

7月13日(2021)学修相談実施報告

Zoom on-line 参加者

四回生 男子 二名

計二名

質問内容

質問内容

四回生

1. 無機化学の問題を解いているが、錯形成に関する一連の問題の内、(i)二つの錯イオン $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ が電気電導度の測定で区別できる理由、(ii)一酸化炭素（カルボニル（CO））は多様な錯体を与える有用な配位子であるが、Co(III)など3価の金属イオンと錯体を作ることはほとんどない、とあるが、その理由がわからない。また、この記述からは、2価のイオンとは錯体を形成するようにとれるが、何故か。これら二つについて、どう答えればよいかわからない。
2. NMRの基本問題で、磁場下にあるH核スピンのエネルギー準位、吸収波数、分布、磁気遮蔽、スピンスピン相互作用に関する問題に解答したので、それをみてほしい。
3. ダニエル電池に関して、標準電位、起電力と化学ポテンシャル、電位と理想溶液、非理想溶液を答える問題に解答してみたので、正しく答えられているか見てほしい。

これらの他、Pauliの排他律、光電効果、反結合性軌道に関する説明問題があった。

回答内容

1. (i) これらの錯イオンの溶液には、それぞれ塩 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ の等モルを溶かしているので、溶液中のイオン種の数、等モルの錯イオン以外に、 Cl^- を含むが、そのモル数は $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ の方が、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ の1.5倍多い。溶液の電導度にはこれらイオンがそれぞれのモル数に比例して、独立に寄与するが（イオン独立移動の法則）錯イオンは大きなイオンなので、その電導度は Cl^- に比して小さいと考えると、2価と3価の違いは考えなくてよく、あるいは3価の方が大きいと考えると、 Cl^- の濃度が大きい $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 溶液の方が電導度は大きいと結論される。よく出会うイオンの電導度は、多くの本で表に纏められているので、それを見て電気電導度とイオン種と電荷の関係を覚えておくとよい、と回答。
(ii) Shriver & Atkinsの無機化学（第5版）にカルボニル錯体に関する記述が22.5および22.18にあり、それに基き本の図を見せながら説明した。要点は、COが中心の金属原子と結合を形成

する際、COの孤立電子対と π^* 軌道が関与し、主に後者が金属原子の d -電子を受容することで安定な化学結合を形成する。それ故、COは酸化数がゼロ価の金属原子と錯体を形成し、金属原子を安定化する特徴がある。したがって最も酸化が進んだCo(III)では安定化に寄与できる d -電子がないので、錯形成は見られない。 d -電子が1個多い(酸化数が小さい)Co(II)では、錯形成の可能性はあるが、COが形成するほとんどの金属錯体は電氣的に中性で、18電子則を満たしている。どのような錯体があるか、本をよく読み、表22.3や22.5を見ておくとよい。より詳しくは金属原子とCOとの間に形成されるSALC軌道に基き錯形成の可否を判断すればよいと思うが、現時点ではそこまでの必要はない、興味があれば物理化学問題・解答集の7-98が参考になる、と回答。

2. 設問ごとに学生の解答をチェックし、特に説明を要すると考えた、スピン-スピン相互作用によるエネルギー準位の分裂と許容遷移について詳しく説明をし、下記の説明図を示しておいた。

分裂後のエネルギー準位の計算(問題では、エネルギーとスピン量子数の関係式が与えられているので、これらの計算は容易)

