

6.013 学習相談実施報告

来室学生

一回生 男子 二名

二回生 男子 一名、女子 二名

計 五名

質問内容

一回生

1. 基礎化学 B のプリントの問題で、理想気体の状態変化 (P, V, T の変化) に伴う仕事エネルギー W および熱エネルギー Q の変化量を種々の過程について答えるよう求められているが、どのようにすればよいかわからない。6月6、8日に来室した学生とほぼ同じ質問。

二回生

1. 物理化学のテキストの章末の問題 26-19, 26-27 の解き方がわからない。特に 26-27 は全くわからないので解き方を教えてほしい。

回答内容

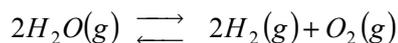
一回生

1. 6月6日とほぼ同じ解答をしておいた。学生は質問した問題に関しては理解できたようであった。

二回生

(1) 問題 26-19 の解き方を示した

- (a) 反応進行度 ξ より反応したモル数を x として、反応系を混合気体とみなせば、混合気体のもつ Gibbs の自由エネルギーと同じでそれはすぐに求められる。以下にその計算を示す。



$$2-2x \qquad 2x \qquad x$$

$$\left(\frac{\partial G_A}{\partial P} \right)_T = V_A \Rightarrow G_A = nG_A^\circ + nRT \ln P_A/P^\circ \quad (1), \quad \text{以下 } P^\circ = 1 \text{ とする}$$

気体分子について成立する式(1)の関係を各分子にあてはめ、それぞれの自由エネルギーと分圧を求めると以下のようなになる。

$$G_{H_2O} = (2-2x)G_{H_2O}^\circ + (2-2x)RT \ln P_{H_2O}$$

$$G_{H_2} = 2xG_{H_2}^\circ + 2xRT \ln P_{H_2}$$

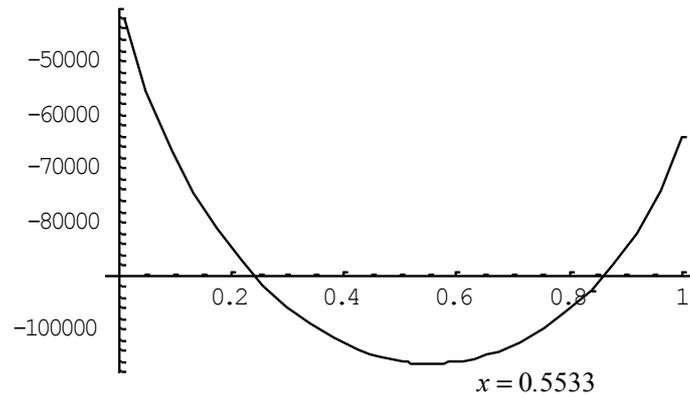
$$G_{O_2} = xG_{O_2}^\circ + xRT \ln P_{O_2}$$

$$P_{H_2O} = \frac{2-2x}{2+x}, \quad P_{H_2} = \frac{2x}{2+x}, \quad P_{O_2} = \frac{x}{2+x}$$

したがって混合気体の自由エネルギー $G_{tot}(x)$ は式(4)で与えられる。

$$\begin{aligned}
 G_{tot}(x) &= G_{H_2O} + G_{H_2} + G_{O_2} \\
 &= (2-2x)G_{H_2O}^\circ + (2-2x)RT \ln P_{H_2O} + 2xG_{H_2}^\circ + 2xRT \ln P_{H_2} + xG_{O_2}^\circ + xRT \ln P_{O_2} \\
 &= (2-2x)G_{H_2O}^\circ + (2-2x)RT \ln \frac{2-2x}{2+x} + 2xG_{H_2}^\circ + 2xRT \ln \frac{2x}{2+x} + xG_{O_2}^\circ + xRT \ln \frac{x}{2+x} \quad (4)
 \end{aligned}$$

