

6.19/2013 学修相談実施報告

来室学生

- 一回生 男子 一名
- 三回生 男子 一名
- 計二名

質問内容

一回生

1. 仕事エネルギーの正負がよく分からない。体積変化による仕事エネルギーが $-PdV$ で表わされ、マイナス符号がつくことや、「なされた仕事」、「なした仕事」と正負の関係が分からない。
2. 内部エネルギー U の全微分の求め方がわからない。内部エネルギーは温度だけの関数だと思うのに、体積 V の変数にもなっていて、 $U(T,V)$ の全微分を求めよ、と書かれている。

三回生

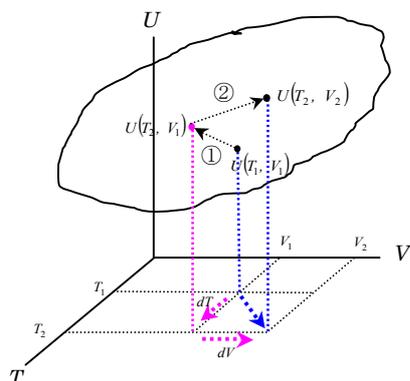
1. 学生実験で示差熱分析法を用いた実験をしている。まだ実験の最初なのでよく分からないところが多いが、特に試料の示差熱曲線の（吸熱または発熱）ピークからピークのベースラインとある点で引いた接線との交点から何が求められるのか、求め方も含めてよく分からない。
2. 有機化学の演習問題で、多段階で進む種々の合成反応について、各段階の生成物を答える問題があるが、その内の3つに確信がないので見てほしい。

回答内容

一回生

1. エネルギーの正負は「系」を中心に考える。「系」がエネルギーを獲得すればプラス、「系」が失えばマイナスとする。 エネルギー以外でも同じ。「系」を気体と考えると、気体が膨張する際には、気体が膨張することで気体の外にある物体を移動させることが可能で、気体つまり「系」は外部に対して仕事をした、仕事エネルギーを失ったことになる。したがって気体の体積が dV 増加したときに、気体は PdV のエネルギーを失ったことになるので、「系」から見たエネルギーの正負は負になり $-PdV$ と表わさなければならない。理想気体の等温膨張では気体の内部エネルギーは変化しないので、失った仕事エネルギー $-PdV$ は熱エネルギーとして外部（熱溜）から補われる。圧縮過程は上記の逆で考えればよい。熱力学ではエネルギーの正負は高校で習った吸熱・発熱反応の符号とは逆になるから注意が必要、と回答した。
2. 学生は理想気体の内部エネルギーが温度 T だけの関数であることと、一般的には内部エネルギーは2つ以上の熱力学変数の関数になっていることとの区別ができていなかった。全微分についてはよく受ける質問で、これまでと同じ回答をしたが、下の図に示すように $U(T,V)$ 曲面を3次元的に表わ

し、全微分 $dU(T,V)=U(T+dT,V+dV)-U(T,V)$ は図の過程①と過程②の和で表わされること（状態関数であることの意味）、それぞれの過程の値は $(\partial U/\partial T)_V dT$ 、 $(\partial U/\partial V)_T dV$ になると説明した。



三回生

- 示差熱曲線の解析でベースラインと接線との交点を求める求め方、つまり接線をどのように引くか
 学生に聞いても知らなかったもので、一つの考え方として、示差熱曲線の立ち上がり部分の変曲点（温度 vs 時間の変化率が最大になる点）における接線を引きそれとベースラインとの交点を求め、それを温度変化に伴う現象（融解や反応）が最も大きく起こる温度、つまり融点等として良いのではないか、もし現象が瞬間的に起こるなら示差熱曲線はスパイク状のピークを示すと思われるので、その時には図1の立ち上がり始めの点を取ればよいが、実際には瞬間的に起こる現象ではないので、一義的に移転点を求めるには図2のような方法がその一つとして考えられると、下の図1，2を描き回答した。示差熱測定の方法の概要を説明したが、学生は方法そのものの理解ができていなかったもので、学生には疑問点が具体的になるよう、もう少し実験が進んでから質問に来るように言った。

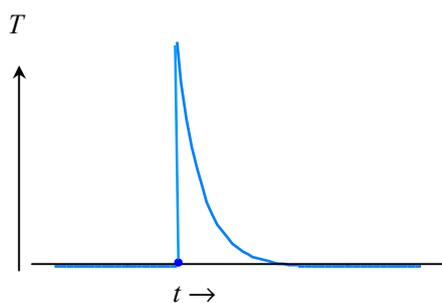


図1

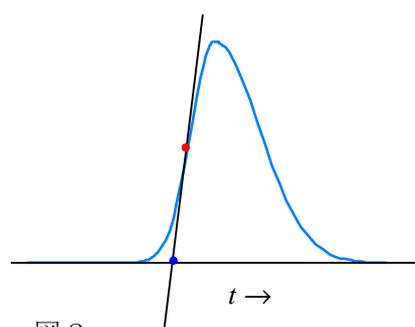


図2

- 有機合成化学のテキストに基本的な有機合成反応の表があるので、その表と問題を見比べながら、学生の解答の妥当性をみた。私自身合成反応に詳しくないので、学生の説明を聞きながらの回答になった。

(以上)