

7月16日(2024) 学修相談実施報告

Zoom on-line 参加者

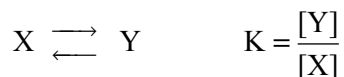
三回生 四名

計四名

質問内容

三回生

- (1) 水溶液中での平衡反応が下の平衡式と平衡定数 K で表されるある化学反応について、標準エンタルピー変化 ΔH° 、標準エントロピー変化 ΔS° がわかっている。



このとき濃度比が 1:1, 1:10, 10:1 になる温度を求めなさい。このうち、到達困難な濃度比があれば、その理由を説明しなさい。

- (2) 絶対反応速度論に基づいて速度定数 k を表す式の説明があつたが、良く理解できていない。特に振動数 ν の意味がわからない。
- (3) 物理化学の教科書にある問題で、ある反応について、その種々の温度で測定された速度定数が表に与えられている。これらのデータからこの反応の活性化エネルギーを求めるプロットは何と呼ばれるかを答え、そのプロットから、活性化エネルギーと前指数因子をそれらの次元を正しく付して値を答えなさい、というもののだが、わからないので教えてほしい。
- (4) 反応速度論にでてくる前駆平衡と定常状態がどういうものかよくわからない。

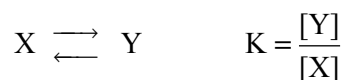
回答内容

三回生

- (1) 一般に、等温、等圧下での化学平衡の平衡定数 K は、平衡反応の *Gibbs* の標準モル(自由)エネルギー変化 ΔG° を用いて次式のように表すことができる。

$$K = \exp(-\Delta G^\circ/RT) \text{ or } \Delta G^\circ = -RT \ln K, \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

したがって、下記の平衡の場合、与えられた ΔH° 、 ΔS° の値を用いて各温度で平衡定数を計算し、その値から X、Y の濃度比を求めればよい。



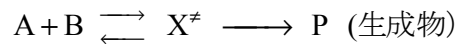
問題では、濃度比が与えられているので、それらの比を実現するための温度 T を求めればよい、と説明。後は学生が実際に温度を求め、その温度が水溶液で実現できるかどうか判断していた。

(2) 絶対反応速度論では、速度定数 k_r は次式(1)で与えられる。

$$k_r = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger}{RT}\right) \quad (1)$$

ここで $\Delta G^\ddagger$ 、 $\Delta H^\ddagger$ 、 $\Delta S^\ddagger$ はそれぞれ、*Gibbs* の活性化(自由)エネルギー、活性化エンタルピー、活性化エントロピーと呼ばれる。

速度定数が何故式(1)のように表されるのかを、反応物質 A、B と活性錯合体 $X^\ddagger$ との間に平衡が成り立っているとすると、



$X^\ddagger$ の濃度は平衡定数 K を用いて式(3)のように表すことができる。

$$K = \frac{[X^\ddagger]}{[A][B]} \Rightarrow [X^\ddagger] = K[A][B], \quad K = \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) \quad (3)$$

(ここで、式(3)の $\Delta G^\ddagger$ は式(1)の $\Delta G^\ddagger$ と区別して $\Delta G^{\circ\ddagger}$ 等のように表しておくべきなのだが、学生にはそこまで説明しなかった。)

今、 $X^\ddagger$ が単位時間に $\nu^\ddagger$ の頻度で生成物 P を与えたとし、反応物がなくなる速度を式(4)のように表すと、

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

それはまた(符号に注意して)式(5)のように表されるので、

$$k_r[A][B] = \nu^\ddagger[X^\ddagger] \quad (5)$$

式(3)、(5)から、 k_r は式(6)のように表すことができる。

$$k_r = \nu^\ddagger \frac{[X^\ddagger]}{[A][B]} = \nu^\ddagger K = \nu^\ddagger \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) \quad (6)$$

式(6)の最後の式を式(1)のように表すには、 $\nu^\ddagger$ が具体的に何か知る必要があるが、それには統計力学の知識がいることだけを話し、それ以上の説明はしなかった。

