

基礎現代化学（金曜 2 限 永田教官）

平成 16 年 7 月 13 日

諸注意

レジュメに乗っている内容は基本的に省いています。図などについては講義用のレジュメを参照してください。前についている数字は第何講の何番目のレジュメかを表すが、あくまでも大体なのであしからず。あと、過去問は問題用紙への書き込み式だったために回収されてしまい、出回っていないそうです。ミスで算用数字と漢数字が不統一であることはご勘弁を。複雑な数式は基本的に覚えなくてもいいそうです。最後に、このシケプリによって生じた損失等は一切ありません。

1 第一回

残念ながら、第 1 講はまじめに聞いていなかったため特に書くことがありません。

2 第二回

(2-4) m (粒子の質量), h $\bar{p} = \frac{h}{2\pi}$ (h はプランク定数)。シュレリンガー方程式には一般に無数の解のセットがあり、それぞれのセットは量子数で指定される。つまり、解の式には整数値 n (量子数) が含まれており、その n にいろいろな値を代入することによって無数の解が得られるということ。波動関数とはそれを二乗した関数が粒子の分布確率を表す。だから、波動関数の値が正でも負でも 2 乗してしまうので分布確率は常に正になり、絶対値のみが分布確率に関係してくる。

(2-6) シュレリンガー方程式は解くことによって電子の分布確率を表す波動関数とエネルギーの両方が得られる。また、波動方程式がすでにわかっているときはその関数を方程式に代入することにより電子のエネルギーが得られる。ハミルトニアンとは系の全エネルギーのこと。

(2-10) $|\psi(x,y,z)|^2$ (粒子の分布確率) を全空間で積分することは、粒子が全空間のどこかに存在する確率を求めることになるのでその値は 1 になる。

(2-11) 右や左というのは人が勝手に決めたことであるから、直線上ではどちらの方向も等しく

なる（等方性）。だから、 $0 \sim a/2$ の範囲に粒子を見出す確率が 0.5 であることや、粒子の平均が $a/2$ であることは必然的。

(2-12) 波動関数の 2 乗だけが分布確率を表し物理的な意味を持つことは前述したが、複数の波動関数の重ね合わせを考えると（原子同士が近くに存在するとき）、各々の波動関数の 2 乗を足し合わせるのではなく、各々の波動関数を足し合わせた後にその和を 2 乗しなければならない。

(2-13) 波動関数は今までは (x, y, z) の関数としてみてきたが、後々のことを考えると (r, θ, ϕ) という新しい変数としての関数として扱ったほうがあらし易い。 r は原点からの距離をあらわし、 θ は原点とつないだ線が z 軸の正の方向となす角、 ϕ は原点からひっぱてきた線の $x-y$ 平面への投影図が x 軸の正の方向と左回りになす角である。定義域は $0 \leq r < \infty, 0 \leq \theta \leq \pi, 0 \leq \phi \leq 2\pi$

(2-14) n : また出てくるがこれが分子軌道の節の数を決める。節の数が同じであればどんな形でもエネルギーは同じ（単電子原子の場合）。

l : 節が球形だったり、コーン型だったり、平面だったり。

m : x 軸方向、 y 軸方向、 z 軸方向がある。

(2-17, 18, 19) ψ は波動関数であるから負の値もとる。 ψ^2 は電子の分布確率。2 乗であるからもちろんのこと正になる。これは原点から距離 r のところの電子の濃さ(?)をあらわす。 $4\pi r^2 \psi^2$ は動径分布関数。原点から r の距離に電子が存在する確率であるから、分布関数 ψ が小さくても半径が大きくなるとその分存在確率も大きくなる。 $\psi^2 = 0$ となるところが節である。もちろん、このときは $\psi, 4\pi r^2 \psi^2$ も 0 となる。

(2-21, 22) この図は水素原子の波動関数をあらわしたものである。2 色の色がついているのは波動関数の正負を区別するため。ある一定の値より波動関数の絶対値が大きいところに色がついている。

3 第三回

(3-2) 座標の取り方が図の通りのとき、

N_r : r 座標が一定である節の数。球面になる。

N_θ : θ 座標が一定である節。 $x-y$ 平面と一致するかコーン型となる。

N_ϕ : ϕ 座標が一定である節。 $x-y$ 平面と垂直で原点を通る平面となる。

$N_r + N_\theta + N_\phi = n - 1$ (n はエネルギーを決める量子数)

