

15s3001: 経験則に基づくアレニウスの式で成り立たない反応を、衝突理論や立体因子を用いた式で成り立たせることはできるのですか。 **M:** 人の考え意思とは関係なしに化学反応は進行するので、“成り立たせる”という言い方に違和感がある。// もちろんアレニウスの式に従わない反応もあるだろうが、だからといって衝突理論(+立体因子)が正しいわけじゃない。自然はそんなに単純じゃないだろうし、そもそもアレニウスの式で $E_a \neq 0$ ならば衝突理論の結果と同等になるし。// 実はよく考えると、衝突理論の式の指数関数以外の因子は定数ではなく、温度に依存しているが、アレニウスの式の頻度因子は温度に依存しない定数であるという違いがある。// いずれにしても遷移状態理論が登場したので、問題はほとんど解決してしまった!

15s3002: 図 12.3 で、横軸に反応座標というものを使っていますが、横軸を時間で表すことはできないのでしょうか。 **M:** もちろんできるのですが、そうすると、反応する分子のそれぞれに対して異なったポテンシャルになるでしょう。化学反応のポテンシャルエネルギー曲面を考えた時に、個別の分子の反応経路は、必ずしもポテンシャルの極小を結ぶ線に沿っていくとは限らず、揺らぎがあると考えるのが自然だから(教科書の図 12.8 参照)。

15s3003*: 衝突して反応が起らなかった時、衝突した分子はただ向きが変わって運動するのですが、それとも分子に何らかの変化が起こるのですか。 **M:** 分子に変化が起こるかどうかは、わかりません。それぞれの分子によっては、意図していた反応以外の反応が進行するかもしれません。しかしそのような反応が起らなかった場合には、分子のエネルギーが並進振動回転のそれぞれの運動の自由度にわかれていることを考えると(教科書 p.78 参照)、これらの自由度の間で、衝突のエネルギーの再配分が起こると考えられます。そして、分子の並進・振動・回転の運動が激しくなるということは、物質の内部エネルギーの増加、すなわち温度の上昇を意味しています。

15s3004: 遷移状態 X^\ddagger は 実際そのまま取り出すことができないと思うのですが、そのような状態の物質の濃度をどのようにして求めることができるのでしょうか。 **M:** 安定な物質とした単離できなくても、系中にある一定量が存在すれば、たとえば分光学的手段によってその濃度を推定することができるかもしれません。

15s3005: p.151 に「単純な衝突理論にはない定温領域での $\ln k$ 」とあるが単純な衝突理論は低温の時にはあつかえないのか。 **M:** 別に、扱おうと思えば扱えるのでは(?) ただし(現実とよく合っている)アレニウスの式と比べると、低温になればなるほど $\ln k$ は大幅にズレている(図 12.2 参照)。

15s3007: 立体因子 p の値はなぜ、あらかじめ算出することができないのか。 **M:** 実際に分子の反応について、自分で立体因子がいくつになるか、考えてみればいいのでは? 一般の反応物(分子)は複雑すぎて、どの方向から衝突した時に反応が起こるのか起らないのか(反応する相手の分子や、反応で生成する分子によっても異なるだろう)を予測する(←ここ、どうやって?)ことが非常に困難だからでしょ。そういう想像力を働かせないのかな?

15s3008: $k = p\pi d^2 \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ の式で立体因子 p を考える時、 $p \leq 1$ で考えるが、特別なタイプの反応で p が 1 を超える時この式に誤差は生じるのか。 **M:** たぶん“誤差”という言葉の使い方が間違っている。// p が 1 を超えるのなら、そういう値を p に代入して式を用いればいいのでは(?)

15s3009: 分子を高温にして、分子の運動を激しくすることで、立体因子による誤差を減らすことができますか? **M:** たぶん“誤差”という言葉の使い方が間違っている。// むしろ、立体因子を考慮しない時に、反応速度定数の計算値が実測値と合わなかったところを、立体因子を導入することで計

算値を実測値に合わせることができて、“誤差”が小さくなるのでは(?) // もしも分子が剛体球であれば、分子の運動が激しくなっても、立体因子は変わらないと思われる。しかし現実には、一般に分子は球体ではないし剛体でもないで、.....

15s3010: $A + BC \rightarrow AC + B$ の反応を球の衝突という単純な構造で表したとき B と C の幾何学的違いの他 A と B の幾何学的違いによって立体因子は変化するのですか。 **M:** 自分で何をどれだけ、教科書や参考書を読んで、考えてみたのでしょうか。一から百まで全部を他人に頼り、教わった知識を覚えて済ませようというのでしょうか?

