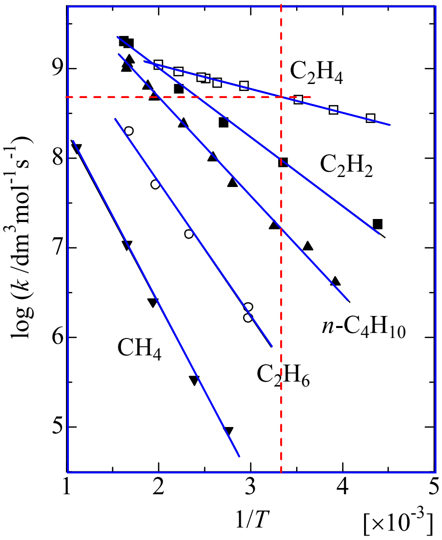
第９章　章末問題の詳細解答

9.1　25℃は 273.15+25=298.15K であるから、$1/T=3.35\times10^{-3}$ なので、図 9.7 の横軸の値をこれに合わせ、縦軸の値を読みとると、8.7 である。



$\log(k/\mathrm{dm^3mol^{-1}s^{-1}}) = 8.7$　であるから、

$k = 5\times10^8\ \mathrm{dm^3mol^{-1}s^{-1}}$　となる。

9.2 表 9.1 より、$A=3.3\times10^9\ \mathrm{dm^3mol^{-1}s^{-1}}$, $E_a= 4.7\mathrm{kJ\ mol^{-1}}$ であるので、式(9-32)に代入して、

$k=3.3\times10^9 \exp(-4700/RT)\ \mathrm{dm^3mol^{-1}s^{-1}}$

$R=8.314\ \mathrm{JK^{-1}mol^{-1}}$

$T=298.15\mathrm{K}$　を代入すると

$k = 4.95\times10^8\ \mathrm{dm^3mol^{-1}s^{-1}}$　を得る。

9.3　理想気体の状態方程式、$PV=nRT$ を用いる。

$T = 25℃=298.15\mathrm{K}$、$P=130\mathrm{Pa}$ であるので、

濃度＝$n/V=P/RT=130/298.15R$　と書けるから、

$R=8.314\ \mathrm{JK^{-1}mol^{-1}}$ を代入して、

$n/V=5.25\times10^{-2}\ \mathrm{mol\ m^{-3}}=5.25\times10^{-5}\ \mathrm{mol\ dm^{-3}}$

$=5.25\times10^{-5}\ \mathrm{mol\ dm^{-3}}\times6.022\times10^{23}\mathrm{molecule\ mol^{-1}}\times10^{-3}\mathrm{dm^3\ cm^{-3}}$

$=3.16\times10^{16}\ \mathrm{molecule\ cm^{-3}}$

9.4　表 9.1 より、$A=1.4\times10^{10}\ \mathrm{dm^3mol^{-1}s^{-1}}$, $E_a= 12.5\mathrm{kJ\ mol^{-1}}$ であるので、式(9-32)に代入して、

$k=1.4\times10^{10} \exp(-12500/RT)\ \mathrm{dm^3mol^{-1}s^{-1}}$

$R=8.314\ \mathrm{JK^{-1}mol^{-1}}$

$T=300\mathrm{K}$　を代入すると

$k=9.32\times10^7\ \mathrm{dm^3mol^{-1}s^{-1}}$　を得る。

rate=$k[O][C_2H_2]$であるので濃度単位を $\mathrm{mol\ dm^{-3}}$ に揃えると、

$[O]= 1.0\times10^{14}\ \mathrm{molecule\ cm^{-3}}\div6.022\times10^{23}\mathrm{molecule\ mol^{-1}}\times10^3\mathrm{cm^3\ dm^{-3}}$

$=1.66\times10^{-7}\ \mathrm{mol\ dm^{-3}}$

$[C_2H_2]= 3.2\times10^{16}\ \mathrm{molecule\ cm^{-3}}=5.31\times10^{-5}\ \mathrm{mol\ dm^{-3}}$

