

問題9 Hinshelwood : エタナールの熱分解-ラジカル連鎖反応

C. N. Hinshelwood 卿は、高温反応の機構に関する業績で 1956 年のノーベル賞を受賞した。

- a) エタナールの熱分解反応は、次のような素過程によって進行する。
(訳注 : a) は設問ではありません)

反応	速度定数	$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$
$\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3\cdot + \text{HCO}\cdot$	k_1	358
$\text{CH}_3\cdot + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CH}_3\text{CO}\cdot$	k_2	8
$\text{CH}_3\text{CO}\cdot \rightarrow \text{CH}_3\cdot + \text{CO}$	k_3	59
$\text{HCO}\cdot \rightarrow \text{H}\cdot + \text{CO}$	k_4	65
$\text{H}\cdot + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CH}_3\text{CO}\cdot$	k_5	15
$2\text{CH}_3\cdot \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	k_6	0

- b) 各反応が、開始、成長、停止のどの段階であるか答えよ。
- c) 各ラジカル中間体に対して定常状態近似を行い、 HCO , H , CH_3 および CH_3CO ラジカルの定常状態での濃度を表す式を求めよ。
- d) エタナールの消失を表す速度式と、メタン、エタン、水素および CO の生成を表す速度式を求めよ。
- e) エタナールの分解には 2 つの反応経路がある。各反応経路について、経路全体を表す化学反応式を書き、エタナールに対する反応次数と反応の活性化エネルギーをそれぞれ求めよ。