

Zoom on-line 参加者

三回生 三名

計三名

質問内容

三回生

(1) 物理化学の授業で、反応速度に関する問題が出されたが、わからないので教えてほしい。

内容は、 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{HI}(\text{g})$ の律速過程は $\text{H}_2(\text{g}) + 2\text{I}(\text{g}) \longrightarrow 2\text{HI}(\text{g})$ で表される 3 次反応になっている。この反応の 400K における速度定数の値と活性化エネルギーが与えられている。これらの値から、この反応の活性化エンタルピーおよび活性化エントロピーを求めよ、というものである。(一名)

(2) 物理化学の授業で出された問題で、単結晶の表面への気体の吸着に関して、単位面積当たりの吸着サイトの数 N_0 、吸着分子数 N 、被覆率 σ 、隣接吸着分子間の相互作用エネルギー E_{int} 、最近接配位数 z 、等々の定義と説明があった後、4 つの設問に答えるものだが、どう答えたらよいかわからないので教えてほしい。(二名)

回答内容

三回生

(1) 問題の要点は $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{HI}(\text{g})$ の反応機構と活性化パラメーターを求めるものだろうと思われるが、活性錯合体に関する情報は与えられていないようなので、反応機構には触れなかった。

律速段階が $\text{H}_2(\text{g}) + 2\text{I}(\text{g}) \longrightarrow 2\text{HI}(\text{g})$ の 3 次反応ということなので、この反応式に基づき、一般的に速度式を表せば、

$$\frac{d[\text{H}_2]}{dt} = -k_r[\text{H}_2][\text{I}]^2 \quad (1)$$

と表されるので、確かに 3 次の速度式になる。

一方、速度定数 k_r と活性化エネルギー E_a の値はアレニウス式(式(2))を用いて与えられているので、頻度因子 A (温度によらない定数)を定めることができる。

$$k_r = A \exp(-E_a / RT) \quad (2)$$

絶対反応速度論では速度定数は、Gibbs の活性化(自由)エネルギー $\Delta G^\ddagger$ を用いて式(3)のように表されるので、

$$k_r = \frac{k_B T}{h} \exp(-\Delta G^\ddagger / RT) \quad (3)$$

$\Delta G^\ddagger$ を温度一定で成り立つ式(4)で書き換え、これを式(3)に代入すると、活性化エンタ

ルピー $\Delta H^\ddagger$ と活性化エントロピー $\Delta S^\ddagger$ を用いて、式(5')のように表すことができる。

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (4)$$

$$k_r = \frac{k_B T}{h} \exp[-(\Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger)/RT] \quad (5)$$

$$= \frac{k_B T}{h} e^{\Delta S^\ddagger/R} \exp[-\Delta H^\ddagger/RT] \quad (5')$$

式(2)と式(5')を比較することによって、 $\Delta H^\ddagger$ と $\Delta S^\ddagger$ の値を、実験的に求めたアレニウス式の値から定めることができる。最も単純には $\Delta H^\ddagger$ を E_a に等しく、前指数因子 A の値を $\frac{k_B T}{h} e^{\Delta S^\ddagger/R}$ に等しいとおけばよい、と説明。実際の計算は自分でやってみて、まだわからないところがあれば、再度質問してほしい、と回答。なお、通常アレニウス式の前指数因子 A は温度に無関係な定数としているので、厳密には学生への説明は正しくない。式(5)について活性化エネルギーを速度定数の対数の $1/T$ 依存性から定義し、それと比較すべきであるが、何をどうすればよいか把握できればよしと思い、現段階までの説明に止めた。

- (2) 設問の i) から ii) は吸着現象と全くかかわりのなく、ヘルムホルツ(自由)エネルギー A に関する熱力学の等式の証明であったので、熱力学変数 P, V, T, S と内部エネルギー、エンタルピー、ヘルムホルツ、ギブスエネルギー、 E, H, A, G の関係についてルジャンドル変換の方法を説明し、設問の ΔA が ΔT 及び ΔV (A は T, V を変数とする熱力学関数) を用いてどのように表されるか、説明した。学生の書き記した関係式が必ずしも正確でなかったので、設問の式の証明の仕方についての説明だけに止め、後は自分達でやってみるように言った。

設問の iii) から iv) は吸着現象に関わるものであったが、設問の前提条件に関する学生の説明だけでは私に回答できなかったので、あらためて詳しく問題の前提条件を知らせてくれるように言って、当日の相談は終わった。

(以上)