

7.08/2013 学修相談実施報告

来室学生

- 一回生 女子 一名
- 三回生 男子 三名
- 計四名

質問内容

一回生

1. 原子の電子構造の最初のところからわからない。特に方位量子数など量子数がわからない。

三回生

1. 電導度滴定の実験を行っているが、シュウ酸水溶液を苛性ソーダー水溶液で滴定し、電導度 vs. 滴下量のグラフを得た。形はVとU字型の中間ぐらいの形をしており、当量点と思われるところで、元の溶液と加えた溶液の体積比がおよそ1:1になっている。それで正しいかどうか知りたい。
2. 錯体の生成定数を求めるために分光測定をしているが、得られた錯体生成定数と錯体の吸収について、用いた金属イオンとの関係を考察するように言われた。どのように考えたらよいか。

回答内容

一回生

1. 説明でわからないことがあれば、聞き流さないで必ず「そこがわかりません。」と言うように伝えてから、学生が持ってきた教科書に基づき、量子論のきっかけになったラザフォードの散乱実験、バルマー系列、ボアーモデルとその破綻、トムソンの電子散乱と電子の波動性、ド・ブロイ波、ド・ブロイ波と電子軌道、波動方程式とその形、量子数の数と方程式の次元、等について説明した。物理は習っていたとのことで、数式はフォローできるようであった。一気の説明であったので、ひとまず今日説明したところまでを自分で整理し、それができてから原子の電子構造について教えるので、そのときまた来てはどうか、と回答した。

三回生

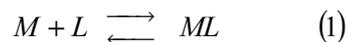
1. 滴定曲線の形は、溶液中に存在するイオンとその濃度およびイオンの電導度(移動度)で決

まる。したがって滴定途中の溶液について、これらの値から伝導率を計算できるので、pH と滴定曲線を描いたときのように、伝導率 vs. 滴下量の式を求めることができる。およその形たとえば滴定初期や中和点を大きく越えたところでの漸近線は水素イオンや水酸化物イオンの伝導率で近似できるので、それぞれの濃度を求めればよい。当量点付近の伝導率を求めるには存在する各イオンの濃度を正確もとめなければならないが、それにはシュウ酸の2段階解離を厳密に考慮しなければならないかもしれない(強酸と強塩基では伝導率による滴定曲線はシャープな V 字型になる)。ただシュウ酸と苛性ソーダーの当量点は $NV = N'V'$ の式から計算して確かめればよい。体積比で1:1のところを当量点になるので、学生の実験結果の説明はそれでよい、と回答した。

2. (a) 錯体の生成定数と(b) 生じた錯体の吸収の2つに分けて説明した。

(a) これまでに学習した事柄に基づいて説明を試みてはどうか。

金属イオンと配位子との錯体形成の平衡を式(1)のように表すと、



錯体の生成定数は式(1)の標準自由エネルギー変化を用いて式(2)のように表される。

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_f \quad (2)$$

また、 ΔG° は標準エンタルピー、エントロピー変化と式(3)の関係があるので、

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (3)$$

金属イオンによる平衡(式(1))の偏りの差を ΔH° およびまたは ΔS° の差として説明できないかを考えればよい。(それぞれの変化量の支配的な因子については触れなかった。)

事実、 ΔH° は生成定数の温度依存性から式(4)のように求められるので、推論の正しさを実験的に確かめることもできる。

$$\left(\frac{\partial \ln K_f}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (4)$$

式(2)–(4)についてはこれまでに詳しく習っているので、これらに基づき考察してはどうか。

(b) 遷移金属イオンが形成する錯体の吸収では、(i) d–電子およびその軌道が関与する d–d 遷移、(ii) d–電子またはその軌道と配位子の電子軌道間の電子移動に基づく遷移、MLCT または LMCT、(iii) 基本的に配位子内の電子遷移、の3つが考えられる。

(i) と(ii)の区別は容易で、吸収極大 (λ_{max}) におけるモル吸光係数の値が前者は禁制遷移で100以下、後者は許容遷移で1000～数万になることを基準にすればよい。

(ii)と(iii)の区別は難しく、学生実験で用いた配位子 **pada** はそれ自身の吸収極大が 450 nm 付近で、錯体の吸収極大と大きくは違わない上、吸光係数の値も数万で錯体のそれと大きく違わない。これらのことを考えると、実験で測定した錯体の吸収は基本的に **pada** 内の電子遷移に基づくものと考えてよいのではないか、金属イオンの種類により錯体の吸収スペクトルに違いがなかったことは、金属イオンの配位がその程度の影響しか **pada** の電子軌道に与えなかったとしか、今持ち合わせている知識では答えられない、と回答した。

7.10/2013 学修相談実施報告

来室学生

一回生 男子 一名
三回生 男子 三名 女子 三名
計七名

質問内容

一回生

1. 基礎化学演習 C の中間試験で点数が悪かったが、どこをどのように間違ったか知って勉強したいので、教えてほしい。

三回生 (3 グループに分けられる)

