

## 6.04/2012 学習相談実施報告

来室学生

三回生 男子 一名

一回生 女子 一名

計 二名

### 質問内容

三回生

1. 反応速度式  $\frac{d[A]}{dt} = -k_r[A] \cdot [B]$  を解いてみたがそれでいいかみてほしい。
2. ある化学反応が何次の速度式に従うか、その決め方について教えてほしい。
3. 反応の活性化エネルギーを求めるとき、エクセルでアレニウスプロットから値を求めたが、それでは不十分らしいので、計算やプロットについて詳しく教えてほしい。

一回生

1. 熱力学の演習問題で、仕事エネルギーを求めるところはよくわかったので、次にエントロピー変化を求める演習問題について教えてほしい。また、温度の違う2つの物質を接触(または混合)させたときの平衡温度の求め方も。

### 回答内容

三回生

1. 速度式の次数について変数が1つの場合について0次、一次、二次反応などを簡単に説明。問題の速度式は混合型の二次の速度式と呼ばれるもので、変数がAとB 2つあるので、一定の条件を付して解くことになる。

その条件として、たとえば  $[B] = f(t)$  のようにBが時間の関数としてわかっている場合や、反応の化学量論が反応式  $A + B \rightarrow C$  から  $[A] = [A]_0 - x$ 、 $[B] = [B]_0 - x$  などとわかっている場合には速度式は以下のように変数分離法で解くことができる。

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_r[A] \cdot [B] \Rightarrow \frac{d[A]}{[A]} = -k_r f(t) dt \quad \text{や} \quad \frac{d[A]}{[A] \cdot [B]} = \frac{dx}{([A]_0 - x) \cdot ([B]_0 - x)} = k_r dt$$

後の式は部分分数に分ければ容易に積分できる。

2.  $n$  次の反応次数を決める一般的な方法や、実験方法などについては説明しなかった。とりあえずは、一次反応か二次反応かを区別できればいいので、それにはそれぞれの速度式を解いて得られた結果を用いる。

具体的には

一次反応では  $\ln[A]$  vs.  $t$  プロットが直線。

半減期が一定で初濃度には無関係。

二次反応では  $1/[A]$  vs.  $t$  プロットが直線。

半減期は初濃度に依存。初濃度が高いほど半減期は短い。

一次かそれ以外かの区別は  $[A]$  の減衰曲線を見れば直ぐわかる。一次反応では指数関数的に減衰するので濃度が半分になる時間は濃度をどこから測っても同じになる。

フィッティングパラメーターに誤差があることを線形フィッティングの場合について、ベストフィットの直線でもその勾配や切片にある範囲で任意性があることを図を描いて説明。エクセルの線形最小二乗法では相関係数の値は求められるが、フィッティングパラメーター  $a$ 、 $b$  の誤差は返されない。エクセルにある統計関数 LINEST を用いれば  $a$ 、 $b$  の誤差は得られるが、非線形の最小二乗や重み付きの最小二乗法には対応していない。gnuplot と呼ばれるフリーソフトではこれらのことが総て可能なので、是非 gnuplot の使い方に習熟するようにいった。授業では今日初めて習ったらしく、まだ使い方等良くわかっていなかったなので、相談室のパソコンで活性化エネルギーを gnuplot で求める練習をした。表示された誤差の大きさに学生は驚いていたが、相関係数の二乗が 0.98 台では予期される結果であること教えた。誤差の正負の複号は大切で、解析結果は  $a \pm \Delta a$ 、 $b \mp \Delta b$  と記すのが正しいと教えた。実際に直線を 3 本描いてその意味を教えた。

一回生

1. エントロピー変化  $dS$  は可逆過程の熱量変化  $\delta q$  を用いて  $dS = \delta q/T$  で表わされること。したがって、状態1→状態2に伴うエントロピー変化はこの状態変化を可逆的に行ったときに出入りする熱量から下の積分で求めることができる。

$$\Delta S_{21} = \int_1^2 dS = \int_1^2 \delta q/T$$

熱量変化  $\delta q$  は過程が定圧変化か、定容変化かによって比熱の定義式  $C_p = (\delta q)_p/dT$ 、 $C_v = (\delta q)_v/dT$  を用いて表わすことができるので、いずれかの式を上積分式に代入して積分すればよい。比熱の値は理想気体の種類や、条件として与えられているのでそれを用いればよい。

熱の移動後の平衡温度は、仕事エネルギーの変化はないので、放出熱エネルギー＝流入熱エネルギーの関係から求めることができる。

これらのことを説明した上で

(1) 熱せられた銅片を水につけて温度平衡に達したときの、温度と銅、水、および銅－水全体のエントロピー変化を求める問題を自分で解き、銅－水全体のエントロピー変化は正の値になっていることを確かめるようにいった。それから後日次のステップに進むことにした。

