_1 e^{-E_{a,1}/RT}} = \frac{A_2}{A_1} e^{-(E_{a,2}-E_{a,1})/RT} \\ &= \frac{A_2}{A_1} e^{-\Delta E_a/RT}\end{aligned}$$

$\Delta E_a = E_{a,2} - E_{a,1} > 0$ なので、 T が増加すると、

- $\Delta E_a/RT$ は減少する。
- $e^{-\Delta E_a/RT}$ は増加する。

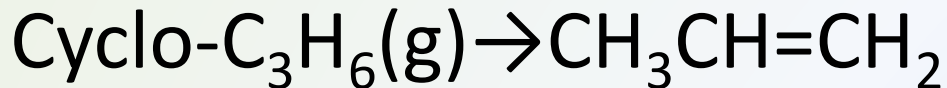
結果として、 $[P_2]/[P_1]$ の比は、平衡に到達する前では、温度が増加するにつれ増加する。

自習問題 20E・6 「具体例 20E・3」の反応を考える。反応が熱力学的制御下にあるとき、 $[P_2]/[P_1]$ の比を表す式を導け。また、どのような仮定をしたかについても述べよ。[答: $[P_2]/[P_1] = e^{-(\Delta_r G_2^\circ - \Delta_r G_1^\circ)/RT}$, 活量は濃度で置き換えができると仮定した.]

第6章 反応機構の例

- 1分子反応

シクロプロパンの異性化

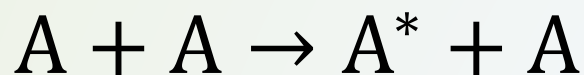


$$v = k_r[\text{cyclo-C}_3\text{H}_6]$$

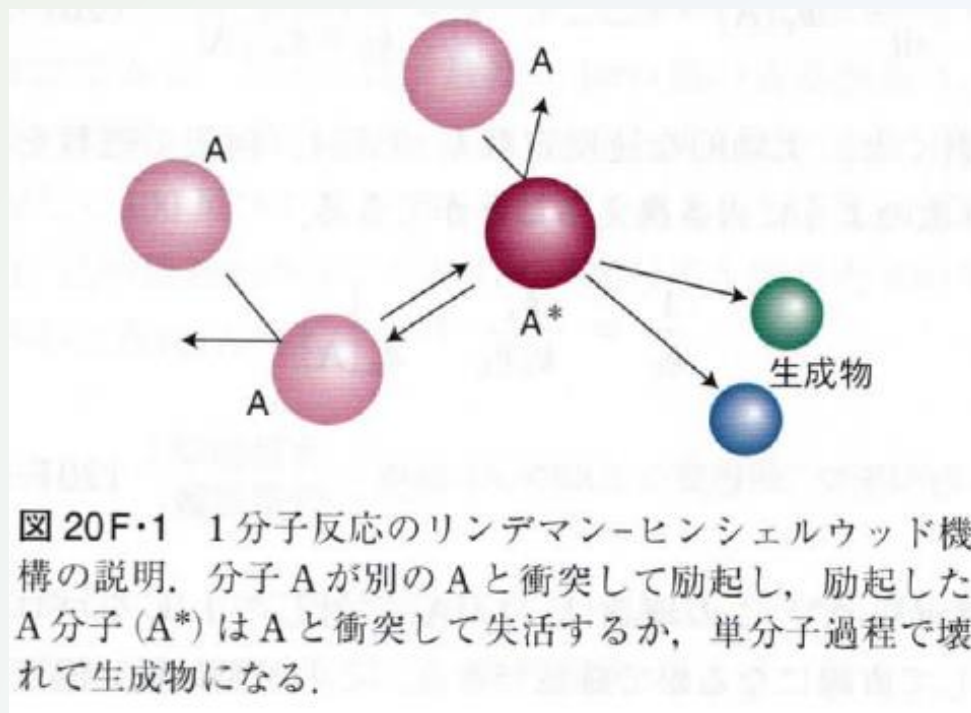
リンデマン-ヒンシェルウッド機構

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。

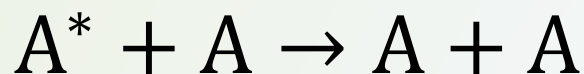
(教科書907頁、図20F.1)



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

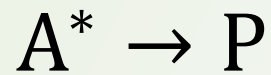


A*は別の分子と衝突してエネルギーを失うこともある。



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

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-ヒンシエルウッド機構；

実効的な速度定数

(教科書908頁、例題20F.1)

教科書908頁、例題20F.1

例題 20F.1 リンデマン-ヒンシェルウッド機構

の解析

300 Kでリンデマン-ヒンシェルウッド機構の気相反応 $A \rightarrow P$ の実効的な速度定数は、 $[A]_1 = 5.21 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ のとき $k_{r,1} = 2.50 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ で、 $[A]_2 = 4.81 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ のとき $k_{r,2} = 2.10 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ である。この機構での活性化ステップの速度定数を計算せよ。

解法 (20F.8) 式を使って実効的な速度定数の差、 $1/k_{r,2} - 1/k_{r,1}$ を表し、与えられたデータを用いて、活性化ステップの速度定数 k_a を求める。

解答 (20F.8) 式より、

$$\frac{1}{k_{r,2}} - \frac{1}{k_{r,1}} = \frac{1}{k_a} \left(\frac{1}{[A]_2} - \frac{1}{[A]_1} \right)$$

なので、

$$\begin{aligned} k_a &= \frac{1/[A]_2 - 1/[A]_1}{1/k_{r,2} - 1/k_{r,1}} \\ &= \frac{1/(4.81 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}) - 1/(5.21 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3})}{1/(2.10 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}) - 1/(2.50 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1})} \\ &= 4.72 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

と求められる。

自習問題 20F.1 リンデマン-ヒンシェルウッド機構の気相反応 $A \rightarrow P$ において、 $[A] = 4.37 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ と $1.00 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ のとき、実効的な速度定数はそれぞれ $1.70 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ と $2.20 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ である。この機構での活性化ステップの速度定数を計算せよ。 [答: $24.6 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$]

• 重合の速度論

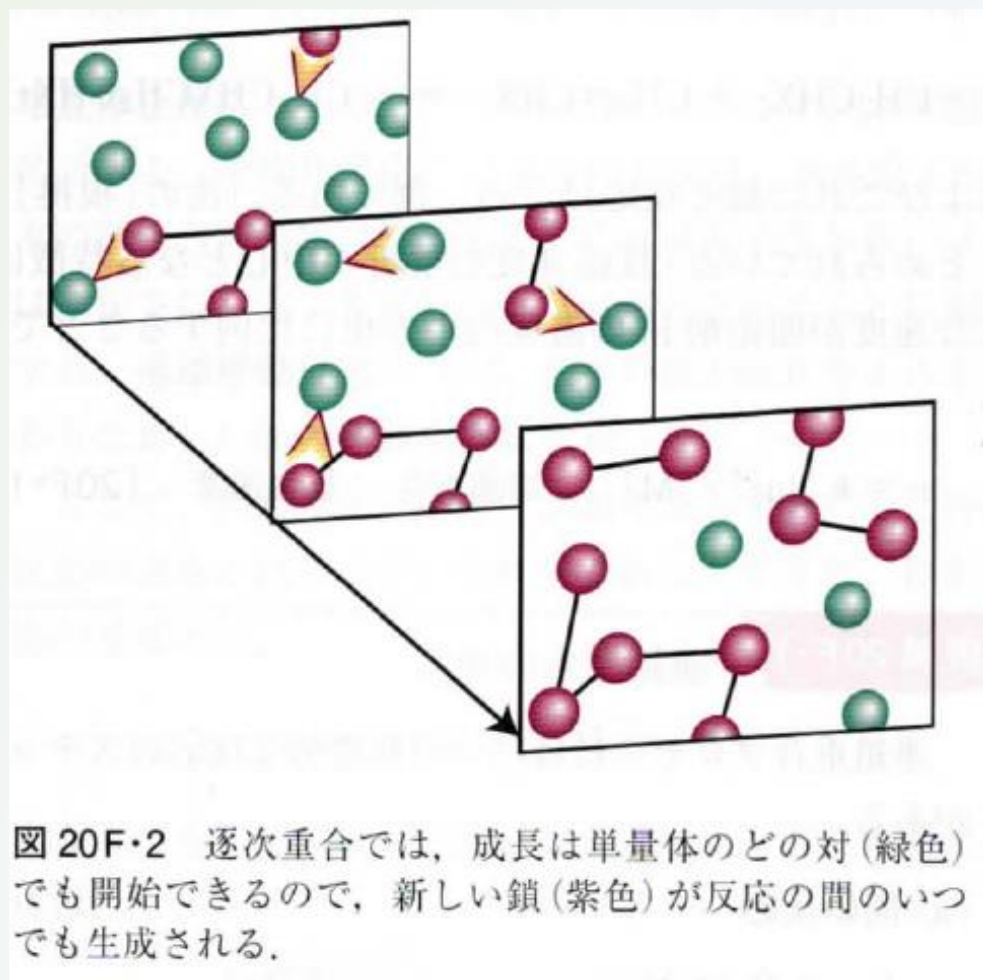
逐次重合

(教科書909頁、図20F.2)

