

環境化学研究への反応速度論の応用

1. 地球の物質進化は絶えず進行している
2. 反応速度論とは何か？
3. 反応速度と速度定数
4. 反応次数
5. 速度定数と活性化エネルギー
6. 活性化エネルギーの測定方法
7. 速度論的解析手法の応用

1. 地球の物質進化は絶えず進行している

地球の物質進化とは？

マクロな視点：岩石の風化、 土壌の生成、 水組成の変化、 大気組成の変化
土壌劣化、砂漠化 土壌・水質汚染 大気汚染、地球温暖化

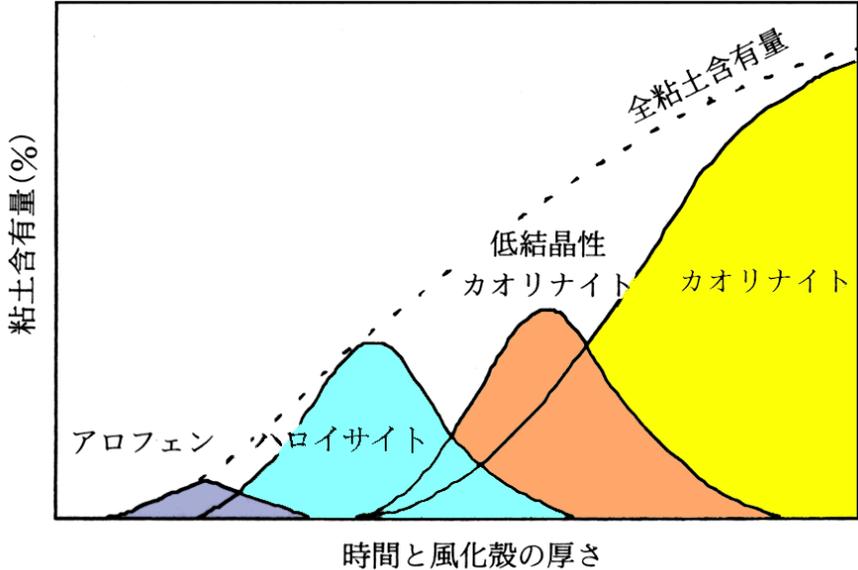
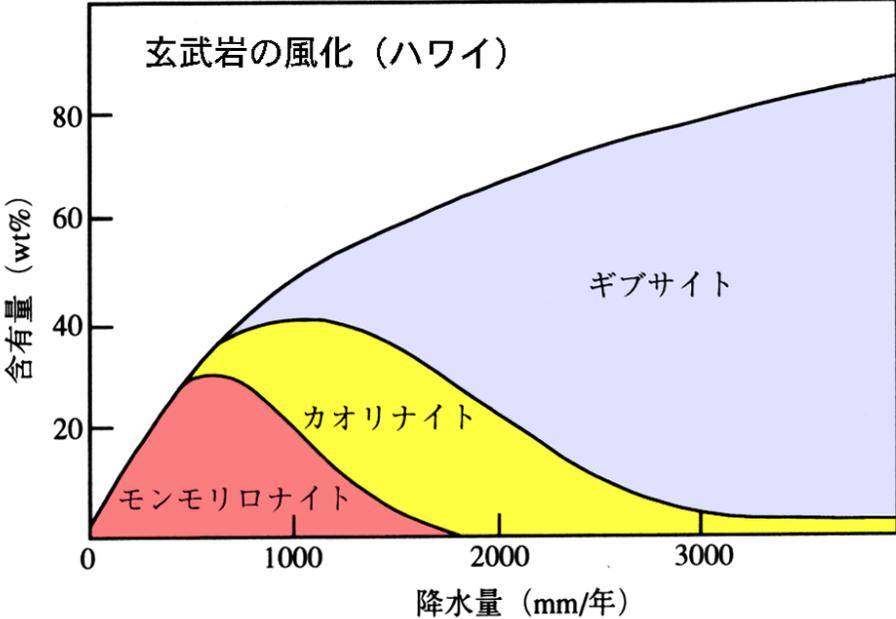
ミクロな視点：「物質」の定義.....地球構成物質の最小単位 = 「鉱物」
鉱物の溶解と析出



