

## XX 年度・化学反応速度論・期末試験・予想問題・その 2

### 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  $t = 0(\text{s})$  のとき A の濃度を  $1.00(\text{mol dm}^{-3})$ 、

時間  $t = 10.0(\text{s})$  のとき A の濃度を  $0.100(\text{mol dm}^{-3})$  とする。

(1) 反応速度定数  $k_r$  の値を求めなさい。

(2) 半減期  $t_{1/2}$  の値を求めなさい。

### 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  $t = 0(\text{s})$  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。

このとき、反応速度定数  $k_r$  の値を求めなさい。

### 問3.

可逆反応  $A \rightleftharpoons B$  は双方向に 1 次反応である。

正反応の反応速度定数を  $k_r$ 、逆反応の反応速度定数を  $k'_r$  とする。

反応時間  $t = 0$  のときの初期濃度を  $[A] = [A]_0$ ,  $[B] = 0$  とする。

$t \rightarrow \infty$  のとき、この系の最終的な濃度  $[A]_\infty$ ,  $[B]_\infty$  はどうなるか。

$k_r$ ,  $k'_r$ ,  $[A]_0$  を用いて書きなさい。

#### 問4.

活性化エネルギーが  $100\text{kJ/mol}$  の反応に対して、温度を  $27^\circ\text{C}$  から  $127^\circ\text{C}$  に上昇させた。このとき、反応速度定数は何倍に増加するか、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。

ヒント.

$$\text{アレニウス式 } \ln k_r = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

#### 問5.

$A_2$  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。

下記の小問 1.2. に答えなさい。

小問 1. 前駆平衡の近似を仮定して、反応速度式を表しなさい。

小問 2. 定常状態の近似を仮定して、反応速度式を表しなさい。

ヒント.

小問 1. 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。

小問 2. 定常状態近似より

$$\frac{d[A]}{dt} \approx 0 = 2k_1[A_2] - 2k_1'[A]^2 - k_2[A][B]$$

より、 $[A]$ に関する2次方程式を解く。

### 問6.

リンデマン-ヒンシェルウッド機構に従う  
気相反応の実効的な速度定数  $k_r$  は、  
圧力が  $1.00 \text{ kPa}$  のとき  $1.00 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 、  
圧力が  $10.0 \text{ Pa}$  のとき  $1.00 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  であった。  
この反応機構の活性化ステップの  
速度定数  $k_a \text{ (Pa}^{-1}\text{s}^{-1}\text{)}$  の値を求めなさい。

ヒント.

$$\frac{1}{k_r} = \frac{k'_a}{k_a k_b} + \frac{1}{k_a [A]}$$

### 問7.

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を、消光しない場合の 50% に減少させるのに必要な消光剤の濃度を求めよ。ただし、遷移金属イオンの消光速度定数は

$$k_Q = 3.0 \times 10^8 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

有機分子種の蛍光寿命は

$$\tau_0 = 6.0 \times 10^{-9} \text{ s}$$

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8.

下式に示すような塩基による触媒反応を考える。



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  $k_a, k_a'$  である。

(2)の速度定数は  $k_b$  である。

この反応機構には中間体  $A^-$  が含まれる。

下記の小問 1.2. に答えなさい。

小問 1. 前駆平衡の近似を仮定して、反応速度式を表しなさい。

小問 2. 定常状態の近似を仮定して、反応速度式を表しなさい。

### 問9.

ある基質の酵素触媒による変換は

$0.050 \text{ mol dm}^{-3}$  のミカエリス定数をもつ。

基質濃度が  $0.0100 \text{ mol dm}^{-3}$  のとき、

反応速度  $v$  は  $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  であった。

この酵素反応の最大速度  $v_{\max}$  の値を求めなさい。

ヒント.

ミカエリス-メンテンの式

$$v = \frac{v_{\max}}{1 + K_M/[S]_0} \quad \text{より} \quad v_{\max} = (1 + K_M/[S]_0) \times v$$

### 問10.

$K_M = 3.00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  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11.

空気が  $N_2$  分子のみから構成されていると仮定する。

空気の圧力は 0.100 MPa であり、空気の温度は 27 °C である。

N<sub>2</sub> 分子の衝突断面積は 0.430 nm<sup>2</sup> である。

N<sub>2</sub> 分子の質量は 28.0 × 10<sup>-3</sup> kg mol<sup>-1</sup> である。

気体定数  $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

ボルツマン定数  $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$  とする。

N<sub>2</sub> 分子の平均の速さと、N<sub>2</sub> 分子どうしの衝突頻度を求めなさい。

ヒント.

平均の速さは、

$$v_{\text{mean}} = \left( \frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2}$$

平均相対速さは、

$$v_{\text{rel}} = 2^{1/2} \times v_{\text{mean}}$$

衝突頻度は(1B.11b)式 より

$$z = \frac{\sigma v_{\text{rel}} p}{kT}$$

## 問12.

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は  $9.00 \times 10^{-22} \text{ m}^2$  である。A, B の衝突断面積  $\sigma_A, \sigma_B$  はそれぞれ  $0.900 \text{ nm}^2, 0.700 \text{ nm}^2$  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。