

平成 23 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) 律速段階
- (b) 並発反応
- (c) 分岐連鎖反応
- (d) ミカエリス - メンテン式

(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) 初速度法を用いて、反応速度を求める方法について簡単に説明しなさい。

(4) 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。

(5) 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) 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。

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

(b) $t=0$ 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(a)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。

(c) 設問(a)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

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