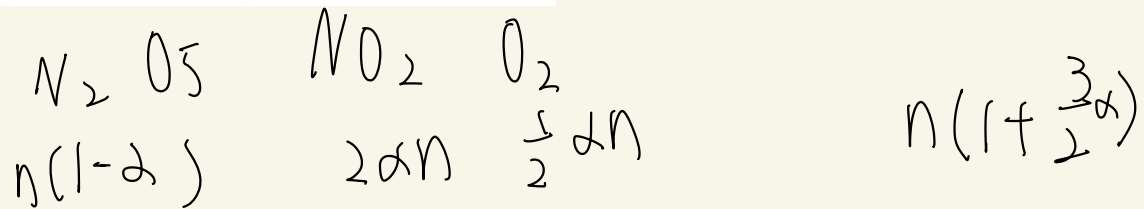


反応化学

演習問題

1. 反応 $2\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightarrow 4\text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ の N_2O_5 の一次分解反応で、反応が 20% 進行したとき、全圧は何倍に変化するか？
2. 化合物 A の 200°C での分解反応の半減期は初濃度が 1 mol/L の時は 30 分、 2 mol/L のときは 15 分であった。初濃度が 3 mol/L の時、化合物 A が 90% 分解するのに要する時間はいくらか。
3. ある物質の分解の速度定数は、 35°C で $3.80 \times 10^{-3} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、 50°C で $2.67 \times 10^{-2} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ である。反応のアレニウスのパラメーターを求めよ。
4. ある複合反応の機構は、順方向の活性化エネルギーが 25 kJ mol^{-1} 、逆方向が 38 kJ mol^{-1} の速い前駆平衡ステップと、それに続く活性化エネルギーが 10 kJ mol^{-1} の素過程から構成されている。複合反応の活性化エネルギーはいくらか。
5. $k_Q = 3.0 \times 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ の d 遷移金属イオンによる $t_0 = 6.0 \text{ ns}$ の有機蛍光分子種の消光を考える。有機分子種の蛍光強度を消光しない値の 50% に減少させるのに必要な消光剤の濃度を求めよ。
6. 25°C で、ある基質の酵素触媒による変換は 0.046 mol L^{-1} のミカエリス定数を持つ。基質濃度が 0.105 mol L^{-1} のとき、反応速度は $1.04 \text{ mmol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であった。この反応の最大速度はいくらか。
7. ある気体の吸着がラングミュアの等温式で説明できて、 25°C で $K = 0.75 \text{ kPa}^{-1}$ である。表面被覆率が (a) 0.15, (b) 0.95 のときの圧力を計算せよ。

1. 反応 $2\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightarrow 4\text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ の N_2O_5 の一次分解反応で、反応が 20% 進行したとき、全圧は何倍に変化するか？



$\alpha = 0$ のとき、圧力は p_0 で、全圧 P は次のように示される

$$P = \left(1 + \frac{3}{2}\alpha\right)p_0$$

$\alpha = 0.2$ だから、1.3倍

2. 化合物 A の 200°C での分解反応の半減期は初濃度が 1 mol/L の時は 30 分、2 mol/L のときは 15 分であった。所濃度が 3 mol/L の時、化合物 A が 90% 分解するのに要する時間はいくらか。

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$$

$$30 = \frac{1}{k}$$

$$15 = \frac{1}{2k}$$

$$k = \frac{1}{30}$$

$$\frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_0}$$

$$\frac{1}{3 \times 0.1} = \frac{1}{30}t + \frac{1}{3}$$

$$\frac{1}{0.3} = \frac{1}{30}t + \frac{1}{3}$$

$$100 = t + 10$$

$$t = 90 \frac{\text{分}}{\Delta}$$

3. ある物質の分解の速度定数は、35°Cで $3.80 \times 10^{-3} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、50°Cで $2.67 \times 10^{-2} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ である。反応のアレニウスのパラメーターを求めよ。

