

分子科学 演習課題

提出期限：11 月 10 日（金） 10：30

以下の問 1 から問 10 の設問全てに答えなさい。

- 問1 周期表第一周期の等核（または同核）原子間における電子の確率密度を考える。電子の存在を二つの原子核間に見いだす事ができる最もエネルギーの高い軌道が結合軌道である場合には原子単体と比較して安定化され分子を形成し、反結合軌道となる場合には原子単体の方が安定となり分子を形成しない。この理由を説明しなさい。
- 問2 周期表第一周期元素において、水素は分子を形成し、ヘリウムは分子を形成しない。この理由をそれぞれのエネルギー準位図を作成して分子軌道法を用いて説明しなさい。
- 問3 H_2^+ 、 H_2 、 He_2^+ 、 He_2 について分子軌道法に基づく説明により分子の形成の可能性について述べなさい。また、もしこれら全てが分子を形成することができたとするときの結合の強さを求めて比較しなさい。
- 問4 CH_4 の H-C-H 結合の成す角度は 109.28° であるのに対し NH_3 の H-N-H 結合の成す角度は 106.47° である。 NH_3 の H-N-H 結合角度が CH_4 の H-C-H 結合角度よりも小さくなる理由を VSEPR 則 (valence shell electron-pair repulsion) を用いて説明しなさい。
- 問5 次のアンモニアに関する設問に答えなさい。
- (1) NH_3 分子の構造を原子価結合法を用いて予測しなさい。
 - (2) 実際の NH_3 の H-N-H 結合の成す角度は 106.47° である。 NH_3 の H-N-H 結合角度が原子価結合法で予想される結合角度と異なる理由を VSEPR 則 (valence shell electron-pair repulsion) を用いて説明しなさい。
 - (3) NH_3 分子の対称操作、対象要素、点群を答えなさい。
 - (4) NH_3 分子の対称操作をステレオ投影図で示しなさい。
 - (5) NH_3 が極性分子であることを対称性から述べなさい。

問1 周期表第一周期の等核（または同核）原子間における電子の確率密度を考える。電子の存在を二つの原子核間に見いだす事ができる最もエネルギーの高い軌道が結合軌道である場合には原子単体と比較して安定化され分子を形成し、反結合軌道となる場合には原子単体の方が安定となり分子を形成しない。この理由を説明しなさい。

結合性オービタルである場合、電子の確率密度は以下の式で表される。

$$\psi_+^2 = N^2 (A^2 + B^2 + 2AB)$$

2個のH1sオービタルが重なり合うことで2つの原子核間に強め合う干渉を生じる。上の式の $+2AB$ の項である。

その干渉によって蓄積された電子密度に原子核が引き寄せられるため原子単体より安定化され、分子を形成する。

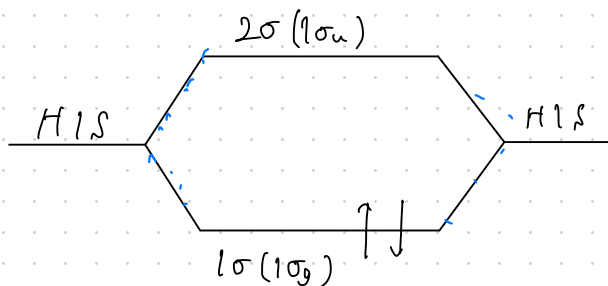
一方で、反結合性オービタルでは

$$\psi_-^2 = N^2 (A^2 + B^2 - 2AB)$$

となり、重なり合いによって2つの原子核間には電子密度も弱め合う干渉が生じる。上式の $(-2AB)$ の項である。これによって相対的に電子密度の高い外側に引き離されるため、原子単体の方が安定となり、分子を形成しなくなる。

問2 周期表第一周期元素において、水素は分子を形成し、ヘリウムは分子を形成しない。
この理由をそれぞれのエネルギー準位図を作成して分子軌道法を用いて説明しなさい。

