

「基礎現代化学」(永田敬教官担当)

試験対策プリント 2010年度夏学期版

2005年度初版 理科一類19組シケ対基礎現代化学担当 斉藤翔平

2006年度第二版 理科二三類11組シケ対基礎現代化学担当

2008年度第三版 理科一類7組シケ対基礎現代化学担当

このシケプリは講義資料を文章でまとめたものです。ただし、講義資料の中でわかりづらい箇所には詳しく説明を載せてあります。常態文にした方がスペースを節約できて良かったのですが、なんか書きづらかったので全て敬体文にしました。

目次

§ 1. 原子の構造	1-1	原子と電子	1
	1-2	元素の周期律	4
§ 2. 分子の形成	2-1	化学結合	5
	2-2	分子の形	7
	2-3	分子の中の電子	9
§ 3. 光と分子	3-1	光の吸収と放出	10
	3-2	分子のスペクトル	11
§ 4. 化学反応	4-1	光反応	12
	4-2	結合の切り替え	15
	4-3	変化の方向	17
	4-4	反応速度と平衡	18
§ 5. 分子の集団	5-1	分子間に働く力	19
	5-2	分子システム	(??)
付録		レポート問題の解説	20

§ 1. 原子の構造

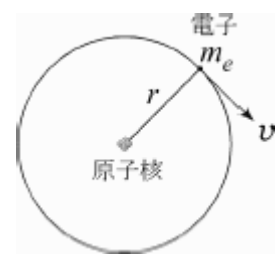
1-1 原子と電子<第1回>

原子の太陽系モデル

原子核からの Coulomb 力を受けて、電子が原子核の周りを回っているという、高校の化学で学ぶ原子のモデルです。ただ、それには大きな問題点があります。

太陽系モデルの欠陥

太陽系モデルによれば、軌道半径はどんな値でも取り得ます。ということは、原子はいくらでも大きくなり得るということになってしまいます。本物の太陽系サイズにだってなり得るわけです。これは、以下に述べる電子の‘量子化されている’波動としての振る舞いに矛盾します。水素原子が規則的なある特有のスペクトルを持つことも説明できません。

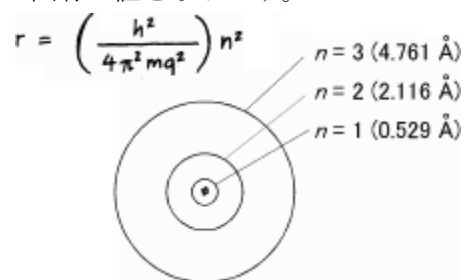


Bohr の水素原子モデル

水素原子の電子が描く円軌道の半径はとびとびの値を取り、それゆえ電子のエネルギーもとびとびの値をとります。ある軌道から他の軌道へ電子が遷移するときには、そのエネルギーの差に相当する光を吸収 or 放出します。Balmer がそのスペクトルを観測し、振動数にある規則性を見つけました。それぞれの元素について軌道半径が固有の値を取ることで、スペクトルも元素ごとに固有の値を取ります。

Bohr モデルの欠陥

- ① 軌道半径がとびとびの値しか取らない理由が説明できないこと
- ② 化学結合を説明できないこと
- ③ 複数の電子が存在する系には適用できないこと



量子化

古典力学の理屈では、電子の軌道半径はどんな値を取ってもいいはずですが、惑星の軌道半径や衛星の軌道半径は任意の値を取りますから。ですが、原子のようなマイクロな世界では、そのような任意の値を取ることが許されない場合があります。そのような状態を「量子化されている」と言います。電子の軌道は量子化されています。

電子の波動性

では、なぜそのような現象が起こるのでしょうか。その理由をご存知の通り、電子の波動性に因ります。電子が波動性を持つことはダブルスリットを用いた実験によって説明できます。パイプリズムの右を通った電子と左を通った電子は干渉して、干渉縞を確認することができます。このとき、電子は粒子として存在していないので、存在位置を特定することはできません。ですから、電子が円軌道を描くというのはその存在位置を特定していることに他ならないので、それは誤りなのです。電子は波動として原子核を覆っていて、存在位置は確率分布として表すことしかできません。

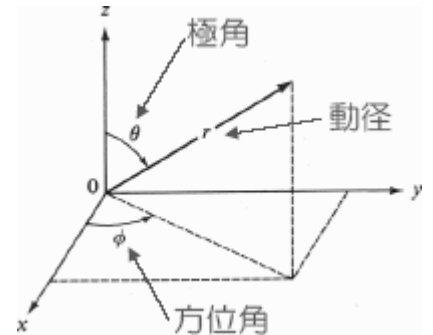


波動関数(原子軌道) <第2回>

電子は常に3次元の定在波(いわゆる定常波)として存在します。定在波の腹となる部分は電子の存在確率が高く、節となる部分には電子は存在しません。その確率分布を表すのが「波動関数」と呼ばれる3次元の関数です。今後「軌道」と言った場合は電子の存在確率を表す波動関数を意味します。正確には、波動関数の2乗が電子の存在確率を表します。

定在波の節の位置

波動関数の概形を知るには、原子核を原点とする極座標系 (r, θ, ϕ) を用いて定在波の節の位置を考えます。軌道には1s軌道、2s軌道、2p軌道、3s軌道...のような名前が付いています。各軌道の名前に付いている数字が、その軌道の節の数です。節の位置は全て極方程式 $r = \bigcirc$ 、 $\theta = \square$ 、 $\phi = \triangle$ のように、1変数の方程式として表せます。また、限りなく遠くに電子が存在するはずはないので、 $r = \infty$ は必ず節になります。



r 座標上の節 ($r > 0$)

極方程式 $r = \bigcirc$ は、球面を表します。 $r = \infty$ は全宇宙を覆っている球面です。

s軌道というのは節が全てr座標上にある軌道、つまり、球形の軌道になります。

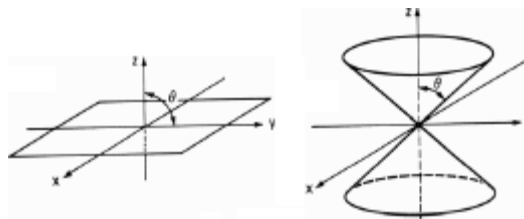
θ 座標上の節 ($0 < \theta \leq \pi/2$)

極方程式 $\theta = \square$ は、円錐面を表します。

対称性が保たれていた方が安定なので、

θ 座標上の節が1つの場合は $\theta = \pi/2$

(xy平面) が節になります。



ϕ 座標上の節 ($0 \leq \phi < 2\pi$)

極方程式 $\phi = \triangle$ は、xy平面と直交する平面を表します。 θ 座標または ϕ 座標上に節を1つだけ持った原子軌道がp軌道です。したがって、p軌道は面対称かつ軸対象になります。

* 授業レジュメには波動関数を決める量子数として n (全座標上にある節の数)、 l (極角と方位角座標上にある節の数)、 m (方位角座標上にある節の数に正負の符号をつけた数) が定義されていますが、この3つを決めると波動関数がひとつに決まるのだと思ってください、3次元の定在波だから3つのへんすうなんです。 m になぜ負があるのかは、そもそも方位角が方向をきめるものなので、負になると方向がひっくりかえるんだな、ぐらいにおおざっぱに考えてよさそうです。気にしないで下さい。また、このとき軌道の形は変わっていないからひっくり返したら同じものになっても良さそうですが、量子論の世界では方向も重要な要素になるみたいで、同じものとして考えてはいけません。

原子軌道の形

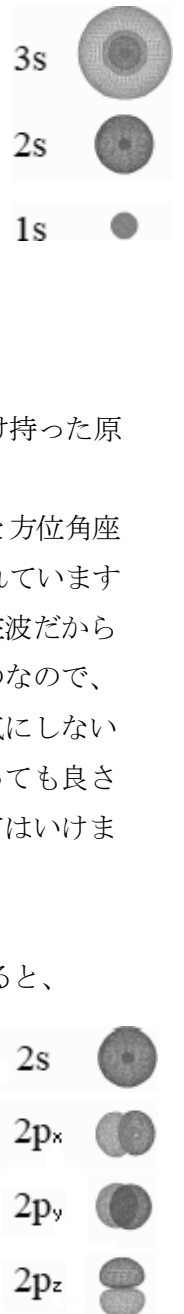
以上の3つの座標を用いて、全ての節を表します。例えば、節の数が2つである場合を考えると、

r座標上に節が2つ ($r = \infty$ ともう1つ何か) ある軌道...2s軌道

r座標上に節が1つ ($r = \infty$)、 ϕ 座標上に節が1つ ($\phi = 0$) ある軌道...2p_x軌道

r座標上に節が1つ ($r = \infty$)、 ϕ 座標上に節が1つ ($\phi = \pi/2$) ある軌道...2p_y軌道

r座標上に節が1つ ($r = \infty$)、 θ 座標上に節が1つ ($\theta = \pi/2$) ある軌道...2p_z軌道



以上4つの軌道が考えられます。節と節の間に、電子の存在確率が最も高くなる場所、存在確率の極大点があり、その極大点の集合を模式的に表したのが右の図です。もちろん軌道は曲面ではありませんが、電子の存在確率が極大となる点の集合は曲面になります。不自にへこんでいるところに節があると考えてください。

因みに、当たり前ですが節での波動関数の値の2乗、つまり電子の存在確率は0です。くびれた軌道の形だからって、くびれの狭い部分（節）を電子が通り抜けて移動するようなイメージは間違いです。電子は観測できるような軌道を描いて飛び回っているのではなくて、‘どのへんにどのくらいの確立で存在する’という記述のしかたをするものです。

まとめると、原子軌道は節の数とその位置のみで記述される波動関数だ、ということです。

Schrödinger 方程式

Schrödinger 方程式とは、波動関数が満たす微分方程式です。Newton 方程式と同様に証明無しに受け入れるべき式です。

$$(\text{並進エネルギー演算子} + \text{位置エネルギー}) \times (\text{波動関数}) = (\text{全エネルギー}) \times (\text{波動関数})$$

という式で、これを解くと波動関数とエネルギー値をセットで得ることができます。また、

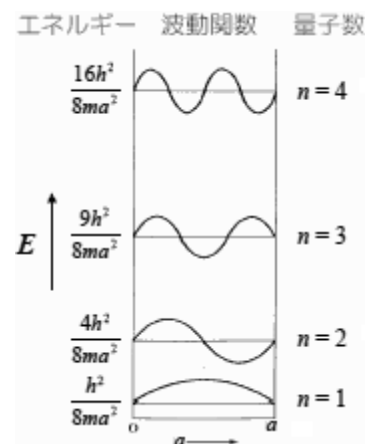
(並進エネルギー + 位置エネルギー) は (ハミルトン演算子) に置き換えることができるため、Schrödinger 方程式は

$$(\text{ハミルトン演算子}) \times (\text{波動関数}) = (\text{全エネルギー}) \times (\text{波動関数})$$

のように表すこともできます。

1次元の波動関数

波動関数は3次元の関数ですが、簡単のために1次元で考えてみましょう。電子を1本の弦だと思えばいいのです。右図のように、弦は振動して定在波を作ります。量子数 n というのは節の数です。波動関数は $r > 0$ で定義されているので、左図の $a = 0$ は節とは考えません。波動の右端 a は $r = \infty$ に相当します。ここからわかることは、節の位置が決まれば原子軌道は1つに定まるということと、電子のエネルギーは原子軌道の節の数の2乗に比例して高くなるということです。



Born の解釈

波の変位が大きければ大きいほど電子の存在確率が高く、正に変位していても負に変位していても、変位の大きさが等しければ電子の存在確率は変わらないため、電子の存在確率は波動関数の2乗になります。よって、波動関数の2乗を全空間で積分すると1、つまり、空間のどこかに電子が存在していることを表します。

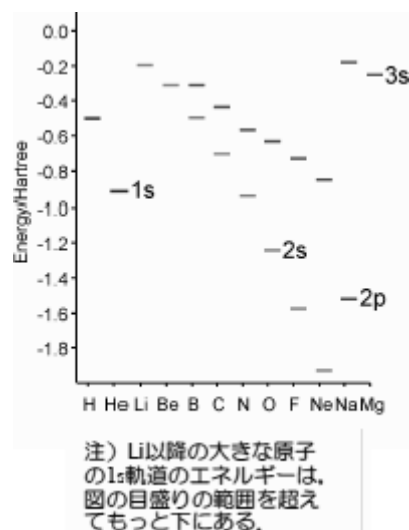
$$\iiint_{\text{全空間}} |\psi(x, y, z)|^2 dx dy dz = 1$$

多電子原子への拡張 <第3回>

これまでの話はほとんど水素原子に関する内容でしたが、ここで多電子原子に拡張します。原子番号が増えると性質が大きく変わってしまいますが、原子軌道の形だけは全ての原子について普遍性があります。なにしろ r 、 θ 、 ϕ の3つの座標上の節から作った軌道ですから、形を変えようがありません。

水素原子と多電子原子の相違点

- ① 原子核の電荷が大きい→電子が原子核に強く引き付けられる
→原子軌道が小さくなる→軌道のエネルギーが小さい (右図)
- ② 複数の電子が存在する→電子同士で Coulomb 力 (斥力) を及ぼし合う。
- ③ 遮蔽: 内側の軌道の電子によって、外側の軌道の電子からは原子核の電荷が小さく見える。
- ④ 浸透: 量子数 (節の数) が等しい軌道では、 θ 、 ϕ 座標上の節の数が
多い軌道ほど大きな遮蔽を受ける
→受ける遮蔽の強さは s 軌道 < p 軌道 < d 軌道 < …
→エネルギーの大きさは $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s \approx 3d$ … (右図)



1-2 元素の周期律

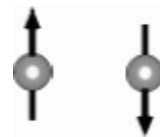
軌道に電子を入れていく時のルール

- ① よりエネルギーの低い (安定な) 軌道から順番に入る。 $1s \rightarrow 2s \rightarrow 2p \rightarrow 3s \rightarrow 3p \rightarrow 4s \rightarrow 3d \rightarrow \dots$
- ② Pauli の排他律に従う。 ③ Hund の規則に従う。

Pauli の排他律、Hund の規則についての説明をする前に…

スピン

電子は質量と電荷を持っていますが、スピンというものも持っています。スピンはベクトル量であり、上向きと下向きがあります。スピンのために電子には磁石のような性質があり、スピンの向きが異なる電子は引き付けあい、スピンの向きが同じ電子は反発し合います。



Pauli の排他律、Hund の規則

軌道に電子を入れていくときのルールの続きです。

Pauli の排他律…そもそもスピンには向きが2つしかなくて、しかも向きが同じスピンの電子が反発するのであるから、1つの原子軌道に入ることができる電子は多くても2つということになります。もちろん、スピンの向きが逆である2つの電子です。

