

2023 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. 1 次反応 $A \rightarrow P$ の速度式は $\frac{d[A]}{dt} = -k_r[A]$ となる。ただし、 k_r は反応速度定数である。

時間 $t=0$ のとき A の濃度を $[A]_0$ とする。積分型の速度式が $\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -k_r t$ となること、および

1 次反応の半減期が $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_r}$ となることを示しなさい。

問2. アレニウス式 $\ln k_r = \ln A - \frac{E_a}{RT}$ について以下の問いに答えなさい。

ただし、 k_r は反応速度定数、 A は頻度因子、 E_a は活性化エネルギーである。

活性化エネルギーが 80.0 kJ/mol の反応に対して、温度を 27°C から 227°C に上昇させた。

このとき、反応速度定数は何倍程度に増加するか、答えなさい。

ただし、気体定数 $R = 8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ である。

問3. 遷移金属イオンを消光剤として用いて、有機分子種の蛍光の消光を考える。

有機分子種の蛍光の量子収量 ϕ_F を、消光しない場合の量子収量 $\phi_{F,0}$ の 60% に減少させるのに必要な消光剤の濃度 $[Q]$ (mol dm^{-3}) を求めよ。ただし、遷移金属イオンの消光速度定数は

$$k_Q = 4.0 \times 10^8 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

有機分子種の蛍光寿命は

$$\tau_0 = 5.0 \times 10^{-9} \text{ s}$$

である。

ヒント. シュテルン-フォルマーの式

$$\frac{\phi_{F,0}}{\phi_F} = 1 + \tau_0 k_Q [Q]$$

問4. ある基質の酵素触媒による変換は $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$ のミカエリス定数 K_M をもつ。

基質濃度 $[S]_0$ が $0.0200 \text{ mol dm}^{-3}$ のとき、反応速度 v は $1.50 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ であった。

この酵素反応の最大速度 v_{\max} ($\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$) の値を求めなさい。

ヒント. ミカエリス-メンテンの式

$$v = \frac{v_{\max}}{1 + K_M/[S]_0}$$

問5. 気相反応 $A + B \rightarrow P$ において、頻度因子の実験値から得られた反応断面積 σ^* は $7.00 \times 10^{-22} \text{ m}^2$ である。A, B の衝突断面積 σ_A, σ_B はそれぞれ $0.800 \text{ nm}^2, 0.600 \text{ nm}^2$ である。分子 A, B の形状を球と仮定して、この反応の立体因子 P を計算しなさい。

ヒント. 立体因子 P は

$$P = \frac{\sigma^*}{\sigma}$$

である。衝突断面積は

$$\sigma = \pi d^2$$

であるが、ここで A と B との衝突半径 d は

$$d = (d_A + d_B) / 2$$

である。

問6. 逐次素反応 $A \xrightarrow{k_a} I \xrightarrow{k_b} P$ について以下の問いに答えなさい。

反応物 A の 1 分子分解反応速度は $\frac{d[A]}{dt} = -k_a[A]$ である。

中間体 I は反応物 A から速度 $k_a[A]$ で形成されるが、速度 $k_b[I]$ で分解して P となるので、

$$\frac{d[I]}{dt} = k_a[A] - k_b[I] \quad \text{である。}$$

生成物 P は I の 1 分子分解反応で生成されるので $\frac{d[P]}{dt} = k_b[I]$ である。

時間 $t=0$ のとき、 $[A] = [A]_0, [I] = [P] = 0$ とする。

- (1) 中間体の濃度が、 $[I] = \frac{k_a}{k_b - k_a} (e^{-k_a t} - e^{-k_b t}) [A]_0$ となることを示しなさい。
- (2) 生成物の濃度が、 $[P] = \left\{ 1 - \frac{k_b e^{-k_a t} - k_a e^{-k_b t}}{k_b - k_a} \right\} [A]_0$ となることを示しなさい。
- (3) 中間体 I について定常状態近似を用いた場合に生成物の濃度が、 $[P] = (1 - e^{-k_a t}) [A]_0$ と近似的に求められることを示しなさい。