

5.21/2012 学習相談実施報告

来室学生

三回生 男子 一名

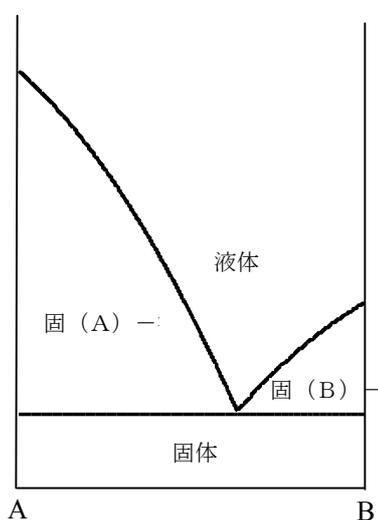
計 一名

質問内容

1. 授業の演習問題で、化合物の生成が見られる2成分系の相図(具体的には $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3$ 系)を、与えられた条件(化合物の組成比、融点、共晶点など)の下に描いたが、正しく描けているか見てほしい。
2. 2相の共存領域で、成分の組成比が与えられたとき、各相の存在量を求めるレバールール(テコの原理)について、複雑な相図のときどのように考えたらよいのか、確実に理解したい。
3. 重合開始剤の濃度を $[\text{I}]$ とすると、速度式 $-\frac{d[\text{I}]}{dt} = k_d[\text{I}]$ は何を意味しているのか。
4. 示差熱分析の実験で安息香酸の示差熱曲線を得たが、結果の説明ができない。次回にデータを持ってくるので見てほしい。

回答内容

1. 2成分系の固-液平衡の基本になる相図は下図(T-X図)であることを確認して、



学生の描いた相図の説明を受けたが、化合物を生成する組成比 ($\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ と $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) とそれらの融点、共晶点等、与えられた条件を正しく反映して相図は描かれていると思う、ただ、共晶点の組成比が不明なので、その位置を確定して相図を描くことはできない、と答えた。(後日調べると、たまたま Moelwyn-Hughes の *Physical Chemistry*, p1061 に $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3$ 系の相図(T-X図)が載っているのを見つけ、学生の描いた図とほぼ一致していることを確かめることができた。)

2. 最初に出会う最も簡単な気-液平衡の相図を用いてテコの原理を説明。左右どちらの腕の長さが、気相、液相のいずれを表わすかは、次のように考えればよい。全部が気相にあるとき、または全部が液相にあるときには、一方の腕の長さはゼロになるが、ゼロになる側の腕の長さが、そのとき存在しない相に対応している。このように記憶しておけばどちらの腕の長さがどちらの相に対応するか間違うことはない。

相図に用いるテコの原理は物質の質量の保存則に基づいて導かれるので、どのようなタイプの相図の場合にも成り立つ。1. で説明した固-液平衡の相図では、ある温度で組成比が与えられれば固体（純物質）と液体の存在比が定まることになる。このとき、テコの支点のモル分率は系の全量についてのモル分率であることに注意する。

3. 速度式は一次反応速度式と呼ばれるもので、単位時間に分解する開始剤の量がそのとき存在する開始剤の量に比例していることを表わしている。速度定数の次元は s^{-1} で、開始剤 I の量に無関係である。したがって、開始剤の量に比例する物理量（たとえば質量、吸光度、体積等）であれば何を用いても良い、と説明。速度式の解き方や半減期、速度定数の求め方などは学生の質問したいことではなかったので、それらの説明はしなかった。

5.23/2012 学習相談実施報告

来室学生

一回生 女子 一名

三回生 男子 一名

計 二名

質問内容

一回生

1. 高校で物理も数IIIも履修しなかったため、微分や積分の概念を多用する熱力学がわからない。たとえば気体の膨張-圧縮過程に伴う仕事エネルギーが正しく求められない。P-V 図でそれぞれの過程について面積を求めればよいらしいが、解答と数値だけはあっているが、正負や対応する過程と一致しない。

三回生

1. 示差熱分析の実験で測定した示差熱曲線のデータを持って来た。たとえば安息香酸について、温度を上昇させていったときの示差熱曲線で得られる融点と降下させていったときに求められる融点との間には 40°C 以上の差がでたが、これでよいのか、融点の求め方があっているのか見てほしい。その他、錫や硫酸銅の結果から生成エンタルピーを計算するところについても合わせて見てほしい。

回答内容

一回生

- 1 a. エネルギーの正負について、熱力学では系を中心に考える。系が獲得したエネルギー量は正、失ったエネルギー量は負の値で表わす。たとえば気体が膨張するとき、系は気体で、気体は膨張するのに必要な仕事エネルギーを失うので、仕事エネルギーは負の値で表

