

7月9日(2018) 学修相談実施報告

来室学生

三回生 女子 一名

一回生 女子 一名

計二名

質問内容

三回生

1. 化学反応速度論の授業で、課題の問題に解答して期限までにレポートとして提出するよう
に言われているが、速度論の最初からよくわかっていないので、問題にどのように解答し
たらよいかわからない。

一回生

1. 授業の進度は速くて10章の溶液のところに入っているが、まだ熱化学の8章の問題を解
いていて、なかなか追いつけない。ヘスの法則を用いて、アンモニア生成反応の反応熱
の求め方を説明した図8・9を説明してほしい。
2. 問題8・15を解いたが、答が教科書の解答と合わない。何度計算しても合わないので見
てほしい。

回答内容

三回生

1. 問題1の要点は、反応式 $aA + bB \rightarrow P$ で表される反応の反応次数を定める方法につ
いて詳しい説明をするというものである。化学量論係数 a, b は物質収支の関係を表して
いるだけで、反応次数を表すものではないことを注意してから、反応の速度と反応次数の
関係を簡単に説明した後、1次反応、2次反応とは何か、それらの速度式の微分形、積分
形の求め方、それぞれの特徴について、一通りの説明をした。問題の反応式では、速度
は $k[A]^a[B]^b$ のように、それぞれの濃度のべき乗に比例するとすると、このままでは簡単に
は速度式を解くことができないので、A、B いずれか一方の濃度を大過剰にして、速度式を
解ける形にする。例えば B を大過剰にすると、速度式は以下のように A だけを含む速度
式になるので、

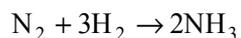
$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^a[B]^b = -k[A]^a$$

容易に積分でき、[A]を t の関数として表わすことができる。反対に A を大過剰にする条件を選べば、[B]を t の関数として表わすことができる。特に 1 次か 2 次の反応次数であれば、先に説明した 1 次反応、または 2 次反応の特徴と比較して、A、B それぞれについて次数を容易に決めることができる。これ以外の次数の時には、実験データ（例えば[A]の時間変化）を時間に対してプロットし、実験データを最もよく再現できる次数を求めればよい、と回答。学生は以上の説明を聞いた後、自分で考えて要点をまとめてみるので、再度見てほしいということであった。

一回生

1. 図 8.9 では、アンモニアの生成反応を 2 つのステップに分け、各ステップのエンタルピー変化から、アンモニアの生成エンタルピーを求める図解になっている。エンタルピーは状態量なので、2 つの状態間の差は経路によらない(ヘスの法則)として、計算すればよい、と説明。学生は計算の仕方はよくわかっていた。

図では、アンモニアの生成反応を、下の式で表わし、アンモニアが 2 モル生成するとして、



生成エンタルピーとして $\Delta H^\circ = -92.2 \text{ kJ}$ を得ている。学生には標準生成エンタルピーは 1 モル当たりの値として考えるので、データ表には図に記載された値の 1/2 が載っていることを確かめてもらった。

2. 問題 8・15 はアンモニアを酸化して一酸化窒素を得る反応の反応エンタルピーを表 8.2 に与えられた各物質の生成エンタルピーの値を用いて計算せよ、というものである。

まず反応式は $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \rightarrow 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}(g)$ と正しく書けていたし、計算も NO が 4 モルできるとして、生成エンタルピーを与える計算式も正しく書けていた。教科書の解答(−905.6 kJ)の数値との違いは僅かであったので、恐らくデータ表のミスプリではないかと言って、部屋に常備されている solution manual を見せ、学生に確かめさせたところ、solution manual の解答(−901.2 kJ)は学生が得たものと同じであった。結局、教科書の解答のミスプリであることがわかった。長時間かけて何回も計算を繰り返した学生にとって時間のロスは大きかったかもしれないが、教科書にも間違いがあることを自分で発見できたことは、貴重な経験になったのではないのでしょうか。

7月11日(2018) 学修相談実施報告

来室学生

三回生 女子 一名

二回生 男子 一名

一回生 女子 七名

男子 一名

計十名

質問内容

三回生

1. 反応速度論の課題の問題1について、解答を作成してみたので、見てほしい。未だ十分に理解できていないところがある。問題2についても取り組んでみたい。

二回生

物理化学の授業で反応速度論のところを習っている。

1. 絶対反応速度論のところ、教科書の式は順に追っていけば理解できるが、基本にある考え方が理解できていないので、説明してほしい。
2. 酵素反応で、反応速度がミカエリス-メンテン機構で表わされる場合、反応速を基質濃度に対してプロットする図2つに関して、教科書の図がそれぞれ描けることを確かめる課題が出されたが、答え方がわからない。

一回生

1. 大気圧と沸点の関係を表わすクラウジウス-クラペイロンの式がわからない。またその式を用いて、富士山頂での水の沸点を求める課題に答えられない。
(一回生全員)
2. 双極子能率が何かわからない。その計算値と、実測値から化学結合のイオン性%を求める例題がわからない。
(一回生女子全員)
3. 授業の課題で、X-線を用いると、結晶構造の解析ができることを説明するよう求められているが、わからない。
(一回生女子全員)