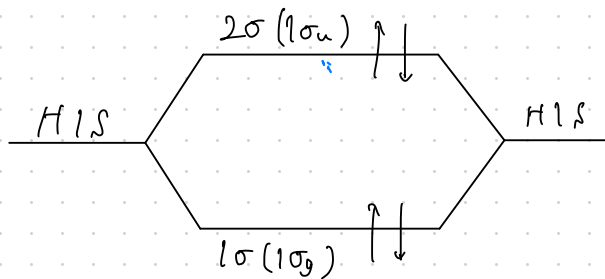
<水素のエネルギー準位図>



左図のように最低利用可能な
オービタル (1σ) に電子を
2個収容することで安定と
なるため分子形成する。



<ヘリウムのエネルギー準位図>



左図のように4個の電子が
オービタルに収容され、
分子が形成すると仮定する
と、図のように結合電子2個
に反結合電子2個として、

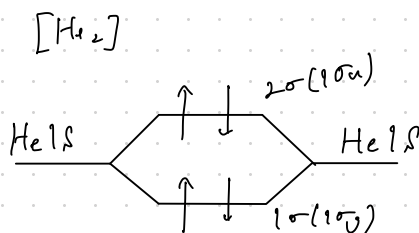
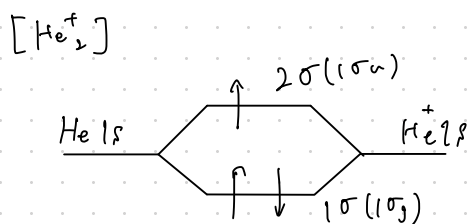
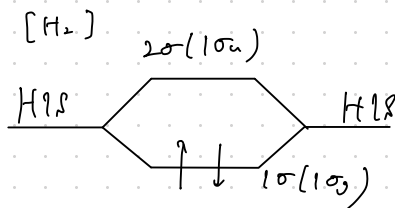
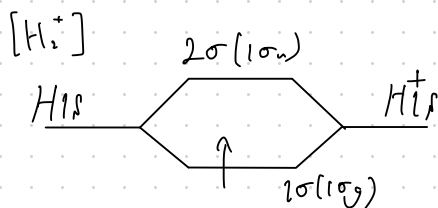
エネルギーの異なるオービタル (1σと2σ)
に収容される。

反結合性

2σ オービタルは、H 1s オービタルよりも高いエネルギー状態にあるため不安定となる。

以上の理由から水素は分子を形成し、ヘリウムは分子を形成しない。

問3 H_2^+ 、 H_2 、 He_2^+ 、 He_2 について分子軌道法に基づく説明により分子の形成の可能性について述べなさい。また、もしこれら全てが分子を形成することができたとするときの結合の強さを求めて比較しなさい。



以上の図から電子が結合性軌道、反結合性軌道に入っているところから、結合性軌道の方が電子数の多い He_2 以外は分子形成の可能性があると考える。

結合の強さを表す結合次数を b とすると、

$$H_2 : b = \frac{1}{2}(2-0) = 1, \quad H_2^+ : b = \frac{1}{2}(1-0) = \frac{1}{2}, \quad He_2^+ : b = \frac{1}{2}(2-1) = \frac{1}{2}$$

$$He_2 : b = \frac{1}{2}(2-2) = 0$$

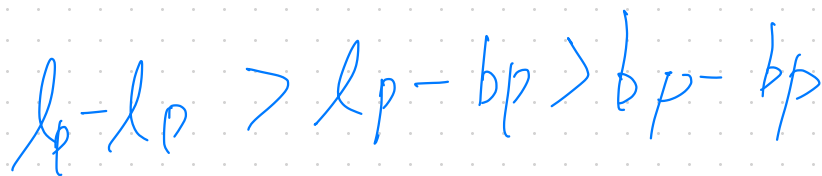
$$\therefore \text{結合の強さは} \quad H_2 > H_2^+ = He_2^+ > He_2 = 0$$

