

# 微分方程式で理解する反応速度論

小 木 修

数式・数学キーワード

1階常微分方程式, 変数分離法, 積分形速度式

## 1 はじめに

反応速度論では、化学反応の速度について論ずる。すなわち、どのような速度で反応物が消費され生成物が生成するのか、またその速度が触媒の有無などの様々な条件に対応してどのように変化するのか、さらに反応がどのような段階を経て起こるのかについて研究する。

任意の時刻における化学反応の速度を与えるのが、速度式である。速度式は、時間を独立変数とする微分方程式である。任意の時刻における反応物および生成物の濃度を予測するためには、この微分方程式を解き、その一般解である積分形速度式を求める。

そこで、本稿ではまず、反応速度論に必要な微分方程式の初歩的な知識について説明する。次に、反応のタイプ(次数)ごとに、積分形速度式の求め方を示す。最後に、反応速度論の研究に使われる実験法を説明する。なお、本稿の主な内容は文献1を参考にした。その他、数学については文献2および3を、また、反応速度論については文献4および5を参考にした。

## 2 微分方程式とその解法

### 2.1 微分方程式

未知関数とその導関数を含む方程式を、微分方程式という。独立変数の数が一つの場合には常微分方程式、二つ以上の場合には偏微分方程式という。反応速度論では、時間を独立変数とする常微分方程式を取り扱う。また、微分方程式に含まれる導関数の最高階のものが  $n$  階の導関数であるとき、それを  $n$  階微分方程式という。従って、速度式は時間を独立変数とする1階常微分方程式である。

次に、微分方程式を満たす関数を解という。 $n$  階の微

分方程式の一般解は、 $n$  個の任意定数を含む解である。そして、一般解における任意定数を特別な値にして得られる解を特解という。反応速度論では、ある時刻での反応物の濃度を与えて、その後の反応物の濃度の時間変化を予測する。ここで、ある時刻で与える条件を初期条件という。そして、初期条件を満たすように速度式を解くということは、一般解から特解を求めることに相当する。

### 2.2 微分方程式の解法

微分方程式には多くの解法があるが、本稿では最も基本的な解法である、変数分離法について説明する。

一般に

$$\frac{dx}{dt} = f(x)g(t) \dots\dots\dots(2.1)$$

と書けるときには、左辺、右辺それぞれに、同じ変数をまとめる。

$$\frac{dx}{f(x)} = g(t) dt \dots\dots\dots(2.2)$$

ここで、式(2.2)の左辺、右辺はそれぞれ独立に積分することができる。すなわち、

$$\int \frac{dx}{f(x)} = \int g(t) dt \dots\dots\dots(2.3)$$

となる。この解法を変数分離法と呼ぶ。

例えば、3章で説明する式

$$\frac{dx}{dt} = -kx \dots\dots\dots(2.4)$$

を変数分離法で解いてみる。まず、左辺に  $x$ 、右辺に  $t$  を集め、

$$\int \frac{dx}{x} = -k \int dt \dots\dots\dots(2.5)$$

積分すると、

$$\ln x = -kt + C \dots\dots\dots(2.6)$$

ここで、 $C$  は積分定数である。また、対数を外すと

$$x = Ae^{-kt} \dots\dots\dots(2.7)$$

ここで、 $A = e^C$  である。これは微分方程式(2.4)の一般解であり、積分定数は初期条件、例えば  $t=0$  のときの

Basic Knowledge of Mathematical Theories of Analytical Chemistry—Fundamentals of Chemical Kinetics and Differential Equation.

$x$  の値などから決める。

本節の最後に、後の計算で使用する二つの積分について、その一般解を示しておく。

$$\int \frac{dx}{x^2} = -\frac{1}{x} + C \dots\dots\dots(2.8)$$

$$\int \frac{dx}{(a-x)(b-x)} = \frac{1}{b-a} \left[ \int \frac{dx}{a-x} - \int \frac{dx}{b-x} \right] \\ = \frac{1}{b-a} \left( \ln \frac{1}{a-x} - \ln \frac{1}{b-x} \right) + C \dots\dots(2.9)$$

