

5.27/2013 学修相談実施報告

来室学生

- 一回生 女子 二名
- 三回生 女子 一名
- 計三名

質問内容

一回生

1. 基礎化学 B の講義で、式の説明に用いられた記号 \bar{V} の意味 (V との違い) がわからない。

三回生

1. 三回生の学生実験で行っているスチレンの重合反応と重合度の分析に関する試験問題の各設問にどう答えたらいいか、多くの問題に答えられないので教えてほしい。

回答内容

一回生

1. 記号 \bar{V} が使われている式を見せるようにいって、学生がノートにとった式をいくつか見たが、一番わかりやすいのは気体の状態方程式に用いられた記号だったので、理想気体の状態方程式では式 $PV = nRT$ の両辺を n で除して得られる $P(V/n) = RT$ の (V/n) を \bar{V} で置き換えればモル数を含まない状態方程式 $P\bar{V} = RT$ が得られる。

n モルの気体の Van der Waals の状態方程式はよく式(1)のように書かれるが、

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (1)$$

式(1)の両辺を n で除して $(V/n) = \bar{V}$ とおくと、式(2)が得られる。

$$\left(P + \frac{a}{V^2/n^2}\right)\left(\frac{V}{n} - b\right) = RT \Rightarrow \left(P + \frac{a}{\bar{V}^2}\right)(\bar{V} - b) = RT \quad (2)$$

この式はノートの式と同じ形で、 \bar{V} はモル体積 (V/n) であること、また、この量は最早示量変数ではなく、 P や T などと同じように示強変数として扱われるので、他の熱力学の式に \bar{V} が現われるときには、式の両辺で変数の量的関係に整合性があるかどうか注意するべき、と回答した。

三回生

1. 私自身スチレンの重合実験と分子量分析の実験をしたことがないので、多岐にわたる問題の全部に的確に答えることはできないかもしれないと前置きして、学生の質問に順番に答えた。
 - (a) 問題の表の値から判断すると反応時間が長くなると分子量が増加しているが、逆ではないか?

(回答) ゲル浸透クロマトグラフィーの保持時間と重合反応の反応時間を混同している。表の値は反応時間と分子量の関係であって、保持時間（分子量の大きいものほど保持時間は短い）に対して示したものではない。

(b) 表のデータは不十分だ。何が足りないか答えないといけないが、授業では（分子量の）分散を記すように言われた気がするが、それが不足なデータにあたるのかどうか。

(回答) 分散を示しても、分子量が 50000 程度になることを示せないのではないか。何が足りないのかはわからない。反応時間が短か過ぎるようにも思うが、実測の分子量と予想される分子量との差が大き過ぎて何ともいえない。（後で考えると、分子量の検量線をどのようにして得たかを訊ねるべきであった。）

(c) 反応温度が 60°C としてあるが、どうしてなのか。

(回答) AIBN を重合開始剤に用いているので、開始反応が適切な速度で進行し、一定の時間内に所期の高分子量の重合体を得られるように選んだ温度と考えられる。温度が低過ぎると重合反応が遅くなるし、高過ぎると反応が速く進み過ぎて高分子量の重合体を得られなくなる。

(d) 重合反応は実験書の指示通り行われたとして、反応容器をゆすってみた指導教員は分子量 50000 程度の重合体を得られていると判断したのは何故か。

(回答) 重合反応で得られる分子量 50000 程度のスチレンポリマーのトルエン溶液がどの程度の粘性を有しているか知らないが、経験のある教員なら、粘性の程度からおよその重合度が推測できると思う。クロマトグラフィーで得られた分子量が低い理由として、反応溶液が均一に攪拌されていなくて、比較的粘度の低い溶液部分を採取して測定したのかもしれない。

(e) リビングアニオン重合に及ぼす溶媒の極性（トルエンとテトラヒドロフラン）の影響について。

(回答) 相談室にある化学辞典を見て、極性のある溶媒中ではより高分子量の重合体を得られるなど、2, 3 の特徴があることが記されているのでそれを参考にするようにいった。

(f) リビングアニオン重合であることはどのようなことから推測できるか。また何故 - 18°C なのか。

(回答) 反応系に活性なアニオン種が安定に存在するので、重合が相当進行した時点でも、モノマーを追加すればさらにそれだけ重合反応が継続して続くのではないか。AIBNなどを開始剤とする重合反応では重合反応の終期ではモノマーを追加しても重合反応は持続して起これない。反応の持続性の有無が判断材料になるのではないか、また - 18°C はリビングアニオンが系内に安定に存在でき、且つ重合反応が起こる（至適）温度ではないか、と答えた。。

(以上)

5.29/2013 学修相談実施報告

来室学生

一回生 男子 一名

二回生 女子 一名

三回生 男子 一名

計三名

質問内容

一回生

1. 気体定数の次元と理想気体の状態方程式から計算される温度 (K) の有効数字について、計算をみてほしい。
2. 熱力学ででてくる可逆過程や不可逆過程のところがよくわからない。

二回生

1. 熱力学の授業で出てくる記号 d が何を意味しているかわからない。PV 図に関する問題がどうしてもできない。

三回生

1. 三回生実験で凝固点降下の実験を行ったが、何をどう求めたらよいかわからない。

回答内容

一回生

1. 前回同じ質問に来た学生であったので、説明の繰り返しは避け、計算があっているかどうか見たが、SI ユニットを用いた計算が今度もできていなかった。正しい答が求められるまで、式に代入すべき数値をチェックした。
2. 仕事エネルギーと熱エネルギーの区別ができていないので、可逆過程・不可逆過程について一般的な説明をするより、簡単な問題でいいから、解けないまたは理解できない練習問題について、具体的に質問するように勧め、次回それを聞きに来るようにいった。

二回生

1. d は不完全微分量を表わす記号で、保存されない量 (経路に依存する量) の微小変化量を表わすのに用いられる。例えば、仕事エネルギーや熱エネルギーの微小変化を dW 、 dQ のように表わす。別の書き方としては d の代わりに δ を使い、それぞれ δW 、 δQ と書く。不得意な問題に対処するには、

必要な図や式を何度も繰り返し繰り返し書いてみるのがよい。半ば詰んじた問題について質問に来るようにいった。

三回生

1. 「分子量既知の物質を用いて水溶液の凝固点降下係数 K_f を定め、定めた定数を用いて分子量未知の物質の分子量を求め、更には凝固点降下が束一的性質であることを理解する」、という実験の趣旨が理解できていなかった。混乱の原因はベックマン温度計で決める純水の凝固点（相対的）と熱力学的な凝固点 T_f の区別ができていなかったことにある。分子量および濃度既知の物質の水溶液の凝固点降下から、与えられた凝固点降下度と濃度の関係を示す式を用いて何が求められるか、よく理解させた。データの扱いとして、濃度を変えて何度も測定して得られたデータからどのように K_f を求めるのが任意性のない良い方法か、その方法について、平均値を求める、最小二乗法を使う（何を最小にするか）、重みを付ける、などについて簡単に説明した。

（以上）