Hund の規則…エネルギーの等しいいくつかの軌道 ($2p_x$ と $2p_y$ と $2p_z$ など) がある場合は、異なる軌道にスピンを平行にして入ります。 $2p_x$ 軌道に電子が1つ、スピンを上向きにして入ったら、次は $2p_y$ 軌道に電子が1つ、スピンを上向きにして入り、次いで $2p_z$ 軌道にスピンを上向き、その後で再び $2p_x$ 軌道に電子がもう1つ、スピンを下向きにして入ります。

以上3つのルールより、原子軌道を電子が入る順に並べると以下ようになります。

$1s \rightarrow 1s \rightarrow 2s \rightarrow 2s \rightarrow 2p_x \rightarrow 2p_y \rightarrow 2p_z \rightarrow 2p_x \rightarrow 2p_y \rightarrow 2p_z \rightarrow 3s \rightarrow 3s \rightarrow 3p_x \rightarrow 3p_y \rightarrow 3p_z \rightarrow 3p_x \rightarrow 3p_y \rightarrow 3p_z \rightarrow 4s \rightarrow 4s \rightarrow \dots$

周期表

元素を原子量の順に並べると、物理的、化学的性質が周期的に繰り返して現れます。その周期性は電子配置の周期性に一致していることから、電子配置が元素の性質を決定していると言えます。似たような性質、似たような電子配置をもつ元素を原子量の順に縦に並べた表が周期表です

§ 2. 分子の形成 <第4回><第5回>

2-1 化学結合

分子軌道

2つの原子を近づけると、それらの電子の波、原子軌道が重なり合います。そして、新しい軌道ができます。そうしてできた軌道を「分子軌道」と言います。しかし、分子軌道は2つの原子軌道の厳密な和にはなっていません。原子軌道の重ね合わせは分子軌道を近似的にしか表すことができません。このように、原子軌道の重ね合わせで分子軌道を近似的に表すことを「LCAO近似」と言います。

結合性と反結合性

原子軌道を重ね合わせるにしても同位相の軌道が重なり合うのと逆位相の軌道が重なり合うのでは現象が異なります。

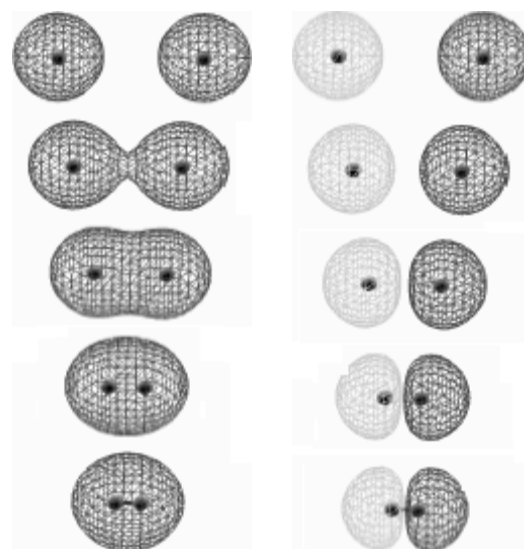
同位相

同位相の原子軌道が重なると、お互いに強め合って、一体化した分子軌道を形成します。このような分子軌道を「結合性の分子軌道」と言います。

逆位相

逆位相の原子軌道が重なると、お互いに打ち消しあって、原子核間に定在波の節のような、電子の存在しない箇所ができます。このような分子軌道を「反結合性の分子軌道」といいます。結合性の分子軌道より不安定（エネルギーが高い）です。

2つの原子軌道が重なると、結合性と反結合性の分子軌道が1つずつできます。

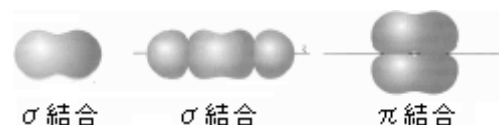
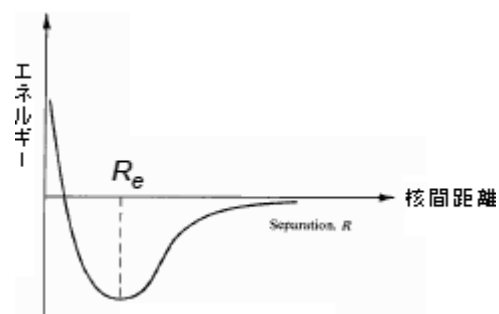


同位相

逆位相

結合距離

異符号の電荷を近づけるとエネルギーが低くなり、同符号の電荷を近づけるとエネルギーが高くなります。つまり、電子が相手の原子の原子核に近づくとエネルギーは低くなりますが、相手の原子の電子に近づくとエネルギーは高くなります。その2つの要因をあわせると、核間距離とエネルギーの間には右図のような関係があることがわかります。よって、核間距離が R_e のとき、分子が最も安定な状態になり、この距離 R_e が分子の結合距離になります。



σ結合

σ結合

π結合

結合の種類

σ結合…軸対象である結合。結合に使われる軌道同士は1ヶ所で接している。σ軌道を構成。

π結合…軸対象ではない結合。結合に使われる軌道同士は2ヶ所で接している。π軌道を構成。

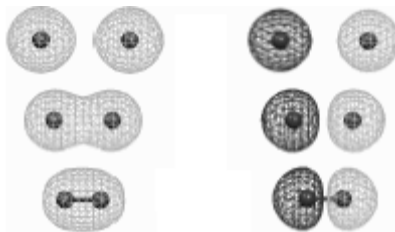
原子軌道の重ね合わせ

1s 軌道



1s 軌道は非常に小さいため、原子軌道の重ね合わせはほとんど起こらない。
→結合に関与しない。

2s 軌道



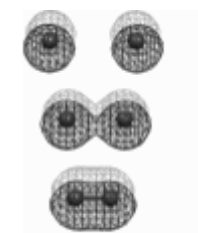
結合性 σ 軌道

反結合性 σ 軌道

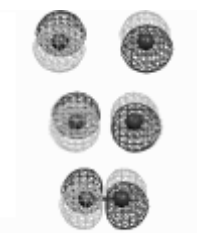
2p_x 軌道

2p_y 軌道

2p_z 軌道



結合性 π 軌道



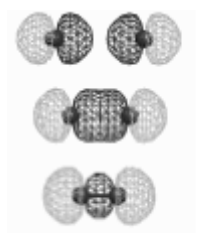
反結合性 π 軌道



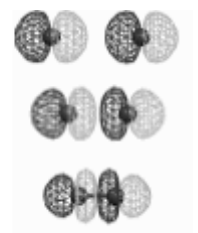
結合性 π 軌道



反結合性 π 軌道



結合性 σ 軌道



反結合性 σ 軌道

偶奇性

分子軌道内の一点から、分子の中心を通過して対称点まで移動したとき、分子軌道の位相の符号が変化しないものを g 、変化するものを u と表します。早い話が、分子を中心軸の周りに 180 度回転させたときに、位相の符号がそのままなら g で、符号が逆になれば u だということです。 g 、 u は σ 、 π の添え字として付けます。例えば、上図の 2s 結合性軌道は σ_g 、2s 反結合性軌道は σ_u 、2p_x 結合性軌道は π_u 、2p_x 反結合性軌道は π_g ということになります。

結合次数

結合次数とは、2つの分子が何重結合しているのかを表す値です。

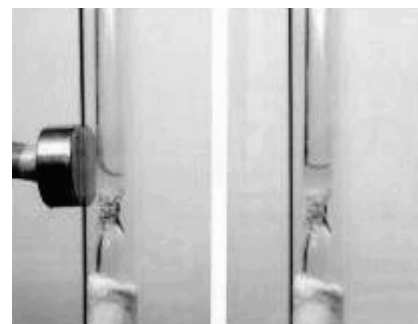
$\{(\text{結合性軌道にある電子の数}) - (\text{反結合性軌道にある電子の数})\} \div 2$ で求めることができます。

酸素分子の例

酸素原子中の 1s、2s、2p_x には電子が 2 個ずつ（ただし 1s は結合に関与しない）、2p_y、2p_z には電子が 1 個ずつ入っています。電子が 2 個入っている軌道同士が重なり合わさるときは、結合性軌道に電子が 2 つ、反結合性軌道に電子が 2 つ入ると考えていいのですが、電子が 1 個しか入っていない軌道同士が重なり合うときは、2 つの電子が共に結合性軌道に入ると考えられます。なぜなら、それが一番安定だからです。よって、酸素分子中では結合性軌道にある電子が 8 個、反結合性軌道にある電子が 4 個なので結合次数は $(8 - 4) / 2 = 2$ 、つまり酸素分子は 2 重結合をしているということです。

酸素の常磁性

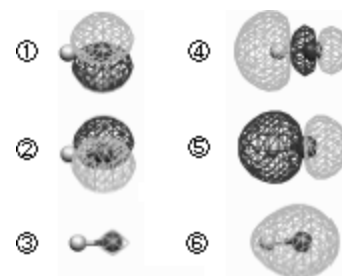
Hund の規則 (p. 4) によって、酸素分子中の上向きのスピンの数と下向きのスピンの数は一致していません。したがって、酸素分子には磁石のような性質があり、液体酸素に磁石を近づけると酸素が吸い寄せられます。もちろん液体なので自分で簡単に向きを変えられるため、反発はしません。この性質を酸素の「常磁性」と言います。



フッ化水素の分子軌道

問題 右図の①～⑥は、全てフッ化水素の分子軌道です。

- (1) フッ素原子は左右どちらでしょう。
- (2) ①～⑥をエネルギーが低い順に並べてください。



解答

- (1) 電気陰性度の高いフッ素は分子軌道を強く引き付けます。
また、水素は1s 軌道にしか電子がないので、そんなに大きな原子軌道を作れません。以上より、フッ素は右側の原子です。
- (2) まず、1s 軌道同士の③は極端にエネルギーが低くなります。あとは節の数を見ます。一般に節の数が多いほどエネルギーは高くなるので、③の次にエネルギーが低いのは⑥、最もエネルギーが高いのは④です。①と②は同等なのでエネルギーは等しくなり、結合に関与していない(分子軌道を形成していない)ので、フッ素の2p 軌道と同じエネルギーです。⑤は水素の1s とフッ素の2p の結合性分子軌道です。前ページ右上の図からもわかるように、結合性の分子軌道は結合前の原子軌道よりもエネルギーが低くなります。ですから、⑤はフッ素の2p 軌道よりもエネルギーが低くなっています。よって正解は、 $③ < ⑥ < ⑤ < ① = ② < ④$ となります。

2-2 分子の形 <第6回>

原子価結合法

これまでは、化学結合を軌道の重ね合わせで表す方法「分子軌道法」を扱ってきました。しかし、分子軌道法では分子の形を表すことができません。そこで、原子に局在した軌道によって「結合の手」を表し、それによって多原子分子の形を表すことができる「原子価結合法」で化学結合を表現してみましょう。「原子価結合法」は、中学生や高校生が習う化学結合の方法です。O=OとかH-Fみたいな結合の捉え方です。原子価結合法ではエネルギーの事などは考えないので、最外殻以外の電子は無視されず。最外殻電子を収容している軌道だけを使って、原子価=結合手の数と結合の方向を表現します。

混成軌道

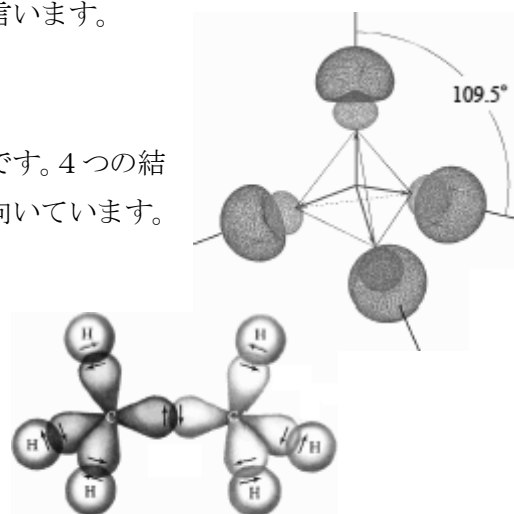
分子の形を考えるのであるから、無機化合物を見てもあんまり面白くありません。ですから、ここでは炭素原子を全ての議論の中心にします。炭素原子の2s軌道と2p軌道は互いに組み合わせあって、全く別の軌道を作ります。一般に原子軌道は原子全体に広がっているのに対し、原子軌道の組み合わせでできた軌道は原子に局在しています。この軌道のことを「混成軌道」と言います。

sp³混成軌道

炭素原子の2s軌道と3つの2p軌道を組み合わせることができる混成軌道です。4つの結合手は全て等価であり、原子核を中心とする正四面体の頂点方向へ向いています。

エタンの結合の表現

エタンの結合は、sp³混成軌道を使ったC-C間のσ結合とC-H間のσ結合で表すことができます。したがって、分子骨格を決めているのはsp³混成軌道であると言えます。

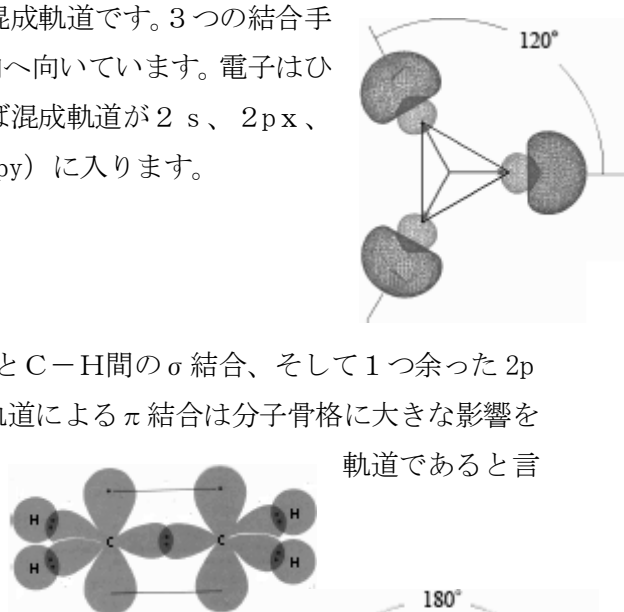


sp²混成軌道

炭素原子の2s軌道と2つの2p軌道を組み合わせることができる混成軌道です。3つの結合手は全て等価であり、原子核を中心とする正四面体の頂点方向へ向いています。電子はひとつ余っていますから、混成に寄与していない軌道（例えば混成軌道が2s、2p_x、2p_zの3つの軌道の線形結合によってできている場合、2p_y）に入ります。

エチレンの結合の表現

エチレンの結合は、sp²混成軌道を使ったC-C間のσ結合とC-H間のσ結合、そして1つ余った2p軌道を使ったC-C間のπ結合で表すことができます。2p軌道によるπ結合は分子骨格に大きな影響を及ぼしていないので、分子骨格を決めているのはsp²混成軌道であると言えます。

