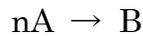


以下の化学反応において A の濃度変化は、 n 次反応速度式で与えられる。



$$-\frac{dc_A}{dt} = k_n c_A^n, -c_A^{-n} dc_A = k_n dt, -\int_{c_{A,0}}^{c_A} \frac{1}{-n+1} c_A^{-n+1} dc_A = k_n \int_0^t dt'$$

$$-\frac{1}{-n+1} (c_A^{-n+1} - c_{A,0}^{-n+1}) = k_n t \quad (*)$$

となる。 $n=2$ が式(11.47)となる。ただし、 $n=1$ の時は上の積分で除外される。式(*)が $0/0$ となるからである。このような場合以下のロピタルの定理が使える。

$$\lim_{x \rightarrow a} f(x) = \lim_{x \rightarrow a} g(x) = 0, \lim_{x \rightarrow a} \frac{f(x)}{g(x)} = \lim_{x \rightarrow a} \frac{f'(x)}{g'(x)}$$

ただし、 $\lim_{x \rightarrow a} f'(x)/g'(x)$ が存在し、 $g'(a) \neq 0$ であることが条件である。証明は以下

のテーラー展開を使う。

$$\frac{f(x)}{g(x)} \approx \frac{f(a) + f'(a)(x-a) + \dots}{g(a) + g'(a)(x-a) + \dots} \approx \frac{0 + f'(a)(x-a)}{0 + g'(a)(x-a)} = \frac{f'(a)}{g'(a)}$$

式(*)で、 $x=n-1$ とおくと、

$$\frac{\left(\frac{c_{A,0}}{c_A}\right)^x - 1}{x} = k_n c_{A,0}^x t, \frac{da^x}{dx} = a^x \ln a, \left(\frac{c_{A,0}}{c_A}\right)^x \ln\left(\frac{c_{A,0}}{c_A}\right) = k_n c_{A,0}^x t$$

$$x=0, \ln\left(\frac{c_{A,0}}{c_A}\right) = k_n t, c_A = c_{A,0} \exp(-k_n t)$$

となり、 $n=1$ のとき 1 次反応になる。

A,B の初期濃度が等しい場合はどうであろうか？ $\Delta = c_{B,0} - c_{A,0}$ とおくと、

$\ln 1/0 = 0/0$ となる。 $c_p = c_{A,0} - c_A$ であり、式(11.50)の左辺は、

$$\frac{1}{\Delta} \ln \frac{c_{A,0}(\Delta + c_{A,0} - c_p)}{(\Delta - c_{A,0})(c_{A,0} - c_p)} = \frac{1}{\Delta} \ln \frac{c_{A,0}(\Delta + c_A)}{(\Delta + c_{A,0})c_A}$$

となる。分母、分子を Δ で微分して、ロピタルの定理をつかうと

$$\frac{(\Delta + c_{A,0})c_A}{c_{A,0}(\Delta + c_A)} \left[\frac{c_{A,0}}{(\Delta + c_{A,0})c_A} - \frac{c_{A,0}(\Delta + c_A)}{(\Delta + c_{A,0})^2 c_A} \right] = \frac{1}{\Delta + c_A} - \frac{1}{\Delta + c_{A,0}}$$

$\Delta = 0$ とすると、式(11.47)の左辺となる。