

化成品の有効期間推定

Q ある化成品の含量が保存温度により以下のように
経時劣化します。25℃に保管した場合に含量90%
以下となる期間を見積もってください

含量の経時変化

期間[月]	40℃	50℃	60℃
1	93.3	81.9	63.4
2	87.1	67.1	40.1
3	81.3	54.9	25.4
4	75.9	45.0	16.1
5	70.8	36.8	10.2
6	66.1	30.2	6.5

化学反応速度

化学反応 $A \rightarrow P$

A_0 : Aの初濃度
 k : 反応速度定数
 t : 時間

0次反応: 反応速度 v が濃度 $[A]$ に依存しない場合

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k \quad \text{両辺積分して} \quad \int_{A_0}^A d[A] = \int_0^t -k dt \quad \boxed{[A] = [A_0] - kt}$$

1次反応: 反応速度 v が濃度 $[A]$ に依存する場合

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad \text{両辺積分して} \quad \int_{A_0}^A \frac{d[A]}{[A]} = \int_0^t -k dt \quad \ln[A] - \ln[A]_0 = -kt$$
$$\boxed{[A] = [A]_0 e^{-kt}}$$

2次反応: 反応速度 v が濃度 $[A]^2$ に依存する場合

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \quad \text{両辺積分して} \quad \int_{A_0}^A \frac{d[A]}{[A]^2} = \int_0^t -k dt \quad \frac{1}{[A]_0} - \frac{1}{[A]} = -kt$$
$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt \quad \boxed{[A] = \frac{[A]_0}{1 + [A]_0 kt}}$$

化成品の有効期間推定の手順

①分解(品質変化)曲線が何次式かを求める

以下の0次式～2次式にデータを代入して得られた値と実測値との誤差の平方和が最も小さい式を採用する

0次式 $A = A_0 - kt$

A: 時間t(月数)における値

1次式 $A = A_0 \exp(-kt)$

A_0 : 試験開始時の値(初期値)