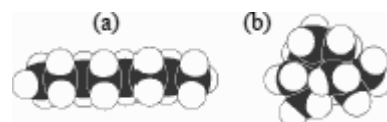


sp混成軌道

炭素原子の2s軌道と2p軌道1つを組み合わせることができる混成軌道です。2つの結合手は等価であり、ちょうど反対方向を向いています。

アセチレンの結合の表現

アセチレンの結合は、sp混成軌道を使ったC-C間のσ結合とC-H間のσ結合、そして2つ余った2p軌道を使ったC-C間のπ結合で表すことができます。2p軌道によるπ結合は分子の形に全く影響を及ぼしていないので（三重結合による原子間距離にしか影響していませんので）、分子骨格を決めているのはsp混成軌道であると言えます。



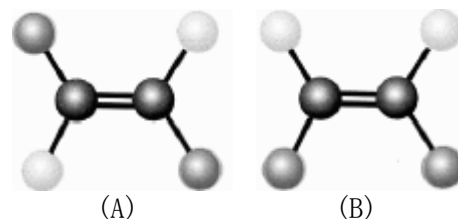
炭化水素分子の形

鎖式炭化水素

高校の化学の教科書にも載っている通り、 sp^3 混成軌道（単結合）は、結合軸の周りに回転することができます。ですから、オクタン（ C_8H_{18} ）は右上図の(a)のような形になることもありますし、(b)のような形になることもあります。それに対して、 sp^2 混成軌道（二重結合）や sp 混成軌道（三重結合）は回転することができません。上図のエチレンやアセチレンの一方の炭素原子だけを結合軸周りに回転させたら、明らかにC-C間の π 結合がねじれますからね。

幾何異性体

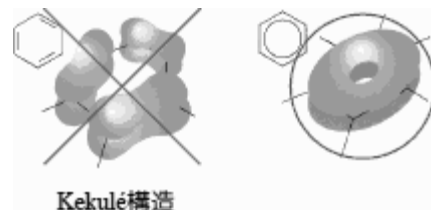
高校で化学を勉強していない人のために説明しますが、右図の2つの分子(A)(B)は構成原子が同じですが、異なる分子です。 sp^2 混成軌道（二重結合）は結合軸の周りに原子を回転させることができないため、(A)を構成する原子を回転させて(B)に一致させることはできません。このような分子を「幾何異性体」と言います。(A)のように、同じ原子が対角にあるものを「トランス」、(B)のように、同じ原子が同じ側にあるものを「シス」と言います。目の網膜にある視物質ロドプシンでは、11-シス-レチナールが蛋白質と結合しています。11-シス-レチナールに可視光が当たると全トランス-レチナールに異性化して、周囲の蛋白質の構造が変わり、「光が来た」という情報を伝達します。光が当たらなくなると、全トランス-レチナールは酵素の働きでゆっくりと11-シス-レチナールに戻るため、目に残像が残ります。



2-3 分子の中の電子

ベンゼンの π 電子

ベンゼンを構成する炭素原子は sp^2 混成軌道で結合しています。ですが、ベンゼンに二重結合はありません。C-C結合1つおきに二重結合があるなどというのは誤りで、各炭素原子に1つずつ余ってる2p軌道の π 電子はベンゼン分子全体に非局在化しています。



ベンゼンの分子軌道のエネルギー

一般に分子軌道のエネルギーは、

$1s$ による軌道 < $2s$ 、 $2p$ による軌道 < $3s$ 、 $3p$ 、 $3d$ による軌道 < ...

結合性の軌道 < 結合していない軌道 < 反結合性の軌道

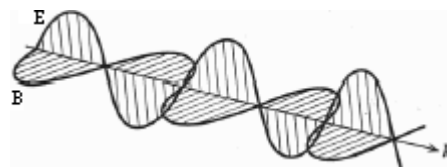
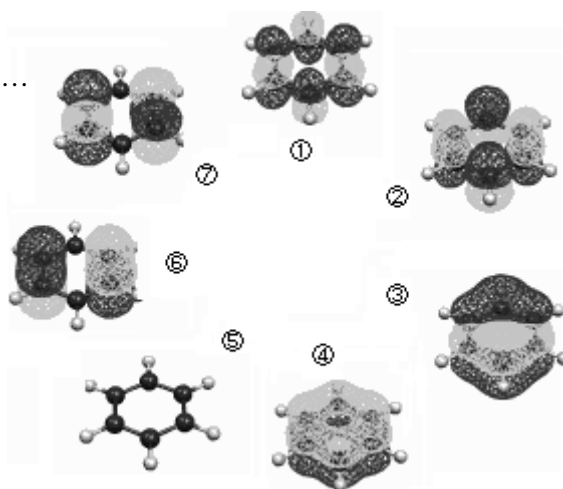
以上を元に、右図の分子軌道①～⑦をエネルギーが低い順に並べてみましょう。まず、 $1s$ 原子軌道による分子軌道が最もエネルギーが低いんだから、一番エネルギーが低いのは⑤ということになります。あとは、結合、反結合、無結合の数を数えてみましょう。

①：反結合6、②：結合2、反結合4、③：結合4、反結合2、

④：結合6、⑥：結合2、無結合4、⑦：反結合2、無結合4

無結合 $\times 2$ = 結合 + 反結合と考えていいので、エネルギーの低い順に並べると、

⑤ < ④ < ③ = ⑥ < ② = ⑦ < ① となります。



§ 3. 光と分子 <第7回>

3-1 光の吸収と放出

電磁波の吸収

電磁波とは、同じ振動数、同じ位相を持ち、互いに直交する電場Eと磁場Bが合わさった進行波です。

「光」と同義であると考えて差し支えありません。波長が短い方から順に、 γ 線、X線、真空紫外光、紫外光、可視光、赤外光、遠赤外光、マイクロ波、ラジオ波と呼ばれています。分子が紫外光を吸収すると電子遷移 (p. 9)、赤外光を吸収すると振動励起 (p. 10)、遠赤外光やマイクロ波を吸収すると回転励起 (p. 11) が起こります。

電子遷移

分子が紫外光を吸収 or 放出すると、分子内の電子が別の分子軌道に移動します。その過程を「電子遷移」と言います。通常は1つの電子だけが遷移します。これを「1電子過程」と言います。

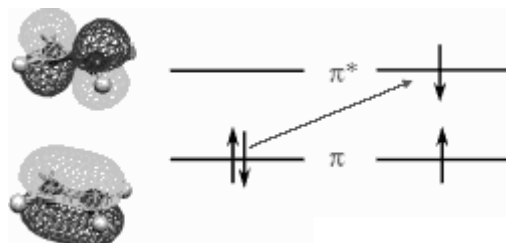
電子遷移を考えるときは分子軌道法を使います。原子価結合法は分子の構造を考えるときにしか役に立ちませんので。まず、分子が紫外光を吸収して電子の分布が変わった状態を「励起状態」、そうなる前の状態を「基底状態」と言います。

LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)

基底状態で電子が入っていない分子軌道の中で、最もエネルギーが低いもの (エチレンであれば右図中の上側の分子軌道)

HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital)

基底状態で電子が入っている分子軌道の中で、最もエネルギーが高いもの (エチレンであれば右図中の下側の分子軌道)



エチレンの光励起

エチレンが紫外光を吸収すると、HOMOの2つの電子のうち1つがLUMOに遷移します。このとき、HOMOを π 軌道、LUMOを π^* 軌道と呼んで、この遷移過程を $\pi^* \leftarrow \pi$ 遷移と言います。

また、電子が軌道に移ると同時に、分子そのものの形も変わります。

右図のように、本来は回転不可能であるはずの二重結合がねじれます。

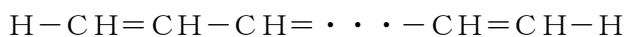


以上の2点より、エチレンが紫外光を吸収すると、下図のような電子遷移が起こります。

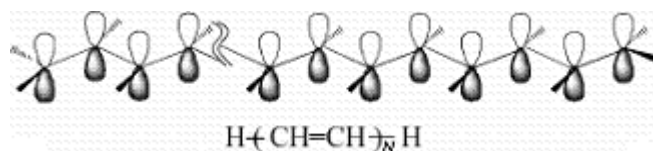
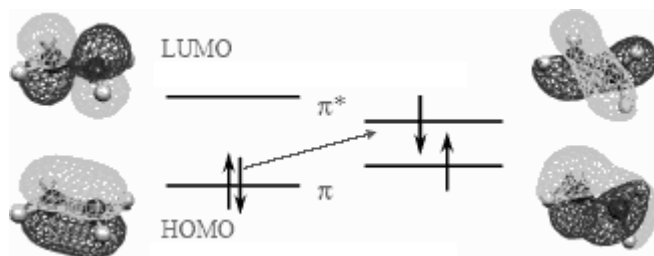
共役ポリエンの光吸収

共役ポリエンの構造

共役ポリエンとは、1つおきに二重結合を持つ、 sp^2 混成軌道で構成された直鎖炭化水素です。



ベンゼンと同じように、実際は1つおきに二重結合を持



つのではなく、各炭素原子の 2p 軌道が重なり合わさって、 π 分子軌道が分子全体に直線状に広がっています。

共役ポリエンの光吸収スペクトル

共役ポリエンもエチレンと同様に、紫外光を吸収して HOMO の電子が LUMO に遷移します。ですが、そのときに吸収する光の波長は鎖の長さによって異なります。P. 3 にあったように、1 つの原子内で電子が別の軌道に遷移するとき、吸収する光のエネルギーは量子数（内側から何番目の軌道か）の 2 乗に比例します。今回は逆に、吸収する光のエネルギーは鎖の長さの 2 乗に反比例します。つまり、鎖の長さが長いほど吸収する光のエネルギーは小さくなるわけですが、光のエネルギーは $E = h \nu = hc / \lambda$ （ h はプランク定数、 ν は振動数、 c は光速、 λ は波長）であるため、吸収する光の波長は鎖の長さの 2 乗に比例します。

遷移金属の錯体

陰イオンや極性分子の負電荷が遷移金属の正電荷に引き寄せられて配位したものを「錯体」と言います。例えば、銅イオン Cu^{2+} にアンモニア NH_3 と水 H_2O が配意するとジアクアテトラアンミン銅(II)イオン $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ となります。このとき、アンモニアや水のように金属に配位しているものを「配位子」と言います。

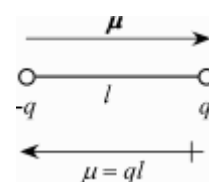
d-d 遷移

遷移金属から見ると、配位子は負の電荷を帯びています。それによって、金属中の電子（最外殻の d 軌道にある電子）が反発を感じ、新たな軌道を構成します。反発が大きいときに構成される軌道を「e 軌道」、反発が小さいときに構成される軌道を「t 軌道」と言います。もちろん e 軌道の方が不安定なのでエネルギーが高くなりますが、光の吸収 or 放出によって、e-t 間を電子が遷移します。これを「d-d 遷移」と言います。そのときに吸収 or 放出する光は可視光であることが多いため、遷移金属の錯体はきれいな色を呈するものが多いのです。

3-2 分子のスペクトル<第 8 回>

双極子モーメント

q [C] の正電荷と $-q$ [C] の負電荷が l [m]（←エル）離れているとき、負電荷から正電荷に向かう大きさ $q l$ のベクトル μ を「電気双極子」と言い、電気双極子の大きさ $\mu = q l$ を「双極子モーメント」と言います。双極子モーメントの単位は [Cm] ですが、これを debye [D] と表します。1 D = 3.336×10^{-18} Cm であり、 $q = e$ 、 $l = 1 \text{ \AA}$ のとき、 $\mu = 4.8 \text{ D}$ となります。双極子モーメントはスカラー量ですが、右図のように正電荷から負電荷に向かう矢印の始点に短い線を 1 本入れて表現します。ある分子の電気双極子を分子全体として合成したとき、その双極子モーメントが 0 でなければ分子全体に電荷の偏りがあるということになり、極性分子となります。



分子の振動運動

分子は赤外光を吸収して振動運動をします。吸収する赤外光のエネルギーは各分子で一定であり、そのため振動のエネルギーはとびとびの値しか取らないので、振動は量子化 (p. 1) されていると言えます。

振動の自由度

例えば2原子分子であれば、分子の振動は原子間の伸縮運動しかありません。そのとき、「振動の自由度は1である」と言います。3原子分子であれば、直線分子と非直線分子で振動のしかたが違います。右下図のように、直線分子である二酸化炭素には4つの振動モード（振動のしかた）があります。振動の自由度は4です。非直線分子である水には3つの振動モードがあります。振動の自由度は3です。

一般に、

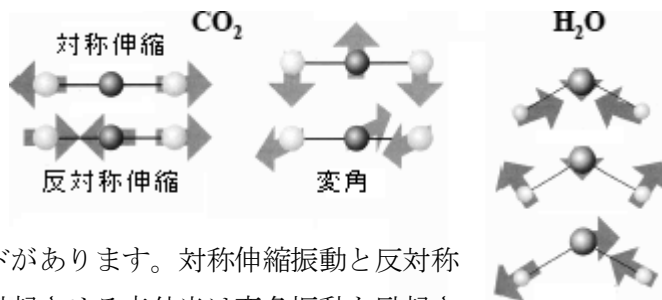
直線N原子分子の振動の自由度は $3N - 5$

非直線N原子分子の振動の自由度は $3N - 6$

となっています。

二酸化炭素の振動スペクトル

二酸化炭素分子には右上図のような4つの振動モードがあります。対称伸縮振動と反対称伸縮振動と2つの変角振動です。反対称伸縮振動を励起させる赤外光は変角振動を励起させる赤外光よりも波長が短くなっています。しかし、対称伸縮振動を励起させる赤外光は存在しません。赤外光は電気双極子が変化する場だけに影響するので、対称伸縮振動は赤外光によって励起されないのです。これを「選択則」と言います。

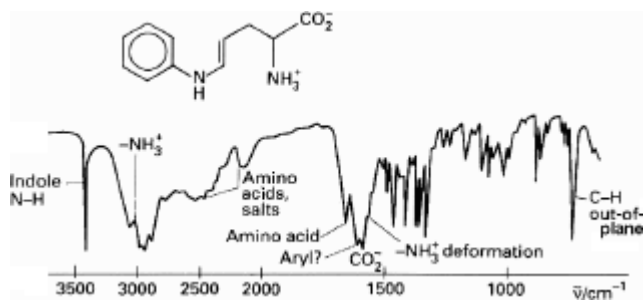


分子の回転運動

分子は遠赤外光やマイクロ波を吸収して回転運動をします。振動と異なり、吸収する光のエネルギーは一定ではありませんが、どちらにしても回転のエネルギーはとびとびの値しか取らず、振動と同様に回転も量子化されています。また、無極性分子は回転によって電気双極子が変化しないため、無極性分子は遠赤外光やマイクロ波を吸収・放出しません。

スペクトル測定

赤外吸収スペクトルは、その分子が持つ化学結合に固有の吸収バンドが出現します（下図）。これを利用して分子を同定することができます。現在、スペクトル測定は新しい分子の同定（分子構造の決定、分子の内部運動の観測、分子間相互作用の研究）や遠方（上層大気、惑星大気、宇宙空間）にある原子、分子の観測に応用されています。

