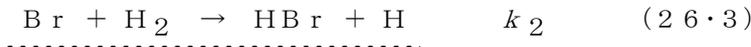
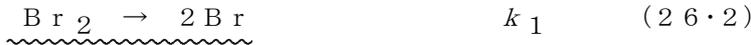


XXVI 反応機構と素反応

【反応機構】

[連鎖反応による臭化水素の生成]



[問26・1] a) H と Br, HBr の濃度変化 $\frac{d[\text{H}]}{dt}$, $\frac{d[\text{Br}]}{dt}$, $\frac{d[\text{HBr}]}{dt}$ は, 次式で表されることを確かめよ。

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = k_2[\text{Br}][\text{H}_2] - k_3[\text{H}][\text{Br}_2] - k_4[\text{H}][\text{HBr}]$$

$$\frac{d[\text{Br}]}{dt} = 2k_1[\text{Br}_2] + k_3[\text{H}][\text{Br}_2] + k_4[\text{H}][\text{HBr}] - k_2[\text{Br}][\text{H}_2] - 2k_5[\text{Br}]^2$$

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k_2[\text{Br}][\text{H}_2] + k_3[\text{H}][\text{Br}_2] - k_4[\text{H}][\text{HBr}]$$

b) H と Br について, それらの濃度の時間変化がないとする(定常状態法)。すなわち,

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = 0$$

$$\frac{d[\text{Br}]}{dt} = 0$$

であるとき, [H] と [Br] は, 次式であることを確かめよ。

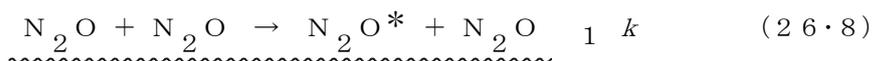
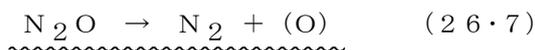
$$[\text{H}] = \frac{k_2[\text{H}_2]\{(k_1/k_5)[\text{Br}_2]\}^{1/2}}{k_3[\text{Br}_2] + k_4[\text{HBr}]}$$

$$[\text{Br}] = \{(k_1/k_5)[\text{Br}_2]\}^{1/2}$$

c) HBr の生成速度 $\frac{d[\text{HBr}]}{dt}$ が, 次式で表されることを確かめよ。

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{2k_2(k_1/k_5)^{1/2}[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + \frac{k_4[\text{HBr}]}{k_3[\text{Br}_2]}}$$

[リンデマン機構]



[問26・2] a) N_2O の分解反応において、その分解速度 $-\frac{d[\text{N}_2\text{O}]}{dt}$ は、次式で表されることを、確かめよ。

$$-\frac{d[\text{N}_2\text{O}]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [\text{N}_2\text{O}]^2}{k_2 [\text{N}_2\text{O}] + k_3}$$

b) N_2O が低圧ではないとき、 N_2O の分解速度が、1次反応であることを示せ。

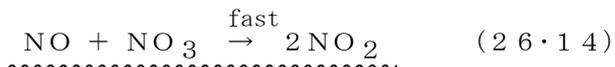
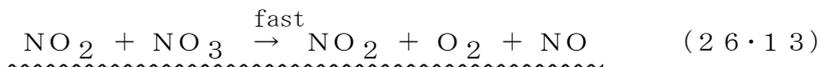
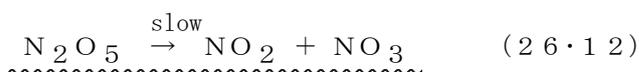
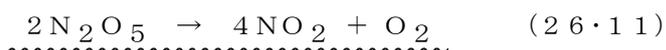
c) N_2O が低圧の時には、どうか。

[問26・3] リンデマン反応の一般的な例は、



で、M は、反応に直接には関係ない(反応によって増えも減りもしない)分子である。分子 A の分解速度を求めよ。

[律速段階]



[問26・4] $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$

の反応の次数は、どれだけか。