2次式 $A = A_0 / (1 + A_0 kt)$

k: 反応速度定数

$$\rightarrow \frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$

A法) Excelの近似式を利用

0次式 → 線形近似

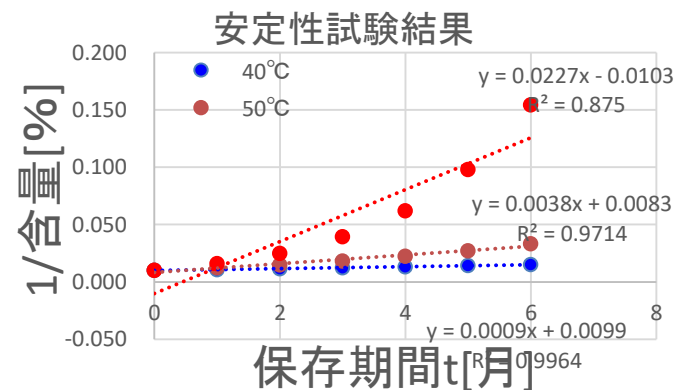
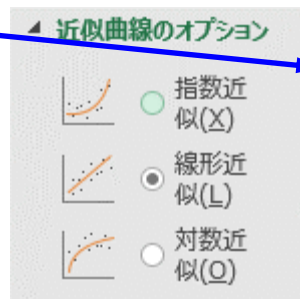
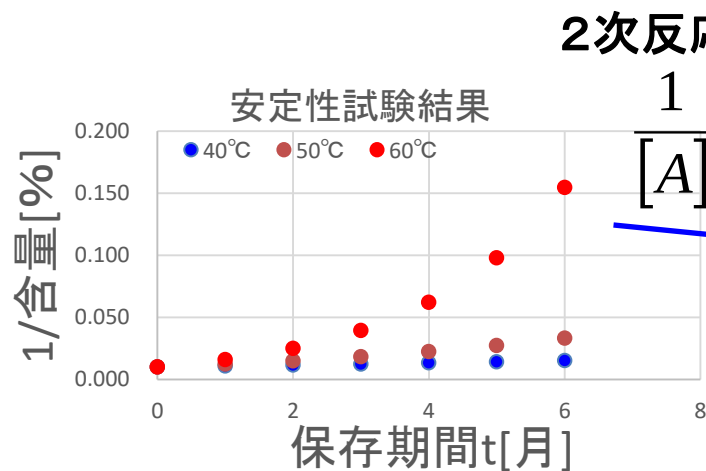
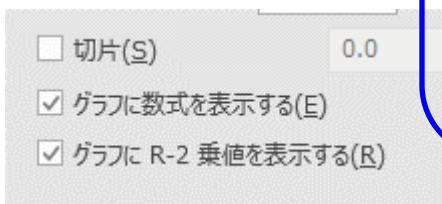
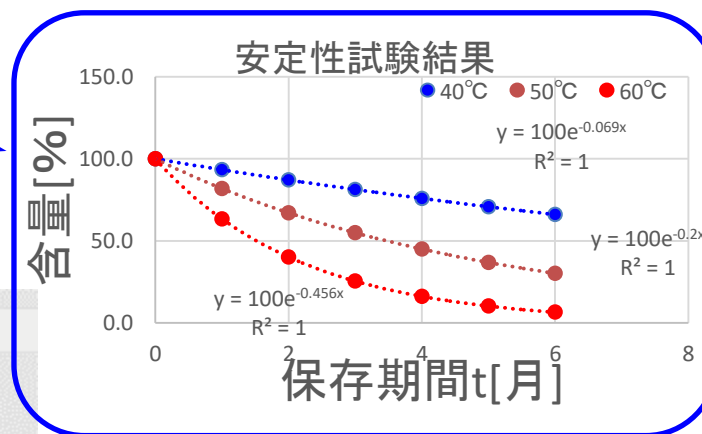
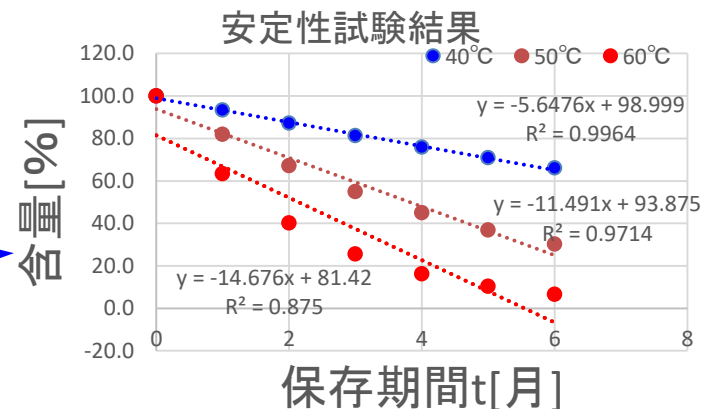
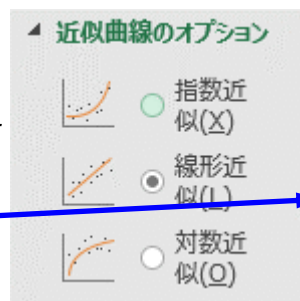
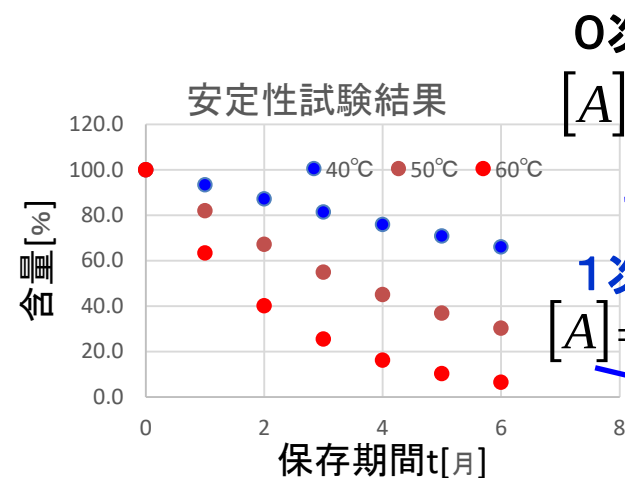
1次式 → 指数近似

