

1. 同位体効果があれば、置換した重水素を含む結合が、律速段階で切斷されていることがわかる。

2. 負の値。遷移状態は[X-Y-Z]という状態で、2分子が集まつたものとなっており、自由度が小さくなるため。

3.

(1)

$L = \text{CH}_3\text{COO}$: ΔS^\ddagger が正なので、律速段階は分子数が増える反応、つまり step 1。

$L = \text{CF}_3\text{COO}$: ΔS^\ddagger が負なので、律速段階は分子数が減る反応、つまり step 2。

(2)

$L = \text{CH}_3\text{COO}$: 律速段階に R-H は関与しないので、反応速度は変化しない。

$L = \text{CF}_3\text{COO}$: 律速段階で R-H 結合が切斷されるので、同位体効果で反応は遅くなる。

4.

$$(1) {}^{12}\text{C}-\text{O} \text{ の振動のゼロ点エネルギー} = 1/2 \times (6.626 \times 10^{-34} \text{ Js}) \times (2.998 \times 10^{10} \text{ cm/s}) \times (1100 \text{ cm}^{-1}) \times (6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) = 6579 \text{ J/mol}$$

(2) ${}^{12}\text{C}-\text{O}, {}^{13}\text{C}-\text{O}$ の換算質量はそれぞれ $m({}^{12}\text{C}-\text{O}) = 12 \times 16/(12+16) = 6.857$, $m({}^{13}\text{C}-\text{O}) = 13 \times 16/(13+16) = 7.172$, よってゼロ点エネルギーは $\sqrt{1/(7.172/6.857)} = 0.9778$ 倍となる。従って、 ${}^{12}\text{C}-\text{O}, {}^{13}\text{C}-\text{O}$ のゼロ点エネルギーの差は $6579 \times (1 - 0.9778) = 146 \text{ J/mol}$ 。

$$(3) k({}^{12}\text{C}-\text{O})/k({}^{13}\text{C}-\text{O}) = \exp((146 \text{ J/mol})/(8.31 \text{ J/mol/K} \times 298 \text{ K})) = 1.06。$$

5.

A は H, B は D が反応した生成物なので、 $[A]/[B] = k_H/k_D = 6.7$ となる。 $[A] + [B] = 10\% = 0.1$ として、 $[A] = 0.1 \times 6.7 / (1 + 6.7) = 0.087 = 8.7\%$, $[B] = 0.1 \times 1 / (1 + 6.7) = 0.013 = 1.3\%$ 。