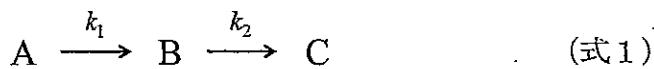


[物理化学標準]

化学反応に関する以下の問(1), (2)に答えよ.

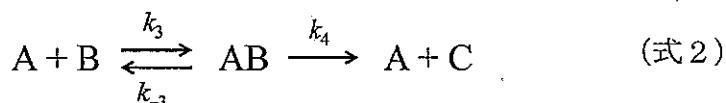
(1) 2つの素反応が連続して起こる逐次反応(式1)について考える.



ここで,  $k_1$ および $k_2$ は各素反応の反応速度定数を表す. また, A, B, Cの濃度をそれぞれ[A], [B], [C]とし, 反応開始時刻( $t=0$ )におけるAの濃度を $A_0$ , B, Cの濃度をそれぞれ0とする. この時, 以下の問(a)~(d)に答えよ.

- (a) [A], [B], [C]の時間 $t$ に関する微分方程式を, それぞれ $k_1$ ,  $k_2$ などを用いて書け.
- (b) [B]に対して定常状態近似が成り立つと仮定し, 問(a)で解答した微分方程式を用いて[C]を時間 $t$ の関数として表せ. 導出の過程も示すこと.
- (c) [B]に対して定常状態近似が成り立つと仮定し, 反応中の物質量の総和が一定( $A_0$ )であることを用いて[C]を時間 $t$ の関数として表せ. 導出の過程も示すこと.
- (d) 問(b)と問(c)で得られた[C]を比較して,  $k_1$ と $k_2$ にどのような大小関係が成り立つ場合に定常状態近似法が適用できるか, 100字程度で説明せよ.

(2) 分子Bに触媒Aが作用し, 複合体ABを形成したのち, 分子Cを生成するとともに触媒Aを再生する反応(式2)について考える.



ここで,  $k_3$ ,  $k_{-3}$ ,  $k_4$ は各素反応の反応速度定数を表し,  $K = k_3 / (k_{-3} + k_4)$ とする. また, 反応開始時刻( $t=0$ )におけるA, B, Cの濃度を $A_0$ ,  $B_0$ , 0とする. この時, 以下の問(e)~(h)に答えよ.

- (e) 複合体ABの濃度([AB])に対して定常状態近似を適用して, 反応初期におけるCの生成速度( $v_0 = d[C]/dt$ )を,  $K$ を含む式で示せ. なお,  $A_0 \ll B_0$ の関係から, 反応初期のBの濃度を[B] ≈  $B_0$ と近似せよ.
- (f)  $B_0$ を変化させながら $v_0$ を測定したところ, 以下の表に示す結果を得た. この時,  $K$ の値を有効数字2桁で求めよ. なお, 計算の過程も示すこと. 次ページ図1のグラフ用紙を使用してもよい.

$1/B_0$ [10 <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> dm <sup>3</sup> ]	1.70	2.30	3.80
$1/v_0$ [10 <sup>6</sup> mol <sup>-1</sup> dm <sup>3</sup> s]	5.25	6.75	10.50

- (g) 触媒Aが反応阻害剤Iと反応すると, 触媒作用のない複合体AIへと変換され, (式3)の平衡が成り立つ.



(式3)の平衡定数 $K_I$ は、A, I, AIの濃度  $[A]$ ,  $[I]$ ,  $[AI]$ を用いて  $K_I = [AI]/([A] \times [I])$  と表される。AとIの共存下で、(式2)に従ってBからCが生成する反応を開始した。反応初期におけるCの生成速度 ( $v_0^*$ ) を $[I]$ および $K_I$ を含む式で示せ。

- (h) 問(f)の実験においてIが共存した場合(ただし、 $K_I = 4.0 \times 10^2 \text{ [mol}^{-1} \text{ dm}^3]$ ,  $[I] = 2.5 \times 10^{-4} \text{ [mol dm}^{-3}\text{]}$ ,  $B_0 = 2.5 \times 10^{-4} \text{ [mol dm}^{-3}\text{]}$ )の濃度のBからCを生成するときの $v_0^*$ は、Iが共存しないときの $v_0$ の何倍になると予想されるか、有効数字1桁で答えよ。計算の過程も示すこと。

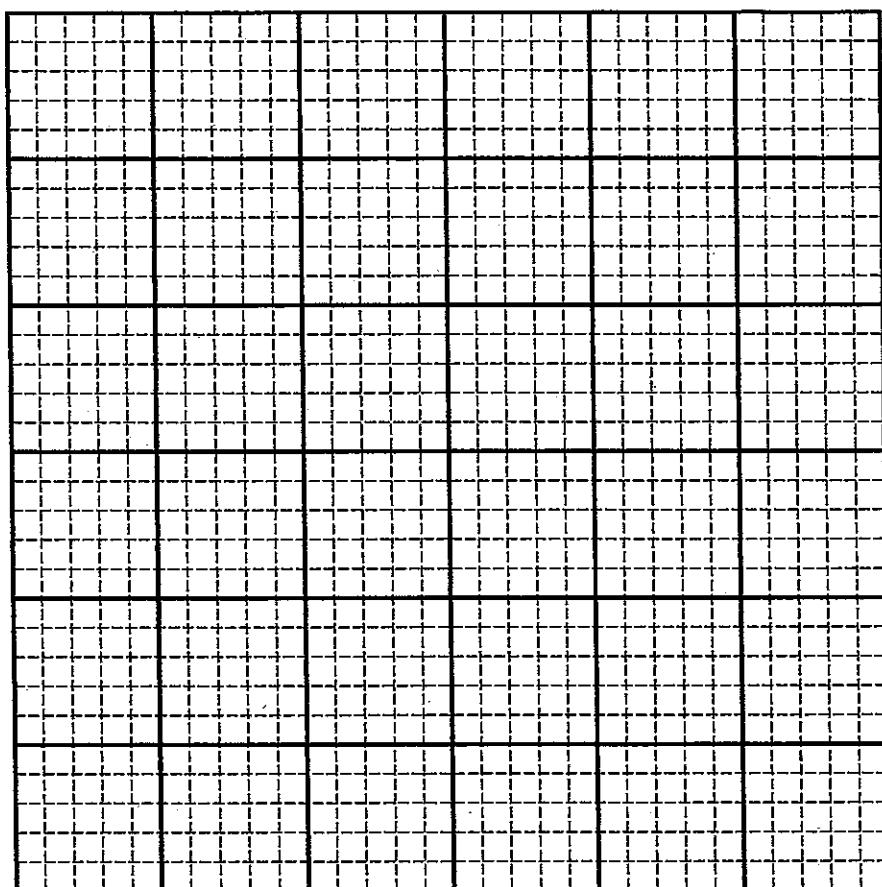


図 1