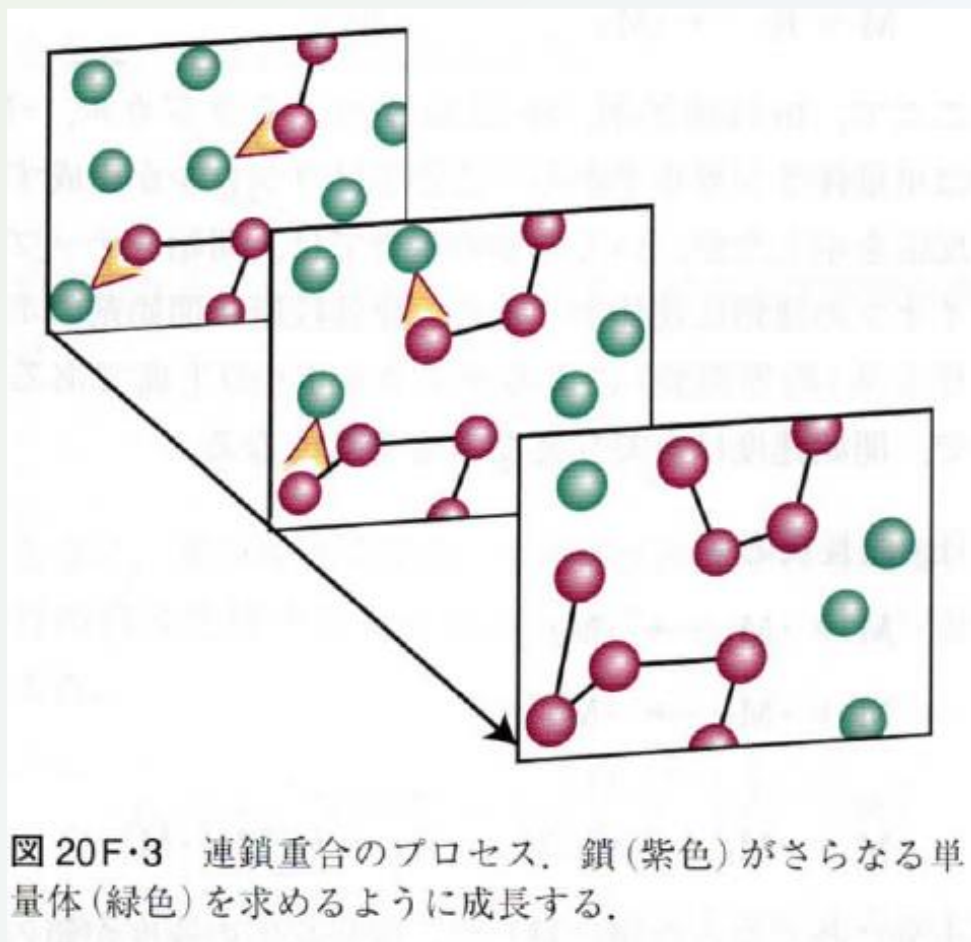
連鎖重合

(教科書909頁、図20F.3)

教科書909頁、図20F.2



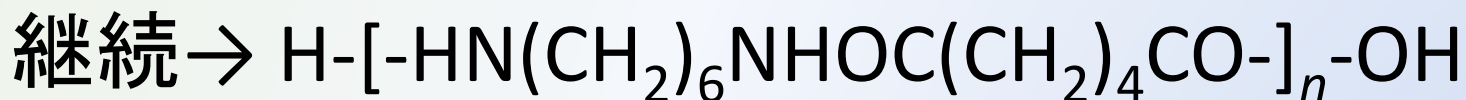
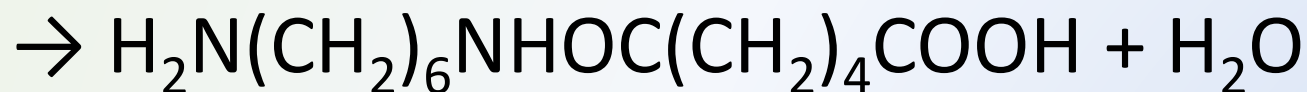
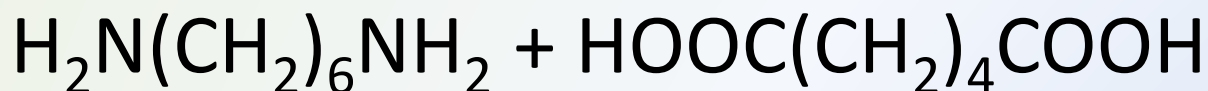
教科書909頁、図20F.3



• 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)

教科書910頁、図20F.4

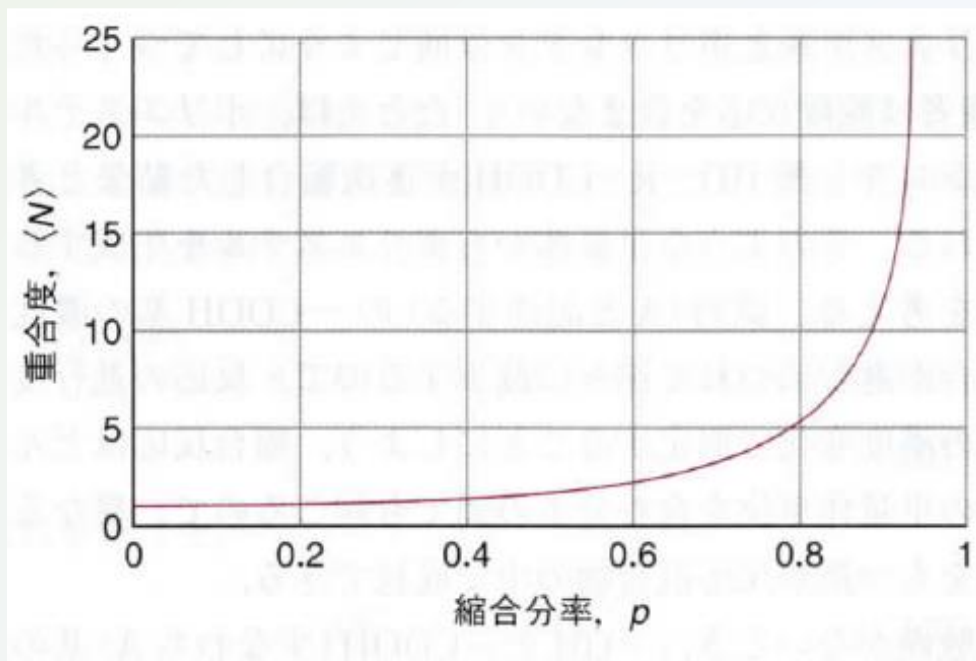


図 20F・4 反応した単量体の割合 p 関数としての高分子鎖の平均鎖長. p は鎖が長くなるためには 1 にかなり近づかなければならないということに注意する.

