第1問

(a) ○ ： $-\frac{d[A]}{dt} = k$ （k；定数）の形である。

(b) × ： 擬0次反応は、常に反応物が一定の濃度であるように供給される条件で進行するもので、懸濁溶液中などで進行する。本文は通常の0次反応が進行する例である。

(c) ○

(d) × ： 複合反応でも、偶然一致することがある。

(例) $C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + H_2$ について、 $v = k[C_2H_6]$ だが、これは複合反応。

(e) × ： $CH_3CHO \longrightarrow CH_4 + CO$ では、 $v = k[CH_3CHO]^{\frac{3}{2}}$ となり、整数でない。

(f) × ； 第3問参照。

第2問

(1) 薬剤は完全に溶解しているため、通常の1次反応である。

$-\frac{d[A]}{dt} = k[A] \Leftrightarrow -\frac{d[A]}{[A]} = kt$ これを積分して、 $\ln\frac{[A]}{[A]_0} = -kt$ を得る。

初濃度

$[A]_0 = 0.20\%$ 　 $k = 0.030\ hr^{-1}$ で、 t が半減期では、 $[A] = \frac{[A]_0}{2}$ より

$$t = \frac{\log 2}{k} = \frac{\log 2}{0.03} \fallingdotseq 23\ hr$$

(3) はじめは6%で、半減期の時点でも3%であるため、半減期に至るまでは、懸濁溶液の状態を保つ。つまり、これは0次反応とみなせる。（擬0次反応）。

よって、

0.030hr⁻¹ではない。

$$-\frac{d[A]}{dt} = k' \Leftrightarrow -d[A] = k'dt \longrightarrow [A] = [A]_0 - k't$$

この k' は、[A]が飽和時の $k[A]$ を k' とみなしたものなので、

$k' = 1 \times 0.03 = 0.03\ (\%\cdot hr^{-1})$ 従って、 $[A]_0 = 6\%$ 　 $[A] = 3\%$ として、

$$6 = 3 - 0.03t \Leftrightarrow t = 1.0 \times 10^2\ hr$$

※(2)； 固体粒子が液体中に分散した溶液で、粒子はコロイドのことも多い。

第3問.

(1) 第2問より, $[A] = C_0 - kt$ で. $t = 1hr$ で $[A] = \frac{C_0}{2}$

よって, $k = \frac{C_0}{2}$ 従って. $[A] = C_0(1 - \frac{t}{2})$ より $t = 2hr$ で $[A] = 0$.

(2) 第2問より. $\ln\frac{[A]}{C_0} = -kt$ $t = 1hr$ で $[A] = \frac{C_0}{2}$ より.

$k = \ln 2$, 従って. $\ln\frac{[A]}{C_0} = -t\ln 2$ より, $t = 2hr$ で. $[A] = \frac{C_0}{4}$

(3).

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \iff -\frac{d[A]}{[A]^2} = k\,dt \xRightarrow{\text{積分}} \frac{1}{[A]} - \frac{1}{C_0} = kt$$

$t = 1hr$ で $[A] = \frac{C_0}{2}$ より. $k = \frac{1}{C_0}$ 従って, $\frac{1}{[A]} = \frac{1+t}{C_0}$

なので. $t = 2hr$ では $[A] = \frac{C_0}{3}$

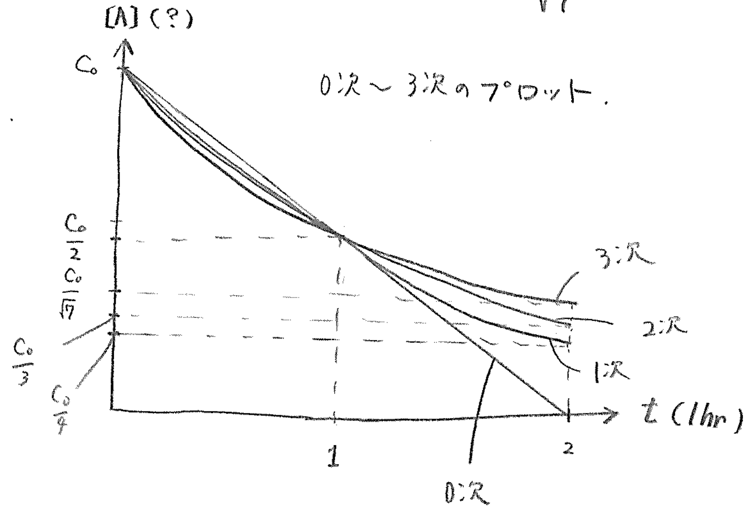
(4).

