

～月2 基礎現代化学(菅原 正)シケフリ～

斎藤 優

★以下に重要(出やすい)ポイントまとめたので参考にしてください★

♪ 単位の変換に注意

$$1 \text{ eV} = 1.60 \times 10^{-19} \text{ J} \quad 1 \text{ J} = 6.24 \times 10^8 \text{ eV}$$

(カロリーとジュールについても念のため確認を・・・)

♪ ビックバン以降の流れについて

0.01秒後 10^{11} K 陽子、中性子が同数生成

1秒後 10^{10} K 陽子と中性子の比が5:1となり、電子が生成

10³秒後 10^8 K

原子核の融合: 陽子・2D核・4He核の生成

原子核と電子はプラズマ状態

→ 光は電子雲で散乱されてしまう

10⁵年後(10^{12} 秒後) 4000 K

原子の誕生: 陽子・He核と電子が結合

→ **水素原子、ヘリウム原子**が生成 (ヘリウム:水素 = 3:7)

[宇宙が透明になる]

温度 (恒星内部)

恒星の誕生**10⁷ K** 宇宙に拡散した、 $2\text{He} \rightarrow 4\text{He}$ が重力で凝集

恒星内部温度さらに上昇**10⁸ K**

主系列星: 主にHの核融合によるHeの生成

赤色巨星: 主にHeの核融合によるHeより重い原子の生成

超新星爆発のエネルギーで ^{235}U までの**重原子**の生成

※核融合の反応式にも一応目を通しておいてください。

♪ CNサイクル

大まかな流れをプリントで参照しておいてください。(水素とヘリウムに着目)

♪ 赤色巨星内での重原子の生成

結合エネルギーの大きな核ほど安定な核である。

Feは全体の中でもっとも安定であり、結合エネルギーがもっとも大きい。そのため恒

星の中ではFeまでが生成できる。

重い星では、Heから生じた、C, Oなどを経て、Feまでの重原子が作られる。

軽い星では、Feが出来る前に、HやHeが宇宙空間に発散し核融合反応は止まる。

♪ フラウンホーファー線とは

…太陽光のスペクトルを観測した際、飛び飛びに観測される黒線。この現象が起こるのは原子中の電子が特定のエネルギーしか取り得ないからである。

♪ 電子の波動性あれこれ(論述)

☆電子が波動性をもつ実験事実

…複スリットを通して、電子を蛍光板で露光すると干渉縞が現れる。

☆水素原子の電子エネルギーが離散的である理由

…水素原子の発光スペクトルは、輝線スペクトルになっている。このことは水素

原子の電子エネルギーが飛び飛びになっており、その間のエネルギーの放

出により発光スペクトルが現れたものと考えられるから。

☆バルマー系列が最初に発見された理由

…バルマー系列の発光は可視領域にあるため、肉眼でも検出できるため。

♪ 作図問題に注意

電子の軌道の形 (特に $n=3$)、電子の充填、結合・反結合性軌道の記入、

分子の形 etc.

この4つは、しっかり出来るように。(特に $n=2,3$ の方位節、動径節も重要!!)

♪ ボーア半径(水素)の計算

$r = 0.0529 \text{ nm}$ は覚えた方がいいです。エネルギーの式と各定数の値は問

題文中で与えられると思います。(時間あれば計算してください)

♪ 電子配置の三つの規則(論述)

☆ 構成原理...エネルギーの低い軌道から順に ($1s-2s-2p-3s-3p-4s-3d-4p...$)

☆ パウリの排他律...同じ軌道に電子は二個まで逆平行に配置。

☆ フント則...エネルギーの等しい軌道(縮重した軌道)が複数ある時は、なるべくス

ピンを平行に配置。

♪ 軌道エネルギーの縮退の理由(酸素)

酸素原子は、二個以上の電子が存在するため、内殻電子による殻の陽電荷の遮蔽が生じる。その際、方位量子数が大きい方が電子の動径分布の大きいところが核から離れているため大きな遮蔽を受ける。したがって、 $2s$ 軌道

のエネルギーより2p軌道のエネルギーが増大するから。

(遮蔽効果の式は、テストに出ないと思いますが・・・Never ceasing vigilance !)

「ハリーポッターと炎のゴブレット 第14章 許されざる呪文 」よりM.E.ムーディーの言葉 邦訳「油断大敵！」

♪ 分子軌道

結合軸の周りの回転に対して分子軌道が**対称**ならσ軌道 **逆対称**ならπ軌道

二つの核の**中点**に対して分子軌道が**点対称**なら*gerade* g**点対称**なら*ungerade* u

* は反結合性を意味する。

結合次数=(結合性軌道の電子数: n) - (反結合性軌道の電子数: n^*)

2

このあたりは非常に重要なくせしてわかりづらいところです。プリントを再三見直して、

あと自分で動画をイメージして乗り切りましょう。

(前述の通り作図に注意)

♪ 酸素の特徴(論述)

