

7.11 学習相談実施報告

来室学生

二回生 男子 二名、女子三名

三回生 男子 一名、女子 一名

計 七名

質問内容

二回生

1. 物理化学の問題で、いくつかの素反応過程からなる反応機構が与えられていて、それぞれにある仮定をおくと、実測の反応次数に一致する見掛けの速度式が得られることを示し、見掛けの速度定数を、各素反応の速度定数を用いて表わせ、というのがある。具体的にどうすればよいのかわからない。

2. 平衡反応 $A \xrightleftharpoons[k_b]{k_f} B$ について

それぞれの反応物の時間変化を求め、その平衡定数を反応速度 v_f 、 v_b で表わす問題で、解き方がわからない。特に、後半の問題がわからない。

3. $A + B \rightarrow$ 生成物の速度式を解くと式(1)が得られるが、

$$kt = \frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln \frac{[A][B]_0}{[B][A]_0} \quad (1)$$

もし $[A]_0 = [B]_0$ の条件下で反応を開始すると、速度式として式(2)が得られることをロピタルの定理を使って示す問題がわからない。

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt \quad (2)$$

4. 温度 T_1 での速度定数と活性化エネルギー E_a がわかっているとき、別の温度 T_2 における速度定数の求め方がわからない。
5. 前回質問した2つの断熱過程と2つの等体積過程からなる熱機関の仕事エネルギーをいわれた通りに求めたが、問題の答にあるようにこの量を温度だけの関数として表わすことがどうしてもできないので教えてほしい。

三回生

1. 微積の章末問題の中の2題の解き方を教えてほしい。
 - (a) 積分は置換積分をすれば三角関数の積分になるがそのあとどうすればよいか。
 - (b) 積分領域の上限と下限に変数 x を有する積分を x で微分する問題。

2. アリルラジカルの分子軌道のエネルギーから、非局在化エネルギーを求める問題で、どのように考えたらよいかわからない。ブタジエンの場合にはエチレン 2 個の π -軌道エネルギーと比べて、ブタジエンの π -軌道エネルギーがどれだけ安定か、その差を非局在化エネルギーとすればよいことは理解できるが。

回答内容

二回生

1. 具体的にはテキストの章末問題 29-12 で、与えられた反応機構が実測の速度式(下記)になることを示し、 k_{obs} を $k_1, k_{-1}, k_2, k_{-2}, k_3$ を用いて表わすことであった。

$$\frac{d[\text{Cl}_2\text{CO}]}{dt} = k_{obs}[\text{Cl}_2]^{\frac{3}{2}} \cdot [\text{CO}] \quad (1)$$

反応機構で与えられた 2 つの平衡過程は速く平衡に達するので、これらの過程に関与する反応物質の濃度は平衡濃度に等しい、つまり平衡濃度の比は速度定数の比で与えられるので、これらの条件を用いて $[\text{Cl}_2\text{CO}]$ の速度式(2)から中間体 (不安定物質) $[\text{ClCO}]$ を消去すればよいと教え、学生に計算させた。学生は時間が掛かったが正しい結果を導き出すことができた。

$$\frac{d[\text{Cl}_2\text{CO}]}{dt} = k_3[\text{Cl}_2] \cdot [\text{ClCO}] \quad (2)$$

2. 速度式は A, B に対して連立の微分方程式になっている。一般的には時間微分の演算子を D とおいて、見かけ上 A, B に関する連立方程式として解く。このような常数係数の連立微分方程式は丁度今習っているとのことであったので、実際に解いて見せた。質問した学生は解き方がわかっていた。A に対する一般解を式(1)のように表わすと、

$$[A] = a_1 e^{\lambda_1 t} + a_2 e^{\lambda_2 t} \quad (1)$$

a_1, a_2 は初期条件 (初濃度と初速度) で決まる定数である。

$$[A]_0 = a_1 + a_2 \quad (2) \quad \text{初濃度}$$

$$\left(\frac{d[A]}{dt} \right)_{t=0} = -k_f[A]_0 + k_b[B]_0 = a_1 \lambda_1 + a_2 \lambda_2 \quad (3) \quad \text{初速度}$$

