

第6問：ペルオキシ二硫酸イオンの化学反応速度論

ペルオキシ二硫酸イオンはもっとも強力な酸化剤として知られているが、これによる酸化反応は比較的ゆっくりと進行する。

ペルオキシ二硫酸イオンは、フッ化物イオンを除くすべてのハロゲン化物イオンをハロゲンへと酸化することができる。

反応式 $S_2O_8^{2-} + 2I^- \rightarrow 2SO_4^{2-} + I_2$ に従うヨウ素の生成の反応初期速度 r_0 が、25 °C における反応試薬の初濃度 C_0 の関数として求められた。

$c_0(S_2O_8^{2-}) [mol \cdot L^{-1}]$	$c_0(I^-) [mol \cdot L^{-1}]$	$r_0 [10^{-8} mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}]$
0.0001	0.010	1.1
0.0002	0.010	2.2
0.0002	0.005	1.1

6.1 ペルオキシ二硫酸イオンの構造（化学結合を線で書き表す）を書き、すべての原子の酸化数を決定せよ（各原子の上に記せ）。

6.2 上に示した反応の反応速度式を記せ。

6.3 上に示した反応の反応次数及び各成分についての次数を記せ。

6.4 この反応の反応速度定数が $0.011 [L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}]$ であることを証明せよ。

上に示した反応の活性化エネルギーは $42 [kJ \cdot mol^{-1}]$ である。

6.5 反応速度を10倍にするためには、反応温度を何度（°C）にすればよいか。

ヨウ素はチオ硫酸イオン（ $S_2O_3^{2-}$ ）と反応して速やかにヨウ化物イオンへと変化する。

6.6 この反応の化学反応式を記せ。

6.7 溶液中にペルオキシ二硫酸イオンやヨウ化物イオンに対して過剰量のチオ硫酸イオンが存在すると仮定して、 $S_2O_8^{2-} + 2I^- \rightarrow 2SO_4^{2-} + I_2$ の反応速度式を記せ。

問題 7 : エチレンの触媒による水素化

前世紀初頭、無色透明の気体であるエチレンは、全く実用性のない、物珍しいだけの化学物質と受け止められていた。

しかし今日、大量のエチレンが合成されている。2001 年、ドイツにおいては国民一人あたり 60 kg も生産されている。

エチレンは様々な触媒によってエタンへと変換される。酸化亜鉛を触媒として用いた場合、この反応(エチレンからエタンへの変換)はゆっくりと進行するため、反応機構の解析が可能である。

以下の図はエチレンの水素化反応の各段階を示したものである(この設問の全ての小問では電荷と反応係数は無視する)。

7.1 実際の反応は段階的に進むが、以下の 7 つの状態はそれぞれ何番目のものであるかを、空欄に書き入れよ。

No.		No.	
	$\begin{array}{c} \text{H} \text{---} \text{H} \\ \text{---} \text{O} \text{---} \text{---} \text{Zn} \text{---} \text{---} \text{O} \text{---} \text{---} \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{---} \text{O} \text{---} \text{---} \text{Zn} \text{---} \text{---} \text{O} \text{---} \text{---} \end{array}$
	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{---} \text{O} \text{---} \text{---} \text{Zn} \text{---} \text{---} \text{O} \text{---} \text{---} \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \text{---} \text{CH}_3 \\ \text{---} \text{O} \text{---} \text{---} \text{Zn} \text{---} \text{---} \text{O} \text{---} \text{---} \end{array}$
	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{---} \text{O} \text{---} \text{---} \text{Zn} \text{---} \text{---} \text{O} \text{---} \text{---} \end{array}$		$\begin{array}{c} \quad \quad \quad \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{---} \text{Zn} \text{---} \quad \quad \quad \text{---} \text{O} \text{---} \end{array}$
	$\begin{array}{c} \quad \quad \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{CH}_2 \\ \\ \text{H} \\ \\ \text{---} \text{O} \text{---} \text{---} \text{Zn} \text{---} \text{---} \text{O} \text{---} \text{---} \end{array}$		

$\theta(\text{H})$ は触媒表面上の水素原子が結合している部分の(全体に対する)割合、 $\theta(\text{C}_2\text{H}_4)$ はエチレン分子が結合している部分の割合、 $\theta(\text{C}_2\text{H}_5)$ は反応中間体が吸着している部分の割合を表す。