地球環境の変化：地球サブシステム（固体物質圏—水圏—大気圏—生命圏）
での元素循環の変化

固体物質圏を中心とした元素循環 → 鉱物の溶解と析出

風化作用による鉱物生成



温泉水からの鉱物生成

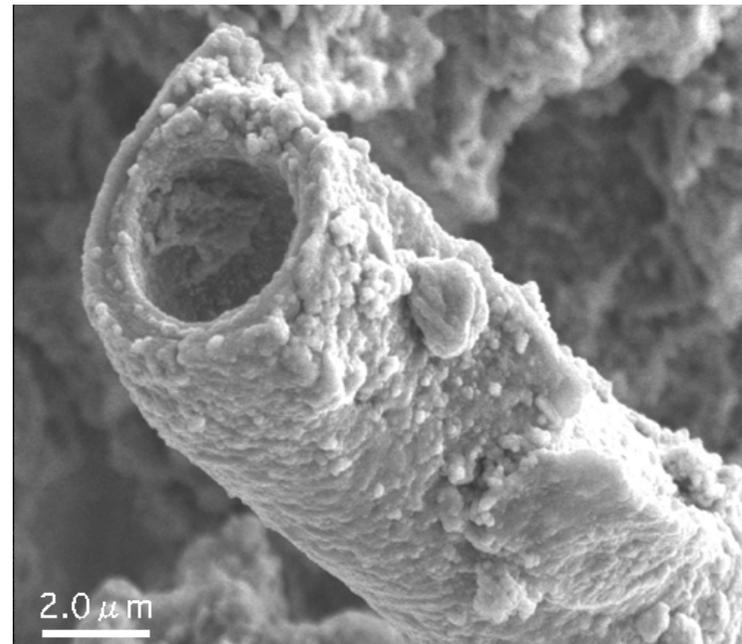
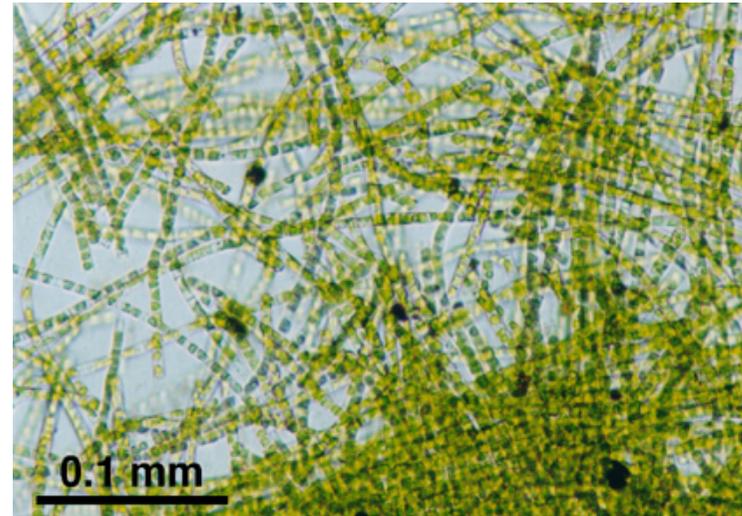
指宿温泉での鉄鉱物の生成



霧島丸尾温泉でのシリカ鉱物の生成



湧水からの鉱物生成



溶液からの鉱物の析出反応

Dissolution of anorthite



Reaction of Ca ions



Reaction of Al ions



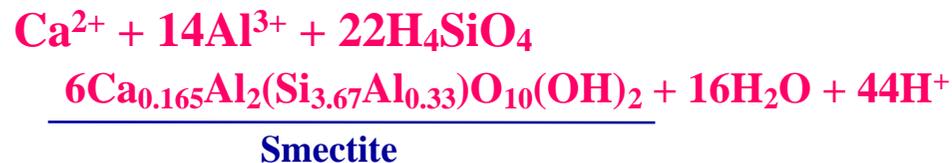
Reaction of H_4SiO_4 ions



Reaction of Al and H_4SiO_4 ions



Reaction of Ca, Al, and H_4SiO_4 ions



Dissolution of fayalite (olivine)



Dissolution of ferrosilite (pyroxene)



Oxidation of Fe^{2+}



Precipitation of Fe^{3+}

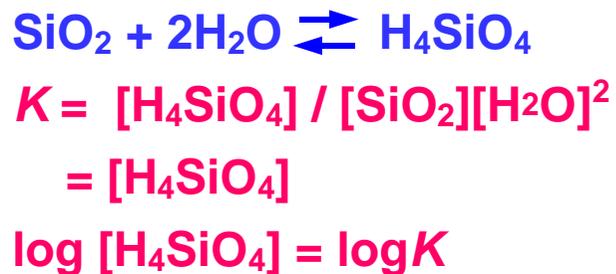
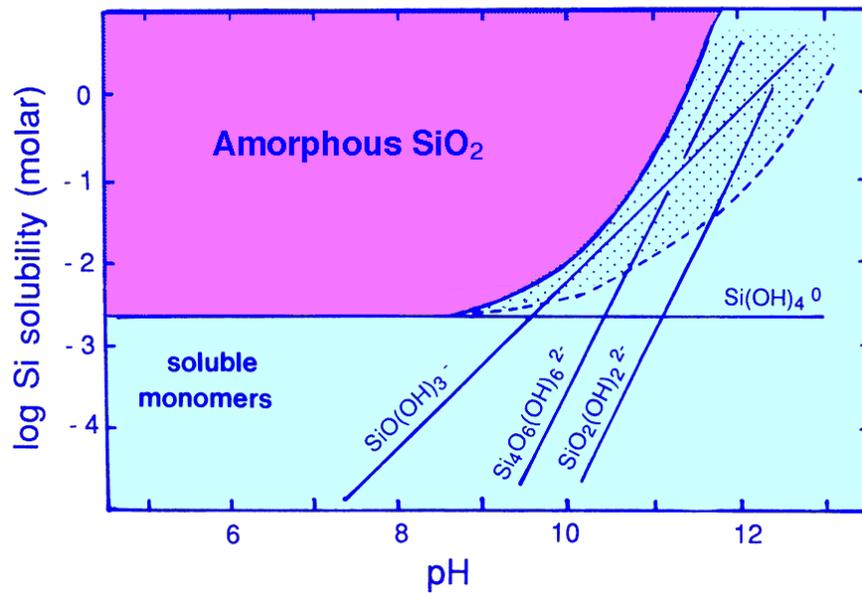


