

7月16日(2019) 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

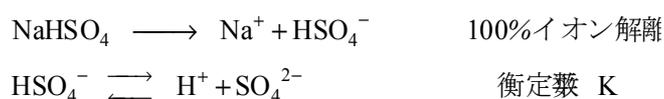
二回生

1. プロトン均衡式がわからない。
2. 例えば、ある濃度の  $\text{NaHSO}_4$  水溶液についてプロトン均衡式が  $[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{OH}^-] = [\text{H}^+]$  と書けるのはどうしてか。

回答内容

二回生

1. 酸・塩基平衡や陰・陽イオンを含む溶液中の化学平衡(溶解度積など)を考えるとときに基本になる考え方には、平衡定数の他に、(1)物質保存則と(2)電荷均衡式(溶液は電氣的に中性)がある。例えば、 $0.1\text{NHCl}$ 水溶液中の水素イオン濃度は簡単に求められるが、 $10^{-8}\text{MHCl}$ 水溶液の水素イオン濃度を求めるにはどのようなことを考えないと正しい答が得られないかを、実際に水素イオン濃度の計算をして説明した。計算には水のイオン積の他、上記(1)、(2)の条件を用いればよく、プロトン均衡式と呼ばれる式は((1)、(2)と独立な式ではないので)用いる必要性はない、と回答。硫酸水溶液中の未解離の硫酸の濃度を求める問題の解き方も例として示しておいた。
2. 学生は1. の回答では納得できないようであったので、(1)物質保存則と(2)電荷均衡式を  $\text{NaHSO}_4$  水溶液に適用すると、プロトン均衡式が得られることを、下の  $\text{NaHSO}_4$  の溶解平衡式を用いて説明した。



物質の保存則から式(i)が

$$[\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}] = C_0 = [\text{Na}^+] \quad (\text{i})$$

また、電荷均衡式から式(ii)が得られ、

$$[\text{HSO}_4^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{OH}^-] = [\text{Na}^+] + [\text{H}^+] \quad (\text{ii})$$

式(i)、(ii)から  $[\text{Na}^+]$  を消去するために、式(ii) - 式(i)を計算すれば、式(iii)が得られ、これがプロトン均衡式になっている。

$$[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{OH}^-] = [\text{H}^+] \quad (\text{iii})$$

このことからわかるように、プロトン均衡式は条件(1)、(2)に独立な式ではないので、法則として覚え易い(1)、(2)からプロトン均衡式を得ればよく、敢えてプロトン均衡式を用いなくてもよい、もし必要なら(1)物質の保存則と(2)電荷均衡式から、不要なもの(上の例の  $[\text{Na}^+]$  のように、プロトンの生成・消費に直接関係のないもの)を消去して導けばよい、と回答。

## 7月18日(2019) 学修相談実施報告

### 来室学生

三回生 男子 一名

二回生 女子 一名

一回生 女子 二名

計四名

### 質問内容

#### 三回生

1. 反応速度論の授業の演習問題はほぼできたが、レポート提出の課題にどのように答えたらよいか、よく理解できていないところがあるので見てほしい。

#### 二回生

1. 電池反応(電気化学反応)を物理化学で習っているが、最初の  $\Delta G$  の式が現れるところからわからない。
2. 速度論の一次反応速度式のところはわかったが、 $A+B \xrightarrow{k_f} P$  で表わされる二次反応速度式のところがわからない。
3. ミハエリス-メンテン(Michaelis-Menten)反応のところを説明してほしい。

#### 一回生

1. テキストの例題 6-8 で、条件にモル質量が与えられているが、解答ではそれを用いていない。不要な数値が挙げられているのには何が理由があるのか。
2. Bohr 軌道や線スペクトルのところがわからない。