酸素は、二重に縮退した π_{g^*} 軌道に、二つの電子がスピンをそろえて一つずつ入る

ため、**パラジカル**(って何???)の電子構造を持つ。そのため、磁石に引き寄せられ

る**常磁性**を示す。また不對電子を持つため反応性に富む。

♪ 混成軌道

プリントは見づらいので <http://pentacle.c.u-tokyo.ac.jp/top.html> のほうでカラーで確

認してください。たぶん少しはわかると思います。ここ大事！！

あと、ベクトルの線形結合で書きあらわす方法についてもしっかりと復習を。

♪ 異性体あれこれ

異性体をすべて書き表せとかシス・トランスだとか、はたまた光学異性体とかは、東大

に合格した皆さんだから大丈夫でしょう。ということで省きます。

♪ 双極子モーメント

一応公式のみ。計算は角度や図形の性質(対称性)等に注意すれば、瞬殺。

$$m = eq[Cm]$$

e : 電気素量 q : 部分電荷 l : 結合距離

l とか q を求める問題にも注意。区

♪ 共役二重結合

一重結合と二重結合が交互に存在している場合、共役しているすべてのC—C結合上 n 電子に広がっている。 n 電子の個数が一定の時、 n 電子の非局在化できる距離が長くなるほど安定化できる。←このことは後に重要なので…

(ベンゼンを想像すれば容易にわかると思います)

…この箱のモデルでは、辺の長さが $\sqrt{2}$ 倍になるとエネルギーは半分になります。これは、数式がプリントに載ってるので理解できると思います。

♪ フェノールフタレイン

演習問題(解答参照)に出たので熟知していると思いますが、(というか熟知しておいてください。構造式の変化もかけるように。)一応、別の部分で補足しておきます。(d- d 遷移も出やすいですね。)

☆ HOMO と LUMO のエネルギー差を満たす光のみ吸収され、このとき吸収される光の色の補色を呈する。

☆ エネルギーを吸収すると、分子は励起状態になりますが、このとき電子の波動性により、吸収できるエネルギーの差分が決まっていることに注意。よって特定の波長を持つ色のみ吸収できる。

♪ ベンゼン

☆置換反応(ブロモベンゼン等の反応機構にも目を通しておいて、記述も)

☆特徴・・・外部電流により、環電流が誘起される。

♪ フォトクロミズム(04年 過去問)とは・・・

単一の化学種が光の作用により分子量を変えずに吸収スペクトルの異なる2つ

の状態間を可逆的に異性化する現象であり、たとえばスピロピランは紫外線を当てる

と変色し、可視光または熱を加えると元に戻る性質を示す。(102字)

これ書ければ満点でしょう……

♪ d-d遷移

金属イオンが配位子に取り囲まれると、金属イオンは配位子から静電ポテンシャルを

受け、縮重していたd軌道が分裂する。この分裂における中心金属イオンのd軌道間

の電子遷移のエネルギーは、可視領域のエネルギーに相当するため、可視光を吸収

する。

なお、配位子がd軌道と重なる方向から接近すると反発が大きくなり不安定となる。(vice versa)

♪ 分子振動(CO₂は要注意！)

二原子分子や三原子分子などは、分子振動により双極子モーメントが変化すると、赤外線を吸収する。(等核二原子分子は双極子モーメントが変化しないので赤外線を吸収しない。)

補足

- ① 原子が重くなると振動数は低下する。
- ② 原子数が多くなると急速に特性振動の数が増えスペクトルが複雑になる。

Chapman Cycle は演習問題参照(記述・反応式共に重要です。)

♪ (フェノールフタレインの)逆合成

逆合成というのは、生成物を(化学的に)適切な順序で分解することにより、その反応物を調べようというものです。

プリント4-2の22 参照

(図も載せて説明しようと思ったのですが、なかなか・・・(ry)

とにもかくにもこれは重要です。

♪ファンデル・ワールスカ

1. 双極子—双極子…この場合相互に引力が働く。
2. 双極子—誘起双極子…双極子の影響で瞬間的に(ry
3. 誘起双極子—誘起双極子…同じ
4. 四極子—四極子…直角方向に引力が働く。

(CO₂の固体結晶は、過去出題あり)

♪分散力

電子が分散することにより、電場のない場合でも誘起双極子モーメントによる双極子モーメントによる引力的な相互作用が働く。

♪ヒドロキノン—パラキノン

ヒドロキノンは紫外線、パラキノンは赤外線を吸収するが、この二つが電荷移動によって錯を形成すると、HOMO—LUMO間が縮まり可視光(三原色)を吸収し、そのため**黒色金属光沢**を示す。

♪尿素

尿素は、分子間の静電氣的相互作用により特殊な結晶(正六角形がたくさんつながったもの)を形成。これにより直鎖型と枝分かれの分子の分離に使われる。

♪最後に有機合成金属と両親媒性分子については授業プリントと演習問題解答をし
っかり読んでおけば大丈夫です。

補足:授業プリントは解説が少ないですが細部まで出題されるようなので目を通して
おいてください。

なんとか形になりました。以下、勉強法についても・・・(たいしたことじゃないけど)触
れておきます。

- ① 今までのプリントを再度復習！！
- ② 各演習問題をもう一度自力で解く。
- ③ シケプリを眺める。
- ④ 過去問5年分を解く。→①、③

えーと、最後になりましたが、上のようききちんと勉強すれば基礎現と言えど恐るるに
足りず(?)です。月2の人は、全員「優」とれるようにがんばりましよう。

「敵を知り、己を知れば、百戦老ふからず。」