

12月10日 学習相談実施報告

来室者

一回生女子一名

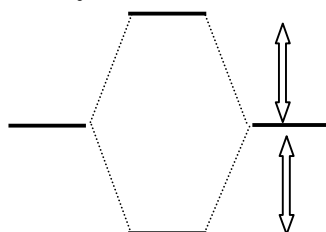
計一名

質問内容

1. 2原子分子の化学結合で、結合の軌道が一重だったり、二重だったりするのがわからない。
2. 種々の一中心多原子分子について、それらの極性を答える問題にどう答えたらよいかわからない。特に極限構造に電荷の分離がある場合。

回答内容

1. LCAO の概念について基礎的な解説をした。要点は
 - (a) 分子軌道を原子軌道の線形結合で表す。
 - (b) その際、原子軌道のエネルギーが等しいか、近いものを用いる。
同じエネルギーでも結合に適さない対称性を持つものは除く。
 - (c) 形成される分子軌道は、結合性軌道、非結合性軌道、反結合性軌道に分類される。
 - (d) 等核 2 原子分子の場合に限定すると、図のように結合エネルギーと反結合エネルギーは同じ大きさになる。



- (e) 用いた原子軌道の数と同じ数の分子軌道が形成される。

これらの原則に基づいて分子軌道を構成し、エネルギーの低いほうから順番に、パウリの排他則、フントの法則にのっとりて電子を充填していけばよい。電子の数は中性分子、ラジカル、イオンによって異なる。

分子の電子構造（分子軌道の電子配置）から、結合次数や磁性について答えることができる。異核 2 原子分子についても基本的には同じように考えることができるが、それぞれの原子軌道のエネルギーは原子番号によって変わるので注意が必要。

学生は以上の点については十分に理解したと思われるが、ノートには N_2 と O_2 では分

子軌道の順番が異なる箇所があることを書き写していて、上記の説明と矛盾するところがあった。しかし、ほとんどの場合、結合次数や磁性について同じ結果が得られるので、まずは上記の原則を理解し、複雑な場合には与えられた分子軌道のエネルギー順に電子を充填するように言った。

しかしながら、量子力学や分子軌道論に詳しくない一回生に、上記(a)から (e) の簡単な原則に基づいて、軌道の逆転を理解できる方法はないか考えてみることにした。

2. 一中心多原子分子の場合には、結合一つ一つの電荷の偏り（極性）を知っただけでは分子全体の極性を決められない。分子がどのような対称性をもつか考えなければならない。 CH_3^+ や NO_3^- など、いくつかの分子について極性と分子のもつ対称性について説明した後、VSEPR の話をしたところ、これを既に習っていることがわかったので、VSEPR の考え方に基づいて分子の形、対称性を決めてから、分子全体として電荷の偏り、つまり極性をもつかどうかを判断すればよい。VSEPR の理論をしっかり理解しておくように言った。

12月14日 学習相談実施報告

来室者

三回生男子一名

計一名

質問内容

1. 合成した化合物の NMR チャートに帰属できないピークが 2 本ある。ともにシングルピークで、1つは化学シフトは 1.5ppm、強度は 1.5H 程度、もう一本は 4.0ppm、強度は小さい。どのような可能性があるのか知りたい。
2. スルホン酸誘導体を用いた合成反応の反応機構について知りたい。

回答内容

1. 共にシングルピークなので、いずれも等価な H に基づくものと考えられる。(a) 1.5ppm 付近ということから環状アルカン(たとえばシクロヘキサン)の可能性が高い。等価な H が 12 個あるので、少量混在していてもピークとしては高くなる。(b) もう 1 つは合成過程で用いた化学物質で比較的低磁場にシングルピークを示すものは何かを考えること。
(b) については酢酸の可能性があると学生が答えたので、酢酸の CH_3 の化学シフト、およびシングルピーク、強度からその可能性は大きいと答えた。
2. 的確な答はできなかったが、ジョーンズの有機化学の本の中に、該当する反応機構ら

しきものを見出し、その機構に基づいて考えればよいのではないかと答えておいた。

12月17日 学習相談実施報告

来室者

三回生女子一名

一回生男子一名

女子一名

計三名

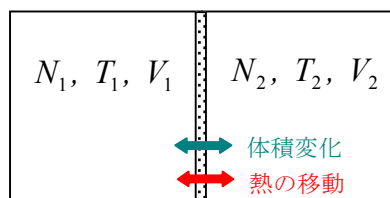
質問内容

三回生

1. 合成実験の1つでアミド誘導体からアニリン誘導体を経て尿素誘導体を合成する反応の反応機構（求核反応）について、考えているメカニズムが正しいか。

一回生

1. 下の図に示すような熱を伝えることのできる可動式ピストンで隔てられた理想気体からなる系がある。系全体は外界から切り離された孤立系である。このとき系が平衡に達したとき、温度、体積（圧力）にはどのような関係が成り立つか。式を考えてきたので正しいか見て欲しい。



平衡の条件?

