

## XX 年度・化学反応速度論・期末試験・予想問題・その1

問1. 1 次反応  $A \rightarrow P$  の速度式は  $\frac{d[A]}{dt} = -k_r[A]$  となる。これ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。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。

問2. 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 次反応である場合、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  $t = 0$  のとき A, B の濃度を  $[A]_0, [B]_0$  とする。このとき、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。

問3. 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。

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

(2) 活性化エネルギーが  $50 \text{ kJ/mol}$  の反応に対して、温度を  $25^\circ\text{C}$  から  $37^\circ\text{C}$  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4. 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。

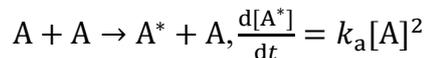
中間体 I は反応物 A から速度  $k_a[A]$  で形成されるが、速度  $k_b[I]$  で分解して P となるので、 $\frac{d[I]}{dt} = k_a[A] - k_b[I]$  である。

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。

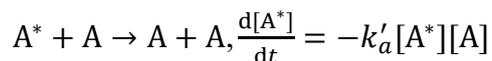
時間  $t=0$  のとき、 $[A] = [A]_0$ ,  $[I] = [P] = 0$  とする。

- (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。

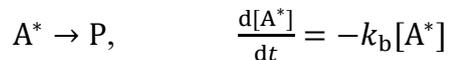
問5. 分子 A が別の分子 A と衝突してエネルギー的に励起された状態  $A^*$  となる。



$A^*$  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。

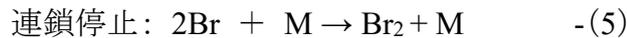
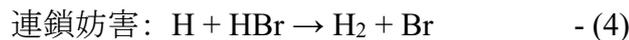
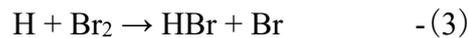
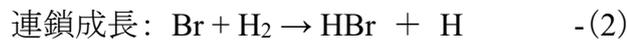
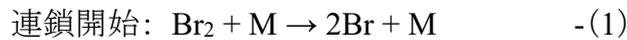


$A^*$  に定常状態近似を適用して、 $k'_a[A^*][A] \gg k_b[A^*]$  ならば 1 次反応、 $k'_a[A^*][A] \ll k_b[A^*]$  ならば 2 次反応となることを示しなさい。

問6. アイリングの活性錯合体理論について、「反応座標」「活性錯合体」「遷移状態」等の語句を用いて 100 字以内で説明しなさい。

問7.  $A \rightleftharpoons B$  の順反応と逆反応がいずれも 1 次反応である場合に、この反応が平衡にあるとき急に温度変化すると、 $x = x_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$  で示すように組成が新しい平衡に向かって指数関数的に緩和する。このとき、緩和時間  $\tau$  が  $\tau = \frac{1}{k_f + k_r'}$  となることを示しなさい。

問8. 気相中における水素と臭素との反応  $H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$  において、この反応機構は次のようである。



ただし、 $M$  は気体中の任意の分子である。

ここで、素反応(1)～(5)の反応速度をそれぞれ  $k_1, k_2, k_3, k_4, k_5$  とする。

以下の問に答えなさい。

(1)  $Br$  について定常状態近似を用いて、

$$[Br] = \left( \frac{k_1}{k_5} [Br_2] \right)^{\frac{1}{2}}$$

を示しなさい。

(2)  $H$  について定常状態近似を用いて、

$$[H] = \frac{k_2 \left( \frac{k_1}{k_5} \right)^{\frac{1}{2}} [H_2] [Br_2]^{\frac{1}{2}}}{k_3 [Br_2] + k_4 [HBr]}$$

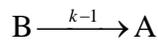
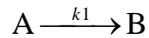
を示しなさい。

(3) 全体の反応速度

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{2k_2 \left( \frac{k_1}{k_5} \right)^{\frac{1}{2}} [\text{H}_2][\text{Br}_2]^{\frac{1}{2}}}{1 + \left( \frac{k_4}{k_3} \right) \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}}$$