Crystalization of Fe_2O_3

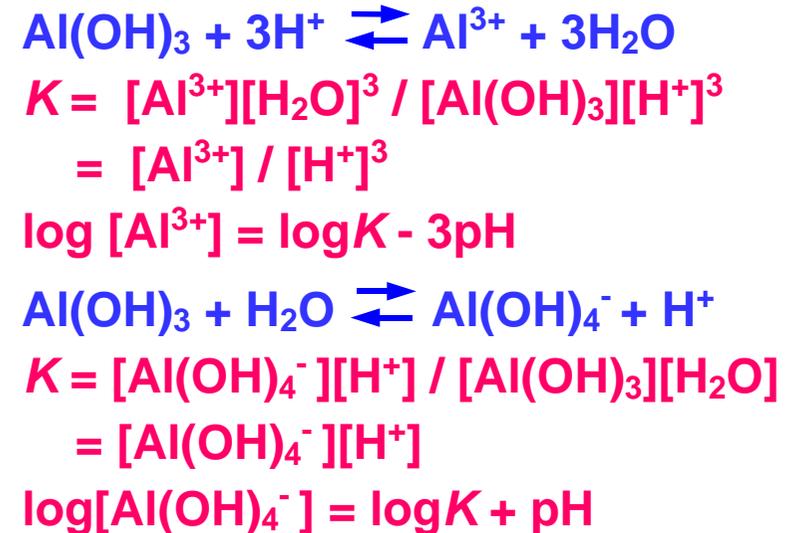
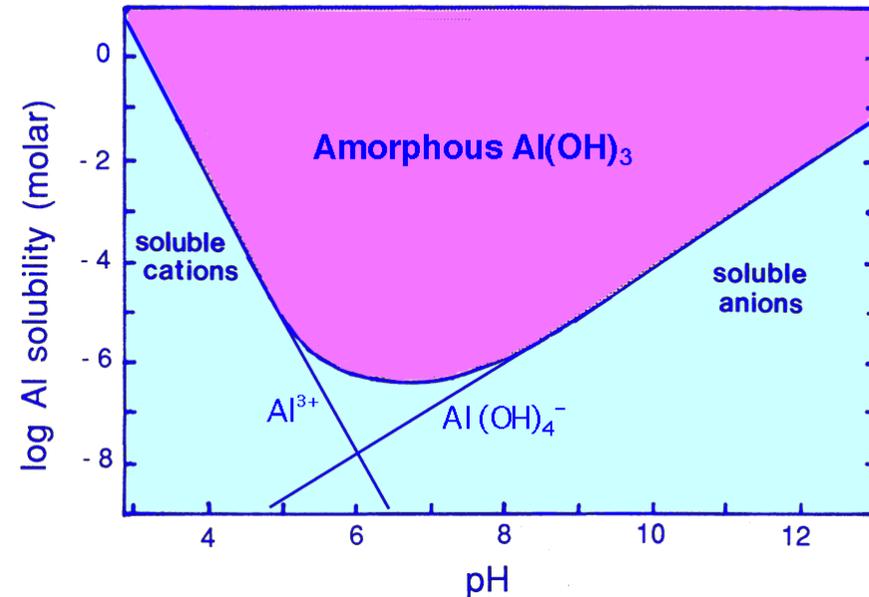


鋁物の析出 (1) : Si, Al単成分系

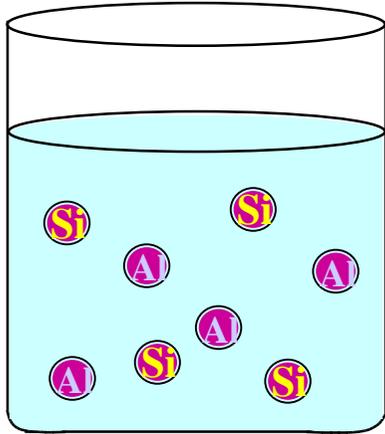
Solubility of Si



Solubility of Al



2. 反応速度論とは何か？ (1)



