

7月8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

- 1) 物理化学で速度論のところを習っているが、教科書を読んでも半減期のところがわからない。半減期について説明をしてほしい。
- 2) 物理化学で速度論のところを習っているが、課題として、反応系の体積が一定でなく、反応と共に体積が変化する場合、どのような問題が生じるか、答えるように求められたが、よくわからないので教えてほしい。

回答内容

- 1) 化学現象の時間変化を定量的に取り扱うのは、大学で初めてなのだろう。半減期について出来るだけ平易に以下のように説明した。

半減期とは、ある(時間変化する)物質についてその量が半分になる時間の事を指す。たとえば、物質 A の反応による時間変化が式(1)の反応式で表されるとすると、



半減期は物質 A の量が最初の半分になる時間として定義される。例えば、最初に A が 100 個あったとすると、A が 50 個になる時間で、それが 30 分なら半減期は 30 分となる。また、50 個であればそれが 25 個になる時間でもあり、矢張り 30 分である。したがって、半減期は物質に固有な量と考えてよい。よく知られている半減期の例は放射性元素の半減期で、例えば、福島原発事故で生じた放射性セシウム Cs の量が半分になる時間で、それはおよそ 30 年である

半減期を式で表すには、物質 A の反応が反応式(1)(一次反応)で表されるとして、式(1)を速度式で表し、それを解いて A の量と時間の関係を求めればよい。速度式は式(2)のように表される。ここで、 k_r は式(1)の速度定数であり、濃度記号[]は簡単のため省略している。

$$\frac{dA}{dt} = -k_r A \quad (2)$$

式(2)を解くには、変数 A と t を分離して式(2')のように書き、それを積分すると式(2'')を経て式(3)が得られる。

$$\frac{dA}{A} = -k_r dt \quad (2') \Rightarrow \int_0^t \frac{dA}{A} = -\int_0^t k_r dt \quad (2'')$$

$$[\ln A]_0^t = -k_r t \Rightarrow \ln \frac{A(t)}{A(0)} = -k_r t \quad (3)$$

したがって、A の量の時間変化は式(3)で表されるので、時刻 t における A の量 $A(t)$ が最初の A の

量(A(0))の半分になる時間 $t_{1/2}$ は式(4)で与えられることになる。

$$\ln \frac{A(t)}{A(0)} = \ln \frac{\frac{1}{2}A(0)}{A(0)} = -\ln 2 = -k_r t_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_r} \quad (4)$$

速度定数 k_r は通常 s^{-1} の単位で与えられているので、式(4)から半減期は秒の単位で求められることがわかる。もし、それが min^{-1} の単位で表されていれば、半減期は分の単位で求められることになる。具体的な計算は自分でやってみるように言った。A が時間とともにどのように減少するかを図で表すところの説明は、今回は求められていなかったもので、それはしないで、更にわからないところが出てきたら、再度質問に来るようにと言って回答とした。

2) 課題の内容を一次反応について考えてみる。



通常速度式は濃度の時間変化として表されることが多いので、系の体積 V を用いて A の濃度を $[A] = A/V$ で表し、速度式を V が陽に表れるように書き直すと、

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_r[A] \quad (2) \Rightarrow \frac{dA/V}{dt} = -k_r(A/V) \quad (2')$$

式(2')のようになるが、 V も時間変化するので、そのことを考慮して式(2')を書き直すと、式(3)を経て式(3')が得られる。

$$\begin{aligned} \frac{dA/V}{dt} &= \frac{1}{V} \frac{dA}{dt} + A \frac{d1/V}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dA}{dt} - \frac{A}{V^2} \frac{dV}{dt} = -k_r(A/V) \quad (3) \\ \frac{dA}{dt} - \frac{A}{V} \frac{dV}{dt} &= -k_r A \quad (3') \end{aligned}$$

式(3')を解こうとすると $\frac{1}{V} \frac{dV}{dt}$ が時間の関数として、つまり V の時間変化が判っていなければならない。どのような場合に、反応と共に系の体積が変化し、それを考慮して速度式を解かないといけないか調べて見てはどうか、と回答。

[補足] 学生への回答にはないが、以下のように答えることも学生には参考になったかもしれない。

- a) 速度式(2')は A/V について解けるので、(反応に伴う) V の時間変化がわかっているならば、 A の時間変化がわかる。
- b) A が反応しない場合でも、速度式(2')が成立するとすると、速度式(2')は V の時間変化を記述しているだけのことになる。

7月10日(2025)学修相談実施報告

Zoom on-line 参加者

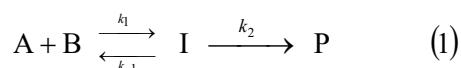
二回生 五名(一人は三回生?)

計五名

質問内容

二回生それぞれ 1)-5) 別々の学生の質問

- 1) 物理化学の授業で反応速度のところを習っているが、高校で習ったことと大学で習っている内容にギャップがあって、反応速度のところが難しくわからなくなっている。速度論の始めのところを説明してほしい。
- 2) 遷移状態理論のところ、前駆平衡が成立しているとして速度定数の理論式を導き出しているが、前駆平衡が成り立たないときにはどうなるのか。
- 3) 有機化学で置換反応について学習していて、置換反応のタイプに S_1, S_2, E_1, E_2 などがあるが一般的にどのような反応がそれぞれのタイプに分類されるのか、分類法を教えてください。
- 4) 電気化学で電気化学ポテンシャルのところを習っているが、テキストを読んでもよく理解できないので教えてください(三回生?)。
- 5) 物理化学で速度論のところを習っているが、課題で出された問題(下記)がわからないので教えてください。問題は以下の反応式(1)において、I について定常状態が成立しているとき、生成物 P の速度式は式(2)のように表されることを示せ、というものである。



$$\frac{dP}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_2 + k_{-1}} A \times B \quad (2)$$

