

1.11 学習相談実施報告

来室学生

一回生 男子六名、女子一名

計 七名

質問内容

物理化学の熱力学に関する質問で、主にプリントの演習問題の中でわからない問題を解いて欲しいということであった。そのいくつかを挙げると、

1. 理想気体が外圧に対して、または等温可逆的に膨張するとき、ピストンに移される仕事エネルギーを求める問題。
2. 種々の単体や化合物について、標準熱力学量がデータ表に与えられているとき、それらの値を用いて与えられた反応の平衡定数や、平衡濃度を求める問題。
3. 理想気体の状態方程式から、分子量を求めたり、分子量がわかっている場合、気体定数 R の値を実験データ(密度vs圧力)から求める問題。
4. 二種類の揮発性物質の混合溶液(エタノール+クロロホルム(?))の混合比と蒸気圧の関係を示す Raoult および Henry の法則に関する問題。

などであった。

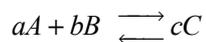
回答内容

実際には学生が自力で当該問題を解けるところまで説明したが、以下には回答の要点だけを記しておく。

1. 体積変化による仕事エネルギーは定義に基づいて計算する。理想気体の場合には内部エネルギーは温度だけの関数になっていることを覚えておく。
2. 平衡定数を K とすると、反応に関わる物質の標準自由エネルギー変化 ΔG° は平衡定数 K と次式で関係付けられる。

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

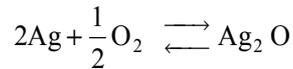
たとえば次式の平衡の平衡定数を濃度で定義すると、



$$K = \frac{([C]/[C]_0)^c}{([A]/[A]_0)^a ([B]/[B]_0)^b}$$

ここで、各平衡濃度は基準濃度 ($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) で除されているので、 K の次元は無次元であることに注意。平衡定数は一般的には活量やフガシティーを用いて定義するが、いずれの場合にも基準量で除した値を用いるので、 K の次元は無次元。

例として、



で示される反応について、酸素の平衡圧力を学生が自分で計算できるようにした。

- 理想気体の場合、気体の圧力 p と密度 d の間に成り立つ関係式を示し、 p vs. d プロットの勾配から気体定数 R または分子量 M が求められることを説明し、Excel を用いて実際にプロットして見せた。また気体定数には圧力と体積の単位のとり方によって 3 通り以上の値があるので、単位系はできるだけ SI を一貫して用いる方が間違いが少ないことを話した。
- 学生のできたプロットは混合比の値の範囲が狭く、プロットの傾向を示すには不十分であったので、プリントのデータを持ち帰り、私がプロットしてみて次回説明することにした。

以上

1.14 学習相談実施報告

来室学生

三回生 男子一名

一回生 男子三名、女子一名

計 五名

質問内容

三回生

- 酸一塩基平衡の平衡式、平衡濃度、水素イオン濃度の求め方が全くわからない。

一回生 (同一の学生からの質問ではないので、質問の程度は様々である)

- VSEPR の考え方から一中心多原子分子の分子形を求める場合、イオン分子では分子形と共鳴構造との関係がいまひとつはっきりわからない。
- NO 分子のルイス構造と化学結合、等電子 2 原子分子の化学結合の確認
- 分子 (イオンを含む) 間相互作用 (イオン-双極子相互作用、分散力、水和など) に関して説明を求められる過去問にどのように答えたらよいか、わからない。
- 前回の質問で、混合溶液 (エタノール+クロロホルム) の混合比と蒸気圧の関係を示す Raoult および Henry の法則に関する問題の回答。
- 化学結合論のところほとんどわからない。どこを勉強しておけば良いか。
- 積分の問題で二重積分のところわからない。章末の問題を解いて欲しい。どのようなとき

に、極座標に変換すればよいのか。

回答内容

1. VSEPR では二重結合や半結合でも結合は1つとして計算するので、結合の数と孤立電子対の数を求める。たとえば NH_3 と NH_4^+ については、前者は結合3、孤立電子対1、後者は結合4であるので、前者は逆さ傘、後者は四面体構造をとる。後者については H^+ の位置は等価な位置が4つあるので、それら4つの共鳴構造を考えればよい。

VSEPR を覚えるには、代表的な化合物についてその分子形と結合数および孤立電子対数を記憶しておき、それを一般化すればよい。

2. 質問学生の描いていた NO のルイス構造は間違っていたので訂正。 NO は不対電子を一個有し、 O_2 と同じように常磁性を示すことを説明。 $\text{CO}, \text{NO}^+, \text{N}_2, \text{CN}^-$ は等電子 2 原子分子である。

3. イオンを含めて分子間力の概略説明を以下のようにした。

イオンーイオン、イオンー双極子、双極子ー双極子、双極子ー誘起双極子、などの分子間相互作用は、クーロン力、クーロンエネルギーに基づいて説明できること、したがって配向と強さの順番についても容易に理解できることを、式をほとんど用いないおこなった後、 O_2 ー O_2 のように分子自体が分極していない場合の分子間相互作用はどのように考えられているかを尋ね、瞬間的な分極に基づく分子間の相互作用(量子力学を用いる)を分散力と呼んでいると説明した。

4. エタノールの蒸気圧をエタノールのモル分率が1に近いところと0に近いところを同じグラフにプロットした Excel の図を見せ、理想溶液とした場合の蒸気圧を示す直線と比べて、どの領域で直線関係が見られるかを話した。

$X_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \approx 1$ の領域では何故 Raoult の法則が成り立つのか、また $X_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \approx 0$ の領域では何故 Henry の法則が成り立つのかについて、溶液中の溶質、溶媒の状態(周りに溶媒分子、溶質分子のいずれが多く存在しているか)に基づき、気化を確率論的(分子数に比例)に捉えれば、両方の法則とも容易に理解できると説明。

5. 2 重積分は極座標 (r, ϑ) を用いて座標変換すると容易に計算できる。積分は和の極限で、2 重積分は底面積に高さを掛けたものの和であるので、積分の結果は 3 次元空間の体積を表わしている。座標変換に伴うヤコービアンは理解しているとして、プリントのいくつかの積分を解いた。プリントには解答が配られていたので、学生は自分の解答と模範解答を見比べて、少し理解が進んだようであった。

どのようなときに極座標に変換すればよいかという質問には、積分領域が円、または円の一部になっている場合には、変換が有効な方法になると答えておいた。

6. 化学結合論の重要な所を一から質問学生に教えることは、時間的に不可能であったので、2 原子分子の化学結合の成り立ちを電子配置の仕方理解する所だけはしっかり覚えておくよ

うに言った。
以上