これらを代入して

rate= $9.32\times10^7\ \mathrm{dm^3mol^{-1}s^{-1}}\times1.66\times10^{-7}\ \mathrm{mol\ dm^{-3}}\times5.31\times10^{-5}\ \mathrm{mol\ dm^{-3}}$

$= 8.22\times10^{-4}\ \mathrm{mol\ dm^{-3}\ s^{-1}}$

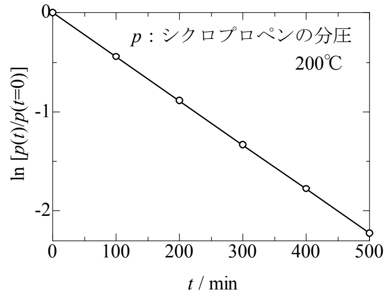
9.5

a. p.140 の図 9.4(b)に示されたように、片対数プロットが直線になるのは 1 次反応であり、式(9-10)に従う。

$\ln p(t) = -kt + \ln p(0)$

b. t = 500 の時 ln[p(t)/p(0)] = −2.2 であるから、直線の勾配は−2.2/500 $\mathrm{min^{-1}}$

よって、$k = 4.4\times10^{-3}\ \mathrm{min^{-1}} = 7.3\times10^{-5}\ \mathrm{s^{-1}}$



9.6 反応速度定数は式(9-31)にあるように

$$\log k = \log A - \frac{E_a}{2.303RT} \quad \text{or} \quad \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

と表されるので、

T/°C	T/K	$1/T$/$\mathrm{K^{-1}}$	k/$\mathrm{dm^3mol^{-1}s^{-1}}$	log k/unit
0	273.15K	3.66×10^{-3}	1.19×10^{7}	7.08
210	483.15K	2.07×10^{-3}	1.29×10^{9}	9.11

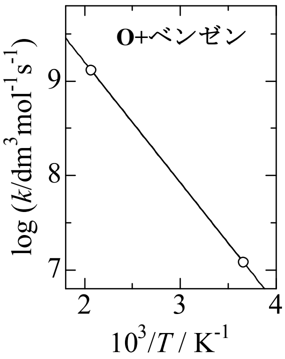
すなわち、7.08=log A − 3.66×10^{-3} (E_a/2.303R) および

9.11=log A − 2.07×10^{-3} (E_a/2.303R)

この連立方程式を解いて、

A=5.7×10^{11} $\mathrm{dm^3mol^{-1}s^{-1}}$、

E_a=1280×2.303×8.314/1000=24.5 kJ $\mathrm{mol^{-1}}$



9.7 式(9-25)にあるように平均自由行程λは $\lambda = \bar{v}/z_{AB}$ と表され、

分子 A が単位時間あたり B 分子と衝突する回数は $z_{AB} = \pi d^2\ \bar{v}\ [\mathrm{B}]$であるので、

$\lambda = 1/(\pi d^2[\mathrm{B}])$。

d=0.37×10^{-9} m なので、$\lambda = 1/(\pi d^2[\mathrm{B}]) = 2.32\times10^{18}/[B]$ m

ただし、[B]は molecule/$\mathrm{m^3}$ 単位で表す必要がある。

窒素が理想気体であると考えると $pV = nRT$ より、濃度[B]＝n/V=$p/(RT)$

25℃(T=298.15K)、1 torr(133.3Pa)の時、

[B]=133.3/(8.314×298.15)=0.0538 mol/$\mathrm{m^3}$=6.022×10^{23}×0.0538 molecule/$\mathrm{m^3}$

=3.24×10^{22} molecule/$\mathrm{m^3}$

従って、λ = 2.32×10^{18}/[B]=7.18×10^{-5}m=0.0718 mm*

上の計算より、平均自由行程が圧力に反比例することが明らかなので、

10^{-3} torr では 7.18cm、10^{-6} torr では 71.8m、1 気圧=760 torr では 9.4×10^{-5}mm

となる。

* 端数の処理の仕方によって、0.0717~0.0719 の値が得られる。

9.8　直線 $y = ax + b$ の(a,b)を最小二乗法で求めると、(最少二乗法は Web を参照)