## 6.06/2012 学習相談実施報告

来室学生

三回生 男子 一名、女子 一名

一回生 女子 四名

計 六名

### 質問内容

三回生

1. 高分子水溶液(ポリビニルアルコール)の粘度測定から高分子の(平均)分子量を求める実験をしたが、25℃と 30℃で得られた分子量には倍以上の違いがあったが、結果をどのように考えたらよいか。
2. 水-フェノール系の相平衡の実験で相図を描いたが
  - (1) 一定比率で混合した溶液の温度をゆっくり上昇させ界面が消滅した後、そのまま放置して翌日観測してみると、液は 2 相に分離していたが、前日混合したときに観測した各相の比率とは違い一方の相(恐らくフェノール相)の液量が増えていた。なぜか。
  - (2) 実験の再現性もよく、スムーズな曲線の相図が描けたが、特定の混合比のところ何度実験しても特徴的に下にずれるところがあったがその原因は何か。

一回生

1. 三人一緒と一人の2グループに分かれて別々に質問に来たが、質問内容は同じで、基礎化学 B の内容が全く理解できない。記号の意味がわからない。何とかしたい。であった。

### 回答内容

三回生

1. 私自身実際に自分で高分子溶液の粘度測定の実験をしたことがないので、最初にどのような式を用いてポリビニルアルコールの分子量を求めたか尋ねた。  
( $[\eta] = KM^\alpha$  (Mark-Houwink-Sakurada の式)を用いている。)  
次に試料について尋ね、市販の試薬であると答えたので、それなら分子量が 5℃の温度差で 2 倍以上も異なるのは非常に考えにくい。分子会合や溶媒との相互作用も考えられなくはないが、と答えた。(後で考えると、式には極限粘度を用いているので、高分子-高分子間の相互作用を原因の一つに挙げるのは適当ではない。) その上で、実験は正しく行なったか、式は正しく用いたか、計算間違いはないか、等々をチェックしてなおかつ誤りがなければ、結果を受け入れて、その理由を考えるとよい、と答えた。この時点で、学生は何か誤りに気付いたようで、再計算してみますといって部屋を出、しばらくしてから戻ってきて、計算が間違っていた、分子量は 25℃で 18000、30℃で 15000 程度になるといった。それでもまだ差が大きいようだが、高分子の形状変化(これは  $K$  や  $\alpha$  の値に反映されている?)や溶媒との相互作用を原因とすると、温度の効果は矛盾する方

向ではないと思う、と答えた。

2. 相分離していてもそれぞれの相にはもう一方の溶媒が溶けて平衡に達している。混合して少し時間が経っても、相互溶解は十分に起こっておらず、系は完全な平衡にはない。一方、温度を上げて一旦一相にし、完全に相互に溶解させた後、放置しておけば、分離した2相は平衡にあると考えられるので、それぞれの液量の比が、温度を上げる前の液量比と違って当然ではないか、と答えた。

一点特異点があるように見える原因については、液-液の相平衡なので思いつく理由はない、わからない、と答えた。

一回生

1. 授業で配布されている演習問題がほぼ解けるようにしよう、そのために今日は気体の体積変化に伴う仕事エネルギーに関する最初の問題を完全に解けるようにする、とってから、熱力学では始状態と終状態の間の変化量を問題にするので、大切な概念として、系、状態、過程(可逆過程、等温過程、断熱過程、等々)、状態量(保存量、熱力学では8個の状態量  $P, V, T, U, S, H, F, G$ )、保存量ではない仕事エネルギー  $W$ 、熱エネルギー  $q$  の定義と意味を、また変化量を表わす記号  $d, \delta, \Delta$  の意味をしっかりと理解するようにいった。

その上で問題1の気体の体積変化に伴う仕事エネルギーを3つの異なる過程について計算させ、仕事エネルギーの微小変化を  $dW$  でなく  $\delta W$  で表わさなければならないこと、また状態1から状態2への変化量は(終状態) - (始状態)で何時も計算し、変化量は  $\Delta W$  と表わすことを説明した。

$\Delta W$  を求めるには、体積変化に伴う仕事エネルギーが  $\delta W = -PdV$  と表わせるので、経路についての積分  $-\int PdV$  を求めればよいこと、これは  $P-V$  図で  $P$  と  $V$  - 軸で囲まれた部分の面積になっていることを納得させた。それぞれ経路によって仕事エネルギーが異なることがよく理解できたように思う。

以上の説明の後、問題を解かせ、解答できることを確かめてから、熱エネルギーの変化量を求めるには(1)内部エネルギーの変化量から仕事エネルギーを差し引くか、(2)比熱の定義式を用いて計算するかなので、自分で次の問題を解いてみるようにいった。

記号については  $\delta$  はここで説明した  $\delta$  の意味で用いられているのではないか、と答えた。

今のうちなら理解できていなくてもまだ十分間に合うので、まず自分で次の問題を解いてみて質問に来るように勧めた。

以上