15s3011: p の値をあらかじめ算出することはできないとありますが、 p を仮定して式を使うのですか? **M:** 「立体因子を考えることで、衝突論的な反応速度の値を実際の反応速度に合わせることはできる」と、教科書 p.153 に書いてありますが、その意味がわからないということでしょうか(?) 参考書も読んでみればいいのでは(?)

15s3012: $\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_A}}$ から $\langle v_{rel} \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}$ へとどのようにして導き出すのか。 **M:** 教科書 p.149 をよく読んで考えればいいのでは(?) 参考書も読めばいいのでは(?)

15s3013: 立体因子を取り除くために極性分子を一方向に並べることで活性化エネルギーを求めることは可能ですか? **M:** 他人に頼って、教わったものを暗記しようとするのではなく、自分でいろいろと考えてみればいいのでは(?) // $A + B \rightarrow P$ のような反応で、反応分子の一方(A)を並べておくということですね。極性分子がどう並ぶかですが、いろいろな並び方があると思われます。ある分子の head と隣の分子の tail が近づく向きで並ぶことが考えられます。他の並び方など、自分で調べてみてはいかがか(?) さらにそこに衝突して反応する分子(B)の向きは、どのように考えればいいでしょうね? このような系では、そもそも自由に飛び回っている分子同士の衝突ではないので、衝突理論で考えてきた因子についても再考の必要がありそうですね。

15s3014: 温度を上げて反応速度が高くなることはありえますか。 **M:** 教科書 14 章や参考書をよく読めば分かるのでは(?)

15s3015: 立体因子はどんな向きの衝突でも必ず反応する場合に $p = 1$ とするのに対し銚打ち機構という反応では $p > 1$ になる。なぜ $p = 1$ で必ず反応するのに $p > 1$ と表す必要があるのか? **M:** 教科書 p.153 の傍注に“～よりも、ずっと大きな反応断面積をもつことになるので”と書いてあるのですが、この意味が分からないということか(?) 参考書も読んでみればいいのでは(?)

15s3016: 様々な化学反応において反応の確率に立体因子と活性化障壁がそれぞれどのくらいの割合で影響しているか求めることはできますか。 **M:** 立体因子(または活性化障壁)が影響する“割合”を、どうやって見積もるのでしょうか?

15s3017: 活性化エネルギーが負の値になった場合には、どのような反応機構になるのですか。 **M:** 他人に頼って、教わったものを暗記しようとするのではなく、自分でいろいろと考えてみればいいのでは(?) // “活性化エネルギーが負の値”の時、その反応にとって活性化エネルギーはどのような意味をもつのでしょうか?

15s3018: 温度を下げて、反応速度が速くなるものはないのでしょうか。 **M:** 15s3014 参照

15s3019: 立体因子 p が 1 を越える銚打ち機構は実際はどのような反応で起こっていますか。 **M:** もう少し詳しい参考書などを読めば分かるのでは(?)

15s3020: 衝突エネルギーはどのように表せるのですか。 **M:** “どのように”って、何を想定しているのでしょうか? ビリヤードのボール同士が衝突するときの衝突エネルギーや、ボールが壁に衝突する時の衝突エネルギーは、どうあわせるか? 力学の初歩を復習する必要があるのか(?)

15s3021: なぜ鉛打ち機構では大きな反応断面積をもつのですか。 **M:** もしかして“鉛打ち”の意味を知らないのか(?) 捕鯨船のキャッチャーボートが鯨を捕獲するために鉛を打つ様子なんて、映像で見たこと無いのだろうか?

15s3022: 立体因子はなぜ定量的に扱うのが難しいのですか。 **M:** 15s2007 参照

15s3023: 速度定数の対数 $\ln k$ を縦軸、絶対温度の逆数 $\frac{1}{T}$ を横軸に対してプロットしたアレニウスプロットは、傾きが $-\frac{E_a}{R}$ の直線になり、その値から E_a を決められるとあるが、その求め方は $-\frac{E_a}{R} = \frac{\ln k}{1/T}$, $E_a = -RT \ln k$ ということですか? **M:** 他人に聞かなければいけないのは、なぜか? 数学の基礎の基礎を復習する必要がある(?) // 後者の式では E_a が T に依存して変化する!?

15s3024: アレニウスの式とアイリングの式の使いわけは どのようなときですか。 **M:** どのようなときで、必要なときでしょ(?) // それぞれの式の出自をきちんと理解すればわかるのでは(?)

