

7月2日(2025) 学修相談実施報告

メールでの質問

二回生一名

質問内容

物理化学には多くの理論や式が出て来るので、理解するのが大変である。良い勉強法があれば教えて欲しい。特に私が学生時代どのように物理化学の勉強をしたのか知りたい。

回答内容

以下のメールを回答として質問者 A 君に送っておいた。

A 君

メール拝見しました。

私が学生時代どのように物理化学を勉強したのかとのお尋ねですが、物理化学に限らず、ほとんどすべての科目で高校と大学時代で習う内容に随分とギャップがあり、大学での授業の内容を理解するのが難しかったことは今でもよく思い出します。それがいつしか学生に教えるようになったのですから、不思議なものです。時間をかけてそれなりの勉強をしたのかもしれませんが。

私の学生時代の物理化学の勉強法と言えば、「これ」と決めた物理化学の本(または教科書や参考書として指定されていたものなど)を最初から数ページずつ式を理解しながら読んでいきましたが、少し考えてわからない式があればそれは飛ばして先に読み進んでいきました。章末の演習問題は必ず解く努力をしてみました。最初は半分くらいしか解けなかったと思いますが、そこで留まらないで、次の章を同じように読み進めていき、本を読み終えたらまた最初の章から同じように読んでいきましたが、2 回目は1回目と比べて随分理解が深まるようになっていました。同じ本を大体3回ぐらい読んだように思います。この様にして読んだ本には至る所に書き込みや重要と思ったところには下線を施しているので、今その本を見ると、学生時代何を考えながら読んだのか、当時が懐かしく思い出されます(間違った解釈も一杯しています)。

こんな私の経験から、A 君に勧められるのは、物理化学の本を一冊選び、熱力学か反応速度論や量子論の章について、毎日少しずつ読んで行ってみよう、ということ。どの章から始めてもいいでしょう。本を選ぶとき(教科書でもいいです)、自分にとって少しだけ難し目の本が良いと思います。ポイントは最初わからないところがあっても、章の終わりまで読んでみること。読み終えたらまた章の最初から読んで、最初わからなかったところがわかるようになっていけばしめたもので、理解が進んでいることが実感できるでしょう。章を読み進めていく途中で、疑問に思ったり、わからないところがあれば、遠慮なく私に何でも質問して頂くと、A 君の勉学の助けになれば私も嬉しいので、メールや Zoom で出来る限り質問に答えたいと思います。

こんな方法しか私には思いつきませんが、良ければ試してみてください。

7月3日(2025) 学修相談実施報告

Zoom on-line 参加者

二回生 二名

計二名

質問内容

二回生それぞれ 1)、2) 別々の学生の質問

- 1) 物理化学の授業で、平衡反応や前駆平衡反応という言葉がでてくるが、教科書を読んでもよく理解できないので、特に前駆反応についてどういうことか教えてほしい。
- 2) 物理化学の授業で教科書にあるアレニウス式を導くように求められたが、わからないので教えてほしい。

回答内容

1) 前駆平衡反応の説明を以下の順で行った。

最も簡単な化学反応として式(1)で表される A から B ができるという反応について考えてみる。



しかしよく考えると、B から A ができる可能性を全く無視できるとは限らない。その場合には、反応式は式(1')のように表すことができる。



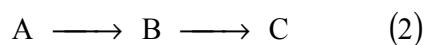
さらに、AからBまたはBからAどちらからでも反応が進む場合には、それを式(1'')のように表し、時間が経てば濃度比 B/A は一定値に近づくことになる。このような反応を平衡反応と呼ぶ。



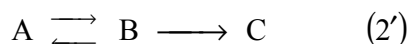
厳密に言うと、式(1)よりも式(1'')が一般的で、A から B ができるだけという式(1)は、式(1'')の特別な場合と考えた方がよい。

平衡反応の例としては、例えば 2 置換エチレンのシス-トランスの異性化反応がある。

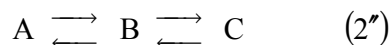
次に、式(1)の生成物 B から更に別の物質 C ができる場合を考えてみる。反応式は式(2)のように表すことができる。(式(2)は逐次反応と呼ばれている。)



ここで、式(1)について考えたように、A は B をまた B は A をお互いに生じるとすると、C を生じる反応は式(2')のように表すことができ、



式(2')のように表される反応を前駆平衡反応と呼んでいる。B、C 間にも平衡がある場合には式(2')は式(2'')のように表せばよい。



この様に考えると、平衡反応や前駆平衡反応の意味がよくわかるのではないか。

次に大切なのはそれぞれの反応式に対して速度式を書き表し、それを解くということになるが、今回の質問は反応式の定義とその意味までであったので、回答はそこまでとした。

2) アレニウス式はいわば実験式(経験式)であるので、アレニウス式を理論的に導き出すには遷移状態理論(絶対反応速度論)の考えが必要になることを簡単に説明した上で、学生が具体的に何を知りたいかは、教科書の 12.3 項のアレニウスの速度式がファントホッフの式から導かれる説明のところであったので、当該箇所のコピーを添付ファイルで送ってもらって、それに基づき、ファントホッフの式(式(1))が下式の自由エネルギーと平衡定数の関係式から容易に導かれること、

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \Rightarrow \ln K = -\frac{\Delta G^\circ}{RT}$$

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} = -\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G^\circ}{RT} \right) = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (1)$$

式(1)において平衡定数を速度定数 k で、また ΔH° を下式のように E_a に等しいと置くと、

$$\Delta H^\circ \approx \Delta E^\circ \equiv E_a \quad (\Delta H^\circ = \Delta E^\circ + \Delta(PV) \approx \Delta E^\circ)$$

教科書の式(12.48)が導かれるので、その式を教科書に従って積分し、積分定数 C を $C = \ln A$ と置き、この定数 A を用いて積分結果を書きかえれば式(12.50)が得られる、と説明。

今回学生が求めていたのはそこまでだったので、遷移状態理論から得られる速度定数との対比はしなかった。

以上