相互作用なし

$$E_{total} = E_{m_A} + E_{m_X}$$

$$= -am_A - bm_X \quad (a > b \text{ と仮定})$$

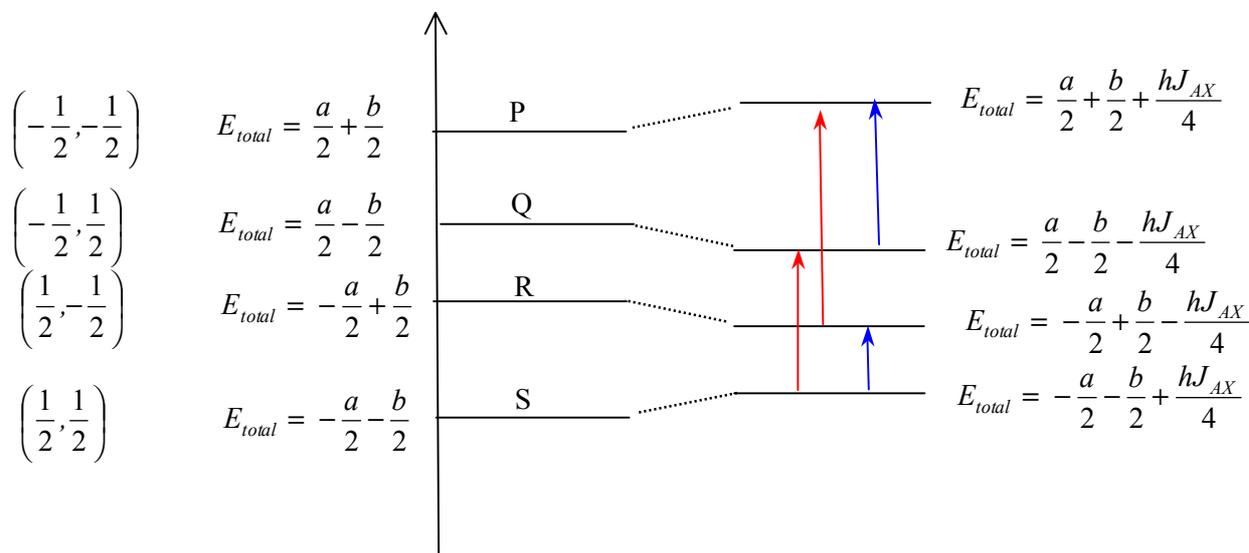
スピン状態

エネルギー

スピン-スピン相対り

$$E_{total} = E_{m_A} + E_{m_X} + hJ_{AX}m_Am_X$$

$$= -am_A - bm_X + hJ_{AX}m_Am_X$$



遷移ではスピンのみだけ反転できる (選択)

エネルギー差赤矢印: Aの反転)

$$\Delta E_{total} = a - \frac{hJ_{AX}}{2}, \quad \Delta E_{total} = a + \frac{hJ_{AX}}{2}$$

(解答)

エネルギー差青矢印: Xの反転)

$$\Delta E_{total} = b - \frac{hJ_{AX}}{2}, \quad \Delta E_{total} = b + \frac{hJ_{AX}}{2}$$

物質の化学ポテンシャルは式(1)からも明らかなように、 μ_i° で表わされるので、 n_i モルの純物質の自由エネルギーは式(3)で表わされる。

$$G_i^\circ = n_i \mu_i^\circ \quad (3) \quad (\text{逆に} \mu_i^\circ = \frac{G_i^\circ}{n_i})$$

したがって、混合前の純物質の自由エネルギーの和は式(4)で表わされるので、

$$G^\circ = \sum_i G_i^\circ = \sum_i n_i \mu_i^\circ \quad (4)$$

混合に伴う自由エネルギーの変化は、式(2)、(4)から、式(5)で与えられることがわかる。

$$\Delta G = G - G^\circ = \sum_i n_i \mu_i - \sum_i n_i \mu_i^\circ = RT \sum_i n_i \ln x_i \quad (5)$$

1モル当たりでは式(5')のようになる。

$$\frac{\Delta G}{(n_s + n_A + n_B)} = RT \sum_i x_i \ln x_i \quad (5')$$

式(5)から、混合のエントロピーは、理想溶液では $\Delta H = 0$ であるので、 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ から直ちに求められる。化学ポテンシャルが、部分モル体積などと同じように、部分モル量であること、部分モル量は強度量であることを十分に理解し、自由エネルギー変化は化学ポテンシャルが分かっているならば、式(2)の変化量として求められることを、しっかり理解しておくように言った。

混合のエントロピーの式を記憶していて、混合のエントロピーを $R \sum_i x_i \ln x_i$ と答えると誤りであることに注意。この量は1モル当たりの量である。

他の問題は、平衡定数と自由エネルギー変化の関係が理解できていれば、式の演算だけの問題なので、式の誘導だけをチェックし、回答とした。

以上