ここで、 $a, b$  は定数であり、 $C$  は積分定数である。

### 3 反応の次数と積分形速度式

#### 3.1 反応の次数

化学反応は、その次数によって分類される。反応の次数とは、速度式において、ある化学種の濃度にかかる“べき”のことである。例えば、速度式

$$v = k[A][B] \dots\dots\dots(3.1)$$

で表される反応は A についても B についても 1 次である。また、速度式

$$v = k[A]^2 \dots\dots\dots(3.2)$$

で表される反応は A について 2 次である。

係数  $k$  は各反応に固有なものであり、速度定数と呼ばれる。これは、反応に関与するどの化学種の濃度にも無関係であるが、温度には依存する。速度定数の温度依存性は式(3.3) (Arrhenius の式) で示される。

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \dots\dots\dots(3.3)$$

ここで、パラメーター  $A$  を頻度因子、 $E_a$  を活性化エネルギーと呼ぶ。なお、この式の詳細な説明は、他の文献に譲る<sup>1),4),5)</sup>。

#### 3.2 速度式の決定法

速度式について非常に重要な点は、一般に速度式は化学反応式自体から推測することはできず、実験的に決まるものであるという点である。速度式を実験的に決める方法にはいくつかあるが、本節では分離法および初速度法について簡単に説明する。

##### (1) 分離法

分離法では、注目する反応物以外はすべて大過剰に存在するような条件を作り出す。すなわち、他の反応物を大過剰に存在するようにして、それぞれの反応物の効果を順次分離し、反応速度がどう依存するかを見いだす。そして、それを集めて全体の速度式を組み立てる。例えば、本来の速度式が

$$v = k[A][B]^2 \dots\dots\dots(3.4)$$

であるとき、反応物 B が大過剰に存在するならば、 $[B]$  は反応中一定とみなし、初濃度  $[B]_0$  で近似することができる。この場合、

$$v = k'[A], \quad k' = k[B]_0^2 \dots\dots\dots(3.5)$$

と書くことができる。この見かけの速度式を擬 1 次の速度式と分類する。また、もし反応物 A の濃度を大過剰にして、實際上初濃度  $[A]_0$  で一定とみなした場合、見かけの速度式は

$$v = k''[B]^2, \quad k'' = k[A]_0 \dots\dots\dots(3.6)$$

となる。これは擬 2 次の速度式と分類する。

水溶液中で起こる反応で 1 次や 2 次と報告されているものには、実際は擬 1 次や擬 2 次という反応が多い。それは、反応に水がかかわっており、その量が一定とみなせるほど大量に存在しているからである。

##### (2) 初速度法

初速度法は、反応物の初濃度を変化させ、反応開始直後の瞬間速度を測定するものである。たとえば A について分離した速度式が

$$v = k'[A]^a \dots\dots\dots(3.7)$$

であるとする。このとき、反応の初速度  $v_0$  は、A の初濃度で表される。

$$v_0 = k'[A]_0^a \dots\dots\dots(3.8)$$

両辺の対数をとると

$$\log v_0 = \log k' + a \log [A]_0 \dots\dots\dots(3.9)$$

従って、初濃度  $[A]_0$  を変化させて初速度  $v_0$  を測定し、 $v_0$  の対数を  $[A]_0$  の対数に対してプロットすると直線となり、その勾配が A に関する反応次数  $a$  である。

#### 3.3 積分形速度式の求め方

微分方程式の形で書かれた速度式は、任意の時刻での反応速度を与える。そして、ここから導かれる積分形速度式は、ある化学種の濃度を時間の関数として与える式である。反応速度論の研究では、主に積分形速度式を扱う。その大きな利点は、速度式が濃度と時間という、実験的に測定可能な量で表されていることである。本節では、実験的に決められた速度式から、微分方程式の解法を用いて積分形速度式を求める方法について説明する。

##### (1) 1 次反応

反応物 A および生成物 P の反応  $A \rightarrow P$  が 1 次速度式に従うとき、

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A] \dots\dots\dots(3.10)$$

と表される。2.2 節で説明した変数分離法を用いて、この式を

$$\frac{d[A]}{[A]} = -kdt \dots\dots\dots(3.11)$$

と変形してから、両辺を積分する。A のモル濃度が  $[A]_0$  である時刻  $t=0$  から、モル濃度が  $[A]$  となる時刻  $t$  までの積分は、

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -k \int_0^t dt \dots\dots\dots(3.12)$$

