

12月18日(2017) 学修相談実施報告

来室学生

四回生 男子 一名

計一名

質問内容

四回生

1. イオンの水和および溶媒和に関する論文を読んでいるが、論文で用いられている種々のコンセプトや解釈で分からないところがあるので、みてほしい。例えば、動径分布、水和数と動径分布、イオンペアの種類、などである。

回答内容

1. 論文にあるイオンの周りの水分子(水以外の溶媒分子でもよい)の動径分布図を見ながら、動径分布の考え方、分布関数の意味、球対称であれば $4\pi r^2$ を乗じたものが用いられることが多いこと、また分布関数はイオン-水分子間の距離に対して積分すると1になること、分布関数にいくつかのピークがあるのは、それぞれ第一、第二、第三、等々の水和圏を表していること、平均水和数は各水和圏の水和数に動径分布関数を乗じ、平均値を求めればよいこと、などを説明した。なお、水和の動径分布関数のイメージとしては、電車の座席で、背もたれの部分が座る人の位置に応じて退色しているのを見かけるが、ドアに近いところほどくっきりと退色していて位置が定まっているが、ドアからの距離が遠くなるほど、退職の位置はぼやけてくる。ドアに最も近いところが第一水和圏で、ドアからの距離が遠くなると、退色箇所が次第にぼやけていく様子は、イオンの周りの水和のイメージを視覚的に表す好例であることを、昔著名な溶液の専門家から聞いた話として、学生に話した。イオンペアの3つの種類、特にコンタクトイオンペア(CIP)と溶媒分離イオンペア(SSIP)について簡単に説明し、これら3つの分類と対イオンの数との関係を記述している論文の箇所についても回答した。

12月19日(2017) 学修相談実施報告

来室学生

三回生 男子 一名

四回生 男子 一名

計二名

質問内容

三回生

1. マッカーシー・サイモンの相平衡の章で、2成分からなる非理想混合溶液の蒸気圧について、成分1の分圧がモル分率の関数として与えられているとき、成分2の化学ポテンシャル(圧力で表される)をモル分率の関数として求める例題 24-7があるが、その解答では、成分2の化学ポテンシャルを求めるために、式が次々と変形・誘導されている。それらの式がフォローできないので教えてほしい。

四回生

1. 相談は前日の続きで、論文に用いられている遷移状態やカノニカル分布がよくわからないので、みてほしい。

回答内容

三回生

1. 例題では成分1の分圧が式(1)で、また成分2の分圧は式(2)で与えられている。

$$P_1 = x_1 P_1^* e^{\alpha x_2^2 + \beta x_2^3} \quad (1)$$

$$P_2 = x_2 P_2^* e^{\alpha x_1^2 + \delta x_1^3} \quad (2)$$

まず最初に式(1)、(2)の意味を学生に理解させるために、これらの式に現れるパラメーター $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ 総てをゼロとおいた式(1')、(2')が理想溶液の分圧(ラウールの法則)を表していること、

$$P_1 = x_1 P_1^* \quad (1')$$

$$P_2 = x_2 P_2^* \quad (2')$$

したがって P_1^*, P_2^* は純物質 1、2の蒸気圧を表していること、またゼロでないパラメーターは、理想溶液からのずれを表していると考えられること、を説明した。

次に例題の説明の順序に従って、モル分率がゼロまたは 1 に近いところでは、式(1)、(2)の近似式がそれぞれラウールの法則、ヘンリーの法則を表していることを説明したが、例題の趣旨を理解する上では直接的ではないので、詳しくは立ち入らず、例題の解答部分を順次説明した。

鍵になるのは *Gibbs-Duhem* の式なので、この式が分かるかどうかを学生に確かめたところ、大丈夫だということなので、解答の順序に従って式を追って、最後の式(下式(3))まで説明した後、

$$\ln P_2 = \ln P_2^* + \ln x_2 + \alpha x_1^2 + \frac{3\beta}{2} x_1^2 - \beta x_1^3 \quad (3)$$

自分でこれ等の式の誘導ができるかどうか確かめてみるように言った。しばらく自分で計算していたが、分かりました、ということであったので、最後に、「何故このような問題が考えられるのか、つまり非理想性は成分1、2の対で現れるので、成分1に見られる非理想性(式(1))は、当然成分(2)の非理想性(式(2))に反映されることに気付けば、理解が深まるだろう」と付け加えておいた。

四回生

1. 前日の相談で、ある程度論文の理解は進んだようであった。遷移状態については、化学反応速度論の基本的な説明をし、論文で意味が理解できなかったセンテンスと対応させながら、論文では溶媒和現象を動的に捉え、イオン対のイオンと溶媒の置換を遷移状態を経由する反応と考えていることが、少し分かってきた、と説明(したがって論文にある *decomposition* の意味も明確になった)。カノニカル分布については、多くの分子からなる系を、どのような条件下(体積一定、エネルギー一定、温度一定、粒子数一定、等々)で取り扱うかを表していて、論文の理論計算で用いられたカノニカル分布とは、系について温度一定、粒子数一定を条件としている、と回答。

溶媒和数について、新たな質問もあったが、水と異なる溶媒では多座配位のものがあるので、同じイオンに配位する分子数が、水では5-6であるのに対して、その他の溶媒では1-2と小さいことを示す論文の図がよくわかったようであった。

(以上)