

## 2次反応の反応速度式

2006年8月9日

一般にある不可逆反応



の反応速度  $v$  が、

$$v = k[A][B] \tag{1}$$

と記述できる場合、この反応は2次反応であるという。尚、式中の  $k$  は反応速度定数 (単位  $l/(\text{mol}\cdot\text{s})$ ) で、反応の種類と温度によって決まる定数である。

いま、A 及び B の初濃度をそれぞれ  $a \text{ mol/l}$  及び  $b \text{ mol/l}$  とし、 $t$  時間の間に  $x \text{ mol/l}$  だけ反応したとすると、時刻  $t$  に於ける A 及び B の濃度はそれぞれ  $(a - x) \text{ mol/l}$ ,  $(b - x) \text{ mol/l}$  であるから、その瞬間の反応速度  $v$  は

$$v = \frac{dx}{dt} = k(a - x)(b - x) \tag{2}$$

と記述できる。よって、

$$kt = \int \frac{dx}{(a - x)(b - x)} \tag{3}$$

となる。ここで、 $a \neq b$  の場合、(3) 式の右辺を積分すると

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

であるから、

$$(a - b)kt = \int \frac{dx}{b - x} - \int \frac{dx}{a - x} = \ln \left| \frac{a - x}{b - x} \right| + \text{const.}$$

が得られる。更に、 $t = 0$  の時、 $x = 0$  であるから、積分定数は

$$\text{const.} = -\ln \frac{a}{b}$$

となる。従って、

$$\ln \frac{b(a - x)}{a(b - x)} = (a - b)kt \tag{4}$$

が得られる。この式より、

$$x = \frac{ab(\exp((a - b)kt) - 1)}{a \cdot \exp((a - b)kt) - b}$$

が得られる。よって、時刻  $t$  に於ける [A] 及び [B] は

$$[A] = a - x = \frac{a(a - b)\exp((a - b)kt)}{a \cdot \exp((a - b)kt) - b}$$

$$[B] = b - x = \frac{b(a - b)}{a \cdot \exp((a - b)kt) - b}$$

と、それぞれ記述できる。

一方、この反応で  $a = b$  の場合は、(3) 式は

$$\int \frac{dx}{(a - x)^2} = kt + \text{const.}$$

となるので、これを積分すると

$$\frac{1}{a-x} = kt + \text{const.}$$

となる。ここで、 $t = 0$  の時  $x = 0$  であるから  $\text{const.} = \frac{1}{a}$  となり

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

つまり、

$$\frac{x}{a(a-x)} = kt$$

$$x = \frac{a^2 kt}{1 + akt} \tag{5}$$

となる。よって、時刻  $t$  に於ける  $[A]$  は

$$[A] = \frac{a}{1 + akt}$$

となる。

$a = b$  の場合、一般には

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt \tag{6}$$

と示すことができる。