

物質工学演習 B 石田担当分 その2

『反応速度』の演習

【演習 1】 アセトン中での塩化エチルとヨウ化カリウムとからのヨウ化エチルの生成反応は、それぞれについて一次の二次反応である。それぞれを 0.1 mole/l 用いたときの 60°C での反応速度は $5.44 \times 10^{-7} l^{-1} \cdot \text{mole} \cdot \text{sec}^{-1}$ であった。それぞれを 0.01 mole/l 用いたときの速度を求めよ。

【演習 2】 *N*-クロルアセトアニリド (A) の *p*-クロルアセトアニリドへの変化を、ヨウ化カリウム溶液を加え、遊離したヨウ素をチオ硫酸ナトリウムの標準溶液で滴定して追跡したところ、次の表の結果が得られた。ただし、ヨウ化カリウムは A のみと反応する。この反応の一次反応速度定数 (sec^{-1}) を求めよ。

時間 (hr)	0	1	2	3	4	6	8
0.1N S ₂ O ₃ ²⁻ (ml)	49.3	35.6	25.75	18.5	14.0	7.3	4.6

【演習 3】 ニトロ安息香酸エチルの水酸イオンによる加水分解で、両者の反応物質の初濃度を 0.05 mole/l とし、15°C で反応を追跡して次の結果を得た。

時間 (sec)	120	180	240	330	530	600
加水分解率 (%)	32.95	41.75	48.8	58.05	69.0	70.35

これより二次反応速度定数を求めよ。

ヒント) 反応速度式は、試薬濃度[A]が変数であるが(以下の囲み記事参照)、実際の解析では、[A]に比例する量、例えば滴定値や吸光度、を使うことが多い。【演習 2】では、 $\ln(a-x)$ を t に対してプロットし、直線の傾きを出す。ここで、 $a-x$ には滴定値を使う。【演習 3】では、 $1/[A]$ を t に対してプロットし、直線の傾きを出す。速度定数には次元(単位)があるのを忘れなく。

データ解析のポイント

【1】 どのプロットが最も有効か考えて選ぶ。

対数とったり、逆数とったり、...

例: 反応次数が未知で、これを知りたいとき、

$$v = k[A]^n$$

$$\log v = \log k + n \log [A]$$

【2】 傾きや y 切片などから、意味を読みとる。

例: 一次反応の速度定数を求めるとき、

$$v = k[A] \text{ を解くと、}$$

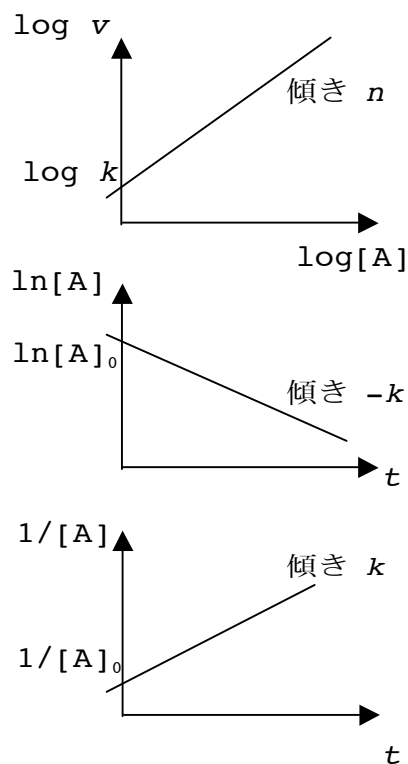
$$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$$

ただし、 $[A]_0$ は初期濃度。

例: 二次反応の速度定数を求めるとき、

$$v = k[A]^2 \text{ を解くと、}$$

$$1/[A] = 1/[A]_0 + kt$$



最小二乗法による近似直線は、以下のように計算できる。結果だけ示すが、表計算ソフトや関数電卓の上でもできるので、ぜひ慣れておこう。導出は「基礎科学実験 A」（電気通信大学編）のテキストにあるほか、<http://homepage3.nifty.com/gakuyu/suti/least/least1.pdf> などにもある。

$$y = ax + b; \quad a = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \quad (= \frac{\sum (x_i - x_{avg})(y_i - y_{avg})}{\sum (x_i - x_{avg})^2})$$

$$b = \frac{\sum y_i - a \sum x_i}{n} \quad (= y_{avg} - ax_{avg})$$

以下は「無機化学演習」小倉興太郎著（丸善）からの出題である。6.3 と 6.4 については解答編にあるやり方は推奨しない。

- 6・1 反応種 A が分解反応によって 1 分後に初めの濃度の半分になった。一次反応を仮定すると 10 分後に何% の A が未反応のまま残っているか。
- 6・2* 前問において、二次反応を仮定した場合には未反応の A は何% になるか。
- 6・3** N_2O_5 の分解反応において一定容積における圧力を測定したところ、表 6・1 の値が得られた。 N_2O_5 の分解における速度定数を求めよ。

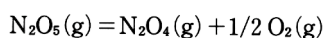


表 6・1 N_2O_5 分解反応における圧力変化

t [min]	0	40	50	60	100
P [Torr]	308	353	361	369	394

- 6・4* 0.38 mol dm^{-3} のシアン酸アンモニウム水溶液がある。これを 70°C にすると次の二次反応によって分解して尿素となる。



各時間で尿素濃度 ($x \text{ mol dm}^{-3}$) を測定したところ、表 6・2 の値が得られた。

NH_4OCN 分解反応の速度定数はいくらか。

表 6・2 NH_4OCN 分解反応において生成する尿素の濃度変化

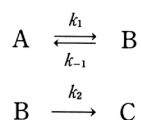
t [min]	0	20	50	65	150
x [mol dm^{-3}]	0	0.12	0.20	0.22	0.29

- 6・6 ある反応の速度定数が、温度を 25°C から 40°C に上昇させたところ 3 倍になった。この反応の活性化エネルギーを計算せよ。
- 6・7 前問において、温度を 100°C から 120°C にした場合、反応速度は何倍になる
- 6・8* ある反応の速度定数を測定したところ次の結果を得た。次の問に答えよ。

$$500 \text{ K} \quad 6.12 \times 10^{-8} (\text{mol dm}^{-3})^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$600 \text{ K} \quad 4.05 \times 10^{-5} (\text{mol dm}^{-3})^{-1} \text{ s}^{-1}$$

- (1) 実験的な活性化エネルギーはいくらか。
 - (2) 絶対反応速度論による活性化自由エネルギーはいくらか。
 - (3) 活性化エンタルピーと活性化エントロピーはいくらか。
- 6・9** 次の反応機構において次の問に答えよ。



- (1) A, B, C の各化学種の濃度変化を表わす式を示せ。
- (2) 定常状態において B の濃度はほとんど一定であるとして、B の濃度を表わす式を示せ。
- (3) (2) の結果を利用して、A の消失速度と C の生成速度を表わす式を示せ。