

## 平成 19 年度 反応の科学 b 学期末試験問題

1. 次の語句について 50 字程度で説明しなさい。

- (1) 質量作用の法則
- (2) 擬一次速度式法
- (3) 立体因子と透過係数
- (4) 分岐連鎖反応

2. 逐次反応  $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$  について下記の問に答えなさい。

(1) A, B, C の濃度の時間変化に関する微分方程式を速度定数  $k_1, k_2$  を用いて書きなさい。

$$\frac{d[A]}{dt} = \quad \frac{d[B]}{dt} = \quad \frac{d[C]}{dt} =$$

(2)  $t=0$  のとき  $[A]=[A]_0, [B]=[C]=0$  とする。 $k_1 \ll k_2$  であり、 $[B]$  はゼロに近い定常濃度となると仮定する (定常状態近似法)。このとき、設問 (1) の微分方程式を簡単に解くことができる。この場合の  $[A], [B], [C]$  を求めなさい。

(3) 設問 (1) の微分方程式を厳密に解くと  $[A], [B], [C]$  は以下のように求められる。

$$[A] = [A]_0 \exp(-k_1 t)$$

$$[B] = [A]_0 \left\{ \frac{k_1}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)] \right\}$$

$$[C] = [A]_0 \left\{ 1 - \frac{1}{k_2 - k_1} [k_2 \exp(-k_1 t) - k_1 \exp(-k_2 t)] \right\}$$

これを示しなさい。

ただし、微分方程式  $\frac{dy}{dx} + ay = q(x)$  の解の公式は

$$y = \exp(-ax) \left\{ \int q(x) \exp(ax) dx + C \right\} \quad (C: \text{任意定数}) \text{ である。}$$

3. 気相における単分子分解反応は、高圧極限で1次反応、低圧極限で2次反応となる。その理由について説明しなさい。適宜数式を用いて説明してもよい。
4.  $N_2O_5$ の熱分解反応について、以下のような反応速度定数  $k$  と温度との関係に関するデータが得られている。

$T$ ( )	25	35	45	55	65
$k$ ( $\text{sec}^{-1}$ )	$1.72 \times 10^{-5}$	$6.65 \times 10^{-5}$	$24.95 \times 10^{-5}$	$75.0 \times 10^{-5}$	$240 \times 10^{-5}$

反応速度定数  $k$  の温度変化はアレニウス式  $k = A \exp(-\frac{E_0}{RT})$  によって表される。

- (1) この反応についてのアレニウスプロット(横軸  $1/T$ , 縦軸  $\log k$ )を描きなさい。目盛は適当でよい。
- (2) プロットからアレニウス式の  $A, E_0$  が決められる。プロットからアレニウスパラメータ  $A, E_0$  を求める方法について簡単に説明しなさい。  
ただし、 $R = 8.31$  ( $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ),  $\log_e 10 = 2.303$  とする。
- (3) 25 および 65 における反応速度定数  $k$  の値を用いて、この反応に関する  $A$  ( $\text{S}^{-1}$ ),  $E_0$  ( $\text{kJmol}^{-1}$ ) を求めなさい。ただし  $0$  ( ) = 273 (K) とする。
- (4) 一般的には  $E_0 = 10 \sim 10^3$  ( $\text{kJmol}^{-1}$ )、単分子反応において  $A = 10^{13} \sim 10^{15}$  ( $\text{s}^{-1}$ ) となる。 $A, E_0$  はそれぞれ何と呼ばれているか答えなさい。また、 $A, E_0$  の持つ物理的な意味について簡単に述べなさい。

問題量が多いので、今回は保留。

( 5 )  $\text{N}_2\text{O}_5$  の熱分解反応は以下のような機構で進行する。

$\text{NO}_3$  が定常状態にあると仮定し、 $\text{N}_2\text{O}_5$  の熱分解の反応速度式を求めなさい。

問題量が多いので、今回は保留。

5. 次の語句について 50 字程度で説明しなさい。

- ( 1 ) 複合反応と素反応
- ( 2 ) 律速段階
- ( 3 ) 衝突パラメータ
- ( 4 ) 活性錯合体