$\Delta H^\ddagger$ 、 $\Delta S^\ddagger$ 等の活性化パラメーターをアレニウス式の活性化エネルギー E_a や前指数因子 A に関係付ける上で、その概要は説明したが、厳密な誘導はしないで、まずここまでの説明を復習して理解するように勧めた。反応速度が熱力学量から計算できることを知ることが大切である。

- (3) 反応速度は勿論のこと、ほとんどの自然現象の温度依存性は、驚くほどアレニウス式と呼ばれる次式で表される。 A 、 E_a は温度に依存しない定数で、それぞれ前指数因子、活性化エネルギーと呼ばれる。

$$A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

問題の反応の速度定数 k_r の温度依存性がアレニウス式で表されるかどうかを示すには、次式からわかるように、

$$k_r = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \Rightarrow \ln k_r = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

k_r の対数を温度の逆数に対してプロットし、良い直線関係が得られるかどうか調べればよい。この様なプロットはアレニウスプロットと呼ばれ、Excelを用いて簡単に作図と解析ができ、 A と E_a の値を求めることができる。ここで注意しておかなければならない点は、等式は次元についても両辺同じであること、指数関数は常に無次元であることである。速度定数の次元は問題の反応では $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ であるので、指数部分は無次元なので、前指数因子 A は速度定数と同じ次元でなければならない。ちなみに速度定数の次元から、問題の反応は2次反応であることがわかる。これらの説明の後、実際のプロットは自分でするように言った。

- (4) 化学反応は例えば $A \rightarrow B$ のように一方向だけに進むように表されるが、実際には $A \rightleftharpoons A' \rightarrow B$ のように可逆的に生じた A' が A と平衡にあり、 A' を経由して B が生じる場合が多い。この様な場合 $A \rightleftharpoons A'$ の平衡を反応の前駆平衡と呼んでいる。前駆平衡が成り立っているときには、濃度比 $[A']/[A]=K$ は反応の間中一定の値をとる。

一方、 $A \rightarrow B \rightarrow C$ のように二段階以上の過程を経て進む反応の中には、 B のように反応過程の途中で生じる化学種(例えば化学的に活性な分子種)の濃度が反応が進行する間中、ほとんど変化しない場合がある。この様な状態は定常状態とよばれ、 B について $d[B]/dt=0$ とおくことができ、これを速度式を解く上で、定常状態近似と称している。具体的な問題を解く上での質問ではなかったので、およそこのような説明をしておいた。

7月18日(2024) 学修相談実施報告

Zoom on-line 参加者

三回生

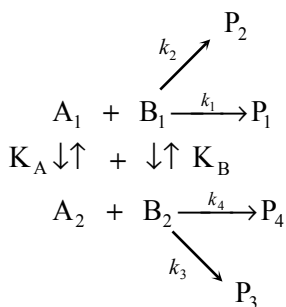
計十数名 (待機待ちで Zoom に参加できず退室したもの数名)

質問内容

三回生(六名一組)

演習問題の一つで、その内容は以下のようなものであるが、どう答えたらよいかわからないので教えてほしい。

お互いに反応できる四種の物質 A_1 、 A_2 、 B_1 、 B_2 について、反応式と速度定数、平衡定数が与えられている。それらを纏めると下の図のように表される。 (A_1, A_2) 、 (B_1, B_2) はそれぞれ互変異性化反応を行い平衡定数はそれぞれ K_A 、 K_B であるとする。また、 (A_1, A_2) 、 (B_1, B_2) はお互いに反応し生成物を与える。その速度定数、平衡定数は図に示す通りである。このとき、生成物を与える見掛けの速度定数 k_{obs} は図の速度定数、平衡定数を用いてどのように表されるか答えよ。ただし与えられた速度定数、平衡定数を総て用いるものとする。



三回生(一名)

- (1) 反応式 $A + B \rightarrow C$ で表される A の速度式は、 A 、 B それぞれについて1次の2次反応速度式で表されたとする

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

この速度式は容易に積分でき、その式は教科書に与えられている。一方、初期条件を $[A]_0 = [B]_0$ と選ぶと、常に $[A] = [B]$ が成り立つので、上の速度式は、