- 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)

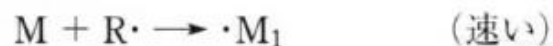
速度論的連鎖長 λ

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

根拠 20F.1 連鎖重合の速度

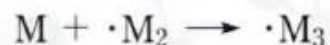
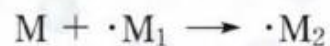
連鎖重合プロセスには三つの基礎的な反応のステップがある。

(a) 開始反応



ここで、In は開始剤、R \cdot は In がつくるラジカル、 $\cdot\text{M}_1$ は単量体ラジカルである。ここではラジカルが生成する反応を示したが、いくつかの重合では、開始ステップでイオンの連鎖伝達体ができる。律速段階は開始剤のホモリシス(均等開裂)によるラジカル R \cdot の生成であるので、開始速度は上で与えた v_i と等しくなる。

(b) 成長反応



$$\vdots$$

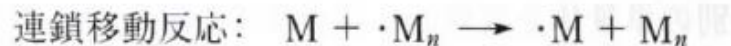
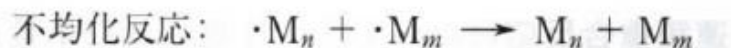

十分に長くなった鎖に対して、成長反応の速度が鎖の長さに関係になると仮定すると、成長過程を記述するためには上で与えた式だけ使えばよい。結果として、十分に長い鎖に対して、成長反応の速度は全体としての重合反応の速度と等しくなる。

この反応の鎖は、急速に成長するので、ラジカルの全濃度が増大する速度は、律速である開始ステップの速度に等しい。したがって、

$$\left(\frac{d[\cdot\text{M}]}{dt}\right)_{\text{生成}} = 2fk_i[\text{In}]$$

となる。ここで、 f は連鎖反応を開始することができるラジカル R \cdot の割合である。

(c) 停止反応



相互停止反応¹⁾では、二つの成長しているラジカル鎖が結合する。**不均化反応**²⁾による停止では、水素原子が1本の鎖から別の鎖に移動する。これは電子供与体のほうは酸化され、電子受容体のほうは還元されることに相当する。**連鎖移動反応**³⁾では、1本の鎖の成長を止める代わりに新しい鎖の連鎖を開始する。

ここで、相互停止反応だけが起こるとする。もし停止反応の速度が鎖の長さに無関係であるとすると、停止反応の速度式は、

$$v_t = k_t[\cdot M]^2$$

となる。そして、この過程によるラジカル濃度の変化速度は、

$$\left(\frac{d[\cdot M]}{dt}\right)_{\text{消費}} = -2k_t[\cdot M]^2$$

となる。定常状態の近似により、

$$\frac{d[\cdot M]}{dt} = 2fk_i[\text{In}] - 2k_t[\cdot M]^2 \approx 0$$

が得られる。したがって、ラジカル鎖の定常状態の濃度は、

$$[\cdot M] = \left(\frac{fk_i}{k_t}\right)^{1/2} [\text{In}]^{1/2}$$

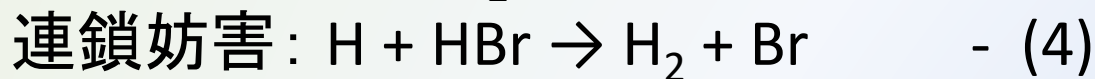
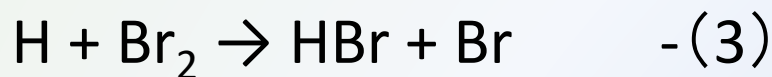
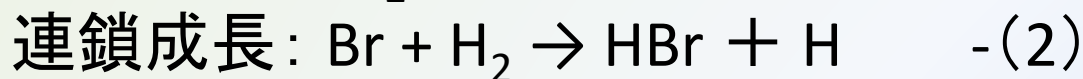
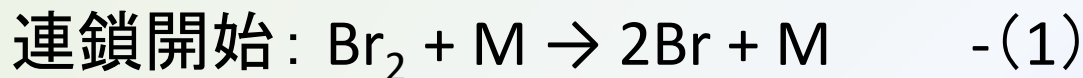
となる。鎖の成長速度は、単量体が消費される速度に反対の符号を付けたものであるので、 $v_p = -d[M]/dt$ はまた、

$$v_p = k_p[\cdot M][M] = k_p\left(\frac{fk_i}{k_t}\right)^{1/2} [\text{In}]^{1/2} [M]$$

と書くことができる。この速度も(20F・13)式のかたちをもつ重合速度である。

• 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 笛野高之著 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 $\vec{v} = \frac{d[\text{HBr}]}{dt}$ が

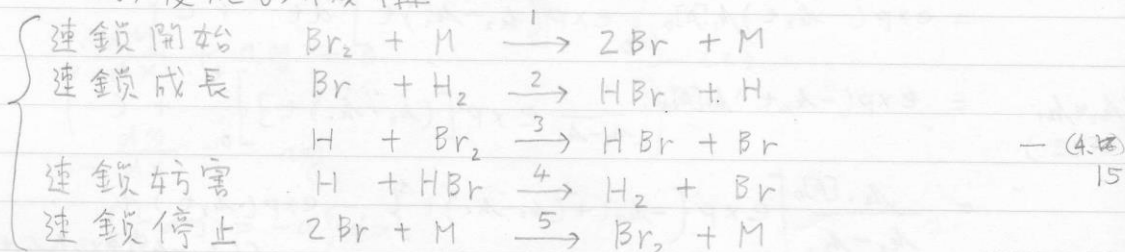
$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{2k_2 \left(\frac{k_1}{k_5} \right)^{\frac{1}{2}} [\text{H}_2][\text{Br}_2]^{\frac{1}{2}}}{1 + \left(\frac{k_4}{k_3} \right) \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}} \quad - \quad (10)$$

となる。



$$v = \frac{1}{\sum} \frac{d[HBr]}{dt} = \frac{k_1 [H_2] [Br_2]^{1/2}}{1 + m [HBr] / [Br_2]} \quad - (4.14)_{14}$$

この反応の機構



$t_1, t_2 \ll M$ は気体中の任意の分子

07.5.17

H と Br は反応中間体なので定常状態近似を用いる。

$$\frac{d[Br]}{dt} = 2k_1 [Br_2] [M] - k_2 [Br] [H_2] + k_3 [H] [Br_2] + k_4 [H] [HBr] - 2k_5 [Br]^2 [M] = 0 \quad - (4.16)_{16}$$

$$\frac{d[H]}{dt} = k_2 [Br] [H_2] - k_3 [H] [Br_2] - k_4 [H] [HBr] = 0 \quad - (4.17)_{17}$$

(4.16), (4.17) では $[H], [Br] \ll [H_2], [Br_2]$

また、 $v_1 \approx v_5$ $v_2 \approx v_4$

(4.16) (4.17) より $[H] \approx 0, [M] \approx 1$

$$2k_1 [Br_2] [M] = 2k_5 [Br]^2 [M]$$

$$[Br] = \left(\frac{k_1}{k_5} [Br_2] \right)^{1/2} \quad - (4.18)_{18}$$

これを(4.17)に代入

$$\begin{aligned} (k_3 [Br_2] + k_4 [HBr]) [H] &= k_2 [Br] [H_2] \\ &= k_2 [H_2] \left(\frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2} [Br_2]^{1/2} \end{aligned}$$

$$[H] = \frac{k_2 (k_1/k_5)^{1/2} [H_2] [Br_2]^{1/2}}{k_3 [Br_2] + k_4 [HBr]} \quad - (4.22)_{19}$$

生成物 HBr の生成する速度

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k_2 [\text{Br}][\text{H}_2] + k_3 [\text{H}][\text{Br}_2] - k_4 [\text{H}][\text{HBr}] \quad (4.23)$$

= k₁ = (4.21) (4.22) を代入

04.05.04²⁰

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k_2 [\text{H}_2][\text{Br}] + (k_3 [\text{Br}_2] - k_4 [\text{HBr}]) [\text{H}]$$

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

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

(※ (4.20) から (4.17) を引くと
計算が楽になる.)