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^3 \iff -\frac{d[A]}{[A]^3} = k\,dt \xRightarrow{\text{積分}} \frac{1}{2}\left(\frac{1}{[A]^2} - \frac{1}{C_0^2}\right) = kt$$

$t = 1hr$ で. $[A] = \frac{C_0}{2}$ より, $k = \frac{3}{2C_0^2}$ 従って,

$\frac{1}{[A]^2} = \frac{1}{C_0^2} + \frac{3t}{C_0^2}$ よって. $t = 2hr$ では. $[A] = \frac{C_0}{\sqrt{7}}$

※



第4問

(1).

t	0	1800	5400
$[A]$	$[A]_0$	$\frac{[A]_0}{2}$	$\frac{[A]_0}{4}$

$\xrightarrow{1800}$　$\xrightarrow{2\times 1800}$

$\times\frac{1}{2}$　$\times\frac{1}{2}$

より．二次反応（実際に代入して確認すれば良い）

※ $\frac{1}{[A]}-\frac{1}{[A]_0}\propto t$ であることが根拠である。

(2).(3) 二次反応より，

$$\frac{1}{[A]}-\frac{1}{[A]_0}=kt$$

$t=1800\,s$ で，$[A]=2.5\times10^{-2}\,mol\cdot l^{-1}$ より．

$$k=1.1\times10^{-2}\,mol^{-1}\cdot l\cdot s^{-1}\quad\left(k=\frac{1}{90}\right).$$

一方で $[A]=\frac{9}{10}[A]_0$ では，

$$\frac{10}{9[A]_0}-\frac{1}{[A]_0}=\frac{t}{90}\iff t=\frac{10}{[A]_0}=\frac{10}{5.0\times10^{-2}}=2.0\times10^{2}\,s.$$

第5問.

(1) $$\frac{d[A]}{dt}=-k_1[A]+k_{-1}[B]\quad\cdots①\quad\left(\frac{d[B]}{dt}=k_1[A]-k_{-1}[B]\text{ は ① 式と同値}\right)$$

$[A]+[B]=C_0\quad\cdots②$ を用いると，$[B]$を消去して，

$$\frac{d[A]}{dt}=-k_1[A]+k_{-1}(C_0-[A])\iff\frac{d[A]}{dt}=-(k_1+k_{-1})[A]+k_{-1}C_0$$

$$\iff\frac{d[A]}{-(k_1+k_{-1})[A]+k_{-1}C_0}=dt\quad\cdots③$$

③を，時刻 0 から t まで積分して，

$$\int_0^t\frac{d[A]}{-(k_1+k_{-1})[A]+k_{-1}C_0}=t\iff-\frac{1}{k_1+k_{-1}}\left\{\ln|k_{-1}C_0-(k_1+k_{-1})[A]|-\ln|-k_1C_0|\right\}=t$$

$$\iff\ln\left\{\left(\frac{k_1+k_{-1}}{k_1}\right)\frac{[A]}{C_0}-\frac{k_{-1}}{k_1}\right\}=-(k_1+k_{-1})t$$

$$\iff[A]=\frac{k_1e^{-(k_1+k_2)t}+k_{-1}}{k_1+k_{-1}}C_0\quad\cdots④$$

②, ④ より,

$$[B] = \frac{k_1 C_0}{k_1 + k_{-1}} \left(1 - e^{-(k_1 + k_{-1})t}\right)$$

//

(2). $t \to \infty$ における [A], [B] を求めれば良い。(これを $[A]_\infty$, $[B]_\infty$ とする。)

$$[A]_\infty = \frac{k_{-1}}{k_1 + k_{-1}} C_0 \qquad [B]_\infty = \frac{k_1}{k_1 + k_{-1}} C_0$$

(3)

$$K_c = \lim_{t \to \infty} \frac{[B]}{[A]} = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