わす。

b. 体積変化に伴う仕事エネルギーは $-PdV$ で表わされる。マイナスが付いていることに注意。 圧力一定で体積が V_1 から V_2 に変化する過程について仕事エネルギーを計算させた。あわせて、過程と始状態、終状態の説明をし、変化量は必ず(終状態) - (始状態)で計算するようにいった。

仕事エネルギーは $-P(V_2 - V_1)$ と求められること、また問題プリントの等圧過程の仕事エネルギーが $P-V$ 図の面積で表わされること、一般的には任意の圧力、体積変化についても該当する過程を表わす $P-V$ 曲線と V -軸で囲まれた部分の面積が仕事エネルギー(正負に注意)に相当することを理解させた。

c. 仕事エネルギーは保存量(たとえば位置エネルギー)ではないので、 P, V がどのような過程で変化するかによって仕事エネルギーの値は変る。そのことを問題プリントの過程について説明した。

d. 理想気体の内部エネルギーは温度だけの関数になっている。比熱と並進、回転、振動の自由度との関係について簡単に説明。一応理解できたようであった。

e. 断熱過程の $P-V$ 、 $T-V$ については学生の理解がもう少し進んでからすることにした。

三回生

1. 示差熱分析を実験で用いた経験がないので、適切な回答ができないかもしれないと断った上で、以下のような回答をした。

a. 示差熱の測定は平衡条件下での測定ではないので、温度を上昇、下降させる速度(掃引の速度)の影響を大きく受ける。

b. 示差熱曲線の形は、温度の掃引速度の他、発熱(吸熱)量の大きさ、平衡に達する速度とその温度依存性、平衡温度(たとえば融点)の幅(ゆらぎ)、平衡の可逆性等によって大きく影響される。たとえば固体の融解速度を一次の速度式で表わすと、温度の掃引速度がこれより速いか遅いかで、示差熱曲線の形が異なることは容易に想像できる。

c. 安息香酸の場合、仮に融点を示差熱曲線が裾野から大きく立ち上がった(または下がった)点における接線と温度軸との交点とすると、融解過程(温度上昇)で得られる融点と凝固過程(温度降下)で求められる凝固点の間には 40°C ほどの差が現れた原因は、温度降下時に安息香酸は恐らく過冷却の状態になっていて、凝固点より相当温度が低くなってから凝固し始めたからではないか。実際温度降下時の示差熱曲線は、上昇のときの曲線と比べて、急激に下がっていて凝固が急速に起こったことを示唆している。

d. 融点や凝固点をはじめ、その他一般的な移転温度を示差熱曲線からどのようにして求めるか知らないが、b. で述べた要因を取り入れて示差熱曲線をシミュレーションした限りでは、一義的に転移温度を決めるのは難しいという結果になった。 図参照(こ

の点に関してご教示いただければ助かります。)

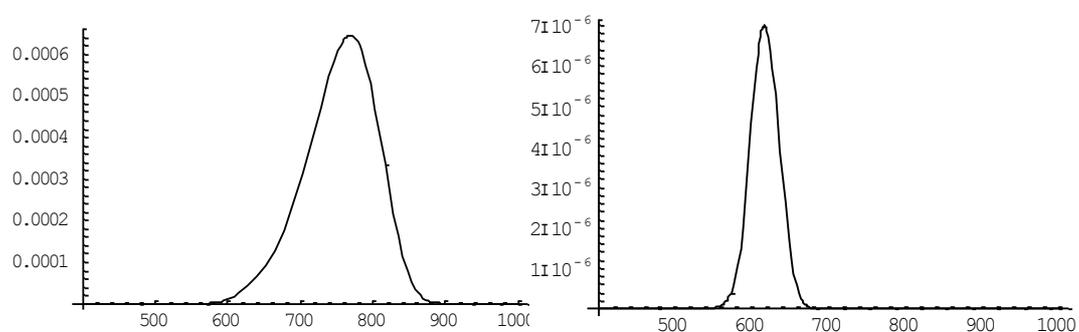


図 融点を 600K として掃引速度を 1/100 にするとシミュレーションでは示差熱曲線が左から右のようになる。

- e. 0-5 分子の結晶水を持つ硫酸銅の生成エンタルピーの値から、脱離した水が気体状態か液体状態にあるのかを考察するところでは、転移温度だけでは決まらない。実際沸点以下で気体状態の水は存在するから、気体または液体の水の生成エンタルピーと比較する必要がある、と回答した。