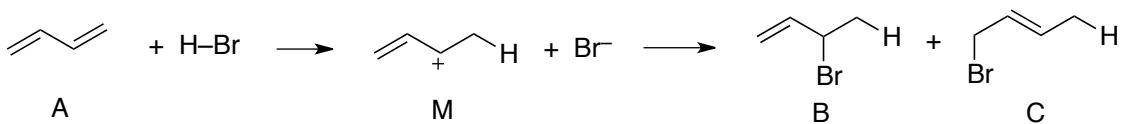


【キーワード】

衝突理論とアレニウスの式、P因子、前駆平衡反応の速度論、爆発反応の速度論、酵素反応の速度論、競争反応、熱力学支配、速度論支配

【演習問題】

- 競争反応の速度論支配・熱力学支配の違いについて説明しなさい。また、ある反応がどちらに支配されるかを予想する基準を述べなさい。
- 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) 衝突頻度の式として、第6回には Z_{AA} 、第8回には Z_{XY} を学んだ。ところが、 Z_{XY} の式に $dx = dy = d, mx = my = m$ を代入しても Z_{AA} の式に等しくならない。理由を説明しなさい。
 (2) 実測された反応速度をアレニウス式に当てはめたところ、頻度因子は $2.4 \times 10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であった。メチルラジカルの直径を 0.308 nm として、 298 K における P因子を求めなさい。
- 前駆平衡(4)のスライドについて考察する。この反応では $E_a > E'_a$ である。一方、この反応では前駆平衡反応の方が後続反応よりも圧倒的に速い。これは「活性化エネルギーがより大きな反応の方がより速く進行している」ことを意味する。この事実はどう考えれば合理的に説明できるか。
- 酵素反応(3)のスライドについて考察する。活性な酵素の割合 $r = 1/(1 + K)$ が狭い温度範囲で急激に1付近から0付近に変化するのはなぜだろうか。 $r = 1/2$ となる温度 T を $\Delta H, \Delta S$ を使って表しなさい。また、この温度 T における dr/dT を求め、これが急激に減少する（負の大きな値である）ための条件を求めなさい。
- 1,3-ブタジエン(A)をHBrと反応させると、共通の中間体Mを経て、二種類の生成物B,Cが得られる。 -80°C ではBが主生成物、 45°C ではCが主生成物である。



- (1) この反応のエネルギー図を書きなさい。中間体の存在を明記すること。
 (2) B, C のうち速度論支配の生成物はどちらか。