と比較でき、この結果から H_2 は単結合で分子を形成しており、

H_2^+ と He_2^+ は半結合として分子イオンを形成、そして He_2 は分子を形成しないことが分かる。

問4 CH_4 の H-C-H 結合の成す角度は 109.28° であるのに対し NH_3 の H-N-H 結合の成す角度は 106.47° である。 NH_3 の H-N-H 結合角度が CH_4 の H-C-H 結合角度よりも小さくなる理由を VSEPR 則 (valence shell electron-pair repulsion) を用いて説明しなさい。

CH_4 も NH_3 も sp^3 混成軌道を形成し、分子を形成している。前者は 4つの混成軌道が全て C-H 結合であり、等価なため、偏った反発がなく結合角は 109.28° である。一方、後者は、4つの軌道のうち1つが孤立電子対 (lp) であるため、結合電子対 (bp) である N-H 結合との間で $lp-bp$ 反発を起し、それが VSEPR 則より $bp-bp$ 反発よりも強いため、結合角の大きさが 106.47° と小さくなる。



問5 次のアンモニアに関する設問に答えなさい。

- (1) NH_3 分子の構造を原子価結合法を用いて予測しなさい。
- (2) 実際の NH_3 の H-N-H 結合の成す角度は 106.47° である。 NH_3 の H-N-H 結合角度が原子価結合法で予想される結合角度と異なる理由を VSEPR 則 (valence shell electron-pair repulsion) を用いて説明しなさい。
- (3) NH_3 分子の対称操作、対象要素、点群を答えなさい。
- (4) NH_3 分子の対称操作をステレオ投影図で示しなさい。
- (5) NH_3 が極性分子であることを対称性から述べなさい。

NH_3 分子について 原子価結合法より電子配置は

(1) N: $1s^2 2s^2 2p^3$ である。しかし、実際は s 軌道 2つと p 軌道 2つを混合して sp^3 混成軌道を形成しているため 正四面体構造 をとっていると考えられる。

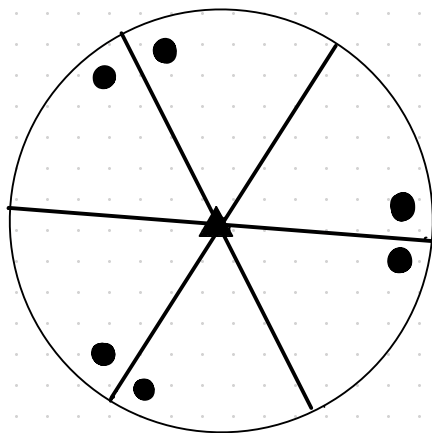
(2) 原子価結合法では sp^3 混成軌道を形成する四面体構造の結合角度は 109.28° だと考えられるが、4つの結合は等価ではなく 1つが lp であるため lp-bp 反発 (より強い) による。予想される角度はもう少し小さくなる。

(3) 対称操作: $E, C_3, C_2, 3\sigma_v$

対象要素: E が 1つ, C_3 が 2つ, σ_v が 3つ,

点群: C_{3v}

(4)



(5) NH_3 は主軸方向に対称性をもたないため
極性分子となる。

問6 HF に関する以下の (1) から (3) の間に答えなさい。

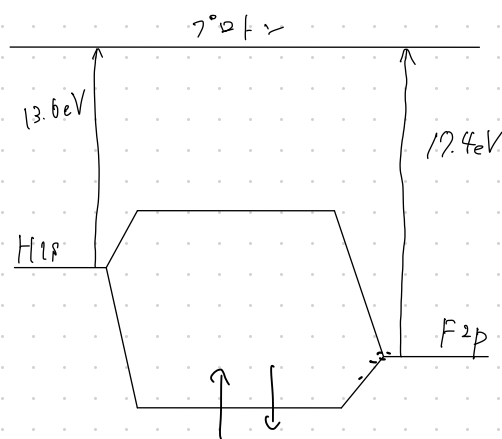
- (1) HF が極性分子であることを分子の対称性から説明しなさい。
- (2) HF が極性分子であることを、分子軌道法を用いて説明しなさい。この時、 H_{1s} オービタルはプロトンと比較して 13.6eV 、 F_{2p} オービタルは 17.4eV それぞれ低いとする。
- (3) HF 分子が極性分子であることをイオン結合と共有結合の割合の観点から説明しなさい。必要であれば以下の表の数値を用いなさい。