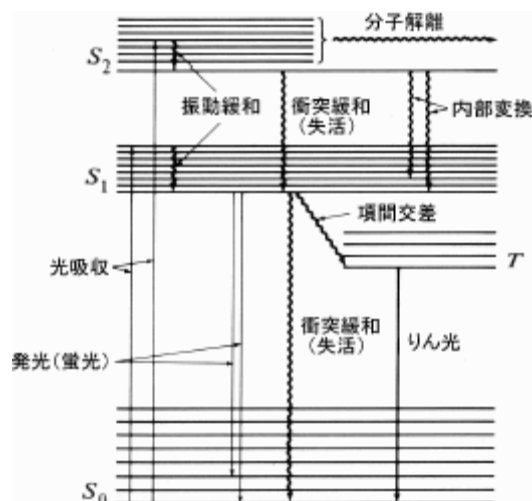


§ 4. 化学反応

4-1 光反応<第9回>

分子の光吸収

分子が光を吸収すると、電子遷移にせよ振動にせよ回転にせよ、何らかの励起が起こります。励起状態になった分子には、次は発光、異性化 (p. 8)、解離のいずれかが起こります。



Jablonski ダイアグラム

有機分子のような、内部自由度の大きい（結合が複雑な）分子が光を吸収すると、発光したり異性化したり結合が切れたり、いろいろなことを起こしながらエネルギーを放出していきます。右図はそのような過程を模式的に表した図で、「Jablonski ダイアグラム」と呼ばれています。

大気の大気構造

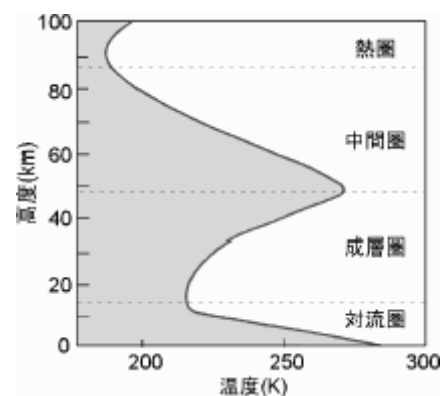
大気は温度分布によって分類されています。

対流圏

地表から10数kmの高度までは、気温は約6.5°C/kmの割合で減少します。この範囲を「対流圏」と呼びます。主に地表で吸収された太陽熱が対流で上層に運ばれることによって形成されます。

成層圏

対流圏の上方、地表から約50kmぐらいまでは、気温は高度と共に上昇します。この範囲を「成層圏」と呼びます。成層圏の温度分布は、主に酸素分子の光解離反応、オゾンの分解、再生反応によって決まります。オゾンの分布は地表から20km～30kmのところでは最大になりますが、上層ほど大気密度が小さいため熱容量が小さいので、気温は地表から50km付近で最大になります。



Chapman サイクル

成層圏のオゾンの濃度を決定している過程として、Chapman サイクル、HO_x サイクル、NO_x サイクル、ClO_x サイクルなどが挙げられますが、ここではChapman サイクルについて解説します。

オゾンの生成

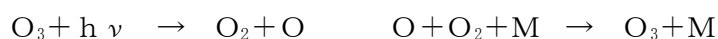
酸素分子に242nmよりも短波長の紫外光を当てると、酸素分子が光解離して酸素原子になります。そのようにして生成した酸素原子はただちに酸素分子と反応してオゾンを生じます。



ここで、M (O₂ または N₂) は「第3体」と呼ばれ、生成したオゾンの内部エネルギーを奪って安定化する役割を果たします。

オゾンの光分解と再生

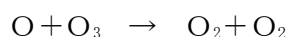
オゾンは240nm～320nmの紫外光によって酸素分子と酸素原子に光解離します。この性質によって、地表に有害な紫外線が降り注ぐのを防いでいます。この反応で生成した酸素原子は、先ほどと同様にただちに酸素分子と反応して、再びオゾンを生じます。



このように、オゾンが光解離してもすぐに再生されるため、光解離はオゾンの濃度を減少させる直接の原因ではありません。

オゾンの消失

NO_x サイクルやClO_x サイクルなどの反応によって成層圏のオゾン濃度が減少します。Chapman サイクルでは、オゾンが酸素原子と反応して酸素分子を生成したとき、オゾン再生のための酸素原子がなくなってしまうので、このときオゾンが消失します。



反応速度

物質Aの濃度を[A]と表します。反応速度というのは、単位時間あたりに物質の濃度がどれだけ増加 or 減少したかということです。A + B → C + Dのような反応において、Cの濃度、Dの濃度の時間変化は、共にAの濃度とBの濃度の積に比例します。すなわち、 $d[C]/dt = d[D]/dt = k[A][B]$ ということです。（kは比例定数（反応速度定数））また、 $d[A]/dt = d[B]/dt = -k[A][B]$ となっています。このような式を「反応速度式」と言います。Chapman サイクルで反応速度を計算すると、



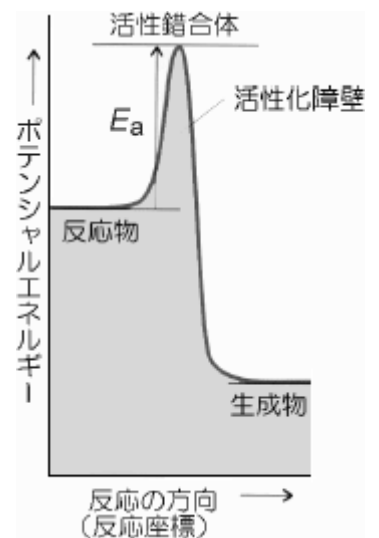
これらの2つの反応速度はほとんど等しいため、光分解されたオゾンはずぐに再生され、オゾン濃度はほぼ一定であることがわかります。オゾン消失の原因は他のサイクルだということです。（Chapman サイクルがオゾンの消失に全く関与していないわけではありません。）

反応速度の温度依存性

一般に反応速度は温度と共に増加します。温度が上がると分子のエネルギーが大きくなって、分子同士が衝突したときに活性化エネルギー（p. 13）を超える確率が高くなるからです。反応速度定数kは温度Tの指数関数になっていて、 $e^{-1/T}$ に比例します。（少しわかりづらいですが、tが増加すれば $e^{-1/T}$ も増加します。）これを、「vant Hoff, Arrhenius の法則」と言い、このような温度依存性を「アレニウスの挙動」と呼ぶことがあります。

活性化エネルギー

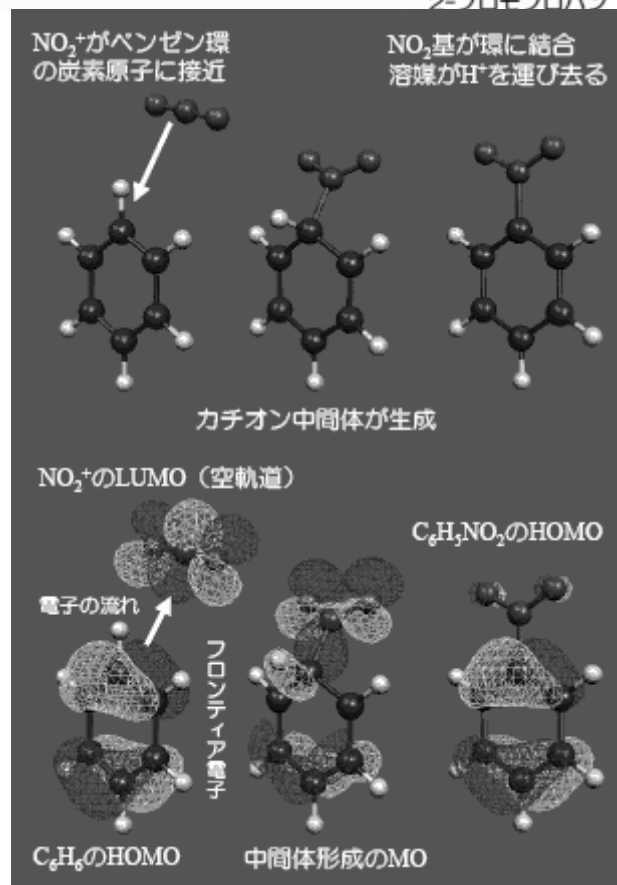
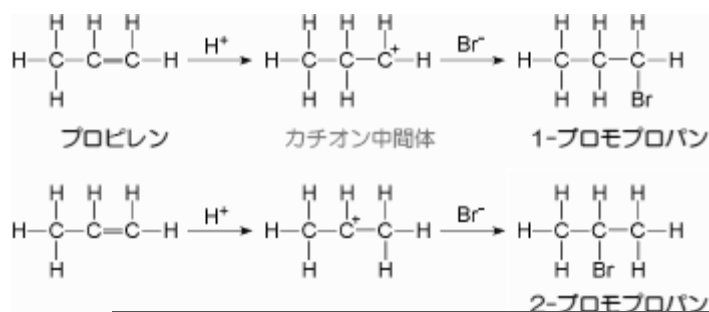
化学反応が起こるには、反応を起こす2つの分子がある一定量以上のエネルギーを持って衝突する必要があります。右図はそれをグラフで表したものです。反応物同士が衝突した瞬間、急激なエネルギー増加が見られます。衝突のエネルギーが E_a よりも大きければ反応が起こり、 E_a よりも小さければ単なる衝突で終わってしまいます。右のグラフでは、 E_a が高い壁のように見えることから、これを「活性化障壁」と言います。この壁の最高点に達した分子は「活性錯合体」という状態になり、それがすぐに大量のエネルギーを放出しながら生成物になります。例えば、CとO₂の反応であれば、衝突によってO₂がO 2つに解離し、それがすぐにCと結合してCO₂を生成します。このとき、CとO₂が反応物、CとO 2つが活性錯合体、CO₂が生成物となります。



4-2 結合の切り替え<第10回>

プロピレンへのHBr付加反応

プロピレンへのHBrの付加反応は2段階で起こります。最初にH⁺がプロピレンの2重結合を切り、次いでBr⁻が付加します。その際、右図のような2種類の過程が考えられます。それらの違いはH⁺とBr⁻の位置ですが、Br⁻が付加する位置は先に付加するH⁺に依存するので、結局両者の違いはH⁺が付加する位置ということになります。H⁺だけが付加したものを「カチオン中間体」と言います。上図の2つのカチオン中間体ではエネルギーが異なります。一般にH⁺が付加するときは、C-H結合を多く持っている炭素原子に付加した方がより安定なカチオン中間体を生成します。ですから上図の場合は、H⁺は右側の炭素原子に多く付加します（真ん中の炭素原子にも少量付加します）。ですから、プロピレンにHBrが付加したときの主生成物は2-ブロモプロパンということになります。

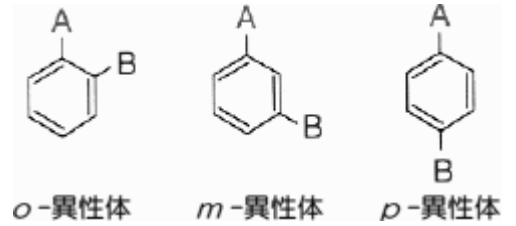


ベンゼンのニトロ化

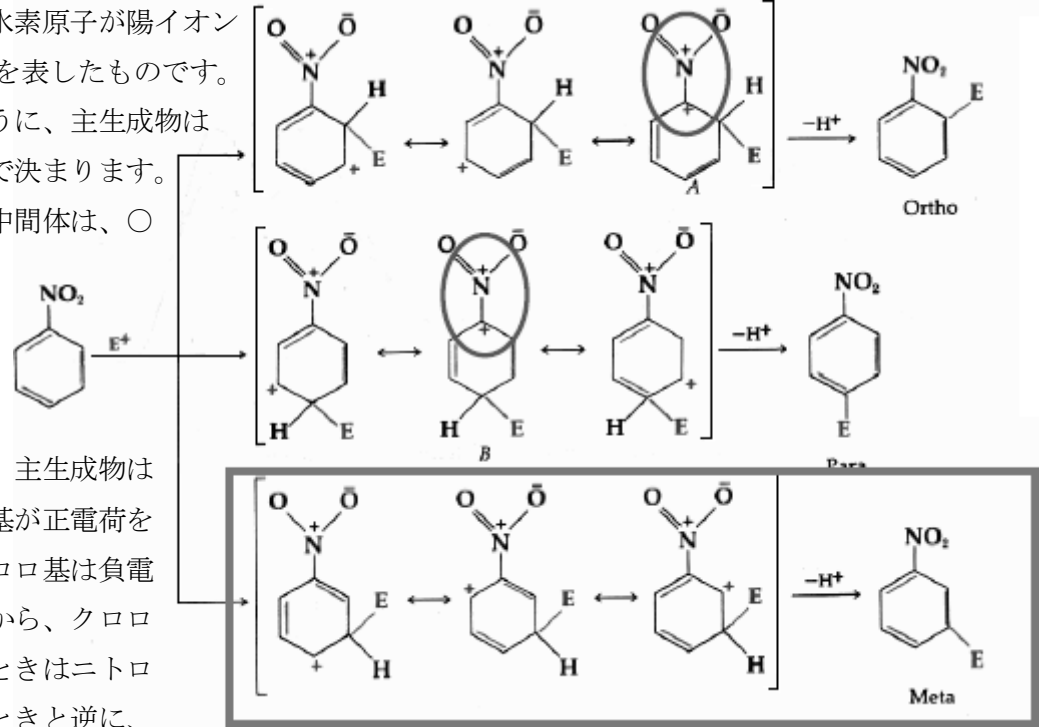
ベンゼンのニトロ化は、ベンゼンのHのうちの1つがNO₂に置換する反応です。正確には、H⁺がNO₂⁺に置換します。ベンゼンにNO₂⁺が近づくと、NO₂⁺がベンゼンの電子を引き寄せます。NO₂⁺が電子を引き寄せる力はH⁺が電子を引き寄せる力よりも強いので、NO₂⁺が近づくとつれてH⁺は徐々にベンゼンから遠ざかっていき、最終的にはベンゼンから切り離されます。このとき、炭素原子のHOMO (p.9) からNO₂⁺のLUMO (p.9) に電子が渡され、この電子を「フロンティア電子」と言います。

置換ベンゼンのニトロ化

クロロベンゼンのニトロ化とニトロベンゼンのニトロ化を考えます。NO₂⁺が付加する位置によって、3種類の異性体が存在します。それが右図にあるように、オルト異性体、メタ異性体、パラ異性体です。クロロベンゼンやニトロベンゼンがニトロ化すると、3種の異性体が等量ずつ生ずるのではなく、生成量に大きな差が出ます。この図はニトロベンゼンの水素原子が陽イオンE⁺に置換したときの様子を表したものです。



