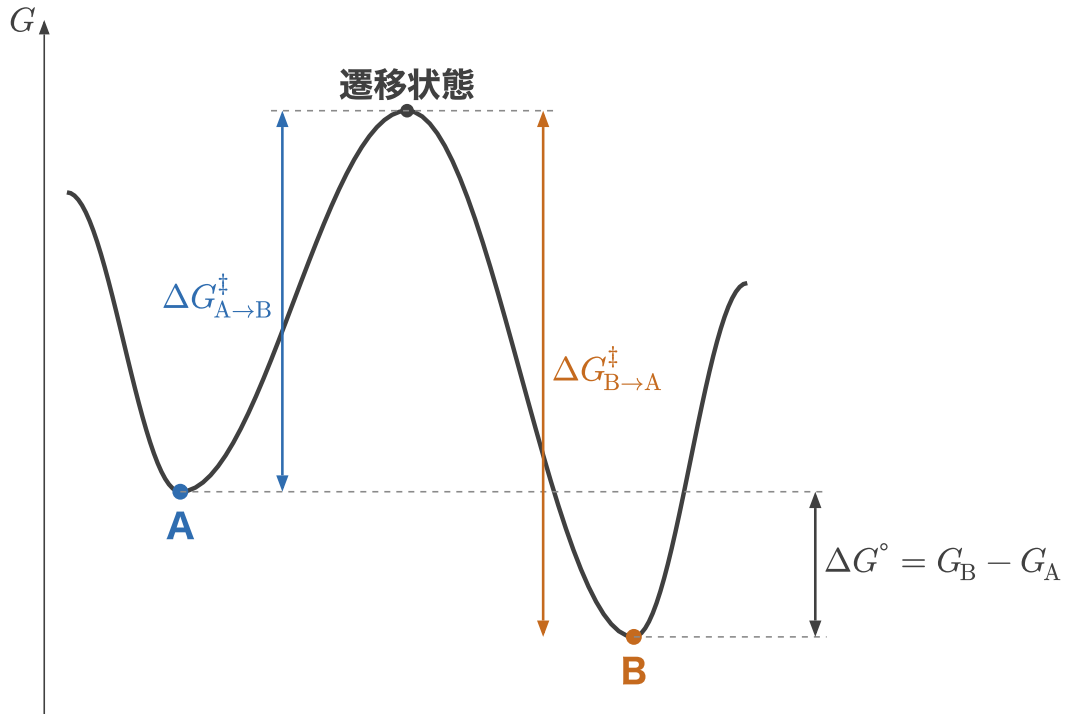
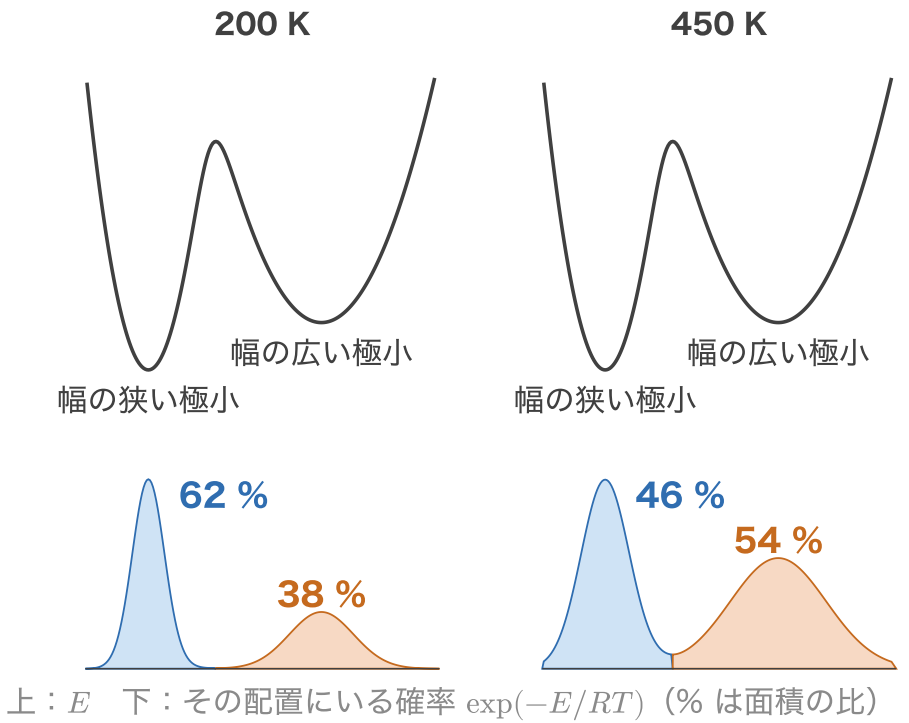
分子集団とエントロピー