### 回答内容

#### 三回生

1. レポートの課題は、分子 A と分子 B が一分子ずつ反応する系について、与えられた条件下で観測された実験結果を説明できる反応機構を複数提案し、それらについて更にどのような実験をすれば、反応機構を一義的に決められるか、に答えるものであった。学生は化学平衡を含む複雑な速度式について、いくつかの基本的なケースについて、見掛けの速度定数を求める方法はよく理解していたので、課題で示された実験条件と結果からどのようなことが考えられるか、授業で取り上げられた反応式を中心に、一つ一つ検討すればよい、その中から可能性のあるものを複数取り上げ、更にどのような実験をすれば、それぞれを区別できるかを考えてみてはどうか、と回答。

#### 二回生

1.  $\Delta G$  は化学反応の自由エネルギー変化を表わしていて、既に習った  $A+B \rightarrow C+D$  で表わされる化学

反応の自由エネルギー変化の表わし方と同じと考えればよく、 $A + B \rightarrow A^- + B^+$ で表わされる酸化・還元反応でも特別なことはない。したがって反応に携わる化学物質の化学ポテンシャルがわかれば、テキストの最初の式のように自由エネルギー変化は  $\Delta G = \mu_{A^-} + \mu_{B^+} - \mu_A - \mu_B$  のように表わされる(テキストでは酸化剤、還元剤を明示するために、A、Bの代わりに  $\text{oxd}_1$ 、 $\text{red}_2$  が用いられている)。

$\Delta G$  には加性があるので、 $A + e \rightarrow A^-$ 、 $B \rightarrow B^+ + e$  のように2つの反応式に分けて、それぞれの自由エネルギー変化を  $\Delta G_1$ 、 $\Delta G_2$  とすれば  $\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2$  と表わされる。

$\Delta G$  を  $-nF$  で除したものを電位  $E$  と置けばよい。したがって、水素電極の電極反応を表わす  $\frac{1}{2}\text{H}_2 \rightarrow \text{H}^+ + e$  の標準自由エネルギー変化はゼロと定めるので、電位はゼロになる。

自由エネルギーの式(言い換えれば化学ポテンシャルの表わし方)がわかれば、ネルンストの式はすぐに理解できる、と電気化学反応と電位の式に対する抵抗がなくなるように説明を試みた。

2. 二次反応速度式の特徴は、式(1)の混合型二次反応速度式で考えるより、式(2)の速度式で考えた方がわかり易い。

$$\frac{dA}{dt} = -kA \cdot B \quad (1) \quad \frac{dA}{dt} = -kA^2 \quad (2)$$

式(2)はすぐに積分できること、得られた結果から半減期が初濃度に依存することなど、二次反応の特徴について説明の後、式(1)も反応の間  $A = B$  が成り立てば、式(2)と同じ二次反応になることはすぐにわかるし、それ以外では、反応した量を  $x$  とおけば、 $A = A_0 - x$ 、 $B = B_0 - x$  と表せるので、速度式(2)は  $x$  についての微分方程式になり、容易に解くことができる、と説明して簡単に解いておいた。

3. ミハエリス-メンテン反応というよりは定常状態近似を用いることがわかっていなかったのも、ESの濃度は反応の間一定と考え、ESが関与する速度式に於いて  $dES/dt = 0$  としてESの定常濃度を求めれば、Eの濃度を時間の関数として求めることができることを要点だけ簡単に説明し、後は自分でテキストに沿って読み解いていけばよい、と回答。

一回生

1. 質問の例題には、過不足なく条件が与えられていることに、質問の後、学生が自分で気が付いたので、疑問は解消した。
2. Bohrの仮定からBohr軌道のエネルギーや軌道半径を求めるところは、講義資料に詳しくあるので、物化問題集の解答 [\[1-16\]](#) を見せるにとどめた。Bohr軌道の円周とド・ブロイ波の関係は、円周が波長の整数倍でないと、波が円周上元の位置に戻ってきたとき、干渉で波が打ち消されてしまうことを、絵を描いて説明した。

発光スペクトルとBohr軌道との関係は、Grotorian図を見せて説明し、発光スペクトルが元素の同定に使われていること、太陽光のスペクトルには金原子の線スペクトルが観測され(Kirchhoff)、太陽には金があることがわかったこと、またX-線を用いてMoseleyが新元素をいくつも発見したこと、等を余談として話しながら、学生の質問への回答とした。

以上