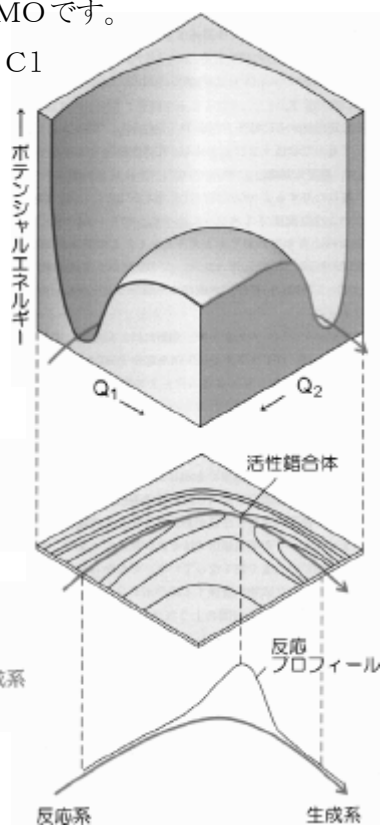
プロピレンの例で見たように、主生成物はカチオン中間体の安定性で決まります。オルトとパラのカチオン中間体は、○がついているところで正電荷が隣り合わせになっています。つまり、オルトとパラのカチオン中間体は不安定なので、主生成物はメタになります。ニトロ基が正電荷を帯びているのに対し、クロロ基は負電荷を帯びています。ですから、クロロベンゼンをニトロ化したときはニトロベンゼンをニトロ化したときと逆に、メタはほとんど生成されません。



	ortho	meta	para
C ₆ H ₄ NO ₂ Cl	29%	1%	70%
C ₆ H ₄ N ₂ O ₄	7%	88%	1%

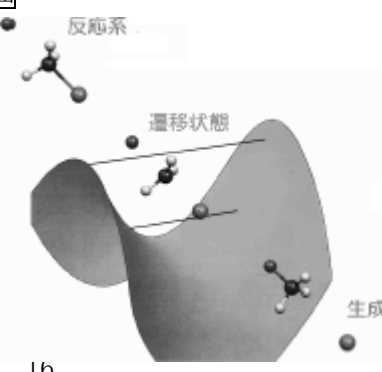
「結合の切り替え」を量子論的に見る

F⁻ + CH₃Cl → CH₃F + Cl⁻ を考えてみましょう。F⁻の2p_z軌道はHOMOです。CH₃Clは、Clの反対側にLUMOがあります。ですから、F⁻はCH₃ClのCl原子とは逆の方向からCH₃Clに衝突しなければ反応は起こりません。「衝突する方向」も反応の重要な要素です。F⁻がCH₃ClのC原子に近づくにつれて、ClはC原子から離れていきます。活性錯合体になったときのHOMOはF原子とCl原子の2p軌道から構成されています。



活性錯合体の特徴とポテンシャルエネルギー面

活性錯合体は、反応経路に沿ってポテンシャルエネルギーが極大となる状態です。一番右の図は「ポテンシャルエネルギー面」と呼ばれ、反応経路をエネルギーの壁でできた道に例えた図です。右から2番目の図のような、「エネルギーの峠」となる状態が活性錯合体です。



4-3 変化の方向 <第11回>

自発変化

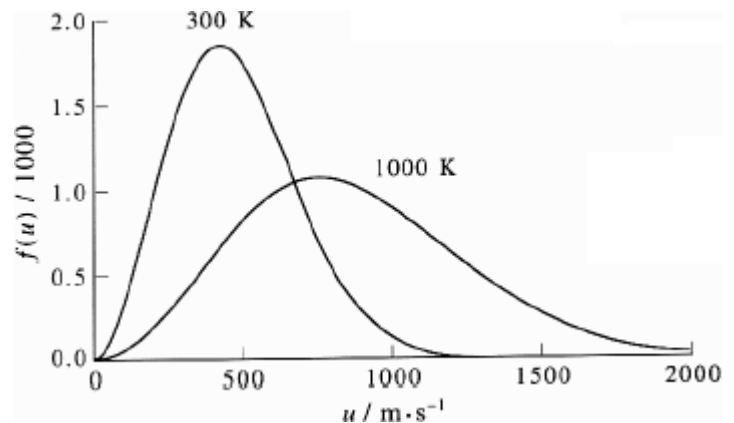
自発変化は、物質が散逸する方向またはエネルギーが散逸する方向に起こります。物質が散逸するというのは粒子の位置の乱雑さが増加することと同義であり、エネルギーが散逸するというのは粒子の運動の乱雑さが増加することと同義です。つまり、自発変化は無秩序、乱雑性へ向かう傾向があります。

位置の乱雑さ

自発変化では、位置に関して確率が最大となる配置、すなわち、最も乱雑（密度が均一）な配置になります。圧力差のある気体を混合すると圧力勾配のために気体分子が均一に分布するのではなく、気体分子が最大確率となる配置になった結果として圧力が均一になるのです。

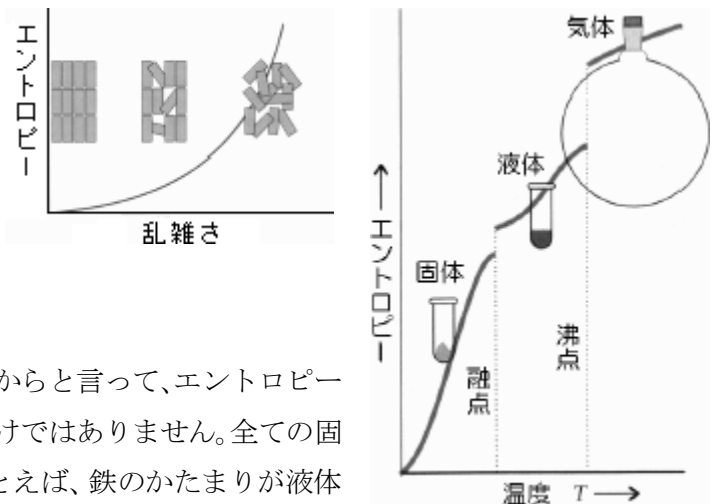
運動の乱雑さ

熱した金属などが冷却するとき、金属が持つ熱エネルギーを外部に与えています。時間がたてば、金属の温度は外気の温度に等しくなります。熱エネルギーというのは粒子の運動エネルギーですから、運動エネルギーも散逸するということになります。粒子の速度はMaxwell-Boltzmann分布に従い、左図のように、温度が高いほど速度が乱雑になります。



エントロピー

エントロピーとは、乱雑さを表す量です。エントロピーが大きければ粒子の位置やエネルギーが分散しているということで、エントロピーが小さければ、粒子の位置やエネルギーが局在しているということです。熱を与えられたり、より広い空間を与えられると、エントロピーは増加します。



Gibbsの自由エネルギー

自発変化はエントロピーが増加する方向へ進行するからと言って、エントロピーが増加する方向へ進行すれば全て自発変化というわけではありません。全ての固体が勝手に液体に変わるはずはないからです。たとえば、鉄のかたまりが液体になることを考えましょう。そのためには、鉄が大量の融解熱を得なければなりません。すると、外界から熱が奪われます。つまり、外界のエントロピーが大きく減少します。鉄の融解によるエントロピーの増加なんか外界のエントロピーの減少に比べれば大したことはないので、全体ではエントロピーが減少するため、鉄は自発的に融解しません。自発変化が起こるかどうかは、系と外界のエントロピーの和が増加するかどうかによって決まります。外界のエントロピーの増加分は系のエンタルピー（「エネルギー」のようなもの）の減少分 $-\Delta H$ を温度 T で割った値になることが知られていますので、系のエントロピーの増加分 ΔS との和を取って、 $-\Delta H/T + \Delta S$ の符号 $\Leftrightarrow -\Delta H + T\Delta S$ の符号が考察の対象になります。 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ と置くと、 $\Delta G < 0$ のときに自発変化が起こり

ます。この ΔG を「Gibbsの自由エネルギーの変化量」と言います。ちなみに、 $\Delta G > 0$ のときは逆反応が起こります。

4-4 反応速度と平衡

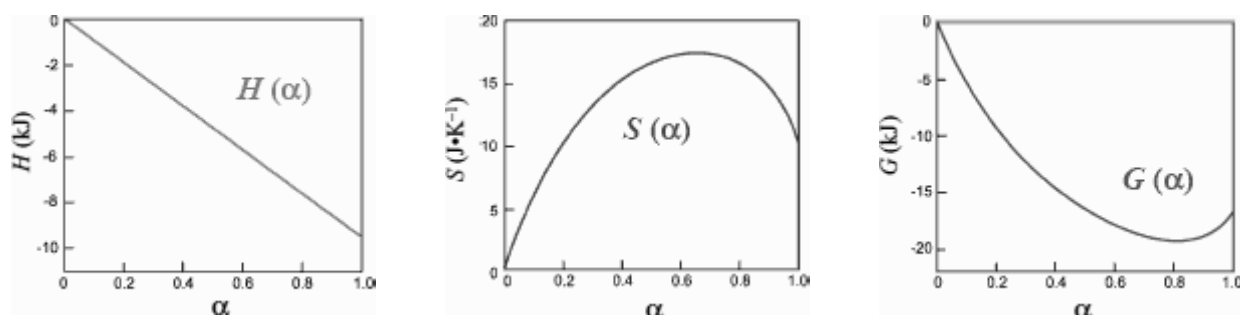
示量性

物質の状態を表す量の中で、その物質系の量、大きさ、広がり按比例するものを「示量性変数」と言います。物質量がn倍になると示量性変数の値もn倍になります。

例) 質量、体積、電荷、エンタルピー、エントロピー

平衡

$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$ という可逆反応を考えます。正反応の進行度を α とし、完全にHIだけになったときを $\alpha = 1$ と定めます。エンタルピー $H(\alpha)$ とエントロピー $S(\alpha)$ について調べ、Gibbsの自由エネルギー $G(\alpha) = H(\alpha) - TS(\alpha)$ を計算すると、下の3つのグラフが得られます。



$\alpha < 0.8$ のとき $\Delta G(\alpha) = dG(\alpha)/d\alpha < 0$ なので、反応が進行します。

$\alpha > 0.8$ のとき $\Delta G(\alpha) > 0$ なので、反応が逆向きに進行します。

そして、 $\alpha = 0.8$ のときに変化が見られなくなり、ここが平衡点です。

平衡点では正反応と逆反応の速度が等しくなっているので変化が止まって見えますが、決して反応が止まっているわけではありません。

標準反応自由エネルギー

$\alpha = 0$ の状態を「純粋な反応系」、 $\alpha = 1$ の状態を「純粋な生成系」と言います。この2つの状態における自由エネルギーを「標準生成自由エネルギー」と言います。そして、純粋な生成系の標準生成自由エネルギーと純粋な反応系の標準生成自由エネルギーの差を「標準反応自由エネルギー」(ΔG_r°)と言います。

反応自由エネルギー

反応物と生成物がある組成で混じり合っているとき、生成系の自由エネルギーと反応系の自由エネルギーの差を「反応自由エネルギー」(ΔG_r)と言います。

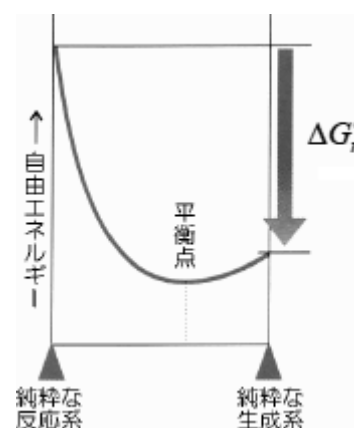
$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln Q \quad (Q \text{ は反応指数})$$

という式が成り立ちます。(「ln」というのは「log_e」と同義です。)

系が平衡にあるとき、反応自由エネルギー ΔG_r は0になりますので、そのとき

$$\Delta G_r^\circ = -RT \ln K \quad (K \text{ は平衡定数})$$

となります。



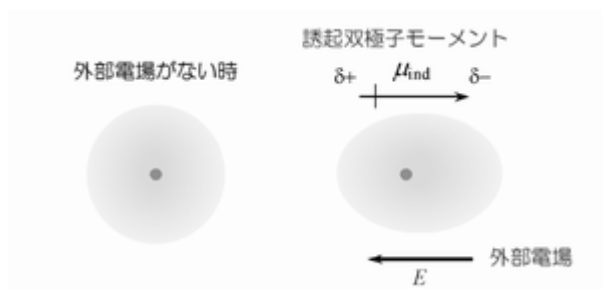
§ 5. 分子の集団

5-1 分子間に働く力

基礎となる現象：原子・分子の分極

原子や分子は電場中で分極します。これは、外部電場の影響によって、負に帯電した電子雲が正電荷をもつ核に対して相対的に変異するからです。（電子分極）。

下図では、左に正の中心と負の中心が一致している図、右に2つの中心がずれて誘起双極子モーメントが生じている図を示しています。



分極率

原子や分子の分極率 α は、外部電場 E によって誘起される双極子モーメント μ_{ind} の大きさから、

$$\mu_{\text{ind}} = \alpha E \text{ と定義されます。}$$

原子、分子の分極率 α は、その「体積」（かさ）に比例します。

van der Waals 力

2つの分子間の距離を r とすると、その分子間には $1/r^6$ に比例する引力が働きます。この引力を「van der Waals」力と言います。van der Waals 力は誘起相互作用、配向相互作用、分散力の合力です。

誘起相互作用

極性分子が回転していると、その電気双極子 (p. 10) が電場を作るため、離れたところにある分子の電荷に偏りが生じて、双極子との間に引力が働きます。これを「誘起相互作用」と言います。この相互作用の持つエネルギーは熱エネルギーよりもはるかに小さいので、双極子の回転が止まることなく相互作用が持続します。

配向相互作用

誘起相互作用で、両方の分子が回転していることを考慮した相互作用です。

分散力

分子内の電子の位置は常に変化しています。そのため、たとえ無極性分子であっても、ある時間には極性を持つことがあります。そのときに双極子モーメントが発生するため、離れたところにある別の分子は誘起双極子モーメントを生じます。もちろん、その双極子モーメントは一瞬でなくなってしまうので、誘起双極子モーメントも一瞬でなくなってしまうのですが、それらは連動して発生するため、分子間には引力が働きます。この引力を「分散力」と言います。分散力は誘起相互作用、配向相互作用と異なり、無極性分子にも働きます。また、分子間距離が近いと斥力になることもあります。分散力の強さを決めている要素は、分子量、分子の形状、構成原子の3つです。

水素結合

水素原子を持つ極性分子の双極子が静電相互作用を及ぼし合うことによる結合です。水素結合を $H\cdots A$ のように表すと、 $A\cdots H-A$ は直線状になり、 $H\cdots A-H$ は結合角 $100\sim 120$ 度の非対称な結合になります。Aになれる原子はN、O、Fの3種のみです。

ここまでの講義内容をまとめたシケプリです。講義のレジюмеと一緒に読むといいでしょう。内容的には、授業でやったことの全てを網羅しているわけではなく、ほんのエッセンスだけなので、時間に余裕があれば参考書などでも勉強してみてください。

