

平成 21 年度 反応の科学 b 学期末試験問題

(1) 以下の語句について 50 字程度で簡単に説明しなさい。

- (a) 複合反応と素反応
- (b) 律速段階
- (c) 逐次反応
- (d) 並発反応
- (e) 分岐連鎖反応

(2) 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	65
$k(\text{sec}^{-1})$	1.72×10^{-5}	240×10^{-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。

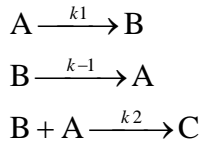
(a) 温度 T_1 における反応速度定数を k_1 、温度 T_2 における反応速度定数を k_2 とする。この 2 点から活性化エネルギー E_0 を求める計算式は以下のようなになる。これを示しなさい。

$$E_0 = R \left(\frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \right) \ln \left(\frac{k_1}{k_2} \right)$$

(b) 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 $R = 8.31(\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1})$, $0() = 273(\text{K})$ とする。

(c) 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 の持つ物理的な意味について簡単に述べなさい。

(3) 次のような反応機構について下記の問いに答えなさい。



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

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

(b) すべての反応時間において、B は検出できないほど少量しか存在しない化学種であると仮定する(定常状態近似)。この場合に、[A], k_1 , k_{-1} , k_2 を用いて[B]を表す式を求めなさい。

(c) (b)の結果を用いて、[C] に関する反応速度を表す式は以下ようになる。これを示しなさい。

$$\frac{d[C]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [A]^2}{k_{-1} + k_2 [A]}$$

(d) $k_2[A] \ll k_{-1}$ の場合には、[C] に関する反応速度を表す式は近似的に $\frac{d[C]}{dt} = k_1[A]$ となる。一方、 $k_2[A] \gg k_{-1}$ の場合には、[C] に関する反応速度を表す式は近似的に $\frac{d[C]}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [A]^2$ となる。これらをそれぞれ示しなさい。

(4) 擬 1 次速度式法を用いて、反応速度を求める方法について簡単に説明しなさい。

(5) 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。