化学平衡論 (静的過程)



$$K = [\text{Al}^{3+}]^2[\text{H}_4\text{SiO}_4]^2 / [\text{H}^+]^6 \dots \text{Equilibrium states}$$

$$\log K = 5.726$$
$$H = -35.28 \text{ kcal}$$

Data from Minteq.dat

$$IAP = [\text{Al}^{3+}]^2[\text{H}_4\text{SiO}_4]^2 / [\text{H}^+]^6 \dots \text{Actual states}$$

$$SI = \log(IAP/K)$$

$SI > 0$ ($IAP > K$) → Precipitation of kaolinite

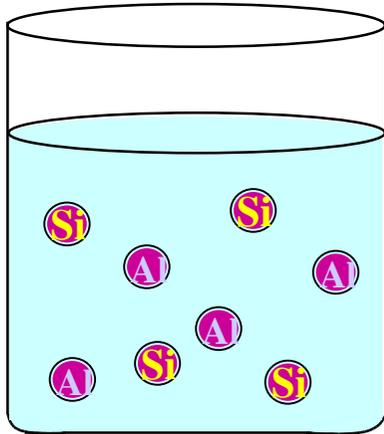
$SI < 0$ ($IAP < K$) → Dissolution of kaolinite

$SI = 0$ ($IAP = K$) → Equilibrium of kaolinite with solution

化学平衡論で得られる情報

現時点と終点の化学状態 → 化学反応の進行方向と進行量

反応速度論とは何か？ (2)



反応速度論(動的過程)



反応速度論から得られる情報

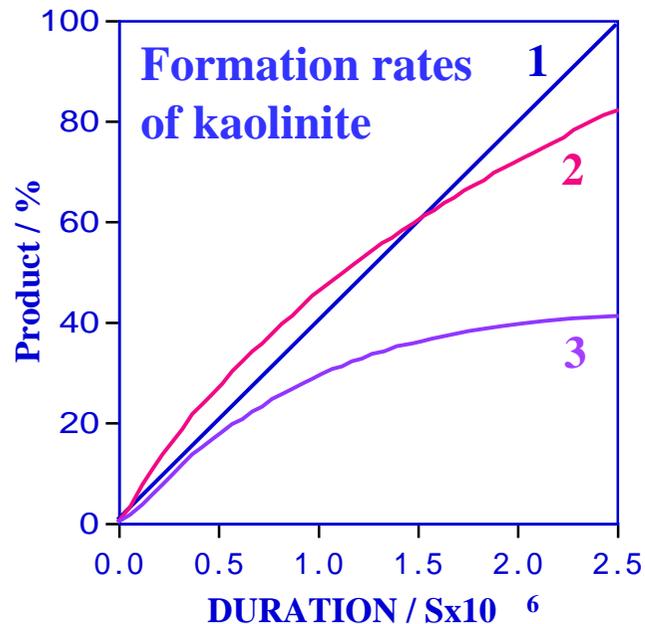
反応次数

反応速度定数

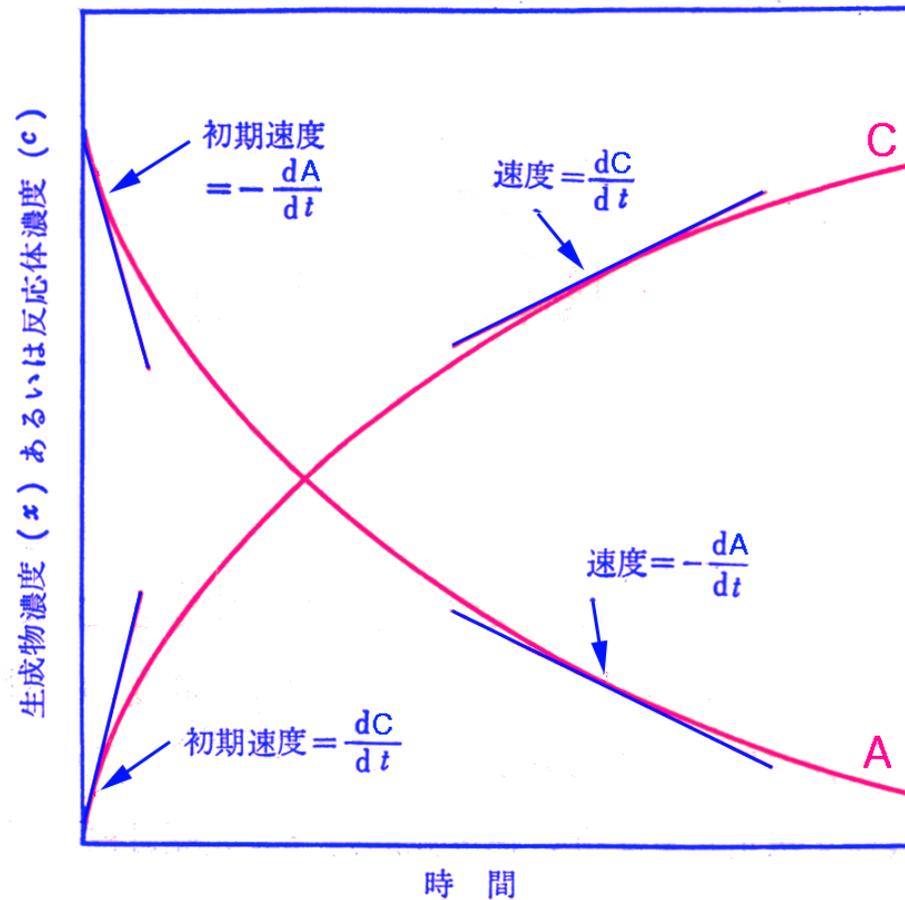
速度を支配する因子(律速過程)