2. 2原子分子の分子軌道について説明して欲しい。特に第二周期の原子からなる2原子分子の分子軌道で、 N_2 と O_2 のところで σ -軌道と π -軌道のエネルギーの逆転が起こることがよくわからない。
3. 実験でナイロン60をつくって糸にすると、できるだけ太い糸をつくるにはどうしたらよいか。

回答内容

三回生

1. 質問の合成反応の反応機構についてはわからない。ただ、手元にある有機化学の本によれば、学生が考えてきた機構では目的の生成物が得られないので、正しくないのではないかと、わかる

範囲で調べておく、と回答した。

一回生

1. 系全体は孤立系なので、平衡を考えると、 $dS \geq 0$ で考えればよい。学生が解いてきた式は(1)、(2)であった。

$$\begin{aligned} dS_1 + dS_2 &= \frac{dU_1}{T_1} + \frac{P_1}{T_1} dV_1 - \frac{\mu_1}{T_1} dN_1 + \frac{dU_2}{T_2} + \frac{P_2}{T_2} dV_2 - \frac{\mu_2}{T_2} dN_2 \\ &= \frac{dU_1}{T_1} + \frac{P_1}{T_1} dV_1 + \frac{dU_2}{T_2} + \frac{P_2}{T_2} dV_2 \quad (1) \quad \because dN_1 = dN_2 = 0 \end{aligned}$$

$$dS = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU_1 + \left(\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} \right) dV_1 \quad (2)$$

一般に関数 $f(x, y, z \dots)$ があって、その全微分式(3)に対して、独立変数 $x, y, z \dots$ の任意の変化に対して式(4)が常に成り立つとき、

$$df = \{(1)\}dx + \{(2)\}dy + \{(3)\}dz \dots \quad (3)$$

$$df = 0 \quad (4)$$

式(5)が同時に成立しなければならない。

$$\{(1)\} = 0, \quad \{(2)\} = 0, \quad \{(3)\} = 0, \dots \quad (5)$$

したがって、今問題にしているケースでは式(6)が成り立つことになる。

$$\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} = 0, \quad \frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} = 0 \Rightarrow T_1 = T_2, \quad P_1 = P_2 \quad (6)$$

以上のように説明。学生は式(5)が同時に成立し、その連立方程式の解として答がえられることを理解するのに時間がかかった。

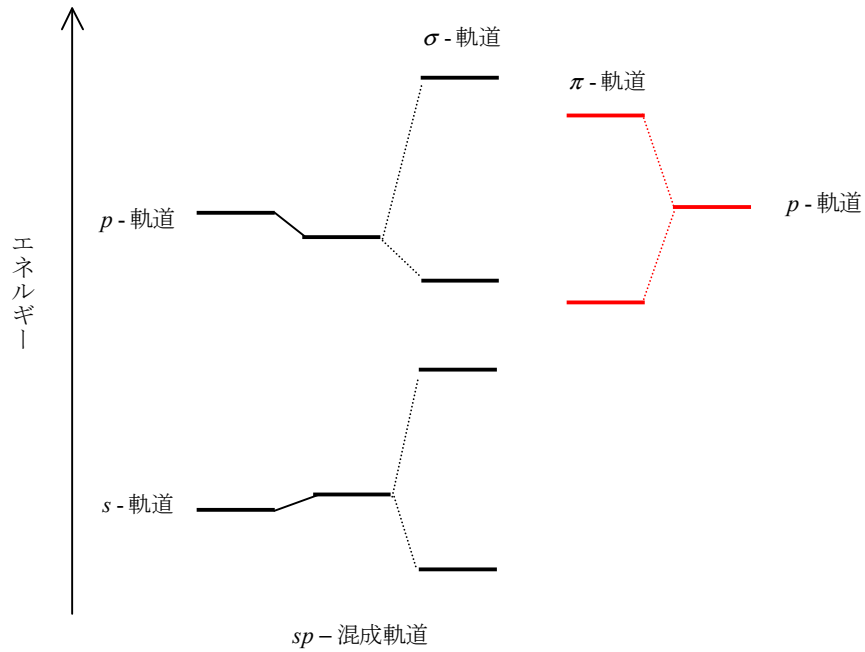
2. これについては12月10日の回答と同じ説明をした上で、 σ -軌道と π -軌道のエネルギーの逆転については、教科書「化学結合論」にある説明をそのまま繰り返した。

ただ、もう少し簡単な原則に基づいた説明ができないかと、あれこれ考えているが、今のところ良い方法は見つからない。

(a) $2s$ と $2p$ のエネルギー差が小さいときには、LCAOのベースに原子軌道ではなく、 sp -混成軌道を用いる。

(b) 分子軌道の反結合軌道と結合軌道のエネルギーが同じ値になることを避けるために重なり積分をゼロにしない。

今のところ (a)、(b) のいずれか、またはそれらを合わせ軌道エネルギーも逆転を合理的に説明できないかと考え、一応下図のような結果を得ているが、まだ教科書以上の良い説明かどうかはわからない。



3. 膜を引き上げて糸をつくっているようなので、引き上げる速度を変えとか、最初の膜厚を厚くするとかで、太い糸がつかれるのではないかと答えておいた。

以上