

7.15/2013 学修相談実施報告

来室学生

四回生 男子 一名

計一名

質問内容

四回生

1. 逐次反応 $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ の速度式の解き方がわからないので教えてほしい。
2. 溶液化学に弱く、いろいろ解けない問題がある。たとえば、緩衝溶液の pH の求め方がわからない。
3. 多重積分の計算で、極座標に変換した後、積分範囲が正しく設定できないので、計算結果が合わない。解き方を教えてほしい。

回答内容

四回生

1. A、B、C について速度式を書くことは一応できていた。これらは定数係数の連立微分方程式になっていて、その一般的な解き方を教えることもできるが、以下の便宜的な方法を教えた。

$$\frac{dA}{dt} = -k_1 A \Rightarrow A = A_0 e^{-k_1 t} \quad (1)$$

$$\frac{dB}{dt} = k_1 A - k_2 B \quad (2)$$

$$B = f(t) \times e^{-k_2 t} \quad (3)$$

$$-k_2 f(t) \times e^{-k_2 t} + f'(t) \times e^{-k_2 t} = k_1 A_0 e^{-k_1 t} - k_2 f(t) \times e^{-k_2 t} \quad (3)$$

$$f'(t) \times e^{-k_2 t} = k_1 A_0 e^{-k_1 t}$$

$$f'(t) = k_1 A_0 e^{-k_1 t} \times e^{k_2 t} = k_1 A_0 \quad (3')$$

$$f(t) = \frac{k_1 A_0}{(k_1 - k_2)} e^{-(k_1 - k_2)t} + C \quad (4)$$

質問のタイプの逐次反応ではAについての解は式(1)のようにすぐ求められるので、ポイントはBについての解を式(3)のように表し、 $f(t)$ についての微分方程式に置き換えることである。式(4)の積分定数は初期条件から決めればよい。後は自分で解いてみるように。

より一般的な平衡を含む逐次反応では便宜的な方法は使えないので、一般的に連立微分方程式を解く方法を覚えるとよい。必要なら教えるが、別に難しいことはない、と回答した。

2. 緩衝溶液のpHを求める問題では、溶液内に存在するイオンを含む化学種を未知数として、(i)化学種の濃度とそれらの間に成立する平衡式とその平衡定数、(ii)溶液が電氣的に中性であることから導かれる電荷均衡式、(iii)物質保存の関係、についてわかっている式をすべて書き下し、(独立な)式の数と未知数の数とが同じであれば未知数としたイオンを含む化学種の濃度を定めることができる。未知数には当然 $[H^+]$ が含まれるので、連立方程式の未知数を消去していき、最後は $[H^+]$ についての式になるようにすればよい。手元に解き方をまとめたものがあったので、それを見せて、どこができなかったか自分でチェックするように言った。相談に来た学生は自分で解けないといけないと思ったので、ヒントを与えるだけで、後は自分で解かせた。
3. 学生が解けない多重積分は、たとえば下式のようなものである。

$$\iint_D xy dx dy \quad x^2 + y^2 \leq a^2, x \geq 0, y \geq 0 \quad (1)$$

極座標に変換することと、体積素片の変換の仕方(ヤコービアンを用いる方法)はわかっているとのことであったが、体積素片の変換式(2)で右辺と左辺の面積がどのような対応関係にあるか図形で

$$dx dy = r dr d\vartheta \quad (2)$$

説明した後、以下のように積分が求められることを示した。

$$\iint_D xy dx dy = \int_0^a \int_0^{\pi/2} r^3 \sin \vartheta \cos \vartheta dr d\vartheta = \left[\frac{r^4}{4} \right]_0^a \times \left[\frac{1}{2} \sin^2 \vartheta \right]_0^{\pi/2}$$

直交座標での積分領域が極座標表示では $(r, [0, a])$ 、 $(\vartheta, [0, \pi/2])$ となること、また式(1)積分領域が $x^2 + y^2 \leq a^2$ 、 $y \geq x \geq 0$ であれば、 $(r, [0, a])$ 、 $(\vartheta, [\pi/4, \pi/2])$ となることを、図を描いて説明し、変数変換に伴う積分領域の指定が正しくできるようにした。

7.19/2013 学修相談実施報告

来室学生

- 一回生 男子 一名
- 二回生 女子 二名
- 三回生 男子 二名
- 四回生 男子 一名
- 計六名

質問内容

一回生

1. カルノーサイクルがわからない。仕事エネルギーにマイナスを付す意味が理解できていない。

二回生

1. 応用分析化学の問題で (i) 諸量を記号で表したとき、それらの記号を用いた%濃度の表し方、(ii) 強酸たとえば HCl の希薄水溶液 (10^{-7} mol/L 以下) で pH が 7 以上にならない、つまりアルカリ性を示さない理由、(iii) 濃度既知のアンモニア水溶液の pH の求め方、など講義ノートはとっているが、わからないところがあるので教えてほしい。

