

1.06 学習相談実施報告

来室学生

一回生 男子一名

計一名

質問内容

1. 数学(微積)テキストの章末の微分方程式の問題で、

(1)変数分離法によって解く問題

$$\text{たとえば } \frac{dy}{dx} = \frac{y-1}{x+1} \quad (1)$$

(2)同次形の微分方程式を解く方法で解く問題

$$\text{たとえば } \frac{dy}{dx} = \frac{x-y}{x+y} \quad (2)$$

がわからないので、考え方を教えてほしい。

回答内容

(1) 変数分離形の微分方程式は一般的には $f(x)dx = g(y)dy$ と書けるので、この両辺を積分すればよい(式(3))。

$$\int f(x)dx = \int g(y)dy + C \quad (3)$$

たとえば上の例では

$$\frac{dy}{dx} = \frac{y-1}{x+1} \Rightarrow \frac{1}{x+1} dx = \frac{1}{y-1} dy \Rightarrow \int \frac{1}{x+1} dx = \int \frac{1}{y-1} dy + C \quad (4)$$

不定積分を求めると

$$\ln|x+1| = \ln|y-1| + C \Rightarrow |x+1|/|y-1| = e^C \Rightarrow (x+1)/(y-1) = C' \quad (5)$$

(2) 同次形であるかどうかは各項の x, y についての次数の和が同じになっているかどうかで判断するとよい。式(2)では右辺に現れる項はすべて一次になっている。教科書にある同次形の解き方(新しい変数 z を $y = zx$ で定義し、同次形の微分方程式を変数分離形にもっていく)に習って章末の問題を解いた。

たとえば式(2)では

$$\frac{dy}{dx} = z + x \frac{dz}{dx}$$

$$\frac{x-y}{x+y} = \frac{1-z}{1+z}$$

$$z + x \frac{dz}{dx} = \frac{1-z}{1+z} \Rightarrow x \frac{dz}{dx} = \frac{1-2z-z^2}{1+z} \Rightarrow \frac{1}{x} dx = -\frac{1+z}{z^2+2z-1} dz$$

$$\ln x = -\ln(z^2+2z-1) + C \Rightarrow x(z^2+2z-1) = C'$$

のように z 、 x の変数分離形に変形して解くことができる。後は自分で類似問題を解いてみればよく理解できるだろう、とっておいた。

学生は積分定数の扱いが良く分かっていなかった。積分定数を最初は C とおいて、次々に C' 、 e^C 、等々と書き改めることに当惑していた。任意定数だからどのように書き表してもよい、結果の式が見やすいようになればよい。たとえば対数関数が現れるような場合には C ではなく $\ln C$ と表わしておけば、式の整理がしやすくなる、と回答しておいた。

1.013 学習相談実施報告

来室学生

二回生 男子一名

計一名

質問内容

質問はすべて物理化学に関するものであった。

1. 2 成分理想溶液の混合自由エネルギー ΔG_{mix} を求めて、それをモル分率 X_1 に対して図示せよ、とあるがその方法が分からない。
2. 一成分系(純物質)について、自由度と存在状態の関係を説明する問題にどのように答えたらよいか分からない。
3. 一成分系(純物質)について、圧力を一定として *Gibbs* の自由エネルギー G と温度の関係および温度を一定として G と圧力の関係を図示する仕方が分からない。
4. 相図で示される臨界点(臨界状態)、共沸点や共融点がよく分らない。

回答内容

1. 2 成分系の場合、 $\Delta G_{mix} = nRT(X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2)$ $n = n_1 + n_2$, $X_2 = 1 - X_1$ の式をそれぞれの成分の化学ポテンシャルの式(理想溶液)から誘導させた。

$$\Delta G_{mix} = nRT(X_1 \ln X_1 + (1 - X_1) \ln(1 - X_1)) \quad (1)$$

$n=1$ として式(1)を X_1 に対してプロットすればよい。試験では電卓が持ち込めないというので、少なくとも $X_1 = 0, 1/4, 1/2, 3/4, 1$ における値を計算して図を描けばよいと答え、極値を

どこでとるかは $d\Delta G_{mix}/dX_1 = 0$ を満たす X_1 を求めればよく、実際 $X_1 = 1/2$ で極小値をとることを示しておいた。

2. 学生は相律の式 $f = c - p + 2$ は覚えていたので、 $c = 1$ (純物質) として f と p の間に成立する関係を列挙させた。

(i) $p = 1$ のとき $f = 2$ 、つまり自由度が2なので、 P 、 T を変数にとると、それらを任意に変えることができる。⇒ P 、 T の関係は面で与えられる。

(ii) $p = 2$ のとき $f = 1$ 、つまり自由度が1なので、 P 、 T の一方を変数にとると、他方は決まる。たとえば 1atm で水の沸点は 100°C のように。

