

## 10.26 学習相談実施報告

来室学生

三回生 男子一名、

一回生 男子二名

計 三名

### 質問内容

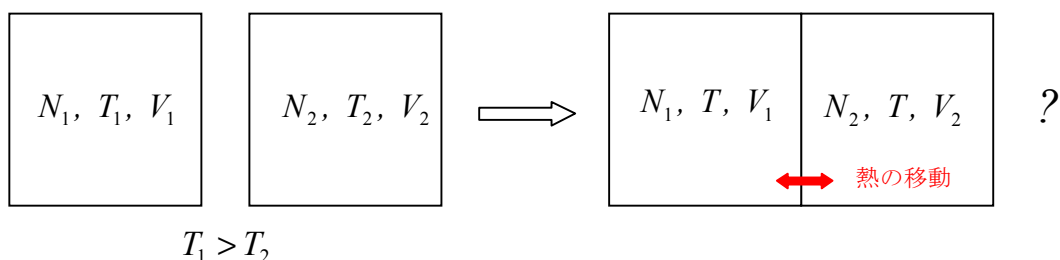
1. 分子分光学の単位が取得できなかった。実験で合成した化合物(結晶)の赤外吸収スペクトル(FT-IR スペクトルと思われる)の帰属について、おもなピークの帰属はできたが、他のピークも全部帰属しなければならないのか。また、合成した化合物の同定は赤外吸収スペクトルからできるのか。ベンゼン環の伸縮振動とはどんなものか。
2. 有機化学の質問で、共鳴構造(極限構造)の書き方がよくわからない。
3. 同じく有機化学の質問で、イス型—シクロヘキサンの水素原子の内、お互いに平行になった配置をとるものがあるというが、イメージとしてわからない。
4. 物理化学の問題で一応解いてみたが(二名のうち一名)解き方を見て欲しい。問題は、「外界からは孤立した二つの系を考え、それぞれの系は $T_1, V_1, N_1, T_2, V_2, N_2$ で記述される。この二つの系を体積と粒子数はそのまま、熱の出入りだけが可能なように接触させ、やがて平衡に達した。このとき二つの系の温度は等しくなることを示しなさい」という内容のものであった。

### 回答内容

1. ベンゼン環の固有振動の数について尋ね、振動の自由度が 30 あることを知った上で、これら総てが赤外活性ではなく、そのうちのいくつかが特性振動としてよく知られている。環の呼吸振動と呼ばれている振動(正六角形の形を保持したもの)や長六角形になる振動などを簡単に説明した。  
合成した化合物は **p-acetamidophenol** らしい。特徴的な構造や官能基の帰属はできるだけ行わなければならないが、それらに基づいて化合物を **p-acetamidophenol** と同定するのは困難であって、もし同定が必要なら、純物質の赤外チャート集が出版されているので、そのものと比較してほぼ完全に一致すれば同定できるであろう、しかし、この場合でも観測されたピーク全部の帰属はとてできない、と答えておいた。
2. 共鳴と共鳴構造について、実際の化学結合はいくつかの共鳴構造間の共鳴で正しく記述されること、共鳴構造が多ければ多いほど、化学結合をより正確に記述できること、また共鳴構造は

同じ割合で共鳴に寄与するのではない、ということを説明した後、実際に有機化合物の共鳴構造の書き方には約束事があるので、それに基づいて書き表せばよい。その約束事については、ジョーンズの有機化学に優れた説明があるのでその箇所を読んで理解するようにいった。

- 分子模型が手元にないので、模型で説明できなかったが、website でイス型—シクロヘキサンの分子模型を見ることができたので、それを見せると、納得していた。(axial bond vs. equatorial bond).
- 平衡を考えると、 $dS \geq 0$  と  $dG \leq 0$  のいずれで考えるのがよいかを最初に説明。今の問題では、自然に起こる過程は二つの系全体のエントロピー変化が  $dS \geq 0$  で、平衡に達したときには  $dS = 0$  となることを用いて考える。実際に学生が解いてきた方法はこの考えに基づいていた。



その式をまとめると、式(1)から始めて、式(2)、(3)の関係を式(1)に代入し、粒子数と体積に変化がないとして、得られた式をまとめると、式(4)が得られる。

$$dS = dS_1 + dS_2 = 0 \quad (1)$$

$$dS_1 = \frac{dU_1}{T_1} + \frac{P_1}{T_1} dV_1 - \frac{\mu_1}{T_1} dN_1 \quad (2)$$

$$dS_2 = \frac{dU_2}{T_2} + \frac{P_2}{T_2} dV_2 - \frac{\mu_2}{T_2} dN_2 \quad (3)$$

$$\begin{aligned} dS_1 + dS_2 &= \frac{dU_1}{T_1} + \frac{P_1}{T_1} dV_1 - \frac{\mu_1}{T_1} dN_1 + \frac{dU_2}{T_2} + \frac{P_2}{T_2} dV_2 - \frac{\mu_2}{T_2} dN_2 \\ &= \frac{dU_1}{T_1} + \frac{dU_2}{T_2} \quad \because dN_1 = dN_2 = 0, \quad dV_1 = dV_2 = 0 \end{aligned} \quad (4)$$

結局全エントロピー変化は式(5)のように表される。 $-\delta q_1 = \delta q_2 = \delta q > 0$  であることに注意して式(6)が得られるので、これから  $T_1 = T_2$  が導かれた。

$$dS = \frac{\delta q_1}{T_1} + \frac{\delta q_2}{T_2} \quad (5)$$

$$= \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \delta q = 0 \Rightarrow \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = 0 \Rightarrow T_1 = T_2 \quad (6)$$

学生が途中まで導いていた式を基に、以上の説明をしたが、後でよく考えてみると、最初の仮定が  $T_1 > T_2$  で結論が  $T_1 = T_2$  というのは、ちょっと解しがたいのではないかと思ひ、今後は以下のように説明しようと考えている。

つまり式 (6) は下の不等式で置き換え、

$$dS = \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \delta q > 0 \quad (6')$$

熱量  $\delta q$  が系 1 から系 2 に流れ込むと、それぞれの系の温度は式 (7) で与えられる値だけ変化する。

$$\delta q_i = (\partial U_i / \partial T)_V dT_i = (N_i / N_A) C_V dT_i \quad (7)$$

$dT_1 < 0$ ,  $dT_2 > 0$  であるので、系 1 の温度は低下し、系 2 の温度は上昇して新しい温度  $T'_1$ ,  $T'_2$ ,  $T'_1 > T'_2$  する。系 1 の温度は系 2 より依然高いので、続けて熱量は系 1 から系 2 への流れ込む。このような微小変化過程を繰り返すと、エントロピーの変化がゼロになるところ、つまり両方の系の温度が等しいところで平衡に達する。平衡に達したときの温度は内部エネルギーの和は一定 (式 (8)) であることに注意して、理想気体であれば式 (9) のように簡単に求められる。

$$(N_1 / N_A) C_V T_1 + (N_2 / N_A) C_V T_2 = ((N_1 + N_2) / N_A) C_V T \quad (8)$$

$$T = \frac{N_1 T_1 + N_2 T_2}{N_1 + N_2} \quad (9)$$

(以上)