温度が T_1 のとき $\ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{RT_1}$

温度が T_2 のとき $\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT_2}$

$$\ln k_2 - \ln k_1 = -\frac{E_a}{RT_2} + \frac{E_a}{RT_1}$$

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$E_a = \frac{R \ln \frac{k_2}{k_1}}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}$$

$$= \frac{8.3145 \ln \frac{2.67 \times 10^{-2}}{3.80 \times 10^{-3}}}{\left(\frac{1}{273+35} - \frac{1}{273+50} \right)} = 108 \text{ kJ mol}^{-1}$$

4. ある複合反応の機構は、順方向の活性化エネルギーが 25 kJ mol^{-1} 、逆方向が 38 kJ mol^{-1} の速い前駆平衡ステップと、それに続く活性化エネルギーが 10 kJ mol^{-1} の素過程から構成されている。複合反応の活性化エネルギーはいくらか。

答えは出ない

$$\begin{aligned} E_a &= E_{a,a} + E_{a,b} - E_{a,a'} \\ &= 25 + 10 - 38 \\ &= -3 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

負の活性化エネルギー

中身を正確に
すべき

5. $k_Q = 3.0 \times 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ の d 遷移金属イオンによる $t_0 = 6.0 \text{ ns}$ の有機蛍光分子種の消光を考える。有機分子種の蛍光強度を消光しない値の 50% に減少させるのに必要な消光剤の濃度を求めよ。

$$\frac{\phi_{F,0}}{\phi_F} = 1 + \tau_0 k_Q [Q]$$

$$\frac{\phi_{F,0}}{0.5\phi_{F,0}} = 1 + 6.0 \times 10^{-9} \times 3.0 \times 10^8 \times [Q]$$

$$2 = 1 + 6.0 \times 10^{-9} \times 3.0 \times 10^8 \times [Q]$$

$$[Q] = \frac{1}{6.0 \times 10^{-9} \times 3.0 \times 10^8}$$

$$[Q] \approx 0.5555 \approx 0.56 \text{ mol L}^{-1}$$

$$\phi_F = \frac{k_F}{k_F + k_{ISC} + k_{IC} + k_Q(Q)}$$

$$\frac{\phi_{F,0}}{\phi_F} = 1 + \tau_0 k_Q [Q]$$

6. 25°Cで、ある基質の酵素触媒による変換は 0.046 mol L^{-1} のミカエリス定数を持つ。基質濃度が 0.105 mol L^{-1} のとき、反応速度は $1.04 \text{ mmol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であった。この反応の最大速度はいくらか。

$$V = \frac{V_{\max}}{1 + K_M/[S]_0}$$

$$1.04 \times 10^{-3} = \frac{V_{\max}}{1 + 0.046/0.105}$$

$$\begin{aligned} V_{\max} &= 1.04 \times 10^{-3} (1 + 0.046/0.105) \\ &= 1.4956 \times 10^{-3} \end{aligned}$$

$$\underline{1.50 \text{ mmol L}^{-1} \text{ s}^{-1}}$$

7. ある気体の吸着がラングミュアの等温式で説明できて、 25°C で $K=0.75 \text{ kPa}^{-1}$ である。表面被覆率が (a) 0.15, (b) 0.95 のときの圧力を計算せよ。

$$p = \left(\frac{\theta}{1-\theta} \right) \frac{1}{K}$$

固体吸着はうがっす

が大事!!

$$\theta = \frac{Kp}{1+Kp}$$

$$(a) \quad p = (0.15 / 0.85) / 0.75 = 0.24 \text{ kPa}$$

$$(b) \quad p = (0.95 / 0.05) / 0.75 = 25 \text{ kPa}$$

反応化学

解答

1. 1.3 倍増加する。
2. 90 分
3. $E_a = 108 \text{ kJ mol}^{-1}$
4. $E_a = -3 \text{ kJ mol}^{-1}$
5. $[Q] = 0.56 \text{ mol L}^{-1}$
6. $v_{\text{max}} = 1.50 \text{ mmol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$
7. (a) $p = 0.24 \text{ kPa}$, (b) $p = 25 \text{ kPa}$