2次式 → 式を変形して線形近似

B法) Excelのソルバーを利用

「実測値との誤差の平方和が最も小さく」なるように、反応速度係数を算出する

A法) Excelの近似式 利用



B法) Excelのソルバー 利用

目標値を設定に近づけるように
計算してくれる

$$[A] = [A_0] - kt$$

40℃

保存期間t (月)	A	$A_0 - kt$	$(A - A_0 - kt)^2$
0	100.0	100	0.0
1	93.3	94.1	0.6
2	87.1	88.2	1.3
3	81.3	82.4	1.2
4	75.9	76.5	0.4
5	70.8	70.6	0.0
6	66.1	64.7	1.8
		合計	5.4

k ② 5.9

手順

- ① 保存期間tと含量Aの値を記入
- ② 反応速度定数kに適当な数値を入れておく
- ③ 初期含量 $A_0=100$ として、 $A_0 - kt$ 及び $(A - A_0 - kt)^2$ 及びその合計を計算する
- ④ ソルバーを立ち上げ(「データ」→「ソルバー」)
- ⑤ $(A - A_0 - kt)^2$ 合計のセルを「目的セルの設定」、「変数セルの変更」にk値のセルを指定
- ⑥ 目標値を「最小値」を選択
- ⑦ 「解決」のボタンをクリックする

ソルバーのパラメーター ④

目的セルの設定:(I) $\$D\28 ⑤

目標値: ☐ 最大値(M) ☒ 最小値(N) ⑥ ☐ 指定値(V) 0

変数セルの変更:(E) $\$B\29 ⑤

制約条件の対象:(L)

☐ 制約のない変数を非負数にする(K)

解決方法の選択: GRG 非線形 (E)

解決方法
滑らかな非線形を示すソルバー問題には GRG 非線形エンジン、線形を示すソルバー問題には LP シンプルックス エンジン、滑らかではない非線形を示すソルバー問題にはエボリューションary エンジンを選択してください。

ヘルプ(H) ⑦ 解決(S) 閉じる(O)

B法) Excelのソルバー 利用

0次反応 $[A] = [A_0] - kt$

40℃

保存期間t (月)	A	$A_0 - kt$	$(A - A_0 - kt)^2$
0	100.0	100	0.0
1	93.3	94.1	0.6
2	87.1	88.2	1.3
3	81.3	82.4	1.2
4	75.9	76.5	0.4
5	70.8	70.6	0.0
6	66.1	64.7	1.8

合計

5.4

k 5.9

1次反応 $[A] = [A_0]e(-kt)$

40℃

保存期間t (月)	A	$A_0 \exp(-kt)$	$(A - A_0 \exp(-kt))^2$
0	100.0	1.00E+02	0.000
1	93.3	9.33E+01	0.000
2	87.1	8.71E+01	0.000
3	81.3	8.13E+01	0.000
4	75.9	7.59E+01	0.000
5	70.8	7.08E+01	0.000
6	66.1	6.61E+01	0.000