有機量子化学特論 第 02 回 ｜ 教科書 第 2 章

最安定構造だけを見ればよいか

前回の復習



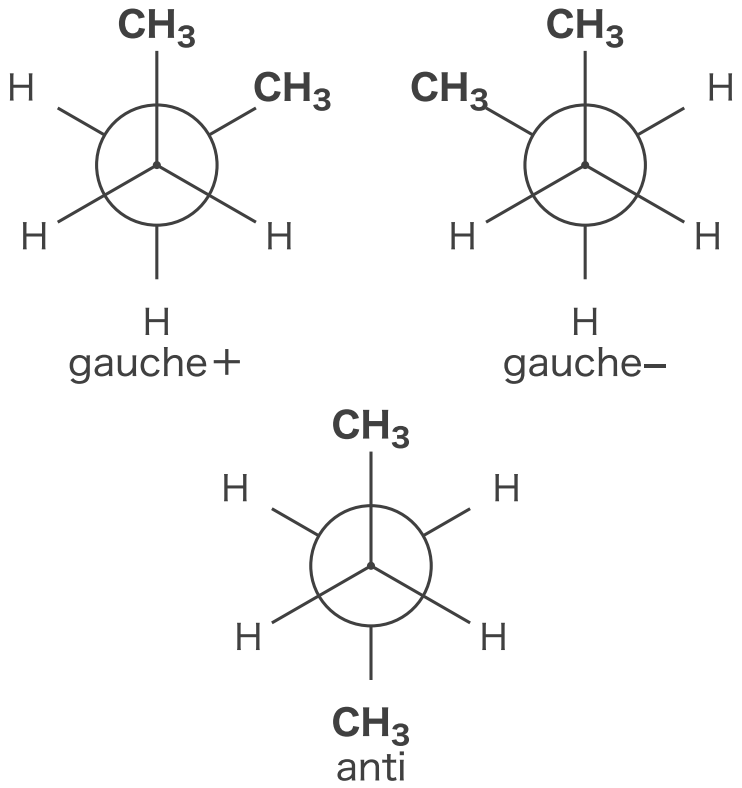


上：E　下：その配置にいる確率 $\exp(-E/RT)$（% は面積の比）

1　前回の問い「安定であることと、変化しにくいことは同じか」：存在比と速さは、それぞれ図のどこで決まりましたか

2　極小のエネルギーが高くても、ポテンシャルの幅が広い配座が高温で多くなるのはなぜでしたか。$G = H - TS$ で説明してください

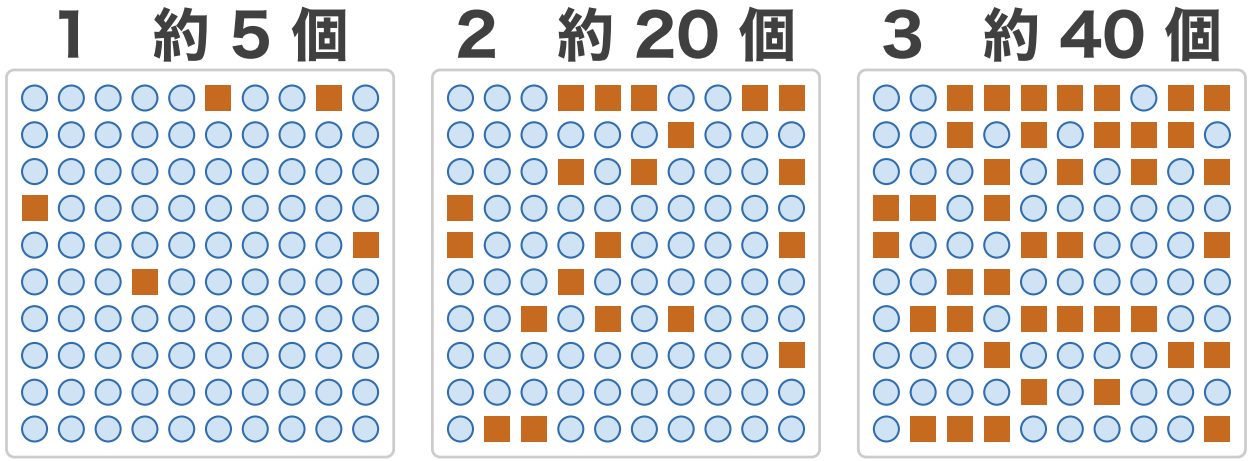
問い 1　最安定構造だけを見ればよいか



ブタンの三つの配座。gauche は 2 つある

anti の G は、gauche 1 つより 3 kJ/mol 低い

予想　298 K で分子 100 個のうち、gauche は 2 つ合わせていくつありますか



○anti 1 個 ■gauche 1 個　印 1 つ＝分子 1 個

今日の流れ

教科書 §2.1〜2.9

第 I 部　構造・集団・環境			第 II 部　核と電子の移動から反応へ			第 III 部　光・触媒・設計		
✓ 第 1 回 エネルギー曲面	**第 2 回** **エントロピー** **▲ 今日**	第 3 回 溶媒和	第 4 回 速度と選択性	第 5 回 同位体効果	第 6 回 電子移動	第 7 回 励起と発光	第 8 回 触媒反応	第 9 回 統合演習

問い 1　最安定構造だけを見ればよいか

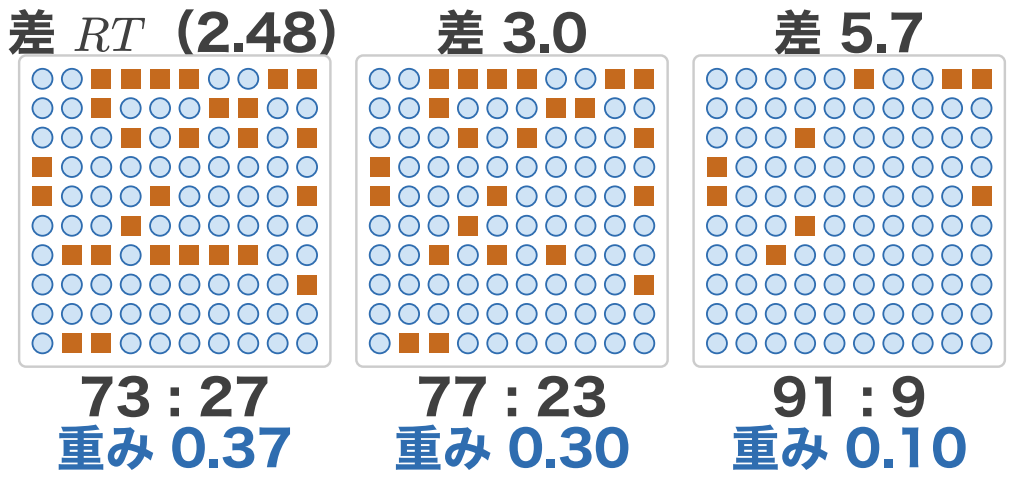
1. 数える：100 個のうち、gauche はいくつあるか → 例題
2. 形（配座）を 1 つに決めると、その形はどれだけ少なくなるか → 演習 A
3. 結合できる形をそろえると、どれだけ強く結合するか → 演習 B