$$\downarrow$$

$$\frac{k_3 [\text{Br}_2] + k_4 [\text{HBr}] + k_3 [\text{Br}_2] - k_4 [\text{HBr}]}{k_3 [\text{Br}_2] + k_4 [\text{HBr}]}$$

$$= \frac{2k_3 [\text{Br}_2]}{k_3 [\text{Br}_2] + k_4 [\text{HBr}]}$$

$$= \frac{2}{1 + (k_4/k_3) [\text{HBr}]/[\text{Br}_2]}$$

$$= \frac{2k_2 (k_1/k_5)^{\frac{1}{2}} [\text{H}_2][\text{Br}_2]^{\frac{1}{2}}}{1 + (k_4/k_3) [\text{HBr}]/[\text{Br}_2]} \quad (4.24)$$

k_1/k_5 は平衡定数



の平衡定数 K に等しい。

06.5.26
06.5.29 b

第7章 光化学

- 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)

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

具体例 20G・1 励起状態の性質

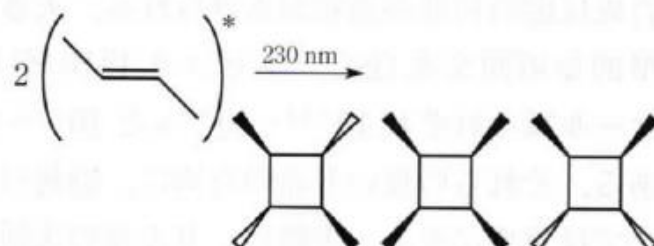
反応物の励起一重項と励起三重項状態のどちらが生成物の前駆体として好ましいかを調べるために、反応物の化学反応の時定数 τ (トピック 20B) と発光寿命を比較した。速度定数が $k_r = 1.7 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ 、したがって時定数 $\tau = 1 / (1.7 \times 10^4 \text{ s}^{-1}) = 59 \mu\text{s}$ 、蛍光寿命が 1.0 ns 、りん光寿命が 1.0 ms と観測された 1 分子光化学反応を考える。励起一重項状態はこの反応の生成物のおもな発生源としてはあまりにも寿命が短すぎる。

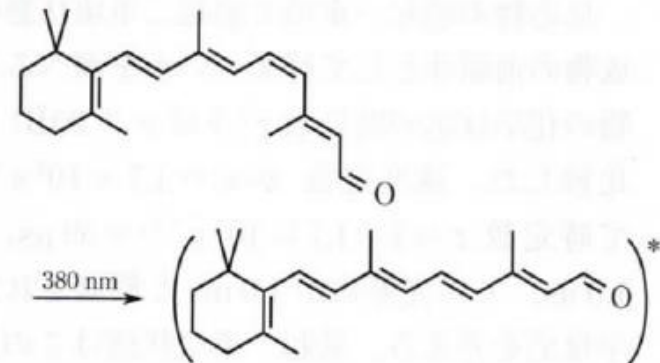
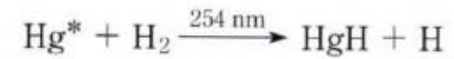
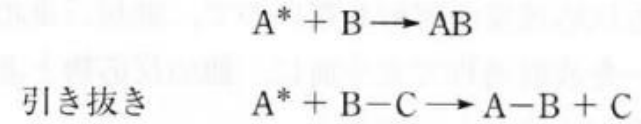
それに対し、比較的長寿命の励起三重項状態は前駆体の候補としてふさわしい。

自習問題 20G・1 1 分子光異性化反応を起こす 10.0 ns の蛍光寿命をもつ分子を考える。半減期がどれくらいなら生成物の前駆体となる励起一重項状態と矛盾がないか。

[答: $t_{1/2}$ の値が 7 ns よりも小さくなるべきである]

表 20G・1 光化学過程の例

過程	一般形 例
イオン化	$A^* \rightarrow A^+ + e^-$ $NO^* \xrightarrow{134 \text{ nm}} NO^+ + e^-$
電子移動	$A^* + B \rightarrow A^+ + B^-$ (または $A^- + B^+$) $[Ru(bpy)_3^{2+}]^* + Fe^{3+} \xrightarrow{452 \text{ nm}} Ru(bpy)_3^{3+} + Fe^{2+}$
解離	$A^* \rightarrow B + C$ $O_3^* \xrightarrow{1180 \text{ nm}} O_2 + O$ $A^* + B-C \rightarrow A + B + C$ $Hg^* + CH_4 \xrightarrow{254 \text{ nm}} Hg + CH_3 + H$
付加	$2A^* \rightarrow B$ 



* 励起状態

表 20G・2 一般的な光物理学過程

一次吸収	$S + h\nu \rightarrow S^*$
励起状態での吸収	$S^* + h\nu \rightarrow S^{**}$
	$T^* + h\nu \rightarrow T^{**}$
蛍光	$S^* \rightarrow S + h\nu$
誘導放出	$S^* + h\nu \rightarrow S + 2h\nu$
項間交差 (ISC)	$S^* \rightarrow T^*$
りん光	$T^* \rightarrow S + h\nu$
内部変換 (IC)	$S^* \rightarrow S$
衝突誘起放出	$S^* + M \rightarrow S + M + h\nu$
衝突失活	$S^* + M \rightarrow S + M$
	$T^* + M \rightarrow S + M$
電子エネルギー移動	
一重項-一重項	$S^* + S \rightarrow S + S^*$
三重項-三重項	$T^* + T \rightarrow T + T^*$
エキシマー形成	$S^* + S \rightarrow (SS)^*$
エネルギー貯蔵	
一重項-一重項	$S^* + S^* \rightarrow S^{**} + S$
三重項-三重項	$T^* + T^* \rightarrow S^* + S$

* は励起状態を示す, Sは一重項状態, Tは三重項状態, Mは第三体.

• 1次量子収量

1次量子収量 ϕ

$$\phi = (\text{イベントの数}) / (\text{吸収されるフォトン数})$$

(72)

$$\phi = (\text{過程の速度}) / (\text{フォトンの吸収速度}) = \frac{v}{I_{\text{abs}}}$$

(73)

(教科書914頁、例題20G.1)

例題 20G・1

1 次量子収量の計算

光化学反応の量子収量を求める実験で、光を吸収する物質に 2700 秒の間 100 W の光源からの 490 nm の光に曝したところ、入射光の 60 パーセントを吸収し、その物質の 0.344 mol が分解した。1 次量子収量を求めよ。

解法 (20G・1a) 式の中の項を計算する必要がある。(20G・1a) 式の右辺の式の分母の吸収したフォトン数 N_{abs} を計算するために、次のことに注意せよ。

- 物質によって吸収されたエネルギーは $E_{\text{abs}} = fPt$ である。ここで、 P は入射力率、 t は曝露時間で f 因子 (この場合 $f = 0.60$) は吸収した入射光の比率である。
- E_{abs} は $E_{\text{abs}} = N_{\text{abs}} hc/\lambda$ より吸収したフォトン数 N_{abs} にも関係している。ここで、 hc/λ は波長 λ の単一フォトンのエネルギーである [(7A・5) 式]。

吸収したエネルギーに対する二つの式を合わせることで、 N_{abs} の値がすぐにわかる。光化学イベントの数、つまり (20G・1a) 式の右辺の式の分子は、単に分解された分子の数 $N_{\text{decomposed}}$ である。したがって、1 次量子収量は $\phi = N_{\text{decomposed}}/N_{\text{abs}}$ である。

解答 吸収したエネルギーの式から,

$$E_{\text{abs}} = fPt = N_{\text{abs}} \left(\frac{hc}{\lambda} \right)$$

となる. したがって, $N_{\text{abs}} = fPt\lambda/hc$ である. (20 G・1a)式を使うと,

$$\phi = \frac{N_{\text{decomposed}}}{N_{\text{abs}}} = \frac{N_{\text{decomposed}} hc}{fPt\lambda}$$

と書ける. $N_{\text{decomposed}} = (0.344 \text{ mol}) \times (6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})$, $P = 100 \text{ W} = 100 \text{ J s}^{-1}$, $t = 2700 \text{ s}$, $\lambda = 490 \text{ nm} = 4.90 \times 10^{-7} \text{ m}$ と $f = 0.60$ より,

$$\begin{aligned} \phi &= \frac{(0.344 \text{ mol}) \times (6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) \times (6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}) \times (2.998 \times 10^8 \text{ ms}^{-1})}{0.60 \times (100 \text{ J s}^{-1}) \times (2700 \text{ s}) \times (4.90 \times 10^{-7} \text{ m})} \\ &= 0.52 \end{aligned}$$

が得られる.

