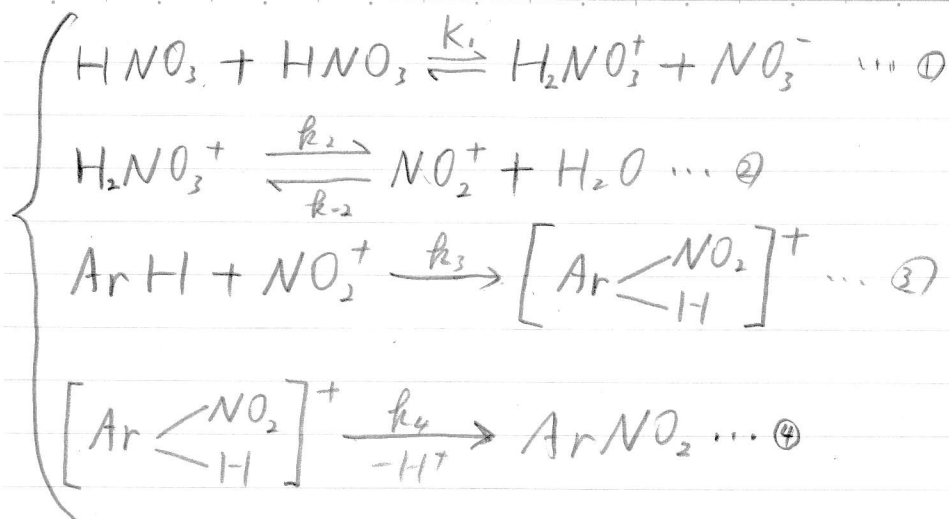


参 其 1 巻



式④から速度式は

$$\frac{d[\text{ArNO}_2]}{dt} = k_4 \left[\text{Ar} \begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \text{H} \end{array} \right]^+ \dots \textcircled{4}$$

式③, ④から速度式は

$$\frac{d\left[\text{Ar} \begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \text{H} \end{array} \right]^+}{dt} = k_3 [\text{ArH}][\text{NO}_2^+] - k_4 \left[\text{Ar} \begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \text{H} \end{array} \right]^+ \dots \textcircled{5}$$

となるが $k_4 \gg k_3$ より

(⑤の右辺) = 0 とできるので

$$k_4 \left[\text{Ar} \begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \text{H} \end{array} \right]^+ = k_3 [\text{ArH}][\text{NO}_2^+] \dots \textcircled{5}'$$

次に式②, ③の $[\text{NO}_2^+]$ に定常状態の仮定を適用して

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{NO}_2^+]}{dt} &= k_2 [\text{H}_2\text{NO}_3^+] - k_{-2} [\text{NO}_2^+][\text{H}_2\text{O}] - k_3 [\text{ArH}][\text{NO}_2^+] \\ &= 0 \end{aligned}$$

$$\therefore [\text{NO}_2^+] = \frac{k_2 [\text{H}_2\text{NO}_3^+]}{k_{-2} [\text{H}_2\text{O}] + k_3 [\text{ArH}]} \dots \textcircled{6}$$

参 其 1 式

さらに ① の平衡定数は下のよりに表せる

$$K_1 = \frac{[H_2NO_3^+][NO_3^-]}{[HNO_3]^2}$$

$$\therefore [H_2NO_3^+] = \frac{K_1 [HNO_3]^2}{[NO_3^-]} \quad \dots \textcircled{D}$$

① を ② に代入して

$$[NO_2^+] = \frac{k_2 K_1 [HNO_3]^2}{[NO_3^-] (k_{-2} [H_2O] + k_3 [ArH])} \quad \dots \textcircled{E}$$

① を ③' に代入して

$$(\textcircled{E} \text{ の右辺}) = \frac{k_2 K_1 [HNO_3]^2}{[NO_3^-] \left(\frac{k_{-2} [H_2O]}{k_3 [ArH]} + 1 \right)} \quad \dots \textcircled{B}''$$

④ に ③'' を代入して

$$\frac{d[ArNO_2]}{dt} = \frac{k_2 K_1 [HNO_3]^2}{[NO_3^-] \left(1 + \frac{k_{-2} [H_2O]}{k_3 [ArH]} \right)} \quad (\text{言正明終}) //$$

※ 8 回目の授業内容より。Text 194, 195 頁参照。

※ 反応式と証明すべき式をにらめ、こ

↓

消すべき物質に関する式を立式

↓

定常状態の仮定や $k_4 \gg k_3$ を用いて各式を結びつけた。