

第 10 章 章末問題の詳細解答

10.1 (10-2)式に数値を代入すればよい。 $T=298\text{ K}$ 、 $r=0.5/2\text{ nm}$ 、 $\eta=890.2$

$\mu\text{Pa s}$ なので、 $k=1.38\times 10^{-23}\text{ J K}^{-1}=1.38\times 10^{-23}\text{ Pa m}^3\text{ k}^{-1}$ (仕事 PV がエネルギーであるので、 J は Pa m^3 に対応する)を用いると、

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} = \frac{1.381\times 10^{-23}\text{ Pa m}^3\text{ K}^{-1}\times 298\text{ K}}{6\times \pi\times 0.25\times 10^{-9}\text{ m}\times 890.2\times 10^{-6}\text{ Pa s}} = 9.81\times 10^{-10}\text{ m}^2\text{ s}^{-1}$$

10.2 イオンに水が付くことを水和、そのイオンを水和イオンという、一般に、イオンが小さいほど、電荷の集中(電荷密度)が大きいので沢山の水が水和する。従って、水和イオンの大きさが大きくなって、拡散速度が小さくなる。

25°C水溶液中におけるイオンの自己拡散係数		
イオン X^+	イオン半径/nm	自己拡散係数/ $10^{-9}\text{ m}^2\text{ s}^{-1}$
Li^+	0.068	1.02
Na^+	0.097	1.30
K^+	0.133	1.90
Cs^+	0.170	1.98
Ca^{2+}	0.099	0.76

ただし、 $X^+\text{Cl}^-$ 濃度が 0.1 mol dm^{-3} のとき。

10.3 アセトン分子は電荷を持たないので、(10-4)式第 2 項に数値を代入すればよい。

$$\mu = 2.90\text{ Debye} = 2.90\times 3.3356\times 10^{-30}\text{ C m} = 9.673\times 10^{-30}\text{ C m}$$

$$\epsilon_0 = 8.854\times 10^{-12}\text{ C}^2\text{ J}^{-1}\text{ m}^{-1}$$

$$\epsilon = 78.36$$

$$r = 0.15\text{ nm}\text{ なので、}$$

$$\begin{aligned}\Delta G_{\text{solv}} &= -\frac{\mu^2}{4\pi\epsilon_0 r^3} \frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1} = -\frac{(9.673\times 10^{-30}\text{ C m})^2}{4\times \pi\times 8.854\times 10^{-12}\text{ C}^2\text{ J}^{-1}\text{ m}^{-1}\times (0.15\times 10^{-9}\text{ m})^3} \frac{78.36-1}{2\times 78.36+1} \\ &= -1.22\times 10^{-19}\text{ J} = -1.22\times 10^{-19}\times 6.022\times 10^{23}/1000\text{ kJ mol}^{-1} = -73.5\text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

を得る。テキストの解答は $\mu=3.0\text{ Debye}$ の場合の値で、数値が間違っている。

10.4 Li^+ と Cs^+ は電荷を持つが双極子モーメントは持たないので、(10-4)式第 1 項に数値を代入すればよい。問題 10.3 の数値が援用できる。

Li^+ では、

$$\Delta G_{\text{solv}} = -\frac{q^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 r} \frac{\epsilon-1}{\epsilon} = -\frac{(1.602\times 10^{-19}\text{ C})^2}{8\times \pi\times 8.854\times 10^{-12}\text{ C}^2\text{ J}^{-1}\text{ m}^{-1}\times 0.068\times 10^{-9}\text{ m}} \frac{78.36-1}{78.36}$$

$$= -1.67 \times 10^{-18} \text{ J} = -1.01 \times 10^3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Cs^+ の場合にはイオン半径が 0.170 nm なので、

$$\Delta G_{\text{solv}} = -6.70 \times 10^{-19} \text{ J} = -403 \text{ kJ mol}^{-1}$$

(この問題も、テキストの解答が間違っている。誤って $(\varepsilon-1)/(2\varepsilon+1)$ をかけているためである。)