今日の数値は、説明のために選んだ値（研究の実例を除く）

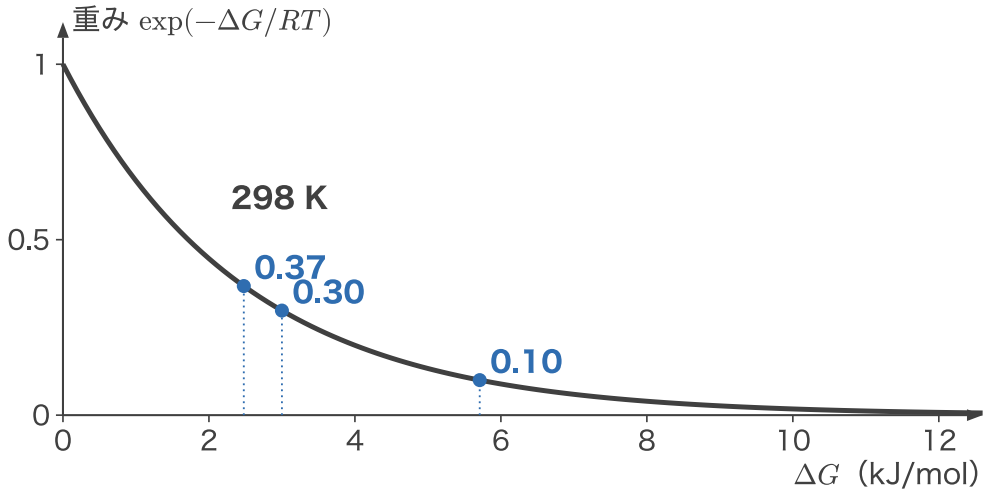
配座の割合は、G の差と RT で決まる

教科書 §2.2

- 1 段目：数える。割合 p は、全分子のうちその配座の分子の割合（足すと 1）



$$\frac{p_i}{p_{\mathrm{anti}}} = e^{-\Delta G/RT}$$



- 右辺を**ボルツマン因子**（以下、重み）と呼ぶ：その配座が anti の何倍あるか

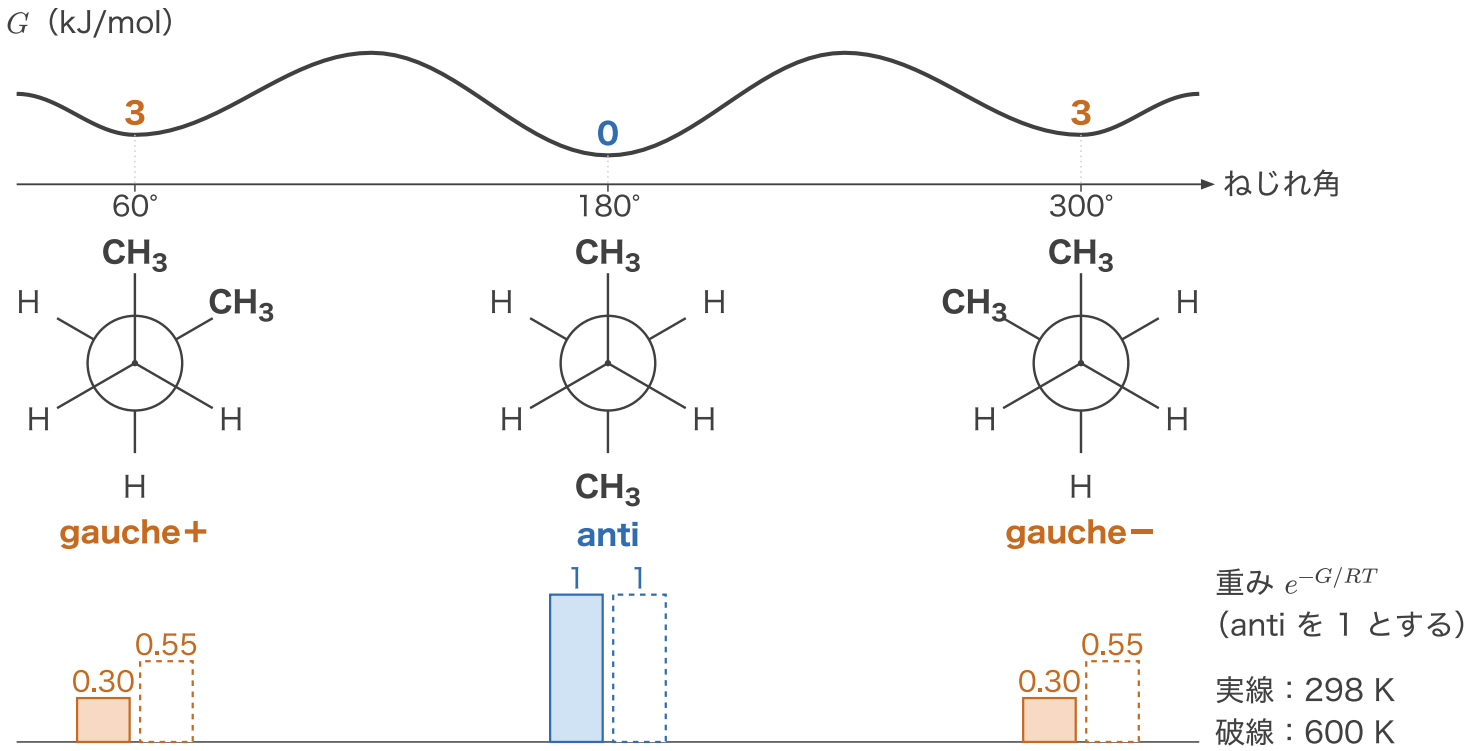
$\Delta G = G_i - G_{\mathrm{anti}}$　RT は 298 K で 2.48 kJ/mol