15s3025: 活性化エネルギーは、反応物にいったん蓄えられなければならないとありますが、なぜいったんなのですか? **M:** 活性化エネルギーは、反応後も生成物(?) がもっているのでしょうか? 結局、活性化エネルギーは、どこに消費されていく(された)のでしょうか?

15s3026: アレニウスの式の頻度因子は いつも決まった値をとるのですか。 **M:** “いつも決まった値”とは、どういうことか? 活性化エネルギーが同じ反応は、どれでも同じ速度定数をもつのか?

15s3027: 立体因子 p が 1 を超える反応も存在するそうですが、その反応において、 p は最大でどのくらいの値をとりますか。 **M:** 15s3019 参照

15s3028: 反応する・しない衝突で、実験の容器の内壁の状況でかなり変わってくると思うのですが、その点は考慮されてないのですか? **M:** 衝突理論の考え方において、容器の内壁の効果は、どこに組み込まれていますか? // 容器の内壁の状況の何がどう影響すると、あなたは考えたのでしょうか?(興味津々)

15s3029: 触媒はどのようにして活性化エネルギーを低くしたり、高くしたりするのですか。 **M:** 教科書 14 章や参考書をよく読めば分かるのでは(?)

15s3030: $k = \pi d^2 \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ において、 $\pi d^2 \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}$ がアレニウスの式の A にどのように対応しているのか。 **M:** 日本語の“対応”の意味が分からないとか、二つの数式を並べて形を比較できないとか、本気ですか?

15s3031: 式 (12.3) の $\langle v \rangle$ に 7 章の式 (7.4) のどの平均速度を代入しても等価といえるのか。 **M:** 自分で代入してみ、何が同じで何が違うか、そして 12 章の議論では何が重要なのか、を考えればいいのでは?

15s3032: 活性化障壁を越えるのに十分なエネルギーで衝突してるのに反応しない場合を考慮して導入される補正係数 p は、速度定数を決める立体因子を全て考慮しているのか。 **M:** 論理の順序が逆。実験的に得られる速度定数と、衝突理論の (12.8) 式で得られる速度定数の差を埋めるための補正係数として p が導入された。そしてその物理的意味・解釈を考えると、立体的な効果が考えられた。という順序じゃないかな。

15s3033: アレニウスの式には気体定数が用いられていますが、液体や固体の物質には使えないのですか。 **M:** 気体定数は、ボルツマン定数とアボガドロ定数の積だということを知らないのか(?) $R = k_B \times N_A$

15s3034: 単純な衝突理論にはない低温領域とありますが、具体的にどんな領域ですか。 **M:** 日本語力が不十分なのでしょうか(?) // 単純な衝突理論に無いのは、“低温領域”ではなくて、“ $\ln k$ の直線

的な減少”でしょ(?) 教科書 p.151 の記述は図 12.2 を想定している。// わからなければ、参考書も読めばいいのに。(でも質問のしどころを間違えているので.....)

15s3035: 立体因子の値は同じ反応において、常に同じ値をとりますか。 **M:** 厳密には温度などの反応条件によって少し異なってきそうな気もしますが、そもそも反応に適した相対配向をそこまで正確に見積もる事は困難でしょう。

15s3036: 斜めの衝突も考えた場合の反応確率 $P(E_T)$ は、 $E_T \geq E_a$ のとき $1 - \frac{E_a}{E_T}$ となっていますが、 $E_T = E_a$ のとき、 $E_T < E_a$ の場合のように 0 となります。衝突エネルギー E_T が活性化エネルギー E_a と等しくなることはほとんどないと思いますが、これはどのように考えたら良いのでしょうか。 **M:** 別に、図 12.5 を見てよく考えればいいのでは(?)

15s3037: 中間体が生じる多段階の反応では全体の反応速度定数はどのように表せるのですか。 **M:** 教科書 13 章や参考書をよく読んで考えれば分かるのでは(?)

15s3038: アレニウスの式 $k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ の頻度因子 A は どのように求めることができるのですか? **M:** 別に、実験的にはアレニウスプロット (12.2) 式で十分でしょ。理論的には (12.10) 式や (12.16) 式を見ればわかるのでは(?)

15s3039: 反応速度定数がアレニウスの式で表されるということは、化学反応がどのように起こるかという問題と深く関係しているのはなぜか? **M:** 教科書 pp.146-148 や参考書をよく読めばいいのでは(?)

