

〔3〕 次の文章を読み、問1～問5に答えよ。(25点)

反応速度は、反応物の濃度、反応温度、触媒の添加などによって変化する。一般に、化学反応が起こるためには、分子どうしの衝突が必要であり、反応物の濃度や圧力が〔ア〕ほど、反応速度は大きくなる。しかし、反応物が衝突しても必ずしも反応が起こるわけではなく、反応は活性化状態を経て進行する。活性化状態になるために必要なエネルギーを活性化エネルギーという。温度が高くなると、活性化エネルギー以上のエネルギーをもつ分子の割合が〔イ〕するため、反応速度は大きくなる。また、触媒を加えると、活性化エネルギーがより〔ウ〕反応経路になるため、反応速度は大きくなる。

反応物 X が生成物 Y に変化する次の式①の反応がある。



反応開始時からの経過時間が  $t$  のときの X のモル濃度を  $[X]$ 、Y のモル濃度を  $[Y]$  とし、経過時間が  $t$  から  $(t+\Delta t)$  の間の  $[X]$  の変化量を  $\Delta[X]$ 、 $[Y]$  の変化量を  $\Delta[Y]$  とする。この間の  $[X]$  の平均の減少速度  $\overline{v_x}$  および  $[Y]$  の平均の増大速度  $\overline{v_y}$  はそれぞれ式②および式③で表される。

$$\overline{v_x} = -\frac{\Delta[X]}{\Delta t} \quad \dots\dots\textcircled{2}$$

$$\overline{v_y} = \{ \text{エ} \} \quad \dots\dots\textcircled{3}$$

式①の反応において、 $\overline{v_x}$  と  $\overline{v_y}$  の値の比  $\left(\frac{\overline{v_x}}{\overline{v_y}}\right)$  は、〔オ〕である。

式②において、 $\Delta t \rightarrow 0$  の極限をとることにより、反応が開始してからの経過時間  $t$  における反応速度(反応物 X の減少速度)  $v$  を、次の式④で定義することができる。

$$v = -\frac{d[X]}{dt} \quad \dots\dots\textcircled{4}$$

ここで、式①の反応では、反応速度  $v$  が  $[X]$  に比例することがわかっており、その反応速度式は、速度定数  $k$  {/秒} を用いて次の式⑤で表される。

このような反応を一次反応という。

$$v = k[X] \quad \dots\dots ⑤$$

式④と式⑤より、 $[X]$ は時間 $t$ とともに次の式⑥にしたがって変化する。ここで、 $[X]_0$ は $[X]$ の初濃度、 $e$ は自然対数の底を表す。

$$[X] = [X]_0 e^{-kt} \quad \dots\dots ⑥$$

式⑥の両辺の自然対数をとると式⑦が得られる。

$$\log_e [X] = -kt + \log_e [X]_0 \quad \dots\dots ⑦$$

なお、速度定数 $k$ に対する温度の影響や触媒の影響は、アレニウスの式とよばれる式⑧で表される。ここで、 $A$ は反応に固有の定数、 $T$ は絶対温度、 $E_a$ は活性化エネルギー、 $R$ は気体定数である。

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \dots\dots ⑧$$

式⑧の両辺の自然対数をとると式⑨が得られる。

$$\log_e k = -\frac{E_a}{R} \times \frac{1}{T} + \log_e A \quad \dots\dots ⑨$$

さらに、自然対数と常用対数との間には $\log_e a = 2.30 \log_{10} a$ が成り立つので、式⑨は次の式⑩のように表すこともできる。

$$\log_{10} k = \left[ \text{カ} \right] \times \frac{1}{T} + \log_{10} A \quad \dots\dots ⑩$$

式⑩について、 $27^\circ\text{C}$ および $47^\circ\text{C}$ における速度定数 $k$ を求めると、下の表のような結果が得られた。これをもとに、 $\log_{10} k$ を縦軸に、 $\frac{1}{T}$ を横軸にしたグラフを描くと図1のようになった。

表		
温度 $[\text{C}]$	27	47
$k$ $[\text{/秒}]$	0.331	15.8
$\log_{10} k$	-0.48	1.20

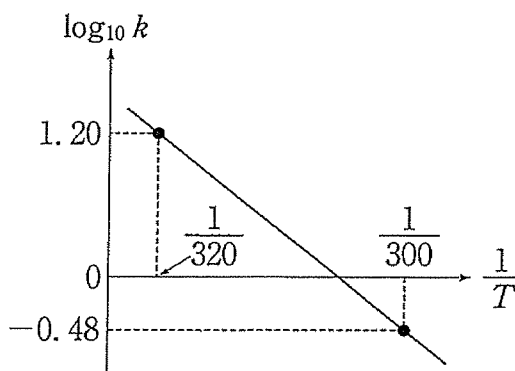
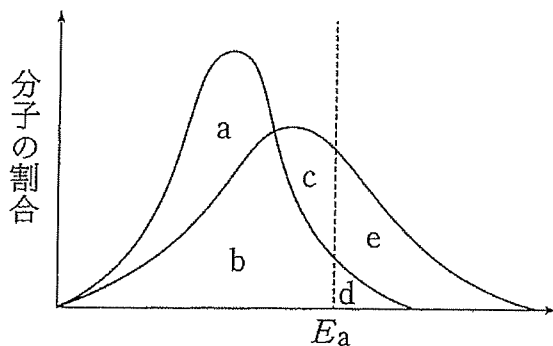


図1

問 1. 図 2 は、異なる温度  $T_1$  [K],  $T_2$  [K] における分子のエネルギーと、そのエネルギーをもつ分子の割合の関係(エネルギー分布)を示す。 $T_2$  [K] において、反応することができる分子に相当する部分を、線分で囲まれた領域 a ~ e のうちからすべて選び、記号で答えよ。ただし、 $T_1 < T_2$  とする。



分子のもつエネルギー

図 2

問 2. 文章中の〔ア〕~〔オ〕に入る適切な語、式、数を 1 つずつ選んで記号で答えよ。また、〔カ〕に入る適切な式を、 $R$  と  $E_a$  を用いて答えよ。

〔ア〕:(a) 大きい (b) 小さい

〔イ〕:(a) 増加 (b) 減少

〔ウ〕:(a) 大きい (b) 小さい

〔エ〕:(a)  $\frac{\Delta[Y]}{\Delta t}$  (b)  $-\frac{\Delta[Y]}{\Delta t}$

〔オ〕:(a) 0.50 (b) 1.0 (c) 2.0

問 3. 式①について、 $X$  のモル濃度が、 $[X]_0$  から  $\frac{1}{2}[X]_0$  になるのに要する時間を半減期という。式①の反応の半減期を、速度定数  $k$  を用いた式で表せ。ただし、 $\log_e 2 = 0.693$  とし、数値部分は有効数字 2 桁で答えよ。

問 4.  $27^\circ\text{C}$  における式①の反応の半減期は何秒か、有効数字 2 桁で答えよ。

問 5. 式①の反応の活性化エネルギーは何  $\text{kJ/mol}$  か、有効数字 2 桁で答えよ。