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

と表され、この式も容易に積分でき、その積分形が教科書に与えられている。

課題は、ロピタルの定理を用いて、式(1)の積分形(教科書では式(11.50))は式(2)の積分形(教科書では式(11.46))になることを示せというものであるが、わからないので教えてほしい。

(2)物理化学で速度論のところを習っているが、初歩的なところからわからない。たとえば一次反応がどういうものかわからない。

(3)物理化学で速度論のところを習っているが、素過程がどういうものかわからないので説明してほしい。

回答内容

三回生(六名一組)

このような問題へのアプローチは、(i)与えられた反応過程について、速度式を総て書く。(ii)条件は何か、平衡や定常状態の過程はあるか、(iii)見掛の速度定数を求めるのは何についての速度か、を順番に考えていけばよい。

まず A、B についての速度式を総て書くと以下のようになる(濃度記号は省略)。A、B それぞれの互変異性反応は平衡にあるので速度式には表れない。

$$\frac{dA_1}{dt} = -k_1A_1B_1 - k_3A_1B_1 \quad (1)$$

$$\frac{dA_2}{dt} = -k_2A_2B_1 - k_4A_2B_2 \quad (2)$$

$$\frac{dB_1}{dt} = -k_1A_1B_1 - k_2A_2B_1 \quad (3)$$

$$\frac{dB_2}{dt} = -k_3A_1B_2 - k_4A_2B_2 \quad (4)$$

次に、条件として式 (5)、(6)で表される平衡過程と、式(7)で表される初濃度のについて式(7)の条件がある。

$$\frac{A_2}{A_1} = K_A \quad (5), \quad \frac{B_2}{B_1} = K_B \quad (6)$$

$$[A]_0 = [A_1]_0 + [A_2]_0 \ll [B]_0 = [B_1]_0 + [B_2]_0 \quad (7)$$

見掛の速度定数を A_1 について求めるとすると、式(1)に条件である式(6)、式(7)を

代入して式(1)を書き直すと、式(8)が得られ、

$$\begin{aligned}\frac{dA_1}{dt} &= -k_1 A_1 B_1 - k_3 A_1 B_2 \\ &= -k_1 A_1 B_1 - k_3 A_1 B_1 K_B \\ &= -(k_1 + k_3 B_1 K_B) A_1\end{aligned}\quad (8)$$

B_1 は平衡と初濃度の条件および反応式から式(9)のように求められる。

$$\begin{aligned}B_1 + B_2 &\approx B_0 \quad (\because B_0 \gg A_0) \\ B_2 &= K_B B_1\end{aligned}\quad \Rightarrow \quad B_1 = \frac{B_0}{1 + K_B} \quad (9)$$

式(9)を式(8)に代入すると、 A_1 についての速度式は式(10)のように表されるので、見掛の

$$\frac{dA_1}{dt} = -(k_1 + k_3 B_1 K_B) A_1 = -\left(k_1 + k_3 \frac{B_0}{1 + K_B} K_B\right) A_1 \quad (10)$$

速度定数 k_{obs} は式(11)のように求められる。

$$k_{obs} = \left(k_1 + k_3 \frac{B_0}{1 + K_B} K_B\right) \quad (11)$$

しかしながら式(11)には与えられた速度定数、平衡定数が含まれていないので、解答条件に合うようにするには、例えば式(1)と(2)を足したもののついで、上と同様な式の変形をすれば、求める解答の一つが得られる。

(B についての速度式を解答では使わないのは自明のことで、初期条件と反応機構から、反応による B の濃度変化が極めて小さいからである。)

大切なことは、本来知りたいのは個々の速度定数と平衡定数であって、見掛の速度定数はあくまでもこれら定数の個々の値や反応機構を確かめる手段であることを分かっておくと、問題を難しいものと考えなくて済むのではないかと回答。すべての定数を含む見掛の速度定数の導出は、学生に任せた。

三回生(一名)