15s3040*: $E_T = E_a$ でも $E_T > E_a$ でも分子は衝突して反応しますが、 $E_T > E_a$ のときの反応で、 E_T が E_a より多く持っていた分のエネルギーは どこに消費されるのですか。 **M:** 15s3003 参照

15s3041: アレニウスの式は、実験データをもとに発見とあるが、どのようなデータなのか? **M:** 教科書には“ショ糖の転化反応など”と書いてありますが(?) より詳しくは参考書を見る、原論文を読む、本人に聞く、などすればいいのでは(?)

15s3042: 立体因子の値を計測することは、基本的にできないということですか。 **M:** 教科書の記述から、自分で判断できないのは、なぜか? 15s2007 も参照

15s3043: 教科書 p.152 の図 12.6 で原子 A が二原子分子 BC の丁度真ん中に衝突した場合は二原子分子 AB は生成しますか。 **M:** これら A, B, C は原子ではない。単なる模式図・概念図に、そのような厳密性を求めても無意味。立体因子の要点は、“反応するのに適切な相対配向が存在する”ということ。

15s3044: アレニウスの式はどんな分子でも成り立つのですか。 **M:** 教科書 (12.2) 式の下の説明に、“速度定数がアレニウスの式に従うならば、~”と書いてあるのは、どういう意味か? 参考書もよく読んでみれば分かるのでは(?)

15s3045: 活性化エネルギーを 0 にすることは可能ですか? **M:** 活性化エネルギーが何故必要なのかを考えると、..... // ポテンシャルエネルギー的に、一方的に下り坂という反応は、あるかもしれない(cf. 図 12.3)。しかしそれは E_a を zero にしたのとは訳が違うか。

15s3046: アレニウスの式はどうやって導いたのですか? **M:** 導いた人に聞けばいいのでは(?) :-p

15s3047: なぜ触媒を使用すると活性化エネルギーが下がるのですか。 **M:** 15s3029 参照

15s3048: 立体因子が 1 より大きくなる場合は、どのような反応か。 **M:** 15s3019 参照

14s3008: 分配関数のイメージってどんなですか? **M:** 教科書 p.89 や参考書をよく読んでみればいいのでは(?)

14s3014+: 反応物どうしの向きを調整して反応を制御するのは難しいことではないか。 **M:** そうで

すね。だから嵩高い置換基をつけたりキラルな置換基をつけて反応物同士の相対配向を制限したり、酵素のモデルとしての鍵と鍵穴のように特定の配向だけをとるように制限したりして、望みのものだけを得ることが工夫されているのでしょう。

14s3015: 今後、測定機器の性能の向上などにより、遷移状態の構造などが実験的に求められるようになることはあるのでしょうか。 **M:** 性能の向上というよりも、もっと本質的に新しい手法の開発が必要かもしれない。ぜひチャレンジしてください。

14s3021: アレニウスの式に出てくる活性化エネルギーと、遷移状態理論の活性化自由エネルギーの違いは何ですか？ **M:** 大雑把に言えば、どちらも同じようなものだが、よく考えると意味が違う。前者の意味は pp.146-147 で説明している通りで、一分子的なエネルギー。後者は平衡を考えたりしているので、統計的な要素を含んだエネルギー。// マッカーリー&サイモン や アトキンス の教科書では、ギブズエネルギーがエンタルピーとエントロピーからできていることを利用した式変形をした後、活性化エンタルピーをアレニウスの式の活性化エネルギーに、活性化エントロピーを含む因子をアレニウスの頻度因子に、それぞれ対応させている。

14s3030: その反応に遷移状態が存在するかどうかは経験的にしか分からないのですか。それともこの反応速度によって遷移状態の有無はわかりますか。 **M:** 誤解がある予感。そもそも遷移状態は、反応の途中でポテンシャルエネルギー曲線の頂点近傍における仮想的な分子である (p.153 参照)。活性化エネルギーが必要な理由を考えれば、反応においてポテンシャルエネルギー曲線の頂点は必ず通るものだと思うのだが (?)

14s3034: 原子 A と原子 B が反応して分子 C となるときに活性化エネルギーとなったときの A, B 間のキヨリは C の結合キヨリよりも短くなるのでしょうか。 **M:** 反応していく過程を考えれば、自明では (?)

12s3017: 反応が進まない原因として 今日、講義で説明があったものの他に どんなものがありますか。 **M:** そりゃ、いろいろあるでしょ。正解なんて限定されていないのだから、他人に頼らずに、自分で考えてみればいいのでは (?)

12s3024: $E_T < E_a$ で反応物どうしの向きが正しい時は、100 % 反応するのですか？ **M:** 自分で判断できないのは、なぜか？ // 教科書や参考書をよく読んで意味を考えればいいのでは (?)