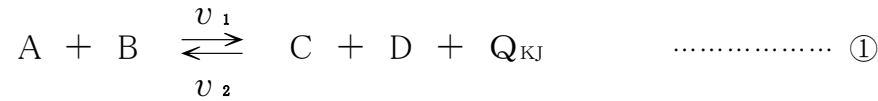


# アレニウスの式

(No.06)

活性化エネルギーと温度による平衡の移動

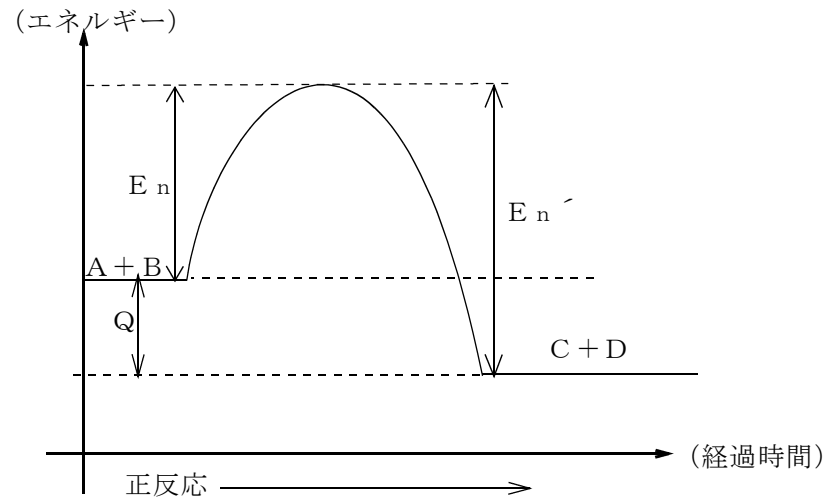


平衡状態のとき  $v_1 = v_2$

$$\begin{aligned} v_1 &= k_1 [A][B] \\ v_2 &= k_2 [C][D] \end{aligned}$$

$$\therefore k_1 [A] [B] = k_2 [C] [D]$$

$$\therefore K (\text{平衡定数}) = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C] [D]}{[A] [B]} \quad \dots\dots\dots \textcircled{a}$$



Q : 反応熱  
 $E_n$  : 正反応の活性化エネルギー  
 $E_n'$  : 逆反応の活性化エネルギー

**アレニウスの式**はある温度での化学反応の速度を予測する式である。  
 1889年に、スウェーデンの科学者アレニウスが提唱した。

速度定数  $k$  は  $k = A e^{\frac{-E}{RT}}$  で表される。

反応速度は、温度が高く、活性化エネルギーが小さいと速くなる。

A: 温度に無関係な定数(度数因子)      E: 活性化エネルギー  
 R: 気体定数      T: 絶対温度

気体反応の衝突説によれば、Aは反応する分子間の毎秒の衝突回数、指数項はこの衝突のなかで実際に反応をおこすものの割合を示す。

$$k = A e^{\frac{-E}{RT}} \quad \text{の両辺の自然対数をとると} \quad \log_e k = \frac{-E}{RT} + \log_e A \quad \text{となる。}$$

下のように変数をとれば

$$y = \log_e k, \quad m = \frac{-E}{R}, \quad x = \frac{1}{T}, \quad b = \log_e A$$

対数グラフで、 $y = mx + b$ の直線になる。この形式で描いたグラフはアレニウスプロットと呼ばれる。

ところで、 $k_1 = A e^{-\frac{E_n}{RT}}$  (アレニウスの式)

$$k_2 = A e^{-\frac{E_n'}{RT}} \quad \text{だから}$$

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{A e^{-\frac{E_n}{RT}}}{A e^{-\frac{E_n'}{RT}}} = e^{-\frac{E_n}{RT}} \times e^{\frac{E_n'}{RT}} = e^{\frac{E_n' - E_n}{RT}}$$

$$\therefore K = e^{\frac{E_n' - E_n}{RT}}$$

両辺の対数をとって

$$\log_e K = \frac{E_n' - E_n}{RT} = \frac{Q}{RT} \quad \dots\dots\dots \textcircled{b} \quad (E_n' - E_n) \text{ は反応熱である。}$$

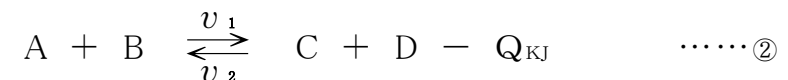
$Q > 0$  のとき(発熱反応では)、⑥式より Tが大きくなればKの値は小さくなる。  
 ⑥式より、発熱反応では、温度が高くなればA, Bは増加し、C, Dは減少する。  
 よって、①式で平衡は左(←)に移動する。  
 すなわち、加熱(温度上昇)によって、逆反応である吸熱反応が起こる。  
発熱反応では、加熱すると、吸熱方向(←)に平衡が移動する。

同様に

$Q < 0$  のとき(吸熱反応では)、⑥式より Tが大きくなればKの値は大きくなる。

$$K = \frac{[C] [D]}{[A] [B]} \quad \text{だから}$$

吸熱反応では、温度が高くなればC, Dは増加し、A, B減少はする。



よって、②式で平衡は右(→)に移動する。  
 すなわち、加熱(温度上昇)によって、吸熱反応が起こる。  
吸熱反応では、加熱すると、吸熱方向(→)に平衡が移動する。