

問題1 以下の問いに答えよ。

① 二酸化炭素, オゾン, フラーレン C_{60} , 四塩化炭素, ベンゼン, アンモニアのうち極性分子であるものをすべて挙げよ。

解答: オゾン、アンモニア

② HF, HCl, HBr, HI 分子の双極子モーメントはそれぞれ 1.9, 1.1, 0.8, 0.4D であり、結合距離は 92, 128, 141, 161pm である。これらの分子を水素原子上の部分電荷が大きくなる順に並べよ。理由も示すこと。

解答: 双極子モーメントは $\mu = qr$ であらわされる。従って、部分電荷 q は μ/r であらわされるので、結合距離が短く、双極子モーメントの大きなものの部分電荷が大きいすなわち、HI, HBr, HCl, HF の順に大きくなる。

③ ファンデルワールス相互作用は閉殻分子間の引力相互作用であるが、これは分子間のどのような相互作用がもとになっているか?

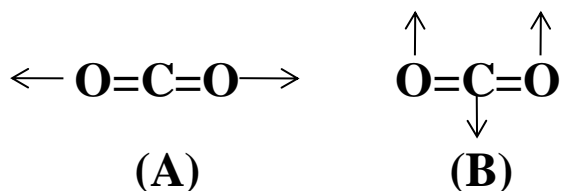
解答: クーロン相互作用

④ 300nm におけるモル吸収係数が $30000 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ の物質 $1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ をヘキサン溶液に溶かし 10mm のセルを用いた場合の 300nm における吸光度はいくらとなるか計算せよ。またこの計算のもととなる法則は何というものか?

解答: $A = \epsilon cl$ より、 $A = 30000 (\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}) \times 1 \times 10^{-5} (\text{mol/L}) \times 1 (\text{cm}) = 0.3$

法則: ベール・ランベルトの法則

⑤ 下図に示す分子の振動(A),(B)が赤外活性か不活性かを判定せよ。またその理由も述べよ。



解答: (A)は振動に伴う双極子モーメントに変化がないので(振動前後でともに0)赤外不活性
 (B)は振動後に双極子モーメントが生じるので赤外活性

問題2 電子遷移と励起状態がたどる道について次の問いに答えよ。

① 吸収スペクトルと蛍光スペクトルには、特有の振動構造が見られ、それぞれの 0-0 遷移のピークを境に対称的な形を示す場合がある。吸収および蛍光スペクトルにおける振動構造のピーク波長の間隔からそれぞれどのような情報が得られるか?

解答：吸収スペクトルでは励起状態における振動準位の間隔、吸収スペクトルからは基底状態での振動準位間隔が得られる。

② 蛍光と吸収の 0-0 遷移が起こる波長は一致するとは限らない。溶液中でこれらの遷移が異なるピーク位置を示す理由を述べよ。

解答：光吸収後に溶媒分子の配置が変化することで、基底状態におけるエネルギーが光吸収前とは異なる場合があるため。

問題3 右図の (A) ~ (C) はアセトン、酢酸、エタノールのいずれかの赤外吸収スペクトルを示す。それぞれどの分子のスペクトルを示したのか? そのように判断できる理由も記すこと。

解答：(A) : エタノール、(B) : 酢酸、(C) : アセトン

理由：(C) には 3300cm^{-1} 付近に見られる -OH 基による吸収が見られず、 1700cm^{-1} 付近に C=O 基による大きな吸収が見られることから、これがアセトンであると判断できる。また、(B) では 1700cm^{-1} 付近に C=O 基による大きな吸収が見られるのに対し、(A) では 1600cm^{-1} 付近に小さなピークしか見られない (OH 基による)。従って、(B) が酢酸であると考えられる。従って上記の組み合わせが得られる。