合計

0.0

k 0.069

2次反応 $[A] = \frac{[A]_0}{1 + [A]_0 kt}$

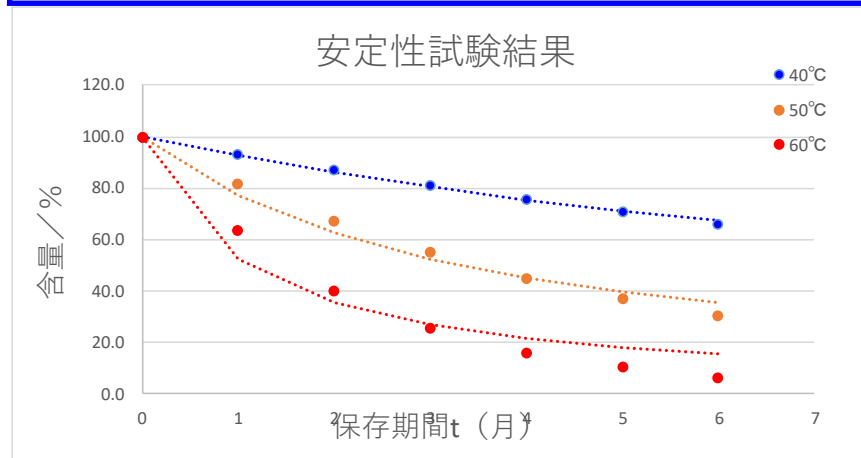
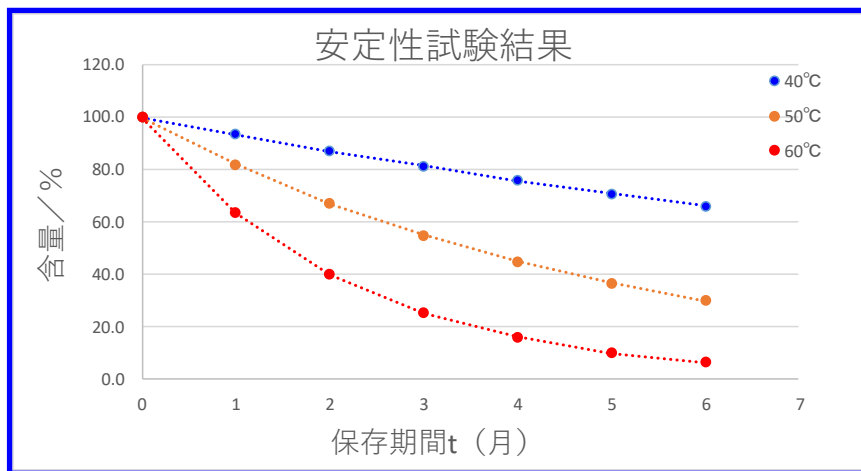
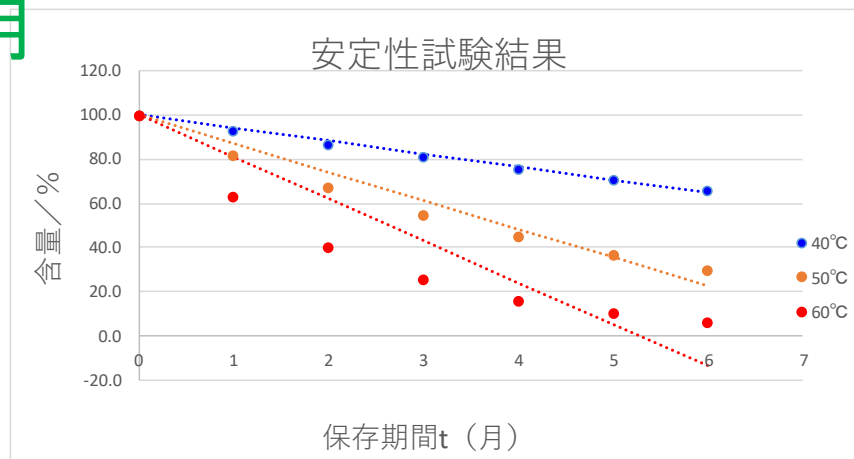
40℃

保存期間t (月)	A	$A_0 / (1 + A_0 kt)$	$(A - A_0 / (1 + A_0 kt))^2$
0	100.0	1.00E+02	0.000
1	93.3	9.25E+01	0.654
2	87.1	8.61E+01	1.041
3	81.3	8.05E+01	0.655
4	75.9	7.55E+01	0.091
5	70.8	7.12E+01	0.169
6	66.1	6.73E+01	1.585