式(4)を x に対してプロットすると下図のようになる(男子学生は手計算で同様の図を得ていたのには感心した)。



(極値は $x = 0.5533$ にとることも計算ソフトで直ぐに求められる。)

(b) 反応したモル数を x として、混合気体の自由エネルギーが最小になる x を求める。

式(4)を x について微分し整理すると最終的に式(5)の関係が得られる。

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial G(x)}{\partial x} \right)_T &= -2G_{H_2O}^\circ + 2G_{H_2}^\circ + G_{O_2}^\circ - 2RT \ln \frac{2-2x}{2+x} + 2RT \ln \frac{2x}{2+x} + RT \ln \frac{x}{2+x} \\
 &\quad - 2RT - \frac{2-2x}{2+x} RT + 2RT - \frac{2x}{2+x} RT + RT - \frac{x}{2+x} RT \\
 &= \Delta G_f^\circ + RT \ln \frac{(P_{H_2})^2 (P_{O_2})}{(P_{H_2O})^2} = 0 \quad (5)
 \end{aligned}$$

式(5)の分圧の比は反応終了(平衡)時の分圧であるので、それらの比は平衡定数 K_p になる。

$x = 0.5533$ を代入して下の値を得る。平衡定数は無次元である。

$$K_p = \frac{(P_{H_2})^2 (P_{O_2})}{(P_{H_2O})^2} = \frac{\left(\frac{2x}{2+x} \right)^2 \left(\frac{x}{2+x} \right)}{\left(\frac{2-2x}{2+x} \right)^2} = \frac{x^3}{(1-x)^2 (2+x)} = 0.332$$

(c) x が最小値をとるところでは反応が平衡に達していて、これは化学ポテンシャルの変化をゼロと

して平衡定数と基準状態におけるモル自由エネルギー変化から得られる関係式と同じ結果を与える。

$$\Delta G_f^\circ + RT \ln \frac{(P_{H_2})^2 (P_{O_2})}{(P_{H_2O})^2} = 0 \Rightarrow \Delta G_f^\circ = -RT \ln \frac{(P_{H_2})^2 (P_{O_2})}{(P_{H_2O})^2} \quad (6)$$

以上の3点を確実に理解しておくようにいった。

(2)問題 26-27 の解き方を示した

これは化学の定石 (*Van't Hoff* の式) で、実験・研究でもよく用いるので、しっかり理解しておくこと。基礎になる式は式(1)、(2)でこれらの式から式(3)の関係が得られる。

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

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P = -\Delta S \quad (2)$$

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta H^\circ(T)}{RT^2} \quad (3)$$

式(3)は左辺の微分を $1/T$ による微分に置き換えると、式(4)の関係が得られる。

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial 1/T} \right)_P = \left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial 1/T} \right) = \frac{\Delta H^\circ(T)}{RT^2} \times (-T^2) = -\frac{\Delta H^\circ(T)}{R} \quad (4)$$

これは $\ln K$ を $1/T$ に対してプロットすると $1/T$ における勾配の値から $\Delta H^\circ(T)/R$ が求められることを示している。 $\Delta H^\circ(T) \equiv \text{Const.}$ の場合には $\ln K$ vs. $1/T$ プロットは直線になる。

実際に問題に与えられている数値を用いて Excel で計算して見せた。男子学生は Excel を十分に使いこなせた。得られた答えは解答の結果とほぼ一致していた。(誤差についての話はしなかった。)

また、 $\Delta H^\circ(T) \equiv \text{Const.}$ の場合には、

$$\int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_P dT = \ln K(T_2) - \ln K(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} dT = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (5)$$