分子の結合エネルギー： $E_{\text{H-H}}=436\text{kJ/mol}$ 、 $E_{\text{F-F}}=155\text{kJ/mol}$ 、

$E_{\text{H-F}}=565\text{kJ/mol}$ 、電気陰性度： $\chi_{\text{H}}=2.1$ 、 $\chi_{\text{F}}=3.88$ 、 $1\text{eV}=96.5\text{kJ/mol}$

(1) 結合軸に対する鉛直方向に ∞ 個の σ_v がある一方で、軸方向に対称性が無いため双極子モーメントが残り、極性分子といえる。

(2)



左のエネルギー準位図から

HとFの結合において
 σ 結合は F_{2p} によって
主に構成されている。

そのため偏りが生じ
極性分子となる。

Fが負にHが正に帯電する。

(3) 電気陰性度に関して $|\chi_A - \chi_B| < 1.7$ なら

イオン結合性のある共有結合, $|\chi_A - \chi_B| > 1.7$ の時は
イオン結合性が主となることを知らせている.

$\therefore \text{HF}$ の場合

$$|\chi_F - \chi_H| = |3.88 - 2.1| = 1.78 > 1.7$$

\therefore イオン結合性 = 原子分子となるので HF 極性分子
であることが明らかである.

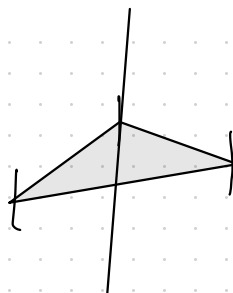
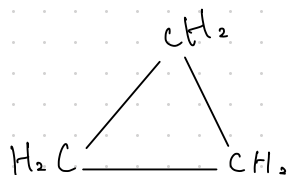
$$|\chi_F - \chi_H| < 1.7 \text{ なら}$$

$$|\chi_F - \chi_H| > 1.7$$

問7 シクロプロパン (C_3H_6) に関する以下の設問に答えなさい。

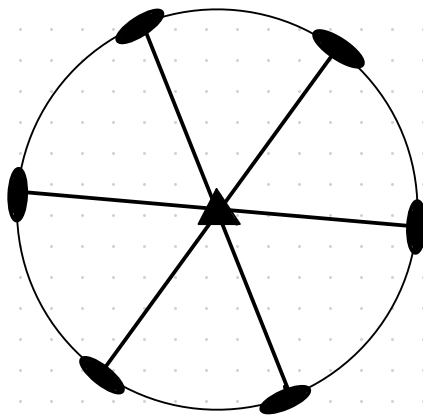
- (1) シクロプロパンの分子構造を書きなさい。
- (2) シクロプロパンの対称操作を全て挙げ、点群を示し、ステレオ投影図を作成しなさい。

(1)



- (2) 対称操作: $E, C_3, C_3^2, \sigma_h, 3\sigma_v, 3C_2$
点群: D_{3h}

[ステレオ投影図]



問8 CO_2 分子がルイス構造を形成するために形成する結合の様式を述べ、ルイス構造を形成していることが分かるように電子を配置した図を描きなさい。

結合様式: 共有結合

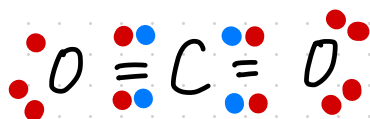
C: $2s^2 2p^2$ 価電子4つ

O: $2s^2 2p^4$ 価電子6つ

総価電子数 16 個

$$N_{cb} = \frac{2 \times 4 - 16}{2} = 4$$

共有結合は4つであるから



● C由来

● O由来

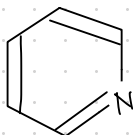
上図の分子のルイス構造を形成している。

問9 次の分子の対称要素をそれぞれ全て挙げ、どの分子が極性を示すかを答えなさい。

(a) ピリジン (b) ニトロエタン (c) 気相の臭化水銀

対称要素

(a)