合計

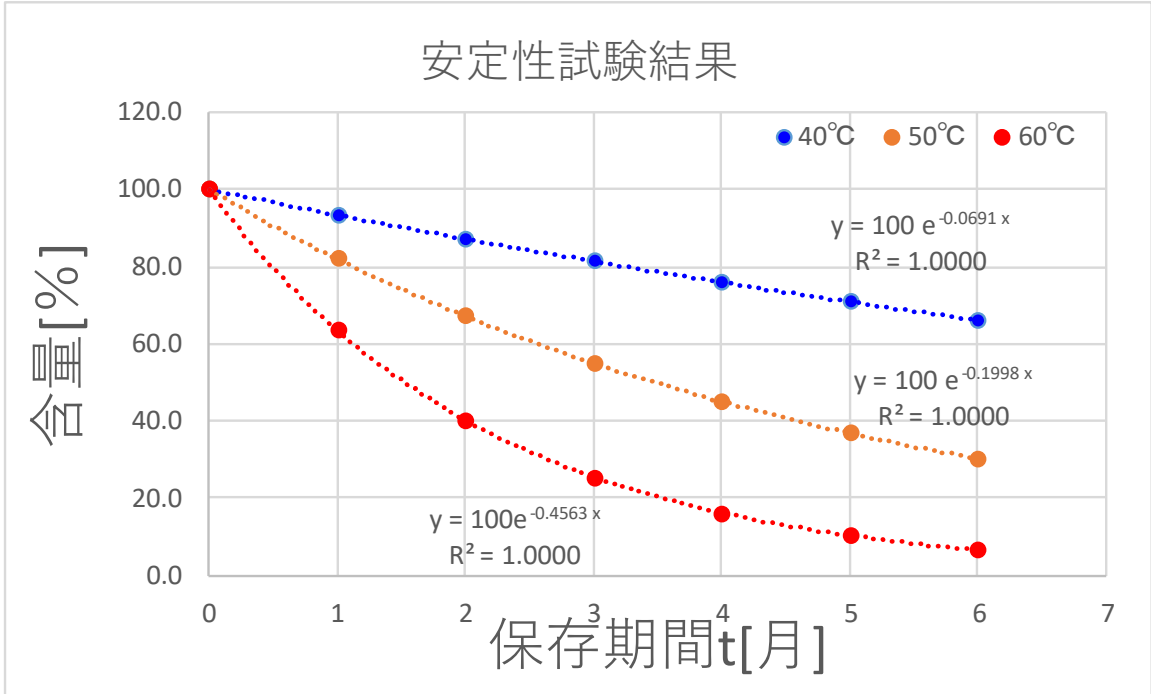
4.2

k 0.001



②反応速度定数kを近似式より算出する

温度	速度定数 k
40℃	0.0691
50℃	0.1998
60℃	0.4563



③絶対温度Tの逆数に対してln k を算出してプロットする

1/ T	ln k
0.00319	-2.672
0.00309	-1.610
0.00300	-0.785

アレニウスの式

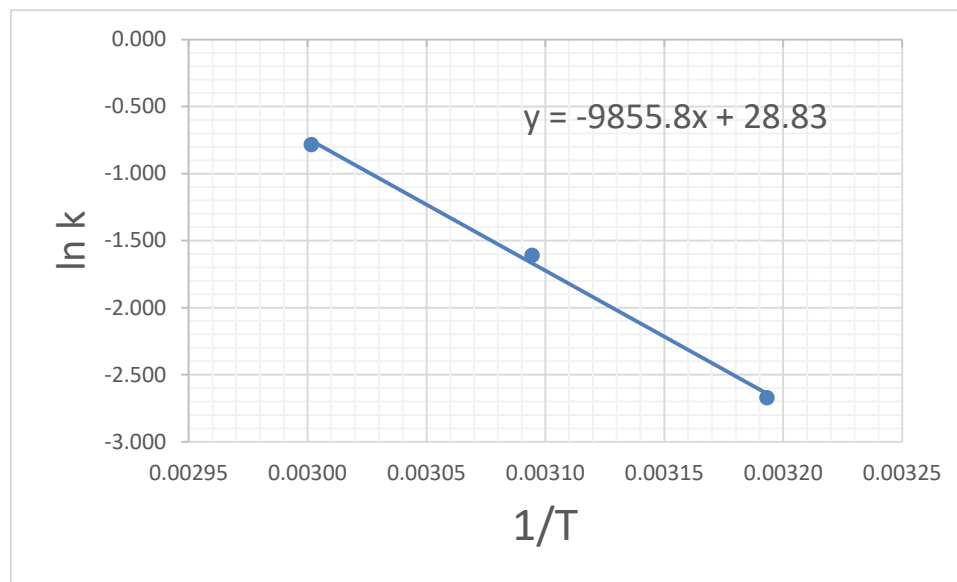
$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$$