式(5)の関係から ΔH° の値が求められる。

6.15 学習相談実施報告

来室学生

一回生 男子 二名

二回生 男子 一名

三回生 男子 一名、女子 一名

計 五名

質問内容

一回生

1. カルノーサイクルがわからない。説明してほしい。
2. 基礎化学 B のプリントの問題で、理想気体 (2 原子分子) の内部エネルギーが $5/2 RT$ になぜなるのか、状態変化 (P, V, T の変化) に伴う仕事エネルギー W だけしか与えられていないのにどうしたら熱エネルギー Q の変化量が種々の過程について求められるのかわからない。
3. 断熱過程の $PV^\gamma = \text{一定}$ の式から $TV^{\gamma-1} = \text{一定}$ の関係式を導くところがわからない。 $PV^\gamma = PVV^{\gamma-1}$ がわからない。

二回生

1. 物理化学のテキストの章末の問題で 26-27 の解き方がわからない。

三回生

1. 演習問題で課された平衡を含む種々の反応系について見掛けの速度定数 k_{obs} の求め方がわからない。特にチャレンジ問題の 3 題は全くわからない。

回答内容

一回生

1. カルノーサイクルについて次の点を強調して説明した。
 - (1) 熱を仕事に変換する (理想的な) 熱機関であること。
 - (2) 高熱源から熱を得、一部を仕事に変換し、残りを低熱源に熱として放出する。
 - (3) 作業物質を気体としてサイクルは 2 つの等温過程と 2 つの断熱過程からなる。
 - (4) サイクルの順序は (a) 高温の等温膨張で高熱源から一定の熱エネルギーを得た後、(b) 定熱源への温度になるまで断熱膨張する。(c) 低熱源の温度に等しくなった作業物質はこの温度で等温圧縮し、一定の熱エネルギーを低熱源に放出する。(d) 元の高熱源に接した状態に戻るよう断熱圧縮される。
 - (5) このサイクルを PV 図であらわしたとき、四つの過程で囲まれた部分が獲得された仕事エネルギーを表わす。
 - (6) 仕事効率 $\eta = (T_2 - T_1)/T_2 < 1$ で与えられる。
2. 内部エネルギーの絶対値が 2 原子分子 (理想気体) の場合、 $5/2 RT$ で与えられるので、熱力学の第一法則を用いるとき、新たな条件として式(1)を用いることができるので、内部エネルギーの変化量は温度差から求められる。

$$U(T) = \int_0^T C_V dT = 5/2 RT \quad (1)$$

したがって、仕事エネルギーの変化量と温度の差がわかれば出入りした熱エネルギーの量がわかる。

3. PV^γ は $PV \times V^{\gamma-1}$ の意。したがって $PV \times V^{\gamma-1} = RT \times V^{\gamma-1}$ と書けるので $RT \times V^{\gamma-1} = \text{一定}$ から、 $TV^{\gamma-1} = \text{一定}$ が導かれる。
学生は記号を用いた式の意味の理解が十分でなかった。

二回生

1. 6月13日の質問と同じであったので、回答(2)と同じように説明。この学生はExcelを使えないので電卓を用いて計算した。全データの直線プロットではなく、2点を選んで下の式から ΔH° を求める方法で理解できたようであった。

$$\ln K(T_2) - \ln K(T_1) = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

2点の取り方についてどうしたら良いかという質問には、できればすべての組み合わせを用い、その平均値を求めればよい。一組だけしかできないなら、誤差の観点から隣り合う2点よりは1点飛ばした2点を勧める、と回答しておいた。また、両端の2点は、関係式が直線ではないかもしれないので勧められないとも答えた。

三回生

1. 見掛けの速度定数 k_{obs} の定義を訊ね、演習問題の最初の2-3題を解いてもらった。簡単な問題は一応解けるようであった。
チャレンジ問題は全く手が付けられないようだった。 k_{obs} は同じ反応系であっても、どのような条件で定義するかによって全く違ってくる。学生も問題の反応について条件設定の理解があいまいな上、私自身、チャレンジ問題のような系で k_{obs} を定義するのは初めてだったので、次回までに参考文献なども見て考えておくと回答した。

以上