

7.02/2012 学修相談実施報告

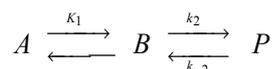
来室学生

三回生 男子 一名 女子 一名

計二名

質問内容

1. 凝固点降下の実験をした。基準物質の濃度を変えて水の凝固点を測定し、それを濃度に対してプロットしたが、それから未知試料の分子量をどのようにして求めたらよいかわからない。
2. 前回質問した「なぜ等吸収点が現れるか」ということと、Lambert-Beer の法則とがどう関係しているか、なにか関係があるのか。
3. 速度定数や平衡定数、初期条件等が与えられている種々の反応機構について、与えられた条件下での見掛の速度定数 k_{obs} を求める問題で、簡単な最初の問題には答えられるが、少し複雑になるとわからない。
たとえば、次の反応機構の k_{obs} はどのようにして求めたらよいかわからない。



回答内容

1. 凝固点降下度は物質の束一的性質の一つで、降下度は物質の種類に依らず、そのモル濃度と溶媒だけに依存することをしっかり理解しておくこと。基準物質の水溶液について得られた凝固点の変化 ΔT とモル濃度 $[M]$ の比例関係から、比例定数 K_f を求め、未知試料について得られた凝固点降下の値 ΔT (未知試料) を K_f で割れば、未知試料の分子量が得られる、と説明。
学生は ΔT vs. $[M]$ プロットを `gnuplot` を用いて描いていたので、`gnuplot` には ax の関係式を用いること(原点を通るので、 $ax+b$ ではない。)、得られた係数には誤差 $\pm \Delta a$ があるので、分子量の計算にも誤差を付して答えるとよい。得られる分子量の最大値と最小値は $\Delta T(\text{未知試料})/(a - \Delta a)$ 、 $\Delta T(\text{未知試料})/(a + \Delta a)$ なので、分子量の誤差はそれから考えればよい、と付け加えて説明した。
2. 等吸収点が現れる原因の一つとして化学平衡が考えられるが、逆は真ならずで、いろいろな原因やそれらが複合して、測定範囲内でたまたま等吸収点や擬似等吸収点が見られることはよくある、と説明。Lambert-Beer の法則と等吸収点が現れるかどうかとには、直接関係がないと思う。むしろ Lambert-Beer の法則がどのような仮定から導かれるか、したがってそれらの仮定がどのような場合成り立たなくなるのか、などが重要である。式を示して、式自体の誘導は簡単に直ぐに導かれる、と回答した。

3. 見掛の速度定数 k_{obs} をどのように定義しているか、たとえば A についてみれば、それは下の式で定義されていると考えればよい、と説明。

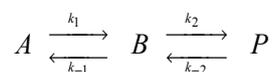
$$\frac{d[A]}{dt} = -k_{obs}[A]$$

k_{obs} を求めるには

- (1) 与えられた反応機構に現れる分子種すべてについて速度式を書く。
- (2) 与えられた条件、平衡や初期条件についての式をすべて書く。
- (3) (1)、(2)で得られた式すべてから A 以外を消去し、A に関する速度式を求め、見掛の一次反応(一次以外になる場合もある)速度式の速度定数を k_{obs} とすればよい。

以上の説明の後、学生が実際に問題を解いてみて、解けることを確かめた。

その上で 下の反応式で表わされる速度過程は、連立微分方程式として簡単に解くことができるので



もし、興味があれば説明する、と回答した。

7.04/2012 学修相談実施報告

来室学生

三回生 男子 一名 女子 二名

一回生 女子 一名

計四名

質問内容

三回生

1. 3種の異なる酸(塩酸、酢酸、シュウ酸)の水酸化ナトリウム水溶液による中和滴定を電導度測定で行ったが、滴定曲線の形が酸の種類によって鋭角 V-字、丸い V-字、増加型折れ線、のよう異なるのはどうしてか、その理由を知りたい。
2. 示差熱曲線の測定から、硫酸銅の結晶水の脱離反応の反応エンタルピーを求めたが、文献値の半分以下の値しか得られなかった。どこか間違っているところがあるのかどうか知りたい。
3. 反応速度のところで、活性化エネルギーと衝突因子の意味がわからない。また、ある反応の反応次数を求める方法について教えてほしい。

一回生

1. クラウジウス-クラペイロンの式を変数分離を用いて誘導する方法がわからない。

回答内容

三回生

1. 実験について説明をさせ、何を聞きたいかをはっきりさせた。電導度を与える式は基本的に次式なので

$$A = \sum \lambda_i C_i$$

学生が書き写していたイオンの当量電導度の値を参考に以下の説明をした。

(a) 酢酸の滴定曲線については、酢酸の解離定数が小さいので、滴定量 $x=0$ のところで溶液中にあるイオンの濃度が低いことから、電導度が小さいことがすぐわかる。塩基の滴下と共にイオンの濃度が増加するので、滴定曲線が増加型折れ線になることが容易に想像される。

(b) 同様に塩酸の場合には存在するイオンの濃度が高く、かつ電導度の高い H^+ の濃度が最初高く、次第に減少すること、また当量点を過ぎると OH^- 、 Na^+ が増加していくので、凹型の曲線になると予想される。

(c) シュウ酸の場合には、電導度の値が今わからないので、何ともいえないが、電導度が小さいのではないかと。それが原因で丸い V-字型になるかどうかは確信が持てないが、