前提：配座どうしが平衡。配座 1 つずつの差は温度によらない（$\Delta S = 0$、$\Delta G = \Delta H$）

gauche は 2 つある

教科書 §2.3

- 次に三つの配座で数える。同じ G の配座は、2 つとも数える



ブタンの三つの配座の G（上）と重み（下）

- gauche+ と gauche− は鏡像で G が同じ（等価な極小）：重みも 2 つ足す

割合は、重みの和で割る

教科書 §2.4

▸ **割合にするには、全部の重みの和で割る**

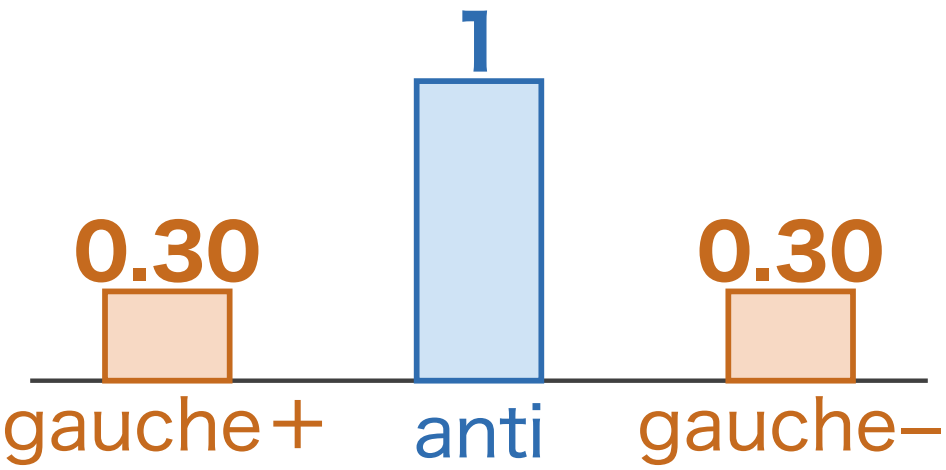
$$p_i = \frac{e^{-G_i/RT}}{q}$$

$$q = \sum_i e^{-G_i/RT}$$

q 重みの和（分配関数と呼ぶ）　G_i は anti を 0 として測る

- 温度を上げると gauche の重みが 1 に近づき、その割合は増える

配座ごとに数える



q = 0.30 + 1 + 0.30（重みの和）

発展 1〜2：分配関数が表すもの・二つの gauche をまとめて数える →
発展 4〜5：温度による変化・ファントホッフの式 →

例題：anti と二つの gauche の存在比

問題　ブタンの配座の G は、anti を 0 として、gauche+・gauche− が各 3 kJ/mol 高い。この差は温度によらないとする。298 K で $RT = 2.48$ kJ/mol

