

6月25日(2019) 学修相談実施報告

来室学生

三回生 男子 二名

計二名

質問内容

三回生

1. 三回生の学生実験で、吸光分光光度法により金属イオンの錯形成定数を求めている。2つの波長(それぞれ配位子と錯体の吸収極大波長)における吸光度から錯形成定数を求めたところ、短波長側で求めた錯形成定数が負になった。値が負になることがあるのか。
2. マクマリーの問題 10.5 で、4つの分子(Ar, Cl₂, CCl₄, HNO₃)について、それぞれの分子間相互作用(双極子-双極子、分散力、水素結合)の大小に答える問題がよくわからない。

回答内容

三回生

1. 学生が測定したスペクトルを見て、測定系には金属イオン(Mⁿ⁺)、錯形成剤(L)、錯体(ML)の3種が存在するが、測定波長領域では金属イオンによる吸収は無視できるとして、錯形成剤(短波長側)と錯体(長波長側)の吸収帯は完全には分離していないので、錯形成剤Lの濃度を変えて2波長で測定した吸光度には、それぞれからの寄与を考慮しなければならない。L、MLそれぞれの吸収極大波長における吸光係数 ϵ_L^{max} 、 ϵ_{ML}^{max} を既知(実験で求める)とし、L、MLの濃度を未知とすると、未知数は2つなので、2波長における吸光度の値から、連立方程式の解としてこれらの濃度を定めることができる。求めた濃度から1スペクトルごとに錯形成定数K(例えば $[ML]/[M^{n+}][L]$)を1つ定めることができるが、Kの値が負になることは、以上の説明からわかるように、起こりえない、と回答。実際には、スペクトルごとにKの値を求めるのではなく、一連のスペクトルデータから、Kの最適値と誤差を求める方法がとられているが、その方法については学生は理解しているということであったので、これ以上の説明はしなかった。
このほかに、回答中にでた質問に答える形で、等吸収点は何故現れるのかや、色素の濃度を変えて吸光度が3を超えるところでは何故正確な吸光度の測定ができないか、装置の限界だけでなく、吸光分光光度測定で色素からの蛍光が妨げになる可能性などについて、考えられることを話して、回答とした。
2. 分子間力を理解するには、電荷間に働くクーロン力の理解が基本で、電氣的に中性な分子間でも、電荷分布に偏りがあると、クーロン力を基本にした力が働く。電荷の偏りを、距離Rを隔てた正、負の点電荷+q、-qで表わし、これを双極子と呼ぶ。Rを位置ベクトルとすると、双極子はベクトルで表わされ、電荷と距離の積qRを双極子能率という。双極子-双極子の相互作用はお互いの向きと双極

子能率の大きさに依存することを、図を描いて説明。電荷に偏りのない分子 Ar、Cl₂は(永久)双極子能率を持たないので、双極子-双極子相互作用はない。CCl₄はどうかと尋ねたところ、分子が対称なので双極子能率を持たないと答えた。その通りだが、考え方としては化学結合ごとに結合に沿って電荷の偏りがあるかどうかを確かめ、あれば結合を双極子のベクトルとして表わし、すべての結合について双極子をベクトルとして加え合わせればよい。したがって、CCl₄では化学結合 C-Cl には電荷の偏りがあるが、この分子は正四面体構造をとるので、4つの双極子の和はゼロになる、と説明。

双極子能率をもたない分子でも、瞬間的には電荷の偏りが生じるので、分子が近づけば分子間に引力や斥力が働き、それを分散力と称している。分散力が問題のどの分子間で最も大きいかを尋ねられたら、自分にも即答はできないが、問題では分散力が最も小さなものを尋ねているので、双極子能率がゼロの分子について分子間力が小さいと考えられるものを答えればよい。それには気体であれば理想気体(分子間力ゼロ)により近いものを答えればよいので、Arになる。O-H、N-H間に形成される水素結合については特に説明しなかった。

6月27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. III、IV族金属イオンを含む未知試料の分離・定性実験を行っているが、途中の操作で、濾液に Fe(II)が含まれていることが Fe(II)の確認反応で確かめられた場合には、この液に一旦硝酸を加えてから金属イオンを水酸化物として沈殿させるように指示されている。Fe(II)は何処から来たのか知りたい。もとの未知試料には含まれていないと思う。

回答内容

1. Fe(II)がもともと未知試料に含まれている可能性もあるのでは、とあらためて尋ねたが、その可能性はどうもないようで、Fe(II)が含まれているとして、Fe(II)を同定した後に Fe(II)を Fe(III)に酸化する操作が、水酸化物の沈殿を得るうえで必須の操作かどうかについては知らないので、手元にある参考書で調べるようにいった。学生が知りたかったことは、もともと Fe イオンを3価のイオン Fe(III)として含む未知試料について、I、II族イオンから順番に分離・同定していく過程で Fe(II)が生じることがあるか、つまり何らかの還元過程が問題にしている濾液を得るまでの操作に含まれているか、であったようで、参考書で硫化水素を通気して硫化物の沈殿を得る過程で、Fe(III)が Fe(II)に還元されることがある、という記述を学生

自身で見つけて納得したようであった。

以上