となり、

$$\ln[A] - \ln[A]_0 = -kt \dots\dots\dots(3.13)$$

すなわち

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt \dots\dots\dots(3.14)$$

または

$$[A] = [A]_0 e^{-kt} \dots\dots\dots(3.15)$$

となる。従って、すべての1次反応に共通する特徴は、反応物の濃度が時間とともに指数関数的に減少するという点である。

1次反応の速度を示す指標として、半減期（記号  $t_{1/2}$ ）が用いられる。これは、当該化学種の濃度が初期濃度の半分に減少するまでに要する時間を表す。1次反応で濃度が減少する反応物 A の半減期は、式(3.13)に  $[A] = (1/2)[A]_0$  および  $t=t_{1/2}$  を代入し、

$$kt_{1/2} = - \left( \ln \frac{1}{2} [A]_0 - \ln [A]_0 \right) = \ln 2 \dots\dots(3.16)$$

従って、

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \dots\dots\dots(3.17)$$

である。すなわち、1次反応の半減期は、反応物の初濃度によらず一定である。

1次反応のもう一つの指標として、時定数  $\tau$  が用いられる。これは、反応物の濃度が初濃度の  $1/e$  に減少するまでに要する時間である。式(3.13)において、 $[A] = [A]_0/e$  とおいて、

$$k\tau = - (\ln([A]_0/e) - \ln[A]_0) = \ln e = 1 \dots\dots\dots(3.18)$$

を得る。従って、1次反応の時定数は速度定数の逆数であり、

$$\tau = \frac{1}{k} \dots\dots\dots(3.19)$$

となる。

(2) 2次反応

反応物 A および生成物 P の反応  $A \rightarrow P$  が A に関する2次の速度式に従うとき、その速度式は

$$v = - \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \dots\dots\dots(3.20)$$

と表される。この微分方程式を解くには、

$$\frac{d[A]}{[A]^2} = -kdt \dots\dots\dots(3.21)$$

のように変形し、A のモル濃度が  $[A]_0$  である時刻  $t=0$  から、モル濃度が  $[A]$  となる時刻  $t$  まで積分する。

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = -k \int_0^t dt \dots\dots\dots(3.22)$$

ここで、2・2節で示した式(2.8)を使って積分すると、

$$\frac{1}{[A]_0} - \frac{1}{[A]} = -kt \dots\dots\dots(3.23)$$

また、式(3.23)を書き換えると、式(3.24)および式(3.25)が得られる。

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt \dots\dots\dots(3.24)$$

$$[A] = \frac{[A]_0}{1 + [A]_0 kt} \dots\dots\dots(3.25)$$

式(3.24)によれば、時間  $t$  に対して  $1/[A]$  をプロットし、直線が得られれば、その反応は A について2次であり、その直線の勾配は速度定数  $k$  に等しい。また、式(3.24)で  $t=t_{1/2}$ 、 $[A] = (1/2)[A]_0$  とおくと、2次反応で消費される反応物 A の半減期は

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0} \dots\dots\dots(3.26)$$

で表されることがわかる。従って、2次反応では1次反応と異なり、反応物の半減期はその初濃度によって変化する。

また、別のタイプの2次反応は、2種の反応物 A および B が関与し、それぞれについて1次の反応である。たとえば反応の生成物が P である反応  $A + B \rightarrow P$  について考える。

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A][B] \dots\dots\dots(3.27)$$

ここで、反応物の初濃度を  $[A]_0$  および  $[B]_0$  とする。反応の量論関係から、A の濃度が減少して  $[A]_0 - x$  になれば、B の濃度は  $[B]_0 - x$  となる。従って、

