

## 7.04 学習相談実施報告

来室学生

一回生 男子 三名

三回生 男子 一名、女子 一名

計 五名

### 質問内容

一回生

1. 水素原子の電子エネルギー準位に関して、イオン化エネルギー、準位間の遷移エネルギーを J、 $\text{Jmol}^{-1}$ 、eV、様々な単位で表す問題について、よくわからないので教えてほしい。

三回生

1. H-NMR、IR、UV、MS のスペクトルデータから、ある有機化合物の構造を決める(同定)課題で、それぞれのスペクトルの解読の仕方がまだよくわからないので教えてほしい。

### 回答内容

一回生

1. 水素原子の電子エネルギー準位に関しては一定の理解があるので、(a)エネルギーの原点(ゼロ)を電子が核から無限遠に離れたところの(位置)エネルギーとしていること、(b) Rydberg (リュドベリ、(リュードベリ、リドベルグ?) 定数の計算を SI 単位に統一して行くと、単位は J で求められること、(c)イオン化エネルギーとは電子をある準位(たとえば  $n=1$ )から  $n=\infty$  にもっていくのに必要なエネルギーであること、(d) J 単位でのイオン化エネルギーは一個の電子をイオン化するのに必要なエネルギーを意味していること、(e) したがって  $\text{Jmol}^{-1}$  単位でのイオン化エネルギーは 1mol の電子をイオン化するのに必要なエネルギーであること、(f) eV と J との換算は大抵の物理化学の教科書には載っているのでそれをみることを説明した。

なお、eV と J の関係については ( $[V]=[J/C]$ ) 習っていないようだったので換算表のことしか説明しなかった。

三回生

1. それぞれのスペクトルについて、官能基と特性スペクトルについては簡単なデータ表を持っていたが、もう少し詳しいものが必要であることを伝えた上で、個々のスペクトルについて学生の考えを聞いてから、わかる範囲内で回答した。

(a) UV スペクトルについて

(学生) 吸収のピーク位置と二つのピークが UV 領域に見られることから、ベンゼン環を有する。

(回答) 間違っていないが吸光係数の値が 10000 を越えていて、ベンゼンの誘導体としては大き過ぎる。普通 100-1000 程度ではないか。吸収バンドに(振動)構造が全く

ないこともよくわからない。

(b) MS スペクトル

(学生) スペクトルの見方がわからない。

(回答) 通常は一番大きいピークが親ピークで、同定すべき化合物の分子量を表していると考えてよい。いくつか主なフラグメントピークが、化合物の置換基や置換基が外れた残りのフラグメントの質量に合致するかを見ればよい。同定には全部のピークを解読する必要はない。

(c) IR スペクトル

(学生) 特性振動の表から見ると OH とベンゼン環に由来する特性吸収があるように思う。ベンゼン環に帰属できる吸収が複数あると、ベンゼン環が複数あることになるのか。

(回答) それ以外、たとえば C=O に由来するバンドは見られないので、その方向で考えた方がいいが、もう少し詳しい特性振動の表を利用した方がよい。ベンゼンの固有振動の数は 30 あるので、たとえば  $610\text{ cm}^{-1}$  付近のバンドも特性振動バンドで、一個のベンゼン環から複数の特性バンドが観測される。

(d) NMR スペクトル

NMR スペクトルについては、まだほとんど習っていないので、スペクトルの解読に最低限必要な化学シフトのデータ表と、バンドの積分値が H の数に比例していること、バンドの分裂について簡単に説明し、実際に多くの化合物のスペクトルを見て解読法を体得するようにいった。このためいくつかの化合物のスペクトルなど、参考資料を渡しておいた。また、NMR や IR (MS も) スペクトルデータ集が図書館にあるので、自分で考えられる化合物の構造を決めてから、データ集のスペクトルと対比することも勧めておいた。

以上

## 7.06 学習相談実施報告

来室学生

一回生 男子 二名

二回生 女子 一名

計 三名

質問内容

一回生

1. 7.04 の学生の質問とほぼ同じで、水素原子の電子エネルギー準位に関して、イオン化エネルギー、準位間の遷移エネルギーを J、 $\text{Jmol}^{-1}$ 、eV、様々な単位で表す問題について、よくわからないので教えてほしい。また、遷移エネルギーの正負は？ 波長との関係に関するものが

あった。

二回生

1. 基礎化学 B の範囲全般にわたり、理解できていないところを教えてください。

回答内容

一回生

1. 7.04 と同じ説明と回答をした。遷移エネルギーの正負については、エネルギー準位の図がわかっているならば、吸収と発光のエネルギーの正負（熱力学のように系をどちらにとるか）は自ずと明らかである。ただ、遷移エネルギーを波長や振動数で表すときには正負は考えなくてよい。遷移エネルギーから対応する光の波長を求めることはできていた。

二回生

1. (a) 熱力学変数の全微分の求め方がわかっていなかったのので、一般の関数  $f(x, y)$  の全微分が式(1)で表されることがわかっているならば、簡単に求めることができることを説明。

$$df(x, y) \equiv df = \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_y dx + \left( \frac{\partial f}{\partial y} \right)_x dy \quad (1)$$

実際にエンタルピー  $H$  が  $S$  と  $P$  の関数であれば、式(2)が得られ、

$$H(S, P) \Rightarrow dH = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_P dS + \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_S dP \quad (2)$$

エンタルピーの微分が別の関係式から式(3)のように表されていると、

$$dH = -TdS + VdP \quad (3)$$

式(3)と式(2)との比較から式(4)の関係が得られることを説明した。

$$\left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_P = -T, \quad \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_S = V \quad (4)$$

その上で、 $H$  は  $T, P$  の関数やそれ以外の熱力学変数 2 つの関数  $H(x, y)$  と考えてもよいこと、 $T, P$  と考えると下の式(5)が得られ、偏微分係数の一つは定圧比熱になることなどを説明した。

$$H(T, P) \Rightarrow dH = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP \quad (2)$$

$$\left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = C_P$$

- (b) クラウジウス-クラペイロンの式で計算がいつも間違ふ。どうしたらいいか。

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta H_v}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

右辺は下のよう書きなおせるので、 $1/T_1$ ,  $1/T_2$ を一つずつ計算するのではなく、数値をまとめて下の式に代入して計算すると間違ふことは少ない。特に計算誤差の問題を気にすることない。

$$-\frac{\Delta H_v}{R} \frac{T_1 - T_2}{T_2 T_1}$$

学生は実際にこの方法で計算し、テキストの結果を確かめることができた。

- (c) 二つの断熱過程と二つの等体積過程からなる熱機関の仕事効率を求める問題では断熱過程の  $PV^\gamma = C_1$  を用いて仕事エネルギーの変化を求めることができる。結果を  $T, V$  で表すには  $PV = RT$  または  $TV^{\gamma-1} = C_2$  の関係式を用いればよい、と説明。

実際に仕事エネルギーの計算だけはできるようになった。ある一点での  $P, V, T$  の関係式は理想気体であればいつでも  $PV = nRT$  が成立することを忘れないようにいった。等体積過程の熱エネルギーの出入りは計算しなかったが、学生はできるものと思う。わからなければ次回にも相談に来るといつていた。

以上