(1) 298 K で、gauche 2 つを合わせた割合は何 % ですか

　　13 %　23 %　37 %　60 %

(2) 温度を上げると、この割合は増えますか、減りますか

解き方

概算　$e^{-3/2.48}$ は $e^{-1} = 0.37$ より少し小さい

① 求めるもの　gauche 2 つを合わせた割合

② 式と前提　p_i ＝ 重み ÷ q（q は 3 つの重みの和）

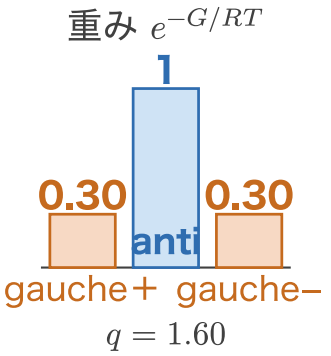
③ 代入　anti：$e^{0} = 1$

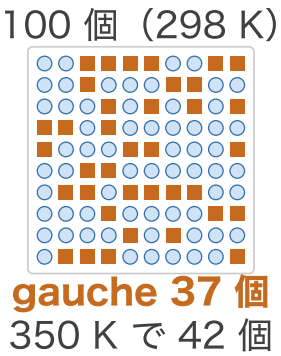
gauche+・gauche−：各 $e^{-3/2.48} = 0.30$

$$q = 0.30 + 1 + 0.30 = 1.60$$

答え　(1) gauche 2 つ：$0.60/1.60 \approx 0.37$、37 %

答え　(2) 増える：gauche の重みが 1 に近づく（350 K で 42 %）





形を 1 つに決めると、S はどれだけ下がるか

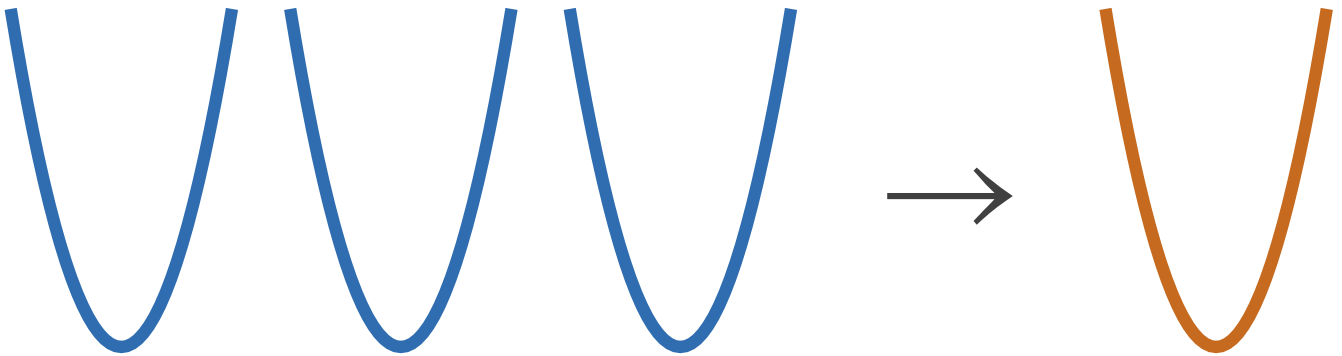
教科書 §2.5

- **2 段目：とれる向きの数が減ると、その形は少なくなる。その分をエントロピーで数える**

$$\Delta S = R \ln \frac{W_{\text{後}}}{W_{\text{前}}}$$

W 分子がとれる配置の広がり（いくつの極小に、どれだけの幅でいられるか）　極小は同じエネルギー・同じ幅とする

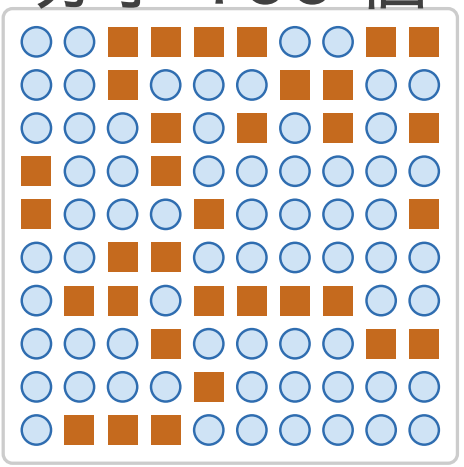
単結合 1 本の向きを決める



向き 3 つ（自由に回る）　　**向き 1 つ**

$$\Delta S = -R \ln 3 = -9.1 \ \textbf{J/(K·mol)}$$

分子 100 個



1 つの向きには 33 個

3 つが同じ数のとき

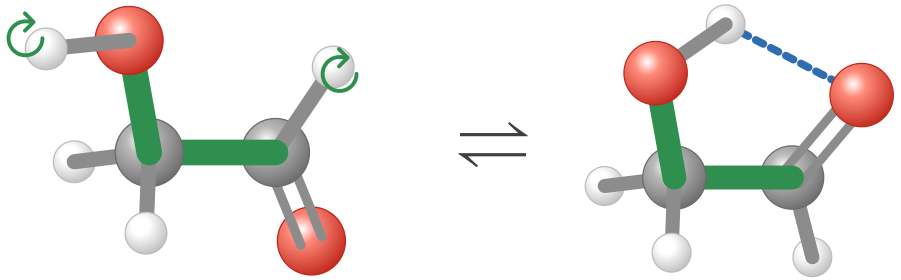
発展 3：分布から、エントロピーを数える →

閉じた形は、なぜ少ないか

教科書 §2.5

- **水素結合で閉じると H は下がる。しかし単結合 2 本の向きが決まり、S も下がる**

水素結合（点線）



開いた形

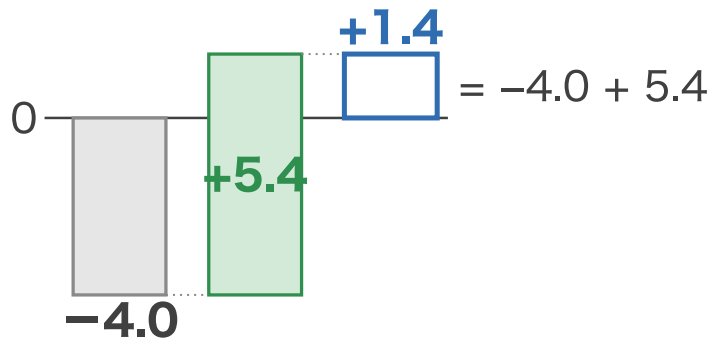
単結合 2 本が自由に回る
向きの組 3 × 3 = 9 通り

閉じた形

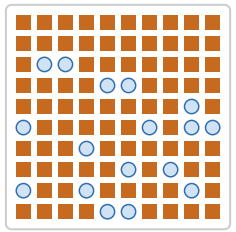
水素結合で環になる
向きの組 1 通り

構造は模式で、実在の分子の値ではない。
緑の単結合 2 本の向きの組 9 通りは同じ G とする

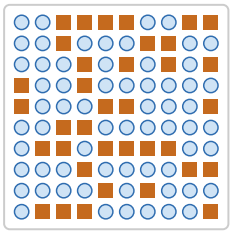
開いた形 → 閉じた形（298 K、kJ/mol）



$\Delta S = -2R\ln 3 = -18.3$ J/(K·mol)
（向きの組 9 → 1）



H だけで比べると
閉じた形 : 開いた形 = 5.0 : 1 ⟶
閉じた形 83 個



向きの組 9 通りを数えると
閉じた形 : 開いた形 = 5.0 : 9
閉じた形 36 個

○開いた形 1 個　■閉じた形 1 個

印 1 つ＝分子 1 個、298 K　$e^{4.0/2.48} = 5.0$

演習 A：配座の数と、形を決めるときのエントロピー

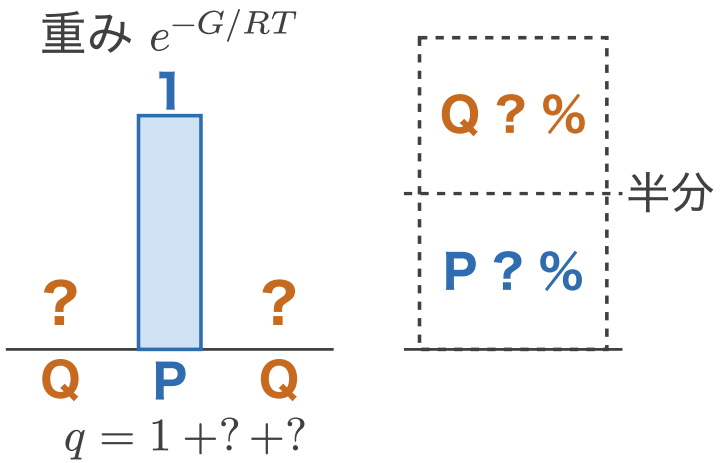
問 1・2：ある分子は、C–C 結合のまわりの回転で、配座 P を 1 つと、互いに鏡像の配座 Q を 2 つとる。298 K で、Q 1 つの G は P より 1.0 kJ/mol 高い。$RT = 2.48\ \mathrm{kJ/mol}$、$e^{-0.2} = 0.82$、$e^{-0.4} = 0.67$、$e^{-0.6} = 0.55$

問 1 P の重みを 1 とすると、Q 1 つの重みはいくつですか

問 2 P の割合と、Q 2 つを合わせた割合は、それぞれ何 % ですか

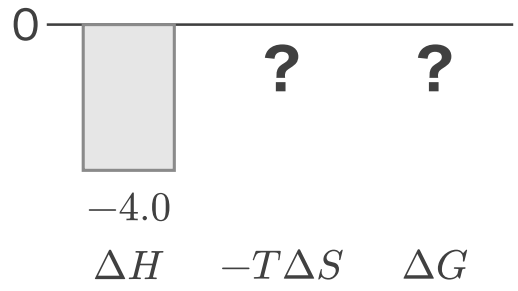
問 3 別の分子は、水素結合して閉じると、単結合 1 本の向きが 3 通りから 1 通りに決まる。閉じた形の H は開いた形より 4.0 kJ/mol 低い。開いた形の 3 通りの G は同じとする。298 K で、閉じた形は全体の何 % ですか

$\ln 3 = 1.10$、$e^{0.52} = 1.68$



開いた形 → 閉じた形（298 K、kJ/mol）

単結合 1 本の向き：3 通り → 1 通り



演習 A の答え（1）

問 1・2：ある分子は、C–C 結合のまわりの回転で、配座 P を 1 つと、互いに鏡像の配座 Q を 2 つとる。298 K で、Q 1 つの G は P より 1.0 kJ/mol 高い。$RT = 2.48\ \mathrm{kJ/mol}$、$e^{-0.2} = 0.82$、$e^{-0.4} = 0.67$、$e^{-0.6} = 0.55$

