

7月9日(2024) 学修相談実施報告

Zoom on-line 参加者

三回生 一名

計一名

質問内容

三回生

三回生の学生実験で、錯形成反応を分光光度法で調べたが、錯形成反応に伴う吸収スペクトル変化を種々の錯形成剤の濃度で測定し、きれいな等吸収点をもって反応物質から錯体の吸収スペクトルに変化する一連のスペクトル群が得られた。これらを用いて、錯形成定数を精度よく定めるには、どの波長範囲にあるスペクトルを用いればよいか、レポートで考察するように求められているが、わからないので説明してほしい。

回答内容

三回生

学生が実験で得たスペクトルを見ながら、スペクトル変化の概要を説明し、吸光度とモル吸光係数との関係、吸光係数 $\epsilon_A(\lambda)$ は化合物に固有な量であるが、波長 λ の関数になっていること、化合物の混合溶液のスペクトルに等吸収点が現れる条件、について一通りの説明をした後、錯形成反応が下記のように表されるとして、



また、B の吸収が現れない波長での吸光度が次式で表されるとして、

$$\text{O.D.}(\lambda) = \epsilon_A(\lambda)[A] + \epsilon_{AB}(\lambda)[AB]$$

平衡定数 K を与える各濃度 $[A]$ 、 $[AB]$ を精度良く求めるには、それぞれの吸光度の和で表されるスペクトルのどの波長(範囲)で各濃度を求めればよいかを考えればよい、例えば等吸収点で各濃度を決定することができるか、等吸収点の近傍ではどうか等を考えれば、自ずと答えは得られる、と回答。学生も何を考えればよいか理解できたようなので、具体的な解答は学生に任せた。

7月11日(2024) 学修相談実施報告

Zoom on-line 参加者

三回生 三名

計三名

質問内容

三回生(二名一組)

前回の質問で、質問内容に不明なところがあるので、物理化学のテキストの該当箇所のコピーを添付ファイルで送るように言われていたが、それを送ったので、問の1-4を再度説明してほしい。具体的には、以下のとおりであるが、問1以外はわからない。

問1 $\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S = \frac{A-U}{T}$ が成り立つことを示せ。

問2 $\left(\frac{\partial A/T}{\partial 1/T}\right)_V = U$ であることを示せ。

問3 $E_{\text{int}} = U_{\text{int}}$ が温度に依存しなければ $A_{\text{int}} = U_{\text{int}}$ が成立することを示せ。

問4 相互作用エネルギー E_{int} の化学ポテンシャルへの寄与は $\mu_{\text{int}} = zN_A \omega \theta$ で表されることを示せ。

三回生(一名)

化学反応の反応速度は、通常体積一定の条件下で測定し、速度定数を求めるが、もし体積を一定としなければ、どのような問題が生じるか、答えるように求められているが、わからないので教えて欲しい。

回答内容

三回生(二名一組)

各問について以下のように回答した。

問1. この問題については学生は一応解答できたとのことであったので、簡単に $dA = -PdV - SdT$ が、熱力学の第一法則と第二法則から導かれる $dU = -PdV + TdS$ の関係からルジャンドル変換で容易に導かれること、 A が T と V を変数とする熱力学変数であること覚えてようにいった。

問2. $1/T$ による微分は、簡単には次のように実行すればよいのではないか。

$$\left(\frac{\partial A/T}{\partial 1/T}\right)_V = \left(\frac{\partial A \times 1/T}{\partial 1/T}\right)_V = A \times \left(\frac{\partial 1/T}{\partial 1/T}\right)_V + \frac{1}{T} \times \left(\frac{\partial A}{\partial 1/T}\right)_V = A + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial 1/T}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial 1/T}\right)_V = \left(\frac{1}{\frac{\partial 1/T}{\partial T}}\right)_V = -T^2$$

$$\left(\frac{\partial A/T}{\partial 1/T}\right)_V = A + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial 1/T}\right)_V = A - T \times \frac{A-U}{T} = U$$

大切なのは何故 $1/T$ で微分するのかを理解することで、例えば活性化エネルギーを求める計算を例にその重要性を説明しておいた。

問3. この問いに厳密に答えることは難しいと思うが、以下のように考えてはどうか。

相互作用のない場合の熱力学量を添え字 0 を付けて表すと、相互作用の存在する系については、式 (1) から式 (2) が成り立つ。

$$A_0 = U_0 - TS_0 \quad (1)$$

$$A_0 + A_{\text{int}} = U_0 + U_{\text{int}} - T(S_0 + S_{\text{int}}) \quad (2)$$

$$U_{\text{int}} \equiv E_{\text{int}}$$

$$\left(\frac{\partial U_{\text{int}}}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial E_{\text{int}}}{\partial T} \right)_V = 0$$

$$\left(\frac{\partial U_{\text{int}}}{\partial T} \right)_V = T \left(\frac{\partial S_{\text{int}}}{\partial T} \right)_V = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial S_{\text{int}}}{\partial T} \right)_V = 0 \Rightarrow S_{\text{int}} = \text{constant} \quad (3)$$

絶対零度では $S_{\text{int}} = 0$ とすると、上式 (3) の constant は零になる。

これらを総合すると、式(1)、(2)から $A_{\text{int}} = U_{\text{int}}$ が成り立つことになる。ただ、この結論を得るには統計力学の分布に基づく議論がいるのではないかと回答。

問4. 化学ポテンシャルの定義式があるので、それを用いればよい。A を用いた場合、

$$\mu_1 = \left(\frac{\partial A}{\partial n_1} \right)_{T, V, n_2, n_3, \dots}$$

ここで n_1, n_2, \dots はそれぞれ化学種のモル数である。問題の場合気体は1種類で、吸着層にある分子の数 N は $N = N_s \theta$, モル数 n は $n = N/N_A = N_s \theta/N_A$ で与えられるので、相互作用に基づく化学ポテンシャルへの寄与 μ_{int} は、

$$\mu_{\text{int}} = \left(\frac{\partial A_{\text{int}}}{\partial n} \right)_{T, V} = \left(\frac{\partial E_{\text{int}}}{\partial n} \right)_{T, V} = \left(\frac{\partial z N_s \omega \theta^2 / 2}{\partial N_s \theta / N_A} \right)_{T, V} = \left(\frac{z N_s \omega}{2} \cdot \frac{N_A}{N_s} \frac{\partial \theta^2 / 2}{\partial \theta} \right)_{T, V}$$

上のよう計算すればよい。

何故化学ポテンシャルを求めるのか。化学平衡(吸着平衡)で重要な強度量(釣り合い)の役割を果たすことを理解しておくとい、と回答。

三回生(一名)

物質 A の化学反応の速度を濃度変化として表すと、体積 V が一定でない場合には、A のモル数を n_A とすると次式のように表すことができる。

$$\frac{d[A]}{dt} = \frac{dn_A/V}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt} + n_A \frac{d1/V}{dt}$$

この式からわかるように、反応に基づく体積変化がある場合、物質量の時間変化を表すべき反応速度 $\frac{dn_A}{dt}$ が $\frac{d[A]}{dt}$ では表せないことがわかる。このことをベースに与えられた問題に解答してはどうか、と回答。

(以上)