

生体機能システム演習第一 石田担当分 その3

『反応速度』の演習

【演習 1】 アセトン中での塩化エチルとヨウ化カリウムとからのヨウ化エチルの生成反応は、それぞれについて一次の二次反応である。それぞれを 0.1 mole/l 用いたときの 60°C での反応速度は $5.44 \times 10^{-7} l^{-1} \cdot \text{mole} \cdot \text{sec}^{-1}$ であった。それぞれを 0.01 mole/l 用いたときの速度を求めよ。

【演習 2】 *N*-クロルアセトアニリド (A) の *p*-クロルアセトアニリドへの変化を、ヨウ化カリウム溶液を加え、遊離したヨウ素をチオ硫酸ナトリウムの標準溶液で滴定して追跡したところ、次の表の結果が得られた。ただし、ヨウ化カリウムはAのみと反応する。この反応の一次反応速度定数 (sec^{-1}) を求めよ。

時間 (hr)	0	1	2	3	4	6	8
0.1N $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (ml)	49.3	35.6	25.75	18.5	14.0	7.3	4.6

【演習 3】 ニトロ安息香酸エチルの水酸イオンによる加水分解で、両者の反応物質の初濃度を 0.05 mole/l とし、15°C で反応を追跡して次の結果を得た。

時間 (sec)	120	180	240	330	530	600
加水分解率 (%)	32.95	41.75	48.8	58.05	69.0	70.35

これより二次反応速度定数を求めよ。

ヒント) 反応速度式は、試薬濃度[A]が変数であるが(以下の囲み記事参照)、実際の解析では、[A]に比例する量、例えば滴定値や吸光度、を使うことが多い。【演習 2】では、 $\ln(a-x)$ を t に対してプロットし、直線の傾きを出す。ここで、 $a-x$ には滴定値を使う。【演習 3】では、 $1/[A]$ を t に対してプロットし、直線の傾きを出す。速度定数には次元(単位)があるのをお忘れなく。

データ解析のポイント

- 【1】 どのプロットが最も有効か考えて選ぶ。
対数とったり、逆数とったりする

例: 反応次数が未知で、これを知りたいとき、

$$v = k[A]^n$$

$$\log v = \log k + n \log [A]$$

- 【2】 傾きや y 切片などから、意味を読みとる。

例: 一次反応の速度定数を求めるとき、

$$v = k[A] \text{ を解くと、}$$

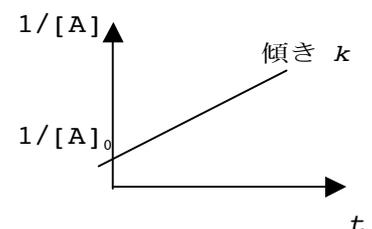
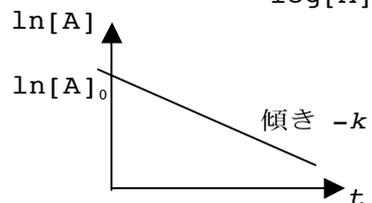
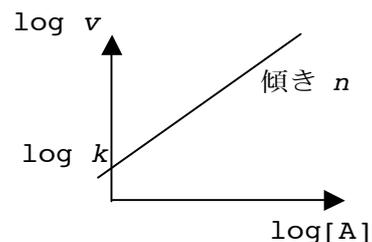
$$\ln [A] = \ln [A]_0 - kt$$

ただし、 $[A]_0$ は初期濃度。

例: 二次反応の速度定数を求めるとき、

$$v = k[A]^2 \text{ を解くと、}$$

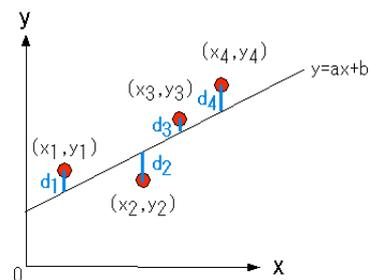
$$1/[A] = 1/[A]_0 + kt$$



最小二乗法による近似直線は、以下のように計算できる。

右図のとき、 $S=d_1^2+d_2^2+d_3^2+d_4^2$ という S の値を最小にするような直線 $y=ax+b$ が「もっともらしい直線である」と考える。

結果だけ示すが、導出は「基礎科学実験 A」（電気通信大学編）のテキストなどにある



$$a = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \quad (= \frac{\sum (x_i - x_{avg})(y_i - y_{avg})}{\sum (x_i - x_{avg})^2}) \quad \text{および} \quad b = \frac{\sum y_i - a \sum x_i}{n} \quad (= y_{avg} - ax_{avg})$$

表計算ソフトや関数電卓の上でもできるので、ぜひ慣れておこう。CASIO の fx-991ES を例にとる。

- (1) MODE 続いて、3:STAT を選ぶ。
- (2) 次の画面で 2:A+BX を選ぶ。
- (3) 次の画面で表の x、y データを入力する。入力キーは「=」である。カーソルで入力場所を選ぶ。
- (4) データセット入力が終われば、いったん、「AC」で外に出る（表データは消えない）。
- (5) SHIFT 続いて STAT（テンキーの1）を押す。
- (6) 7:Reg を選ぶ。
- (7) 次の画面で 1:A（または 2:B）を選ぶ。
- (8) A（または B）が表示されるので、「=」を押すことにより、回答が得られる。
- (9) 外に出るには「AC」、ただし表データは消えない。入力のやり直しや、関数型の再選択などもできる。他のパラメーターたとえば平均とか自乗平均とか標準偏差なども表示することができる。
- (10) 表データのクリアは、(1)に戻ればよい。

以下は「無機化学演習」小倉興太郎著（丸善）からの出題である。6.3 と 6.4 については解答編にあるやり方は推奨しない。必ず最小二乗法で解答すること。プロットも描いてみることを。

- 6・1 反応種 A が分解反応によって 1 分後に初めの濃度の半分になった。一次反応を仮定すると 10 分後に何% の A が未反応のまま残っているか。
- 6・2* 前問において、二次反応を仮定した場合には未反応の A は何% になるか。
- 6・3** N_2O_5 の分解反応において一定容積における圧力を測定したところ、表 6・1 の値が得られた。 N_2O_5 の分解における速度定数を求めよ。

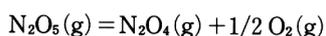


表 6・1 N_2O_5 分解反応における圧力変化

t [min]	0	40	50	60	100
P [Torr]	308	353	361	369	394

- 6・4* 0.38 mol dm^{-3} のシアン酸アンモニウム水溶液がある。これを 70°C にすると次の二次反応によって分解して尿素となる。



各時間で尿素濃度 ($x \text{ mol dm}^{-3}$) を測定したところ、表 6・2 の値が得られた。 NH_4OCN 分解反応の速度定数はいくらか。

表 6・2 NH_4OCN 分解反応において生成する尿素の濃度変化

t [min]	0	20	50	65	150
x [mol dm^{-3}]	0	0.12	0.20	0.22	0.29

- 6・6 ある反応の速度定数が、温度を 25°C から 40°C に上昇させたところ 3 倍になった。この反応の活性化エネルギーを計算せよ。
- 6・7 前問において、温度を 100°C から 120°C にした場合、反応速度は何倍になるか