活性化エネルギー

反応機構



反応速度と反応次数



反応速度 (Reaction rate)

$$v = d[A]/dt, v = d[B]/dt$$

$$v = d[C]/dt, v = d[D]/dt$$

反応次数 (Reaction order)

$$v = d[A]/dt = -k \cdot [A] [B]$$

$$v = d[C]/dt = k \cdot [C] [D]$$

+ : 反応次数

k : 速度定数

$$+ = 0 \rightarrow 0 \text{ 次反応}$$

$$+ = 1 \rightarrow 1 \text{ 次反応}$$

$$+ = 2 \rightarrow 2 \text{ 次反応}$$

$$+ = 3 \rightarrow 3 \text{ 次反応}$$

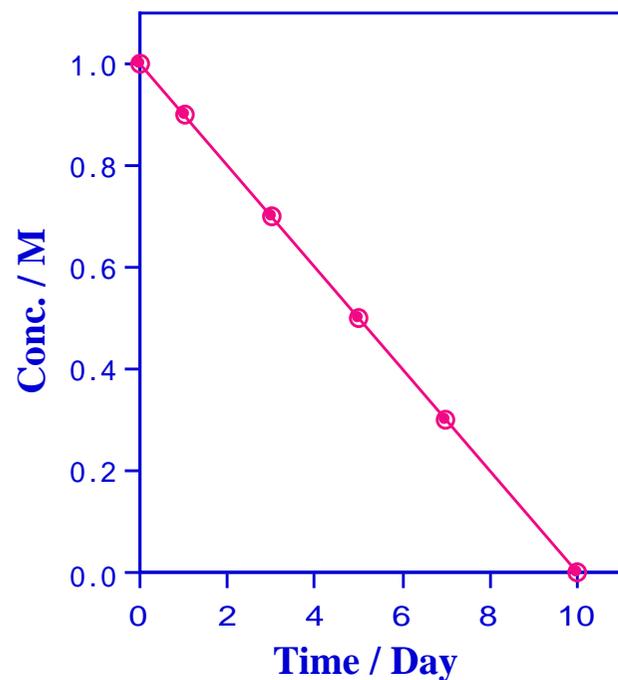
$$+ = n \rightarrow n \text{ 次反応}$$

反応次数と濃度変化



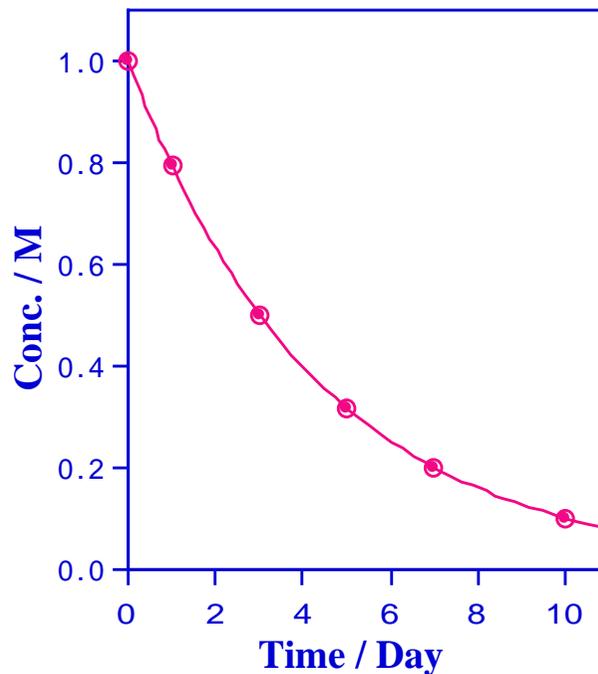
0 次反応

$$\begin{aligned} \nu &= -k \cdot [A] \quad [B] \\ &= -k \end{aligned}$$



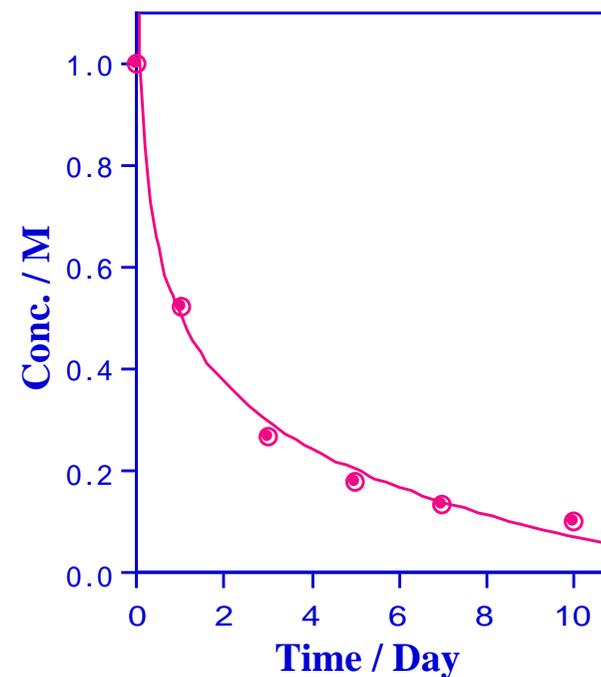
1 次反応

$$\begin{aligned} \nu &= -k \cdot [A] \quad [B] \\ &= -k \cdot [A] \end{aligned}$$



2 次反応

$$\begin{aligned} \nu &= -k \cdot [A] \quad [B] \\ &= -k \cdot [A][B] \end{aligned}$$



