

S7.2 律速段階について

律速段階は多段階反応の中で最も遅い段階であるという表現がよくあるが、この表現はわかりにくい。反応速度と速度定数を混同すると間違いが生じる。「遷移状態のエネルギーが最も高い段階が律速段階である」というのがわかりやすいだろう。

各段階の速度定数はその段階の活性化エネルギーによるので、遷移状態の高さだけでなくその出発物のエネルギーにもよる。遷移状態の高さを比較するためには出発物のエネルギー状態を等しくしなければならない。各段階の出発物は異なっているので、正方向の速度定数だけを比較しても各段階の遷移状態の高さを比較することにはならない。たとえば、下のエネルギー図の反応では ΔG_1^\ddagger と ΔG_2^\ddagger を比較しても意味はない。

中間体からの二つの反応、第一段階の逆反応と第二段階の速度定数を比較すれば、 ΔG_{-1}^\ddagger と ΔG_2^\ddagger を比較したことになる。この比較で遅い方の段階の遷移状態のエネルギーが高く、律速段階である。一般に中間体のエネルギーが高いので、ほとんどの場合正方向だけで見れば第二段階の速度定数は非常に大きい。正方向の速度定数が大きいからといって律速にならないわけではない。

