

5.31 学習相談実施報告

来室学生

一回生 男子 一名

三回生 男子 一名

計二名

一回生の質問内容

1. 多変数関数とその図形がわからない。
2. 定圧比熱、定容比熱がわからない。

回答内容

1. 漠然と多変数関数がわからないということなので、身近な例として理想気体の状態方程式 $PV = nRT$ を用いて説明。

$$P = \frac{nRT}{V}$$

と書き直すと、 P は T と V の関数になっているので、 P は T と V の 2 変数関数になっている。これを $P = f(T, V)$ のように表わす。

また、 P を表わす図形は最初 $T = 300K$ で $P-V$ 図を描き、 T の値を少しずつ変えていけば 3 次元の図形が描けるし、どんな形をしているか、容易に想像できる。

2. 熱力学変数はすべて状態量であるが、熱量や仕事エネルギーは状態量ではないので、それらの変化量は変化の道筋を指定しないと変化量が定まらないことを説明 (δ と d の違い)。

比熱は次式で定義されるので、

$$\frac{\delta Q}{dT}$$

経路（過程）を指定しなければいけない。たとえば体積を一定に保った微

小変化では $(dT)_V$, $(\delta Q)_V = (dQ)_V$ と書き、圧力を一定に保った微少変化であ

れば $(dT)_P$, $(\delta Q)_P = (dQ)_P$ と書き表わすとすると、熱エネルギーの出入りが、一定体積または一定圧力下で行われたかにより、熱エネルギー変化/温度変化 = 比熱は、それぞれ以下のように定義される。

$$\frac{(dQ)_V}{(dT)_V} = \frac{(dU)_V}{(dT)_V} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \equiv C_V \quad : \text{定容比熱}$$

$$\frac{(dQ)_P}{(dT)_P} = \frac{(dU)_P + P(dV)_P}{(dT)_P} = \frac{(dU)_P + (d(PV))_P}{(dT)_P} = \frac{(d(U + PV))_P}{(dT)_P} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \equiv C_P \quad : \text{定}$$

圧比熱

偏微分はこの例のように、条件をつけた微小量の割り算と考えると理解しやすい。

合わせて、理想気体の状態方程式を用いて、 T を一定にしたまま V を微小変化させる、またはその逆を行ったとき、 P はどのように変化するかを説明。

三回生の質問内容

1. 安息香酸のベンゼン-水 2 液分離相への分配について、溶けるとか溶けないということがよくわからない。
2. 安息香酸モノマーとダイマーの平衡定数が文献値より小さい理由について。

回答内容

1. 2 相分離や分配との関連で化学ポテンシャルを用いた概念的な説明になり、ものが溶けるということを平易に説明することはできなかった。

似た物同士はよく溶けるとか、親水性-疎水性、極性-非極性、プロトン性-非プロトン性、誘電率、溶媒和、水素結合などの概念で説明すればよかったのかもしれない。

もっとも、安息香酸のベンゼン環をナフタレン環に替えれば、それは水には溶けにくくなるのではないかと答えておいた。

2. ベンゼン-水系の 2 相分離と相図の説明をし、微量であってもベンゼンは水に、また水はベンゼンに溶けていることを説明。実験データを見て、Excel を用いて最小自乗法の計算結果をチェック。計算が正しくできていた。

したがって、安息香酸の会合定数 K_{as} も正しく求められていると考えられるが、何故文献値と比べて非常に小さく (約 1/4) なるかについては、次のように答えておいた。

「文献値は純ベンゼン中での値と思われるが、実験値はベンゼン-水分離相における値なので、ベンゼンに溶けている水が安息香酸のカルボキシル基に水素結合するため、安息香酸の二量化を妨げるのではないかと」