B に対する解は同様に式(4)で表わされることが容易にわかるので、

$$[B] = b_1 e^{\lambda_1 t} + b_2 e^{\lambda_2 t} \quad (4)$$

平衡反応 $A \xrightleftharpoons[k_b]{k_f} B$ の経時変化は式(1)、(4)を用いて詳しく表わすことができる。

平衡に達したときには正逆反応の反応速度が等しくなるので、式(5)が得られる。

$$v_f = k_f[A]_{eq} = v_b = k_b[B]_{eq} \Rightarrow K = \frac{k_f}{k_b} = \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} \quad (5)$$

平衡定数 K が v_f, v_b で表わされるのではない。

3. 二通りの回答をした。

(a) $[A]_0 = [B]_0$ の時には反応を通してずっと $[A] = [B]$ であるので、元の速度式(1)は式(2)のように書くことができる。

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] \cdot [B] \quad (1)$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^2 \quad (2)$$

式(2)は普通の2次の速度式で、これを解くと式(3)が得られることはよく知っている。したがって $[A]_0 = [B]_0$ のときには、元の速度式の解が式(3)のように表わされることは自明。

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt \quad (3)$$

(b) 上の回答はロピタルの定理を用いていないので、質問した学生は納得のいかない様子であった。学生達はロピタルの定理そのものは微積で習っていたが、それをどのように用いればよいかわからなかった。

$[A]_0 \approx [B]_0$ の時には その差を x とおくと

$$[A]_0 = [B]_0 + x \quad (4)$$

A, B は反応によって同じ量だけ消失するので、反応を通して式(5)が成立する。

$$[A] = [B] + x \quad (5)$$

問題の速度式の一般解(式(6))は上の式(4)、(5)を用いると、式(7)のように書き表すことができ、

$$kt = \frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln \frac{[A][B]_0}{[B][A]_0} \quad (6)$$

$$kt = \frac{1}{x} \ln \frac{[A]([A]_0 - x)}{([A] - x)[A]_0} = \frac{1}{x} \left\{ -\ln \frac{([A] - x)}{[A]} + \ln \frac{([A]_0 - x)}{[A]_0} \right\} = \frac{1}{x} \left\{ -\ln \left(1 - \frac{x}{[A]} \right) + \ln \left(1 - \frac{x}{[A]_0} \right) \right\} \quad (7)$$

$\frac{x}{[A]} \ll 1$, $\frac{x}{[A]_0} \ll 1$ の関係があるときには、式(7)は式(8)で近似でき、まとめると求める式

(9)が得られる。

$$-\frac{1}{x} \ln \left(1 - \frac{x}{[A]} \right) \approx \frac{1}{x} \times \frac{x}{[A]} = \frac{1}{[A]}, \quad \frac{1}{x} \ln \left(1 - \frac{x}{[A]_0} \right) \approx -\frac{1}{x} \times \frac{x}{[A]_0} = -\frac{1}{[A]_0} \quad (8)$$

$$kt = \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} \quad (9)$$

ロピタルの定理を使うという意味は、 $[A]_0 \approx [B]_0$ の時には式(6)の分母分子が共にゼロに近づくので、0/0 極限值を求めなさいということである、と説明。学生はロピタルの定理を使うというと、何か特別な意味があると誤解しているようだった。要は「速度式をある近似下で解き

なさい」ということ。

4. 速度定数がアレニウスの式で表わされることを十分に理解していなかった。テキストの該当する箇所を示して(アレニウスプロット)、計算の仕方を簡単に説明。
5. 導き方だけでなく最終結果まできちんと計算しておく必要があると思ったので、計算過程を簡潔に整理したものを手渡して、自分で確実に計算できるよう式をフォローしておくように言った。学生ができなかったところは、 W_1 , W_2 を温度で表わすところであった。

$$W_1 = -\int_{V_1}^{V_2} PdV = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{C_1}{V^\gamma} dV = C_1 \left[\frac{V^{-\gamma+1}}{\gamma-1} \right]_{V_1}^{V_2} = \frac{C_1}{\gamma-1} (V_2^{-\gamma+1} - V_1^{-\gamma+1}) < 0$$

$$W_2 = -\int_{V_2}^{V_1} PdV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{C_2}{V^\gamma} dV = -C_2 \left[\frac{V^{-\gamma+1}}{\gamma-1} \right]_{V_1}^{V_2} = -\frac{C_2}{\gamma-1} (V_2^{-\gamma+1} - V_1^{-\gamma+1}) > 0$$

$$W_1 + W_2 = \frac{C_1 - C_2}{\gamma-1} (V_2^{-\gamma+1} - V_1^{-\gamma+1})$$

$$C_1 = P_A V_1^\gamma = RT_A V_1^{\gamma-1} = RT_B V_2^{\gamma-1} \quad \Rightarrow \quad C_1 V_1^{-\gamma+1} = RT_A, C_1 V_2^{-\gamma+1} = RT_B,$$

$$C_2 = P_D V_1^\gamma = RT_D V_1^{\gamma-1} = RT_C V_2^{\gamma-1} \quad \Rightarrow \quad C_2 V_1^{-\gamma+1} = RT_D, C_2 V_2^{-\gamma+1} = RT_C,$$

$$W_1 = \frac{R}{\gamma-1} (T_B - T_A) < 0$$

$$W_2 = \frac{R}{\gamma-1} (T_D - T_C) > 0$$

三回生

1. (a) $\int \cos^2 x dx$ の積分ができない。

$\cos^2 x = \frac{1}{2}(1 + \cos 2x)$, $\sin^2 x = \frac{1}{2}(1 - \cos 2x)$ は覚えておかないといけない。カッコの中の正負は $x=0$ とおいて両辺の値を確かめればわかる。置き換えの後、学生は正解を得ることができた。

- (b) $\frac{d}{dx} \int_{-x}^{2x} f(t^2) dt$ を求める問題であった。微分の仕方がわからないときには微分の定義に戻

って考えるとよい、と説明。問題の微分は簡単のため 2 つの積分に分けて考えると式(1)のよ

うに表わせる。

$$\frac{d}{dx} \int_{-x}^{2x} tf(t^2) dt = \frac{d}{dx} \left\{ \int_{-x}^0 tf(t^2) dt + \int_0^{2x} tf(t^2) dt \right\} \quad (1)$$

それぞれの項の微分は微分の定義に基づいて、

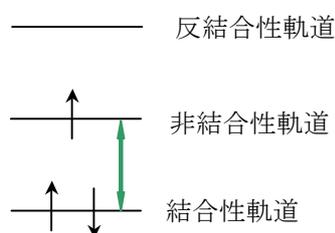
$$\begin{aligned} \frac{d}{dx} \int_{-x}^0 tf(t^2) dt &= \lim_{h \rightarrow 0} \frac{1}{h} \left\{ \int_{-x+h}^0 tf(t^2) dt - \int_{-x}^0 tf(t^2) dt \right\} = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{1}{h} \times \int_{-x+h}^{-x} tf(t^2) dt = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{1}{h} \times -xf(x^2)h = -xf(x^2) \\ \frac{d}{dx} \int_0^{2x} tf(t^2) dt &= \lim_{h \rightarrow 0} \frac{1}{h} \left\{ \int_0^{2x+h} tf(t^2) dt - \int_0^{2x} tf(t^2) dt \right\} = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{1}{h} \times \int_{2x}^{2x+h} tf(t^2) dt = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{1}{h} \times 2xf(4x^2)h = 2xf(4x^2) \end{aligned}$$

よって答として次式が得られる。

$$\frac{d}{dx} \int_{-x}^{2x} tf(t^2) dt = 2xf(4x^2) - xf(x^2)$$

テキストの解答では第一項が $4xf(4x^2)$ になっていたが、ミスプリントではないかと答えておいた。

2. アリルラジカルの π -分子軌道のエネルギーは模式的に図のようになる。



非結合性軌道のエネルギーはCの2p-原子軌道のエネルギーに等しく、分子軌道を形成することによる安定化はない。したがって非局在化エネルギーは結合性軌道を占める電子2個のエネルギー、つまり軌道エネルギーの差(緑矢印)の2倍と答えるのがよいのでは、と答えておいた。

もちろん、共鳴エネルギーを考えると同じように、何を基準に考えるかで答えは変わるが、Cの2p-原子軌道のエネルギーを基準にするのがわかりやすい。

以上

7.13 学習相談実施報告

来室学生

一回生 男子 二名

二回生 男子二名、女子 三名

計 七名

質問内容

一回生

1. 基礎化学 B の章末問題 7.1 の解き方がわからない。圧力は Pa 単位に変換するのか。

二回生

1. 物理の問題でガウスの定理を用いて、荷電導体外部の電場を求める問題で、ガウスの定理をどのように用いたらよいかわからない。
2. 平衡反応 $A \xrightleftharpoons[k_b]{k_f} B$ の平衡定数の温度依存性について説明してほしい。活性化エネルギーとの関係は。
3. ある過程のエントロピー変化が $\Delta S = \Delta Q/T$ で表わされるがよくわからない。
4. 活性錯合体 X^\ddagger や活性化エネルギー E_f^\ddagger , E_b^\ddagger を表わす記号の上付き \ddagger の読み方は？
5. 微積の章末の問題で、数列の性質（単調増加や単調減少）と極限值を求める問題でいくつかわからない問題があるが教えてほしい。

回答内容

一回生

1. クラウジウス-クラペイロンの式を用いる。この式は実験でもよく用いるので覚えておくこと。この式に限らず対数や指数の引数は無次元でなければならない。そのためこれらを含む式では必ず分母分子で次元が相殺する形になっている。

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta H_v}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

クラウジウス-クラペイロンの式では左辺は圧力の比の対数になっている。したがって圧力が「何倍変化したか」だけが問題で、圧力の単位には拠らない。圧力は atm 単位のもをそのまま用いればよい。

二回生

1. ガウスの定理は式(1)で表わされる。

$$\oint \vec{E} \cdot d\vec{S} = \frac{q}{\epsilon_0} \quad (1)$$

ここで q は閉曲面内の全電荷で、積分は全電荷を取り囲む任意の閉曲面について行う (\oint はその意)。閉曲面が球面である場合には、面の法線と電場の向きは同じなので、式(1)は球面の半径を r 、球面での電場を E_r とすると、式(2)が得られる。

$$E_r \times 4\pi r^2 = \frac{q}{\epsilon_0} \Rightarrow E_r = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (2)$$

問題の電荷分布は円筒や立方体を閉曲面にとると、電場の対称性から、その面上での電場を簡単に計算できる、という程度のことを説明。学生は問題の正解答を導くことができたようだ。

2. 平衡の温度依存性は2つの観点から考えられる。

(a) 平衡定数と *Gibbs* の自由エネルギーの関係式 (式(1)) から、平衡定数の温度変化を与える式 (式 (2)) を用いればよい。

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (1)$$
$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{\Delta G^\circ}{RT} \right)_P = \frac{\Delta G^\circ}{RT^2} - \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \Delta G^\circ}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta G^\circ + T\Delta S^\circ}{RT^2} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (2)$$

式(2)から

(i) $\Delta H^\circ > 0$ (吸熱反応) の場合、温度上昇により K は大きくなる。つまり平衡は右にずれる。

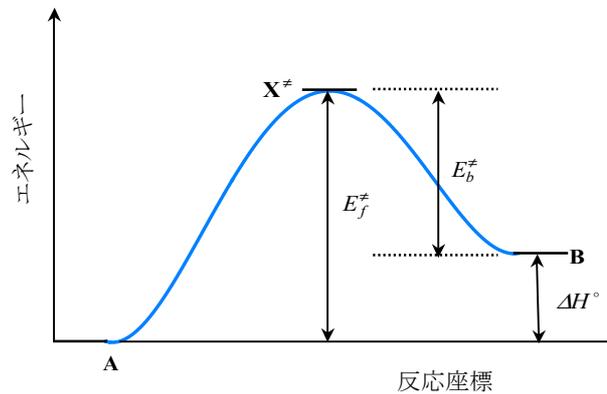
(ii) $\Delta H^\circ < 0$ (発熱反応) の場合、温度上昇により K は小さくなる。つまり平衡は左にずれる。

(b) 速度定数 k_f , k_b の温度依存性 (活性化エネルギー) から考える。それぞれの速度定数の温度依存性がアレニウス型の式(3)、(4)で与えられるとすると、速度定数の比で表される平衡定数の温度依存性は直ちに導かれる。

$$k_f = A_f e^{-\frac{E_f^\ddagger}{RT}} \quad (3)$$

$$k_b = A_b e^{-\frac{E_b^\ddagger}{RT}} \quad (4)$$

反応のポテンシャルバリアーを用いて図解的に考えると、たとえば下図の場合、活性化エネルギーの大きい正反応の方が速度の温度変化が大きいので、温度を上げると平衡は右 (B の方向) にずれることが直ぐにわかる。 ($\Delta H^\circ > 0$ (吸熱反応) で、「平衡は右にずれる」と合致。)



3. エントロピー変化の一般的な定義式は式(1)で、 $\Delta S = \Delta Q/T$ ではない。

$$\Delta S_{rev} = \int_1^2 \frac{\delta q_{rev}}{T} \quad (1)$$

積分の経路は可逆過程についてのものでなければならない。温度一定の可逆過程、たとえば気化・液化などでは $\Delta S_{rev} = \Delta Q_{rev}/T$ と表わすことができる。

4. 昔は‡の記号を用いたので、*double dagger* と読んでいた。今は≠の記号を使うことが多いが「キ印」では音がよくないので、私は今も *double dagger* と読んでいる。それ以外の読み方は知らない。

5. 具体的には次の2題である。このような問題は正直言って不得意で、私の説明は数学的な証明法に沿ったものではなかったかもしれない。

(a) $a_1 = 1$, $a_{n+1} = \sqrt{a_n + 1}$ で与えられる数列は単調増加で極値をとることを示し、その極限値を求めなさい。

単調増加であることは $a_{n+1} - a_n > 0$ か $a_{n+1}/a_n > 1$ を示せばよい。つまり、

$$(a_{n+1})^2 - (a_n)^2 = -(a_n)^2 + a_n + 1 \equiv -x^2 + x + 1 > 0$$

得られた x の2次式のグラフを描いて2項の差が正の値をとる範囲を考えると、

$\frac{1-\sqrt{5}}{2} < x < \frac{1+\sqrt{5}}{2}$ の範囲で正の値をとる。つまりこの範囲では数列は単調増加である。

一方、極限値は $a_{n+1} = a_n$ とおくと求められる。つまり $-x^2 + x + 1 = 0$ の根の1つが極限値になる。つまり極限値は $\frac{1+\sqrt{5}}{2}$ と求められ、数列は確かに $1 \leq a_n < \frac{1+\sqrt{5}}{2}$ の範囲にある

ので単調増加であるといえる。

(b) 数列 $a_1 > 1$, $a_{n+1} = \frac{3a_n + 4}{2a_n + 3}$ (が単調減少で) その極限値を求めなさい。

極限値は $a_{n+1} = a_n \equiv x$ とおくと求められる。

$$x = \frac{3x + 4}{2x + 3} \Rightarrow 2x^2 = 4 \Rightarrow x = \sqrt{2}$$

$$a_{n+1} - a_n = \frac{3a_n + 4}{2a_n + 3} - a_n = \frac{3a_n + 4 - 2a_n^2 - 3a_n}{2a_n + 3} = \frac{2(1 - a_n^2)}{2a_n + 3} < 0$$

したがって極限値が $\sqrt{2}$ で、数列は単調減少であることが示せた。

以上