

5月14日(2019) 学修相談実施報告

来室学生

三回生 男子 一名

一回生 男子 一名

計二名

質問内容

一回生

1. ボーア軌道のところを授業のテキスト(マクマリー)とプリントで習っている。プリントに書かれた $E_n = -m_e e^4 / 8\epsilon_0^2 h^2 n^2$ が、位置エネルギーなのか、運動エネルギーなのか、何のエネルギーを表わしているのかわからない。
2. 原子の電子軌道のところで、方位量子数 l と磁気量子数 m_l が出てきて、それらが特定の値しかとれないことがテキストに記されているが、これらは覚えるしかないのか。

三回生

1. 無機化学のテキストで、1次元の箱の中の粒子の固有関数と固有エネルギーを求めるところの説明で、波動方程式そのものとそれを一定の境界条件の下で解くところがよくわからない。例えば一般解を $A \sin kx + B \cos kx$ とする理由。

回答内容

一回生

1. 講義プリントの E は全エネルギーで、それは運動エネルギー T と位置エネルギー V の和で表わされる。位置エネルギーはクーロン力 F に基づくエネルギーなので、万有引力に基づく位置エネルギーと同様、距離に反比例する。それには、力 F と位置エネルギー V の関係式(1)を

$$F = -\frac{dV(x)}{dx}, \quad F = \frac{A}{x^2} \quad (1)$$

$[\infty, x]$ の範囲で積分して、無限遠での位置エネルギー $V(\infty) = 0$ を基準にとると、 $V(x)$ として式(2)が得られることからわかる。

$$V(x) = \frac{A}{x} \quad (2) \quad \Leftrightarrow \int_{\infty}^x F dx = \left[-\frac{A}{x} \right]_{\infty}^x = -\frac{A}{x} = -\int_{\infty}^x dV = -[V]_{\infty}^x = -V(x)$$

A は電荷の積に比例するので、核電荷(プラス)と電子(マイナス)の間に働くクーロン力では A は負の値をとる。(積分がわかりやすいように荷電粒子間の距離を x として説明)

T と V の式がわかったので、ボーアの考えから、全エネルギーの式を得るところについては、学生にプリントの式と手持ち資料の式を自分で読んで理解して貰った。

2. 量子論をまだほとんど習っていないので、原子の電子軌道で現れる量子数、特に質問の方位および

磁気量子数については、まず規則として覚えるのがよい、「覚える以外に方法はないのか」と疑問に思ったことは素晴らしいことだ、と回答した上で、ミクロの世界では、私たちが確かに知ることができるのは固有状態と呼ばれる状態で、固有状態は(空間的に)お互いに直交していることを前提にすると、球形(全対称)の1s-軌道からスタートして、空間的に1s-軌道に直交する(最も簡単な)空間の分割法には4つあり、3つはそれぞれxy-平面、yz-平面、zx-平面に対して反対称の状態、これら3つはp-軌道と呼ばれる軌道に対応する。残る1つは同心の球面で球を分割すればよく、これは2s-軌道に対応する。この議論をd-軌道に拡張すれば、d-軌道には5種類あることもわかる、と分割の絵を書いて説明。このようにしてテキストにある電子軌道の図を、視覚的に捉えることができたと思う。

三回生

1. 本人は先の一回生への説明を聞いていたので、 E が「運動エネルギー T 」と「位置エネルギー V 」の和であることを理解しているとして、ハミルトニアン of 簡単な説明から始めた。波動方程式のハミルトニアンが $T+V$ で表わされ、 T を運動量を用いて $T = \frac{(p_x)^2}{2m}$ と表わし、運動量 p_x を演算子 $\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} = -\frac{i\hbar}{2\pi} \frac{\partial}{\partial x}$ で表わすと(何故かは説明しなかった)、運動エネルギーの演算子が得られ、位置エネルギー V はそのままの形でよいので(位置の変数は演算子としては掛け算であるので)、これらから簡単に1次元の波動方程式が書ける。3次元への適用も簡単、と説明した上で、
1次元の箱の中の粒子の固有関数が $V=0$ のところでは、波動方程式の形から、2回微分すれば符号を逆にしてもとの関数が得られるものが解であることがわかる。それらは $\sin ax$ 、 $\cos ax$ で、これら2つの(特殊)解の1次結合 $A \sin ax + B \cos ax$ が一般解になっている、任意定数 A, B は境界条件(箱の両端では粒子の存在確率はゼロ)から一義的に定めることができる。波動方程式は2階の微分方程式になっているので、解には任意定数が2つ含まれることに注意、と回答。学生の疑問は解消したようであった。