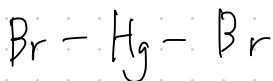
E 6つ, C_2 6つ, σ_v 2つ

(b)



E 6つ, σ_v 1つ (水(液体)中でのみ)

(c)



E 6つ, C_∞ , σ_v 無限個

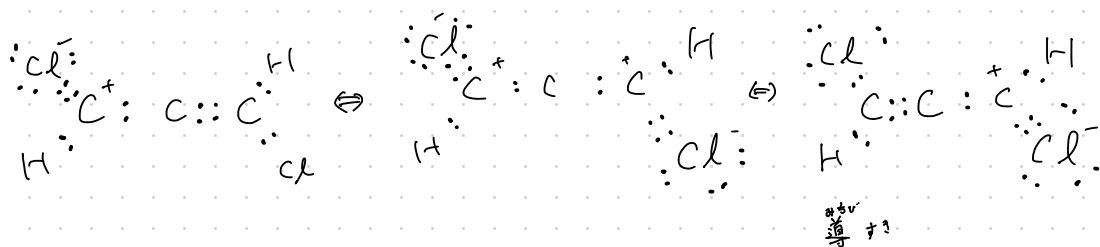
気相中では直線形

(a), (b) が極性を示す。

(5) 対称操作を全て挙げなさい。

$$\begin{array}{ccccccc} & \text{H} & & & & & \text{Cl} \\ & | & & & & & | \\ \cdot & : & C & :: & C & :: & C & : & \cdot \\ & | & & & & & | \\ \cdot & : & & & & & : & \cdot \\ & \text{Cl} & & & & & \text{H} \end{array}$$

(4)



Cl は sp^3 混成, C は sp^2 , sp 混成軌道をとり、 π 結合が弱(ず)。同様に
 上記の分子基の構造は π 結合が弱(ず)。同様に
 可能であると考えられるため, cis, trans 異性体で分離。

(5) 対称操作は σ , C_2 など

分子科学課題

注意：以下の 1 から 5 の事項を守ってください。

1. 必ず提出レポートの初めに授業の回と学籍番号、氏名を記入すること。
2. レポートは PDF で提出すること。ただし、数式などをうまく作成できない場合には撮影した写真を貼り付けて提出することを許可するが、この場合にも 1 番の事項を守り、PDF として提出してください。
3. 式などを用いて解答する場合には途中式も記述すること。
4. 計算問題では答えのみを書いて提出した場合には点数を認めません。
5. 単位には十分気をつけること。

提出締切：2023 年 12 月 22 日（金）10:30

提出先：LETUS

以下の問題 1 から 9 の全てに答えなさい。

【問題 1】 右図に示すホルムアルデヒドの構造と、部分電荷、原子位置のデータを元に電気双極子モーメントの大きさを計算しなさい。また、解答用紙にホルムアルデヒドの構造を描き、電気双極子モーメントのベクトル (μ) を描きなさい。ただし、図中の原子位置は炭素原子を中心とした pm を単位とする。必要であれば以下の数値を用いなさい。

$$e=1.602 \times 10^{-19} \text{ C}, \epsilon_0=8.854 \times 10^{-12} \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1}, 1 \text{ D}=3.335 \times 10^{-30} \text{ Cm}$$

【問 2】 原子価結合法によりメチルアミン (CNH_5) の分子構造を予測し、分子構造をそれぞれの原子と電子が分かるように示しなさい。

【問題 3】 H_2O の分極率体積は $1.48 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$ である。強さが $1.0 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$ の外部電場によってこの分子に誘起される双極子モーメントを求め、 D の単位で答えなさい。