7.2 もしも吸着している中間体の水素化反応が各段階の中でもっとも遅い(反応全体

の律速段階である) としたら、以下に示す反応速度式のうちで正しいものはどれか？

(1) $r = k \cdot \theta(H)$

(2) $r = k \cdot \theta(C_2H_4)$

(3) $r = k \cdot \theta(H) \cdot \theta(C_2H_4)$

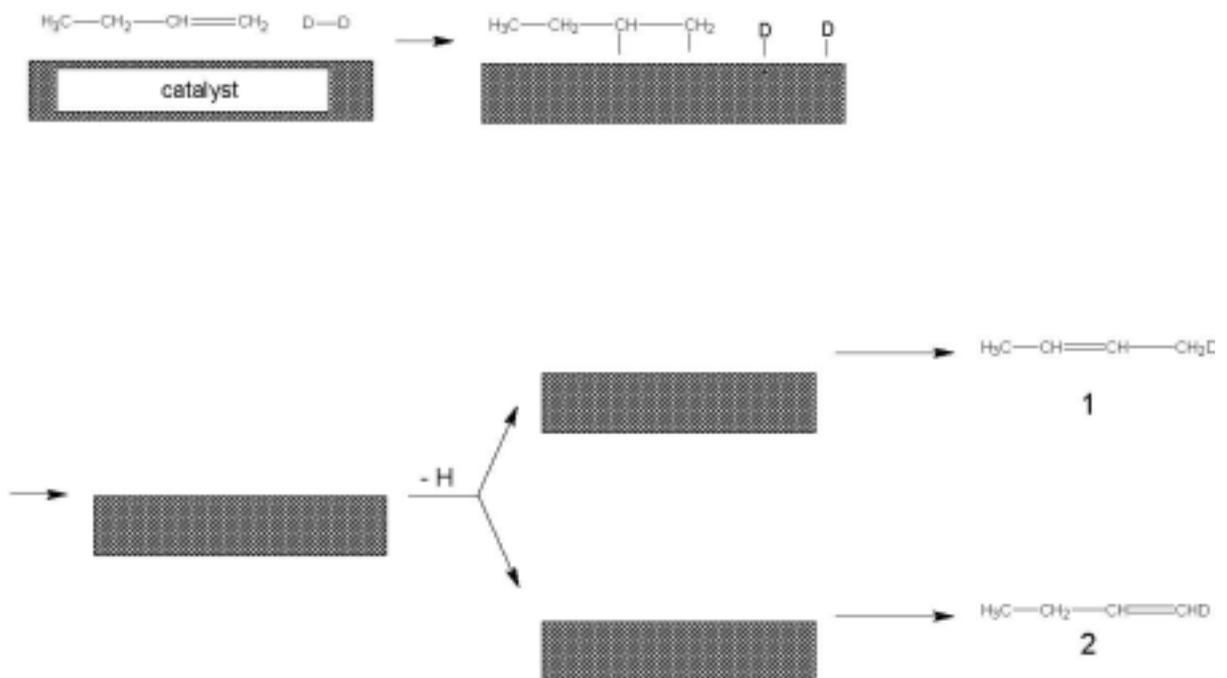
(4) $r = k \cdot \theta(H) \cdot \theta(C_2H_5)$

酸化亜鉛を触媒として用いたとき、エチレンの水素化反応は水によって阻害される。

7.3 設問 7.1 の図にならって、水と触媒の相互作用の様子を描くことでこの反応阻害現象を説明せよ。

金属がアルケンの水素化反応を触媒する場合、副反応によってアルケンの異性体が生成する。D₂ (D は重水素 ²H を表す) が 1-ブテンと反応したとき、副生成物 1 と 2 が生成する。

7.4 以下の反応機構を表す図 (スキーム) を完成させ、中間体の構造を描け。



吸着した気体分子によりおおわれる固体表面の割合 (θ) はラングミュア吸着等温式によって単純化して表すことができる。

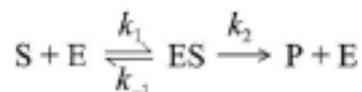
$$\theta = \frac{K \cdot p}{1 + K \cdot p}$$

