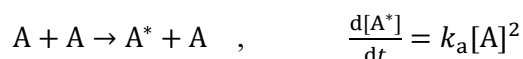


## 2022 年度・化学反応速度論・期末試験

持込不可。関数電卓のみ持込可。

問1. リンデマン-ヒンシェルウッド機構についての下記の問に答えなさい。

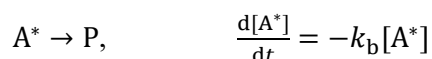
- 分子 A が別の分子 A と衝突してエネルギー的に励起された状態  $A^*$  となる。



- $A^*$  は別の分子と衝突してエネルギーを失うこともある。



- $A^*$  は分解して生成物 P となる。



- $A^*$  に定常状態近似を適用して、P の生成速度が

$$\frac{d[P]}{dt} = k_b[A^*] = \frac{k_a k_b [A]^2}{k_b + k'_a [A]} \quad (1)$$

となることを示しなさい。

- $k'_a[A^*][A] \gg k_b[A^*]$  ならば 1 次反応、  
 $k'_a[A^*][A] \ll k_b[A^*]$  ならば 2 次反応となることを示しなさい。

(1)式を

$$\frac{d[P]}{dt} = k_r[A], \quad k_r = \frac{k_a k_b [A]}{k_b + k'_a [A]}$$

として、実効的な速度定数  $k_r$  を書き換える。

$$\frac{1}{k_r} = \frac{k'_a}{k_a k_b} + \frac{1}{k_a [A]}$$

- 実効的な速度定数  $k_r$  は、  
圧力が 1.00 kPa のとき  $1.00 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 、圧力が 10.0 Pa のとき  $1.00 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  であった。  
この反応機構の活性化ステップの速度定数  $k_a$  ( $\text{Pa}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) の値を求めなさい。

問2.  $A_2$  の分解の機構は、



である。ここで、

(1)における順反応と逆反応の速度定数はそれぞれ $k_1, k_1'$ である。

(2)の速度定数は $k_2$ である。

この反応機構には中間体 A が含まれる。

前駆平衡の近似を仮定して、反応速度式を表しなさい。

ヒント. 全反応の速度は、

$$v = \frac{d[P]}{dt} = k_2[A][B]$$

である。前駆平衡とは中間体が反応原系と平衡にある。

つまり  $k_1' \gg k_2$  の場合に A,  $A_2$  は平衡にある。

問3. 2次反応  $A+B \rightarrow P$  において、反応物 A, B のそれぞれについて1次反応の場合、速度式は

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

となる。ただし、 $k_r$ は反応速度定数である。

時間  $t=0$ (s) のとき A の濃度は  $1.00(\text{mol dm}^{-3})$  であり、B の濃度は  $2.00(\text{mol dm}^{-3})$ 、

時間  $t=10.0$ (s) のとき A の濃度は  $0.50(\text{mol dm}^{-3})$  であり、B の濃度は  $1.50(\text{mol dm}^{-3})$

であった。

1. 積分型の速度式が

$$\ln \frac{[B]/[B]_0}{[A]/[A]_0} = ([B]_0 - [A]_0)k_r t$$

となることを示しなさい。

2. 反応速度定数  $k_r$  の値を求めなさい。

問4. 以下の語句について簡単に説明しなさい。

1. アレニウス式
2. 律速段階
3. 酵素反応の競合阻害
4. 光化学過程