

1.10/2017 学修相談実施報告

来室学生

二回生 男子 一名

計一名

質問内容

授業のプリントの問題で、

1. 化学平衡反応で、反応物質および生成物の標準自由エネルギーが与えられているとき、平衡定数を求める問題。解答の式をフォローするだけならできるが、よく理解できていないので教えてほしい。
2. 1に関連して、モル数の変化が $\Delta n = 1$ である平衡反応を、濃度あるいは圧力を用いて定義した平衡定数の間には、 $K_p = K_c RT$ の関係があることを導けない。
3. 固体イオウの相転移反応の自由エネルギー変化が温度の関数で与えられていて、その式から転移温度を逐次近似で求める問題について、解き方がわからないので教えてほしい。
4. *Born-Haber* サイクルがよく理解できていないので説明してほしい。

回答内容

1. 化学平衡定数と自由エネルギー変化の関係では、まず式(1)を覚えること。

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K \quad (1)$$

平衡が成立しているところでは $\Delta G = 0$ であるので、式(1)から問題の解答に用いる式(2)が導かれること。

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (2)$$

式(1)を導びくには、反応に関与する物質の化学ポテンシャルを用いればよい。そのとき、化学ポテンシャルの基準状態をどのようにとるかに注意がいる、と回答し、プリントの問題を学生に解かせ、答えをプリントの解答と照合した。

平衡定数は式(2)からも明らかなように無次元であるので、モル数の変化する平衡反応でも、また平衡に関与する物質を「濃度」で表わしても、「圧力」で表わしても、すべて基準値との比で表わされているので、これら平衡定数には次元はつかない。私が学生の頃には、次元を付さなければ誤りとされていたので、古い本では平衡定数に次元が付されているが、新しい物理化学の本では平衡定数は無次元として扱われている、と補足した。

2. 気体物質の圧力と濃度の関係は、理想気体として濃度を C で表わすと、 $P = C \cdot RT$

$$PV = nRT \Rightarrow P = \frac{n}{V} \cdot RT \Rightarrow P = C \cdot RT$$

で表わされるので、この関係を圧力で表わした平衡定数に代入すると、容易に $K_p = K_c RT$ の関係が得られる、と回答した。(ただし、この関係式では平衡定数が無次元であることと一見矛盾する。正しくは RT も基準値で除してあるので無次元で、 $K_p = K_c RT$ の両辺を無次元として矛盾はないが、学生にはそこまで説明しなかった。)

3. 問題の要点は、自由エネルギー変化の式は式(1)で与えられていて、

$$\Delta G = 504.5 - 11.80T + 2.091T \ln T - 0.00523T^2 \quad (1)$$

$$0 = 504.5 - 11.80T + 2.091T \ln T - 0.00523T^2 \quad (1')$$

転移温度では $\Delta G = 0$ になるので、式(1)の左辺を 0 とした方程式(1')を解けばよいが、 T が解析解としては得られないので、式(1')を式(2)の形に変え、式(2)を満たす温度を逐次近似で求めること、にあるが、

$$T = \frac{504 + 2.091T \ln T - 0.00523T^2}{11.80} \quad (2)$$

学生は逐次近似の方法がわからなかったようなので、最初にその方法を説明した上で、PC を用いれば簡単に大抵の関数をグラフとして描くことができるので、例えば、式(1')を T で除してから移項すると式(1'')が得られるが、両辺はよく知る関数であって、

$$2.091 \ln T = -504.5/T + 11.80 + 0.00523T \quad (1'')$$

転移温度は式(1'')の両辺の曲線の交点として、図 1 に図示するように求めることができる。もっと直接的には式(1)の右辺の曲線と x -軸との交点を図 2 のように求めればよい。曲線を描くことで計算が簡単な上、転移温度の意味がより明確になる利点がある、と回答。