概算　差 1.0 < RT なので、重みは $e^{-1} = 0.37$ と 1 の間

問 1　P の重みを 1 とすると、Q 1 つの重みはいくつですか

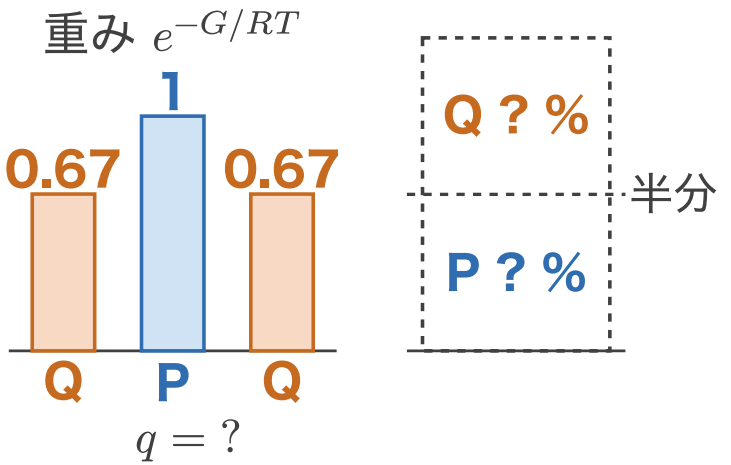
① 求めるもの　Q 1 つの重み

② 式と前提　重み $= e^{-\Delta G/RT}$

$$\Delta G = G_{\mathrm{Q}} - G_{\mathrm{P}} = +1.0\ \mathrm{kJ/mol}$$

③ 代入　$e^{-1.0/2.48} = e^{-0.40}$

答え　0.67



演習 A の答え（2）

問 1・2：ある分子は、C–C 結合のまわりの回転で、配座 P を 1 つと、互いに鏡像の配座 Q を 2 つとる。298 K で、Q 1 つの G は P より 1.0 kJ/mol 高い。$RT = 2.48\ \mathrm{kJ/mol}$、$e^{-0.2} = 0.82$、$e^{-0.4} = 0.67$、$e^{-0.6} = 0.55$

概算　Q 2 つの重み $0.67 \times 2 = 1.34 >$ P の 1 なので、Q が半分を超える

問 2　P の割合と、Q 2 つを合わせた割合は、それぞれ何 % ですか

① 求めるもの　P の割合と、Q 2 つを合わせた割合

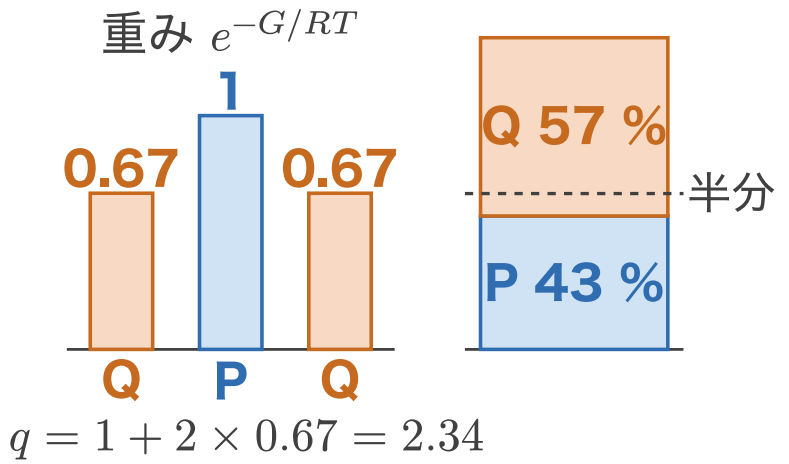
② 式と前提　p_i ＝ 重み ÷ q（Q は 2 つ）

③ 代入　$q = 1 + 0.67 + 0.67 = 2.34$

Q 2 つ：$1.34/2.34 = 0.57$、P：$1/2.34 = 0.43$

答え　P は 43 %、Q 2 つで 57 %

④ 意味　最安定の P が少数派



演習 A の答え（3）

別の分子は、水素結合して閉じると、単結合 1 本の向きが 3 通りから 1 通りに決まる。閉じた形の H は開いた形より 4.0 kJ/mol 低い。開いた形の 3 通りの G は同じとする。$RT = 2.48\ \mathrm{kJ/mol}$、$\ln 3 = 1.10$、$e^{0.52} = 1.68$

