

学習相談実施報告

1月8日

来室者

1回生 男子6名、女子2名

計8名

質問内容

学生グループ A

有機化学実験の演習問題 2、3 で

- (1) ベンズアルデヒドとアセトンのアルドール反応の反応機構を書け。
- (2) アルドール反応の生成物の塩基触媒による脱水反応の反応機構を書け。
の2点について教えて欲しい。

学生グループ B

物理化学の授業で課された演習問題で、断熱可逆過程 - 定圧圧縮 - 定容圧縮からなる循環過程について、系に出入りする熱量、仕事エネルギー、熱効率等を求める問題 15 問のうち前半半分ぐらいしかわからないので、問題がわかるように教えて欲しい。

回答内容

学生グループ A

- (1) 学生が持参した有機化学の教科書参考書(?)には、それぞれアルデヒド、ケトン同士のアルドール反応の記述しかなかった。それでまず、それらを参考にしてベンズアルデヒドとアセトンそれぞれが別個にアルドール反応を行う反応機構を考え、次にベンズアルデヒドとアセトンがアルドール反応を行ういわゆる交差アルドール反応（この用語は学生には伝えなかった）を考えればよい。この際前駆体（エノラート）にはベンズアルデヒド由来、アセトン由来の二種類があるので、交差アルドール反応生成物には 2 種類を答えるとよいと回答した。（アルドール反応生成物として 4 種類あることになる。）
- (2) 同じく参考書には酸触媒による脱水反応についてしか記述がなかった。そこでその反応機構を参考にして、ただし水酸化物イオンによる最初の付加はオキシニュウムイオンが付加する位置とは違うこと、触媒反応なので最後に水酸化物イオンが脱離して再生される機構を答えればよいと回答した。

学生グループ B

- (1) 断熱可逆過程の $P-V$ 関係式は、断熱可逆過程が等エントロピー過程なので、

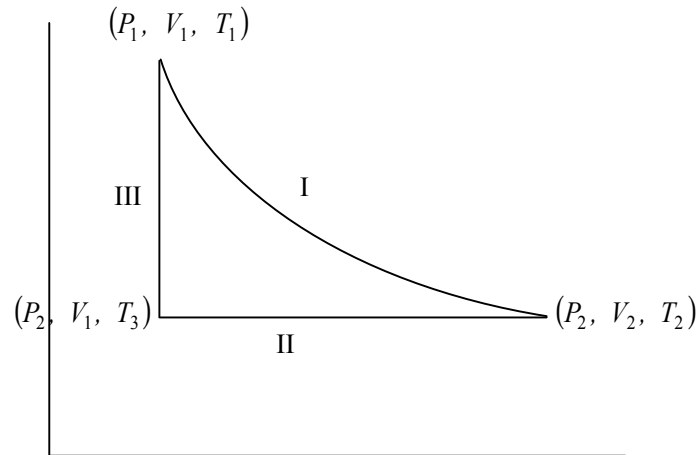
$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = ? \text{の右辺を } P, V \text{ 等で表わし、それを積分することにより得ることができる。}$$

- (実際に作業気体を理想気体として、

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = -\frac{C_P}{C_V} \cdot \frac{P}{V} \Rightarrow \ln P = -\frac{C_P}{C_V} \ln V + \text{const.} \Rightarrow P = V^{-\gamma} \times \text{const.} = \alpha V^{-\gamma} \text{ と求めることがで}$$

きるが、学生にはここまでは教えなかった。)

- (2) 断熱可逆過程 - 定圧圧縮過程 - 定容圧縮過程を図で表わすと下図のようになり、便宜的にそれぞれ過程 I - II - III と呼ぶ。



- (1) $P = \alpha V^{-\gamma}$ (α は定数) 断熱可逆過程

$$PV = RT \quad \text{理想気体の状態方程式}$$

の二つの関係式から図の (P_i, V_j, T_k) の相互の関係を求めることができ、これらの関係式から演習問題のいくつかには解答できる。この部分については学生達は解答出来ていた。

- (3) それぞれの過程における内部エネルギー変化を $\Delta U_I, \Delta U_{II}, \Delta U_{III}$ 、熱エネルギー変化を $\Delta Q_I, \Delta Q_{II}, \Delta Q_{III}$ 、仕事エネルギー変化を $\Delta W_I, \Delta W_{II}, \Delta W_{III}$ と表わすと、

$$\Delta U_I = \Delta Q_I + \Delta W_I = 0 - \int_{V_1}^{V_2} P dV = - \int_{V_1}^{V_2} \alpha V^{-\gamma} dV = \frac{\alpha}{\gamma-1} \left| V^{-\gamma+1} \right|_{V_1}^{V_2} < 0$$

$$\begin{aligned} \frac{\alpha}{\gamma-1} \left| V^{-\gamma+1} \right|_{V_1}^{V_2} &= \frac{1}{\gamma-1} \left(\frac{\alpha}{V_2^{\gamma-1}} - \frac{\alpha}{V_1^{\gamma-1}} \right) \\ &= \frac{1}{\gamma-1} (P_2 V_2 - P_1 V_1) = \frac{R}{\gamma-1} (T_2 - T_1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta U_{II} = \Delta Q_{II} + \Delta W_{II} &= \int_{T_2}^{T_3} C_P dT - \int_{V_2}^{V_1} P_2 dV = C_P (T_3 - T_2) - P_2 (V_1 - V_2) < 0 \quad \because T_2 > T_3 \Rightarrow U(T_3) < U(T_2) \\ &= C_P (T_3 - T_2) - R (T_3 - T_2) = C_V (T_3 - T_2) \end{aligned}$$

$$\Delta U_{III} = \Delta Q_{III} + \Delta W_{III} = \int_{T_3}^{T_1} C_V dT - 0 = C_V (T_1 - T_3) > 0 \quad \because T_1 > T_3 \Rightarrow U(T_3) < U(T_1)$$

となる。

実際にはこれらの式の結果は解答を直接教えることになるので学生達には示さず、考え方を回答した。

系が獲得したエネルギーはプラス、失ったエネルギーはマイナスで表わすので、このことと、 P - V 図の体積変化の方向に注意すれば、系へのエネルギーの出入りはよく理解できるので、断熱可逆過程を含む作業サイクルの仕事効率は簡単に計算できると回答した。

以上