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

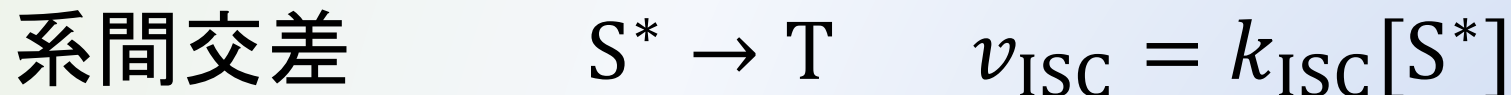
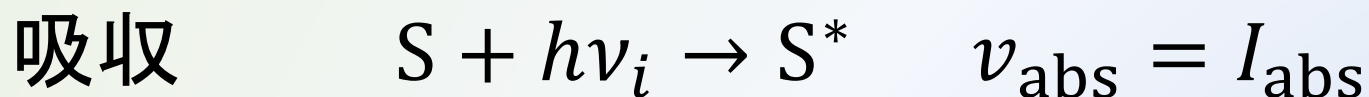
$$\phi_F + \phi_{IC} + \phi_P + \phi_r = 1 \quad (75)$$

より

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

• 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}

S^* の消滅速度 = $k_{\text{F}}[S^*] + k_{\text{IC}}[S^*] + k_{\text{ISC}}[S^*]$
 $= (k_{\text{F}} + k_{\text{IC}} + k_{\text{ISC}})[S^*]$

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

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)

根拠 20G・1 蛍光の量子収量

ほとんどの蛍光測定は、比較的希薄な試料に連続した強力な光線または紫外放射光を当てることで行われる。[S*]は低くて一定なので、定常状態の近似(トピック 20E)を用いて、

$$\begin{aligned}\frac{d[S^*]}{dt} &= I_{\text{abs}} - k_{\text{F}}[S^*] - k_{\text{ISC}}[S^*] - k_{\text{IC}}[S^*] \\ &= I_{\text{abs}} - (k_{\text{F}} + k_{\text{ISC}} + k_{\text{IC}})[S^*] \approx 0\end{aligned}$$

となる。したがって、

$$I_{\text{abs}} = (k_{\text{F}} + k_{\text{ISC}} + k_{\text{IC}})[S^*]$$

となる。この式と(20G・1b)式を使うと、蛍光の量子収量は、

$$\phi_{\text{F},0} = \frac{\nu_{\text{F}}}{I_{\text{abs}}} = \frac{k_{\text{F}}[S^*]}{(k_{\text{F}} + k_{\text{ISC}} + k_{\text{IC}})[S^*]}$$

となる。ここで、[S*]が消し合うので、(20G・6)式は単純になる。

具体例 20G・2 蛍光の速度定数

水中のトリプトファンの蛍光の量子収量と観測された蛍光寿命は、それぞれ $\phi_{F,0} = 0.20$ と $\tau_0 = 2.6 \text{ ns}$ である。(20G・7)式から、蛍光の速度定数 k_F は、

$$k_F = \frac{\phi_{F,0}}{\tau_0} = \frac{0.20}{2.6 \times 10^{-9} \text{ s}} = 7.7 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$$

であるとわかる。

自習問題 20G・3 ある物質は、蛍光の量子収量が $\phi_{F,0} = 0.35$ である。この物質の蛍光寿命を測定する実験で、蛍光発光が 5.6 ns の半減期で減衰することが測定された。この物質の蛍光の速度定数を求めよ。

[答: $k_F = 4.3 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$]

• 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)

教科書916頁、図20G.1

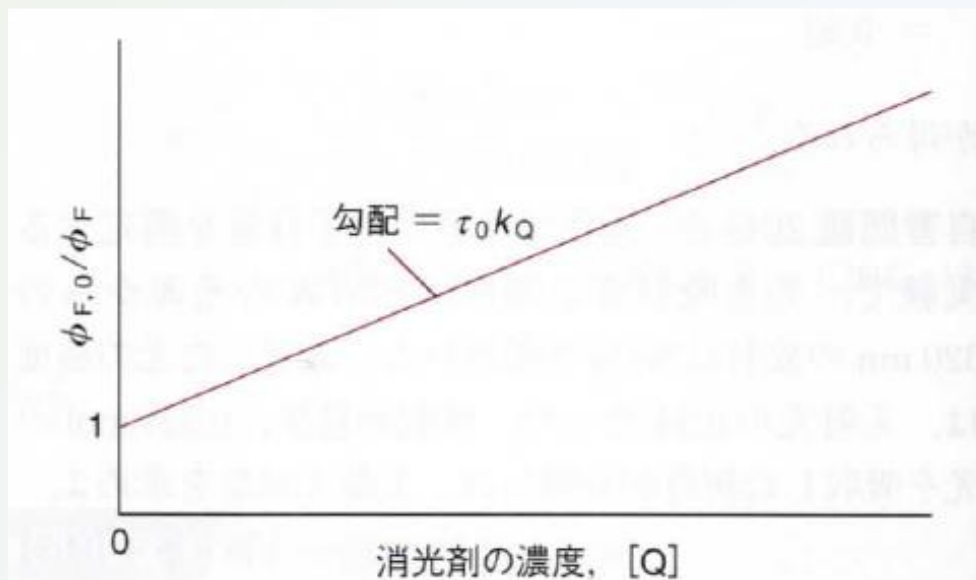


図 20G・1 シュテルン-フォルマーのプロット, 勾配は, 消光の速度定数と消光剤がないときの蛍光寿命の測定値で表せる.

消光過程を考慮して、 $[S^*]$ に対して定常状態の近似を用いると、

$$\frac{d[S^*]}{dt} = I_{\text{abs}} - (k_F + k_{\text{ISC}} + k_{\text{IC}} + k_Q[Q])[S^*] \approx 0$$

を得る。消光剤があるとき、蛍光量子収量は、

$$\phi_F = \frac{k_F}{k_F + k_{\text{ISC}} + k_{\text{IC}} + k_Q[Q]}$$

となる。したがって、

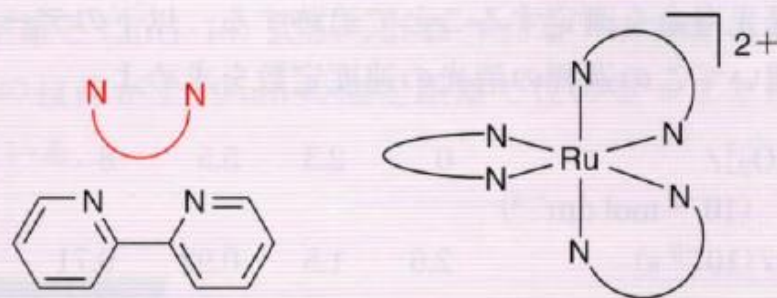
$$\begin{aligned} \frac{\phi_{F,0}}{\phi_F} &= \frac{k_F}{k_F + k_{\text{ISC}} + k_{\text{IC}}} \times \frac{k_F + k_{\text{ISC}} + k_{\text{IC}} + k_Q[Q]}{k_F} \\ &= \frac{k_F + k_{\text{ISC}} + k_{\text{IC}} + k_Q[Q]}{k_F + k_{\text{ISC}} + k_{\text{IC}}} \\ &= 1 + \frac{k_Q}{k_F + k_{\text{ISC}} + k_{\text{IC}}} [Q] \end{aligned}$$

となる。(20G・7)式を使うと、この式は(20G・8)式に単純化される。

教科書917頁、例題20G.2

例題 20G・2 消光の速度定数を求める

2,2'-ビピリジル (**1**, bpy) は, Ru^{2+} イオンと錯体を形成する. トリス-(2,2'-ビピリジル) ルテニウム (II), $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ (**2**) は, 450 nm に強い金属リガンド電荷移動 (MLCT) をもつ (トピック 13A).



1 2,2'-ビピリジル (bpy)

2 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$

酸性溶液中で励起状態にある $^*\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ の Fe^{3+} [$\text{Fe}(\text{OH}_2)_6^{3+}$ 錯体イオンとして存在] による消光を 600 nm での発光寿命を測定することで追跡した. 以下のデータからこの反応の消光の速度定数を求めよ.

