



問題 12. 化学反応速度論

五酸化二窒素(N_2O_5)の気相での熱分解は、時間によらず以下の化学量論に従う。



63.3 °Cにおける N_2O_5 の速度論的測定の結果を図1に示す。

時間 (s)	$[\text{N}_2\text{O}_5] /$ $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$
0	3.80×10^{-3}
50	3.24×10^{-3}
100	2.63×10^{-3}
150	2.13×10^{-3}
225	1.55×10^{-3}
350	9.20×10^{-4}
510	4.70×10^{-4}
650	2.61×10^{-4}
800	1.39×10^{-4}

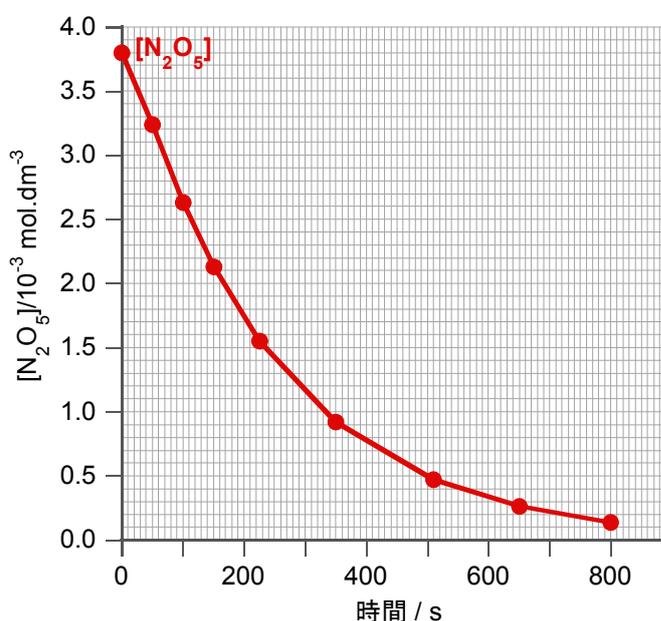


図1 N_2O_5 濃度の時間変化

- 63.3 °C における N_2O_5 の分解の半減期($t_{1/2}$)はいくらか。
- $\ln [\text{N}_2\text{O}_5]_0 / [\text{N}_2\text{O}_5]_t$ または $\{ [\text{N}_2\text{O}_5]_0 / [\text{N}_2\text{O}_5]_t - 1 \}$ を時間の関数としてプロットすることで、反応(1)の反応次数を決定することができる。

2.1 以下の二つのグラフ中にプロットを行い、反応次数を決定せよ。

2.2 速度式と積分形の速度式を答えよ。

(訳註: 必要であれば反応速度定数の記号にkを用いてよい。)

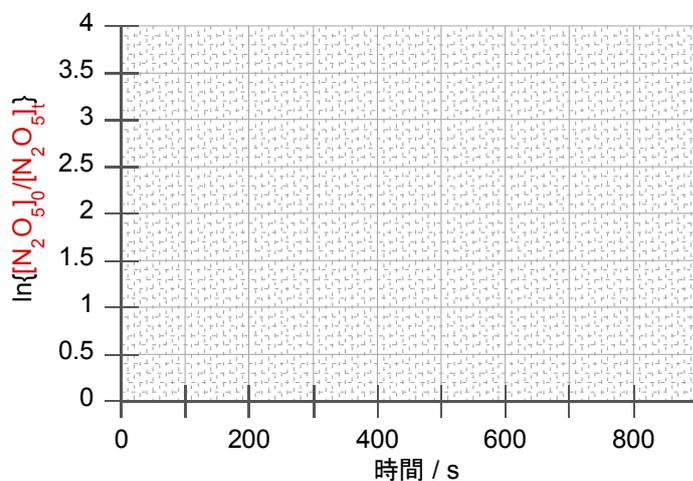


図2 図1のデータから $\ln [N_2O_5]_0 / [N_2O_5]_t$ を時間の関数として再プロットしたもの

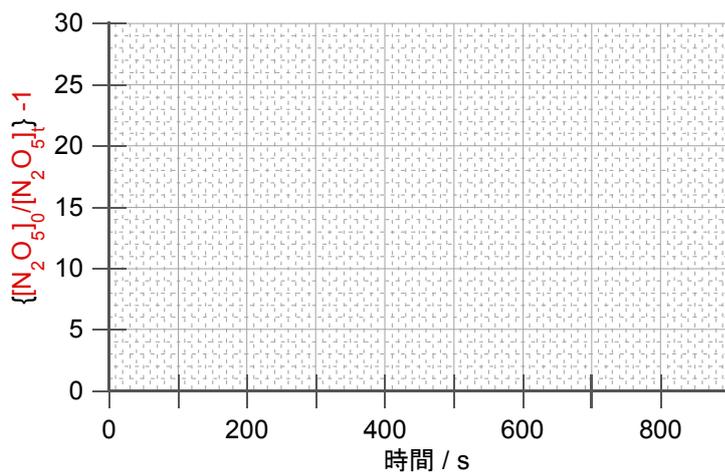


図3 図1のデータから $\{[N_2O_5]_0 / [N_2O_5]_t - 1\}$ を時間の関数として再プロットしたもの



3. 反応(1)の反応速度定数を求めよ.

4. 45 °C での反応(1)の反応速度定数は $5.02 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ である. 活性化エネルギー(E_a)と前指数因子*(A)が温度に依存しないと仮定して、活性化エネルギーと前指数因子を計算せよ. (*訳注: 頻度因子とも呼ばれる.)

5. 反応(1)に対して以下の機構が提案されている.



この機構を用いて、中間種の濃度が定常状態近似で扱えるという仮定の下に、 $-\text{d}[\text{N}_2\text{O}_5]/\text{dt}$ の速度式を導け.