

12月4日(2017) 学修相談実施報告

来室学生

四回生 男子 一名

計一名

質問内容

四回生

1. カルボキシ基を側鎖に持つ高分子のカルボキシ基の濃度は、どのようにしたら決めることができるのか。
読んでいる論文では電気化学的な方法が用いられているがよくわからない。

回答内容

1. 自分ならどんな方法を考え付くか、疑問を持つだけでなく、その疑問に自分で答えてみるのが大切だと話して、最初に学生にどんな方法が考えられるかを尋ねた。例えば、
 - (i) すぐに思いつくのは、カルボキシ基は酸性を示すので、中和滴定が使えるのではないかと。
 - (ii) カルボキシ基と(特異的に)反応する化学物質があれば(例えばイオン交換)、反応させた後、未反応の化学物質濃度から、カルボキシ基の濃度を算出する。
 - (iii) カルボキシ基-C=Oに固有の伸縮振動の赤外吸収スペクトルの吸収強度を測定し、それを-C=Oの数が分かっている標準試料の赤外吸収強度と比較することによって、未知試料の単位質量当たりの濃度(数)を知ることができる、
等々の方法が考えられはしないか？
電気伝導度の測定は、本質的には(2)の方法と考えればよい。3回生の実験で電導度滴定法を習ったと思うので、実験書などを読み返してみればどうか。論文で用いられた方法がよくわからないのであれば、次回までに論文を読んでみる、と回答。

12月5日(2017) 学修相談実施報告

来室学生

二回生 男子 一名

三回生 男子 一名

四回生 男子 一名

計三名

質問内容

二回生

1. 学生実験のキレート滴定のところが分からない。錯形成の平衡定数は理解できているが、滴定曲線や図の pM が何を表しているのかわからない。

三回生

1. 授業の課題で、振動-回転準位のエネルギー間隔が回転準位の量子数に依存すること(量子数とともに狭くなること)を示さなければならないが、どうすればよいか分からない。P-枝、Q-枝もよくは分からない。

四回生

1. キャピラリーを用いた微小液滴の作製に関する論文に興味を持ち読んでいたが、論文で用いられている capillary number が、自分が実験で実現できている値と大きく違う。特に、実験結果をまとめた論文の Fig.2 の縦軸の capillary number C_{ai} が分からない。

回答内容

二回生

1. プロトンの場合、プロトン濃度を、解離定数、イオン積、電荷均衡、物質保存等々の等式からなる連立方程式を解いて求めたのと、全く同じようにして、解離定数の代わりに錯形成定数を用いて、連立方程式を解き、金属イオンの濃度 $[M^{n+}]$ を求めればよい。 pM は $-\log[M^{n+}]$ の意で、 pH や pKa と同じである、 $-\log[M^{n+}]$ を滴定量に対してプロットすると滴定曲線が得られる、と説明。実験書にある中和滴定曲線と錯イオン滴定曲線の比較は、縦軸・横軸が示す量はそれぞれ異なるが、中和滴定と同じように考えて、滴定曲線から滴定の終点が見い出せることを説明している。 $-\log[M^{n+}]$ は基準濃度との電位差(ネルンストの式)として測定される。 pH も電位差として測定していることを理解しておくように言った。

三回生

1. 並進運動、回転運動、振動運動について、量子化によるエネルギー準位と量子数について簡単にまとめて話をした後、回転準位について、光の吸収による吸収遷移とエネルギー間隔を量子数 J と回転定数 B で表すとどのようになるかを説明し、自分で計算して結果を教科書の式で確かめるようにいった。その後、授業の課題に答えるには、振動-回転遷移を考えて、選択側 $\Delta v = +1$ (常温ではプラスだけでよい)、 $\Delta J = \pm 1$ から、吸収が観測される位置(バンド)のエネルギーと隣り合うバンドの間隔を求めなければならないこと、その際重要なことは、振動準位が異なると(振動励起)、慣性率を用いて定義される回転定数 B は一般的に振動準位毎に異なることを考慮することである。振動準位 $v = 0$ 、 $v = 1$ の回転定数を B_0 、 B_1 とすると、それぞれの回転-振動エネルギーは式(1)、(2)のように表されるので、

$$E_{0,J} = \varepsilon_{v=0} + B_0 J(J+1) \quad (1)$$

$$E_{1,J} = \varepsilon_{v=1} + B_1 J(J+1) \quad (2)$$

$v=0 \rightarrow v=1$ 、 $\Delta J = +1$ の遷移に伴うエネルギー(バンド位置)は式(3)で表わされる。これより、バンド間隔は J に依存し、 $B_1 < B_0$ であれば、バンド間隔は J の増加とともに減少することが示せる、と回答。この計算を、学生は自分で納得できるまでやってみて、最後には理解したようであった。

$$\begin{aligned} E_{1,J+1} - E_{0,J} &= \varepsilon_{v=1} + B_1(J+1)(J+2) - \{\varepsilon_{v=0} + B_0 J(J+1)\} \\ &= \varepsilon_{v=1} - \varepsilon_{v=0} + (B_1 - B_0)J^2 + (3B_1 - B_0)J + 2B_1 \end{aligned} \quad (3)$$

(テキストの式(3.15)に相当)

P-枝、Q-枝や、回転定数が振動準位によることなどは、極く簡単な説明にとどめておいた。選択側については説明しなかった。

四回生

1. 質問の capillary number については知らない、と回答。

Fig.2 の capillary number C_{ai} 、 C_{ao} は、それぞれ $C_{ai} = 4\eta_i Q_i / (\pi \gamma D_f^2)$ 、 $C_{ao} = 4\eta_o Q_o / (\pi \gamma D_f^2)$ で定義されている。縦軸は log スケールで、横軸は通常の線形スケールで表わされていて、縦軸は $1-10^{-6}$ の範囲を、横軸は $0-1.2$ の範囲をカバーしている。学生に capillary number の次元を尋ねたところ、無次元であると答えたので、数値の違いは単位の取り方によるものではない、両方で数値が大きく変わる可能性があるのは Q の流速の差ではないか、ただし、実験方法の詳細が分からないので、2 つの液体の流速比を何万倍も変化させられるかどうかは判らない、と回答。微小液滴は研究対象にしていたことがあったので、懐かしく、ミクロンサイズの微小液滴 1 個を顕微鏡下で捕らえ、蛍光寿命を測定していたことなどを、学生に少し話した。質問の論文を読めば、答えられるところがあるかもしれない、どうかと尋ね、論文のコピーを貰って次回までに読んでおくことにした。

(以上)