

## 6月11日(2018) 学修相談実施報告

### 来室学生

四回生 男子 一名  
二回生 男子 一名  
一回生 男子 一名  
計三名

### 質問内容

#### 四回生

1. 研究室の論文紹介で読んでいる論文で、よくわからないところがあるので聞きたい。

- (i) Laporte 禁制とはどんなことか。
- (ii) 中心対称のことが  $T_d$  との文脈で記述されているが、どんなことか。
- (iii) 銅イオンは NMR で測定できるのか。常磁性との関連は。

#### 二回生

1. 物理化学の講義の問題で、水素を用いる燃料電池の起電力と気体の圧力との関係を問われているが、はっきりとわからないので教えてほしい。
2. 実験で未知試料の定性分析を行った。II、III 族イオンを分離するために、未知試料溶液に最初の試薬 ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) を加えたところ、既知試料の系統分離の際に行った操作と全く同じ操作であるにもかかわらず、溶液の色は既知試料のときと全く違った。どうしてなのか知りたい。また、このことを考察でどのように書いたらよいか。

#### 一回生

1. 数学(微積)の授業の問題で、下の積分を不定積分の公式  $\int \log_e x \cdot dx = x \log_e x - x + C$  を用いて計算すると、答は得られたが、下式を直接積分する計算が正しくできない。

$$\int_{-1}^1 \log_e(x+2) \cdot dx$$

### 回答内容

#### 四回生

1. (i) Laporte 禁制という用語は知らない、ただ、遷移が「許容」か「禁制」か、ということについて

ては、たとえば水素原子の電子遷移を例に、 $1s \rightarrow 2s$ ,  $3s$  等の遷移は「禁制」であること、一方、 $1s \rightarrow 2p$ ,  $3p$  等への電子遷移は「許容」であることを、軌道の略図を描いて、それらの対称性から説明した。 $d$ -軌道への遷移も同じで、軌道の形から予測できる。ただし、遷移能率を表わす式には触れなかった。結果的には Laporte の法則の説明にほぼなっていたようだ。

(ii) 学生は  $T_d$  の記号は知っていたので、正四面体は  $T_d$  で表わされる対称要素をもつが、正四面体には対称の中心はない、つまり座標を原点に関して反転したときに同じ形にならないが、対称の中心がないとは何を意味する、と説明。物理化学の本に点群の指標表があったので、この対称操作を  $I$ (反転)で表わし、 $T_d$  には対称操作  $I$  はないが、例えば正八面体の  $O_h$  には  $I$  があり、正八面体は対称の中心をもつことがわかる、分子の電子状態は、分子が属する点群の既約表現で表すことができるので、その対称性から、遷移が禁制か許容かを知ることができるので、群論の知識は大切である、と回答。

(iii)  $^1\text{H-NMR}$  で測定できるのは、 $\text{H}$ -核だけで、核磁気能率をもつ  $^{13}\text{C}$  や  $^{19}\text{F}$  その他の原子の測定には、それぞれ専用の装置がある。理由は測定法の原理を考えるとわかる。銅が核磁気能率をもつかどうかは知らないが、もっているとしても  $^1\text{H-NMR}$  の装置では測定できない(後で調べて判ったことだが、 $^{63}\text{Cu}$  は核スピンをもっている。多核 NMR の測定)。電子がもつ磁気能率は核の磁気能率より桁違いに大きいので、常磁性は通常不対電子や電子の運動に基づくもので、銅イオンが不対電子をもっていれば、電子スピンを測定する ESR では銅の測定は可能かもしれない、と回答。論文の NMR 測定は、溶媒分子/プロトンについてのもので、銅イオンが溶媒分子に配位することによるプロトンの化学シフトの変化から、銅イオンの存在を議論しているようで、それなら、銅イオンを NMR で測定することは可能である、と答えた。

## 二回生

1. 電池や電極反応も化学反応なので、自由エネルギー変化  $\Delta G$  で考えておくとわかりやすい、自由エネルギー変化は化学ポテンシャルを用いて表わされるので、電極反応に関与する物質について、化学ポテンシャルが濃度や圧力(気体)を用いてどのように表わされるか、化学ポテンシャルの基準値はなにか、をよく理解していれば、燃料電池の半電池反応から、それぞれの起電力を表わす式は容易に書けるので、その式から起電力に及ぼす気体の圧力について答えることができる、自由エネルギー変化  $\Delta G$  を起電力に変えるには、値を  $-nF$  で除すればよい、Nernst の式を難しいと考えなくてよい、と回答し、必要な式の

誘導は学生に委ねた。(半電池反応に関与する電子の数を常に 1 になるように、化学量論係数を定めておくと、 $n = 1$ なので $-F$ で除するだけでよい。)

電池ではその起電力と容量の大きさが重要になるので、水素の燃料電池を開発するとき、気体の圧力との関係は大切ではないか、市販の Mirai のボンネットの中を興味深く見たことなど、少し脱線して話をした。