1. 粘度(粘性)がわからない。 相対粘度から絶対粘度の求め方がわからない。
2. 反応速度の実験でエステルの加水分解反応の活性化エネルギーを求めるが、活性化エネルギーの意味を参考書(フレンドリー物理化学)で調べた。式 $e^{-E_a/RT}$ の意味となぜそう表されるかを知りたい。 また活性化エネルギーを求める方法を教えてほしい。
3. 錯体の生成定数を求めるために分光測定をしているが、得られた錯体生成定数と錯体の吸収について、用いた金属イオンとの関係を考察するように言われた。どのように考えたらよいか。これはこれまでと同じ内容の質問だが、前回質問に来た学生も含まれていて、その君は ΔG° を ΔH° と ΔS° に分けて考えた結果、 ΔH° がゼロになったがそれでよいか確かめに来た。

回答内容

一回生

1. 中和反応の反応式が正しく書けていない。酸化・還元滴定の当量関係が計算で正しく

答えられていない。弱酸の解離定数から溶液の pH を求める計算で、プロトン濃度を求める 2 次方程式が全く解けていない、など答案を見せ、それらが完全に答えられるよう、ここで自分でやって見るように指示した。三回生への回答の間、自分で解いているようだったが、学生は途中で気分が悪くなり、結果を見せずに退室した。

三回生

1. 粘性の違いが視覚的にわかるのは、媒体中を（自然）落下する剛体球で、落下（沈降）速度は媒体の粘性が大きくなるほど遅くなる（*Höppler* 型粘度計の原理）。式としては、速度勾配を生じるための力と速度勾配を関係付ける下式の比例定数になっている、と説明。

$$F = \eta \frac{dv_x}{dx}$$

（気体の場合には、粘性は速度分布と分子衝突から分子論的に説明できるが、液体の場合に絶対粘度を分子論的に説明することはできなかった。）

絶対粘度は相対粘度の定義と意味を考えればすぐに相対粘度から求められることがわかる。学生は式を見つけ納得した。（実際には密度の補正が要る。）

2. 式 $e^{-E_a/RT}$ はボルツマン分布の式で、ほとんどの自然現象でエネルギー E_a をもつ割合（確率）はこのように指数関数で表される。なぜこのような式で表されるかは、統計力学の知識が要るので、誘導は別にしてまずボルツマン分布の式を覚えること、ただし同じエネルギーでも状態が異なるものがあるので、その（状態）密度を考慮すると、学生が見ていた三次元の世界分布のように最大値を持つ分布関数が一般的に得られる。溶液内の反応速度でも、あるエネルギー以上の分子が反応できるとすると、分子のエネルギー分布について得られた分布関数を用いて反応できる確率を求めることができる、なお、分布関数が温度の関数になっていて温度が高くなるにしたがって最大分布を示すエネルギーは大きくなるが、分布関数は1に規格化されているので、分布関数の面積は同じである。活性化エネルギーをエネルギー分布と結びつけようとする学生の考えは正しい、と回答。

活性化エネルギーは、アレニウス式を用いて速度定数を表すと $\ln k = \ln A - E_a/RT$ の関係が得られるので、 $\ln k$ vs. $1/T$ のプロットの勾配から求められる。解析には **gnuplot** を用いればよい、と回答した。

3. 分光測定の問題に関しては7月8日の説明と同じ説明をした。補足として、 ΔH° の値を求めるために、錯体生成定数の温度依存性を実験で調べられたら面白いのではないか、アトキンスの無機化学には錯体生成定数と中心金属イオンの関係として

Irving-Williams 系列の記述があるが、これから Co^{2+} と Zn^{2+} の差を論じるのは難しいのではないかと回答。また、実験指導書にしたがって配位子のモル吸光係数 ϵ_L を 4000 程度求めた学生には、錯体のモル吸光係数が数万程度とすると、錯体の吸収は配位子自身に基づく吸収とはいえない、とこれまでの回答とは異なる回答をした。(後でマニュアルを見ると、学生の求めた吸光係数 ϵ_L は錯体の吸収極大の波長における値で、配位子の吸収極大波長における吸光係数ではないので、7月8日の説明と矛盾しないことがわかった。学生の説明をもっとゆっくり聞かないといけなかった。) 理想気体についてのみ成り立つ関係を用いて $\Delta H^\circ = 0$ を示そうとしていた学生には仮定が正しくないし計算も間違っている、もし $\Delta H^\circ = 0$ なら錯体形成の平衡は温度に依存しないことになる、と答えた。

7.12/2013 学修相談実施報告

来室学生

四回生 男子 一名

計一名

1. 研究論文を読んでいるが、何が目的の論文かわからないので、ちょっと見てほしい。

回答内容

1. 論文で取り上げている研究対象はよく知らないことであるが、論文の最初の部分を学生に訳してもらい、正しく読み替えることだけで、学生自身が内容を把握できたようで、後は自分でやってみるとのことであった。

(以上)