$[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6^{3+}] /$ $(10^{-4} \text{ mol dm}^{-3})$	0	1.6	4.7	7	9.4
$\tau / (10^{-7} \text{ s})$	6	4.05	3.37	2.96	2.17

教科書917頁、例題20G.2

解法 寿命のデータを使って、シュテルン-フォルマーの式[(20G・8)式]を書き直せ。次にデータを直線にフィットせよ。

解答 (20G・8)式で $\phi_{F,0}/\phi_F$ に対して τ_0/τ を代入して、式を変形すると、次の式、

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + k_Q[Q]$$

が得られる。図20G・2に $1/\tau$ の $[\text{Fe}^{3+}]$ に対するプロットと直線を当てはめた結果を示す。この直線の勾配は 2.8×10^9 であるので、 $k_Q = 2.8 \times 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ となる。この例からわかるように、発光寿命から k_Q の値を直接得られるので、この測定は望ましい。強度または量子収量の測定から、 k_Q の値を決定するためには、 τ_0 を別に測定することが必要である。

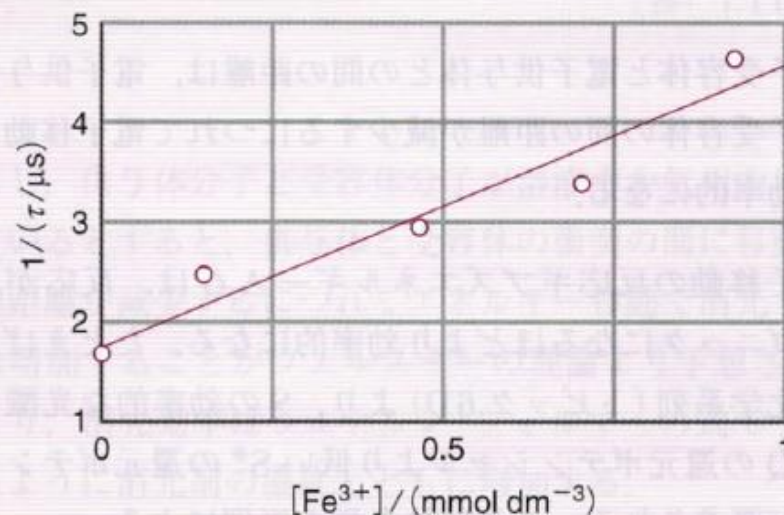
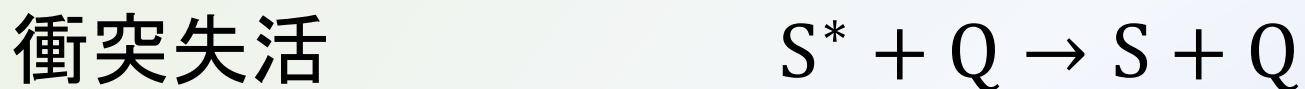


図20G・2 例題20G・2に対するデータのシュテルン-フォルマープロット。

自習問題 20G・4 気体 O_2 が水溶液に溶解することで起こるトリプトファンの蛍光の消光を、348 nm での

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。

• 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919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)

教科書918頁、表20G.3

表 20G・3^{a)} いくつかの供与体-受容体対の R_0 の値

供与体 ^{b)}	受容体 ^{b)}	R_0 /nm
ナフタレン	ダンシル	2.2
ダンシル	ODR	4.3
ピレン	クマリン	3.9
1,5-I AEDANS	FITC	4.9
トリプトファン	1.5-I AEDANS	2.2
トリプトファン	Haem (ヘム)	2.9

a) J. R. Lacowicz, "Principles of fluorescence spectroscopy", Kluwer Academic/Plenum, New York (1999). に他の値がある.

b) 略記号: Dansyl: 5-dimethylamino-1-naphthalenesulfonic acid
 FITC: fluorescein 5-isothiocyanate
 1,5-I AEDANS: 5((((2-iodoacetyl)amino)ethyl)amino)naphthalene-1-sulfonic acid
 ODR: octadecyl-rhodamine

教科書919頁、図20G.3

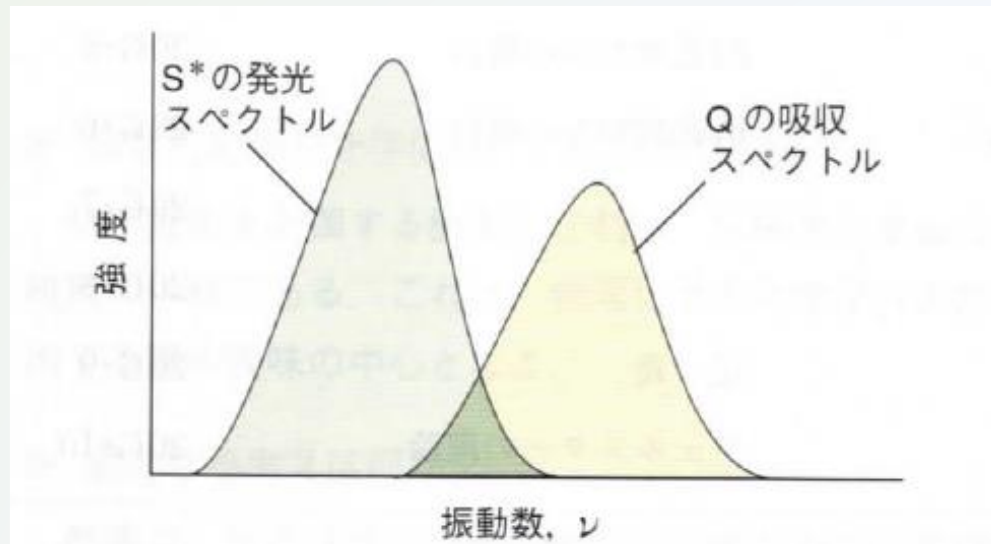


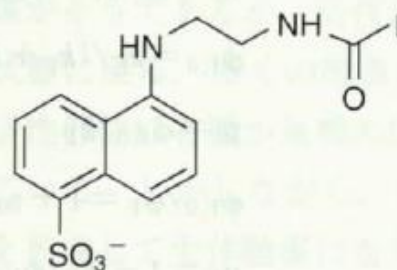
図 20G・3 フェルスターの理論によると、励起状態の S* 分子から消光剤分子 Q へのエネルギー移動速度は、Q の吸収スペクトルと S* の発光スペクトルの重なった (濃い色の) 領域の振動数で最大になる。

教科書919頁、具体例20G.3

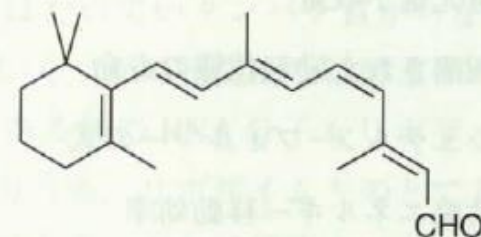
具体例 20G・3

FRET 法

FRET 法の一例として、ロドプシンタンパク質を調べてみる。ロドプシンの表面にあるアミノ酸にはエネルギー供与体 1,5-I AEDANS (**3**) が共有結合でラベルされている。このラベルの蛍光量子収量は、視覚の色素 11-*cis*-レチナール (**4**) で消光されたことで 0.75 から 0.68 に減少する。(20G・10) 式から、 $\eta_T = 1 - 0.68/0.75 = 0.093$ と計算でき、(20G・10) 式と 1,5-I AEDANS/11-*cis*-レチナール対について既知の値 $R_0 = 5.4$ nm から、 $R = 7.9$ nm と計算される。したがって、このタンパク質の表面と 11-*cis*-レチナールの間の距離が 7.9 nm であると求められる。



3 1,5-I AEDANS



4 11-*cis*-レチナール

自習問題 20G・5 あるタンパク質の表面のアミノ酸は共有結合した 1,5-I AEDANS でラベルされ、別なアミノ酸は共有結合した FITC でラベルされた。1,5-I AEDANS の蛍光量子収量は FITC による消光で 10 パーセント減少した。アミノ酸の間の距離はいくらか。 [答: 7.1 nm]

