

Zoom on-line 参加者

四回生 男子 二名

計二名

質問内容

四回生

1. 学科の質問票に基づいて以下の質問があった。

(i) 前回質問した Cr 錯体の配位構造を決める実験法で、Werner が用いた硝酸銀溶液による沈殿滴定については、調べて分かったが、もう一つの非分光学的方法は見つけることが出来なかった。(ii) Miller 指数を当てはめて、立方格子の面間距離から格子長を求めた。この方法でいか。(iii) 新たな質問で、シュウ酸カルシウムの一、二 または三水和物について、加熱しながら、その相対質量変化 (%) を温度に対して記録した熱重量分析曲線図と段階的に質量%が変化する 3 箇所の内、一段目、二段目 2 箇所の数値が与えられている。これらから、最初に用いた試料の化学式を答え、最後に変化する 3 段目の質量%の値を答えなければならないが、手掛がつかめない。

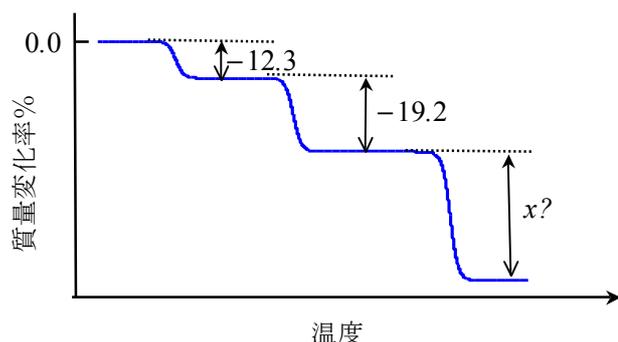


図 熱重量分析曲線 (TG)
(概念図)

2. 前回の回答に基づき、 $A+B \rightleftharpoons C+D$ の自由エネルギー変化、平衡定数、速度式について解答してみたので、それでよいかみてほしい。

回答内容

1. (i) Werner の沈殿滴定法では、配位していない Cl^- の濃度を決めているので、同様に Cl^- イオンの濃度が求められる実験法を考えればよいのではないかと。例えば、三回生実験でおこなった電導度滴定法はどうか。また特定のイオン濃度が測定できるイオン電極の利用も考えられるのではないかと。それには、水素電極で何故 H^+ の濃度が測定できるのかを、しっかり理解しておくように言った。

(ii) ほぼ一定値の格子長が求められたので、計算は十分であるが、Miller 指数の決め方を次のように考えてはどうか。回折角から求めた 2 つの面間隔 d_1 、 d_2 の逆比は式(1)で表わされるので、それらの比を求めれば、 1 、 $\sqrt{2}$ 、 $\sqrt{3}$ になることから、ほぼ一義的に h 、 k 、 l の値を定める

ことが出来る。もっとも、一定値の格子長 a が求められたことで十分だとは思う。

$$\frac{d_1}{d_2} = \sqrt{\frac{(h^2+k^2+l^2)_2}{(h^2+k^2+l^2)_1}} \quad (1)$$

(iii)質量が大きく変化する箇所が 3 つあるので、もし手掛かりがなければ、脱離し易い水が 3 分子ある三水和物を出発物質として、質量変化%を計算し、与えられた数値-12.3%と比較すればよい。一度計算すれば、図から検討が付くが、3 箇所の質量変化の割合がすべて違うので (% 変化は出発物質を基準にとってであると仮定、同じ物質が離脱するのではないことが容易に想像される。したがって、この条件に合う一水和物を出発物質に、水分子が脱離得られた CaC_2O_4 から何が脱離するかは、最終生成物が CaO と予期されることから考えればよい。それにしたがって、二番目の数値 -19.2 が求められれば、考えた分解過程が正しいと結論される。

2. 自由エネルギー、平衡定数に関する式の誘導をチェックし、ほぼ正しく計算されていることを確認した。反応速度に関する問題の解答は、一部を除いて十分ではなかったので、基礎となる 1 次、2 次、混合型 2 次反応速度式を解き、半減期を求められるようにしておくように言った。それが正しく出来てから、質問の問題を解く方がよく理解できる、と解答。

以上