

2025 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。

- (1) 積分型の速度式が $\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -k_r t$ となることを示しなさい。
- (2) 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。
- (3) $[A]_0$ の値が 10 倍に増加した場合に、半減期 $t_{1/2}$ の値は何倍になるか？

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 は反応速度定数である。

- (1) アレニウス式にある A の名称と物理的な意味について、簡単に説明しなさい。
- (2) アレニウス式にある E_a の名称と物理的な意味について、簡単に説明しなさい。
- (3) 温度 T_1 のとき反応速度定数は $k_{r,1}$ 、温度 T_2 のとき反応速度定数は $k_{r,2}$ であった。このとき、

$$\ln \frac{k_{r,2}}{k_{r,1}} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad \text{となることを示しなさい。}$$

- (4) 活性化エネルギーが 83.1 kJ/mol の反応に対して、温度を 27°C から 127°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. ある基質の酵素触媒による変換は $0.300 \text{ mol dm}^{-3}$ のミカエリス定数 K_M をもつ。

基質濃度 $[S]_0$ が $0.0600 \text{ mol dm}^{-3}$ のとき、反応速度 v は $2.50 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ 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4. 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5. 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 $k_a[A]$ で生成されるが、速度 $k_b[I]$ で分解されるので、

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

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。

中間体 I について定常状態近似を用いた場合に生成物 P の濃度が、

$$[P] = (1 - e^{-k_a t})[A]_0 \quad \text{と近似的に求められることを示しなさい。}$$