反応次数と速度定数

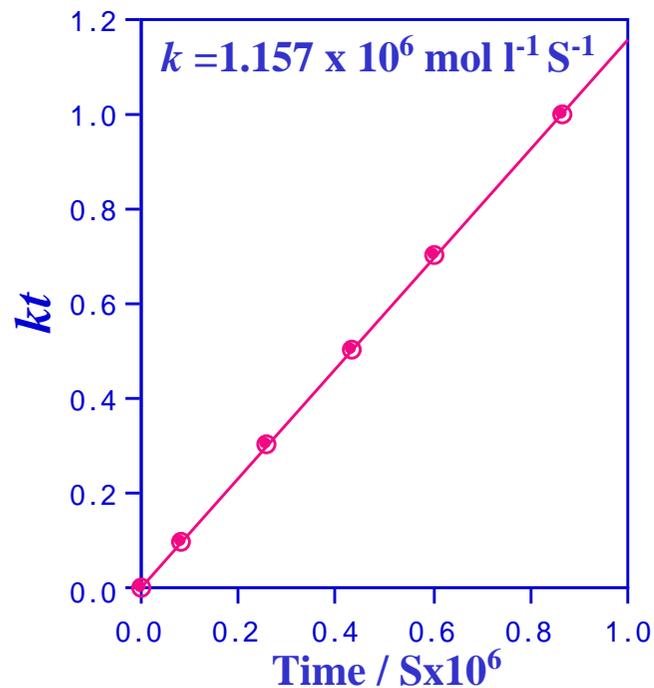
0 次反応

$$\begin{aligned}v &= -k \cdot [A] \quad [B] \\ &= -k\end{aligned}$$

$$k = 1/t \cdot (a_0 - a_t)$$

$$k t = (a_0 - a_t)$$

$$\text{Units} = \text{mol l}^{-1} \text{S}^{-1}$$



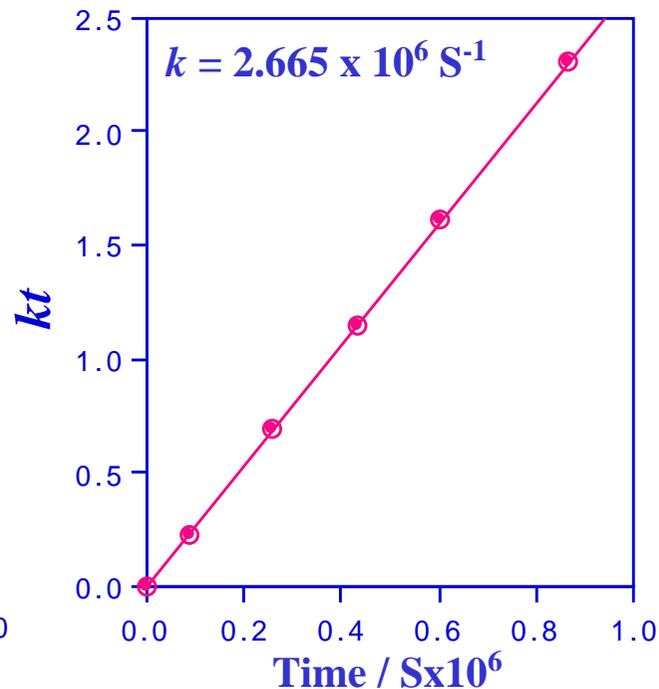
1 次反応

$$\begin{aligned}v &= -k \cdot [A] \quad [B] \\ &= -k \cdot [A]\end{aligned}$$

$$k = 1/t \cdot \ln(a_0/a_t)$$

$$k t = \ln(a_0/a_t)$$

$$\text{Units} = \text{S}^{-1}$$