$$\frac{d[A]}{dt} = -k([A]_0 - x)([B]_0 - x) \dots\dots\dots(3.28)$$

と書ける。また、 $[A] = [A]_0 - x$ 、 $d[A]/dt = -dx/dt$  であるから、速度式は、

表 1 代表的な速度式および積分形速度式<sup>4)</sup>

#	反応次数	反応式	速度式	積分形速度式
1	0	A→	k	[A] = [A] <sub>0</sub> - kt
2	1	A→	k[A]	ln ([A]/[A] <sub>0</sub> ) = -kt, [A] = [A] <sub>0</sub> exp (-kt)
3	2	A + A→	k[A] <sup>2</sup>	([A] <sub>0</sub> - [A])/[A] <sub>0</sub> [A] = 2kt, [A] = [A] <sub>0</sub> /(1 + 2[A] <sub>0</sub> kt)
4	2	A + B→	k[A][B]	[1/([A] <sub>0</sub> - [B] <sub>0])] ln ([B]<sub>0</sub>[A]/[A]<sub>0</sub>[B]) = kt</sub>
5	3	A + A + B→	k[A] <sup>2</sup> [B]	$\frac{2}{[A]_0 - 2[B]_0} \left( \frac{1}{[A]_0} - \frac{1}{[A]} \right) + \frac{2}{([A]_0 - 2[B]_0)^2} \ln \frac{[B]_0[A]}{[A]_0[B]} = 2kt$
6	1	$A \begin{matrix} \xrightarrow{k_1} B \\ \xrightarrow{k_2} C \end{matrix}$	(k <sub>1</sub> + k <sub>2</sub> ) [A]	[A] = [A] <sub>0</sub> exp [-(k <sub>1</sub> + k <sub>2</sub> ) t] [B] = [A] <sub>0</sub> [1 - exp (-k <sub>1</sub> t)] [C] = [A] <sub>0</sub> [1 - exp (-k <sub>2</sub> t)]
7	1	$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$	k <sub>1</sub> [A]	[A] = [A] <sub>0</sub> exp (-k <sub>1</sub> t) [B] = [A] <sub>0</sub> [k <sub>1</sub> /(k <sub>1</sub> - k <sub>2</sub> )] [exp (-k <sub>2</sub> t) - exp (-k <sub>1</sub> t)] [C] = [A] <sub>0</sub> [1 + [k <sub>2</sub> /(k <sub>1</sub> + k <sub>2</sub> )] exp (-k <sub>1</sub> t) - [k <sub>1</sub> /(k <sub>1</sub> - k <sub>2</sub> )] exp (-k <sub>2</sub> t)]
8	1	$A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B$	k <sub>1</sub> [A] - k <sub>-1</sub> ([A] <sub>0</sub> - [A])	$\ln \frac{[A]_0 - [A]_{eq}}{[A] - [A]_{eq}} = (k_1 + k_{-1}) t^{*1}$
9	1,2	$A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B + C$	k <sub>1</sub> [A] - k <sub>-1</sub> ([A] <sub>0</sub> - [A]) <sup>2</sup>	$\frac{[A]_0 - [A]_{eq}}{[A]_0 + [A]_{eq}} \ln \frac{[A]_0^2 - [A]_{eq}[A]}{([A] - [A]_{eq})[A]_0} = k_1 t^{*2}$
10	2,1	$A + B \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} C$	k <sub>1</sub> [A] <sup>2</sup> - k <sub>-1</sub> ([A] <sub>0</sub> - [A])	$\frac{[A]_0 - [A]_{eq}}{[A]_{eq} (2[A]_0 - [A]_{eq})} \ln \frac{[A]_0[A]_{eq}([A]_0 - [A]_{eq}) + ([A]_0 - [A]_{eq})^2[A]}{([A] - [A]_{eq})[A]_0^2} = k_1 t^{*3}$

\*1 : t=0 における生成物 B の濃度は 0 とする。緩和時間 τ=1/(k<sub>1</sub> + k<sub>-1</sub>)

\*2 : t=0 における生成物 B, C の濃度は 0 とする。緩和時間 τ=1/{k<sub>1</sub> + k<sub>-1</sub> ([B]<sub>eq</sub> + [C]<sub>eq</sub>)}

\*3 : t=0 における生成物 C の濃度は 0 とする。緩和時間 τ=1/{k<sub>1</sub> ([A]<sub>eq</sub> + [B]<sub>eq</sub>) + k<sub>-1</sub>}

$$\frac{dx}{dt} = k([A]_0 - x)([B]_0 - x) \dots\dots\dots(3.29)$$

$$\frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln \left( \frac{[B]_0[A]}{[A]_0[B]} \right) = kt \dots\dots\dots(3.33)$$

となる。初期条件として t=0 のとき x=0 であるから、積分形は

$$\int_0^x \frac{dx}{([A]_0 - x)([B]_0 - x)} = k \int_0^t dt \dots\dots\dots(3.30)$$

である。2・2 節で示した式(2.9)を使って左辺を積分すると、

$$\int_0^x \frac{dx}{([A]_0 - x)([B]_0 - x)} = \frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \left\{ \ln \left( \frac{[A]_0}{[A]_0 - x} \right) - \ln \left( \frac{[B]_0}{[B]_0 - x} \right) \right\} \dots\dots\dots(3.31)$$

