

5月28日(2019) 学修相談実施報告

来室学生

- 三回生 男子 一名
- 一回生 女子 二名
- 計三名

質問内容

三回生

1. 学生実験の示差熱分析の実験で、安息香酸の融解熱を求めたが、文献値より20%ほど小さい値であった。実験法や解析に問題があるのか、許容範囲としてよいのかわからない。

一回生

1. 授業の演習課題で、水酸化ナトリウムと炭酸ナトリウムを一定量含む水溶液を塩酸水溶液で滴定し、2種の指示薬フェノールフタレインとBPBの変色点までの滴定量から、それぞれの塩基の含有量(g単位)で求める問題の解き方がわからない。
2. エンタルピーとエントロピーの違いがよくわからない。
3. 質問2に関連して、教科書(マクマリー)の問題で、自発変化(自然に起こる現象で、図は気化や昇華をイメージ)に伴う、エンタルピー、エントロピー、自由エネルギー変化(それぞれ ΔH 、 ΔS 、 ΔG)の正・負を答えるよう求められているが、考え方がよくわからない。

回答内容

三回生

1. 質問では、装置系か試料に関することかはっきりしない点があったので、最初に実験方法を確認した。実験は数回行っていたが、解析に用いた示差熱曲線(図は持ってきていない)は、得られた中で最も理想に近いものを一つだけ選んで、実験書の式に基づき融解熱を求めていた。一般的に言って、融解熱などの熱力学データに伴う誤差は小さいと考えられるので、20%の誤差は大きいように思うが、誤差の発生が解析法に基づくかどうかはわからなかったので、試料の安息香酸の純度や熱安定性(反応や気化)について確かめてはどうか、と回答した。参考になるかどうかかわからないが、昔、ある有機化合物の融点を測定したが、融点近辺でゆっくり温度を上げて行く時、慎重に温度をゆっくり上げればゆっくり上げるほど、試料は低い温度で融け、融点が定まらなかった。それが化合物の熱反応に起因するとわかるまでに時間がかかった自分の経験を話しておいた。

一回生

1. 問題は示差滴定と呼ばれる方法に関するもので、共存する塩基や酸のそれぞれの濃度を求めること

ができる。問題にある系で、塩酸水溶液を滴下していくとき、溶液の pH がどのように変化するか、概形を描き、それぞれの指示薬の変色点がどこか説明した。その上で、濃度は問題のものとは異なるが、水酸化ナトリウムと炭酸ナトリウムの混合水溶液を 0.1N の塩酸水溶液で滴定したとき、溶液の pH と滴下量 x との関係を表わす図(下図)を見せて、点②がフェノールフタレインの、点③が BPB の変色点で、 $A-B$ が水酸化ナトリウムを中和するのに要した量になることを示した。

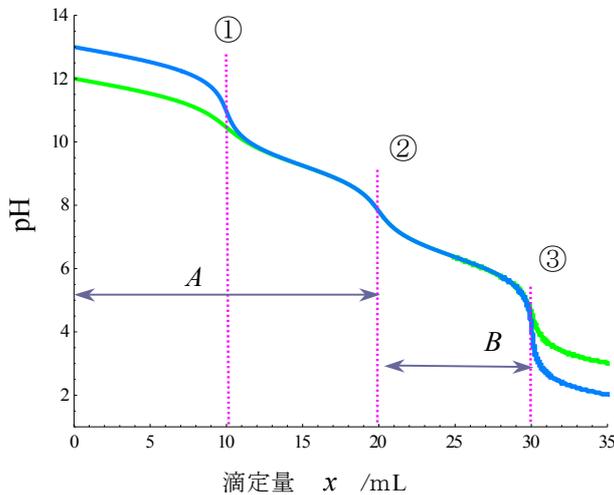


図 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$ 等モル混合水溶液の
HCl水溶液による滴定曲線(計算式)
 $K_1 = 4.3 \times 10^{-7}$ 、 $K_2 = 5.6 \times 10^{-10}$ 、 $C_0 = 0.1$ 。
比較のために $C_0 = 0.01$ を緑線で示す。

(変色点における滴下量から、それぞれの塩基の濃度が求められることは、変色点における pH と塩基の解離定数の値から、その pH において溶液中に存在する各イオンの濃度が求められることを説明すれば、よかったかもしれないが、式が複雑になるので、今回は省略した。)

2. エンタルピーとエントロピーはもちろん違う。エンタルピーはエネルギーの次元 J をもつが、エントロピーは熱量を温度で除して定義されるので、その次元は J/K である。エンタルピー H は内部エネルギー E を用いて $H = E + PV$ で定義されるが、その変化量は、圧力一定の過程では、熱量の変化に対応する。したがって熱量と考えておいてもよい。エントロピーの変化は、「宇宙のエントロピーは増大する」といわれるように、孤立系(系+外界)のエントロピーの変化量は常に ≥ 0 である。可逆変化ではエントロピー変化はゼロである。熱力学におけるエントロピーの概念は原子・分子の存在を前提にしないので、乱雑さとエントロピーの関係は別の考え方との方がよい、と回答。
3. 温度一定の過程では $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ の関係があるので、大まかにはこの式に基づいて答えればよい。気化や昇華には(熱)エネルギーを要するので $\Delta H > 0$ 、一方テキストによれば、図の変化は乱雑さが増す(体積が増す)ので $\Delta S \gg 0$ 、と考えると、 ΔG の式から第 2 項が支配的になるので、 $\Delta G < 0$ になる、と考えればよい。このように、 ΔH 、 ΔS 、 ΔG の値の正・負から、過程が自発変化か不自発変化であるかを知ることができる。ただし、厳密な議論には、考えている変化・過程がどのような条件で起こるか(例えば P 、 T 一定)、詳しく一義的に指定しなければ、それらが自発的かどうかには答えられない、と回答。

以上