- k: 反応速度定数
- A: 温度に無関係な定数 (頻度因子)
- E_a: 活性化エネルギー (1モルあたり)
- R: 気体定数
- T: 絶対温度

④アレニウスプロットより係数を算出する

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$$

$$\ln k = -9855.8 \frac{1}{T} + 28.83$$

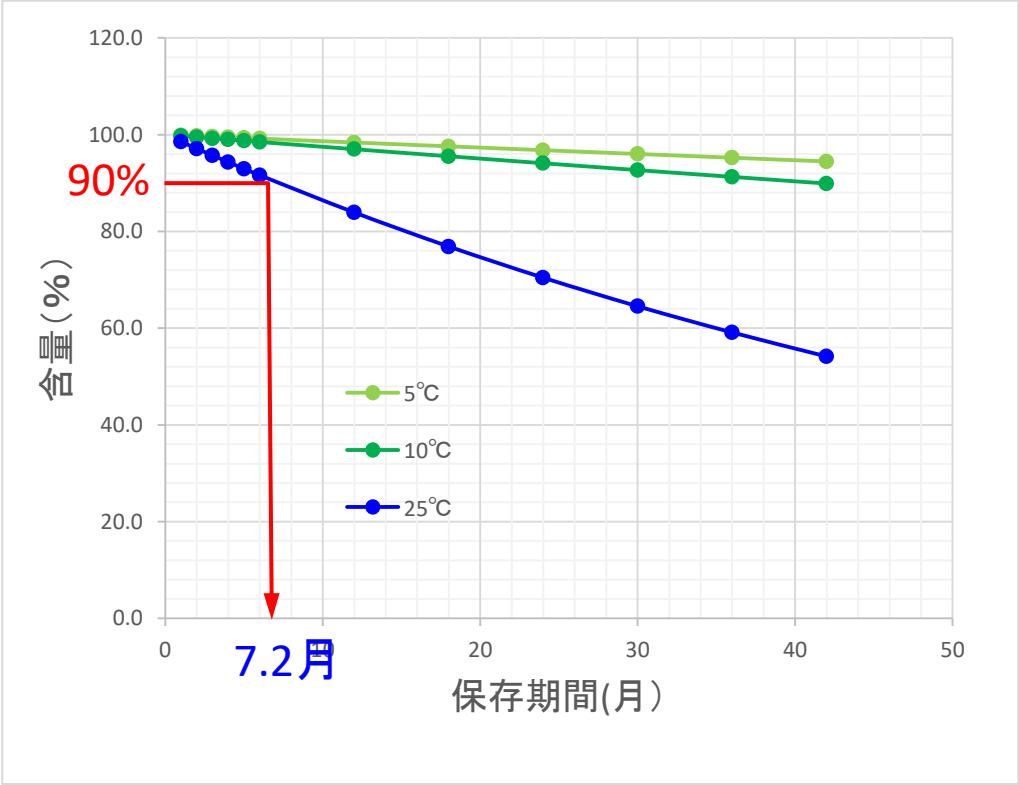


⑤求めたい温度での反応速度係数を上式より求める

	1/ T	ln k	k
5℃	0. 00360	-6. 603	0. 00136
10℃	0. 00353	-5. 978	0. 00253
25℃	0. 00335	-4. 227	0. 01460