ここで、[A] = [A]<sub>0</sub> - x, [B] = [B]<sub>0</sub> - x の関係を使い、二つの対数項を整理すると、

$$\ln \left( \frac{[A]_0}{[A]_0 - x} \right) - \ln \left( \frac{[B]_0}{[B]_0 - x} \right) = \ln \left( \frac{[B]/[B]_0}{[A]/[A]_0} \right) \dots\dots\dots(3.32)$$

従って、式(3.30)から、

同様の計算により、次数の違う速度式でも積分形速度式が得られる。代表的な速度式および積分形速度式を、表 1 にまとめた<sup>4)</sup>。

#### 4 反応速度と平衡

すべての正方向の反応は、その逆方向の反応を伴う。そして、実際の反応はすべて平衡状態に向かって進み、逆反応がしだいに重要になってくる。そこで本章では、反応速度と平衡の関係について説明する。

反応の初期で生成物がほとんどないときには、逆反応の速度は無視できる。しかし、生成物の濃度が増加するにつれて、それが分解して反応物に戻る速度がしだいに大きくなる。平衡では、逆反応の速度が正反応の速度と等しくなり、このときの反応物と生成物の量の比は、その反応の平衡定数の値で決まる。例えば、次の反応について考える。

正反応 (A → B) : (B の生成速度) = k[A]

逆反応 (B → A) : (B の分解速度) = k'[B]

B の正味の生成速度は、B の生成速度と分解速度の差で

あるから、

$$\frac{d[B]}{dt} = k[A] - k'[B] \dots\dots\dots(4.1)$$

である。反応が平衡に達した後は、AとBの正味の量は一定となる。このときA、Bの濃度をそれぞれ  $[A]_{eq}$  および  $[B]_{eq}$  とすると、 $d[B]/dt=0$  であるから、 $k[A]_{eq}=k'[B]_{eq}$  となる。従って、この反応の平衡定数  $K$  と速度定数  $k$  および  $k'$  との間には、

$$K = \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} = \frac{k}{k'} \dots\dots\dots(4.2)$$

の関係がある。ここで、正反応の速度定数が逆反応の速度定数より非常に大きい場合は  $K \gg 1$  であり、逆の場合は  $K \ll 1$  である。

反応の平衡定数  $K$  は、長時間が経過して反応が平衡に達した後の、反応物と生成物の濃度の比を与えるものである。一方、平衡に達するまでの途中の段階での反応物および生成物の濃度を知るためには、積分形速度式が必要となる。そこで、積分形速度式の算出方法を、以下に簡単に説明する。

まず、Aの濃度は正反応により減少するとともに、逆反応により増加する。従って、正味の変化は、

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] + k'[B] \dots\dots\dots(4.3)$$

となる。Aの初濃度を  $[A]_0$  とし、初めはBが存在しなかったとすると、常に、 $[A] + [B] = [A]_0$  の関係がある。従って、

$$\begin{aligned} \frac{d[A]}{dt} &= -k[A] + k'([A]_0 - [A]) \\ &= -(k + k')[A] + k'[A]_0 \dots\dots\dots(4.4) \end{aligned}$$

計算は省略するが、この微分方程式の解は式(4.5)となる。

$$[A] = \frac{k' + ke^{-(k+k')t}}{k + k'} [A]_0 \dots\dots\dots(4.5)$$

また、式(4.5)と  $[B] = [A]_0 - [A]$  から、式(4.6)が得られる。

$$[B] = \frac{k\{1 - e^{-(k+k')t}\}}{k + k'} [A]_0 \dots\dots\dots(4.6)$$

時間の経過とともに、AおよびBの濃度はその初期値から出発して、次第に最後の平衡値へ向かって変化する。平衡値を求めるために、式(4.5)および式(4.6)において  $t \rightarrow \infty$  とすると、 $e^{-t} \rightarrow 0$  であるから、

$$[A]_{eq} = \frac{k'}{k + k'} [A]_0 \dots\dots\dots(4.7)$$

$$[B]_{eq} = \frac{k}{k + k'} [A]_0 \dots\dots\dots(4.8)$$

となる。この二つの式の比が、式(4.2)の平衡定数であることが、すぐに確認できる。

## 5 反応速度論の研究に使われる実験法

反応速度論の研究に使われる実験法および時間スケールの範囲を表2に示す<sup>1)</sup>。このうち、本章ではストップフロー法、緩和法、および超高速分光法について簡単に説明する。

