

1. 生成物の比が反応速度で決定されるのが速度論支配、平衡定数で決定されるのが熱力学支配。競争するすべての反応について、生成物と反応物の間で平衡が成立している場合に熱力学支配になる。

2. メチルラジカルの二量化反応 $2 \text{CH}_3\cdot \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_3$ を衝突理論で解析してみる。

(1) Z_{AA} の場合、同じ衝突が2回カウントされるため $1/2$ の係数がつくから。

(2) 衝突理論による頻度因子の理論値は、(1) より $1/2$ の係数をつけて、

$$\frac{1}{2} \sigma N_A \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}} = \frac{1}{2} \pi \cdot (0.308 \times 10^{-9} \text{ m})^2 \cdot (6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) \sqrt{\frac{8 \cdot (1.381 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}) \cdot (298 \text{ K})}{\pi \cdot (15 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}) / (6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) / 2}}$$

$$= 8.23 \times 10^7 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} = 8.23 \times 10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

したがって $P = 2.4 \times 10^{10} / 8.23 \times 10^{10} = 0.29$ 。

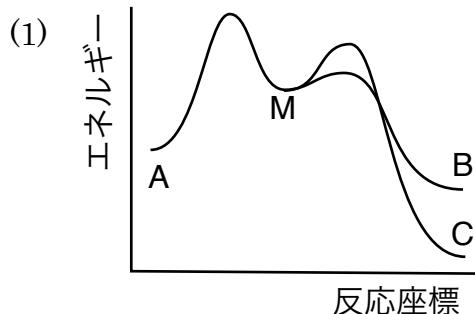
3. 後続反応の頻度因子が、前駆平衡反応の頻度因子よりもはるかに小さいと考えればよい。

4. $r = 1/2$ になるのは $K = 1$ 、すなわち $\Delta H - T\Delta S = 0$ のとき。これより $T = \Delta H / \Delta S$ 。このとき

$$\frac{dr}{dT} = -\frac{1}{(1+K)^2} \exp\left(\frac{-\Delta H + T\Delta S}{RT}\right) \frac{\Delta H}{RT^2} = -\frac{K}{(1+K)^2} \frac{\Delta H}{RT^2} = -\frac{\Delta H}{RT^2}$$

この値は ΔH が大きいほど負に大きい。すなわち、酵素反応が室温付近で急速に失活するのは、「 ΔH が大きく、かつ室温付近で $\Delta H - T\Delta S = 0$ が成り立つ」ことが要因である。

5.



※ 中間体 M の存在を図に明記すること。

(2) B