

## 平成 20 年度 反応の科学 b 学期末試験問題

- 次の語句について 50 字程度で説明しなさい。
  - 半減期法
  - 擬一次速度式法
  - 複合反応と素反応
  - 律速段階
  - 衝突パラメータ
- 遷移状態理論について適宜図を用いて簡単に説明しなさい。ただし「活性錯合体」、「反応座標」、「活性化エネルギー」、「分配関数」等の語句を必ず用いなさい。
- 可逆反応  $A \rightleftharpoons B$  について下記の間に答えなさい。ただし、この反応は双方向に 1 次反応であり、正反応の反応速度定数を  $k_1$ 、逆反応の反応速度定数を  $k_2$  とする。
  - $A$  の濃度、 $[A]$  の時間変化に関する方程式を、反応速度定数  $k_1$ 、 $k_2$  を用いて導きなさい。
$$\frac{d[A]}{dt} =$$
  - 反応時間  $t = 0$  のときの初期濃度は  $[A] = [A]_0$ 、 $[B] = 0$  とする。よって、常に  $[B] = [A]_0 - [A]$  である。上記の方程式を解いて  $[A]$  を時間の関数として下記のように表せる。これを導きなさい。
$$[A] = \frac{[A]_0 k_2 + [A]_0 k_1 \exp\{-(k_1 + k_2)t\}}{k_1 + k_2}$$
  - $t$  のとき、この系の最終的な濃度  $[A]$ 、 $[B]$  はどうなるか。 $k_1$ 、 $k_2$ 、 $[A]_0$  を用いて書きなさい。
  - いま、 $k_1/k_2 = 10.0$  とする。 $t$  のときにこの系の最終的な組成比  $[A] / [B]$  はどうなるか。
- 逐次反応  $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$  について下記の間に答えなさい。
  - $A$ 、 $B$ 、 $C$  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。
$$\frac{d[A]}{dt} = \quad \frac{d[B]}{dt} = \quad \frac{d[C]}{dt} =$$
  - $t=0$  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

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

5.  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \xrightarrow{k} 2\text{HI}$  の反応速度定数を下記に示す。

T (K)	$k(\text{mol}^{-1} \text{sec}^{-1})$
556	$2.23 \times 10^{-5}$
575	$6.60 \times 10^{-5}$
629	$1.26 \times 10^{-3}$
666	$7.05 \times 10^{-3}$
700	$3.22 \times 10^{-2}$
781	$6.70 \times 10^{-1}$

- (1) この反応についてのアレニウスプロットを描きなさい。
- (2) このプロットからアレニウス式  $k = A \exp(-\frac{E_0}{RT})$  の  $A$ ,  $E_0$  が決められる。このプロットから  $A$ ,  $E_0$  を求める方法について簡単に説明しなさい。
- (3)  $A$ ,  $E_0$  は何と呼ばれているか。また、 $A$ ,  $E_0$  の持つ意味は何か。これらについて、それぞれ 50 字以内で述べなさい。