この時、真空の誘電率は $8.854 \times 10^{-12} \text{ J}^{-1} \cdot \text{C}^2 \cdot \text{m}^{-1}$ とする。また、 $1 \text{ J} = 1 \text{ CV}$ とする。

【問題 4】 以下の界面活性剤に関する設問に答えなさい。

- 水と油を入れた容器に界面活性剤を入れたとする。どのような状態となるのかを説明しなさい。
- 界面活性剤が洗剤として利用できる温度の下限の温度を何というかを答えなさい。
- 界面活性剤は単独でミセルを形成することができる。ミセルを形成することができるようになる濃度のことを答えなさい。
- 界面活性剤が自己組織化する理由を簡潔に述べなさい。
- 界面活性剤の自己組織化により形成した構造と濃度に関して説明しなさい。

【問題 5】以下の相互作用について説明しなさい。

- (1) 双極子－双極子相互作用
- (2) 双極子－誘起双極子相互作用
- (3) 分散相互作用

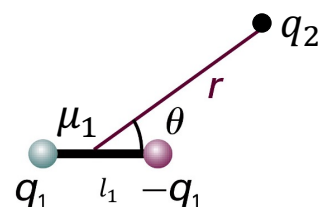
【問題 6】以下の文章内の(A)から(M)に当てはまる適切な語句、記号、数値を答えなさい。

自分自身の鏡像と重ね合わせができない分子を (A) 分子、(A) 分子とその鏡像は (B) である。アミノ酸のアラニン $\text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ は (A) 分子であり、グリシン $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ は (C) 分子である。(A) 分子は平面偏光した光の分極面を回転させることができる。この様に光を回転させることから (A) 分子は (D) 活性を示す。

(A) 分子とその鏡像に相当する相手は、偏光面を同じ角度だけ、(E) 方向に回転させる。分子間の相互作用の一つとして閉殻分子間の引力相互作用である (F) は分子間距離 r に対して (G) に依存して変化する。反発相互作用である (H) は (I) の原理に従い、隣り合う分子種のオービタルが重なり合う領域には電子が入れないことから生じる。

極性分子とは (J) を持つ分子であり、この (J) は分子内の原子にある部分電荷から生じる。無極性分子は (J) を持たない分子であるが、電場の中に置くと (K) を持つようになる。これは与えられた電場により分子の (L) 分布と (M) の位置にずれが生じた結果である。このため、電場が取り除かれれば (N) する

【問題 7】右の図のように点電荷（正の値を持つ）と双極子が存在したとする。このとき、 θ の値が 54.7° よりも小さく、至近距離に存在する時には引力エネルギーが斥力エネルギーを上回って引きつけ合うが、距離 r が増加するとこの引力エネルギーが急速に減少して相互作用を持たなくなる。この理由を説明しなさい。



【問題 8】ミルクが白い理由を説明しなさい。（単純に光散乱の話のみで無く、ミルクがどのような状態の液体であるのかを詳細に説明すること）

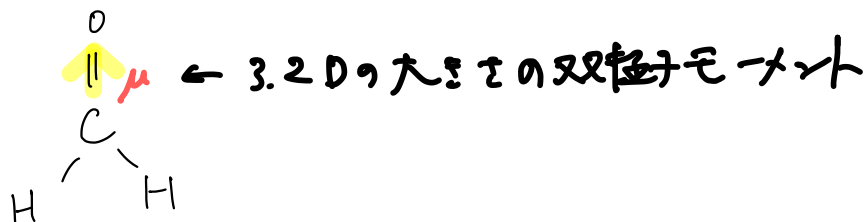
【問題 9】双極子モーメントを有する二つの分子が近距離にあり、相互作用を持っていたとする。この二つの分子が配置する可能性がある位置を一方の分子を原点としたときに他方の分子が存在しうる範囲を角度を用いて示し、その理由を説明しなさい。