第8章 酵素

- 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

教科書921頁、図20H.1

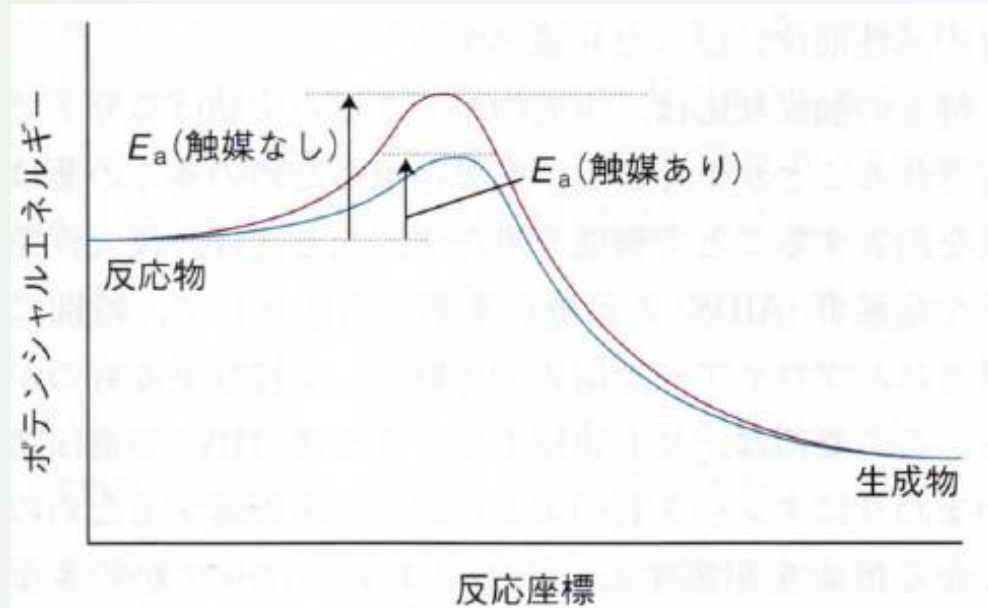


図 20H・1 触媒は活性化エネルギーのより低い異なる経路を提供する。その結果、生成物の生成の速度が増加する。

教科書921頁、図20H.2

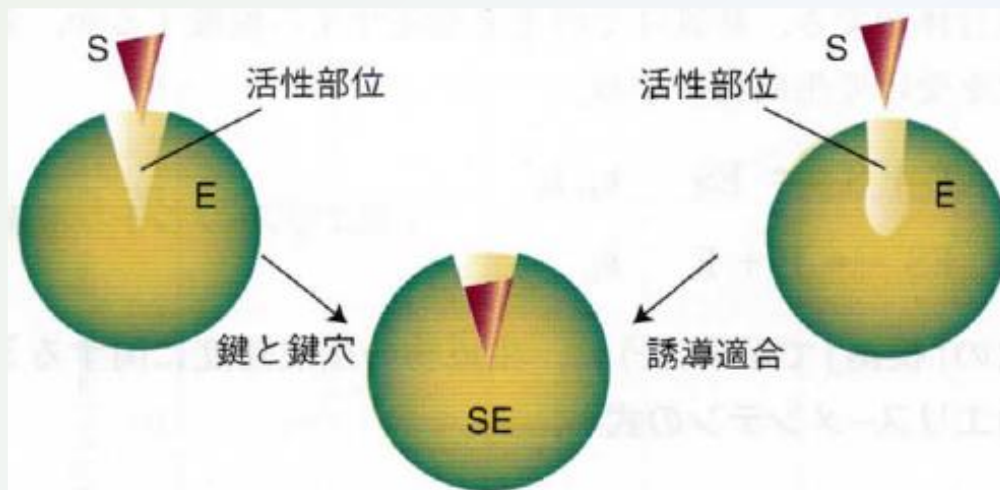


図 20H・2 酵素の活性部位と基質との結合を説明する二つのモデル。鍵と鍵穴のモデルにおいて、活性部位と基質は、相補的な三次元構造をもち、大幅な原子再配列なしにドッキングできる。誘導適合モデルでは、基質が結合するとき、活性部位に立体構造の変化を誘起する。基質は、その立体構造が変化した後に活性部位と適合する。

• 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)

根拠 20H・1 ミカエリス-メンテンの式

ミカエリス-メンテン機構によると、生成物の生成速度は、

$$v = k_b[ES]$$

である。定常状態の近似を用いて、次のように書くことで酵素-基質複合体の濃度を得ることができる。

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_a[E][S] - k_a'[ES] - k_b[ES] \approx 0$$

これから、次の式が得られる。

$$[ES] = \frac{k_a[E][S]}{k_a' + k_b}$$

ここで、 $[E]$ と $[S]$ はそれぞれ遊離の酵素と基質の濃度である。次にミカエリス定数を、

$$K_M = \frac{k_a' + k_b}{k_a}$$

と定義する。酵素と、加えた基質の濃度で速度式を表すために、 $[E]_0 = [E] + [ES]$ に注目し、

$$[E]_0 = \frac{\overbrace{[E]}^{[E]}}{[S]} + [ES] = [ES]\{1 + K_M/[S]\}$$

と書く。さらに、ふつうは基質は酵素に対して過剰量あるので、遊離の基質濃度は近似的に初濃度に等しく、 $[S] \approx [S]_0$ と書ける。したがって、

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

が得られる。(20H・1)式は、生成物の生成速度式 $v = k_b[ES]$ にこの $[ES]$ を代入すると得られる。

教科書923頁、図20H.3

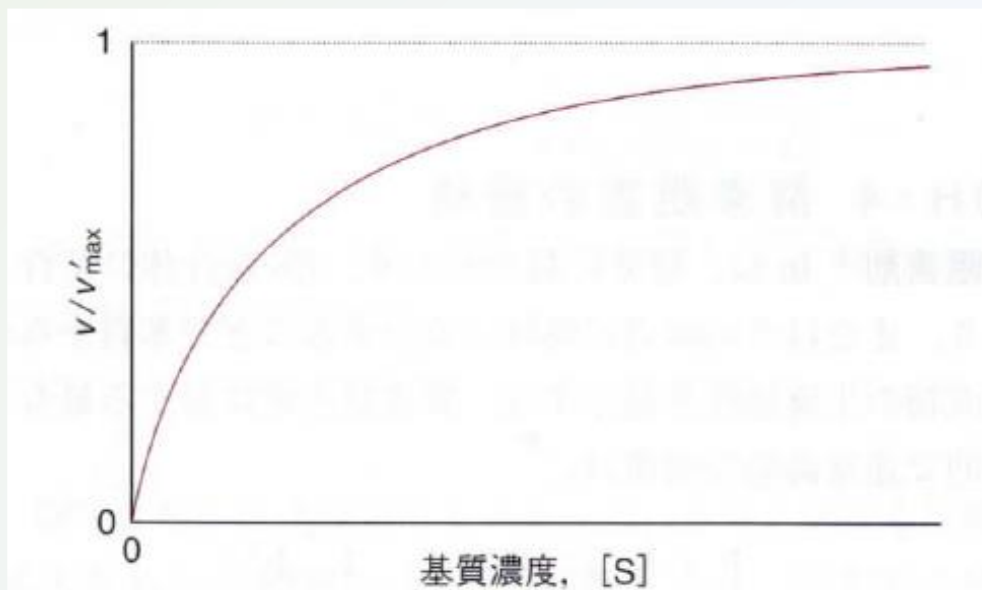


図 20H・3 酵素が触媒する反応の速度の基質濃度に対する変化. $[S]$ が大きいとき最大速度 v'_{\max} に漸近することが、ミカエリス-メンテン機構で説明できる.