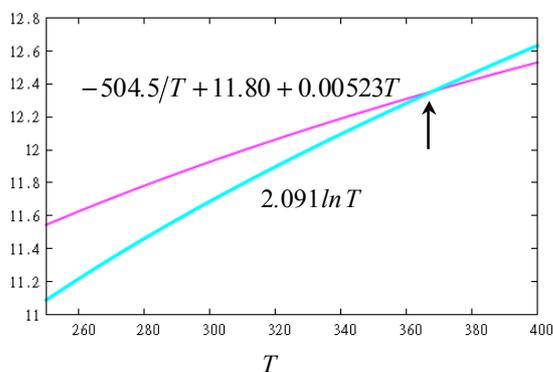


図1 曲線の交点と転移温度

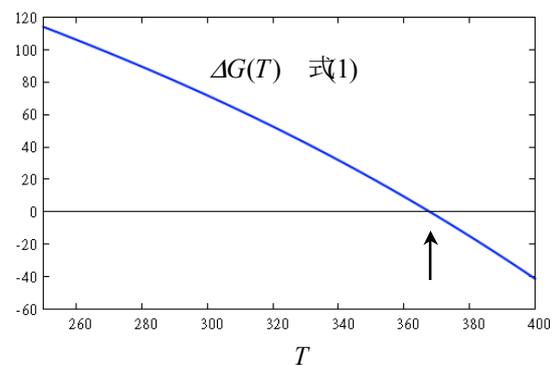


図2 $\Delta G = 0$ と転移温度

4. (歴史的な意味を別にして)一般的に、Born-Haber サイクルは、ある始状態から、変化量が既知のいくつかの過程と未知の過程1つを経て元の始状態に戻る(サイクル)と、熱力学量変化の和はゼロになることを用いて、変化量未知の過程の変化量を求める方法であることを説明の後、イオン結晶について格子エネルギーを求めるテキストの図について具体的に説明した。サイクルには過程に伴っていくつかの状態が想定されるが、これらを大まかでもエネルギー準位に即して描いておくと、熱力学量変化の正・負を間違えることがないので、サイクルに沿って変化量を計算するとき、値の正・負を誤らずに済む、と回答。

1.12/2017 学修相談実施報告

来室学生

二回生 男子 一名

計一名

質問内容

授業のプリントの問題で

1. イオン間の静電エネルギーと(核)反発エネルギーが式(1)で与えられているとき、

$$\frac{Z_+Z_-e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r}, \quad \frac{B}{r^n} \quad (B > 0) \quad (1)$$

イオン間の平衡距離を r_0 とすると、格子エネルギー(一対のイオン間エネルギー)が式(2)で表わせること示せ、という問題ができない。

$$\frac{Z_+Z_-e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (2)$$

2. 自由電子モデルで、1次元の共役系色素の電子準位を近似し、吸収光の波長を求める一連の問題で、設問の(1)1次元の箱(長さ L)の中の電子を記述する波動方程式の解が $\psi(x) = A \cdot \sin \frac{n\pi}{L} x$ で表わされることを示せ、からわからないので教えてほしい。

回答内容

1. 静電エネルギーと反発エネルギーについて簡単に説明の後、イオン対のポテンシャルエネルギー $U(r)$ は両者の和で表されるので、式(3)で与えられる。

$$U(r) = \frac{Z_+Z_-e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r} + \frac{B}{r^n} \quad (3)$$

ポテンシャルエネルギー $U(r)$ が極小値をとる条件から、平衡位置 r_0 を求め、 $r \rightarrow \infty$ に必要なエネルギーが格子エネルギー l_0 になるので(下図参照)、問題文に与えられた証明すべき式を自分で誘導するようにいった。学生は自分で計算していたが、式(2)には B がないので、 B を消去することを考えてはどうかと助言し、最終的に自分で式を誘導できるようになった。全体像は図1のような図を描いて r_0 の位置、格子エネルギーに該当するエネルギーについて説明し、 $n=10$ とすると、式(2)から格子エネルギーは静電エネルギーの9割になることを補足しておいた。

