

## 7.18/2012 学修相談実施報告

来室学生

二回生 男子 二名

計二名

### 質問内容

1. 物理で習っている静電気学の問題集の問題で、 $q$ に荷電された導体の円柱(長さ  $L$ )が、 $-2q$ に荷電された円筒状(長さ  $L$ 、厚み $d$ )の導体内に中心軸を共有して配置されている。このとき、円筒外部の電場、円筒内部の電場の強さ、円筒内部表面の電荷分布を求めよ、というのがあるが、解き方がわからない。エッジ効果とはなにか。
2. 物理化学の過去問を解いているが、
  - (1) 理想気体について、 $\delta Q$ は完全微分(状態量)でないが、 $\delta Q/T$ は状態量になることを  $\delta Q = dU + PdV = C_V dT + PdV$  の式を用いて示す問題の解き方がわからない。
  - (2)  $P$ 、 $S$ 一定の過程ではエンタルピーが最小値をとること、また得られた式から  $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$  が成り立つことを示せ、という問題に解答したが正しいか見てほしい。

### 回答内容

1. Gauss の定理を用いて解けばよい。定理の意味するところを簡単に説明し、点電荷の周りの電場、荷電された導体の円柱(長さ無限大)や 2次元平面(広さ無限大)から一定距離はなれたところの電場を、定理を用いてそれぞれ求めた。質問の問題では円柱、円筒ともに有限の長さであるとしているが、近似として無限の長さをもつとして答えればよい、言い換えれば荷電体からの距離が同じであれば、同じ電場をもつと考えて Gauss の定理を適用する。したがって、荷電体両端近傍の電場が場所により異なること(これをエッジ効果と呼ぶ)を無視することになるが、そのことをエッジ効果を無視するという、と回答。後は自分で解けると学生は答えた。
2. (1) 理想気体では  $\delta Q = dU + PdV = C_V dT + PdV$  が成立することを導かせた。状態量については関数  $f(x,y)$  の全微分  $df(x,y)$  を表わす式を用いて偏微分係数が満たすべき条件を尋ね、それと同じ形式の関係が成り立つことを示せばよい、と回答。学生は  $x,y$  やそれらからなる関数では、何が変数で何が定数かは理解できるが、熱力学で取り扱う式では、熱力学変数の何が変数で何を定数として微分するか戸惑っていて、式の変形ができなかった。 $\delta Q$ は状態量ではないが、それを  $T$ (積分分母)で除した  $\delta Q/T$ は状態量になる。それには  $\delta Q/T = C_V/TdT + P/TdV$  から、 $(\partial C_V/T/\partial V)_T = (\partial P/T/\partial T)_V$  が成立することを理想気体の状態方程式を用いて示せばよい、と回答した。
  - (2)  $P$ 、 $S$ 一定の過程ではエンタルピーが最小値をとることを、常に  $dH = dU + d(PV) \leq 0$  であることから示していた。また  $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$  が成り立つことは、エンタルピーについての 2回微分に成り立つ式  $\partial^2 H/\partial S \partial P = (\partial T/\partial P)_S = \partial^2 H/\partial P \partial S = (\partial V/\partial S)_P$  から示していた。それはそれで良いが、学生

の解答では、問題の前半で得られた不等式から証明すべき式を導いたことにならないので、どう答えたらよいかわからないと、回答した。  $U$  は状態量、  $PV$  も状態量、したがって状態量の和であるエンタルピーも状態量になることを問題では尋ねているのかもしれない。

## 7.20/2012 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

1. 気体分子運動論のところで、分子の平均運動エネルギーと温度の関係から、理想気体の状態方程式を導びき出しているが、状態方程式は  $PV = nRT$  で表わされると習っている。  $n$  は何処からでてくるのか。
2. 化学反応の速度式を習っているが、濃度と時間や速度定数と温度のデータが与えられていて、それらをプロットして種々の値を求めるところで、縦軸の値の取り方がいろいろあって、なにをしているのかよく分からない。英文の Solution Manual をネットで買い求めて必要な問題の解答を読んだが、矢張りわからないので教えてほしい。

### 回答内容

1. 1分子について求めた平均運動エネルギーを、1 モルの分子についての値にするにはアボガドロ数を掛ければよい。  $n$  モルの分子では  $nN_A$  を掛ければよい、と説明。
2. 速度式についてどれだけ知っているか尋ねたが、ほとんど理解していなかったので、一次、二次および混合型二次の反応速度式の微分形、積分形について、理解しておくべき事柄を説明し、それらを必ず理解して覚えておくようにいった。学生は計算力や理解力があるようなので、データのプロットについては、少し詳しく説明した。データは測定者によって値が異なるのが普通だが、同じデータを解析するとき、結果が解析する人によって異なってはいけない。そのためどのような方法があるか、線形の場合、2点プロットの平均値を用いる方法や最小二乗法を用いることなどについて説明。学生の疑問については、たとえば一次反応で濃度の対数を時間  $t$  に対してプロットせず、直接  $C$  を  $t$  に対してプロットする非線形解析から速度定数を求めても良い。活性化エネルギーやその他のプロットでもしかり。線形プロットが一般的なのは、歴史的意味も含めてそれなりの理由があるが、それでなければならないということはない。高学年になればいずれ習うことになる、と回答。問題の活性化エネルギーや頻度因子を線形プロットから求めさせ、解答と一致することをみて疑問は解け納得したようであった。

解答集にはデータをプロットした図とともに線形最小二乗法の結果が  $y = ax + b$  の形で書かれているが、

学生には何故そのような式が出てくるのか(必要なのか)が全くわからなかったようだ。

以上