以下は付録です。実際のレポートと番号は対応していませんが、役に立つので参考にしましょう。

付録 レポート問題の解説

問題番号は通し番号になっています。

解説のところに書いてあるページ番号はシケプリの参照ページです。

一部のレポート問題には解説が付いていません。その理由は2つあります。

- ① わかりづらい問題がなかったこと。
- ② シケプリ作成後で解説を書くのが面倒だったこと。

お手数ですが、シケプリをご参照ください。

問57、問58はオリジナルです。

問1：粒子が「波動性をもつ」とは、

- 1 粒子にも干渉や回折現象が観測されることを意味している。
- 2 全ての粒子は必ず振動運動することを意味している。
- 3 原子から電磁波が放出されることを意味している。

解答：1 粒子にも干渉や回折現象が観測されることを意味している。

解説：p. 1

ボーアの原子モデルは、原子核の周りを電子が円運動しているといった、いわゆる太陽系モデルでしたが、それでは不都合なことが主に3点ありました。量子化（問2参照）の起こる理由が説明できないこと、化学結合が説明できないこと、複数の電子が存在する系には適用できないことです。

その後、ダブルスリットの実験によって、電子の波動性が証明されました。

問2：「量子化されている」とは、

- 1 電子、陽子、中性子などが決まった質量をもっていることである。
- 2 陽子、電子などが決まった電荷をもっていることである。
- 3 古典力学ではあらゆる値をとる筈の物理量にとびとびの値しか許されないことである。

解答：3 古典力学ではあらゆる値をとる筈の物理量にとびとびの値しか許されないことである。

解説：p. 1

電子が波動性をもつため、それが干渉して定在波の節となるには電子は存在しません。それゆえ、電子の軌道半径としては認められない値が存在し、言い換えれば電子のエネルギーとしては認められない値が存在します。このとき、電子の軌道は「量子化されている」といいます。P. 17～p. 19にあるように、たとえば分子の振動運動や回転運動も、分子は特定のエネルギーしか持たないので、量子化されているといえます。

問3：電子をある領域に閉じ込めたとき、

- 1 閉じ込める領域が小さいほど、電子の並進エネルギーは増大する。
- 2 閉じ込める領域が大きいほど、電子の並進エネルギーは増大する。
- 3 領域の大小と電子の並進エネルギーとは無関係である。

解答：1 閉じ込める領域が小さいほど、電子の並進エネルギーは増大する。

解説：p. 2

シュレディンガー方程式は、波動関数が満たすべき微分方程式です。式の形は、{(並進エネルギー) + (位置エネルギー)} (波動関数) = (全エネルギー) (波動関数) となっていて、電子をある領域に閉じ込めると、もちろん全エネルギーは変化することなく位置エネルギーだけが減少するため、結局並進エネルギーが増加することになります。負電荷を閉じ込めている領域を狭めれば狭めるほど、負電荷の運動が激しくなることは感覚的にもわかります。

問4：電子は原子を構成する素粒子のひとつであり、

- 1 質量と電荷と大きさを持つ。
- 2 質量と電荷とスピンを持つ。
- 3 質量と電荷と双極子モーメントを持つ。

解答：2 質量と電荷とスピンを持つ。

解説：p. 3

スピンとは、質量や電荷のように物体に元から備わっている物理量であり、質量や電荷と異なるのは、それがベクトル量であるとあるということです。ただし、向きは2つしかないので、それを上向き、下向きと定めます。選択肢1が不正解であることに疑問をお持ちの方は、おそらく未だに太陽系モデルが頭に残っているのでしょう。

問5：Bohrの水素原子モデルによって、

- 1 水素原子の中の電子が円軌道を描くことを説明できる。
- 2 水素原子の発光スペクトルの振動数を説明できる。
- 3 水素原子が共有結合をつくって水素分子となることが説明できる。

解答：2 水素原子の発光スペクトルの振動数を説明できる。

解説：p. 1

ボーアの水素原子モデルは、水素原子の中の電子が円軌道を描くものと仮定したモデルですので、それを説明することはできません。また、ボーアの原子モデルの欠陥として、「複数の電子が存在する系には適用できない」ことが挙げられますので、(だからこそ水素原子モデルなのですが、) 選択肢3も誤りです。電子の波動性は知られていませんでしたが、電子の軌道半径がとびとびの値を取ることは知られていましたので、原子の発光スペクトルについての説明をすることは可能でした。

問6：水素原子の中で電子は、

- 1 原子核の周りに円軌道を描いて運動している。
- 2 原子核からある決まった位置に存在している。
- 3 原子核の周りにある確率分布に従って存在している。

解答：3 原子核の周りにある確率分布に従って存在している。

解説：p. 1

選択肢1は太陽系モデルについての説明です。太陽系モデルでは、原子に任意の大きさが許されることになってしまうため、実際の原子は太陽系モデルではないと考えられます。選択肢2について、p. 2に載っているダブルスリットの実験によって、波動性を持った電子の具体的な位置は特定できないとされているので、選択肢2も誤りです。「原子は電子の確率分布の波をまとった原子核である。」標語として覚えておきましょう。

問7：水素原子の発光スペクトルを観測すると、

- 1 全ての振動数についてある規則性が見出される。
- 2 規則性に従う振動数と、従わない振動数に分類される。
- 3 全ての振動数について何の規則性も見出されない。

解答：1 全ての振動数についてある規則性が見出される。

解説：p. 1

ボーアの原子モデルでは、電子の描く円軌道の軌道半径は特定の値しか取らず、電子がある軌道から他の軌道へ遷移するときは、各軌道における電子のエネルギーの差に相当するエネルギーを吸収 or 放出することが説明されました。バルマーは、水素原子の発光スペクトルを観測し、その振動数の規則性を見出しました。

問 8 : 原子の s 軌道と p 軌道では、

- 1 s 軌道は軸対称であるが、p 軌道は球対称である。
- 2 s 軌道は球対称であるが、p 軌道は軸対称である。
- 3 s 軌道と p 軌道で対称性についての相違はない。

解答 : 2 s 軌道は球対称であるが、p 軌道は軸対称である。

解説 : p. 2

波動関数 (原子軌道) を考えるときは、節の位置を考えます。そのとき、座標系は直交座標ではなく極座標 (r, θ, ϕ) を用いると、節の位置を都合良く表すことができます。s 軌道というのは、 θ 座標上、 ϕ 座標上に節がなく、 r 座標上だけに節のある軌道のことですので、球形になります。p 軌道というのは、 θ 座標上、 ϕ 座標上のいずれかに 1 つだけ節のある軌道、すなわち、球面を 1 枚の平面で切ったような形の節を持つ軌道ですので、軸対象になります。

問 9 : 酸素原子の 1s 軌道の大きさは、

- 1 水素原子の 1s 軌道よりずっと小さい。
- 2 水素原子の 1s 軌道とほぼ同じ大きさである。
- 3 水素原子の 1s 軌道よりずっと大きい。

解答 : 1 水素原子の 1s 軌道よりずっと小さい。

解説 : p. 3

水素原子よりも酸素原子の方が原子核の正電荷が大きいため、電子を引きつける力が強く、1s 軌道は水素原子よりもずっと小さくなります。一般的に原子番号が大きいほど軌道半径は小さくなります。

問 10 : 酸素原子の 2s、2p 軌道のエネルギー関係は、

- 1 $E(2s) > E(2p)$ である。
- 2 $E(2s) = E(2p)$ である。
- 3 $E(2s) < E(2p)$ である。

解答 : 3 $E(2s) < E(2p)$ である。

解説 : p. 3

一般に、多電子原子の軌道のエネルギーは、 $E(1s) < E(2s) < E(2p) < E(3p) < E(3p) < E(4a) \approx E(3d)$... となっています。

問 11 : 酸素原子において、 $\uparrow \downarrow$ のペアをつくっていない電子の数は、

- 1 1個である。
- 2 2個である。
- 3 3個である。

解答：2 2個である。

解説：p. 3、p. 4

↑↓というのはスピン (p. 3、問4) の向きです。フントの法則では、エネルギーの等しいいくつかの軌道がある場合には、電子は異なる軌道にスピンを平行にして入ることになっています。例えば、2p 軌道が3つある中で、まず $2p_x$ 軌道に1個入り、次に $2p_y$ 軌道に1個入り、次に $2p_z$ 軌道に1個入って、その後 $2p_x$ 軌道に2個目の電子が入ります。酸素原子の場合、電子が8個なので、電子はエネルギーの低い軌道から入るという条件と、1つの軌道にスピンの向きが同じ電子は入らないため、1つの軌道に入ることができる電子は2つまでであるという条件 (パウリの排他律、p. 4、問12) によって、1s 軌道に2個、2s 軌道に2個、2p 軌道に4個の電子が入ります。したがって、 $2p_x$ 軌道には電子が2個入り、 $2p_y$ 、 $2p_z$ 軌道には電子が1個ずつ入ります。

問12：多電子原子の電子配置 (各原子軌道への電子の入り方) を決める重要なルールである Pauli の原理は、

- 1 エネルギーの異なる軌道に入るときの順番を決める。
- 2 エネルギーの等しい軌道に入るときの順番を決める。
- 3 ひとつの軌道に入ることのできる電子の数を決める。

解答：3 ひとつの軌道に入ることのできる電子の数を決める。

解説：p. 4

原子はスピン (p. 3) を持つため、小さな磁石としての性質があります。スピンの向きが同じ電子は反発し合うので、ひとつの軌道にはスピンの向きが逆向きの電子1組しか入ることができません。パウリの排他律とは、1つの軌道に入ることができる電子は2個までであるというルールです。

問13：全ての原子は原子核と電子のみで構成されているにもかかわらず、元素ごとに原子の性質が異なるのは、

- 1 電子配置が異なるからである。
- 2 原子核の電荷が異なるからである。
- 3 原子の質量が異なるからである。

解答：1 電子配置が異なるからである。

解説：p. 4

元素を原子量の順に並べると、物理的、化学的性質が周期的に繰り返して現れることがわかります。選択肢の中で周期性を考慮してあるのは1の電子配置だけです。元素の性質は電子配置によって決まっています。

問14：元素の周期律は

- 1 電子の数と密接に関連している。
- 2 電子配置と密接に関連している。
- 3 電子の数や電子配置だけでは説明できない。

解答：2 電子配置と密接に関連している。

解説：p. 4

問13と同様に、電子配置は周期性をもっています。電子配置の周期性に着目して元素を原子番号順に並べたものが周期表です。

問15：水素分子の最もエネルギーの低い分子軌道は、

- 1 結合性である。
- 2 反結合性である。
- 3 結合性でも反結合性でもない。

解答：1 結合性である。

解説：p. 4

化学結合というのは、原子軌道が重なり合うことによって起こります。原子軌道（波動関数）は元々波ですので、+と-の位相が存在します。ですから、2つの原子軌道が重なり合うにしても、同位相の原子軌道同士の重なり合いと逆位相の原子軌道同士の重なり合いがあります。同位相の原子軌道が重なり合ってきた分子軌道を結合性の分子軌道、逆位相の原子軌道が重なり合ってきた分子軌道を反結合性の分子軌道といいます。2つの分子軌道のうち、結合性の方が安定であるため、エネルギーは低くなります。

問16：水素分子の結合性の分子軌道は、

- 1 2つの1s原子軌道の同位相の重ね合わせで厳密に表現できる。
- 2 2つの1s原子軌道の同位相の重ね合わせで近似的に表現できる。
- 3 2つの1s原子軌道の同位相の重ね合わせでは表現できない。

解答：2 2つの1s原子軌道の同位相の重ね合わせで近似的に表現できる。

解説：p. 4

水素分子の分子軌道は2つの水素原子の1s軌道の線形結合によって、厳密に表現することはできません。あくまでも近似的な関数になります。これをLCAO近似といいます。

問17：水素分子の平衡核間距離は、

- 1 電子の位置エネルギーが最小となる核間距離である。
- 2 電子の運動エネルギーが最小となる核間距離である。
- 3 電子の全エネルギー(核間のクーロン反発を含む)が最小となる核間距離である。

解答：3 電子の全エネルギー(核間のクーロン反発を含む)が最小となる核間距離である。

解説：p. 5

やはり分子はより安定な状態(エネルギーの低い状態)を求めます。原子核の間の距離が小さいとそこに束縛される電子の運動エネルギーが大きくなり(問3参照)、原子核の間の距離が大きいと、位置エネルギーが大きくなります。ですから、これらのエネルギーの和が最小となるような核間距離が最も安定なので、そのような距離が結合距離(平衡核間距離)となります。

問18：窒素分子の結合では、2s, 2p原子軌道から、

- 1 3つの結合性軌道と5つの反結合性軌道が構成される。
- 2 5つの結合性軌道と3つの反結合性軌道が構成される。
- 3 4つの結合性軌道と4つの反結合性軌道が構成される。

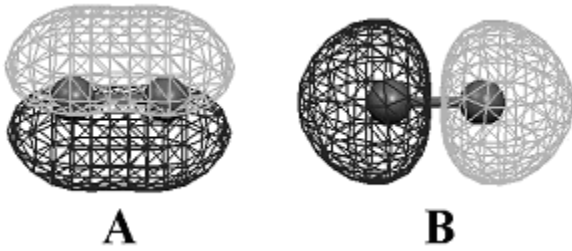
解答：3 4つの結合性軌道と4つの反結合性軌道が構成される。

解説：p. 5

原子軌道の数が同じ原子であれば、それらが結合して2原子分子になったときの分子軌道の数も同じであることがおわかりいただけるでしょうか。たとえ電子の数や電子配置が違っても、分子軌道の数には何の影響も与えません。1s軌道同士で結合性 σ 1つ、反結合性 σ 1つ、2s軌道同士で結合性 σ 1つ、反結合性 σ 1つ、2p軌道同士で結合性 σ 1つ、結合性 π 2つ、反結合性 σ 1つ、反結合性 π 2つができるという事実には変わりはありません。ですから、窒素の分子軌道の数は酸素の分子軌道の数と等しくなります。そもそも、結合性軌道の数と反結合性軌道の数が等しくならないはずはありません。

問19：下図は酸素分子の分子軌道のうち2つを模式的に表したものである。

- 1 Aは結合性の σ 軌道、Bは反結合性の σ 軌道である。
- 2 Aは結合性の π 軌道、Bは反結合性の σ 軌道である。
- 3 Aは結合性の σ 軌道、Bは反結合性の π 軌道である。