10.5 (10-12)のミカエリス-メンテンの式に数値を代入する。

$$k_2 \frac{[E]_0[S]}{[S] + K_m} = v_0$$

$K_m = 1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ 、 $[S] = 1 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ のとき $v_0 = 1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$ であるから、

$$v_{\text{max}} = k_2[E]_0 = \frac{v_0([S] + K_m)}{[S]} = \frac{1 \times 10^{-3}(1 \times 10^{-6} + 1 \times 10^{-4})}{1 \times 10^{-6}} \approx 0.101 \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$[S] = 2 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ のとき

$$v_0 = k_2 \frac{[E]_0[S]}{[S] + K_m} = \frac{0.101 \times 2 \times 10^{-6}}{2 \times 10^{-6} + 1 \times 10^{-4}} = 1.98 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$$

同様にして $[S] = 2 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ のとき

$$v_0 = k_2 \frac{[E]_0[S]}{[S] + K_m} = \frac{0.101 \times 2 \times 10^{-5}}{2 \times 10^{-5} + 1 \times 10^{-4}} = 1.68 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$$

(テキストの解答にある $[S] = 2 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ のときの v_0 の値は $1.83 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$ でなく、 $1.68 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$)

発展問題

10.6 (10-4)式第2項を用いて、比誘電率 2.3 のベンゼン中での安定化エネルギーを計算する。

始原系での A の双極子モーメントが 0.5 Debye、半径が 0.2 nm であるから、

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{solv}} &= -\frac{\mu^2}{4\pi\varepsilon_0 r^3} \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} = -\frac{(0.5 \times 3.3356 \times 10^{-30} \text{ C m})^2}{4 \times \pi \times 8.854 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1} \times (0.2 \times 10^{-9} \text{ m})^3} \frac{2.3 - 1}{2 \times 2.3 + 1} \\ &= -7.25 \times 10^{-22} \text{ J} = -7.25 \times 10^{-22} \times 6.022 \times 10^{23} / 1000 \text{ kJ mol}^{-1} = -0.436 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

遷移状態での双極子モーメントが 3 Debye、半径が 0.2 nm であるから、上式の μ が 6 倍になり、安定化エネルギーは $6^2=36$ 倍となるはずであるから、 $-15.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。すなわち、遷移状態の方が 15.3 kJ mol^{-1} 安定になるから、気相中での活性化エネルギーと比べて $30 - 15.3 = 14.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ に低下する。

10.7 $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}^*$ を例にとって述べると、 $\Delta_f H^0/\text{kJ mol}^{-1}$ の値が表に与えてあるので、

$$\text{右辺} : \Delta_f H^0(\text{NO}) + \Delta_f H^0(\text{O}^*) = 90.25 + 439.00 = 529.25 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{左辺} : \Delta_f H^0(\text{NO}_2) = 33.18 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{より、} \Delta_f H^0(\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}) = 529.25 - 33.18 = 496.07 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$E = h\nu$ (molecule 当たり)、また、 $\lambda = c/\nu$ であるので、

$$\lambda = \frac{ch}{E} = \frac{2.998 \times 10^8 \times 6.626 \times 10^{-34}}{496.07 \times 1000 / 6.022 \times 10^{23}} = 2.411 \times 10^{-7} \text{ m} = 241 \text{ nm}$$

$\Delta_f H^0/\text{kJ mol}^{-1}$	
O	249.17
O*	439.00
O ₃	142.7
NO	90.25
NO ₂	33.18

以下同様にして下表を得る。

	$\Delta_f H^0/\text{kJ mol}^{-1}$	$\nu/c / \text{cm}^{-1}$	λ/nm	
1. $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}^*$	496.1	41470	241	成層圏
2. $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$	306.2	25580	391	対流圏
3. $\text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}^*$	296.3	24770	404	対流圏
4. $\text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}$	106.5	8860	1129	対流圏
5. $\text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{O}^*$	688.2	57530	174	成層圏