概算　1 本なら $-T\Delta S$ は RT と同じくらいで、ΔH の 4.0 より小さい：閉じた形が半分を超える

問 3　298 K で、閉じた形は全体の何 % ですか

① 求めるもの　閉じた形の割合

② 式と前提　$-T\Delta S = RT\ln 3$

比 [閉じた形]/[開いた形] $= e^{-\Delta G/RT}$

③ 代入　$-T\Delta S = 2.48 \times 1.10 = +2.7$

$\Delta G = -4.0 + 2.7 = -1.3$、比 1.68

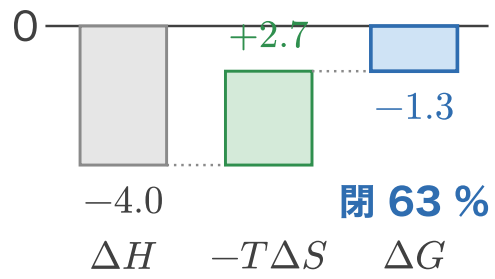
答え　閉じた形 $1.68/(1+1.68) = 0.63$、63 %

④ 意味　固定する単結合が少ないほど閉じた形が有利

（2 本なら 36 %）

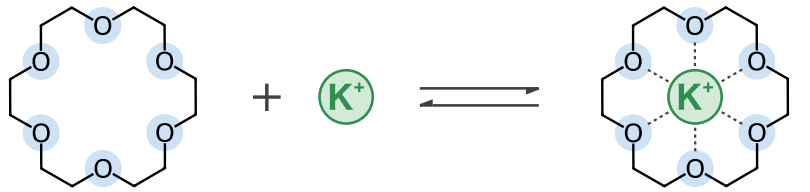
開いた形 → 閉じた形（298 K、kJ/mol）

単結合 1 本の向き：3 通り → 1 通り



基礎の確認　受容体とゲスト：結合定数 K は、何を表すか　教科書 §2.7

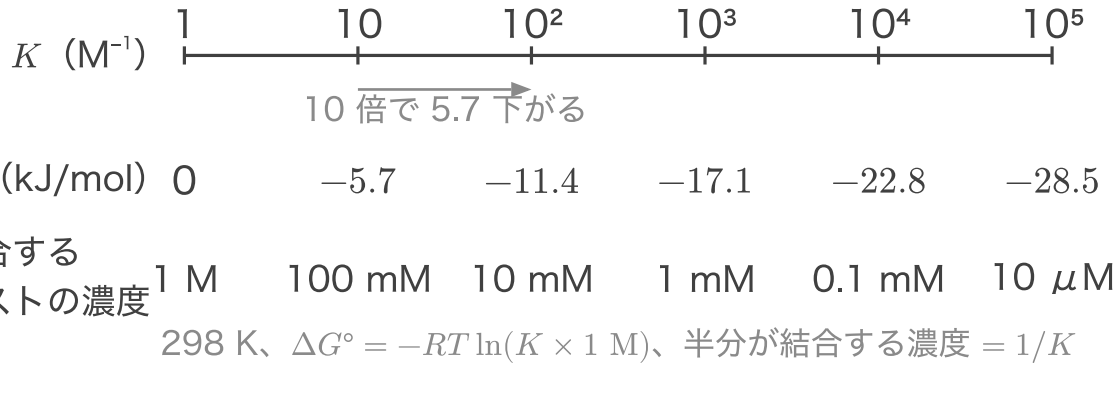
▸ **3 段目：ここまでの数え方を、分子がゲストを取り込む「結合」に使う。まず結合の強さの表し方**



空いた受容体（18-クラウン-6）　空いたゲスト（K^+）　結合した受容体

$$K = \frac{[\text{結合した受容体}]}{[\text{空いた受容体}]\,[\text{空いたゲスト}]}$$

（単位 M^{-1}）



298 K、$\Delta G^\circ = -RT\ln(K \times 1\ \mathrm{M})$、半分が結合する濃度 $= 1/K$

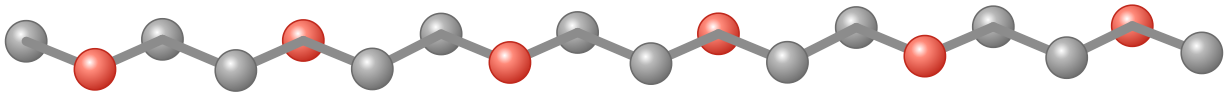
$$\Delta G^\circ = -RT\ln(K \times 1\ \mathrm{M})$$（1 M 基準）　前提：1 対 1

- 受容体：ゲストを共有結合なしに取り込む分子。取り込むことを「結合」、結合していないものを「空いた」と呼ぶ

柔軟な受容体の例：環を切った鎖は、どんな形をとるか

教科書 §2.7

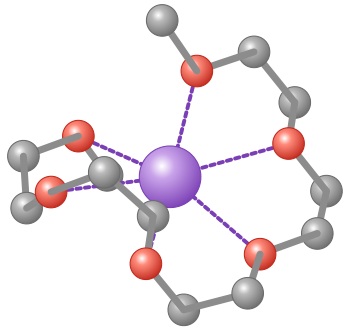
- **18-クラウン-6 の環を 1 か所で切ると、同じ 6 つの O を持つ鎖 $CH_3O(CH_2CH_2O)_5CH_3$ になる**



