

## 1.15/2013 学修相談実施報告

来室学生

三回生 女子 一名

計一名

### 質問内容

物理化学（熱力学関係）の追試が金曜日にあるので、演習問題の中から試験に出そうと思う問題をいくつか解いてみたので、見てほしい。

### 回答内容

学生の質問への回答は以下のようにまとめられる。

1. カルノーサイクルの各過程の仕事および熱エネルギー変化量の計算の仕方、仕事効率の求め方について簡単に説明。仕事効率を求めるところでは、1-サイクルの後系が元の状態に戻ることに、あるいは可逆過程であるのでエントロピーの変化量はゼロであること、のいずれかを用いることをよく理解しておくように説明。
2. 理想気体の断熱過程では、 $P-V$  または  $T-V$  の関係が  $PV^\gamma = \text{一定}$ 、 $TV^{\gamma-1} = \text{一定}$  で与えられることを示す問題で、解答をノートに書き写していたが、途中で式関係がわからなくなっていたので、順番に式をフォローした。要点は、理想気体では内部エネルギーは温度だけの関数で、どのような過程によるものであれ、温度が  $dT$  だけ変化したとき、内部エネルギーの変化量は  $dU = C_V dT$  で与えられ、一方断熱過程での内部エネルギーの変化は仕事エネルギーによるものだけなので、それは  $dU = -PdV$  で与えられ、両者は等しくはならないから次式が成り立つ。

$$dU = C_V dT = -PdV \Rightarrow \frac{C_V}{T} dT + \frac{R}{V} dV = 0$$

これを積分してまとめればよい、と回答。

一般的には  $(\partial P / \partial V)_S$  を  $P, V, T$  を用いて表わし、それを積分すればよいことを少し説明した。

3. 理想気体では  $C_p - C_V = R$  の関係があることを Mayer の式から示せ、という問題への回答は、

(a) それぞれ次式で定義されること。

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \quad C_P = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$$

これらの式を変形して  $P, V, T$  の関数として表わせばよい。しかし、物理化学の本でその方法について書いてあるのは少ない。そこで、

(b) 物理化学のテキストには大抵次式の関係が与えられているので、

$$C_P - C_V = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

理想気体の状態方程式  $PV = RT (n=1)$  を上式に代入して右辺が  $R$  になることを示せばよい、と説明した。

比熱の定義式から上の式の間係を導くには、*Maxwell* の関係式を用いて式を書き換えていけばよいと話したが、実際には誘導までしなかったので、同じような質問があれば、ヤコービアンを使う方法もあるが、最も簡単な方法として、以下のように説明してはどうかと思う。

それぞれの比熱はエントロピーを用いると式(8)のように表わせます。

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V, \quad C_P = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \quad (8)$$

したがって両者の差は式(9)で与えられ、

$$C_P - C_V = T \left\{ \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P - \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \right\} \quad (9)$$

これはエントロピーの温度変化を、圧力一定および体積一定という異なる経路でおこなったときの差になっています。

この差を求めるにはまずエントロピーを  $T, V$  の関数と考え、その全微分を求めると式(10)が得られます。

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV \quad (10)$$

式(4)の両辺を圧力一定の条件下で  $dT$  で除すと、式(11)が得られます。

$$\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (11)$$

式(11)に *Maxwell* の関係式  $(\partial S / \partial V)_T = (\partial P / \partial T)_V$  を用い、それを式(9)に代入してまとめると証明すべき式(12)が得られます。

$$T \left\{ \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P - \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \right\} = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (12)$$

以上

## 1.18/2013 学修相談実施報告

来室学生

三回生 男子 一名

計一名

### 質問内容

1. 正方晶系の  $(1, 1, 0)$  面および  $(1, 0, 1)$  面の回折角を求めるにはどうしたらよいか。
2. ポリスチレンの  $^1\text{H-NMR}$  を測定したが、スペクトルでブロードなバンド以外にシャープなバンドが何本も観測されたが、これらはノイズなのか。
3. 有機反応(例えばベンゼンのアシル化反応)の反応機構を書くように求められているが、どのように書いたらよいか。
4. ポリスチレンのゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) のスペクトルから分子量等を求める実験で、何を測っているのか(縦軸の単位は  $\text{mV}$ ) よく分からないので見てほしい。