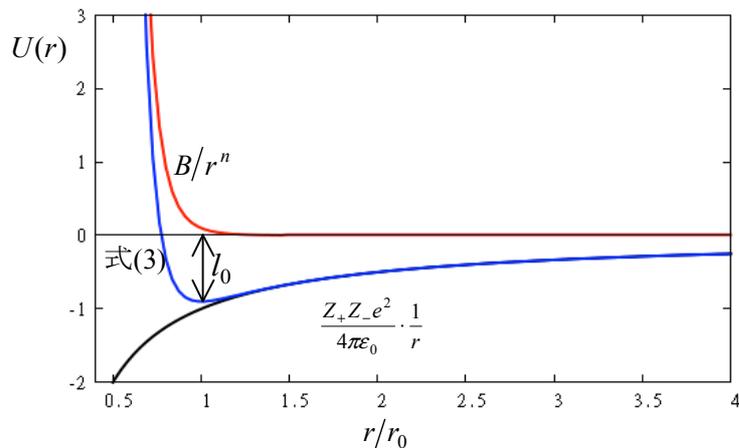


図 正・負イオン間ポテンシャルエネルギー

2. 1次元の波動方程式(1)において $V(x)=0$ として得られた方程式の解を求めればよいのだが、

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{8m\pi^2}{h^2} (E - V(x))\psi(x) = 0 \Rightarrow \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{8m\pi^2}{h^2} E\psi(x) = 0 \quad (1)$$

問題の趣旨に答えるには、 $\psi(x) = A \cdot \sin \frac{n\pi}{L} x$ を式(1)に代入して等式が成り立つことを示せばよい、と回答(実際には波動関数を代入すると、(固有)エネルギーが決まる)。しかし、波動関数が満たすべき境界条件や規格化についてももう少し詳しく説明したほうがよいと思ったので、以下のような説明をした。

波動方程式は式(1)より式(2)の形で書くと、式が「運動エネルギー」+「位置エネルギー」=全エネルギーの形になっているので、式の意味がわかりやすい。

$$-\frac{h^2}{8\pi m^2} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x) \Rightarrow -\frac{h^2}{8\pi m^2} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = E\psi(x) \quad (2)$$

式(2)の解は、 E を定数とすると、2回微分して元の関数になるものなので、 $\sin ax$ か $\cos bx$ 、またはその両方になる。

1) 境界条件: 波動関数 $\psi(x)$ は箱の両端で $\psi(0)=0$ 、 $\psi(L)=0$ を満たさなければなら

ない。これから $\cos bx$ は解から除かれ、 $\psi(x) \propto \sin ax$ が得られる。さらに $\psi(L) = 0$ から $\sin aL = 0$ を満たさなければならないので、 $a = n\pi/L$ が得られる。

- 2) 規格化条件: 式(2)からわかるように両辺を定数倍しても等式は成り立つ。したがって 1) で求めた $\sin n\pi x/L$ には定数倍の任意性がある。つまり波動関数は $\psi(x) = A \sin n\pi x/L$ と書くことができるが、波動関数(絶対値)の自乗は存在確率を表わすので、定数 A は式(3)の規格化条件から定まる。

$$\int_0^L \psi(x)^2 dx = A^2 \cdot \int_0^L \sin^2 \frac{n\pi}{L} x dx = 1 \quad (3)$$

式(3)の積分は倍角の公式を用いればすぐできるので自分でやってみようといった。

- 3) (固有)エネルギー: 得られた波動関数を式(2)に代入すると、(固有)エネルギー E が求められる。

求めた固有エネルギーを用いて、量子数 $n=11$ と $n=12$ など、エネルギー準位間のエネルギー差から、吸収される光の波長を求める設問の解答は学生の計算に任せた。また、得られた値を実際に観測される吸収波長の値と比較して、その結果を考察する設問には、計算モデルに用いた前提(近似)をよく考え、その範囲内で答えればよいのではないかと回答した。

以上