### 5・1 ストップフロー法 (stopped-flow method)

図1は、ストップフロー法の測定設備の模式図である。この方法では、2種の反応物の溶液をそれぞれ押し出しシリンジに入れ、両者を同時に混合室に流し込み、2液を迅速に混合することによって反応を開始させる。混合室では溶液が乱流になり、急速にかつ完全に混合す

表2 反応速度論の研究に使われる実験法<sup>1)</sup>

方 法	時間スケール [秒]
超高速分光法	$10^{-15} \sim$
蛍光減衰測定	$10^{-10} \sim 10^{-6}$
超音波吸収法	$10^{-10} \sim 10^{-4}$
電子スピン共鳴法	$10^{-9} \sim 10^{-4}$
電場ジャンプ法	$10^{-7} \sim 1$
温度ジャンプ法	$10^{-6} \sim 1$
りん光減衰測定	$10^{-6} \sim 10$
核磁気共鳴法	$10^{-5} \sim 1$
圧力ジャンプ法	$10^{-5} \sim$
ストップフロー法	$10^{-3} \sim$

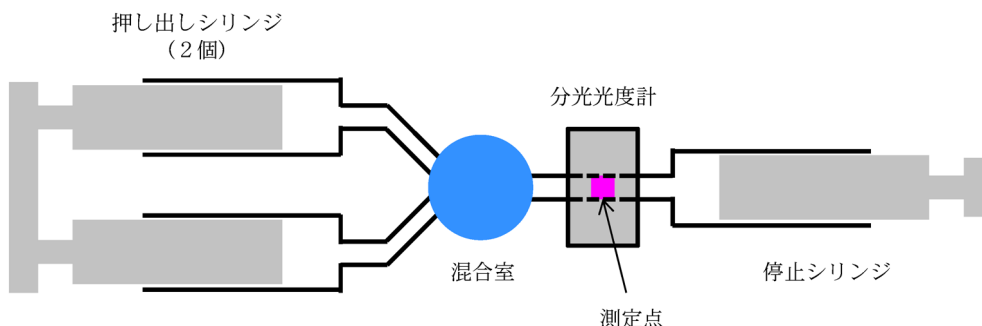


図1 ストップフロー法の測定設備<sup>1)</sup>

る。混合室の後方には測定点および停止シリンジを設置する。混合液が流入するにつれて停止シリンジのピストンが押し出されるが、一定量の混合液が流入すると、そこでピストンが停止する。測定点が混合液で満たされた瞬間が、反応開始時刻に相当する。完全に混合した溶液中で反応が継続するため、この反応の時間変化を分光光度法で追跡する。この方法は、混合液の流れを急激に停止させたうえで反応の時間変化を追跡することにより、反応経過が直接記録できるという特長がある。また、測定点の容積が小さいため、試料量が少ないケース、例えば生化学反応の速度の研究に適している。

## 5・2 緩和法 (relaxation method)

緩和法では、すでに平衡に達している反応系について、温度や圧力、pHなどの条件を急激に変化させる。すると、それまでの平衡状態にあった反応系は、新しい条件に置かれた瞬間に初期状態となったのち、新しい平衡状態に向かって移行する。この現象を緩和といい、その様子を分光学的に追跡する。新しい平衡状態への移行の速度は正逆両反応の速度に依存するため、この緩和過程を追跡することにより、正逆両反応の速度を知ることができる。

緩和法の一例として、1953年にEigenが開発した温度ジャンプ法について、以下に説明する。この方法では、平衡状態にある反応系の温度を瞬時に上昇させる。例えば、反応物AとBの平衡  $A \rightleftharpoons B$  において、正反応、逆反応ともに1次反応であるとし、急に温度ジャンプを加える場合について考える。最初の温度で、速度定数が  $k_a'$  と  $k_b'$  であったとき、[A]の正味の変化速度は、

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_a'[A] + k_b'[B] \quad \dots\dots\dots (5.1)$$

