

Zoom on-line 参加者

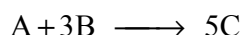
四回生 二名

計二名

質問内容

四回生

1. 下の式で表される化学反応の速度を定義しなさい、また、速度 v と A、B、C の濃度の時間微分との関係を求めなさい、という問題にどう答えたらよいか。



2. 研究室のセミナーで熱力学の本を読んでいるが、自分が説明すべきところで、循環サイクルについて成り立つ不等式から、可逆過程に対して成立する式を導くところで、循環サイクルの説明として、サイクルの閉曲線を P 、 V に対して描いた図を用いてあるが、何故 P 、 V 図なのかがわからない。

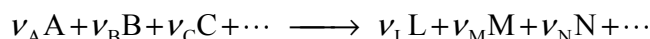
回答内容

四回生

1. 反応速度を物質量の時間変化で定義すると、普通は A についての濃度 $[A]$ を用いて、 $d[A]/dt$ と表す。B についてはしたがって、 $d[B]/dt$ で表されるが、反応式を見ると、B は A の 3 倍反応するので、B についての反応速度は 3 倍になる。C については 5 倍となる (正負は今問わない)。これでは 1 つの反応式について、反応速度がいくつもあることになる。これを避けるために、物質についての反応速度 (物質量の時間変化) と、反応式についての速度を区別して考えることが必要になる。反応式についての速度は、それぞれ物質 A、B、C の速度が反応式の当量関係により関係づけられるので、化学量論係数から下式の関係があることは明らかである。

$$\frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{3} \frac{d[B]}{dt} = -\frac{1}{5} \frac{d[C]}{dt}$$

この関係を、一般化された化学反応について一般的に表すと、化学量論係数 ν_i を用いて表



すと、下式のようになり、速度 v は反応進行度 ξ の速度に他ならないことがわかる、と説明。

$$\frac{1}{\nu_A} \frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{\nu_B} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{\nu_C} \frac{d[C]}{dt} = \dots = \frac{1}{-\nu_L} \frac{d[L]}{dt} = \frac{1}{-\nu_M} \frac{d[M]}{dt} = \frac{1}{-\nu_N} \frac{d[N]}{dt} = \dots$$

2. 基本的には エントロピーの定義とクラウジウスの不等式に関する議論だと思うが、論旨に関する質問ではなく、循環経路 (可逆サイクルとは限らない) を P 、 V 図で表わしていることへの疑問であったので、気

体に関する循環過程であれば、それを P 、 V 図で表すのが分かり易いと思うが、一般的には全くその必要はない、たとえば液体や固体に関する循環過程や、力学的な循環過程では経路を色々な変数で表すことが出来る。熱の出入りと循環過程の関係は自然現象全般に成立する関係(可逆、不可逆過程のエントロピー)であるので、変数を P 、 V に限定する必要は全くない、と回答。(循環サイクルとカルノーサイクルとの関係については説明しなかった。)

6月22日(2023) 学修相談実施報告

Zoom on-line 参加者

四回生 一名

計一名

質問内容

四回生

1. 反応速度において体積が一定でないと、濃度の時間変化だけで反応速度を定義できない。その理由を、物質量の時間変化の観点からのべよ、という課題が与えられたが、どのように答えたらよいか教えてほしい。

回答内容

四回生

1. 反応速度は 物質量の時間変化で定義すればよいのだが、普通反応容器の体積 V は一定として反応速度を求めるので、物質量は単位体積当たりの物質量である濃度と等価であるとして、濃度の時間変化として、つまり次式で、一般的に表す。ここで n_A は A の物質量(分子数)であるとする。

$$\frac{dn_A/V}{dt} = \frac{d[A]}{dt}$$

しかし、何らかの理由で、反応により体積が(著しく)変化する場合には、反応速度を本来あるべき物質量の時間変化 dn_A/dt で定義しなければならない。そうすると式(上式左辺)において体積の時間微分を考慮して、上式を下のように表すと、

$$\frac{dn_A/V}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt} - \frac{n_A}{V^2} \frac{dV}{dt}$$

dn_A/dt として下の式が得られる。

$$\frac{dn_A}{dt} = V \cdot \frac{d[A]}{dt} + \frac{n_A}{V} \frac{dV}{dt}$$

この式から、反応により体積が著しく変化するような系では、反応速度は濃度の時間変化から求めるだけでは不十分であることがわかる。例えば、溶液を希釈すれば濃度は減少し、濃度の時間変化があることになるが、反応で減少したわけではないことを考えるとよい、と回答。

(以上)