

2024 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. 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 $t=0(\text{s})$ 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 $t=10.0(\text{s})$ 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2. $K_M=3.00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ をもつミカエリス-メンテンの速度論に従う酵素に触媒される反応を考える。基質濃度 $[S]_0$ が $1.00 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ で一定のとき、 $K_I=2.00 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ の競合阻害剤 In を添加する。生成物の生成速度 v を 50.0%まで減少させるのに必要な阻害剤の濃度 $[In]$ (mol dm^{-3}) を求めなさい。

ヒント.

生成物の生成速度 v は

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

において、競合阻害なので $\alpha > 1$, $\alpha' = 1$ よって、

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

問3. 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 (°C)	25	65
k (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 $\ln k = \ln A - \frac{E_0}{RT}$ によって表される。

(1) 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。

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

(2) 25°C および 65°C 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 (S⁻¹), E_0 (kJmol⁻¹) を求めなさい。ただし $R = 8.31$ (JK⁻¹mol⁻¹), 0 (°C) = 273 (K) とする。

(3) 一般的には $E_0 = 10 \sim 10^3$ (kJmol⁻¹)、単分子反応において $A = 10^{13} \sim 10^{15}$ (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。

問4. 以下の語句について 50 字程度で簡単に説明しなさい。

- (1) 半減期
- (2) 複合反応と素反応
- (3) 律速段階
- (4) 定常状態近似