



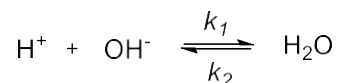
問題5. 超高速反応

中和反応が計測不可能なほど速いことがわかった。

オイケン化学物理学教程 (1949年) より

超高速反応の研究の主な問題は、反応物の攪拌である。この問題を回避する一つの賢いやり方が、いわゆる緩和法である。

中和は超高速反応の良い例である：

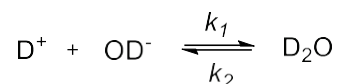


ここで k_1 と k_2 はそれぞれ正反応と逆反応の速度定数である。298 Kから373 Kまでの温度範囲で、この反応の平均エンタルピーは $-49.65 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。水の密度は 1.000 g cm^{-3} とする。

5.1 298 Kで水のpHは7.00である。上に書かれた中和反応の見かけの平衡定数 $K = \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}$ を計算せよ。また、反応によるエントロピー変化を計算せよ。

5.2 沸騰している水 $T=373 \text{ K}$ のpHを見積もれ。

重水も類似の中和反応を起こすが、軽水より解離しにくく、298 Kにおいて $K_w(\text{D}_2\text{O})=1.35 \times 10^{-15}$ である。



5.3 重水の298 KにおけるpDを求めよ。

5.4 D_2O の濃度変化の速度式を、 D^+ 、 OD^- 、 D_2O の濃度を用いて表せ。

平衡にある系の組成は温度に依存する。たとえば、系に高速の熱パルスなどの外部刺激を加えると、平衡に乱れが生じ、それに続いて平衡組成への緩和が観測される。その緩和は平衡濃度との差分 x という新たな量によって記述できる。

$$x = [\text{D}_2\text{O}]_{\text{eq}} - [\text{D}_2\text{O}] = [\text{OD}^-] - [\text{OD}^-]_{\text{eq}} = [\text{D}^+] - [\text{D}^+]_{\text{eq}}$$

5.5 時間微分 $\frac{dx}{dt}$ を x を用いて表せ。厳密な式と、微小な項 x^2 を無視した形の両方を与えよ。

5.5にて導いた方程式を解くことで以下を得る：

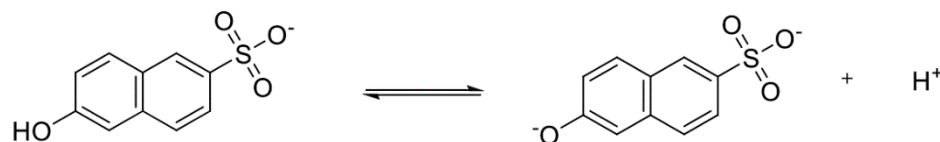
$$x = x(0) \times \exp(-t \times (k_1[\text{D}^+]_{\text{eq}} + k_1[\text{OD}^-]_{\text{eq}} + k_2))$$

ここで $x(0)$ は摂動を加えた瞬間の、平衡からの差分である。

5.6 298 Kの重水について、緩和時間 τ (平衡からの差分が初期値の $\frac{1}{e}$ になるまでにかかる時間)は $162 \mu\text{s}$ と測定された。正反応と逆反応の速度定数を計算せよ。重水の密度は $\rho = 1.107 \text{ g cm}^{-3}$ 、モル質量は $M_r = 20.03$ とする。



超高速反応はpHジャンプによっても引き起こされる。超高速レーザーパルスを使うことで、いわゆる光酸(photo acid)によるpHジャンプを引き起こすことができる。これらの物質は、電子が基底状態にあるか励起状態にあるかで著しく異なる酸塩基的性質を示す。例えば、6-ヒドロキシナフタレン-2-スルホン酸の pK_a は、基底状態で9.12、励起状態で1.66である。



- 5.7 $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ の6-ヒドロキシナフタレン-2-スルホン酸 1 cm^3 に波長297 nmの光を照射した。総吸収エネルギーは $2.228 \times 10^{-3} \text{ J}$ であった。照射前後のpHを計算せよ。水の自己解離は無視すること。

溶液の標準状態は $c_0 = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ として定義されることに注意せよ。また、活量係数は全ての化学種について $\gamma_i = 1$ と仮定せよ。Online cubic solver(訳注:直訳すればオンライン三次方程式ソルバーであるが、実際はWolframAlphaなどのこと)を用いるのと便利かもしれない。