三回生

1. 化学工学のプリント問題で 4-5 題わからないところがあるので教えてほしい。
2. 無機化学の問題(アトキンスの本の練習問題の一つ)を解いたが、答が合わない。解き方を教えてほしい。問題は燃料電池の起電力に関係のあるもので、水素および酸素の圧力を 5bar に上げたとき、標準起電力との差を求めるものであった。

四回生

1. 雨水の中和滴定からそのアルカリ度を求める問題の解き方を教えてほしい。
2. Ni^{2+} および Zn^{2+} を含む水溶液に、 H_2S ガスを通気してガスを飽和させ、これらイオンを硫化物として沈殿させたとき、溶液中に残存する Ni^{2+} および Zn^{2+} の濃度を NiS および ZnS の溶解度積から求める問題を途中まで解いたが、解ききれないので教えてほしい。

回答内容

一回生

1. PV -図の描き方と、気体が着目している系となるので、気体を中心にして熱量の正負を考えればよいことを説明した上で、等温曲線は交差できないので、いくつかの過程を経て気体が元の状態に戻るには等温過程以外の過程と組合さなければならない。カルノーサイクルでは等温過程と断熱過程(温度を変える)を繰り返した 4 つの過程からなる。断熱過程における P, V, T の関係はポアソンの式から、また任意の点における P, V, T の関係には常に状態方程式 ($PV=RT$) が成立することに注意しておけばよい、と説明。各過程における仕事エネルギー、熱エネルギーの変化量を求める計算は理解できていたので、それに基づき計算をもう一度チェックさせた。エネルギー変化量の正負については、一サイクル後の気体の内部エネルギー変化は $\Delta U = \Delta W + \Delta Q = 0$ なので、仕事エネルギーと熱エネルギーの変化量は互いに異符号であることは自明。ただし仕事効率は正の値として定義するので、仕事エネルギーの絶対値(=気体が外界にした仕事)を用いることになる、と説明した。

二回生

1. (i) 具体的には $a \text{ mol/kg}$ の水溶液から $x \text{ g}$ を採り出し、それを $y \text{ g}$ の水で希釈したとき、得られる溶液の%濃度を求めよ、という問題で、自分の解答は間違っているのに正しい解き方を教えてほしい、ということであった。解答は以下のようにした。

答えを求められている%濃度は式(1)で定義されていることに注意しなければならない。

$$\text{溶質(g)/溶媒(g)} \times 100 \quad (1)$$

それがわかれば後は以下のように簡単に計算できる。

$$x \text{ g中の溶質の質量} : \frac{a \times MW}{1000 + a \times MW} \times x$$

$$x \text{ g中の溶媒の質量} : \frac{1000}{1000 + a \times MW} \times x$$

これより調製した溶液の溶質、溶媒の質量は以下のように求められる。

$$\text{調製した溶液中の溶質の質量} : \frac{a \times MW}{1000 + a \times MW} \times x$$

$$\text{調製した溶液中の溶媒の質量} : \frac{1000}{1000 + a \times MW} \times x + y$$

したがって溶液の質量%は

$$\frac{\frac{a \times MW}{1000 + a \times MW} \times x}{\frac{1000}{1000 + a \times MW} \times x + y} \times 100 = \frac{a \times MW \times x \times 100}{1000x + y(1000 + a \times MW)} = \frac{a \times MW \times x \times 100}{1000(x + y) + ya \times MW} \%$$

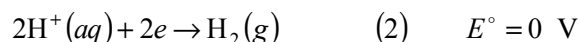
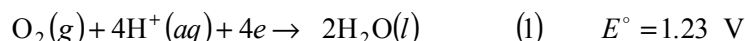
mol/ (溶媒kg) では $\frac{a \times x}{x + y + (ay \times MW / 1000)}$ となる、濃度の表記には種々の方法があるので注意が要る、と回答。

(ii),(iii)については溶液中に存在するイオンを含む化学種とその平衡をすべて考えなければならないことを15日の回答とほぼ同じ説明をした上で、強酸の希薄溶液がアルカリ性を示さない理由は、酸が極く低濃度の溶液の H^+ の濃度を求めるには、水の解離平衡を考えなければならないこと、それを考慮して連立方程式を解くと、 H^+ の濃度はほぼイオン積の平方で決まる値に近くなり、 pH は7を超えない、と回答。アンモニア水の H^+ の濃度を求めるのも同じように連立方程式をたててそれらを H^+ について解けばよい、と回答した。

