

第 7 章

問 1

式(7-9)より、 $[A] = [A]_0 e^{-kt} = 0.80[A]_0$ なので、

$$t = \frac{\ln 0.80}{-k} = \frac{-0.223}{-3.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}} \approx \mathbf{676 \text{ s}}$$

問 2

式(7-10)より、

$$k = 0.693/\tau_h = 1.209 \times 10^{-4} \text{ y}^{-1}$$

式(7-9)より、

$$[A] = [A]_0 e^{-kt} = 0.163[A]_0$$

なので、

$$t = \frac{\ln 0.163}{-k} = \frac{-1.814}{-1.209 \times 10^{-4} \text{ y}^{-1}} \approx \mathbf{15000 \text{ 年前}}$$

【別解】

$$[A] = [A]_0 2^{-t/\tau_h} = 0.163[A]_0$$

なので、

$$\log 2^{-t/\tau_h} = -t/\tau_h \log 2 = \log 0.163$$

$$t = -\tau_h \frac{\log 0.163}{\log 2} = -\frac{5730 \times (-0.7878)}{0.3010} \approx \mathbf{15000 \text{ 年前}}$$

問 3

式(7-15)より、

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = \frac{[A]_0 - [A]}{[A]_0[A]} = k't = 2kt$$

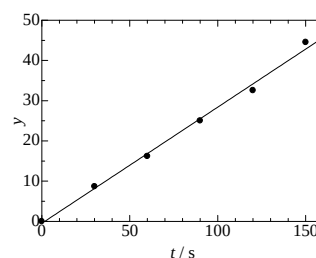
であるので、 $[A]_0 = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$, $[A] = 0.30[A]_0 = 0.03 \text{ mol L}^{-1}$, $t = 300 \text{ s}$ を代入すると、

$$k = \frac{1}{2 \times 300 \text{ s}} \frac{0.1 - 0.03}{0.1 \times 0.03} = \mathbf{0.039 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}}$$

となる。

問 4

酢酸メチルと OH^- の初期濃度が同じであるので、濃度変化は式(7-15)に従う。従って、横軸に反応時間、縦軸に $y = \frac{[\text{CH}_3\text{COOCH}_3]_0 - [\text{CH}_3\text{COOCH}_3]}{[\text{CH}_3\text{COOCH}_3]_0 [\text{CH}_3\text{COOCH}_3]}$ の値をとってプロットすれば、グラフのようになり、傾き $k' = 2k = 0.284$ となるので、反応速度定数は



$$k = \mathbf{0.142 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}}$$

問 5

温度以外の条件が同じであれば、反応速度は反応速度定数に比例する。式(7-20)より

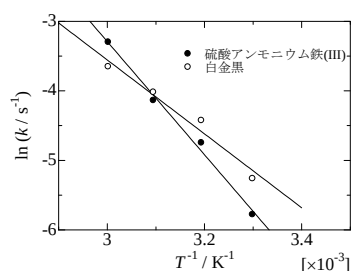
$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

なので、

$$\frac{k_{50^\circ\text{C}}}{k_{25^\circ\text{C}}} = \frac{e^{-40.0 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} / 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} (273+50) \text{ K}}}{e^{-40.0 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} / 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} (273+25) \text{ K}}} = \mathbf{3.5\text{倍}}$$

問 6

$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ なので、両辺自然対数をとれば、 $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$ となる。従って、横軸に



絶対温度の逆数、縦軸に $\ln k$ をとってプロットすれば直線が得られ、その傾きが $-\frac{E_a}{R}$ となる(左図)。最小二乗法によって傾きを決定すると、 $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2$ に対して $\mathbf{67.6 \text{ kJ mol}^{-1}}$ 、白金黒に対して $\mathbf{44.2 \text{ kJ mol}^{-1}}$ が得られる。なお、グラフは手書きで目見当で線を引いて傾きを求めてもよい。

問 7

(7-26)より、

$$v_0 = k_2 \frac{[E]_0[S]}{[S] + K_m}$$

なので、 $K_m = 2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ 、 $[S] = 1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ 、 $v_0 = 2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$ を代入すると

$$k_2[E]_0 = 4.2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$$

となる。従って、 $[S] = 2 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ のときには、

$$v_0 = \frac{(4.2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}\text{s}^{-1}) \times (2 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1})}{(2 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}) + (2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1})} = 3.8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$$

$[S] = 1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ のときには、

$$v_0 = 1.4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$$

問 8

$[S] = 10000 \mu\text{mol L}^{-1}$ のときと、 $[S] = 20000 \mu\text{mol L}^{-1}$ のときで反応速度が変化していないので、

$$v_{\max} = 20.0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$$

であることがわかる。式 (7-26)を両辺逆数をとって変形すると、

$$\frac{v_{\max}}{v_0} = \frac{K_m}{[S]} + 1$$

となるので、横軸に $\frac{1}{[S]}$ 、縦軸に $\frac{v_{\max}}{v_0}$ をとってプロットすれば直線関係が得られ、その傾きが K_m となる。

$$K_m = 2.5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

また、回転数は

$$\frac{v_{\max}}{[E]_0} = \frac{20.0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}\text{s}^{-1}}{1.0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}} = 20 \text{ s}^{-1}$$