//

(4). 条件に対する [A] は, (これを $[A]_{\frac{1}{2}}$ とする。)

$$[A]_{\frac{1}{2}} = \frac{C_0 + [A]_\infty}{2} = \frac{k_1 + 2k_{-1}}{2(k_1 + k_{-1})} C_0 \cdots ⑤$$

④, ⑤ より,

$$\frac{k_1 + 2k_{-1}}{2(k_1 + k_{-1})} C_0 = \frac{k_1 e^{-(k_1 + k_{-1})t} + k_{-1}}{k_1 + k_{-1}} C_0$$

$$\Leftrightarrow \frac{k_1}{2} + k_{-1} = k_1 e^{-(k_1 + k_{-1})t} + k_{-1} \Leftrightarrow e^{-(k_1 + k_{-1})t} = \frac{1}{2} \Leftrightarrow t = \frac{\ln 2}{k_1 + k_{-1}}$$

//

第6問.

$$\frac{d[A]}{dt} = -(k_1 + k_2)[A] \cdots ① \qquad \frac{d[B]}{dt} = k_1[A] \cdots ② \qquad \frac{d[C]}{dt} = k_2[A] \cdots ③$$

①を, 今まで同様に解くと, $-\ln \frac{[A]}{[A]_0} = (k_1 + k_2)t \Leftrightarrow [A] = [A]_0 e^{-(k_1 + k_2)t} \cdots ④$

よって,

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1 [A]_0 e^{-(k_1 + k_2)t} \Leftrightarrow [B] = k_1 [A]_0 \int_0^t e^{-(k_1 + k_2)t} dt = \frac{k_1 [A]_0}{k_1 + k_2} \left(1 - e^{-(k_1 + k_2)t}\right)$$

同様に, $[C] = k_2 [A]_0 \int_0^t e^{-(k_1 + k_2)t} dt = \frac{k_2 [A]_0}{k_1 + k_2} \left(1 - e^{-(k_1 + k_2)t}\right)$ ← $[B] + [C] + [A] = [A]_0$ として計算しても良い。

従って, $[B] : [C] = k_1 : k_2$ で, t によらず一定である。

第7問.

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] \cdots ① \qquad \frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] \cdots ② \qquad \frac{d[C]}{dt} = k_2[B] \cdots ③$$

(1). ①式から, $\ln \frac{[A]}{C_0} = -k_1 t \iff [A] = C_0 e^{-k_1 t}$ //

(2). (1) および ② より,

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1 C_0 e^{-k_1 t} - k_2[B] \iff \frac{d[B]}{dt} + k_2[B] = k_1 C_0 e^{-k_1 t} \cdots ④$$

$y = [B]$, $P(t) = k_2$ $Q(t) = k_1 C_0 e^{-k_1 t}$ とすれば

$$[B] = e^{-\int k_2 dt}\left\{\int (k_1 C_0 e^{-k_1 t}) e^{\int k_2 dt} dt + C\right\} = e^{-k_2 t}\left\{k_1 C_0 \int e^{(k_2-k_1)t} dt + C\right\} \cdots ⑤$$

(i) $k_1 = k_2$ のとき.

$$[B] = e^{-k_1 t}\left\{k_1 C_0 \int dt + C\right\} = e^{-k_1 t}\left\{k_1 C_0 t + C\right\}$$ $t=0$ で $[B]=0$ より $C=0$

従って. $[B] = k_1 C_0 t e^{-k_1 t}$ //

(ii) $k_1 \neq k_2$ のとき,

$$[B] = e^{-k_2 t}\left\{\frac{k_1 C_0}{k_2 - k_1} e^{(k_2-k_1)t} + C\right\}$$ $t=0$ で $[B]=0$ より. $C = -\frac{k_1 C_0}{k_2 - k_1}$

より. $[B] = \frac{k_1 C_0}{k_2 - k_1}(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$ //

(3).

$[C] = C_0 - [A] - [B]$ により.

(i) $k_1 = k_2$ のとき,

$$[C] = C_0 - C_0 e^{-k_1 t} - k_1 C_0 t e^{-k_1 t} = C_0\{1 - (1 + k_1 t)e^{-k_1 t}\}$$

(ii) $k_1 \neq k_2$ のとき,

$$[C] = C_0\left(1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} - \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t}\right)$$ //