

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 $A \rightleftharpoons B$ について下記の問に答えなさい。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 $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ について下記の問に答えなさい。
 - 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

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

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