を示しなさい。

問9. 以下のような反応機構について下記の問いに答えなさい。



- (1) A, B, C の濃度 [A], [B], [C] の時間変化に関する微分方程式を速度定数  $k_1, k_{-1}, k_2$  を用いて書きなさい。

$$\frac{d[\text{A}]}{dt} = \quad , \quad \frac{d[\text{B}]}{dt} = \quad , \quad \frac{d[\text{C}]}{dt} =$$

- (2) すべての反応時間において、B は検出できないほど少量しか存在しない化学種であると仮定する(定常状態近似)。この場合に、[A],  $k_1, k_{-1}, k_2$  を用いて[B]を表す式を求めなさい。

- (3) (2)の結果を用いて、[C] に関する反応速度を表す式は以下ようになる。これを示しなさい。

$$\frac{d[\text{C}]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [\text{A}]^2}{k_{-1} + k_2 [\text{A}]}$$

- (4)  $k_2[\text{A}] \gg k_{-1}$  の場合には、[C] に関する反応速度を表す式は近似的に  $\frac{d[\text{C}]}{dt} = k_1[\text{A}]$  となる。

一方、 $k_2[\text{A}] \ll k_{-1}$  の場合には、[C] に関する反応速度を表す式は近似的に

$$\frac{d[\text{C}]}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [\text{A}]^2 \text{ となる。これらをそれぞれ示しなさい。}$$

問10. 可逆反応  $A \rightleftharpoons B$  について下記の問に答えなさい。ただし、この反応は双方向に 1 次反応であり、正反応の反応速度定数を  $k_1$ 、逆反応の反応速度定数を  $k_2$  とする。

- (1) A の濃度, [A] の時間変化に関する方程式を、反応速度定数  $k_1, k_2$  を用いて導きなさい。
- (2) 反応時間  $t = 0$  のときの初期濃度は  $[A] = [A]_0, [B] = 0$  とする。  
 ① よって、常に  $[B] = [A]_0 - [A]$  である。  
 ② 上記の方程式を解いて [A] を時間の関数として表しなさい。
- (3)  $t \rightarrow \infty$  のとき、この系の最終的な濃度  $[A]_\infty, [B]_\infty$  はどうなるか。  
 ①  $k_1, k_2, [A]_0$  を用いて書きなさい。
- (4) いま、 $k_1/k_2 = 10.0$  とする。  
 ①  $t \rightarrow \infty$  のときにこの系の最終的な組成比  $[A]_\infty/[B]_\infty$  はどうなるか。

問11.  $N_2O_5$  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。

$T(^{\circ}C)$	25	65
$k(\text{sec}^{-1})$	$1.72 \times 10^{-5}$	$240 \times 10^{-5}$

反応速度定数  $k$  の温度変化はアレニウス式  $\ln k_r = \ln A - \frac{E_a}{RT}$  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ようになる。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 $^{\circ}C$  および 65 $^{\circ}C$  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  $A(\text{S}^{-1}), E_0(\text{kJmol}^{-1})$  を求めなさい。ただし  $R = 8.31(\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}), 0(^{\circ}C) = 273(\text{K})$  とする。
- (3) 一般的には  $E_0 = 10 \sim 10^3(\text{kJmol}^{-1})$ 、単分子反応において  $A = 10^{13} \sim 10^{15}(\text{s}^{-1})$  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12. 遷移状態理論について適宜図を用いて簡単に説明しなさい。ただし「活性錯合体」、「反応座標」、「活性化エネルギー」、「分配関数」等の語句を必ず用いなさい。

問13. 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. 活性化エネルギー
3. アレニウスプロット
4. 複合反応と素反応
5. 律速段階
6. 逐次反応
7. 定常状態近似
8. 前駆平衡
9. リンデマン-ヒンシェルウッド機構
10. シュテルン-フォルマーの式
11. ミカエリス-メンテンの式
12. ラインウィーバー-バークのプロット
13. 衝突断面積
14. 換算質量
15. ボルツマン分布
16. 活性錯合体