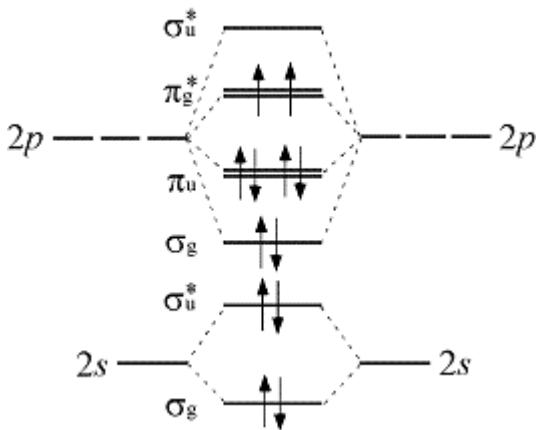
解答：2 Aは結合性の π 軌道、Bは反結合性の σ 軌道である。

解説：p. 5

Aは同位相の原子軌道が重なり合っているため結合性、Bは逆位相の原子軌道が重なり合っているため反結合性です。軸対称な結合が σ 結合で、軸対称な軌道の軸と直交した結合が π 結合ですが、早い話が、原子軌道同士が1ヶ所だけで結合すれば σ 結合、2ヶ所以上で結合していれば π 結合です。

問20：下図は酸素分子の電子配置を表したものである。この電子配置から、

- 1 酸素分子が3重結合を持つことがわかる。
- 2 酸素分子が常磁性を示すことがわかる。
- 3 酸素分子が紫外光を吸収することがわかる。



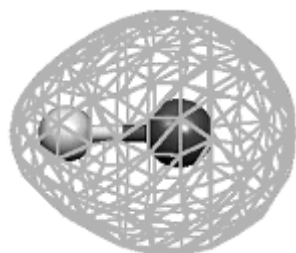
解答：2 酸素分子が常磁性を示すことがわかる。

解説：p. 11

スピン (p. 3、問4) が同じ向きである2つの電子をもった軌道があります。スピンがあるために電子は小さな磁石としての性質があるので、スピンの向きに偏りがあるということは、分子全体で磁石としての性質があります。つまり、酸素分子は鉄と同様、磁石に引きつけられるのです。

問 21：下図はフッ化水素HFの分子軌道の中で最も安定な結合性軌道を模式的に表したものである。

- 1 この図でフッ素原子は右側に描かれている。
- 2 この分子軌道に関与しているのは水素原子の2s軌道である。
- 3 この分子軌道に関与しているのはフッ素原子の1s軌道である。



解答：1 この図でフッ素原子は右側に描かれている。

解説：p. 6

化学結合に関与する電子は最外殻電子ですので、フッ化水素の結合に関与する原子軌道は水素原子の1s軌道とフッ素原子の2s、2p軌道です。上の図は、水素原子の1s軌道とフッ素原子の2s軌道との重ね合わせの模式図です。もちろん、電気陰性度の大きいフッ素が右側です。

問 22：原子価結合法 (valence bond法) では、

- 1 基底状態の電子配置によって結合の手を表現する。
- 2 幾つかの原子軌道を組み合わせて、結合の方向性を説明することができる。
- 3 幾つかの原子軌道を組み合わせて、結合の長さを説明することができる。
- 4 幾つかの原子軌道を組み合わせて、結合の強さを説明することができる。
- 5 例えば、1つの2s軌道と2つの2p軌道から4つの混成軌道ができる。

解答：2 幾つかの原子軌道を組み合わせて、結合の方向性を説明することができる。

解説：p. 6

原子に局在した軌道 (混成軌道、p. 7、問 23) によって原子価 (結合の手の数と方向) を表現する方法を「原子価結合法」といい、その理論を原子価結合論といいます。分子全体を考えなくても着目している原子の周りの様子を知ることができるという利点があります。

問 23：混成軌道 (hybrid orbitals) は、

- 1 分子全体に広がって結合に関与する軌道である。
- 2 原子に局在して内殻電子を収容する軌道である。
- 3 原子に局在して価電子を収容する軌道である。

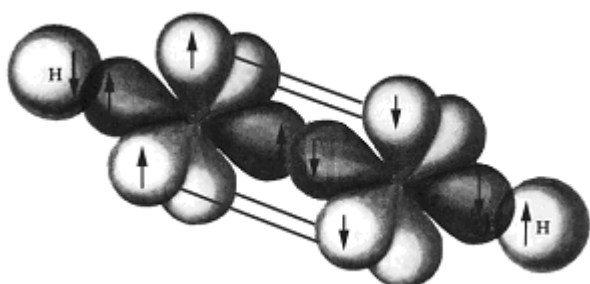
解答：3 原子に局在して価電子を収容する軌道である。

解説：p. 7

混成軌道は「結合の手」であり、価電子を含む複数の原子軌道から作られます。例えば炭素原子であれば、 sp_3 混成軌道が4本の結合手（アルカンの結合手）を表し、 sp_2 混成軌道であれば3本の結合手（アルケンの結合手）、 sp 混成軌道であれば2本の結合手（アルキンの結合手）を表します。

問24：下図はアセチレンの化学結合を混成軌道を用いて表現したものである。

- 1 アセチレンの3重結合は3つの π 結合で構成されている。
- 2 アセチレンの3重結合は2つの π 結合と1つの σ 結合で構成されている。
- 3 アセチレンの3重結合は1つの π 結合と2つの σ 結合で構成されている。



解答：2 アセチレンの3重結合は2つの π 結合と1つの σ 結合で構成されている。

解説：p. 7

アセチレンのC-C結合は、 sp 混成軌道による結合と、残っている2つの2p軌道による結合による3重結合になっています。 sp 混成軌道による結合が σ 結合、2p軌道による結合が π 結合ですが、それは暗記事項ではなく、図を見ればすぐにわかります。軸対称の結合（1ヶ所だけで成されている結合）が1つとそうでない結合（2ヶ所以上で成されている結合）が2つ（線2本で1つの結合ですので、線が4本あっても結合は2つです）あります。問19で見たように、前者が σ 結合、後者が π 結合です。

問25：オクタンは「直鎖炭化水素」に分類される分子である。オクタンの分子骨格を見ると、

- 1 炭素原子が一直線状に並んでいる。
- 2 炭素原子がジグザグに並んでいる。
- 3 必ずしも直線分子ではなく、曲がったり、丸まったりしている。

解答：3 必ずしも直線分子ではなく、曲がったり、丸まったりしている。

解説：p. 7

炭素原子の sp_3 混成軌道による結合は、結合手を軸として自由に回転ができますので、炭素原子が 8 個並んだアルカンであれば、様々な形が考えられます。もちろんジグザグに並ぶこともないわけではありませんが、一直線上に並ぶことがないのは高校の化学で勉強したとおりです。

問 26：炭素原子の結合の仕方には多様性があり、鎖状や環状の炭化水素分子を形成することができる。

このような炭化水素分子の

- 1 電子の分布を説明するには原子価結合法が優れている。
- 2 分子骨格を説明するには分子軌道法が優れている。
- 3 電子遷移による光吸収を説明するには分子軌道法が優れている。

解答：3 電子遷移による光吸収を説明するには分子軌道法が優れている。

解説：p. 9

これまで見てきたように、電子の分布を表すのは分子軌道を用いた分子軌道法が適しているし、分子骨格を説明するのは結合手を表現した原子価結合法が適しています。電子遷移というのは、光を吸収したり放出したりして、分子内の電子の分布が変わってしまうことです。ということは、電子の分布を表すのに適した分子軌道法の方が、電子遷移による光吸収を表現しやすいことになります。

問 27：ベンゼンの π 電子は、

- 1 分子全体に広がって分布している。
- 2 電共鳴構造と同様に、結合ひとつおきに分布している。
- 3 それぞれの炭素原子の周囲に局在して分布している。

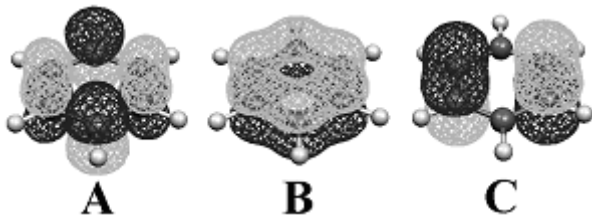
解答：1 分子全体に広がって分布している。

解説：p. 8

ベンゼンの構造は原子価結合法によって sp^2 混成軌道で説明できますが、それだと完全に選択肢 2 が正しいことになってしまいます。実際は、ベンゼンの電子は分子全体に均一に分布していて、炭素原子間は単結合にも 2 重結合にもなっていません。

問 28：下図はベンゼンの分子軌道のうち 3 つを模式的に表したものである。これらの軌道について、軌道エネルギーの大小関係は、

- 1 $A > B > C$ である。
- 2 $A > C > B$ である。
- 3 $B > C > A$ である。



解答：2 A>C>Bである。

解説：p. 8

問 15 と同様に、結合性の分子軌道はエネルギーが低く、反結合性の分子軌道はエネルギーが高くなります。ですから、全ての炭素原子が結合性の分子軌道を作っているBは、ベンゼンの分子軌道（全 1s は除く）の中で最もエネルギーが低くなります。

問 29：酸素分子は、

- 1 赤外光を吸収して酸素原子を生成する。
- 2 紫外光を吸収するため、わずかに青みが掛っている。
- 3 成層圏におけるオゾンの生成・分解・再生に関与している。

解答：3 成層圏におけるオゾンの生成・分解・再生に関与している。

解説：p. 12

酸素分子は紫外光を吸収して酸素原子を生成します。成層圏では、太陽光に含まれる紫外光を吸収した酸素分子が解離して酸素原子になり、その酸素原子が酸素分子と結合することによってオゾンを生成します。また、オゾンも紫外光によって解離して、酸素分子と酸素原子を生成します。オゾンのこの性質が、有害な紫外線が地上に降り注ぐのを防いでいます。そうしてできた酸素分子と酸素原子はまたすぐに結合してオゾンを生成します。このような循環を Chapman サイクルと言います。

問 30：窒素ガスが無色・透明であるのは、

- 1 窒素分子が赤外領域の光を吸収しないからである。
- 2 窒素分子が可視領域の光を吸収しないからである。
- 3 窒素分子が紫外領域の光を吸収しないからである。

解答：2 窒素分子が可視領域の光を吸収しないからである。

解説：

物質に色がついて見えるというのは、その物質はその色の光を透過 or 反射しているためです。言い換えれば、物質がその色の補色の光を吸収しているためです。補色というのは混ぜると白くなる色、青であれば黄色、赤であれば青緑、緑であれば赤紫といったような色です。光は絵の具と異なり、色を混ぜれば混ぜるほど明るくなっていきますので、青と黄色を混ぜても緑にはならず、白い光になるのです。

今、窒素分子が透明に見えるというのは、窒素分子が全ての可視光を透過しているということで、言い換えれば、窒素分子は可視光線を吸収していないということです。

問 31：共役ポリエンが吸収する光の波長は、

- 1 共役鎖が長くなるにつれて短波長へシフトする。
- 2 共役鎖が長くなるにつれて長波長へシフトする。
- 3 共役鎖の長さとは関係しない。

解答：2 共役鎖が長くなるにつれて長波長へシフトする。

解説：p. 9

共役ポリエンは、 $C-C=C-C=\dots$ のように1つおきに単結合と二重結合を持つ、 sp_2 混成で構成された直鎖炭化水素です。2p軌道の重ね合わせによって、分子全体に直線状の π 分子軌道をつくることができます。光吸収によって電子遷移が起きますが、鎖が長いほど吸収する光のエネルギーは小さくなります。光のエネルギーは波長に反比例しますので、鎖が長いほど長波長の光を吸収することになります。

問 32：分子が光を吸収すると種々の過程が起こる。例えば、視物質中の cis-レチナールが可視光を吸収すると、

- 1 吸収された光エネルギーは発光として放出される。
- 2 吸収された光エネルギーは異性化に用いられる。
- 3 吸収された光エネルギーは結合の切断に用いられる。

解答：2 吸収された光エネルギーは異性化に用いられる。

解説：p. 8

目の網膜にある視物質ロドプシンでは、11-シス-レチナールが蛋白質と結合しています。ここに可視光が当たると11-シス-レチナールが光を吸収して全トランス-レチナールになります。それによって蛋白質の構造が変わり、光が来たことを認識します。

問 33：分子が光を吸収すると様々な過程が起こる。例えば、酸素分子が 240 nm より短波長の光を吸収すると、

- 1 吸収された光エネルギーは発光として放出される。
- 2 吸収された光エネルギーは異性化に用いられる。
- 3 吸収された光エネルギーは結合の切断に用いられる。

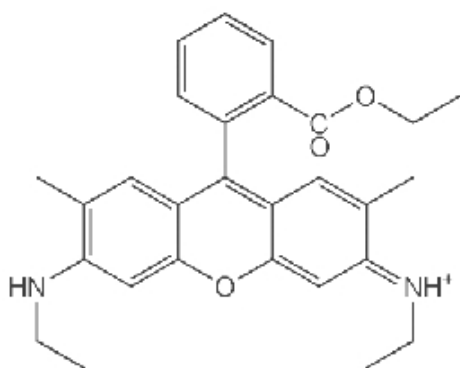
解答：3 吸収された光エネルギーは結合の切断に用いられる。

解説：p. 14

酸素分子は、240 nm (p. 14 では242 nm) より短い波長の光を吸収すると光解離して（二重結合が切断され）、2つの酸素原子になります。生成した酸素原子は、酸素分子と直ちに反応してオゾンになるのです。§ 4 の光反応のスライドで詳しく説明してあります。

問 34 : 分子が光を吸収すると様々な過程が起こる。例えば、下図に示した色素分子ローダミン 6G が 530 nm 付近の光を吸収すると、

- 1 吸収された光エネルギーは発光として放出される。
- 2 吸収された光エネルギーは異性化に用いられる。
- 3 吸収された光エネルギーは結合の切断に用いられる。



解答：1 吸収された光エネルギーは発光として放出される。

解説：-

シケプリには載っていません。以下 § 4 の光反応（2008 夏の場合第 9 回）のスライドより…

分子が光を吸収すると、基底状態から励起状態になり、そこから、「1. 発光、無輻射遷移」「2. 光異性化」「3. 光解離（光分解）」のいずれかが起こります。

前々問で扱ったのは 2 番、前問で扱ったのは 3 番であり、この 2 つは授業でもやりました。残った 1 番の例がこれにあたります。授業ではほとんど触れていませんが、光反応の 3 パターンの 1 つとして知っておくといいかもしれません。

問 35 : 遷移金属イオン錯体の溶液には色を呈するものが多い。この色は、

- 1 金属イオンの s 軌道が関与している。
- 2 金属イオンの p 軌道が関与している。
- 3 金属イオンの d 軌道が関与している。

解答：3 金蔵イオンの d 軌道が関与している。

解説：p. 9

金属錯体の配位子は負に帯電している（あるいは極性のため中心金属から見て負に帯電しているように見える）ので、中心金属の d 電子が反発を受けます。この d 電子が溶液の色に関与しているのですが、今回は深入りしません。

問 36：一般に、分子が赤外光を吸収するのは、

- 1 分子内の電子がある軌道から他の軌道へ遷移するためである。
- 2 回転によって双極子モーメントの向きが変化するためである。
- 3 振動によって双極子モーメントの大きさが変化するためである。

