

問題 23. 吸光度測定で反応速度を調べる

多くの実験系において、実際の化学種濃度そのものを調べるよりも、濃度に比例する測定結果を返すような分析手法を用いたほうが便利ながある。そうした測定に使える観測量の例としては、吸光度、蛍光強度、伝導度などが挙げられる。

こうした観測量が有用なものとなるためには次の条件を満たす必要がある。まず、反応出発物と生成物からのシグナルがそれぞれの濃度に比例すること。そして、出発物が生成物に変化する過程で、実験的に測定できるような観測量の変化が確認できることである。

今回の実験においては、吸光度分光法とベールの法則を利用してそのような測定を行う。

A が反応出発物であり、**B** が **A** からの唯一の生成物 (**A** → **B**) であるとする。また、**A** と **B** の吸光度がそれぞれの濃度に比例するような波長が用いられ、 ϵ をモル吸光係数としたとき、 $\epsilon_A \neq \epsilon_B$ が成り立つものとする。

水溶液中で **A** が **B** に加水分解する反応について、様々な時間での吸光度の値を以下の表に示す。実験条件は次のとおりである。水溶液の pH は 7.0 で温度は 25 °C、**A** の濃度の初期値は 4.0×10^{-6} M で、吸光度測定は長さ 5 cm のセルに入れて波長 400 nm で行われた。

| t/s | A_t |
|----------|--------|
| 0 | 0.0840 |
| 20 | 0.1090 |
| 60 | 0.1515 |
| 120 | 0.2010 |
| 160 | 0.2255 |
| 200 | 0.2440 |
| ∞ | 0.3170 |

23.1 今回の実験条件下での **A** と **B** のモル吸光係数を計算せよ。

23.2 速度定数を求めよ。

23.3 この反応での **A** の半減期($t_{1/2}$)を求めよ。

23.4 反応開始の何秒後に **A** の濃度が $1.0 \times 10^{-6} \text{ M}$ に等しくなるか求めよ。

23.5 速度定数 k が 30°C で 0.01029 s^{-1} であるとしたときの、活性化エネルギー E_a を求めよ。

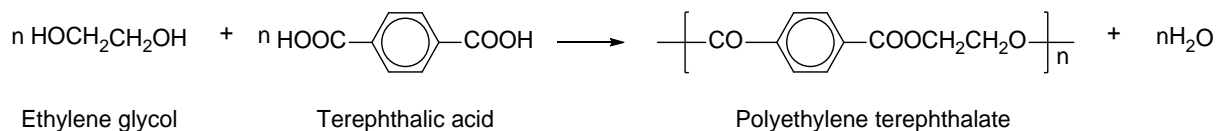
23.6 25°C での遷移状態速度定数 k_{TST} が実験で得られた速度定数に等しいとしたときの、活性化自由エネルギー ΔG^\ddagger を求めよ。ただし、以下の式で k_B はボルツマン定数、 h はプランク定数、 R は気体定数である。

$$k_{TST} = \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta G^\ddagger/RT}$$

酸で触媒されるエチレングリコールとテレフタル酸の縮合反応を考える。この反応の進行度は、既に縮合した出発物の濃度[A]と、反応開始時の出発物の濃度[A]₀の比で表すことができる。

この反応は二次反応であることが知られている。反応開始時の単量体2種類の濃度は等しく、どちらも $[A]_0 = 4.8 \text{ mol dm}^{-3}$ で与えられる。

以下の反応式中の化合物は、左からエチレングリコール、テレフタル酸、ポリエチレンテレフタレートに対応する。



| 経過時間 (時間) | 反応進行度 |
|-----------|-------|
| 0 | 0 |
| 0.5 | 0.636 |
| 1.5 | 0.839 |
| 2.5 | 0.897 |

23.7 この反応の速度定数を求めよ

23.8 この反応の半減期を求めよ。(訳注：反応開始から出発物の濃度が半減するのにかかる時間を求める)

23.9 反応開始一時間後の単量体の濃度を求めよ。