2段階で起こる反応

2006 年 8 月 9 日 (改訂版)

2 段階で起こる反応の濃度と時間との関係を調べることにする。

今回は、2 段階で起こる反応

$$\mathrm{A} \xrightarrow{k_1} \mathrm{B} \xrightarrow{k_2} \mathrm{C}$$

について、反応時間と各物質 (A,B,C) の濃度の関係を求めることにする。ここでは、各段階の反応は 1 次反応であるとする。また、式中の k_1, k_2 は反応速度定数 (/s) である。

反応速度式は、それぞれ

$$-\frac{\mathrm{d[A]}}{\mathrm{d}t} = k_1[\mathrm{A}] \tag{1}$$

$$-\frac{\mathrm{d[B]}}{\mathrm{d}t} = k_2[\mathrm{B}] - k_1[\mathrm{A}] \tag{2}$$

$$\frac{\mathrm{d[C]}}{\mathrm{d}t} = k_2[\mathrm{B}] \tag{3}$$

と記述できる。

(1) 式は、直ちに解くことができ、時刻 t に於ける [A] は

$$[\mathrm{A}] = [\mathrm{A}]_0 e^{-k_1 t} \tag{4}$$

として得られる。ここで、$[\mathrm{A}]_0$ は、A の初濃度であるとする。

次に、(6) 式を、(2) 式に代入すると

$$-\frac{\mathrm{d[B]}}{\mathrm{d}t} = k_2[\mathrm{B}] - k_1[\mathrm{A}]_0 e^{-k_1 t} \tag{5}$$

となる。この微分方程式を解く為に少し工夫をしておく。関数 $f(t)$ を用意して、(5) 式の解を

$$[\mathrm{B}] = f(t)e^{-k_2 t}$$

の形で得られるとするのである。

$$\frac{\mathrm{d[B]}}{\mathrm{d}t} = f'(t)e^{k_2 t} - k_2 f(t) e^{k_2 t}$$

であるから、

$$-f'(t)e^{k_2 t} + k_2 f(t)e^{k_2 t} = k_2 f(t) e^{k_2 t} - k_1[\mathrm{A}]_0 e^{-k_1 t}$$

$$f'(t) = k_1[\mathrm{A}]_0 e^{(k_2 - k_1)t}$$

が得られる。よって、この式を積分すると ($k_1 \neq k_2$ の場合は)

$$f(t) = \frac{k_1}{k_2 - k_1}[\mathrm{A}]_0 e^{(k_2-k_1)t} \ + \ \mathrm{const}(\text{積分定数})$$

が得られ、結局

$$[\mathrm{B}] = \left(\frac{k_1}{k_2 - k_1}[\mathrm{A}]_0 e^{(k_2-k_1)t} \ + \mathrm{const}\right) e^{-k_2 t}$$

$$[\mathrm{B}] = \frac{k_1}{k_2 - k_1}[\mathrm{A}]_0 e^{-k_1 t} \ + \mathrm{const} \cdot e^{-k_2 t}$$

を得る。ここで、t=0 で、[B]=0 であるから

$$\mathrm{const} = -\frac{k_1}{k_2 - k_1}[\mathrm{A}]_0$$

である。よって、

$$[\mathrm{B}] = \frac{k_1}{k_2 - k_1}[\mathrm{A}]_0 \left(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t} \right) \tag{6}$$

が得られる。

また、A,B,C の濃度間には、$[\mathrm{A}]_0 = [\mathrm{A}] + [\mathrm{B}] + [\mathrm{C}]$ の関係があるので、

$$[\mathrm{C}] = \left(1 + \frac{k_2}{k_1 - k_2} e^{-k_1 t} - \frac{k_1}{k1 - k_2} e^{-k_2 t} \right) [\mathrm{A}]_0 \tag{7}$$

が得られる。

$[\mathrm{A}]_0 = 1.0$ M について、2 段階で起こる 1 次反応について、時間共に、[A](赤)、[B](青)、[C](緑) がどのようになるかを計算したものを、数式処理システム Maple を使って描くいたグラフが次の図 1 である。図の左は k_1=0.10 s^{-1}、k_2=0.010 s^{-1} の場合で、図の右は、 k_1=0.010 s^{-1}、k_2=0.10 s^{-1} の場合である。k_1 が大きく、k_2 が小さくなると、B の存在時間が長くなる。この 2 段階の反応で、反応速度定数が小さいものが、全体の反応速度を決定することになる。全体の反応速度を決定する段階を律速段階といい、この図の左では律速段階は A → B であり、右の場合は B → C の反応が律速段階となる。

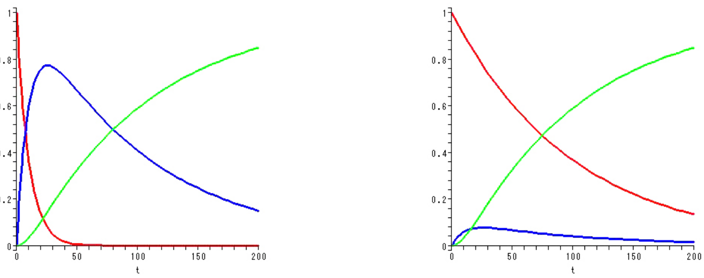

図 1: A → B → C の反応の各成分濃度の時間変化