

6.18/2012 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. 高分子水溶液(ポリビニルアルコール)の粘度測定から得られる極限粘度(固有粘度)から、Mark-Houwink-Sakurada の式を用いて 高分子の(平均)分子量を求めた。25°Cと30°Cでほぼ同じ分子量18000 が得られたが、用いた式の定数は2つの温度で大きく異なる。このことを(分子論的に)どのように考えたらよいか。

一回生

1. これまでに教えて貰ったことで、簡単な過程について、 ΔQ 、 ΔW 、 ΔU 、 ΔS の計算はできるようになったが、熱機関の仕事効率のところがわからない。特に演習問題の2つの等容過程と2つの断熱過程からなるサイクル(Otto-サイクル)の効率の求め方について教えてほしい。

回答内容

三回生

1. 粘性流体の中を剛体球が移動するときの粘性抵抗について簡単にふれ、粘性抵抗が分子径や形状に関係することをごく定性的に話した。束一的な性質であれば、分子量に比例する式が予想されるが、そうはなっていない。式 $[\eta] = KM^\alpha$ の誘導や、定数 K 、 α それぞれの分子論的解釈については全く知らない、と答えた。その上で、僅か5°Cの温度差で定数に(不連続的な)大きな差が見られることから、言わば相転移のような現象、たとえば分子形状の鎖状 \leftrightarrow 糸毬状変化など、が考えられる。それを確かめるためには、20°Cや35°Cで同様の実験をするのもどうだろうか、と答えた。それに対して学生は、時間がなかったので他の温度やPVPでの実験はできなかった、といったが、よく考える学生なので自分なりの答を見つけるだろうと思った。

(別の学生から似た質問が前に出されていたので、式の誘導や定数の分子論的解釈など私自身きちんと調べておくべきだった。)

一回生

1. 等温曲線や断熱曲線を何本も描き、等温曲線同士、断熱曲線同士は交差しないこと、等温曲線と断熱曲線は交差できることを示して、等温-断熱過程からカルノーサイクルが容易に描けることを話した。その上で、問題の等容-断熱過程からなるサイクル(Otto-サイクル)につい

て、それぞれの過程が交差する点の P 、 V 、 T の求めるには、(1) $P_1V_1^\gamma = P_2V_2^\gamma = Const.$ または $T_1V_1^{\gamma-1} = T_2V_2^{\gamma-1} = Const.$ 、(2) $PV = nRT$ 、(3) 理想気体では内部エネルギーは温度だけの関数、(4) 熱力学の第一法則、の4つを用いればよいと説明。仕事効率の計算には、獲得した熱エネルギーのうち、有効な仕事として使われた仕事エネルギーの割合を求めればよいので、自分で計算しておくようにいった。(熱の出入りだけでごく簡単に仕事効率は求められるが、学生には仕事エネルギーを求めるようにいった。)

雑談中に学生は色彩のきれいな本に興味があるとのがわかったので、WebCat で簡単に全国の蔵書が調べられることを話したり、学生がとても見たがっていた世界で一番美しい元素の本といわれる“The Elements” はたまたま原書をもっているので貸すことを約束した。

6.20/2012 学習相談実施報告

来室学生

三回生 男子 二名、女子 一名

一回生 女子 二名

計五名

質問内容

三回生

1. トルエン-水の2液相系に安息香酸を分配させ、分配係数とトルエン相内にある安息香酸の2量体への会合平衡定数を実験で求めたが、2度の実験の結果がよく一致しない。その原因としてどのようなことが考えられるか教えてほしい。
2. 弱酸とその塩からなる緩衝溶液系の起電力測定 (pH 測定と同等) から、酸の解離定数を求める実験のレポートで、緩衝作用について考察したが、正しく書けているか見てほしい。

一回生

1. 簡単な過程で理想気体が授受する仕事エネルギーの計算の仕方は一応分かったが、その次の段階の熱エネルギーの出入りや内部エネルギーの増減、エントロピー変化の計算の仕方がわからない。断熱過程について計算する演習問題も解けないので教えてほしい。

回答内容

三回生

1. 最初に実験の概要について説明させ、分配係数 K_d と会合平衡定数 K_d がデーターの線形プロットの切片と勾配から何故求められるのか尋ねたが、分からないということで、 K_d と K_{asso} の定義式の説明をして、実験マニュアルにあるこれらの式から、 C_{II}/C_I vs. C_I のプロットに用いた

式を導いた。2 度の実験の結果はいずれもよい直線関係を示していたが、エクセルを用いた解析であったので、フィッティングパラメーターの誤差が求められていなかった。グラフからは、2 度の実験の結果が誤差の範囲内で一致しない理由を読み取ることはできなかった。そこでいくつか気のついた点を回答しておいた。

- (1) エクセルを用いた線形解析でも R^2 を付しておくが良い。フィッティングの良し悪しが判断できるだけでなく、フィッティングパラメーターの誤差がそれから計算できるからである。
- (2) Gnuplot を使えば容易に誤差が求められるだけでなく、応用範囲がぐんと広がるので、使えるようになった方がよい(簡単な手順は教えた)。
- (3) K_d と K_{ass0} の次元は無次元である(プロットの勾配は無次元ではない)。
- (4) K_{ass0} より会合度 α の方が直感的に理解し易いので、 α の値を求めて、その値に基づき考察するとよい。
- (5) 初回と 2 回目の実験結果が一致しない理由として、実験手順の慣れや、どの操作を注意深く行なったかなど(たとえば溶解平衡を達成するための攪拌操作)に違いがあったのかもしれない。

2. 弱酸の強アルカリによる滴定、緩衝溶液の pH、 pK_a の求め方、緩衝作用のある範囲と原理、起電力と pH の関係など、重要な事項は十分に理解していた。レポートの考察もよくできているように思ったが、できるだけ簡潔な文章で書くこと、その一つとして、短い文章で書くように心掛けること、緩衝作用の説明には式を用いたらどうか、などを回答した。

一回生

1. 学生ができないところは、これまでに質問に来た学生達と同じなので、ほぼ同様の説明と回答をした。関連する演習問題 4 問のうち 2 問を一緒に解き、あとは自分で解いてみて、分からないければまた来るようにいった。
2. 約束しておいた本 “The Elements” をとりに来たので手渡した。

以上