(3-15, 16) 節の数のみで軌道のエネルギーが決まるのは単電子原子のみに限った話で電子が複数ある場合は浸透の影響で節の数が同じでも軌道のエネルギーが変わる。

(3-18) 電子は電荷、質量、スピンを持つが体積は持たないことに注意。

(3-19) 電子はエネルギーの小さい軌道から順に2個ずつ入るが、その際、同じ軌道に入っている二つの電子の一方はスピンを上向きに、他方はスピンを下向きになる。 $1s^2$ は $1s$ 軌道に電子が二個入っているということ。

(3-17) エネルギーの等しい幾つかの軌道に電子が一つずつ入っているとき、それらのスピンは平行かつ同じ向きにして入る。

(3-24) この手の分厚い専門書を片手にキャンパスをかつ歩するとかっこいい。

4 第四回

(4-3) 同じ形の $2p$ 軌道が3つ書いてあるのは x 軸方向、 y 軸方向、 z 軸方向の三種類があるため。

(4-5) この波動の重ねあわせで2乗する前の波動関数 ψ が生きてくる。

(4-6) 原子間距離は上から順に $0.74\text{\AA}$, $1.0\text{\AA}$, $2.0\text{\AA}$, $3.0\text{\AA}$, $4.0\text{\AA}$ 。

(4-8) 方程式の後ろのほうにくっついている項は原子や電子同士の電荷による位置エネルギーを表す。 R が大きいときは $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1B}}, \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{2A}}, \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}, \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1A}} \rightarrow 0$ であるから近似的に波動関数の重ね合わせ $\psi \approx \psi_{1s}(A) + \psi_{1s}(B)$ が成り立つ。

(4-11) 核間距離 $R = R_e$ のとき波動関数のエネルギーが最小になり最も安定になるのだが、原子同士がそのまま近づくと運動エネルギーが大きくなって原子同士が衝突してまた離れてしまう。そうならないためには、あまったエネルギーを受け取ってくれる第三体が必要。

(4-14) 逆位相の原子軌道から分子軌道を作ると同位相の場合よりエネルギーが高く不安定であるが、この軌道に電子が入らないわけではないことに注意。(しかし、水素分子の場合は電子数が二個だけなので同位相のほうの分子軌道に入ってしまい通常はこの軌道には電子は入らない。)

(4-20) 内殻電子は原子核の近くにあることや軌道がすべて電子で埋まっていることもあり分子の結合には実質的には関与しない。

5 第五回

(5-5) 一番左の 2p 軌道に電子が二個入っていることになっているが、実際はどの 2p 軌道に電子が二個入るかはわからない。残りの 2p 軌道には電子が上向きに入っているがこれも実際はどの向きではいるかはわからない。

(5-11) 二重線になっているところがあるがこれは同じエネルギーの軌道が二つあるということ（向きの違う同じ形の軌道）。

(5-12) 電子はエネルギーの小さい軌道から順にスピンの向きを逆にして二個ずつ入っていく。軌道の命名方法は二通りありは、まず σ 軌道か π 軌道を判断する。次に、ある点の波動関数が斜め向かいの点の波動関数と同符号であれば g を異符号であれば u を添え字としてつける。 $*$ は反結合性の軌道につける。前についている数字は同じ名前の軌道の中で何番目に安定化ということ。

(5-13) $(2\sigma_g)^2$ は $2\sigma_g$ 軌道に 2 個の電子が入っているということ。

(5-15) 結合性軌道と反結合性軌道の対に同じ個数の電子が入っている場合は全体として結合には関与しない。

6 第六回

(6-3) 原子価結合論と分子軌道論はまったくの別物であるから、この二つを混同しないこと。原子価結合論は原子が持っている電子軌道で結合の手を表現するが、人工的に作った考え方であり、本当の電子のあり方を表現するものではないし、電子の遷移を表すことができない。しかし、ある程度までは直感的にうまく化学結合を表現できるため使用されている。現在ではコンピュータの発達により分子軌道論が優勢。