と説明、その上で、pH を縦軸にとる滴定曲線の式は簡単に得られるので、それと同じようにして電導度と滴定量との関係式を求めることはできる。これまで後者はやったことがないが、できれば今度までにプロットしておく、

回答した。(後でシュウ酸の電導度を調べると、単位電荷当たりで比べてもそれほど小さな値ではなかったので、学生への回答は正しくなかった。滴定曲線は $HCl-NaOH$ 系では当量点の近傍ではシャープな V-字型になることが、滴定曲線の関数形を求めてみて、そのプロットからわかった。シュウ酸の 2 段階解離を考慮すると、丸みを帯びてくるのかもしれないが、それはまだ確かめていない。)

2. 標準試料に基づく測定系の検定、データから生成熱を求める計算、について説明を受けたが、特に気の付くミスはなかった。しかし実験で学生が得た値は、文献値の $1/2$ から $1/4$ であった。脱水反応が起こる温度が 1, 2 段目と比べて 3 段目の方が大分高いので、装置定数は高い温度で検定して得たものの方がベターだと思うが、どうかと聞いた。しかし学生が安息香酸、錫を用いて求めた装置定数に大きな違いはなかった。また、学生が測定した示差熱曲線を見てみたが、3 段目の発熱量が 1, 2 段の 2 倍近くあるようにはどうしても見えないので、な

ぜ反応熱量が1, 2段目で文献値の1/2程度、3段目に至っては1/4程度でしかも1, 2段目より小さく測定されたかはわからない、と回答した。

3. 反応が気相反応だとして、衝突毎に反応が起こる場合、衝突時のエネルギーがあるエネルギー以上でないと反応が起こらない場合、衝突時の分子の反応に好ましい配向、について簡単に説明し、これらを衝突数 Z_{AB} 、活性化エネルギー E_a 、立体因子 $p < 1$ として表わすと、速度定数はこれらの積 $pZ_{AB} \cdot \exp(-E_a/RT)$ で表わされることを説明した。

反応次数の求め方については、一次反応と二次反応の区別ができれば十分で、それには(a)速度式を解いた積分形でのプロットの比較、(b)半減期の比較—一次反応では半減期は濃度に無関係、二次反応では初濃度の逆数に比例、(c)濃度の時間変化を表わす曲線の形状の比較—一次は指数関数であるが、二次反応では濃度は反応初期には急激に減少するが、時間が経てば減少速度はどんどん遅くなる、ことを判断基準にすればよい。もし、興味があれば n 次反応についても簡単に速度式が解けるので、そのプロットをすればよい。 n 次反応の半減期も式で表わされるし、以前は図形解析の方法もあったが、今はパソコンで大抵のプロットは簡単にできるので、 $n=3$ とか 1.5 を用いてプロットし、データーと比較して、もっともよく合う n を定めればよい、と回答した。

一回生

1. 相平衡の関係から次式が得られることは、わかると答えたので、

$$\frac{dP}{dT} = \frac{P\Delta H_v}{RT^2}$$

この式について変数を分離するとはどういうことかを説明した (dP 、 dT も加減乗除できるものとして取り扱ってよい)。変数分離後の積分はできたので、納得したようであった。

7.06/2012 学修相談実施報告

来室学生

三回生 男子 一名 女子 一名

計二名 内一名は別の時間帯に実施

質問内容

1. 演習問題の基本的な有機反応の生成物について、何ができるか良く分からない。恐らくテキ

ストのまとめの基本反応を参考にすればよいと思うのだが。

2. 見掛けの速度定数 k_{obs} を求める問題で、簡単な最初の問題から全くわからないので、教えてほしい。
3. 磁化率の測定結果から不対電子数(スピン角運動量)を求める実験で、求めた磁化率の値が小さ過ぎるがどうしてかわからない。また、その求め方として磁化率を $S(S+1)$ に対する直線プロットから求めるようだが、そのやり方および理由がよくわからない。

回答内容

1. 有機反応、特に合成反応は全く駄目なので、答え方や覚え方について適切なアドバイスはできない。学生のいうように、テキストには基本的な有機反応をまとめて一覧にしてあるので、そこから一つ一つ対応または類似した反応を見つけ、自分で答を考えてみるようにいった。
2. 問題で一番簡単な枝分かれ反応について見掛けの速度定数の説明をした後、7月2日の同じ質問に対する答と同じように、見掛けの速度定数を求める基本的な方法について説明し、それを完全に理解するようにいった。その上で、平衡や定常状態を含むやや複雑な反応機構の見掛けの速度定数 k_{obs} を求めさせた。計算力はあるので、最終的には自力で正解が得られるようになった。
3. 測定で得られた磁化率の値が文献値の半分程度しかない理由はわからない。装置の検定もし、計算も間違っているようにはなかった。(後で考えると、体積磁化率とモル磁化率を混同しているのが原因ではないかと思うが、そのチェックはしなかった。) 磁化率 χ の $S(S+1)$ に対する直線プロットから S を求める必要性についてはわからない。 S の値は整数か半整数なので、 χ vs. S の非線形プロットの方が、 S の値の判断には直接的であるし、非線形プロットの仕方にも習っているので、その方がよいと思う、と回答した。更に、直線プロットが必要であれば、parametric plot を使えば、 χ を $S(S+1)$ に対してプロットするのは容易にできるので、試みてはどうか、と付け加えた。

以上