

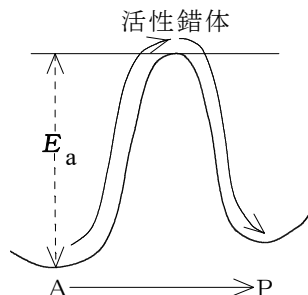
# ××V アーレニウスの法則と活性錯体論

【アーレニウスの式】

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad (25 \cdot 1)$$

$A$ : 頻度因子 frequency factor

$E_a$ : 活性化エネルギー activation energy



[問 25・1] ある反応の活性化エネルギーは、 $60 \text{ kJ mol}^{-1}$  である。 つぎの場合について、反応速度定数の比を求めよ。

- a)  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  と  $30 \text{ }^\circ\text{C}$
- b)  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  と  $50 \text{ }^\circ\text{C}$

[問 25・2] ある 2 つの反応の反応次数は同じである。 頻度因子も等しいが、一方の反応の活性化エネルギーが、他方よりも  $40 \text{ kJ mol}^{-1}$  だけ大きい。  $300 \text{ K}$  において、両者の反応速度定数の比を求めよ。

[問 25・3] イソシアン酸 m-トリル と n-ブタノール との反応について、つぎのような 2 次反応の速度定数を得た。

温度/ $^\circ\text{C}$	$k \times 10^5 / \text{dm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
0.0	4.04
7.0	7.72
15.0	12.9
25.0	25.1

活性化エネルギーと頻度因子を求めよ。

[問 25・4] 二酸化窒素の分解反応、 $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$  は、 $320 \text{ }^\circ\text{C} \sim 390 \text{ }^\circ\text{C}$  で、2 次反応であって、逆反応は無視できる。 反応速度定数は、

温度/ $\text{K}$	$k \times 10^{-3} / \text{cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
592	0.522
603.5	0.755
627	1.700
651.5	4.020
565	5.030

である。 活性化エネルギーと頻度因子を求めよ。

【活性錯体論】

[活性化自由エネルギー]

$$k = \nu \exp(-\Delta G^\ddagger / RT) \quad (25.2)$$

[活性化エントロピーと活性化エンタルピー]

$$k = \frac{kT}{h} \exp(\Delta S^\ddagger / R) \exp(-\Delta H^\ddagger / RT) \quad (25.3)$$

[活性化エネルギー]

$$E_a = \Delta E^\ddagger + RT \quad (25.4)$$

$$= \Delta H^\ddagger - P\Delta V^\ddagger + RT \quad (25.5)$$

[単分子反応]  $A \rightarrow P$

$$\Delta V^\ddagger = 0 \quad (25.6)$$

$$E_a = \Delta H^\ddagger + RT \quad (\Delta V^\ddagger = 0) \quad (25.7)$$

$$k = e \frac{kT}{h} \exp(\Delta S^\ddagger / R) \exp(-E_a / RT) \quad (25.8)$$

[二分子反応]  $A+B \rightarrow P$

$$P\Delta V^\ddagger = -RT \quad (25.9)$$

$$E_a = \Delta H^\ddagger + 2RT \quad (P\Delta V^\ddagger = -RT) \quad (25.10)$$

$$k = e^2 \frac{kT}{h} \exp(\Delta S^\ddagger / R) \exp(-E_a / RT) \quad (25.11)$$

[問25.5]  $2C_4H_8 \rightarrow C_8H_{16}$  (3-ビニルシクロヘキセン)

の反応について、440 K から 660 K までの反応速度定数の実測値は、

$$k / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1} = 9.2 \times 10^9 \exp(-99.12 \text{ kJ mol}^{-1} / RT)$$

である。600 K での  $\Delta H^\ddagger$  および  $\Delta S^\ddagger$  を求めよ。

[問25.6] bicyclo-[2,1]-pentene-2 の熱異性化反応は、単分子反応であり、

$$k / \text{s}^{-1} = 1.62 \times 10^{14} \exp(-112.4 \text{ kJ mol}^{-1} / RT)$$

である。500 K での  $\Delta S^\ddagger$  を求めよ。