(6-5) 原子価結合論でも内殻電子はやはり結合には関与しないため結合を考えるときは考慮しない。

(6-6) $2s$ や $2p_x$ は $2 \times s$ や $2 \times p_x$ のことではなく $2s$ 軌道や $2p_x$ 軌道のこと。 sp^3 混成軌道とは一つの s 軌道と三つの p 軌道を混成して作った軌道。同じ軌道の各式の係数を二乗して加えると 1 になる。たとえば、 $2s$ の場合は $\left(\frac{1}{\sqrt{4}}\right)^2 + \left(\frac{1}{\sqrt{4}}\right)^2 + \left(\frac{1}{\sqrt{4}}\right)^2 + \left(\frac{1}{\sqrt{4}}\right)^2 = 1$ となる。後に出てくる式でも同じ。

(6-7) 同一原子内の軌道を線形結合して結合の手である混成軌道を表現。混成軌道はシュレリ

ンガー方程式の解ではない。

(6-9) 右の図は平面図。図では p_y 軌道はまだ使っていない。

(6-10) ここで p_y 軌道を単独で使う。 sp^2 軌道と p_y 軌道は直交。

(6-11) 図は σ 軌道と π 結合の二重結合。図の p 軌道をつなぐ線は二本一組で一つの π 結合を表す。今後も同様。

(6-12) 混戦軌道に使われているのは s 軌道ひとつと p 軌道ひとつだけ。

(6-21) 原子価結合論では局在化した π 電子しか記述できない。ある意味、ここが原子価結合論の限界である。

7 第七回

(7-5) 電子双極子のは矢印の+となっているほうが正電荷側であることを表す。電子双極子モーメントは結合に偏りを持つ分子を持つ。

(7-12) LUMO とは電子が一つも入っていないものの中で最もエネルギーの低い分子軌道のこと。HOMO とは電子が詰まっている最もエネルギーの高い分子軌道のこと。

(7-13) C-C 間の二重結合がねじれることにより、 π 軌道のエネルギーが上昇、 π^* 軌道のエネルギーが減少し、全体としてはエネルギーが下がり安定化する。励起状態になって二重結合がねじれ、時間がたってまた基底状態に戻るとシスとトランスが変わることがある。

(7-15) 鎖が長くなるとエネルギーが下がるので ΔE 小さくなり、エネルギーの低い長波長の光を吸収するようになる。

(7-22) 配位子は中心の金属原子に電荷の偏りの負の部分に向けるので、同じ負の電荷を持つ電子はできるだけ配位子とは離れたがる。よって、配位子と互い違いになっている t 軌道に入りたがる。 t 軌道より e 軌道のほうがエネルギーが高い。

(7-24) 蛍光は蛍光ペンなんかに使われているやつで、りん光とは光を当ててやると暗いところでしばらくの間発光するやつ。 $S_1 \rightsquigarrow T_1$ の過程は難しいらしい。

8 第八回

(8-4) 原子間距離が伸びたり縮んだり、または分子が折れ曲がったりして振動する。

(8-5) エネルギー E_v は振動運動が量子化されているため飛び飛びの値しかとることができない。 $\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$ は A と B の換算質量。 μ を使うことによりあたかも二つの物体を一つの物体のように扱うことができる。なお、今、計算して求めたいのは v の値。

(8-6) 振動運動の大きさがひとつ上がるのに必要なエネルギー ΔE は $h\nu$ で、 ν が赤外領域の振動数であるから赤外線を吸収して振動の大きさを変える。

(8-8) 二つの原子の位置を表すには $(x_1, y_1, z_1), (x_2, y_2, z_2)$ の 6 変数が必要。違った変数を設定しても変数の数は変わらない。 (x_0, y_0, z_0) は分子の重心の位置、 θ, ϕ は分子の方向、 r は原子間の距離を表す。 r が原子の相対運動である振動運動を表し、振動の自由度は 1。

(8-9) (振動の自由度が 3) = (振動モードが 3) = (振動に関する変数が 3)

(8-11) H_2O の振動は上から順に対称伸縮、変角伸縮、反伸称伸縮。

(8-12) グラフは上が光の強度が大きい。各振動に対応した波長の光が吸収される。対称伸縮振動は分子全体の双極子モーメントの大きさが変化しないので対称伸縮振動に対応した吸収はない。

