

5月29日(2017) 学修相談実施報告

来室学生

- 三回生 男子 一名
- 二回生 男子 一名
- 計二名

質問内容

三回生

1. 2次元(平面内)の回転運動(回転子)について、そのシュレーディンガーの波動方程式を、いくつかの前提条件の下に、3次元の自由粒子に対する波動方程式の極座標表現から導き、それを解いて回転の固有エネルギーを求める問題について、解き方の手順が設問方式で与えられているが、全体がわからないので、最後の波動方程式を得るところまで順番に教えてほしい。

二回生

1. 化学数学の授業で、微分方程式に関するテキストの問題で、解き方がわからないのが2題あるので教えてほしい。
2. 物理化学の授業の課題で、オットーサイクルに関する一連の問題を、設問の順番にしたがって解いていったが、途中までしかわからないので見てほしい。

回答内容

三回生

1. 設問の順番にしたがって、換算質量、慣性性能率の定義の説明と、運動エネルギーの表わし方について説明し、その後、問題に与えられている運動エネルギー演算子の極座標表現は、水素原子の電子の運動を記述するシュレーディンガーの波動方程式の角度に依存する部分と同じ形をしていることを、マッカーリー・サイモンの本の該当箇所(式(6.3))を見せて説明した。一通り最後まで問題に関する説明をした後、最初から自分で各設問に答えられるか、納得のいくまでやってみるように言った。最後には設問のすべてに答えられるようになった。

なぜ、座標変換 $x, y, z \Rightarrow r, \vartheta, \varphi$ で演算子 ∇^2 が問題文の式のように表わされるのかについては、計算はかなり面倒なので、まずはそのまま用いればよい、もし必要ならば、やり方を教える、と回答。

(学生には回答しなかったが、3次元に比べて、2次元では比較的容易に、下式の変換ができ、偏微分のいい演習になるので、学生が希望すれば教えることにしたい。

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \Rightarrow \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \xrightarrow{r=\text{一定}} \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \quad (\text{2次元回転子})$$

二回生

1. いずれの2題も変数分離法で解けるもので、学生は式の形が最も単純な $dy/dx = xy$ から少し変わると、そのことに気付かなかった。わかれば簡単で、後は自分で解を求めることができた。
2. オットーサイクルの各過程が PV 図に示されており、各過程について、熱エネルギー、仕事エネルギー、エントロピー変化を求め、最終的には、オットーサイクルについて定義された仕事効率を求めればよいのだが、断熱過程の状態方程式 $pV^\gamma = \text{一定}$ または $TV^{\gamma-1} = \text{一定}$ をどのように用いるか、わからなかったようである。仕事効率を除いて、他の設問については解答と一致する結果が得られたので、自分であらためて効率の計算をしてみるというところで、この日の学修相談は終わった。

5月31日(2017) 学修相談実施報告

来室学生

二回生 男子 一名
一回生 男子 一名
計二名

質問内容

二回生

1. オットーサイクルの仕事効率を自分で求めてみたが、矢張り正しく結果を得られないので、見てほしい。

一回生

1. 化学基礎 B の授業で課された熱力学の問題で、エンタルピーの定義、定容、定圧比熱に関連する問題がよくわからない。
2. 水分子の双極子能率が与えられていて、その値から分離電荷の値(大きさ)を求める問題に正しく答えられているか、見てほしい。

二回生

1. オットーサイクルの仕事効率 η の定義にのっとって正しく計算できていないのではないかと、私の解答例を参考に、正しく計算して、最終的に下式が得られるまで、何処を間違えてい

$$\eta = \frac{Q_{12} + Q_{34}}{Q_{12}} = 1 - \frac{T_3 - T_4}{T_2 - T_1} \Rightarrow \eta = 1 - \left(\frac{V_1}{V_3}\right)^{\gamma-1}$$

るのか、自分で確認しながら正しく仕事効率を計算してみるように、と回答。最後には正しく計算できて納得したようであった。

一回生

1. 最初に、仕事エネルギーや熱エネルギーの変化量はどのような過程を経て得られたものか、過程ごとに変化量が異なるので、いずれも状態量ではない、と強調。一方、内部エネルギーは状態量であるので、熱エネルギーを $\delta Q/T = dS$ 、仕事エネルギーを $\delta W/P = -dV$ というように、(積分分母を用いて) 下式右辺のように表わすと、内部エネルギー U は変数を S と V とする関数として表わされ、

$$dU = \delta Q + \delta W \Rightarrow dU = TdS - PdV$$

エンタルピー H は、例のルジャンドル変換で、変数を S と P に変えることで、 $H = U + PV$ と内部エネルギーから自然に導かれる、と説明。その後で、定圧過程では、定容過程に比して、体積変化に伴う仕事エネルギーが必要な分だけ、熱エネルギーを多く必要とすること、したがって定圧比熱の方が定容比熱より大きくなることを説明。

熱力学変化では、どのような条件下で変化(過程)が起こるか、常に注意しておかなければならない。したがって、厳密に言うと、エンタルピー変化の式として与えられた下式

$$dH = dU + PdV$$

は、定圧過程と条件を付さない限り、誤解を招くので、全微分ならば、下式のように表わさなければならなし、

$$dH = dU + d(PV)$$

定圧過程であれば、以下のように P を付して書いておくと、誤解がなく、定圧比熱の意味がよくわかる、と回答。

$$(dH)_P = (dU)_P + P(dV)_P = (\delta Q)_P - P(dV)_P + P(dV)_P = (\delta Q)_P$$

2. 双極子能率を OH の結合の長さから計算していたが、複数の結合があるときには、個々の双極子能率をベクトルとして合算しないといけないことがわかっていなかった。電荷や結合長の単位は正しく用いていたので、ベクトル和とすると、双極子能率の腕の長さは 2 倍になることに注意して計算するように、また計算結果が正しい範囲にあるかどうかは、例えば HCl の双極子能率の大きさから求められた電荷分離(イオン性)の割合は約 20%程度なので、それと比べて求めた水分子の電荷分離の値が合理的かどうか、考えてみればよい、と回答。

以上