

## 11章 問題解答

### 予習

- (1) 一次  
(2)  $\text{NO}_2$  と  $\text{O}_2$  の生成速度は、それぞれ  $\text{N}_2\text{O}_5$  の減少速度の 2 倍と 1/2 倍である。
- $4.0 \times 10^{-5} = k \times 0.25 \times 0.40^2$   $k = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

### 演習問題 A

11-A1  $k_1 = 2k_2$  平衡定数  $K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{2}{1} = 2$   $K = 2$

11-A2 定常状態においては、中間体 B の濃度変化は 0 であるので、

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] = 0 \quad \text{ゆえに, } [B] = \frac{k_1}{k_2}[A]$$

$$r = \frac{d[C]}{dt} = k_2[B] = k_2 \cdot \frac{k_1}{k_2}[A] = k_1[A]$$

$$\underline{r = \frac{d[C]}{dt} = k_1[A]}$$

11-A3  $2^5 = 32$  反応速度は 32 倍に。

$$\frac{60 \times 60}{32} = 112.5 \quad \underline{112 \text{ s}}$$

11-A4

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = -\frac{Ea}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \text{ より,} \quad \ln \frac{k_1}{2k_1} = -\frac{Ea}{8.314} \left( \frac{1}{298.15} - \frac{1}{308.15} \right)$$
$$Ea = 5.294 \times 10^4 \quad Ea = 52.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

### 演習問題 B

11-B1

(1)  $S_{Pr}^{Ac} = \frac{k_2}{k_1} = \frac{4.65}{3.47} = 1.34$

(2)  $[\text{Pr}] = \frac{[\text{Ac}]}{S_{Pr}^{Ac}} = \frac{0.12}{1.34} = 0.0895$   $0.090 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

$$(3) \quad \ln \frac{[A]}{[A]_0} = -(k_1 + k_2)t \quad \text{より,} \quad \ln \frac{0.1[A]_0}{[A]_0} = -(3.47 + 4.65) \times 10^{-4}t$$

$$t = 2836 \text{ s} \quad \underline{47.3 \text{ min}}$$

## 11-B2

◎律速段階近似法を用いた場合

$$K_1 = \frac{[Cl]^2}{[Cl_2]} = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (1) \quad K_2 = \frac{[Cl_3]}{[Cl][Cl_2]} = \frac{k_2}{k_{-2}} \quad (2)$$

$$(1) \text{式より} \quad [Cl] = \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}} [Cl_2]} \quad (2) \text{式に代入} \quad [Cl_3] = \frac{k_2}{k_{-2}} [Cl][Cl_2] = \frac{k_2}{k_{-2}} \left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^{\frac{1}{2}} [Cl_2]^{\frac{3}{2}}$$

全体の反応速度は、③の  $\text{COCl}_2$  の生成速度で決まるので、

$$r = \frac{d[\text{COCl}_2]}{dt} = k_3 [Cl_3] [CO]$$

$$= \frac{k_2 k_3 \left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^{\frac{1}{2}} [Cl_2]^{\frac{3}{2}} [CO]}{k_{-2}}$$

◎定常状態近似法を用いた場合

$$\frac{d[Cl]}{dt} = k_1 [Cl_2] - k_{-1} [Cl]^2 - k_2 [Cl][Cl_2] + k_{-2} [Cl_3] + k_3 [Cl_3] [CO] = 0 \quad (1)$$

$$\frac{d[Cl_3]}{dt} = k_2 [Cl][Cl_2] - k_{-2} [Cl_3] - k_3 [Cl_3] [CO] = 0 \quad (2)$$

$$(1) \text{式に}(2) \text{式を代入し, } k_1 [Cl_2] - k_{-1} [Cl]^2 = 0 \quad \text{ゆえに} \quad [Cl] = \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}} [Cl_2]}$$

$$(2) \text{式から, } k_2 [Cl][Cl_2] = k_{-2} [Cl_3] + k_3 [Cl_3] [CO]$$

$$[Cl_3] = \frac{k_2 [Cl][Cl_2]}{k_{-2} + k_3 [CO]} = \frac{k_2}{k_{-2} + k_3 [CO]} \left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^{\frac{1}{2}} [Cl_2]^{\frac{3}{2}}$$