【問題 1】

2つの要素に分けて計算

$$\mu_x = \sum_j Q_j x_j = (+0.18e) \times (-94) + (+0.18e) \times (+94) = 0D$$

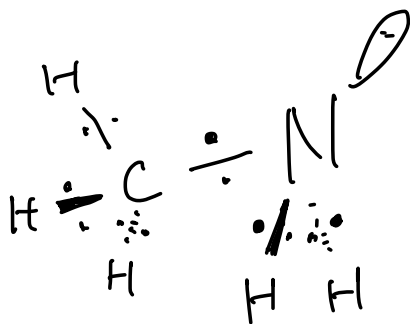
$$\mu_z = \sum_j Q_j z_j = (-0.38e) \times (+118) + (+0.18e) \times (-61) \times 2 = -3.2D$$

よって以上の2式から双極子モーメントは $\mu = \{(-3.2D)^2\}^{\frac{1}{2}} = 3.2D$ 

【問題 2】

C, N, H の電子配置はそれぞれ, C: $1s^2 2s^2 2p^2$, N: $1s^2 2s^2 2p^3$, H: $1s^1$ となっている。CとNは, 2s軌道を昇位させ sp^3 混成軌道を形成し, C: $1s^2 (sp^3)^4$, N: $1s^2 (sp^3)^5$ となる。これにより Cは4つ, Nは3つのσ結合を有し, C-H, C-N, N-H, の結合により閉殻で安定する。
 sp^3 混成軌道は4つの等価な軌道であるため, C, Nを中心に四面体の構造となる。ここで, 正四面体にならぬのは, VSEPR則により $lp-lp > lp-bp > bp-bp$ の値に電子反発の大小が反映しているため Nの非共有電子対と隣接する結合角は相対的に大きくなる。

したがって以下の図のように予想される。



【問題 3】

誘起双極子モーメント μ^* は $\mu^* = \alpha E$ と与えられる。

ここで 外部電場 $E = 1.0 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$, 真空の誘電率 $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-14} \text{ J}^{-1} \cdot \text{C}^2 \cdot \text{cm}^{-1}$,
分極率体積 $\alpha' = \frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0} = 1.48 \times 10^{-28} \text{ cm}^3$, ϵ 代入し計算すると。

$$\begin{aligned}\mu^* &= 4\pi\epsilon_0\alpha'E \\ &= 1.645 \times 10^{-25} \text{ k} \cdot \text{cm} \cdot \text{C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{V}\end{aligned}$$

となる。ここで 単位換算を行うため $\text{J} = \text{CV}$, $1\text{D} = 3.335 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$ を導入すると

$$\begin{aligned}\mu^* &= 1.645 \times 10^{-25} \text{ k} \cdot \text{cm} \cdot \text{C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{V} \\ &= 4.9 \times 10^{-6} \text{ D}\end{aligned}$$

と求められる。

【問題 4】

(i)

まず、界面で、疎水基を空気側に向けて並び、表面が埋まると液体中に集まる。その後、疎水基を内側に向け、球状に集まり、ミセルを形成する。

(ii)

クラフト温度

(iii)

臨界ミセル濃度

(iv)

疎水基は疎水性相互作用によって集まり、親水性は静電反発で広がるため、自由エネルギーを最小にするように働き、その結果ミセルや円筒形、六方構造を作り、自己組織化を行う。

(v)

臨界ミセル濃度以上になると球状にミセルを形成し、さらに濃度が高くなると、円筒形状に、それよりもまたさらに濃度が高くなると最密充填することで六方構造をとり、安定する。

【問題 5】

(1)双極子－双極子相互作用

主に極性分子間で生じるもので，一方がもつ双極子が他方の双極子に相互作用すると電場の影響により，引力や斥力が生じる。その相互作用のことを双極子－双極子相互作用という。

(2)双極子－誘起双極子相互作用

主に極性分子と非極性分子の間に生じるもので，一方の分子が永久双極子をもち，もう一方が一時的な双極子を誘起するものである場合に起こりうる。これは，極性分子の電場が近くの分極可能な分子の電子分布を歪ませることで双極子を誘起させ，元々の永久双極子との間で生じる相互作用である。