⑥

期間[月]	5℃	10℃	25℃
1	99.9	99.7	98.6
2	99.7	99.5	97.1
3	99.6	99.2	95.7
4	99.5	99.0	94.3
5	99.3	98.7	93.0
6	99.2	98.5	91.6
12	98.4	97.0	83.9
18	97.6	95.5	76.9
24	96.8	94.1	70.4
30	96.0	92.7	64.5
36	95.2	91.3	59.1
42	94.5	89.9	54.2



$$[A] = [A_0]e(-kt) \quad \text{に} [A] = 90, [A_0] = 100, \quad k = 0.01460 \text{を代入}$$

$$t = \frac{\ln(90/100)}{-0.01460} = 7.2$$

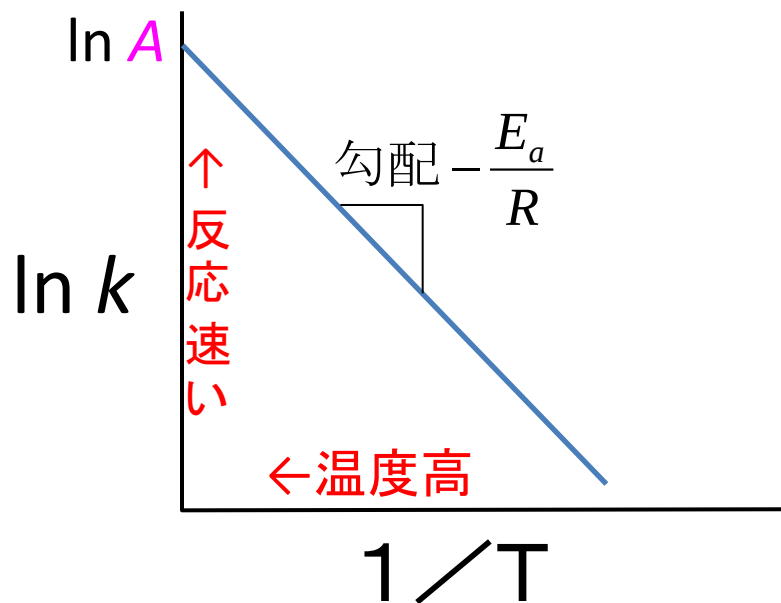


$$v = \frac{d[C]}{dt} = k[x]^n [y]^m$$

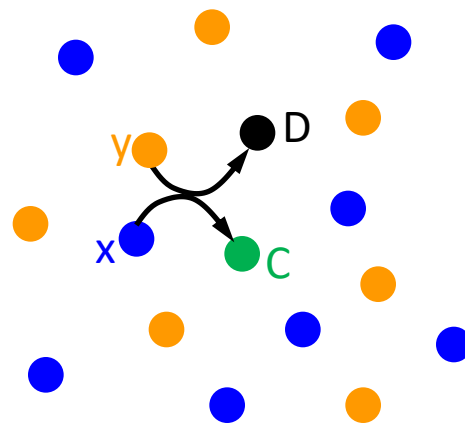
物質Cが生成する速度 v は、
物質xの濃度の n 乗と物質yの濃度の m 乗の積に比例する

アレニウスの式

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$$



k : 反応速度定数
 A : 温度に無関係な定数(頻度因子)
 E_a : 活性化エネルギー(1モルあたり)
 R : 気体定数
 T : 絶対温度



xとyが頻度 A で衝突することで反応が進む
 濃度が高ければ衝突頻度は増加する

AからBに行く速度 v を早めるには？

$$v = \frac{d[C]}{dt} = k[x]^n [y]^m$$

- ① x 及び y の濃度を高くする → 衝突頻度を上げる
- ② 比例係数 k を大きくする ← 温度を上げる



仕事に置き換えると

- ① 多くの人（濃度を高く）がコミュニケーション（衝突して）をとってアイデアを出す
- ② 熱くなる、熱中する、本気になる（温度を上げる）