

6.06/2016 学修相談実施報告

来室学生

二回生 男子 一名

計一名

質問内容

二回生

1. 理想気体の平衡反応で平衡定数を K_C とすると、 K_C の温度変化は次式で表わされることを示しなさい、というテキストの問題(26.14)に、どう手をつけたらよいか分からないので、教えてほしい。

$$\frac{d \ln K_C}{dT} = \frac{\Delta_r U^\circ}{RT^2}$$

回答内容

二回生

1. まず、 K_C は添え字 C から判断して、濃度で定義された平衡定数であること、平衡定数の表わし方を、(i)速度論および(ii)化学ポテンシャルを用いた自由エネルギー変化、の二通りで説明し、後者からは平衡では ($\Delta G = 0$) 式(1)が成り立つこと、また式(1)の関係は、平衡定数を分圧、モル分率等、何を用いて定義してもよく、

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

それぞれ、基準値に注意して、 K として K_p 、 K_X を用いればよい、と説明した。

その後で、熱力学で出てくる微分は、ほとんどが偏微分で、問題の式も何を一定にした微分か、またはどのような経路に沿っての微分か、注意する必要がある。

とりあえず、学生にやりやすい偏微分として式(2)の右边を、

$$\left(\frac{d \ln K_C}{dT} \right)_P = \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT} \right) \right\}_P \quad (2)$$

モル数の変化がない平衡反応 $A + B \rightleftharpoons C + D$ について計算させ、問題の式が成り立つことを確かめた。

問題には偏微分の条件が与えられていないが、平衡定数を濃度で定義しているとすると、偏微分は体積一定で行うのが妥当で、式(3)を計算すれば、

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial T} \left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT} \right) \right\}_V \quad (3)$$

モル数の変化には関係なく、問題の式が成り立つことを示せる、と回答したが、学生の理解がそこまで及ばないので、式(2)による解答にとどめた。

なお、 $\Delta_r U^\circ$ の下添え字 r は何か、という質問には、反応(*reaction*)にもとづく標準内部エネルギー変化を示す r ではないか、と答えた。

6.08/2016 学修相談実施報告

来室学生

二回生 男子 一名
一回生 女子 一名
計二名

質問内容

二回生

1. テキスト(物理化学)のカルノーサイクルの各過程のエントロピー変化を求める例題(p.39, p.43)や、プリント問題で、P-V 図に示された可逆断熱過程のエントロピー変化を求める問題について教えてほしい。

一回生

1. 圧力釜や、富士山頂における水の沸点をクラウジウス-クラペイロンの式から求める問題にどう答えたらよいかわからない。
2. 食塩 NaCl を水に溶かすとき、 ΔG がプラスになる温度を求めなさい(?)、という授業の課題の答がわからない。

回答内容

二回生

1. 可逆過程のエントロピー変化は、 $\Delta S = \int \delta Q/T$ で計算すればよい、可逆断熱過程では、熱の出入りはないのでエントロピー変化は当然ゼロである、と回答。相談に来た学生はこれまでに各種過程の熱エネルギーや仕事エネルギー、内部エネルギーの変化の求め方に習熟していたので、理解はスムーズであった。

一回生

1. 沸騰という現象について簡単に説明した後、テキスト（マクマリー、一般化学）の例題にエベレスト山頂の気圧が与えてあったので、まずそれを用いて富士山頂の気圧を地表における値からの比例配分で求めた。クラウドジウスークラペイロンの式については特に説明せずに、テキストの式をそのまま用い、2地点での圧力を用いて積分定数を消去する方法により、富士山頂での水の沸点を、計算を逐一確認しながら、求めさせた。2気圧の圧力釜内の沸点も同様にして求めさせた。
2. 学生がノートに書き記していた文章からだけでは、問題の主旨を正確に把握することができなかった。学生は $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ の式と、テキストの表に与えられた溶解の標準モルエンタルピー ΔH_{sol}° および標準モルエントロピー ΔS_{sol}° の値から、 $\Delta G_{sol}^{\circ} = \Delta H_{sol}^{\circ} - T\Delta S_{sol}^{\circ}$ の式を用いて、 ΔG_{sol}° が正になる温度を求めようとしていた。学生は ΔG_{sol}° と ΔG を混同していて、正しくない。本当は以下の式を用いるべきであるが、

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln K_{sp} \quad K_{sp}: \quad \text{溶解度}$$

この式の意味と使い方を平易には学生に説明できなかったので、物質の溶解に関して、自由エネルギーとの関連で、溶解の自由エネルギーが減少するときには、物質は溶解し、自由エネルギーが増加するときには物質は溶解しない、つまり自由エネルギーが減少する方向に現象は進む、という主旨のテキストの記述に、正しくはないが、言及するだけにとどめた。

以上