

Zoom on-line 参加者

四回生 一名

計一名

質問内容

四回生

物理化学の演習問題で、問 1 がわからないので教えてほしい。具体的には、アンモニアの生成反応について反応物、生成物、それぞれの活量と化学ポテンシャルが与えられている。反応が平衡に達した時、その平衡定数 K を、(i) 活量、(ii) 標準自由エネルギー変化、を用いて表せ、というものであった。

回答内容

四回生

1. (i) 平衡反応の平衡定数は、簡単には平衡濃度や分圧と化学量論係数を用いて表わされる。その一般的な式は覚えておいた方がよい。理想溶液や理想気体として反応系を扱えないときには、平衡濃度の代わりに平衡時における各物質の活量（分圧の場合にはフガシティー）を用いればよい。したがって、一般的に平衡反応を次式(1)で表し、平衡濃度を $[A]_e$ 等のように、また平衡時の活量を a_A 等のように表すと、平衡定数は式(2)のように表せばよい（なぜこうなるのかは(ii)に解答すればわかる。）



$$K_c = \frac{[C]_e^p \cdot [D]_e^q}{[A]_e^l \cdot [B]_e^m} \Rightarrow \frac{a_C^p \cdot a_D^q}{a_A^l \cdot a_B^m} \quad (2)$$

アンモニアの生成反応では、アンモニアが 1 モル生成するように平衡反応を書き、化学量論係数を定めればよい。

(ii) ここで大切なのは、化学ポテンシャルを、1 モル当りの自由エネルギーと捉えることで、純物質 A が単独で存在するときには、A 1 モルがもつ自由エネルギー G である。これを μ_A^0 で表す。したがって、 n モルの純物質 A の自由エネルギーは $n\mu_A^0$ と表される。

式(1)のように、A が B、C など他の物質と共存する場合には、これら物質間の相互作用により、混合物中の A 1 モルがもつ自由エネルギーは μ_A^0 とは当然異なり、それを μ_A とおくと、それは、式(3)のように表すことができ、 a_A は A の活量と呼ばれる強度量である。（理想溶液や混合理想気体の化学ポテンシャルがどのように表されたかを思い出せばよい）。

$$\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln a_A \quad (3)$$

n_A 、 n_B 、...モルからなる混合系全体の自由エネルギー G は、それぞれの化学ポテンシャル μ_A 、 μ_B 、...を用いて、式(4)のように表されることも覚えておくとよい（その説明はしなかった）。

$$\begin{aligned} G(A,B,C,D) &= n_A\mu_A + n_B\mu_B + n_C\mu_C + n_D\mu_D \quad (4) \\ &= (n_A\mu_A^0 + n_A RT \ln a_A) + (n_B\mu_B^0 + n_B RT \ln a_B) \\ &\quad + (n_C\mu_C^0 + n_C RT \ln a_C) + (n_D\mu_D^0 + n_D RT \ln a_D) \quad (4') \end{aligned}$$

T 、 P 一定の平衡時には反応の自由エネルギー変化はゼロになるので、 $\Delta G = 0$ と置いて、式(4')から平衡時の関係式を求めればよい。この時、反応物質の活量は平衡時のものであり、モル数の変化としては、反応式で表された化学量論係数を用いればよい。この様にしてよい理由は、平衡にある大容量の反応系を考えれば、反応物質が化学量論係数に応じたモル数反応しても、反応の前後で反応系のモル分率は実際上変化しない、つまり活量は変化しないと考えてよいからである。具体的には、アンモニア生成反応について、それぞれの物質の活量と化学量論係数から、求める関係式が得られる(N_2 1/2モル、 H_2 3/2モル、 NH_3 -1モルとすればよい)、と回答。具体的な最終式の誘導は学生に委ねた。

本来は平衡時における自由エネルギーの微小変化 $dG = 0$ から、平衡定数と活量の関係式を求めると、反応進行度の概念も理解できてよいかもしれないが、ここでは直感的に把握しやすいより便宜的な方法で説明した。

6月1日(2023) 学修相談実施報告

Zoom on-line 参加者

四回生 一名
二回生 二名
計三名

質問内容

四回生

1. 物理化学の演習問題の71番が解答できないので教えてほしい。具体的には、電荷によって生じる電場とクーロンポテンシャルを電気力線の定義に基づいて求めるもので、必要な関係式を穴埋め方式で順番に解答していくものである。

二回生

1. 学部の成績評価にGAPがあるが、将来のことが決まる上で、どの程度重要な役割を持つものか知れた

い。

2. 八隅則に従わないもの(化合物)があるが、それらはどういうものか、調べるように授業で言われたが、わからないので教えてほしい。

回答内容

四回生

1. 解答には静電気学の基礎知識があった方がよい。求められた解答期限までには未だ時間的余裕があるので、ここでそれを説明するより、優れた本、原康夫著「物理学基礎」(第3版)があるので、その本の16章、18章を読んで勉強してみてはどうか、本は図書館にあると思う、と回答。次週その結果を聞くことにした。

二回生

1. 私が大学で教えていたころは、優や秀の数を問題にすることは稀にはあったが、GAP という考えはなかった。外国では、奨学金や大学院の選考に一定の役割を果たしていると思うが、その具体は知らない。日本の大学でGAPが導入されて、それほど時は経っていないが、就職や大学院入試にそれほど大きな役割を果たしているようには思わないので、GAPにあまり拘らないでよいのではないか、GAPをどのような方式で計算しているかは、わからなければ教務掛に尋ねればよいと思う。GAPは保護者にも知られていると思うが、学生に点数を尋ねると2点ぐらい、との返答であったので、少し低すぎるのではないか、もう少し上げた方がよいと思う(5点を最高点と誤解していたが、多くの大学では4点を最高点にしているので、2点半ばは、ほぼ平均と言うことを後で知った)、それはそれとして、大学生活4年間は大切な期間なので、勉強だけに限らず、興味をもって一生懸命に集中できる得意分野を見つけられたら、素晴らしいことではないか、それは就職にも有利にはたらくのではないか、もしその中に化学の一分野があつて、わからないところ等、学修相談で手伝えるところがあるとうれしい、と回答。
2. 八隅則の意味するところを知らなかったので、簡単な分子であるメタンと水の化学結合をについて点電子式で表す方法について説明し、八隅則は、特定の原子が化学結合により、8個の電子を(最)外殻電子として持つように共有電子も含めて配置されると、安定な化合物が形成される、という法則である、と説明。例外は、原子番号の大きな原子との結合、例えば配位結合やXe原子との結合で見られると思うので、その具体例は自分で調べてみるように、と言った。

(以上)