p: 気体圧力、K: 吸着-解離平衡定数

7.5 2種類もしくはそれ以上の気体が触媒表面に吸着されたとき、そのうちの気体 i を吸着した表面の割合 (i)を表す式を示せ。

問題 8 : 酵素反応の速度論

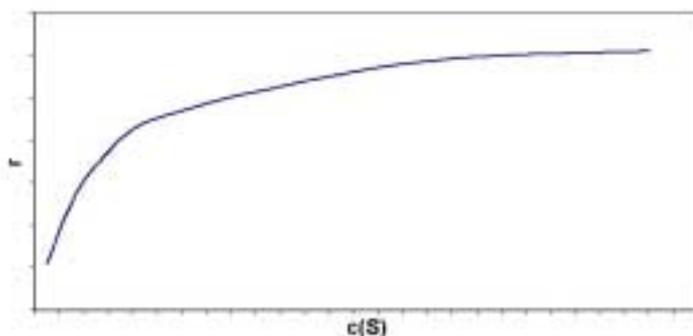
酵素反応の機構は以下のように書き表すことができる。



S は基質、E は酵素、ES は基質と酵素の複合体、そして P は生成物である。

k_1, k_{-1}, k_2 は各素反応の反応速度定数である。

酵素反応の速度 r は、基質の濃度 $c(S)$ の関数として表すことができる：



$$r = \frac{dc(P)}{dt} = k_2 c_1(E) \frac{c(S)}{K_M + c(S)}$$

t は時間、

$c(P)$ は生成物の濃度、

$c_1(E)$ は酵素の総濃度、

そして $K_M = (k_{-1} + k_2) / k_1$ である。

8.1 以下に示した反応速度式において、 x , y , 及び z に当てはまる数字を答えよ。

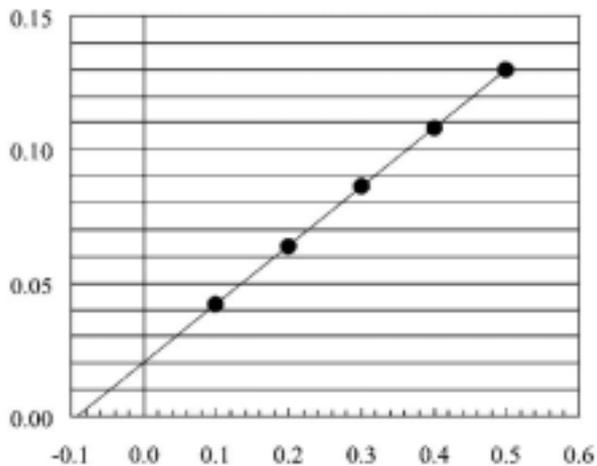
$$\frac{dc(S)}{dt} = -k_x c(S)c(E) + k_y c(ES)$$

$$\frac{dc(ES)}{dt} = +k_x c(S)c(E) - (k_{-1} + k_2)c^z(ES)$$

8.2 以下の反応速度式を完成させよ。

$$\frac{dc(E)}{dt} =$$

ペニシリン（基質）はβ-ラクタマーゼ（酵素）により加水分解される。以下のデータは酵素の総濃度が $10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ であった時に得られた。



x 軸： $c^{-1}(S)$ (基質濃度の逆数) / (単位は $10^6 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$)

y 軸： r^{-1} (反応速度の逆数) / (単位は $10^6 \text{ L}\cdot\text{min}\cdot\text{mol}^{-1}$)

8.3 定数 k_2 及び K_M を求めよ。

$c(S) = 0.01 \cdot K_M$ であるとき、複合体 ES の濃度はいくらか。

競争的阻害剤 I は基質と競合して酵素の活性点をブロックしてしまう：



8.4 酵素-阻害剤複合体 EI からの解離定数が $9.5 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、酵素の総濃度が $8 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ であるとする、基質が存在しないときに全酵素分子のうちの 50% をブロックするような阻害剤の総濃度はいくらか？

8.5 以下の各記述の正誤を判定せよ。

- ・ 酵素反応の速度 r は競争的阻害剤によって低下する。
- ・ 速度 r の最大値は競争的阻害剤によって減少する。
- ・ 基質 S の濃度は競争的阻害剤によって影響を受けない。
- ・ 酵素反応の活性化エネルギーは阻害剤によって増大する。

酵素反応についてのより詳しい説明には、生成物が基質に変化する逆反応も含まれている。酵素反応の終点では基質と生成物は化学平衡に到達している。

8.6 以下の記述の正誤を判定せよ。

- ・ 基質の濃度が増加するにつれて、平衡時の生成物の濃度も増加する。
- ・ 酵素の濃度が増加するにつれて、平衡時の生成物の濃度も増加する。
- ・ 反応速度定数 k_2 がより大きいとき、平衡時の生成物の濃度も高くなる。

問題 9 : カルシウムシアナミド-古典的ながら今なお重要な肥料

カルシウムシアナミド(CaCN_2)は、非常に有用かつ強力な肥料である。この物質は例えば CaCO_3 のような安価でありふれた化学物質より容易に製造することが出来る。 CaCO_3 の熱分解により、白色固体 X_A と燃焼しない(酸化されない)無色気体 X_B が生成する。炭素による X_A の還元により、灰色固体 X_C と気体 X_D が生成する。 X_C と X_D はさらに酸化され得る物質である。 X_C と窒素との反応により最終的に CaCN_2 が生成する。