である。また、最初の温度での平衡濃度を  $[A]_{eq}'$ ,  $[B]_{eq}'$  とすると、

$$k_a'[A]_{eq}' = k_b'[B]_{eq}' \quad \dots\dots\dots (5.2)$$

である。温度が急に上昇したとき、速度定数は変化する(それぞれ、 $k_a$ ,  $k_b$  とする)ものの、その瞬間のAとBの濃度は、それまでの平衡濃度にある。そしてその後、新しい平衡濃度 ( $[A]_{eq}$ ,  $[B]_{eq}$ ) へ移行するが、これらは

$$k_a[A]_{eq} = k_b[B]_{eq} \quad \dots\dots\dots (5.3)$$

に従う。

[A] および [B] の新しい温度における平衡濃度からのずれを  $x$  とすると、 $[A] = x + [A]_{eq}$ ,  $[B] = [B]_{eq} - x$  である。この二つの式と式(5.3)を用いて、[A] についての式(5.4)を得る。

$$\begin{aligned} \frac{d[A]}{dt} &= -k_a(x + [A]_{eq}) + k_b([B]_{eq} - x) \\ &= -(k_a + k_b)x \quad \dots\dots\dots (5.4) \end{aligned}$$

また、 $[A] = x + [A]_{eq}$  から、 $d[A]/dt = dx/dt$  であるから、式(5.4)は

$$\frac{dx}{dt} = -(k_a + k_b)x \quad \dots\dots\dots (5.5)$$

となる。積分するため、式(5.5)を以下のように変形する。

$$\frac{dx}{x} = -(k_a + k_b)dt \quad \dots\dots\dots (5.6)$$

この両辺を積分する。 $t=0$  のとき、 $x$  が初期値  $x_0$  であるとすると、積分式は、

$$\int_{x_0}^x \frac{dx}{x} = -(k_a + k_b) \int_0^t dt \quad \dots\dots\dots (5.7)$$

従って、

$$\ln \frac{x}{x_0} = -(k_a + k_b)t \quad \dots\dots\dots (5.8)$$

すなわち、

$$x = x_0 e^{-t/\tau} \quad \dots\dots\dots (5.9)$$

ここで、 $\tau$  を緩和時間 (relaxation time) と呼び、

$$\frac{1}{\tau} = k_a + k_b \quad \dots\dots\dots (5.10)$$

である。

式(5.9)より、平衡状態にある反応系に急に温度ジャンプ加えると、反応系は新しい平衡状態に向かって指数関数的に緩和することがわかる。ここで  $x$  は新しい温度における平衡濃度からのずれであり、 $x_0$  は温度ジャンプ直後における  $x$  の値である。ここで、新しい温度における平衡定数は  $K = k_a/k_b$  であるから、平衡定数  $K$  と緩和時間  $\tau$  の測定を組み合わせることにより、 $k_a$  および  $k_b$  を別々に求めることができる。

## 5・3 超高速分光法

非常に速い反応を研究するため、PorterとNorrishは1949年に、閃光光分解法 (flash photolysis) を開発した。これは、瞬間的な光 (主閃光) を系に与えて反応状態とし、次に第二の瞬間的な光 (副閃光) によって反応中間体などのスペクトルを測定する方法である。この方法は、超高速分光法 (ポンプ-プローブ法) として、現在の超高速反応の研究に引き継がれている。

PorterとNorrishは希ガスが封入してある放電管を用いたので、閃光の時間幅 (これを時間分解能という) がマイクロ秒 ( $10^{-6}$  s,  $\mu$ s) 程度であった。現在は光パルスとしてレーザーが用いられ、時間分解能はピコ秒 ( $10^{-12}$  s, ps) からフェムト秒 ( $10^{-15}$  s, fs) である。図2は、光で開始する超高速化学反応を研究するための、

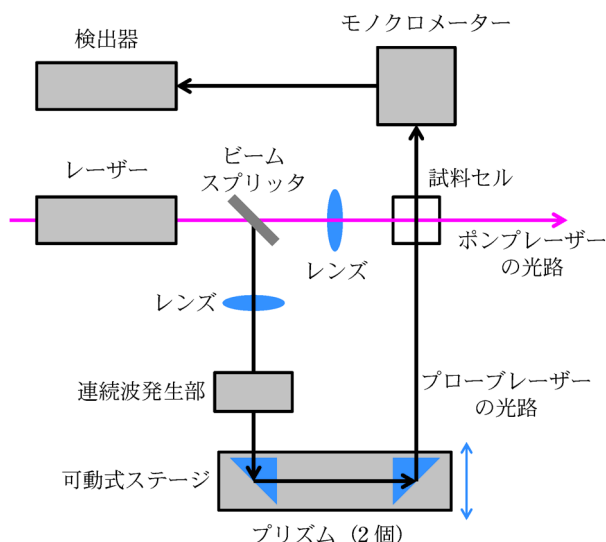
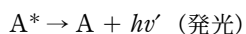
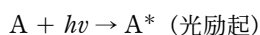