(8-14) グラフは (8-12) のグラフの光が吸収されているところの拡大図。

(8-15) 囲まれていない振動モードは電気双極子が打ち消しあって分子全体では双極子モーメントは変化しない。

(8-19) 回転している電気双極子は横から見るとあたかも振動している分子の電気双極子のように見える。

(8-20) 回転運動もやはり量子化して飛び飛びの値しか取れない。しかし、 $\Delta E (= h\nu)$ が一定である振動運動とは違い回転運動では ΔE の値は J の値によって変化する。 $\Delta E = 2B, 4B, 6B, 8B, \dots$ 。

9 第九回

(9-4) ()^{*} は励起状態であることを示す。 $O(^3P)$ は基底状態、 $O(^1D)$ は励起状態。

(9-10) 上層の大気ほど熱容量が小さくなるのは、希薄で分子数が少ないため。

(9-12) (4-11) で言及した第三体が (2) 式の M に当たり、反応に際して無駄なエネルギーを引き取ってくれる。この M が大気の温度を上げる要因となる。

(9-15) j は光の強度を含めた比例定数。光の強度によって変化する。 k は光の強度とは無関係。

(9-16) 前項の各式の $\frac{d[O]}{dt}$ を加え合わせると全体での酸素濃度の時間変化 $\frac{d[O]}{dt}$ となる。 $\frac{d[O_3]}{dt}$ も同様。

(9-17) $[O], [O_3]$ は極めて少ないのでそれらの時間変化は無視でる。

(9-18) molecule cm^{-3} は 1cm^3 中に何分子存在しているかという単位。 $[O], [O_3]$ は $[O_2], [N_2]$ に比べて非常に少ないので無視。

(9-24) $\ln$ は自然対数のこと。 $\log_e$ 。

(9-26) 「分子が活性化エネルギー…衝突しなければならない。」という記述は間違い。必要なポテンシャルエネルギーをすべて並進エネルギーでまかなう必要はなく、別に光などからエネルギーを得てもいい。

(9-29) HI が Cl と反応して HCl となるには Cl は H が I にくっついている方向からぶつからなければならない。

10 第十回

(10-4) H^+ のことをプロトンと呼ぶ。

(10-9) NO_2^+ は電子をほしがっているので、もらった電子が入るための空軌道である LUMO を考える。よって、 NO_2^+ は分子軌道を表すだけで電子が入っているわけではない。一方、ベンゼンは NO_2^+ に電子を与えるので、電子の入った最もエネルギーの高い HOMO を考える。

(10-13) 反応途中の [] は [] 内は 3 つの構造の共鳴構造をとっていることを表す。上の二つの反応経路では + と + が近くなることがあるので不安定であると考えられる。しかし、この説明方法は本当の電子のあり方を記述するものではないが、うまく説明をつけることができる。

11 第十一回

(11-2) 無秩序は言いにくい。永田教官も苦戦。滑舌の悪い方はしばしの練習が必要である。

(11-3) ΔH はエンタルピーの変化量のこと。

(11-5) (外界を含めた全系での乱雑さの増分)
= (溶液内での溶解による溶液の乱雑さの増分) - (外界でのエネルギーが失われたことによる乱雑さの減少) > 0 であるので反応が進行する。

(11-8) N の値が小さいほど粒子が局在する確率は高くなるが、 N の値が大きくなるにつれて分子が局在する確率は事実上 0 になり、粒子が均等に分布している確率が大きくなる。つまり、自然変化は左右の粒子の個数い粒子が均一に分布した最も乱雑な配置である最大確率配置に向かう。ここでは、圧力勾配を解消するためではなく、気体の分布が乱雑な配置に向かうために圧力勾配が解消されると考える。

(11-10) 四角で囲まれた式は特に覚える必要はない。

(11-11) 少し違和感を感じるかもしれないが、ここではどの (n_1, n_2, n_3) も等確率でおこるものとしている。

(11-15) 最も乱雑なエネルギー分布では粒子の速度は Maxwell-Boltzmann 分布に従う。

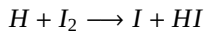
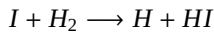
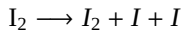
(11-17) $S = kW$ は熱力学で習う式と本質的には同じである。

(11-21) B の反応では発熱量が小さいため外界のエントロピーの増分が小さいため反応が完全に進行しない。また、400 K で反応が全く進行しないのは高温状態では同じエネルギーが与えられてもエントロピーの増分が低温のときよりも小さいためである。(11-22) 参照。

