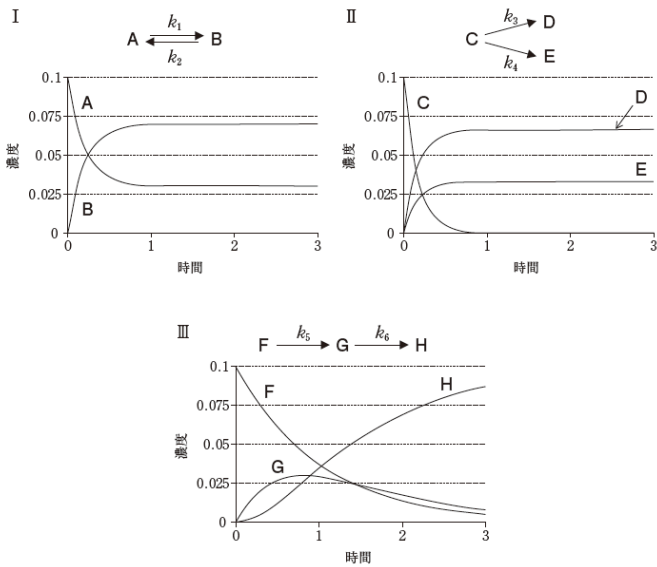


103-93

問題文

下のグラフは、可逆(平衡)反応(I)、平行(並発)反応(II)、連続(逐次)反応(III)における反応物、中間体及び生成物の濃度と時間の関係を表している。素反応がいずれも反応速度定数 $k_1 \sim k_6$ の一次反応であるとき、反応I~IIIに関する記述のうち、正しいのはどれか。2つ選べ。



- 1. 反応Iの平衡定数の値は、1よりも小さい。
- 2. 反応IIのCの半減期は、 $\frac{\ln 2}{k_3 + k_4}$ で表わされる。
- 3. 反応IIの生成物の濃度比[D]/[E]は、時間によらず k_3/k_4 となる。
- 4. 反応IIIの k_5 が一定のとき、 k_6 が大きくなるほど、Gの最大濃度に達する時間は遅くなる。

解答

2, 3

解説

選択肢 1 ですが
平衡定数を K とおけば、 $K = [B] / [A]$ です。 十分時間が経過した所を読むと
[A] の方が少ないため、Kは明らかに1よりも大きいです。 よって、選択肢 1 は誤り
です。

選択肢 2 は、正しい記述です。
※以下一応導出。 好きじゃない人は あまり読まなくていいと思います。

$$-\frac{d[C]}{dt} = k_3[C] + k_4[C]$$

$$-\frac{d[C]}{dt} = (k_3 + k_4)[C]$$

変数分離。[C]を含む項を左辺へ。
両辺を[C]で割る。

$$-\frac{1}{[C]}d[C] = (k_3 + k_4)dt$$

各辺を積分する。

$$\int_{C=C_0}^{C=C} -\frac{1}{[C]}d[C] = \int_{t=0}^{t=t} (k_3 + k_4)dt$$

1/C を積分すると lnC。

$$[-\ln C]_{C=C_0}^{C=C} = [(k_3 + k_4)t]_{t=0}^{t=t}$$

C が初濃度の半分 となるような t を $T_{1/2}$ とおけば

$$[-\ln C]_{C=\frac{1}{2}C_0}^{C=\frac{1}{2}C_0} = [(k_3 + k_4)t]_{t=0}^{t=T_{1/2}}$$

左辺は計算すれば $-\ln 1/2 = \ln 2$ となる。
従って、確かに半減期は $\ln 2 / (k_3 + k_4)$

選択肢 3 は、正しい記述です。

平行反応の生成物の比は、 それぞれの反応速度定数の比です。

選択肢 4 ですが

k_6 がすごく小さい場合から考えると わかりやすいのではないかと思います。 k_6 が
すごく小さいと 中間生成物 G はなかなかHに分解されません。 するとなかなかGの
ピークに達しません。 そこから k_6 が大きくなれば 中間生成物 G が 分解される速度が
速くなる →濃度がそれほど上昇しないでピークに達する と判断できるのではないでしょ
うか。

以上より、正解は 2,3 です。

参考)、