T	x=1/T	k	y=log k	x^2	xy
K	10^{-3}/K	$dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}$		$10^{-6}/K^2$	10^{-3}/K
357	2.80	8.00×10^4	4.903	7.840	13.728
412	2.43	2.20×10^5	5.342	5.905	12.981
423	2.36	2.40×10^5	5.380	5.570	12.697
514	1.95	1.32×10^6	6.121	3.803	11.936
613	1.63	6.80×10^6	6.833	2.657	11.138
812	1.23	5.90×10^7	7.771	1.513	9.558
910	1.10	8.90×10^7	7.949	1.210	8.744
	13.50		44.299	28.498	80.782
	$\sum x_i$		$\sum y_i$	$\sum x_i^2$	$\sum x_i y_i$

$$a = \frac{\sum x_i \sum y_i - n\sum x_i y_i}{\left(\sum x_i\right)^2 - n\sum x_i^2} = \frac{13.5\times 44.299 - 7\times 80.782}{13.5^2 - 7\times 28.498}\times 10^3 = -1890 = -\frac{E_a}{2.303R}$$

$$b = \frac{\sum x_i y_i \sum x_i - \sum x_i^2 \sum y_i}{\left(\sum x_i\right)^2 - n\sum x_i^2} = \frac{80.782\times 13.5 - 28.498\times 44.299}{13.5^2 - 7\times 28.498} = 9.97 = \log A$$

従って、A=$10^{9.97}$=9.33×10^9 $dm^3mol^{-1}s^{-1}$,

E_a=1890×2.303×8.314/1000=36.2 kJ mol^{-1}

9.9　活性化エネルギーがゼロで、反応確率が 1 であるので、反応速度定数は

$$k = \pi d^2 \bar{v} \exp(-E_a / RT) = \pi d^2 \bar{v} = 4.1\times10^{10}\ dm^3mol^{-1}s^{-1} \qquad \text{(9-28)式}$$

と表される。$\bar{v}$ を求めると、反応断面積 Q=πd^2 は容易に求められる。
$\bar{v}$ は(9-22)式の m を換算質量μに変えて求めればよい。C, H の原子量を各々12, 1 として計算すると

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_BT}{\pi\mu}}、\quad \mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$ であるから、m_O=16.0 g mol^{-1}、m_{TME}=84.0 g mol^{-1}

(TME C_6H_{12} の実際の分子量は 84.156)
を代入してμ= 13.4 g mol^{-1}

従って、$\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_BT}{\pi\mu}} = \sqrt{\frac{8\times 8.314\times 298.15}{\pi\times 13.4\times 10^{-3}}}$ = 686.3 m s^{-1}

最上段の式にこれを入れて、

Q = πd^2 =4.1×10^{10} $dm^3mol^{-1}s^{-1}$/686.3 m s^{-1} =5.97×10^7 dm^3mol^{-1}/ m

= $5.97\times10^7\times10^{-3}$ /6.022×10^{23} m^2 =9.91×10^{-20} m^2 = 9.91 $Å^2$

9.10　Web「逐次反応の解」を参照のこと。

9.11 a. アレニウスプロット。

b. *tert*-butyl radical の方が *iso*-butyl radical より安定であることが遷移状態の安定性にも影響して、前者の方が活性化エネルギーが小さい。

c. グラフより、切片が−9.8 付近なので、A=1.6×10^{-10} cm^3 molecule^{-1} s^{-1}。一方、勾配は目の子で、1560 となる。従って E_a=2.303×8.314×1560=30 kJ mol^{-1}。

9.12 反応熱は化学平衡を示し、活性化エネルギーは反応速度に関係するので、異なる物理量であるが、並行関係が成り立っている場合が多い（polanyi 則という）。しかし、反応熱がマイナス（発熱反応）の場合でも活性化エネルギーは正の値を取る。