### 回答内容

1. *Miller* 指数  $[h, k, l]$  について習っているはずなので、これらの指数で指定される結晶面の面間隔  $d$  を与える式があるので、それと後は *Bragg* の回折の式を用いれば、特定の波長に対する回折角は容易に求められる。  
式についてはマッカーリーの本にある式を示した。この式は平面の式と、任意の点からこの平面に下ろした垂線の長さを求める方法で簡単に求めることができるので、自分でやってみることを勧めた。ただ、学生の質問では単位格子の長さがわからなかったなので、具体的な計算まではしなかった。
2. 固体の *NMR* スペクトル測定の経験はないが、普通、スペクトルは溶液に比べてブロードになる。学生の得たスペクトルにはシャープなバンドが何本も見られたが、スチレンモノマーのスペクトルも所持していたので、それと重ねて、シャープなバンドのほとんどがモノマーに由来するのではないか、つまり未重合のスチレンがかなり混じっているのではないかと回答した。このほか 2 本に分離したシャープなバンドも見られたがその帰属はできなかった。
3. 化学量論を示した反応は、反応機構を示しているわけではない。有機化学の本を見ながら、 $S_{\text{N}2}$ ,  $S_{\text{N}1}$ ,  $E_2$ ,  $E_1$ , 反応については“Must”で、これらの機構を理解すると共に、典型的な反応を例に、反応に関与する求核試薬や脱離基の反応を、巻矢印を用いて示す練習を繰り返すように勧めた。

4. ゲル浸透クロマトグラフィーについて知らなかったのので(サイズ選択クロマトグラフィーといわれれば、分離のごく一般論程度はわかったが)、適切な回答はできなかった。特に、クロマトグラムの縦軸の単位がmVで示されているので、どのような方法で物質量を測定しているのかわからなかった。分子量分布や分散が単分散か多分散かなどについては理解できていた。しかし、学生が「浸透圧法」といったことが元で、間違ったことも答えたので、次回までによく調べておくことにした。

以上

## 1.22/2013 学修相談実施報告

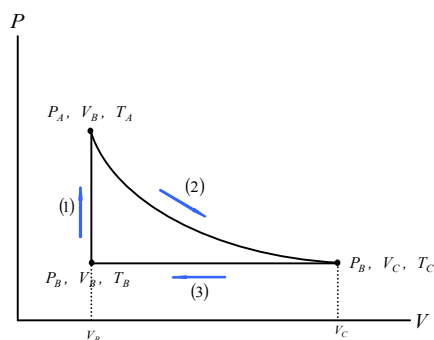
来室学生

一回生 女子 一名、男子 一名

計二名

質問内容

1. 授業の演習問題の一つで、下図に示す熱機関(等容加圧—断熱膨張—等圧圧縮の3過程)の仕事効率を求める計算をしたが答がどうしても合わないのので計算の仕方を見てほしい(女子学生)。男子学生の質問は同じ熱機関の各過程における仕事エネルギー、熱エネルギーの求め方全般についてであった。



2. pH値の計算方法、特に緩衝溶液のpH値の計算に用いる均衡式の理解が十分でないのを見てほしい。

回答内容

1. 各過程の仕事エネルギー、熱エネルギーを計算するには次の3点に注意し、
- (i) 理想気体の状態方程式： $PV = RT$
  - (ii) 断熱過程の $P-V$ または $P-T$ の関係式： $PV^\gamma = \text{Const.}$ ,  $TV^{\gamma-1} = \text{Const.}'$ ,  $\gamma = C_p/C_v$
  - (iii) 理想気体の内部エネルギーの温度変化： $dU = C_v dT$

また、単原子理想気体であるので  $C_V = 3R/2$ 、 $C_P = 5R/2$  を用いることを説明。

女子学生はこれらを十分よく理解していた。実際の計算では SI 単位を用いること、特に圧力は atm で与えられているので、これを Pa に換算して計算すること。分子量も kg 単位で計算しなければならないので注意が必要である。SI 単位を用いる限り、エネルギーは J で求められるので、安心して計算すればよい、などと説明し、学生に計算させたところ正解が得られた。

仕事エネルギー、熱エネルギーの出入りについては、系の定義を明確にし、符号の取り方は、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とするとわかりやすい。ただ仕事効率の定義では、系（熱機関）が外部にした仕事はマイナスで求められるので、仕事エネルギーの値には絶対値を用いる必要がある、と話した。

2. 電荷均衡式と物質均衡式を用いることは理解していたので、具体的に酢酸-酢酸ナトリウムの系で式の数、未知数の数をチェックし、 $[H^+]$  について解けることを説明した。実際に解くまでは学生が求めなかったのしなかったが、これから酢酸を NaOH 水溶液で滴定するときの滴定曲線が得られることを説明した。

以上