12 第十二回

(12-2) ΔG は自由エネルギー。

(12-5) 実際の反応は以下の三段階の反応が起こっている。



(12-8) $\Delta H = -9.84 \text{ kJ} < 0$ であるから、この反応は発熱反応。

(12-9) 反応が H の減少する方向だけに進行するのではなく、エントロピーとの兼ね合いで反応がどこまで進むかが決まる。

(12-10) $\Delta S (\alpha = 1)$ は反応が完全に進行したときのエントロピーの変化量。ここではエントロピーが増加している。

(12-12) 一番下の図の表す水素の状態は $(H_2, 1 \text{ mol}, 1 \text{ Torr}) \longrightarrow (H_2, 1 \text{ mol}, 0.5 \text{ Torr}) \longrightarrow (H_2, 0.5 \text{ mol}, 0.5 \text{ Torr})$ 。
まず体積を二倍にする。その際、エントロピーは増加している。次に、そのうちの半分を取り出している。この順序でエントロピーの変化量を求める。

$$(12-13) W = \int_{V_1}^{V_2} P dV = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

ここで、 $\Delta E = 0, q = W$ であるから、

$$\Delta S = \frac{q}{T} = nR \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$(12-14) \Delta S(\alpha) = 2(1 - \alpha)R \ln \frac{1}{1 - \alpha} + \alpha(10.4 + 2R \ln \frac{1}{\alpha})$$

$$(12-21) \Delta G_r^\circ = -PT \ln K (K \text{ は平衡定数})$$

13 第十三回

(13-2) C_6 は r^{-6} の係数のこと。

(13-5) $w(r)$ の分母に T が含まれていることに注目。熱運動が激しいほどポテンシャルエネルギーが小さくなる。

(13-8) F_{coulm} 中の $\frac{e^2}{4\pi R^2}$ は $+e$ と $-e$ 間に働く力で $\frac{l}{R}$ はその力の軸方向成分を表すための項。

(13-10) ファンデルワールス半径とは温度を下げて結晶にしたときの最接近距離の半分。

(13-12) London の式は相互作用のために二つの粒子の量を対称に含む。

(13-14) C_6 の分散力の項に μ が含まれていないことから無極性の原子、分子の場合にも分散力が働くことがわかる。

(13-17) モル体積は 1 モルあたりの体積のこと

(13-21) 分散力のかかわる現象…付着・吸着、表面張力、粘性、凝固点・沸点

(13-23) 分子の構造が直線に近い方が分子間力が大きく沸点が高くなる。逆に、丸構造を持つ方が分子間力が小さくなり沸点が低い。

(13-24) 分子が大きいほど沸点と融点が高くなっていることを確認しておこう。しかし、HF と H_2O は水素結合のため分子の大きさの割に沸点、融点が高い。

(雑談) F 原子は電子が少なく、有効核電荷が大きいため。原子内の電子の揺らぎが小さい。そのため、フッ素化合物の分散力相互作用は小さい。よって、テフロン樹脂コートされたフライパンなどの表面は脂肪・油脂中の有機分子と相互作用が小さい。

(13-25) (第 n 層の粒子数) $= 1 + \sum_{i=1}^n (10i^2 + 2)$

(13-29) 水素結合と言いつても様々な相互作用からなっている。

(13-31) 分子数が小さいうちは構造が異なっている。

(13-32) 時としてプロトンが二つとも片方の蟻酸分子の側につくこともある。 $1fs = 10^{-15}s$ 。

(13-33) 無極性溶質分子が一塊になった方がエントロピーが高いのでこの形になる。

(雑談) 2 課の陰イオン $^-O_2C(CH_2)_3CO_2^-$ に 18 個の水分子を溶媒和させると、両端の負電荷が遮蔽され、両端の負電荷同士の反発力よりも水素結合が勝り分子が折りたたまれる。

○先生からのメッセージ

- ・自然はシンプルかつ巧みである。
- ・化学は暗記ではない。
- ・化学はものの性質と変化を理論的に表現する言葉である。
- ・言葉、モデルの限界を知ろう。
- ・化学はなかなかいい。
- ・**化学はかなりいい!!**

○試験について

- ・7月21日(水)2限
- ・大掴みな概念や化学現象に対するセンスを重視する。
- ・大人数のためマークと筆記を併用
- ・持ち込み不可
- ・成績は主として期末試験による。

※注・試験会場は各自で確認しておいてください