

2019年度後期 化学反応論 第4回「逐次反応」演習問題 解答例

1. A, B の変化をそれぞれ一次反応の積分速度式に当てはめて、同じ速度定数で解析できれば単純反応。逐次反応であれば、A は一次反応として解析できるが、B は解析できない。

$$2. (1) \frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B][C] \quad \frac{d[D]}{dt} = k_2[B][C]$$

$$(2) \frac{d[B]}{dt} = 0$$

$$(3) \frac{d[D]}{dt} = k_1[A]$$

(4) B について定常状態近似が適用できるのは、B の生成よりも後続反応の方がずっと速い場合である。すなわち、(ii)は(i)よりもずっと速い。したがって、律速段階は(i)。

3.

$$(1) \frac{d[B]}{dt} = -k_1[A][B] - k_2[B][C] \quad \frac{d[C]}{dt} = k_1[A][B] - k_2[B][C]$$

(2)

$$\frac{d[A]}{dt} = \cancel{-k_1[B]_0[A]} \quad \frac{d[C]}{dt} = \cancel{k_1[B]_0[A]} - \cancel{k_2[B]_0[C]} \quad \frac{d[D]}{dt} = \cancel{k_2[B]_0[C]}$$

(3) 擬一次の条件なので、 $[A] = [A]_0 \exp(-k_1[B]_0 t)$  が成り立つ。 $[A] = 0.9[A]_0$  であるから、 $0.9 = \exp(-k_1[B]_0 \cdot (18 \text{ min}))$ . これより、 $k_1 = -\ln 0.9 / (18 \text{ min} \cdot 0.30 \text{ mol/L}) = 1.95 \times 10^{-2} \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ .

(4) 擬一次の条件のもとで、この反応は A → C → D の逐次反応と見なすことができる。したがって、擬一次反応速度定数を  $k'_1, k'_2$  とすると、生成量が最大になる時刻は、テキストにある式を用いて  $t = \frac{1}{k'_1 - k'_2} \ln \frac{k'_1}{k'_2}$  で表される。 $(k'_1 = k_1[B]_0, k'_2 = k_2[B]_0)$  .

$k'_1 = (1.95 \times 10^{-2}) \times 0.3 = 5.85 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ,  $t = 375 \text{ min}$  を代入して、 $k'_2$  について解くと  $k'_2 = 9.21 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$  となる。したがって、 $k_2 = k'_2/[B]_0 = 3.07 \times 10^{-3} \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ .