

7月10日(2017) 学修相談実施報告

来室学生

二回生 男子 一名

計一名

質問内容

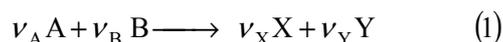
二回生

1. 反応速度論のところでは反応進行度 ξ に対する速度式がよくわからない。1次反応、2次反応に対する速度式の解析方法もよくわからない。

回答内容

二回生

1. 下の反応式について、



それぞれ[A]、[B]の減少速度(単位時間当たりのモル濃度変化)を別個に測定した人は、

$$\frac{d[A]}{dt} \neq \frac{d[B]}{dt} \quad (2)$$

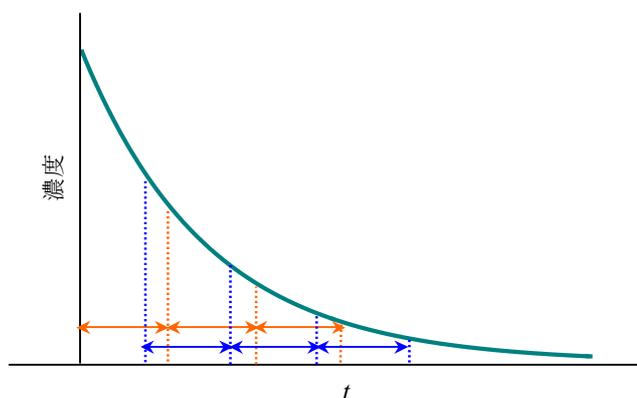
であることに気付く。理由は簡単で、反応に関わるA、Bのモル数が違うからである。そこで、それぞれの減少速度を、化学量論係数で除しておく、次式のように減少速度(X、Yについては増加速度)が等しくなることがわかる。

$$\frac{1}{\nu_A} \frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{\nu_B} \frac{d[B]}{dt} = -\frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} \quad (3)$$

式(3)の最後の式は、反応進行度 ξ (次元は mol) の定義から明らかである(速度の正負に注意)。一般的に化学反応が式(1)で表わされるように、反応物質や生成物の化学量論係数が異なるときには、反応物、生成物について個別の速度式を用いるのではなく、反応式に対する速度式、言い換えれば A、B、X、Y 総てに共通する速度式として、[A]、[B]の減少速度ではなく、それぞれを化学量論係数で除したものをを用いることをこの式は意味している。これはまた、式(3)からわかるように、反応進行度に対する速度式であり、これを化学反応式(例えば式(1))に対する一義的な速度式として定義している、と説明。(マックアリー・サイモンでは、これを *rate of reaction* の定義としているが、

学生にはこれだけでは何故反応進行度の時間変化が必要なのか、簡単には理解できないであろう。)

1 次の速度式の微分形とその積分形については、式は求められることを確かめてから、積分形のグラフ表示として、 $[A]$ vs. t と $\ln[A]$ vs. t の 2 種類があること、前者は指数関数減衰、後者は対数プロットなどと呼ばれる。指数関数かどうかの判断は半減期 ($[A]$ が $1/2$ になる時間) が、最初の $[A]$ を何処にとっても、常に一定かどうか、また対数プロットでは直線関係が得られるかどうかで判断すればよい、と説明した。指数関数については下のグラフを描いて半減期一定の特徴を説明した。



2 次反応については、学生が混合型の 2 次反応速度式(4)を解けないので、

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_A[A] \cdot [B] \quad (4)$$

解き方は、式(4)が変数分離で積分できるように、つまり $[B]$ を $[A]$ を用いて次式のように

$$[A]_0 - [A] = [B]_0 - [B] \Rightarrow [B] = [B]_0 - [A]_0 + [A] \quad (5)$$

表わせばよい、と説明し、後は学生の計算に任せた。

7月12日(2017) 学修相談実施報告

来室学生

一回生 男子 一名
 女子 一名
二回生 男子 一名
三回生 男子 二名
計五名

質問内容

一回生

1. 化学基礎 B の課題で、双極子能率のところがよくわからない。また、ダイヤモンドとグラファイト（黒鉛）との化学結合の違いを説明するところがわからない。（男子）。
2. 化学基礎 B の課題で、放射性物質の半減期が 30.1 年と与えられているとき、最初の量が 1/100、1/1000 になるのに何年掛かるか、に答えられない。（女子）。

二回生

1. 化学平衡に至る反応の速度式とその解き方が分からない。

三回生

1. 学生実験のデーターを解析するため、gnuplot（重み付線形最小自乗法）のやり方を教えてほしい。gnuplot はダウンロードして自分の usb に持っている。
2. 無機化学の問題で、
 - (1) クーロンポテンシャルと Born の反発エネルギーから、格子エネルギーを求めるところの計算を見て欲しい。
 - (2) 1 次元の箱の中の粒子の波動関数の求め方は分かったが、規格化のところから分からない。固有エネルギーは規格化された固有関数を波動方程式に代入すれば得られるか。
 - (3) ボルン-ハバーサイクルを用いて、与えられたデーターから、NaCl の格子エネルギーを求めるところの計算が、答と合わないのを見てほしい。

回答内容

一回生

1. 双極子能率については、これまでも何人かの学生から同様の質問を受けたが、双極子能率はベクトルで、その向きは負電荷 ($-q$) から正電荷 ($+q$) で、大きさは、電荷間の中心距離を l とすると、 ql とする。双極子能率の単位は 1D(debye) であるが、当時 Debye が (分子の) 双極子能率を定義したときには、電荷の単位は静電単位 esu を、長さには Å を使い、かつ電荷の 1 単位を 1 電子の電荷 4.803×10^{-10} esu ではなく、その $1/4.803$ つまり 10^{-10} esu としたために、SI 単位系の $C \cdot m$ では下の値になる、と説明。

$$1D = \frac{e(\text{esu})}{4.803} \times 10^{-8} \text{ cm} = 10^{-10} \text{ esu} \times 10^{-10} \text{ m}$$

$$1D = \frac{1.602 \times 10^{-19} \text{ C}}{4.803} \times 10^{-10} \text{ m} = 3.3356 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$$

分子の双極子能率を求めるには、化学結合毎に結合に沿って双極子能率を求め、それら総てを合成すればよい。合成には、各双極子能率を適当なベクトル成分に分けてから合成するとよい、と回答。

ダイヤモンドと黒鉛はともに単一元素からできている単体であるが、前者は化学結合が (メタンと同じ) sp^3 -混成軌道の重なりであるのに対して、黒鉛では sp^2 -混成軌道の重なりでできている。その結果、ダイヤモンドは化学結合が 3 次的に広がった強固な構造をとるのに対して、黒鉛は平面方向には強固な化学結合を形成しているが、平面間は弱い分子間力で支えられているだけなので、平面に平行な方向に容易にずれる軟らかい構造をとっている、などを教科書の解説とあわせて説明すればよいのではないかと回答。(それぞれの結合エネルギー、または生成熱の比較を試みるのもよい。)

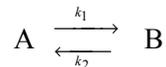
これら二つの化合物では、C-C 間の化学結合は全く等価であるわけではない。C だけの完全に等価な化学結合からできている化合物として C_{60} が知られているが、そのサッカーボール構造と発見 (ノーベル賞の対象) の歴史について簡単に触れておいた。(男子)。

2. 考え方としては、 $1/2$ を何回繰り返せば $1/100$ あるいは $1/1000$ になるかを考えればよい。つまり、 $(1/2)^n = 1/100$ を n について解き、 $n \times$ (半減期) を計算すれば、与えられた半減期の物質が $1/100$ にまで減少するのに掛かる時間が求められる、と回答。学生のノートを見ると、1 次反応の速度式や、半減期の定義など、授業で習っていることがわかったので、速度式の積分形を用いて、物質 A が最初の $1/2$ になる時間 (半減期) から、速度定数を求め、その速度定数を用いて A の値が最初の $1/100$ になる時間を求めてもよい、両者は当

然一致する、と補足した。いずれのケースについても、学生は十分な計算力を持っていたので、後は学生に任せた。(女子)。

二回生

1. 最も簡単な平衡反応として、下の平衡反応を考え、



その速度式を、Aの時間変化について表わすと、Aのなくなる速度は $-k_1[A]$ で、またAのできる速度は $k_2[B]$ と表わすことができる。したがって速度式(Aの時間変化)は式(1)のように表わされる。

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] + k_2[B] \quad (1)$$

平衡時にはA、Bの濃度変化は観測されないので、 $d[A]/dt = 0$ とおき、平衡時のA、Bの濃度を $[A]_{eq}$ 、 $[B]_{eq}$ で表わすと、式(1)から式(2)が得られ、

$$K \equiv \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} = \frac{k_1}{k_2} \quad (2)$$

式(2)は平衡定数の速度論による定義になっている。

平衡に至るまでの速度過程は、式(1)を解けばよいわけで、そのためには[B]を[A]で式(3)のように表わせばよい。

$$[A]_0 - [A] = [B] - [B]_0 \Rightarrow [B] = [A]_0 + [B]_0 - [A] \quad (3)$$

式(3)を式(1)に代入して速度式を解くと(積分すると)、その結果から平衡に近づく様子([A]の $[A]_{eq}$ へ到達する時間変化)が分かる、と回答。学生は式(1)のように未知数が2つある場合に、与えられた条件から未知数を減らして、速度式を積分可能な式に変形していくことに未だ慣れていなかった。

三回生

1. 学生のusbを用いて、相談室のパソコンでgnupotを起動し、学生に実験データをプロットさせたが、点が1点しか表示されなかった。データファイルが正しく作成されていないため、excelのデータからgnuplotで使えるデータファイル(テキストファイル)を作成する方法とデータの重み付き線形最小自乗法のやり方を必要最小限教え、後は学生に任せた。しばらくパソコンに向き合っていたが、「出来た」と大きな声を上げた。達成感がよほど大きかったのであろう。結果の図を印刷して終わりにした。

2. (1) 正負イオン間のクーロンポテンシャルと反発ポテンシャルが与えられているので、その和で位置エネルギーを表し、位置エネルギーが極小値をとるイオン間の距離 r_0 を求め、その位置における位置エネルギーを求めればよい、と回答。学生は自分で計算してみて納得のいく結果が得られたようである。
- (2) 箱 (1次元) の中の粒子の波動関数の規格化は下の式を積分する必要がある。

$$A^2 \int_0^L \sin^2 \frac{n\pi}{L} x \cdot dx = 1 \quad A \text{は規格化定数}$$

この積分は三角関数の倍角の公式を使えば簡単にできる。倍角の公式はオイラーの式を覚えておれば、簡単に導ける、と説明。実際にオイラーの式から倍角の公式を導き、その結果を用いて積分関数を求め、箱の境界値から、規格化定数を求めた ($A = \sqrt{2/L}$)。

固有値 (エネルギー) に関する質問には、それが理解し易ければ、それで正しい、と回答。(実際には波動方程式は固有関数の規格化に関係なく成立するので、固有関数は任意定数倍しても、波動方程式からは同じ固有値が得られる。)

- (3) 学生はボルン-ハバーサイクルを完結した円環として正しく描いていたので、何故答えが合わないか、各過程ごとにチェックしていった。プリントには NaCl の (標準) 生成熱の値が、プラスの数値で与えられており、安定な化合物の生成熱は通常マイナスの値 (発熱反応) をとるので、データ集で NaCl の生成熱の値をチェックしたところ、矢張りマイナス値であったので、この過程の数値の正負を入れ替えて計算したところ、答とほぼ同じ結果が得られたので、学生は自分の方法が間違っていなかったことで納得したようであった。

以上