蒸気圧 P を温度 T の関数で表わすことができ、それは気-液平衡曲線を与える。⇒ P 、 T の関係は線で与えられる。

(iii) $p = 3$ のとき $f = 0$ 、つまり自由度がないので、 P 、 T は一義的に決まる。⇒ P 、 T の関係は点で与えられる(三重点)。

これらを一緒に考えた後、水と水以外の物質の相図と現れる相の領域について説明した。

固-液平衡における dP/dT の正負については水を例に説明しておいた。

相律の誘導については説明しなかった。

3. 純物質の G は P 、 T の関数で $dG(P, T)$ は次式で与えられる。

$$dG(P, T) = -SdT + VdP \quad (1)$$

したがって P を一定にすると、 G は温度に対して(狭い範囲で)式(2)にしたがって変化する。

$$dG_P = -SdT \quad (2)$$

この式に基づき、以下のことを考慮すれば、純物質の G が相の変化(温度変化)とともにどのように変化するか概念図(図 1)を描くことができる。

(i) 物質のエントロピー S は $S > 0$ であるので G は温度に対して減少する(負の勾配)。

(ii) 相は温度の上昇と共に固体→液体→気体と変化する。

(iii) 物質のエントロピー S の値は固体→液体→気体と大きくなる。

T が一定の場合、 G は式(3)にしたがって圧力に対して変化する。

$$dG_T = VdP \quad (3)$$

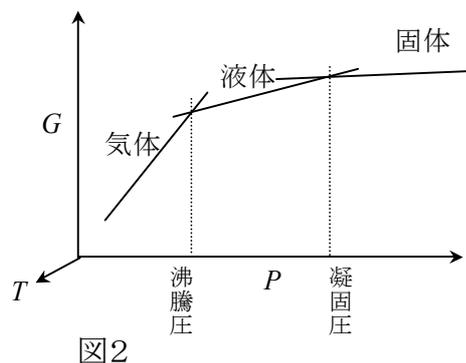
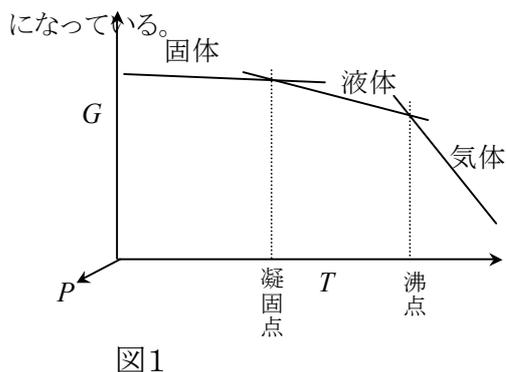
式(3)に基づき、以下のことを考慮すれば、純物質の G が相の変化(圧力変化)とともにどのように変化するか概念図(図 2)を描くことができる。

(iv) 物質の体積 V は $V > 0$ であるので G は圧力が增大すると共に増加する(正の勾配)。

(v) 相は圧力の上昇と共に気体→液体→固体と変化する。

(vi) 物質の体積は普通は固体→液体→気体と大きくなる。

一般的には純物質の $G = G(P, T)$ は P 、 T の曲面として与えられる。図 1 や 2 はその断面図



4. 純物質については CO_2 と van der Waals の状態方程式で表される気-液平衡状態を用いて臨界点を説明 (P-V 図)。臨界点を超えると気相から液相への移行が相界面の出現なしに起こること説明。P-T 図の蒸気圧曲線は臨界温度で途絶えるので(気-液の区別ができない)、そのことが分かるように図示すればよい。

混合系については、常温でお互いに完全には溶け合わない液体同士であっても、温度を上げると(臨界温度を超えると)、任意の割合でお互いに完全に溶け合う、という例を挙げ、いくつかの相図について図の解釈をした。共沸点等については、共沸点を示すモル分率のところ、あたかも純物質 C が生じたように考え、A-B の相図は A-C と C-B とについてそれぞれ通常通りに描いた T-X 図を重ねたものと考えればよい、と回答した。

1.016 学習相談実施報告

来室学生

二回生 男子一名 (13 日に来た学生)

計一名

質問内容

1. 物理化学関係

理想溶液、実在溶液の気-液平衡の P-X 図の描き方と実在溶液について、ラウールの法則、ヘンリーの法則が成立する X の範囲を答える問題について説明してほしい。

2. 分析化学関係

与えられた条件下で溶液の pH を求める計算が分からない。特に物質均衡式が分からない。

回答内容

1. 理想溶液の P-X 図の描き方はできるようであったので、純物質 A, B の溶存状態について概念的に説明した。理想溶液では分子間相互作用はすべて同じと考え、気化のしやすさは溶液内の分子の数に比例する、つまりモル分率に比例するので、分圧はラウールの法則に従うことは直ぐ理解できる。

一方、実在溶液では A-A、A-B、B-B のそれぞれの相互作用の相対的な大小により、分圧が理想溶液に比して大きく、または小さくなることは容易に想像できる。⇒ 分圧が上に凸または下に凸の曲線を描く。

しかし A のモル分率が1に近いところでは A の周りにはほとんど A しかいないので、A が気体になる傾向は理想溶液の場合とほとんど変わらない。⇒ ラウールの法則が成立。

A のモル分率が 0 に近いところでは A の周りにはほとんど B なので、A が気体になる傾向は溶媒 B 中の A が気体になる傾向に等しいと考えてよい。これは溶媒 A 中の A が気化する能力とは異なるが、溶媒 B 中でも A の数には比例する。⇒ ヘンリーの法則が成立。

以上の説明の後、実際に混合溶液の P-X 図を見て、分圧は X→1で理想溶液の A 分圧に近づき、X→0 では A の分圧は矢張り直線的に変化するが、勾配は理想溶液のものと異なることを納得させた。

2. HCl 水溶液の濃度 $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ における pH の計算を最初にした。それによって、どのような濃度範囲で水の自己解離を考慮しないといけないかを確めた。学生は pH と K_w との関係式を導くことはできた。

CH_3COOH を例に電荷均衡式、物質均衡式、 CH_3COOH の解離定数、水のイオン積を正確に書かせ、変数の数と未知数の数が合うことを確めた後、pH を求める式をどのようにして導びけばよいか説明した。

物質均衡式は、原子でも官能基でも着目したものについて、平衡過程で保存されているかどうかを調べればよい、たとえばアンモニアでは N 原子について、酢酸および酢酸ナトリウムではカルボキシル基に着目すればよい。

13 日の質問3. については、もう一度詳しく説明し、十分な理解が得られたと思う。

以上