5月16日(2019) 学修相談実施報告

来室学生

四回生 男子 一名

一回生 男子 三名 女子 二名

計六名

質問内容

四回生

1. 卒業研究のテーマで、ある物質の物性と反応を調べているが、その物質の(酸)解離平衡定数の求め方がわからない。

一回生

1. テキスト(マクマリー)8章の問題 8・4、8・5、8・6 の解き方、エンタルピー、 PV で表わされる仕事エネルギーとその正・負(出入り)がよくわからない。(五名の質問はほぼ共通していたので、回答内容としてはまとめて記載)

回答内容

四回生

1. 質問の化合物の化学構造に曖昧なところがあったので、わかる範囲で構造を調べるようにいい、調べた結果わかった化学構造から、考えられる化学平衡は酸解離平衡であるので、平衡定数は $A + B \rightleftharpoons C$ の一般式に倣って表わせばよい、そこからどのように展開するのかは、平衡定数の問題が解決してからまた質問に来ればよい、と回答。

一回生

1. 質問の問題に共通して学生の理解を妨げているのは、(a)エネルギーの保存則とエネルギーの正・負、(b)(体積変化に伴う)仕事エネルギーが $-P\Delta V$ で表わされること、(c)エンタルピーの概念、と考えられるので、これらについて順番に以下のように説明した。
 - (a) まず何を(観測の)対象としているか、対象を「系」と呼び、系が受け取った量を正、失った量を負で表わす。エネルギーには熱エネルギーと仕事エネルギーがあり、それぞれは保存されないが、総和は保存される。
 - (b) $-P\Delta V$ が仕事エネルギーを表わすことを、単位面積当たりの力 F/S が圧力であることを用いて、直方体の体積変化を図形で表わし、それに必要な仕事エネルギーが $F \times (\text{平面の移動距離})$ で表わされ、それが $-P\Delta V$ に等しくなることで説明。
 - (c) 熱力学の第一法則は、 $\Delta E = \Delta Q - P\Delta V$ で表わされるが、体積を一定にしたままの変化では、 $-P\Delta V = 0$ なので、エネルギー変化量は熱量の変化に等しくなる。すなわち $\Delta E = \Delta Q$ である。一方、圧力一定の下での変化では $-P\Delta V \neq 0$ なので、 $\Delta E \neq \Delta Q$ である。そこで第一法則の両辺に $\Delta(PV)$ を加えた式 $\Delta E + \Delta(PV) = \Delta Q - P\Delta V + \Delta(PV)$ を考えると、等式は $\Delta(E + PV) = \Delta Q + V\Delta P$ と書き直すことができる。圧力が一定のときには、 $V\Delta P = 0$ となるので、そのときの熱量変化は $E + PV$ の変化に等しくなる。したがって、 H を $H = E + PV$ で定義し、これをエンタルピーと呼ぶ。すなわち、一定圧力下の変化では、熱量の変化量はエンタルピーの変化量に等しい ($\Delta H = \Delta(E + PV) = \Delta Q$)。

以上の説明の後、エンタルピー変化や仕事エネルギーとその正・負(向き)を問う問題に解答して貰ったが、テキストに与えられている条件設定は親切ではないし、場合によっては誤りだと思う。
例えば問題 8・5 では反応式とエンタルピー変化が次式で与えられている。



計算では、0.5mol の水素を大気圧下で反応させたときの体積変化 $\Delta V = -5.6\text{L}$ を与え、そのときの ΔW 、 ΔE の値を求めさせているが、式(1)の ΔH° の値が何モルの水素についてのものか、わかるはずがない。データ表(アトキンス)から水の標準モル生成熱を探すと、 $\Delta H_f^\circ = -242 \text{ kJ/mol}$ とあるので、式(1)の値は水素 2 モルについての値だと判断できるが、化学反応式の化学量論係数はモル比であって、反応したモル数を一義的に示すものではない。熱力学エネルギー量の単位を kJ と kJ/mol とで使い分けているが、問題や例題から見る限り、不十分で不親切な使い分けに思われる。

また、仕事エネルギーの計算では、SI 単位を用いなくて L と atm を使い、最後に L·atm と J との換算係数を用いて J 単位で解答しているが、これから先のことを考えると、誤りなく計算するには、SI 単位系を一貫して用いるべきだと思うし、学生には総て SI 単位で計算するように勧めた。少なくとも質問の問題に関しては、正しく解答できることを、答合わせをして納得したようであった。

以上