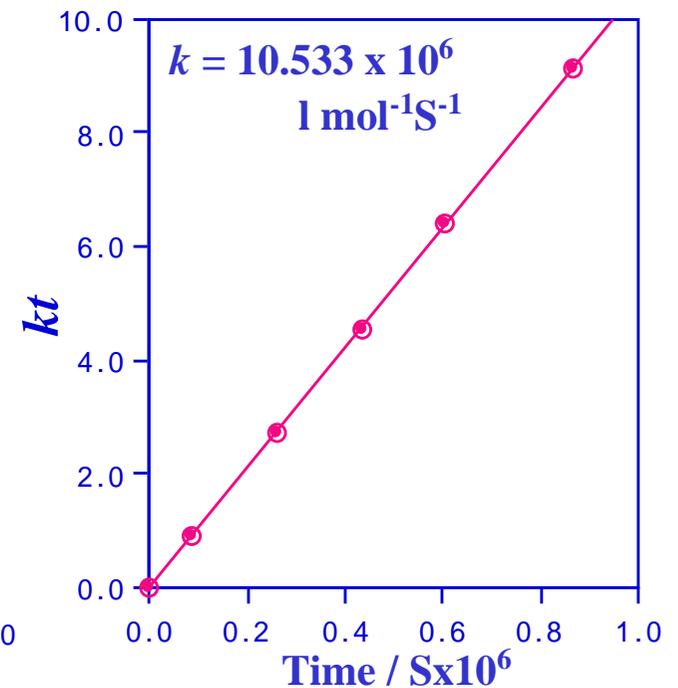
2 次反応

$$\begin{aligned}v &= -k \cdot [A] \quad [B] \\ &= -k \cdot [A][B]\end{aligned}$$

$$k = 1/t \cdot (a_0 - a_t/a_0a_t)$$

$$k t = (a_0 - a_t)/a_0a_t$$

$$\text{Units} = \text{l mol}^{-1} \text{S}^{-1}$$



速度定数と活性化エネルギー

アレニウスの式

$$k = A \exp(-E/RT)$$

k : 速度定数, A : 頻度因子, E : 活性化エネルギー
 R : ガス定数, T : 絶対温度

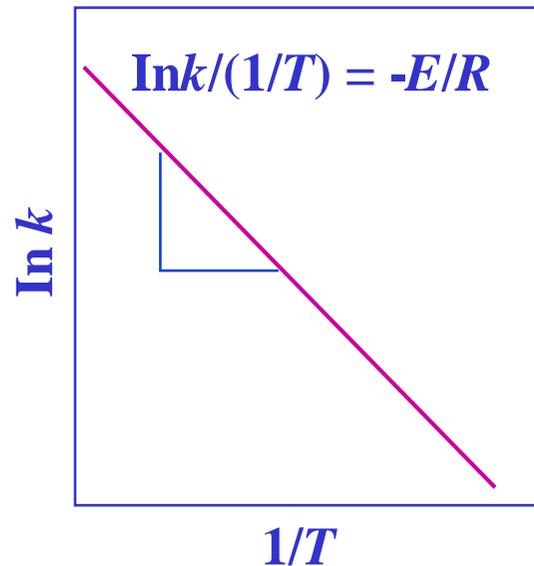
$$\ln k = \ln A - E/RT \dots \text{自然対数}$$