回答内容

三回生

1. 擬1次、擬2次反応の特徴が正しく理解されているかを、再度確認した。問題2は、ある反応について、見掛けの速度定数が、反応物質の1つの濃度 c を変えて測定した結果として与えられていて、この結果からどのような反応機構が考えられるかに答えるものである。見掛けの速度定数は濃度 c に対して、正比例でもなく、2 乗に比例するものでもないので、授業で習った種々の反応機構と見掛けの速度定数の濃度依存性を調べ、それらと問題の見掛けの速度定数の濃度依存性とを比べて、よく似た傾向を示すものがあるか、調べてみるように言った。

二回生

1. 絶対反応速度論と呼ばれる理論を、化学反応に用いた場合、要点は 2 つあって、(i)反応は活性錯合体を経由して起こり、活性錯合体が生成物へと解離(分解)する速度(確率)に反応速度は比例する、(ii)活性錯合体は反応物質と熱平衡にあり、したがってその濃度は熱力学的(統計力学的)に決めることができる、であると説明。この他、ポテンシャル曲面と反応経路、透過係数などにも、質問に答える形で簡単な説明をした。
2. ミカエリスメンテン機構で進行する酵素反応について、速度と基質濃度との関係(非線形)、速度の逆数と基質濃度の関係(線形)の図を確かめるのに、パラメーターとして平衡定数が入っているのをどのように取り扱ったらよいかわからなかったようだ。実データについて確かめるのではないので、これら 2 つの関係がそれぞれ成り立つことを確かめよ、という課題には、パラメーター等定数には適当な数値を仮定して非線形か、直線のグラフをそれぞれ描けばよい、と回答。

一回生

1. 前振りとして、水(液体)の沸騰とは、水が気体になることを意味しているのではない。室温で洗濯物が乾くことを考えれば、室温でも水が気体になることはすぐわかる。沸騰とは蒸気圧(気化した気体の平衡圧力)が大気圧以上になると、蒸気を含む気泡が勢いよく液中から飛び出す現象を言う。水の沸点とは、水の蒸気圧が大気圧に等しくなる温度である。容易に想像できるように、大気圧が低くなると、蒸気圧も低くていいので、沸点は下がる。
大気圧は高度によって変化するので、富士山頂の大気圧は、気圧式を用いて計算する

か、エレベスト山頂の大気圧が教科書に記されているので、海面(高度 0)での大気圧を 1 気圧として、高度に比例配分して、富士山頂の大気圧を求めればよいのではないかと説明。

気圧式 $P(h) = P_0 \exp(-Mgh/RT)$ を用いる場合、質量には空気の見掛けの分子量を用いればよいが、山頂の温度がわからないので、大気圧は近似的にしかわからない。

(学生への回答には含まれていないが、気圧式に 273K と 298K の温度を用いた比較を下図の図に示しておく。)

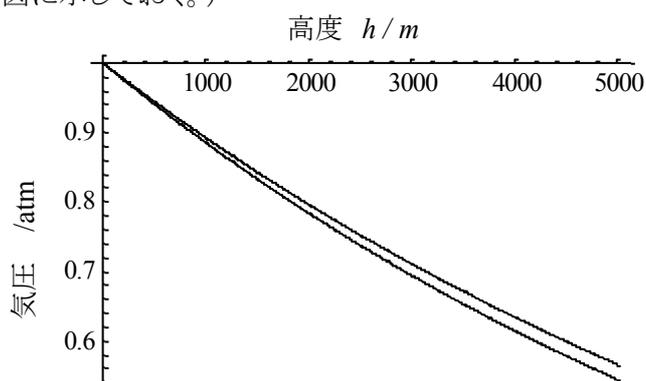


図 気圧式のプロット
温度は 273K と 298K

クラウジウス-クラペイロンの式から導かれる大気圧を温度の関係式で、 \ln は自然対数を表わすこと、単位は SI 単位系を用いること、を説明し、式そのものの誘導は求められなかったため、説明しなかった。教科書の式(p.219)では、注意さえすれば、気圧はどの単位で計算してもよいのだが、蒸気圧の温度変化を示す教科書の表には、圧力は mmHg で記されているので、どの単位で計算すればよいのか、戸惑っていたようだった。

2. 双極子能率(モーメント)の定義、大きさ、方向、単位について説明し、ベクトル量であるので分子の双極子能率は、結合毎の能率のベクトル和で表す、テキストの図にある H_2O や NH_3 、 CCl_4 の双極子能率を説明。正四面体構造をもつ CCl_4 の双極子能率がゼロになることを正しく説明できるように言った。

教科書の例題 10.1 で HCl の化学結合のイオン性を、双極子能率の計算値(100%イオン性)と実測値の比較から求めているが、よくわからないというので、例題を詳しく説明した。

3. 学生の質問に一般的に答えるのは簡単ではないので、少なくとも Bragg の式を用いて、結晶の面間隔が何故求められるかを、理解して説明できればよいのではないかと答えて回答とした。

以上