回答内容

- 1) 高校では反応速度について、a) 反応式、b) 速度式、c) 半減期についてどの程度習ったのか、学生に確かめた。反応式を $A \xrightarrow{k} B$ 、その速度式を $\frac{dA}{dt} = -kA$ と表すこと、半減期は A が半分になる時間と言うところまでは習っていたが、速度式を解いて A の時間変化を数式や図で表したり、半減期と速度定数の関係については高校では習っていない、とのことであった。

そこで、一次反応、簡単な二次反応の反応式の書き方、これらの速度式の表し方とそれらの解き方と解、半減期とその表式、について詳しく説明をし、その一つ一つをしっかりと理解しておくこと、それができれば、次のステップとして、これら以外の基本になる反応式とその速度式と解について、一つ一つ理解していけよ、と回答。今回は簡単な二次反応についてまで説明し、次のステップで出会う複雑な反応式については、その都度わからないところは質問するように勧めた。

2) 活性錯合体の存在とそれが反応物質と平衡(前駆平衡)にあるというのは、遷移状態理論の大前提であって、それが成立していないという考えはない。言い換えれば、反応進行過程の何処かに必ず活性化状態があり、それを経て反応は進行するという考え方で、そのことについての異論はない。簡単な気体反応においても、分子の衝突過程をスナップショットで捉えるような測定法を考案し、衝突錯体(活性錯合体)を補足する研究が 2000 年頃になされ、研究者にノーベル化学賞が授与された。一方、遷移状態理論を提唱した *Eyring* はノーベル賞を受賞していない。速度定数を理論的に導出したという意味では遷移状態理論の果たしてきた役割は大きいですが、その後、実験技術の進歩とともに活性化状態を実測する方向に進んできたと思う。酵素などを含む複雑な系の反応では、現在も遷移状態に基づく速度論がよく用いられている、と回答。

3) 私の有機化学についての知識は断片的かつ限定的であるので、置換反応を化合物ごとに分類する一般的な方法については、学生へ適切な回答は出来ないと答えた。具体的な反応例について、それが親核的に、或いは新電子的に進むかについては何か答えられるかもしれないが、一般的な分類法については有機化学の先生に聞いてほしい、と回答。

4) 電気化学ポテンシャルについて、テキストではどのように定義し、どのような式が与えられているかを学生に訊ね、電気化学ポテンシャルが「電荷をもった粒子の自由エネルギー(1 モル当り)」と定義され、荷電粒子 i について式が下式の形で与えられていることを確かめてから、

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i + z_i F \phi$$

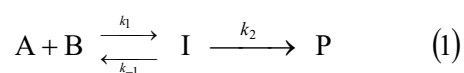
電気化学ポテンシャルは広い意味で化学ポテンシャルであるから、均一溶液系でよく出会う化学ポテンシャルについて十分に理解するように勧めて、大切なことは、

(1) 化学ポテンシャルは自由エネルギー G を用いて次式で定義されること、また、 G は $n_i \mu_i$ の和で与えられること、

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G(n_1, n_2, \dots, n_k, P, T)}{\partial n_i} \right)_{P, T}, \quad G = n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2 + \dots + n_k \mu_k$$

化学ポテンシャルは(2)温度や圧力と同じように強度量になっていること、(3)平衡にある系では各相(例えば気相(g)と液相(l))にある化学種の化学ポテンシャルは等しくならねばならないこと($\mu_i(g) = \mu_i(l)$)、(4)化学ポテンシャルと自由エネルギー G の関係から、 G から導かれる他の熱力学量、例えば S が容易に導かれること、についてしっかり理解すれば、テキストにあるように電気化学ポテンシャルは均一溶液の化学ポテンシャルに単位電荷当たりの電気エネルギー($z_i F \phi$: ϕ は荷電粒子(電荷 z_i)の置かれた場所の電位)、つまり荷電粒子の位置エネルギーを加えた量になっているだけであることを注意して考えればよい、 $z_i F \phi$ の項の誘導は特にしなかったが、電気化学ポテンシャルを使った具体的な問題でわからないところがあれば、再度質問するように勧めて回答とした。後で考えてみると、電気化学ポテンシャルの何がわからないのか、例えば Nernst 式との関係、具体的に尋ねるべきであった。

5)反応式が式(1)で与えられているので、



生成物 P についての速度式は式(3)で、また I についての速度式は式(4)のように表される。

$$\frac{dP}{dt} = k_2 I \quad (3)$$

$$\frac{dI}{dt} = -k_2 I - k_{-1} I + k_1 AB \quad (4)$$

ここで I は定常状態にあるとすると、式(5)が成り立つので、式(4)から式(5')が得られる。

$$\frac{dI}{dt} = 0 \quad (5) \Rightarrow I = \frac{k_1}{k_2 + k_{-1}} AB \quad (5')$$

この関係を式(3)に代入すれば、証明すべき式(2)が導かれる。

$$\frac{dP}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_2 + k_{-1}} A \times B \quad (2)$$

反応式(1)の一般的な解き方は、反応に関与する総ての化学種について速度式を書き、それらを与え得られた条件下で連立微分方程式として解くことになるが、その方法についてはここでは触れないことにする、と回答。

(以上)

以上