9.1 どの様にしてカルシウムシアナミドは合成されるか? 合成経路を示す以下の化学反応式を完成させよ。



9.2 CaCN_2 の加水分解によりどんな気体が発生するか? CaCN_2 と水との化学反応式を記せ。

9.3 固体状態において、 CN_2^{2-} イオンは構造異性化現象を示す。双方の陰イオンに対応する酸が(少なくとも気相中において)知られている。双方の酸の構造式を記せ。さらに平衡がいずれの状態に片寄っているかを示せ。

問題 10 : 最密充填構造

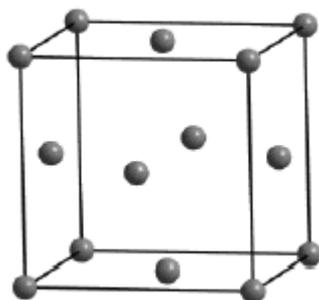
約 3 分の 2 の金属元素は最密充填構造をとっている。それぞれの原子は可能な限り多くの隣接する原子によって取り囲まれている。全ての原子は構造上等価である。

10.1 球体が最密充填構造をとっている様子の 2 次元モデル (平面構造についての模式図) を描け。

10.2 この (2 次元) モデルを 3 次元 (立体構造) に拡張せよ。またこの 2 次元の層が a) 3 層、あるいは b) 無限に連続して積み重なった場合に出来上がる立体構造には、いくつかの異なる可能性が存在するか? またそれぞれの原子の配位数はいくつか?

多数の原子が占める空間体積が最小であるとき、最密充填となる (圧縮出来ない状況にあると仮定して)。充填率とは、原子の体積とそれらが占める空間の体積の比で定義される。

以下の原子配置は “面心立方構造” と呼ばれる。



10.3 この図中に最密充填層を書き入れよ。

10.4 充填率を求め、単純立方構造の場合と比較せよ。

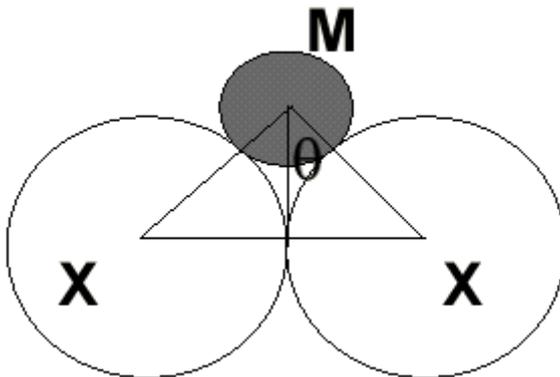
10.5 立方最密充填中に (存在する原子により構成される) 四面体及び八面体型の空洞 (空間) を書き入れよ。

結晶格子中のイオンの配列は、以下の表に示すようなイオンの相対的大きさに依存する。(集合することで) 空洞を形成している粒子 X の半径は r 。
空洞を歪ませることなくぴったりとはまりこむ、最大の粒子 M の半径は、四面体型空洞の場合には $0.225 \cdot r$ 、八面体型空洞の場合には $0.414 \cdot r$ である。

表：原子を剛体球とした場合の半径比

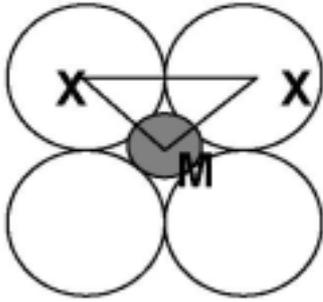
M の配位数	X の配置	半 径 比 $r(M^{m+})/r(X^{X-})$	配位数に対応する結晶構造
2	直線	< 0.150	
3	三角形	$0.150 - 0.225$	
4	四面体	$0.225 - 0.414$	ZnS
6	八面体	$0.414 - 0.732$	NaCl
8	立方体	$0.732 - 1.00$	CsCl
12	立方八面体 (十四面体)	1.0	最密充填

10.6 陽イオンの周囲を四面体型の配置となるように陰イオンが取り囲み、陽イオンと陰イオン、及び陰イオン同士が接している構造に対し、理想的な r_M/r_X の値が 0.225 であることを示せ。



接している 2 つの陰イオンが正四面体の一边をなし、四面体の中心に陽イオンが存在している。 $2 \times \theta = 109.5^\circ$

10.7 ある 1 つの平面において下図のようなイオン配置がとられている。陽イオンの周囲を正八面体型の配置となるように陰イオンが取り囲み、陽イオンと陰イオン、及び陰イオン同士が接している構造に対し、理想的な r_M/r_X の値を計算せよ。



正八面体中のある平面において、
陽イオンと陰イオン、及び陰イオン
同士は図のように接している。