$$\log k = \log A - E/2.303RT \dots \text{常用対数}$$

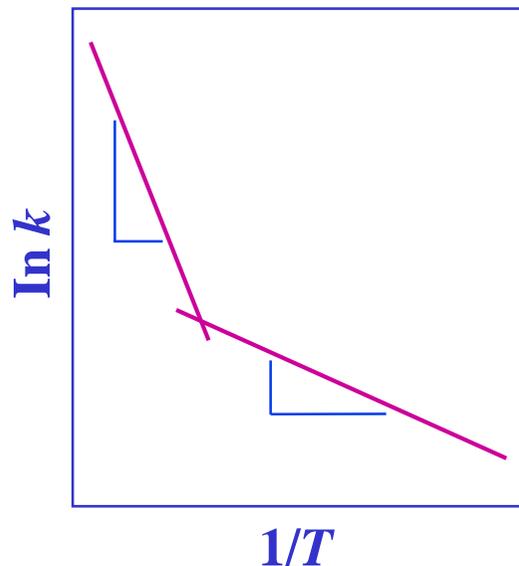
反応機構が同じ \rightarrow 活性化エネルギーは同じ

反応機構が異なる \rightarrow 活性化エネルギーは異なる

A) 単一の反応機構



B) 異なる反応機構



アレニウスプロット

直線の傾き $a = -E/R$

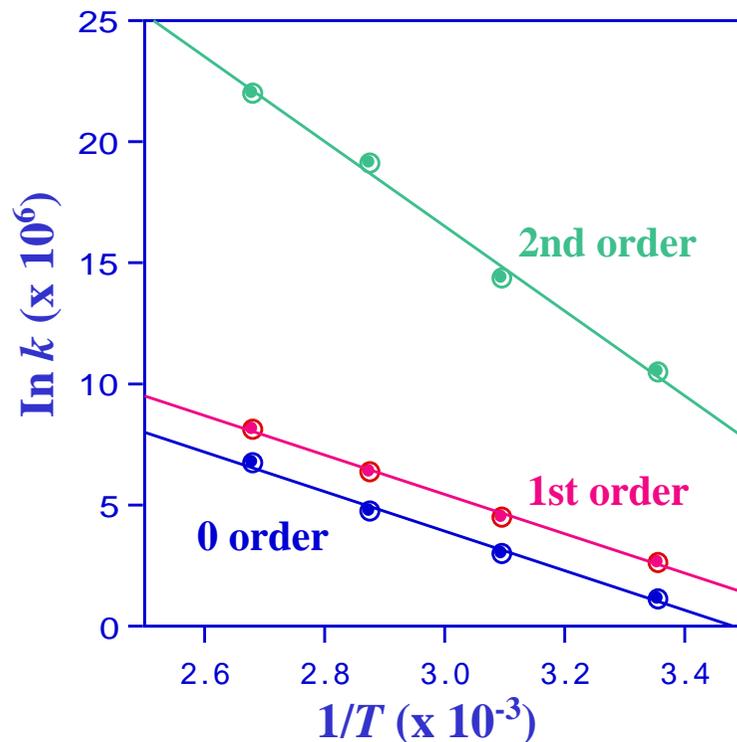
$$E = -aR$$

$$= -a \times 1.987 \text{ (Kcal/mol)}$$

活性化エネルギーの測定

Rate constants of the three chemical reactions

Temp (C)	Temp (K)	1/T	Ink (0 order)	Ink (1st order)	Ink (2nd order)
25	298.15	3.354×10^{-3}	1.157×10^6	2.665×10^6	10.533×10^6
50	323.15	3.0945×10^{-3}	2.962×10^6	4.452×10^6	14.358×10^6
75	348.15	2.8723×10^{-3}	4.755×10^6	6.395×10^6	19.181×10^6
100	373.15	2.6799×10^{-3}	6.689×10^6	8.111×10^6	22.005×10^6



$$k = A \exp(-E/RT)$$

$$\ln k = \ln A - E/RT$$

$$\text{直線の傾き } a = \ln k / (1/T) = -E/R$$

$$E = -aR$$

$$= -a \times 1.987 \text{ (Kcal/mol)}$$

Activation energy of the three chemical reactions

	a	E (Kcal/mol)
0 order	-8.148×10^9	16.19×10^9
1st order	-8.113×10^9	16.12×10^9
2nd order	-17.466×10^9	34.70×10^9

速度論的解析手法の応用：Fe²⁺の酸化速度

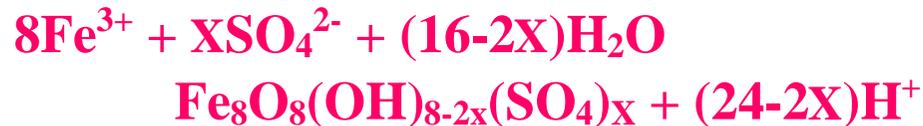
1) Oxidation of pyrite



2) Oxidation of Fe²⁺ ions



3) Formation of schwertmannite



Rate of Fe²⁺ oxidation (Singer and Stumm, 1970)

$$dm_{\text{Fe}^{2+}}/dt = - (2.91\text{e-}9 + 1.33\text{e}12 a^2_{\text{OH}^-} P_{\text{O}_2}) m_{\text{Fe}^{2+}}$$

PHREEQC Simulation of Fe²⁺ oxidation
Equilibrium with Po₂

Rate constant A1: $K = 0.316 \times 10^{-8} \text{ (s}^{-1}\text{)}$

A2: $K = 0.311 \times 10^{-8} \text{ (s}^{-1}\text{)}$

A3: $K = 0.299 \times 10^{-8} \text{ (s}^{-1}\text{)}$