$[S]_0 \ll k_M$ 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)

教科書923頁、図20H.4

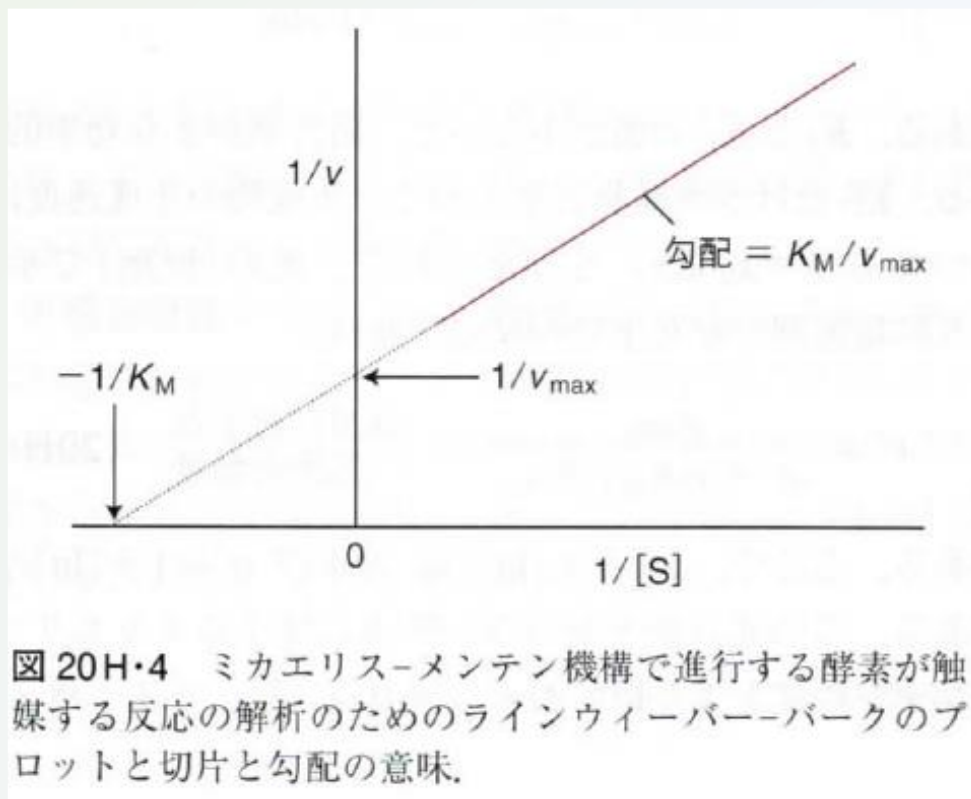


図 20H・4 ミカエリス-メンテン機構で進行する酵素が触媒する反応の解析のためのラインウィーバー-バークのプロットと切片と勾配の意味.

• 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

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

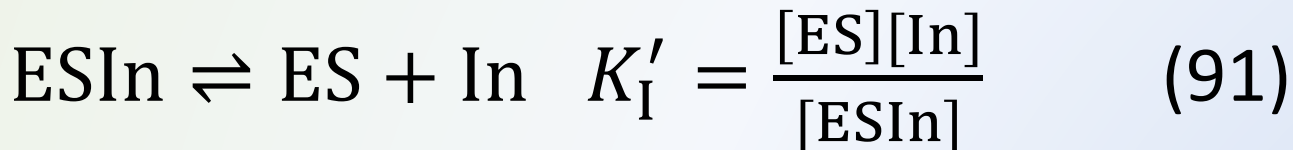
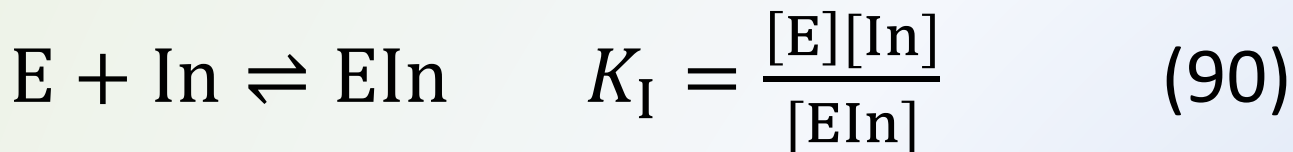
酵素の触媒効率 η

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

η は、 $k_b \gg k'_a$ のとき k_a の最大値に達する。

• 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)

根拠 20H・2 酵素の阻害

物質収支より、酵素の全濃度は、

$$[E]_0 = [E] + [EIn] + [ES] + [ESIn]$$

である。(20H・6a)式と(20H・6b)式と定義、

$$\alpha = 1 + \frac{[In]}{K_I} \quad \alpha' = 1 + \frac{[In]}{K_I'}$$

によって、次のことがわかる。

$$[E]_0 = [E]\alpha + [ES]\alpha'$$

$K_M = [E][S]/[ES]$ を用い $[S]$ と $[S]_0$ を入れ替えると、

$$[E]_0 = \frac{K_M[ES]}{[S]_0} \alpha + [ES]\alpha' = [ES] \left(\frac{\alpha K_M}{[S]_0} + \alpha' \right)$$

と書ける。したがって、生成物の生成速度は、

$$v = k_b[ES] = \frac{k_b[E]_0}{\alpha K_M/[S]_0 + \alpha'}$$

となる。ここで、 v_{\max} を使って $k_b[E]_0$ を置き換えると、(20H・7)式が得られる。

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。

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

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

不競合阻害・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。

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

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

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)

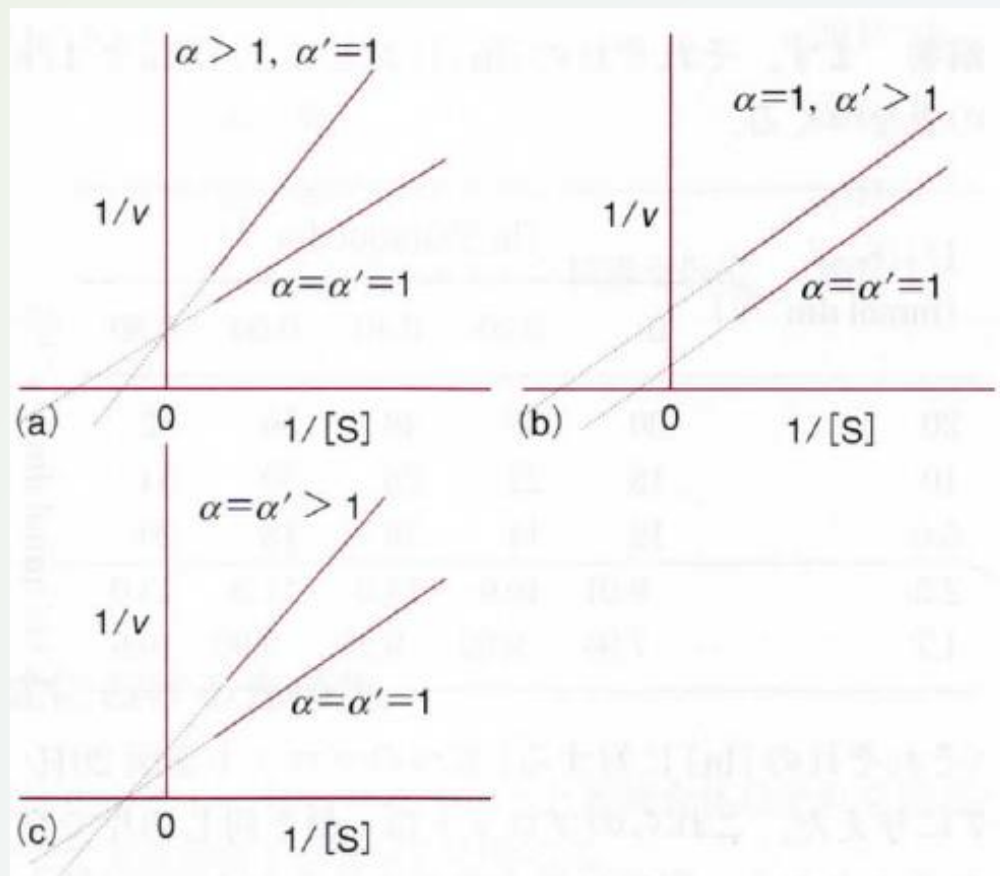


図 20H・6 酵素阻害の3種の様式に特有なラインウィーバー-バークのプロット。(a) 競合阻害、(b) 非競合阻害、(c) $\alpha = \alpha' > 1$ の特別な場合の非競合阻害。