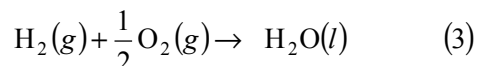
三回生

1. 解けない問題に共通したのは、学生は解答に必要な式まではわかるのだが、パラメーターや変数を適切な単位で式に代入することができていなかった。たとえば流量と流速の違い、単位重量または単位時間あたりの値と総量の違い、など。また、熱の伝導について加成性を証明する問題でも、式は導いているのだがその式の意味するところ（加成性の意味）の理解に欠けていた。したがって、部分的なアドバイスで問題は解けるようにはなった。
2. 電極反応では半電池の電極反応についてその電位を求めるのが一般的であるが、何故か電極反応を扱うのに特別の知識が要るように学生は錯覚してしまう。化学反応として考えれば反応の自由エネルギーを求めることは十分できるので、まず自由エネルギー変化で考えてみるのがよい、と説明。

たとえば、問題の電極反応は



であるが化学反応としては $1/2 \times (1) - (2)$ から式(3)が得られ、



式(3)の自由エネルギー変化 ΔG は標準生成自由エネルギー ΔG° を用いて式(4)のように表され、水の活量を $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ とすると、式(4')が得られる。

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}}{(P_{\text{H}_2}/P^\circ) \cdot (P_{\text{O}_2}/P^\circ)} \quad (4)$$

$$= \Delta G^\circ - RT \ln (P_{\text{H}_2}/P^\circ) \cdot (P_{\text{O}_2}/P^\circ) \quad (4')$$

式(4')を起電力を用いて表すには、式(3)の反応には何個の電子が関わっているかを知る必要があるが、それには各原子の酸化数の変化がわかればよい。式(3)の場合、HとOの酸化数の変化は下の通りで、これから反応に関わる電子数は2であることがわかる。 $\text{H}: 0 \rightarrow +1, \quad \text{O}: 0 \rightarrow -2 \Rightarrow$ 反応(3)に関わる電子数 ν_e は2

したがって自由エネルギー変化を電位または電位差に換算するには、自由エネルギーを $-\nu_e \times F = -2F$ で除すればよいことがわかる。実際、水の標準生成自由エネルギーの値 $-237.13 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ （アトキンス物理化学）から、標準電位の差 ΔE° は式(5)のように1.227 Vと求められる。

$$\Delta E^\circ = -\frac{\Delta G^\circ}{\nu_e \times F} = -\frac{\Delta G^\circ}{2 \times F} = -\frac{-237.13 \times 10^3}{2 \times 96548} = 1.227 \text{ eV} \quad (5)$$

また、酸素および水素の圧力を5 barに上げたとき、起電力の差は式(4')から式(6)

のように求められる。

$$\Delta E = -\frac{\Delta G}{2 \times F} = \Delta E^\circ + \frac{RT}{2 \times F} \ln \left(\frac{5 \text{ bar}}{1 \text{ bar}} \right) \cdot \left(\frac{5 \text{ bar}}{1 \text{ bar}} \right) = 1.23 + 0.04 = 1.27 \text{ V} \quad (6)$$

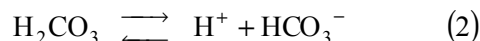
学生には前半の説明をしておいて、自分で式に代入して計算するように、未だわからなければ 22 日講義の後、質問に答えるので来るように、勧めた（後半の説明）。学生は計算結果として 1.27 V を得ていたが、本の解答では 1.25 V になっているらしく、計算に確信が持てなかったようだ。

四回生

1. アルカリ度の定義を知らなかったので、化学辞典で定義を調べた。それによると、雨水 1 kg に含まれるアルカリを炭酸カルシウムに換算し、その質量が雨水 1 kg に対して何 ppm になるかを表したものであったので、滴定に用いた塩酸の濃度と要した体積から酸の当量を求め、炭酸カルシウムを 2 価のアルカリとみなし、その当量は酸の当量に等しいとして、炭酸カルシウムのモル数を求めればよい、反応式で表せば式(1)のように表されるので、これからも当量関係がわかる。



また、溶液中に存在する炭酸水素イオンの濃度は式(2)の解離定数が与えられていない



ので正しくは求められないと思うが、塩と同じモル数だけ存在すると答えればよいのではないかと回答した。（アルカリとして働くものが何かを、学生によりわかり易く説明すべきであった。オーソドックスに式をたて、連立方程式から $[\text{OH}^-]$ の濃度を求めればよいのだが、それよりイメージしやすいのは、電荷均衡の式だけから、 $[\text{Ca}^{2+}]$ によるプラスイオン過剰を補うために、水の解離が $[\text{OH}^-]$ 増加の方向に進む→アルカリ側、というものではないだろうか。高校で習った強アルカリの水酸化カルシウムが生じるのでアルカリという説明はよくないように思う。）

2. 溶解度積の問題も、緩衝溶液の pH を求める問題と解き方は全く同じで、電荷均衡、物質保存、平衡（溶解度積）について成立する式をすべて書き、それらを連立させて Ni^{2+} および Zn^{2+} の濃度について解けばよい、と説明。学生はそのことは理解していたが、解けなかった理由は、電荷均衡の式において 2 価のイオンの電荷量を [濃度] の 2 倍にしていなかったからであった。

(以上)

