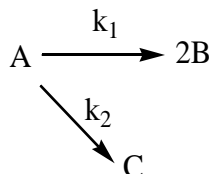


問題 22. 並行反応の速度論

複数の独立した反応に、反応物が同時に関与している化学反応を、並行反応、または競合反応と呼ぶ。エタノールの脱水反応や、フェノールのニトロ化、ベンゼンのニトロ化などが例として挙げられる。下の反応は、一次の並行反応の例である。



22.1. 上記の、一次の並行反応に関して、反応開始後の時刻 t における **B** と **C** の濃度を、**A** の初期濃度に依存した形で表せ。また、**C** の濃度に対する **B** の濃度の比を求めよ。

$$\text{ヒント: } \int e^{ax} dx = \frac{1}{a} e^{ax} + C$$

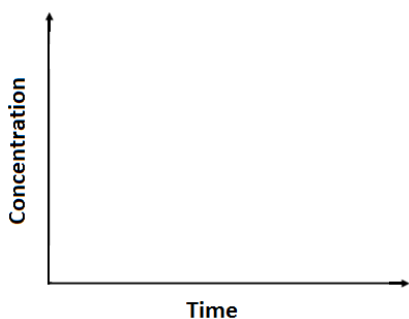
22.2. **A** の分解反応の実効的な速度定数 k_{eff} は $k_1 + k_2$ によって定義される。実効的な速度定数がアレニウスの式を満たすと仮定したとき、対応する実効的な活性化エネルギー $E_{\text{A,eff}}$ を $k_1, k_2, E_{\text{a},1}, E_{\text{a},2}$ によって表せ。また、 $k_1 = 6.2 \text{ min}^{-1}, k_2 = 3.2 \text{ min}^{-1}, E_{\text{a},1} = 35 \text{ kJ mol}^{-1}, E_{\text{a},2} = 60 \text{ kJ mol}^{-1}$ としたとき、 $E_{\text{A,eff}}$ の値を推定せよ。(訳注: $E_{\text{a},1}, E_{\text{a},2}$ は **B**, **C** それぞれの生成反応の活性化エネルギーである。また、 $E_{\text{A,eff}}$ は定数であることに注意せよ。すべての温度において $k_{\text{eff}} = k_1 + k_2$ を成り立たせる必要はない。)

$$\text{ヒント: } \frac{d}{dx} e^{ax} = a e^{ax}$$

実効的な速度定数によって、**A** の半減期 $t_{1/2}(\text{eff})$ を表せ。

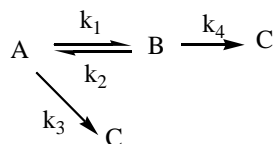
22.3. 278 K で $k_1 = 6.2 \text{ min}^{-1}$, $k_2 = 3.2 \text{ min}^{-1}$ であった場合, **B** と **C** が当モル量生成するような温度を求めよ. ただし, **B** と **C** の生成反応の活性化エネルギーはそれぞれ 35 kJ mol^{-1} および 60 kJ mol^{-1} とする.

22.4. $k_1 > k_2$ の場合における, 各物質の濃度 [A], [B] および [C] の定性的な時間変化をグラフに書き表せ.



Concentration 濃度, Time 時間

22.5. 下の反応は, 可逆過程を含んだ一次の並行連続反応の例である.



以下のデータがこの反応に関して得られた.

$$k_1 = 0.109 \text{ min}^{-1}, k_2 = 0.0752 \text{ min}^{-1}, k_3 = 0.0351 \text{ min}^{-1}, k_4 = 0.0310 \text{ min}^{-1}$$

時刻 (min)	$\theta_{A,t}$ (min)	$\theta_{B,t}$ (min)
12.9	6.89	3.79

$$\theta_{A,t} = \int_0^t \frac{[A]}{[A]_0} dt \quad \theta_{B,t} = \int_0^t \frac{[B]}{[A]_0} dt$$

A の初期濃度 $[A]_0$ が 5 mol dm^{-3} のとき, 12.9 分後の [A], [B] および [C] を求めよ.