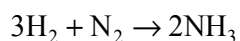
- (1) ロピタルの定理は高校の数学で習ったと思うが、次式のように二つの関数 $f(x)$ 、 $g(x)$ の比の値 $\frac{g(x)}{f(x)}$ は、 $x=a$ 近傍でそのいずれもが $f(a)=g(a)=0$ となるときの $0/0$ ではなく、次式のようにそれぞれの一次微分の極限值で表されるというものである。(関数のテイラー展開を考えればすぐわかる。)

$$\lim_{x \rightarrow a} \frac{g(x)}{f(x)} = \lim_{x \rightarrow a} \frac{g'(x)}{f'(x)} \quad \lim_{x \rightarrow a} f(x) = 0, \quad \lim_{x \rightarrow a} g(x) = 0$$

実際、教科書の式(11.50)を見れば、 A, B の初濃度が等しい時、つまり $c_{A,0} = c_{B,0}$ の

とき、分母、分子共にゼロに近づくことがわかる。そのままでは k_2t の値(又は式)は、わからないので、ロピタルの定理を用いて、それぞれ分母、分子の一次微分の極限値の比から k_2t を定めればよい ($c_{A,0}=x$ と置いて、 $c_{A,0} \rightarrow c_{B,0}$ の極限を考えればよい)。それが式(11.46)に等しくなることは容易に示せるので、自分でやってみるように言った。また、速度式で考えれば、 $c_{A,0} \rightarrow c_{B,0}$ の極限では、A,B それぞれについて一次の速度式は、A (または B についての二次の速度式になることは明らかなことである、と説明。

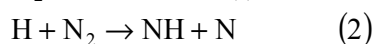
(2) 例えば気相で水素と窒素からアンモニアができる反応式は次式のように表される



が、実際に反応が起こる過程は、3 分子の H_2 と 1 分子の N_2 が空間の一か所で衝突し直ちに 2 分子の NH_3 が生じるのではないことは、4 分子の衝突の確率から考えて起こり得ないことはわかる。

では実際にはどのようにして、アンモニアが生じる反応が起こるのか？ 例えば最初に H_2 が解離して 2 原子の H を生じ、次に活性な H が N_2 と反応し NH を生じ、これが H_2 と反応して NH_3 を生じる、と言うようなことが起こっているとすると、アンモニアを生成する反応は以下のように式 (1)、(2)、(3)・・・、の基本反応の組み合わせとして表すことができる。 N_2 が最初に分解すると考えても良い (実際にはどうか確かめる必要はある)。

これらを反応式で表すと、以下のようになるが、それぞれ個々の反応をそれ以上細かくいくつかの過程に分けて表せない基本の反応、と言う意味で素反応と呼んでいる。またそのどれかが反応速度を支配しているとき、それを律速段階と呼ぶ。



(実際の素過程とは異なるかも)

等々

臭素と水素の反応で臭化水素を生じる反応でも、化学量論式で表されるような簡単な反応ではなく、数多くの素反応の組み合わせからなっている。およそこのような解答をした後、学生はアンモニア生成反応の律速段階を Internet で検索し、

化学会社の広報に NH を生じる過程が律速段階であるとの記述を見つけ、再度質問してきたが、その場合には N₂ の分解過程が先行するのではないかと、回答しておいた。

- (3) 一次反応の例として放射性元素（例えば Cs）を例に、単位時間に分解する原子の数は、存在する原子の数に比例すること、つまり式で表すと、次式のように書けること、

$$\frac{dA}{dt} = -k_r A$$

A が単位時間になくなる量が A の 1 乗に比例しているので、このような形の式を 1 次の速度式と呼ぶ。この式だけでは、しかし A が単位時間に無くなる量は分かるが、何秒後に A がいくら残っているかわからないので、式を積分し、A を時間の関数として知る必要がある。この式を下のように書き直すと、両辺が簡単に積分できることがわかり、積分形から A が最初の半分になる時間、半減期 $t_{1/2}$ を求めることができる。 $t_{1/2} = \ln 2 / k_r$ と表されることもすぐわかる。

$$\frac{dA}{A} = -k_r dt \Rightarrow \int \frac{dA}{A} = -k_r \int dt \Rightarrow \ln A = -k_r t + C \Rightarrow C = \ln A_0$$

$$\ln A_0 - \ln A = k_r t$$

一通りこのような説明をして、どんな簡単なことでも遠慮せずに聞きに来るように言っておいた。

このほか Zoom の待機室には他に 3 名ほど待っていたが、いずれもその後退室してしまった。

(以上)