

## 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  $[In]$  ( $\text{mol dm}^{-3}$ ) 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.  $\text{N}_2\text{O}_5$ 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 <sup>-1</sup> )	$1.72 \times 10^{-5}$	$240 \times 10^{-5}$

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<sup>-1</sup>),  $E_0$  (kJmol<sup>-1</sup>) を求めなさい。ただし  $R = 8.31$  (JK<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>), 0 (°C) = 273 (K) とする。

(3) 一般的には  $E_0 = 10 \sim 10^3$  (kJmol<sup>-1</sup>)、単分子反応において  $A = 10^{13} \sim 10^{15}$  (s<sup>-1</sup>) 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