全体の反応速度は、③の  $\text{COCl}_2$  の生成速度で決まるので、

$$r = \frac{d[\text{COCl}_2]}{dt} = k_3 [Cl_3] [CO]$$

$$= \frac{k_2 k_3 \left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^{\frac{1}{2}} [Cl_2]^{\frac{3}{2}} [CO]}{k_{-2} + k_3 [CO]}$$

ここで、 $k_{-2} \gg k_3$  であるので、 $k_{-2} + k_3 [CO] \cong k_{-2}$  と近似できる

$$r = \frac{k_2 k_3 \left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^{\frac{1}{2}} [Cl_2]^{\frac{3}{2}} [CO]}{k_{-2}}$$

11-B3

(1) 一次反応なので、一次の速度式を用いる

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt \quad \ln \frac{0.9[A]_0}{[A]_0} = -k_{15} \times 30 \quad \underline{k_{15} = 3.512 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}}$$

$$\ln \frac{0.65[A]_0}{[A]_0} = -k_{25} \times 30 \quad \underline{k_{25} = 0.01436 \text{ min}^{-1}}$$

(2)  $\ln \frac{k_1}{k_2} = -\frac{Ea}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$  を用いる

$$\ln \frac{3.512 \times 10^{-3}}{0.01436} = -\frac{Ea}{8.314} \left( \frac{1}{288.15} - \frac{1}{298.15} \right) \quad Ea = 1.006 \times 10^5$$

$$\underline{Ea = 101 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

$$(3) \ln \frac{3.512 \times 10^{-3}}{k_{20}} = -\frac{1.006 \times 10^5}{8.314} \left( \frac{1}{288.15} - \frac{1}{293.15} \right)$$

$$k_{20} = 7.188 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$\ln \frac{x[A]_0}{[A]_0} = -7.188 \times 10^{-3} \times 30 \quad x = 0.806$$

$$(1 - 0.806) \times 100 = 19.4 \quad \underline{19.4\%}$$

11-B4

アレニウスの式  $(\ln k = \ln A - \frac{Ea}{RT})$  にもとづいて、データを下表のように整理し、 $\ln k$  対  $1/T$  でプロットする。(アレニウスプロット)

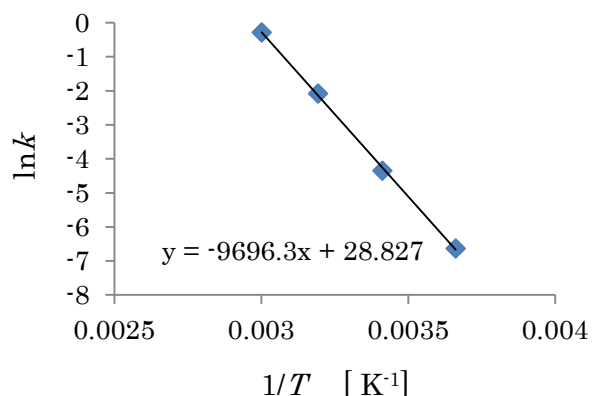
t / °C	k	1/T	ln k
0	$1.321 \times 10^{-3}$	0.00366099	-6.63012
20	0.013	0.00341122	-4.34281
40	0.125	0.00319336	-2.07944
60	0.753	0.00300165	-0.28369

アレニウスプロットの傾きから、

$$\frac{Ea}{R} = 9696.3$$

$$Ea = 9696.3 \times 8.314 = 8.062 \times 10^4$$

$$\underline{80.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$$



アレニウスプロット