解答：3 振動によって双極子モーメントの大きさが変化するためである。

解説：p. 8、p. 10

一般に分子は光を吸収しますが、光の吸収によって得られるエネルギーの使い道は吸収した光の波長（振動数）によって異なります。選択肢 1 の電子遷移（p. 9、問 26）は紫外光、選択肢 2 の回転（p. 11）はマイクロ波、選択肢 3 の振動は赤外光の吸収 or 放出によって起こります。電子遷移、回転、振動は、全て量子化（p. 3、問 2）されています。

問 37：二酸化炭素分子の振動モードの中で赤外光吸収に寄与するのは、

- 1 全ての振動モードである。
- 2 対称伸縮振動モードと反対称伸縮振動モードである。
- 3 反対称伸縮振動モードと変角振動モードである。

解答：3 反対称伸縮振動モードと変角振動モードである。

解説：p. 10

分子の電子遷移、振動運動、回転運動は量子化（p. 3、問 2）されているため、軌道、振動、回転のエネルギーは特定の値しか取りません。ですから、あるエネルギーの軌道、振動、回転から別のエネルギーの軌道、振動、回転へ移る場合には、特定のエネルギーの光を吸収 or 放出します。ところが、二酸化炭素分子の対称伸縮振動だけは、光が振動に関与しません。光と振動が相互作用するのは、振動によって分子全体の双極子（p. 10）の大きさが変わるときだけだからです。二酸化炭素分子が対象伸縮運動をしても電荷の重心は常に炭素原子にあり、電気的なバランスが保たれているため光が関与しないのです。

問 38 : 「振動の自由度」とは、分子に許される独立な振動モードの数である。4 個の原子からなる多原子分子では、

- 1 直線分子の方が曲線分子よりも振動の自由度が多い。
- 2 直線分子の方が曲線分子よりも振動の自由度が少ない。
- 3 直線分子でも曲線分子でも振動の自由度は同じである。

解答 : 1 直線分子の方が曲線分子よりも振動の自由度が多い。

解説 : p. 10

n 原子分子中の n 個の原子の位置を表すためには、座標が $3n$ 個必要です。また、分子が振動運動をしているとき、原子一個一個の位置は変化していますが、重心の位置と分子の向きは不変であると考え、 $3n$ から重心と向きを表すのに必要な座標の数を引いたものが振動モードの数になります。

重心を表す座標は常に 3 つですが、向きを表す座標はいくつあるかわかりません。しかし、直線分子の場合は座標が 2 個あれば向きを表すことができるので、直線 n 原子分子の振動の自由度は $3n - (3 + 2) = 3n - 5$ となります。曲線分子では、非直線結合の数 $\times 2$ だけ直線分子よりも向きを表すのに必要な座標の数が多くなりますので、振動の自由度は小さくなります。

問 39 : 分子にはマイクロ波領域の電磁波を吸収するものがある。

- 1 メタン、エタン、エチレンは何れもマイクロ波を吸収・放出する。
- 2 HCl、HBr、HI は何れもマイクロ波を吸収・放出する。
- 3 分子がマイクロ波を吸収する過程は分子の並進運動と関連している。

解答 : 2 HCl、HBr、HI は何れもマイクロ波を吸収・放出する。

解説 : p. 11

分子がマイクロ波を吸収すると、分子の回転運動が励起されます。ですが、そのような分子は極性分子に限られているため、HCl、HBr などの分子でなければマイクロ波の吸収・放出は観測されません。

問 40 : 分子の並進・振動・回転の運動は、

- 1 全てが量子化されている。
- 2 並進と振動が量子化されている。
- 3 振動と回転が量子化されている。

解答 : 3 振動と回転が量子化されている。

解説 : p. 10、p. 11

量子化されているということは、エネルギーがとびとびの値しかとらないということです (問 2 参照)。主に、電子遷移、振動運動、回転運動がこれにあたります。並進が量子化されていたら分子の運動エネルギーがとびとびの値しかとらないことになり、つまり温度がとびとびの値しかとらないことになってしまいます。

問 41：「海の水は何故青いか」を“分子と光の相互作用”の観点から 400 字程度で論じよ。但し、参考とした文献なども明示すること。

【注意】解答に当たっては、文献・URL・他人の文章からの dead copy を禁ずる。

解答：省略

解説：-

§ 3 の理解度を示す問題と言えます。

水分子が極性分子であること、水分子には異なる振動モードがあること、振動のエネルギーが量子化されていること、吸収された色の補色が目に映ること、これらを踏まえた上で、各要素がどのように関係しているかを含め過不足なく説明するといいいでしょう。

問 42：多くの化学反応の速度は温度と共に増大する、それは、

- 1 分子同士が反応に適した方向から衝突する確率が増えるからである。
- 2 温度と共に活性化エネルギー障壁の高さが減少するためである。
- 3 活性化エネルギー障壁を越えるような衝突の頻度が増すためである。

解答：3 活性化エネルギー障壁を越えるような衝突の頻度が増すためである。

解説：p. 12、p. 13

分子同士が衝突して化学反応を起こすためには、それらの分子がある程度以上のエネルギーを持って衝突することが条件となります。その必要最低限のエネルギーを活性化エネルギーといいます。そのエネルギーのボーダーラインを例えて、衝突の際に越えなければならないエネルギーを活性化エネルギー障壁といいます。もちろん、選択肢 1 のように適した方向からの衝突は必要ですが、それは完全に運任せなので、温度とは無関係です。温度を上げると分子のエネルギーが上がるため、分子同士が衝突したときに活性化エネルギー障壁を越える可能性が高くなります。ちなみに、選択肢 3 にあるように活性化エネルギー障壁を低くするのは触媒の役割です。

問 43：反応 $A + B \rightarrow C + D$ についての反応速度式は、

- 1 化学種 A、B、C、D の濃度の時間変化を表す式である。
- 2 化学種 A、B、C、D の濃度の相対比を表す式である。
- 3 化学種 A、B、C、D の濃度の平衡関係を表す式である。

解答：1 化学種 A、B、C、D の濃度の時間変化を表す式である。

解説：p. 12

$A + B \rightarrow C + D$ の反応速度式は、 $d[C]/dt = k[A][B]$ のように表されます。 $[A][B][C]$ は各物質の濃度です。この式だけ見ると $[C]$ の時間変化しか表していないようにも見えますが、 $d[A]/dt = \dots$ 、 $d[B]/dt = \dots$ 、 $d[D]/dt = \dots$ という式を別に立てることもできます。式中の k は反応速度定数といい、温度が一定なら k の値も一定ですが、温度が変わると k の値も変わります。一般に、温度の上昇に伴い反応速度は指数関数的に増加していきます。

問 44 : 反応速度式に現れる速度定数 k は、

- 1 一般に圧力に依存する。
- 2 一般に温度に依存する。
- 3 一般に圧力にも温度にも依存しない。

解答 : 2 一般に温度に依存する。

解説 : p. 12

反応速度定数 k は温度 T の指数関数 $e^{-1/T}$ に比例します (vant Hoff, Arrhenius の法則)。これは、分子が活性化エネルギー以上のエネルギーを持って衝突する確率を意味しています。

問 45 : プロピレンに HBr が付加する反応はカチオン中間体を経て進行する。この反応では、

- 1 より不安定なカチオン中間体が形成される反応経路の方が有利である。
- 2 より安定なカチオン中間体が形成される反応経路の方が有利である。
- 3 反応の経路はカチオン中間体の安定性には依らず、最終生成物の安定性で決まる。

解答 : 2 より安定なカチオン中間体が形成される反応経路の方が有利である。

解説 : p. 13

問 46 : 反応 $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C} + \text{D}$ の遷移状態は、

- 1 反応経路に沿ってポテンシャルエネルギーが最大となるような核の配置に相当する。
- 2 反応経路に拘わらずポテンシャルエネルギーが最大となるような核の配置に相当する。
- 3 反応経路と直交する振動運動に対してもポテンシャルエネルギーが最大となるような核の配置に相当する。

解答 : 1 反応経路に沿ってポテンシャルエネルギーが最大となるような核の配置に相当する。

解説 : p. 14

問 47 : エントロピーは「乱雑さ」、「無秩序さ」と同義である。したがって、

- 1 熱を奪われるとエントロピーは増加する。
- 2 より狭い空間に閉じ込められるとエントロピーは増加する。
- 3 固体から液体になるとエントロピーは増加する。

解答 : 3 固体から液体になるとエントロピーは増加する。

解説 : p. 15

問 48：自発変化が起こる必要十分条件は、

- 1 系のエンタルピーが減少し、外界のエンタルピーが増加することである。
- 2 系のエンタルピーが減少し、系のエントロピーが増加することである。
- 3 系のエンタルピーが減少し、外界のエントロピーが増加することである。
- 4 系と外界のエントロピーの和が増加することである。

解答：4 系と外界のエントロピーの和が増加することである。

解説：p. 15

実際は選択肢 4 はありませんでした。しかし、水酸化バリウム 8 水和物と硫酸アンモニウムを混合して起こる自発変化では、エンタルピーが減少する（吸熱反応）ため、必要条件となる選択肢は 1～3 にはありません。ただし、3 だけは十分条件になっています。

問 49：系の自由エネルギーを G 、反応の進行度合いを α とすると、

- 1 $dG/d\alpha > 0$ ならば反応はさらに進行する。
- 2 $dG/d\alpha = 0$ ならば反応はさらに進行する。
- 3 $dG/d\alpha < 0$ ならば反応はさらに進行する。

解答：3 $dG/d\alpha < 0$ ならば反応はさらに進行する。

解説：p. 15、p. 16

問 50：反応 $A + B \rightleftharpoons C + D$ が平衡に達しているときに、

- 1 $A + B \rightarrow C + D$ の反応も $A + B \leftarrow C + D$ の反応も共に起こっている。
- 2 $A + B \rightarrow C + D$ の反応も $A + B \leftarrow C + D$ の反応も共に起こらない。
- 3 $A + B \rightarrow C + D$ の反応が起これば、 $A + B \leftarrow C + D$ の反応も起こる。

解答：1 $A + B \rightarrow C + D$ の反応も $A + B \leftarrow C + D$ の反応も共に起こっている。

解説：p. 16

問 51：「反応自由エネルギー」とは、反応物と生成物がある組成で混じり合っている時の、生成系の Gibbs 自由エネルギーと反応系の Gibbs 自由エネルギーとの差である。定圧・定温下では平衡において、

- 1 反応自由エネルギーは正となる。
- 2 反応自由エネルギーは負となる。
- 3 反応自由エネルギーはゼロとなる。

解答：3 反応自由エネルギーはゼロとなる。

解説：p. 16

問 52：電場中にある原子や分子は「分極」する。

- 1 分極とは、外部電場によって原子・分子内に生じる正電荷と負電荷の分布のずれに相当する。
- 2 分極とは、外部電場によって原子・分子の波動関数の符号が変化することに相当する。
- 3 分極の大きさを表す分極率 α は、おおよそ原子や分子の質量数に反比例する。

解答：1 分極とは、外部電場によって原子・分子内に生じる正電荷と負電荷の分布のずれに相当する。

解説：-

このシケプリには載っていませんでした。§ 5のスライドより…。

原子や分子は電場中で分極します。

外部電場がない時は、正の中心と負の中心が一致するのですが、外部電場があるとその影響で、負に帯電した電子雲が正電荷をもつ核に対して相対的に変位します。

問 53：分散力は、原子・分子内の瞬間的な電荷の偏りに由来する分子間力である。

- 1 分散力のポテンシャルエネルギーは r^{-6} に比例する。
- 2 分散力は極性を持った分子の間には働かない。
- 3 分散力の大きさは、ほぼ分子量によって決まり、分子の形状には依存しない。

解答：1 分散力のポテンシャルエネルギーは r^{-6} に比例する。

解説：p. 19

分散力は、極性分子、無極性分子、どちらにもはたらきます。

また分散力の大きさは分子量にも分子の形状にも依存します。これは次の問題で。

問 54：分散力は種々の現象に関係している。例えば、分散力の違いによって

- 1 オクタデカンの粘性はペンタデカンの粘性より低い。
- 2 n-ヘキサンの沸点は2-メチルペンタンの沸点より高い。
- 3 水の沸点は硫化水素の沸点より高い。

解答：2 n-ヘキサンの沸点は2-メチルペンタンの沸点より高い。

解説：-

1…分散力は分子量とともに増大します。

したがって、オクタデカン ($C_{18}H_{38}$) の方がペンタデカン ($C_{15}H_{32}$) より分散力は大きくなります。

分散力が大きいほど、分子同士が引きあう力が強くなるため、オクタデカンの粘性はペンタデカンより大きくなります。実際、ペンタデカンは粘性のある液体である一方、オクタデカンはワックス状の固体になっています。

2…分散力は分子の形状にも左右されます。

例えば同じ分子量の炭化水素であれば、直線状分子の方が球形に近い分子よりも大きな分散力を持ちます。現に、直鎖分子である n-ヘキサンの沸点は 68.7°C 、一方 2-メチルペンタンは 60.3°C です。

3…確かに水の沸点は硫化水素の沸点より高いのですが、これは水素結合によるものです。

問 55：水素結合は、フッ素、酸素など電気陰性度の大きな原子に結合した水素原子と、他の電気陰性度の大きな原子の非共有電子対との間に出来る結合である。

- 1 水素結合は恒常的に形成される強い結合である。
- 2 水素結合は氷の構造を形成するために重要な役割を果たしている。
- 3 水素結合は主として誘起双極子相互作用による結合である。

解答：2 水素結合は氷の構造を形成するために重要な役割を果たしている。

解説：-

1…水素結合は恒常的に形成されているわけではありません。常に入れ替わっています。

授業中のムービーを見れば視覚的に分かるのですが、流石にここには載せられません。悪しからず。

2…水素結合の影響で、氷の結晶は極めて特殊な骨組みになります。

氷の密度が水より小さくなるのはこのためです。

しかし、水が凍る時にどのように水素結合がネットワーク構造を作っていくのは、いまだに解明されていません。

3…誘起双極子相互作用によってはたらくのは分散力です。水素結合には、双極子 - 誘起双極子相互作用、寄与はほとんどありません。

問 56：水素結合 $A-H\cdots B$ では、

- 1 $A-H$ の結合長は水素結合を作っていない時に比べて、かなり長くなっている。
- 2 水素原子 H は、原子 A、B のほぼ中央に位置し、A、B に均等に共有されている。
- 3 角度 $\angle AHB$ がほぼ 180° になるように結合を作る。

解答：3 角度 $\angle AHB$ がほぼ 180° になるように結合を作る。

解説：p. 20

水素結合によって単結合の長さが大きく変わることはありません。

また水素原子の位置は非対称です。

問 57 : van der Waals 力は、 _____、 _____、 _____ の合力である。

解答 : 誘起相互作用、配向相互作用、分散力

解説 : p. 17

問 58 : 分散力の強さを決めている要素は _____、 _____、 _____ である。

解答 : 分子量、分子の形状、構成原子

解説 : p. 17