- 2、学生が実際に行った操作・手順を詳しく聞いた上で、化学反応時に見られた色の変化や沈殿などは、予想された現象ではなかったとしても、間違いのない事実なので、レポートには事実として書くべきではないか、それを未知イオンの同定という実験結果と合わせてどのように考察するかは、一概に答えられないけれども、実験も丁寧によく考えてやっているの、自分の考えたことを考察で書いたらどうか、その際、結果を説明するだけの辻褃合わせにしない方がよい、と回答。

一回生

1. 学生は、被積分関数の形から、部分積分をしたらよいことはわかっていたので、ここでは  $\log_e$  は  $\ln$  と書くとして、計算してもらったが、下の部分積分後の右辺の式の変形ができずにいた。

$$\int_{-1}^1 \ln(x+2) dx = [x \cdot \ln(x+2)]_{-1}^1 - \int_{-1}^1 \frac{x}{(x+2)} dx$$

変形は下の式のように、分子にゼロ  $(2-2)=0$  を足す方法でやればよい。式の変形ではこのようにゼロ  $(f(x)-f(x)=0)$  を足したり、 $1 (f(x)/f(x)=1)$  を掛けるという方法をよく用いるので覚えておけばよい、と説明。

$$\frac{x}{(x+2)} = \frac{x+2-2}{(x+2)} = 1 - \frac{2}{(x+2)}$$

後は学生の計算に任せ、学生は正解が得られることを確認して終わった。

6月13日(2018) 学修相談実施報告

来室学生

四回生 男子 一名

三回生 男子 一名

計二名

## 質問内容

### 四回生

1. 卒業研究の重合反応で高分子を得たが、生成物は液体なので架橋反応を用いて固化させたいが、架橋反応が何かよくわからない。

### 三回生

1. 速度論の授業で、種々の平衡反応について、見掛けの速度定数  $k_{obs}$  を求める演習問題が数多く課されているが、最初のところからわからないので教えてほしい。

## 回答内容

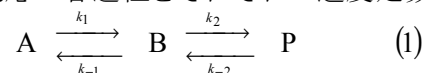
### 四回生

1. 線状(1次元)高分子と結合反応する物質を用いて、高分子同士を化学結合で結びつけて3次元的な広がりをもつ物質を合成するために用いる物質を架橋剤という、とした一般的な回答以上には、どのような物質がどのような高分子にどのような条件で用いられるのか等々、知識がないので具体的に説明はできなかった。学生の所持していた高分子合成の本では架橋反応に触れていないので、架橋剤の定義と具体例について、相談室にある大化学辞典と化学実験講座の高分子化学実験のところを読んで調べてみるように言った。学生は自分の資料と合わせてそれらをしばらく読んだ後、有難うございましたと言って帰ったが、学生の知りたいところがわかったのかどうか、判然とはしなかった。

### 三回生

1. 速度式が始めからわからないというので、一次反応、二次反応について、速度式、速度定数の次元、半減期、速度式の積分形などについて質問しながら、理解度を確かめたが、これらについてはよく理解していたので、問題の平衡反応の速度式について以下のように説明した。

- (a) まず平衡反応の各過程をそれぞれの速度定数を用いて式(1)のように表わす。



- (b) 生成物も含めて、反応物すべてについての速度式を書く。上の例では式(2)が得られる。

$$\begin{aligned} \frac{dA}{dt} &= -k_1 A + k_{-1} B \\ \frac{dB}{dt} &= k_1 A - k_{-1} B - k_2 B + k_{-2} P \\ \frac{dP}{dt} &= k_2 B - k_{-2} P \end{aligned} \quad (2)$$

(c) 与えられた条件を式(2)に適用し、速度式を解く。上の例では A、B 間に平衡が成立しているとする、A、B の間には式(2')の関係があることがわかる。

$$\frac{dA}{dt} = 0 \Rightarrow -k_1A + k_{-1}B = 0 \Rightarrow \frac{B}{A} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K_1 \quad (2')$$

(d) 実験条件にもよるが、物質収支の関係式がある。上の例では式(3)の保存則がある。

$$A + B + P = C_0, \text{一定} \quad (3)$$

(e) (c)、(d)の条件下で、B についての速度式を解き、見掛けの速度定数を  $k_{obs}$  とすればよい。

以上の説明の後、B について速度式を解くように言ったので、学生は B についての一次の速度式を書き、それから  $k_{obs}$  を

$$k_{obs} = k_2 + \frac{k_{-2}}{K_1} + k_{-2}$$

と求めたが、答が解答と合わなかった。しばらく時間を要して検討した結果、求められているのは生成物 P の見掛けの生成速度定数だとわかり、最終的に解答と同じ結果を得ることができた。回り道をしたが、 $k_{obs}$  は何についてのものか、A、B、P によって異なるので、これらを区別する必要があることがわかった分、理解が深まったように思う。

以上