(3)分散相互作用

正味の電荷も永久双極子モーメントももたない化学種同士の間働く相互作用のことを指し，ロンドン力に起因する。これは，電子が瞬間ごとに位置を変えるその結果として一時的にもつ瞬間的雙極子から生じるものである。分子内の電子の位置が揺らぎ，分子内に部分電荷の偏りができることで，双極子モーメントが生じ，それが相手の分子を分極させる。それによって生じた 2 つの瞬間双極子モーメントが 2 分子間のポテンシャルエネルギーを低くするように作用する。それを分散相互作用という。

【問題 6】

(A)キラル (B)異性体 (C)アキラル (D)光学 (E)逆 (F)ファンデルワールス力 (G) $1/r^6$ (H)クーロン反発 (I)パウリ (J)永久双極子モーメント (K)誘起双極子モーメント (L)電子 (M)原子核 (N)消滅

【問題 7】

独立している電荷側から双極子をみると点双極子の部分電荷が合体し，距離 r が増加するにつれて打ち消しあってしまうから。

【問題 8】

ミルクには，界面活性剤としてカゼインが含まれており，これによって乳脂肪球が作られ，このミセルが光の波長以上の大きさであるため，ミー散乱によって散乱され，白く見えている。

【問題9】

相互作用エネルギーの観点から考える。

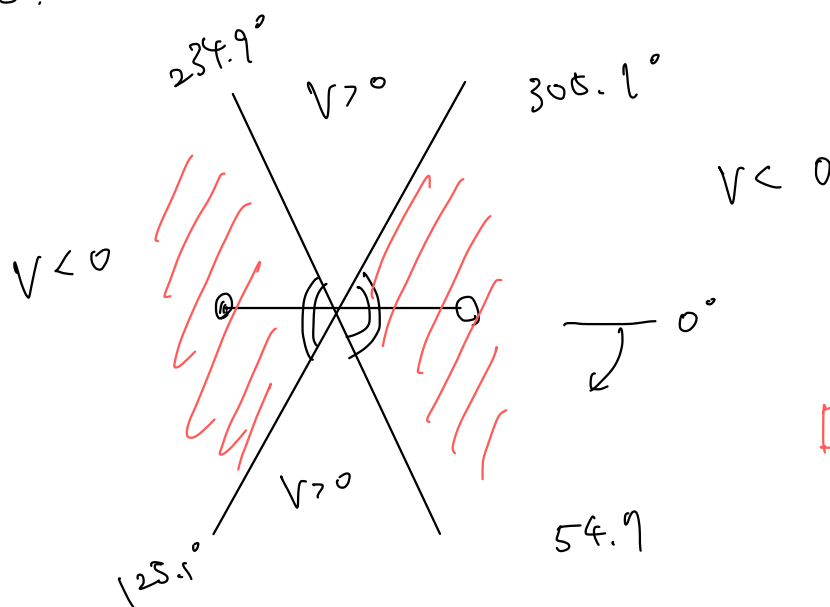
ある双極子の軸から θ の方向に距離 r でもう一方の双極子が存在している状態で、2つの双極子モーメント μ_1, μ_2 とすると、相互作用エネルギー V は

$$V = \frac{\mu_1 \mu_2 (1 - 3 \cos^2 \theta)}{4\pi \epsilon_0 r^3}$$

と与えられる。

V の正負は $(1 - 3 \cos^2 \theta)$ に依る。 $V > 0$ のとき不安定であり、

$V < 0$ のとき安定であり、存在し得る。したがって $0 \sim 360^\circ$ の範囲で考えると、 $305.1^\circ (-54.9^\circ) < \theta < 54.7^\circ$, $125.1^\circ < \theta < 234.9^\circ$ にのみ存在しうる。



(11.4) 存在しうる範囲