問題 26. 化学反応速度論

化合物 A_2B の分解反応の反応式は ${}^{2A_2B} \xrightarrow{k} {}^{2A_2} + {}^{B_2}$ のように表され,反応速度は $r=kc_{A,B}^2$ と表せる。反応速度のデータは以下の表のとおりである。

温度 (K)	967	967	1030	1030
A ₂ B 初濃度 (mmol dm ⁻³)	156	39	7	49
A ₂ B の最初の半減期 (s)	380	1520	1442	206

26-1 活性化エネルギー E_a と、967 K と 1030 K での反応速度定数 k の値を**計算せよ**。

26-2 A_2B の初期濃度が 1030~K で $54~mmol~dm^{-3}$ のとき, A_2B の転化率が 37%に達するのに必要な時間を計算せよ。

26-3 A→C の反応は 2 つの異なる経路によって起こる (図 26)。

- (a) $A \xrightarrow{k_a} C$ の反応が直接起こるとき、半減期は初期濃度に依存しない。294 K では半減期は 1000 min であり、340 K では A の濃度が最初の 1/1024 になるまでに必要な時間は 0.10 min である。
- (b) 次に示す2段階で反応が起こるとき:

$$A \xrightarrow{k_1} A^*$$

$$A^* \xrightarrow{k_2} C$$

1

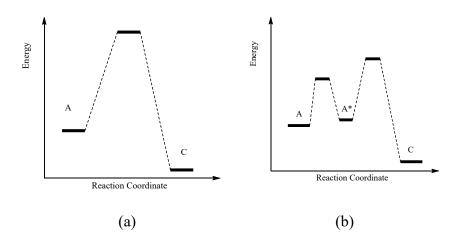


図 26. 2つの反応経路のエネルギー準位図

各段階の活性化エネルギーはそれぞれ, $E_{\rm a,1}=125.5~{
m kJ~mol^{-1}},~E_{\rm a,-1}=120.3~{
m kJ~mol^{-1}},~E_{\rm a,2}=167.4~{
m kJ~mol^{-1}}$ である。

2つの反応経路の頻度因子の値は同じであると仮定し、活性化エネルギーと頻度因子の値は、 どちらも温度に依存しないと仮定する。 (a) の経路と (b) の経路の反応速度をそれぞれ r_a 、 r_b とするとき、500 K での反応速度の比 r_b/r_a の値を 計算せよ。