

12.06 学習相談実施報告

来室学生

二回生 男子一名、女子 一名

計 二名

質問内容

1. *van der Waals* の状態方程式について、臨界圧力、臨界体積、臨界温度を *van der Waals* 定数 a 、 b を用いて表わした結果は与えられているが(わかっているが)、その誘導の仕方がわからない。式の意味もよくわからないので説明した欲しい。たとえばテキスト物理化学 I の p123 問題 10.1 の記述「……解は一つに決まらなければならない。したがって式①が 1 個以上の解をもつようになる条件こそが、気体以外の状態が現れる可能性のある条件……」の意味がよくわからない。
2. 分子の対称性についての授業の問題で、SALC(対称適合線形結合)の考えを用いて NO_2 分子の結合を表わす分子軌道を求め、その既約表現を答えるところがあるが、自分の考え方が正しいか見て欲しい。問題に N 原子の荷電子軌道とあるが、それが何かわからない。

回答内容

1. 気体の状態方程式は必ず $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0$ (熱力学の不等式) の関係を満たさなければならない。たとえば理想気体では $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT}{V^2} < 0$ で明らかである。ところが *van der Waals* の状態方程式では $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T > 0$ になる領域があって、その領域は均一な気体の状態を表わしていない。つまり気-液の 2 相が共存するところになる。共存領域は *Maxwell* の *tie line* の考えで求めればよい。この共存領域は温度が高くなると次第に減少し、ついには気体と液体の区別がつかない(界面がない)状態が出現する。そこでは $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0$ 、 $\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0$ の関係が成立し、臨界状態といい、そのときの圧力、体積、温度をそれぞれ臨界圧力 P_c 、臨界体積 V_c 、臨界温度 T_c と呼ぶ(これらのことを図を描いて示した)。

これらの値は次のようにして求めればよい。

van der Waals 状態方程式の 1 次および 2 次微分をゼロとおくと、式(1)、(2)が得られ、これらを連立させて解き、その解から、臨界圧力、臨界体積、臨界温度、 P_c 、 V_c 、 T_c を求める。

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} = 0 \quad (1)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = \frac{2RT}{(V-b)^3} - \frac{6a}{V^4} = 0 \quad (2)$$

解き方はいろいろあるが、簡単には次のようにして解くことができる。

(1)×3/V + (2) を計算する。

$$\begin{aligned} \left\{ -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} \right\} \times \frac{3}{V} + \frac{2RT}{(V-b)^3} - \frac{6a}{V^4} &= -\frac{3RT}{(V-b)^2 V} + \frac{2RT}{(V-b)^3} \\ &= \frac{-3RT(V-b) + 2RTV}{(V-b)^3 V} \\ &= \frac{-RT(V-3b)}{(V-b)^3 V} = 0 \end{aligned}$$

したがってまず臨界体積に対して式(3)が得られる。

$$(V-3b)=0 \Rightarrow V_c = 3b \quad (3)$$

後は自分で計算させ、求める答が得られることを確めさせた。

なお、テキスト p 123 の記述の意味は、気体であれば（均一相であれば）温度と圧力が決まれば体積は一義的に決まらなければならない。しかし *van der Waals* 状態方程式のある領域では一定圧力に対して体積が 3 通り決まることになり、気体の状態を表わすとはいえない、ということを *van der Waals* 状態方程式の曲線を描いて説明した。

2. 学生は対称操作の基本的なことはよく理解しているので、NO₂ の O—O 間に形成される分子軌道の対称性のチェック、既約表現のチェック、テキストの練習問題のチェックをした。荷電子軌道は原子の充填電子軌道で主量子数が最も大きい軌道を占める電子の軌道（副殻 s、p、d など）を指すので、N 原子では 2s と 2p_x、2p_y、2p_z になる。これらの軌道が C_{2v} のどの既約表現に属するかを決めて、先に求めた O—O の分子軌道の内同じ既約表現に属するものと一次結合を取ればよい、と説明。

12.09 学習相談実施報告

来室学生

二回生 女子 一名

計 一名

質問内容

1. 再々提出を求められた示差滴定実験のレポートで、未知試料の濃度を mol/v 、 w/w 、 w/v で求めたが w/w 、 w/v の計算結果にチェックが入っていた。見て欲しい。

NaOH と Na_2CO_3 の混合水溶液の示差滴定で、滴定結果からそれぞれの濃度を求めるとき、第一当量点の滴定量から、第一から第二当量点までに要した滴定量を差し引いて、 NaOH の滴定量としなければならないが、その理由が理解できていないので説明して欲しい。

回答内容

1. 未知試料の濃度が mol/v では正しく求められているので、後は換算の問題である。このとき溶液の密度(比重)が1かそれ以外の値かを確かめておくこと。溶液の質量は「密度」 $\times$ 「体積」で与えられることを覚えておくこと。

示差滴定に関する質問には次のように答えておいた。

Na_2CO_3 は二価の塩基で、1 モルは塩酸 2 モルに相当する。イオン解離により、強アルカリの部分と弱アルカリの部分の2つに分けられるが、強アルカリの部分が NaOH と一緒に最初に中和されて第一当量点になる。弱アルカリの部分は更に加えた HCl で中和され、第二当量点を与える、と説明。

この説明で学生はよくわかった、といていたが正しくは混合溶液の滴定曲線を描いて説明するのがいいので、次回には下の図(炭酸の解離定数を用いて計算したもの)を示して説明する積りである。

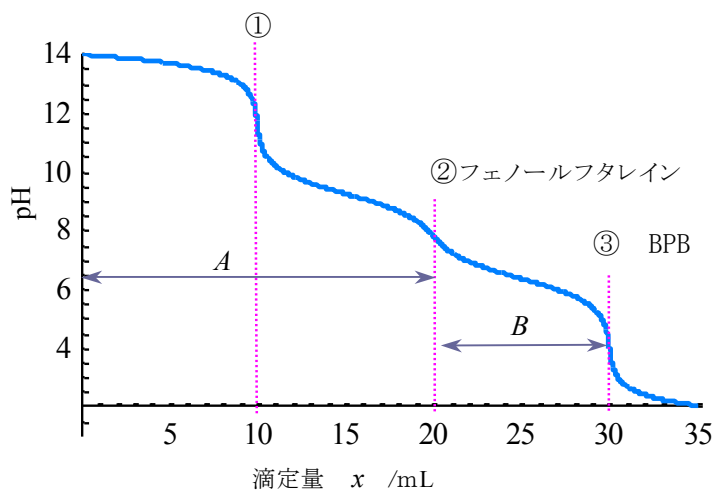


図 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$ 等モル混合水溶液の HCl 水溶液による滴定曲線
 $K_1 = 4.3 \times 10^{-7}$ 、 $K_2 = 5.6 \times 10^{-10}$ 、 $C_0 = 0.1$ としています。

以上