図2 時間分解吸収分光法の測定設備<sup>1)</sup>

時間分解吸収分光法の測定設備の模式図である。この装置では、単色のポンピング用のレーザーパルス（ポンプレーザー）と、白色光の検出用プローブパルス（プローブレーザー）の両方を、同じパルスレーザーで作る。例えば、単色のポンプレーザーにより、分子Aを電子励起状態A\*に励起し、このA\*が蛍光またはりん光として光子を出すか、または別の分子Bと反応して生成物Cとなる反応について考える。この反応は以下の三つの反応式で表される。ここで、ABは中間体または活性錯合体を表す。



この反応中に、試料の吸収スペクトルが時間変化する様子を追跡することにより、注目する化学種が生成または消滅する速度を決定する。この測定は、試料にポンプレーザーを照射した後、色々な時刻に白色光のプローブレーザーを照射して行う。なお、白色光のプローブレーザーは連続波発生法により発生させる。すなわち、元のパルスレーザーを、水や四塩化炭素などの液体を入れた容器に焦点を結ばせて、広範囲の振動数を持つプローブレーザーを発生させる。また、ポンプレーザーとプローブレーザーに時間差を与えるために、一方のレーザーが試料に到達する前に、少し長い距離を走らせる。例えば、走行距離の差 $\Delta d$ を3mmにすると、二つのレーザーの時間差は $\Delta d/c=10$  psとなる（ここで $c$ は光の速度である）。図2において、プローブレーザーが走行す

る2個のプリズムの位置を調整することにより、ポンプレーザーおよびプローブレーザーの走行距離の差、すなわち試料に照射される時間を調整する。

図2の装置の配置を変更することにより、蛍光寿命測定や時間分解ラマンスペクトル測定を行うことも可能である。例えば、A\*の蛍光寿命を測定するためにはAを励起し、高速光検出系を使って、励起パルス照射の後の蛍光強度を追跡する。また、特定の化学種のラマンスペクトルを得るためには、まず特定の波長のパルスレーザーを照射して反応を開始させる。そしてその直後に、狙った化学種に別のパルスレーザーを照射し、その化学種のラマンスペクトル測定を行う。

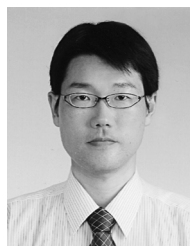
## 6 おわりに

反応速度を研究する意義は、反応混合物がどのような速度で平衡に近づくかを予測できるとともに、反応機構を推定できることにある。そして、そのような知見に基づいて、反応速度を制御するための有効な方針を立てることができる。本稿が、反応速度論を理解したい初学者のための一助となれば幸いである。

最後に、微分方程式を理解するためのユニークな入門書として、文献6を挙げておく。この文献では、さまざまな物理現象や化学反応をイメージしながら微分方程式を作る方法がわかりやすく説明されており、微分方程式および反応速度論の入門書として好適である。

## 文献

- 1) P. Atkins, J. de Paula 著, 稲葉 章, 中川敦史訳: “アトキンス 生命科学のための物理化学”, (2008), (東京化学同人).
- 2) 和達三樹: “物理のための数学”, (1983), (岩波書店).
- 3) 藤川高志, 朝倉清高: “化学のための数学”, (2004), (裳華房).
- 4) 日本化学会編: “第4版 実験化学講座 11 反応と速度”, (1993), (丸善).
- 5) 慶伊富長: “反応速度論 (第3版)”, (2001), (東京化学同人).
- 6) 斎藤恭一: “道具としての微分方程式”, (1994), (講談社).



小木 修 (Osamu Kogi)

(株)日立製作所横浜研究所 (〒244-0817 横浜市戸塚区吉田町 292)。北海道大学大学院理学研究科修了。博士 (理学)。《現在の研究テーマ》生体試料分析技術の研究・開発。《主な著書》“Single Organic Nanoparticles” (分担執筆) (Springer)。E-mail: osamu.kogi.mq@hitachi.com