

6月18日(2019) 学修相談実施報告

来室学生

三回生 男子 一名

計一名

質問内容

三回生

1. 基礎化学実験 B を履修しているが、金属イオンの系統分離による定性分析で、今は未知試料に含まれる III 族および IV 族の金属イオンの分離・同定の実験をしている。I、II 族も含めてこれら金属イオンの系統分離・定性をどのように捉えたら全体を理解し易いのか。
2. III、IV 族のところ、試薬を加えて沈殿が生じた液をろ過する前に加熱する操作があるが、何故液を加熱するのかその理由を知りたい。

回答内容

三回生

1. 例えば銀イオンとナトリウムイオンを含む溶液に、塩酸を加えると塩化銀の沈殿が生じるが、ナトリウムイオンは塩化ナトリウムとして沈殿はしない。これを理解するには、それぞれのイオンの溶解度積を知ればよい。溶解度積 K_{sp} は平衡定数 K のことと同じで、例えば塩化銀生成の平衡定数は下式のように表わされ、純固体の活量は1であるので、これを代入すると、右辺のように溶解度積に等しくなることがわかる。

$$K = \frac{a_{\text{Ag}^+} \times a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{AgCl}}} \approx \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]}{a_{\text{AgCl}}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] \equiv K_{sp}$$

K_{sp} の値が小さいほど解けにくいことがわかる。 K_{sp} の値は、問題にしている各元素の酸化、還元電位の値、固体の生成自由エネルギーの値がわかれば計算できるので、計算で得た K_{sp} の値から、沈殿を生じるか生じないかを判断することができる。したがって、金属イオンの系統分離の理論といえば溶解度積に尽きると思うが、金属イオンを溶液と沈殿に分け、これらを系統的に分離・同定していく方法（フローチャート）は、これまでの化学的知見の蓄積に基づいて確立されたものなので、各個反応と合わせて、フローチャートをそらんじるぐらい知識として覚えておいた方がいいのではないか、と回答。

2. 沈殿を含む溶液を加熱するのは、沈殿物の熟成を速め、ろ過の効率を上げるためだと思うが、どのような効果を期待しているかは、個々の反応（沈殿）により異なると思うので、個別には、定性分析の参考書で特定の反応ごとに調べてみてはどうか、と回答（後日定性分析の本で、加熱操作の効果を一般的に説明した箇所を見せた）。

6月20日(2019) 学修相談実施報告

来室学生

三回生 男子 一名

計一名

質問内容

三回生

1. 物理化学の授業で反応速度論のところを習っている。最初のところで、一般的に表わした化学反応式について反応速度が定義されている(反応進行度の速度)が、それがよくわからない。
2. 反応の詳細を表わす概念(用語)である単分子反応、素反応、分子度(molecularity)、活性化状態、等々が理解できていない。

回答内容

1. 最も初歩的には、反応速度は単位時間に反応する物質と考えると、化学反応では、例えば反応式 $A + B \rightarrow C$ であれば、A についての反応速度は、A の濃度の単位時間あたりの変化量で、式(1)の左辺で表わされ、それは比例定数を k とし、A と B の濃度の積に比例するとすると、右辺のようになる。なお、右辺にマイナスを付すのは、A は反応により失われるからで、反応により生じる場合にはプラスを付す。B についても同じように速度式が書けるが、C については C が生成するので符号はプラスになる。

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] \times [B] \quad (1)$$

反応式が $aA + bB \rightarrow cC$ のように表わされるときには、A についての速度式は一般的には式(2)のように表わす。

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^a \times [B]^b \quad (2)$$

しかし、B についての速度式は、比例定数を違えて式(3)のように表わさなければならない。

$$\frac{d[B]}{dt} = -k'[A]^a \times [B]^b \quad (3)$$

k と k' の関係は反応式から明らかである。

例えばアンモニアの生成反応では、反応式は式(4)で表わされ、水素と窒素(濃度)の消失速度には 3 倍の違いがあるので、どの物質についての反応速度式か注意がいる。



そこで、化学反応式について一義的に反応速度を定義するために、化学量論係数(a, b, c , 等)を用いて、速度 v を式(5)のように定義する。

$$\frac{1}{-a} \frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{-b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} \equiv v \quad (5)$$

式(4)を例に考えれば、速度を式(5)で定義する意味がよくわかるが、最初は速度式を式(1)か(2)のよう

に書くことができればよいのではないかと回答。

2. 学生が意味を理解できていなかった概念については、単分子反応で分子がどのように活性化されるかや、簡単に見える化学反応でも、本当はいくつかの素反応の組からなっていることを、 $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$ の反応を例に、ごく簡単に説明するにとどめ、詳しくは、これから速度式を解いたりして知識が増えてから、あらためて説明することにした。

以上