伸びた形（とれる形の一つ）

回る単結合 15 本：とれる形はきわめて多い

赤 O・灰 C（H は省いた）。計算で組んだ模型



K^+ を 6 つの O で囲む形

とれる形のごく一部だけ

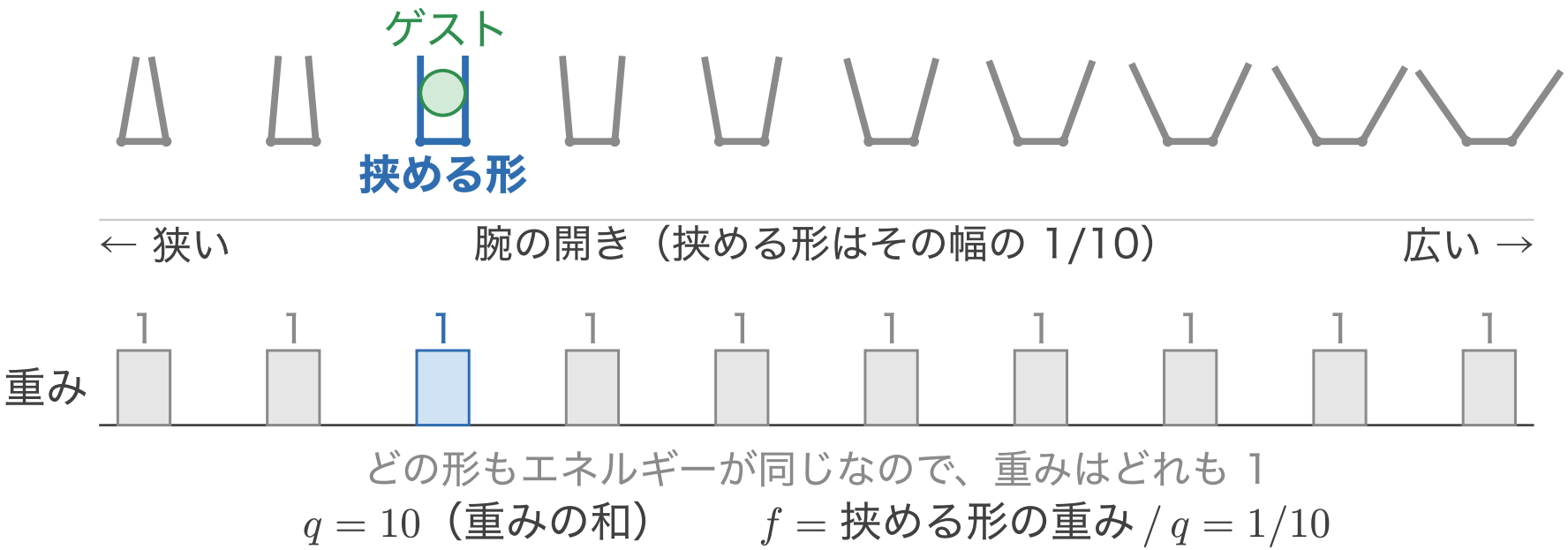
紫 K^+。点線は O と K^+ の引き合い。計算で組んだ模型

- 形を変える受容体を**柔軟な受容体**と呼ぶ。K^+ を囲めるのは、O が内側を向いた形だけ

ゲストを挟める形は、どれだけあるか

教科書 §2.7

- **鎖の形は多すぎて数えられないので、模式で数える：腕の開きを 10 通りに分けたピンセット形の受容体**

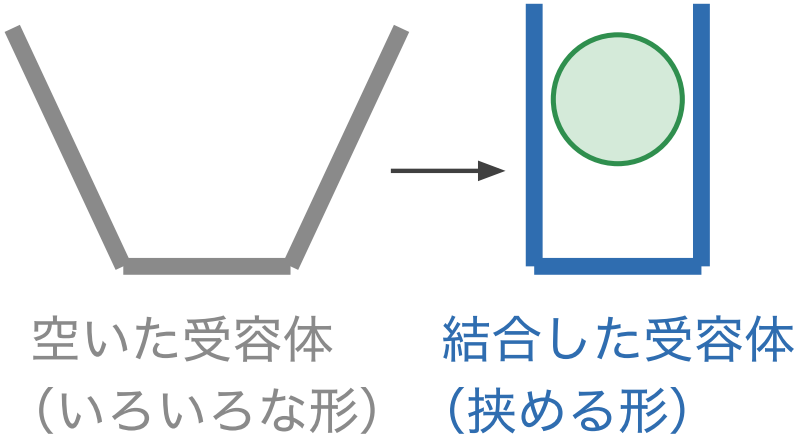


- ゲストを挟めるのは、腕が平行な形（**挟める形**）だけ

柔軟な受容体は、なぜ結合が弱くなるか

教科書 §2.7

- 挟める形が 1/10 しかないと、結合定数はどう変わるか





$$K_{\mathrm{obs}} = f K_{\mathrm{C}} = 0.10 \times 3200 = 320\ \mathbf{M^{-1}}$$

$$K_{\mathrm{obs}} = f\, K_{\mathrm{C}}$$

K_{obs} 受容体全体について測る結合定数　f 挟める形の割合　K_{C} 挟める形（C）とゲストの結合定数

前提：形どうしも結合も平衡、結合できるのは挟める形だけ

事前組織化：環にして形をそろえると、どう変わるか

教科書 §2.8

- 空いた受容体が挟める形に変わるときの G の増加は、結合の前から形をそろえておけば無くなる



- 腕の先どうしをつないで環にし、結合の前に形をそろえる（**事前組織化**）
- 環のひずみで K_{C} も変わることがある（$K_{\mathrm{obs}} = fK_{\mathrm{C}}$ は f と K_{C} の積）

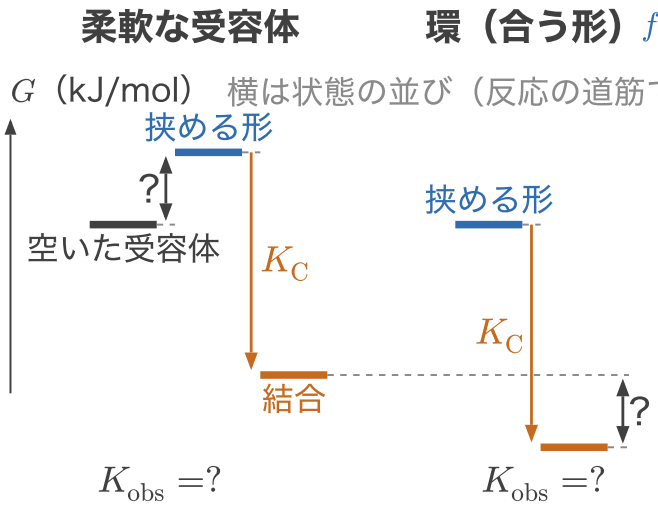
演習 B：環にすれば、強く結合するか

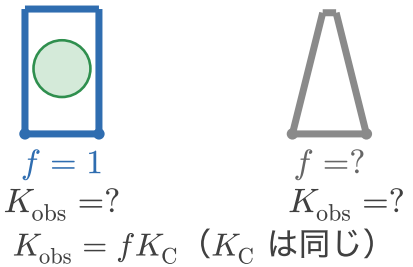
柔軟な受容体のうち、ゲストを挟める形の割合は 298 K で $f = 0.05$。挟める形とゲストの結合定数は $K_\mathrm{C} = 1.0 \times 10^4\ \mathrm{M}^{-1}$。形どうしは平衡にある。$RT = 2.48$ kJ/mol、$\ln 10 = 2.3$、$\ln 20 = 3.0$

問 1　柔軟な受容体の K_obs は何 M^{-1} ですか

問 2　この受容体を、挟める形のまま環にした（ゲストと接する部分と K_C は同じ、$f = 1$）。(a) K_obs は柔軟な受容体の何倍ですか　(b) ΔG° は何 kJ/mol 下がりますか

問 3　腕が平行になれない向きに固定して環にした受容体もある。$K_\mathrm{obs} = fK_\mathrm{C}$ のモデルで、「環にすれば必ず強く結合する」は正しいですか
(a) 正しい　(b) 誤り　(c) 決められない





演習 B の答え（1）

柔軟な受容体のうち、ゲストを挟める形の割合は 298 K で $f = 0.05$。挟める形とゲストの結合定数は $K_\mathrm{C} = 1.0 \times 10^4\ \mathrm{M}^{-1}$。形どうしは平衡にある。$RT = 2.48$ kJ/mol、$\ln 10 = 2.3$、$\ln 20 = 3.0$

概算　K_C に 1 より小さい f を掛けるので、10^4 M⁻¹ より小さい

問 1　柔軟な受容体の K_obs は何 M⁻¹ ですか

① 求めるもの　受容体全体で見た結合定数

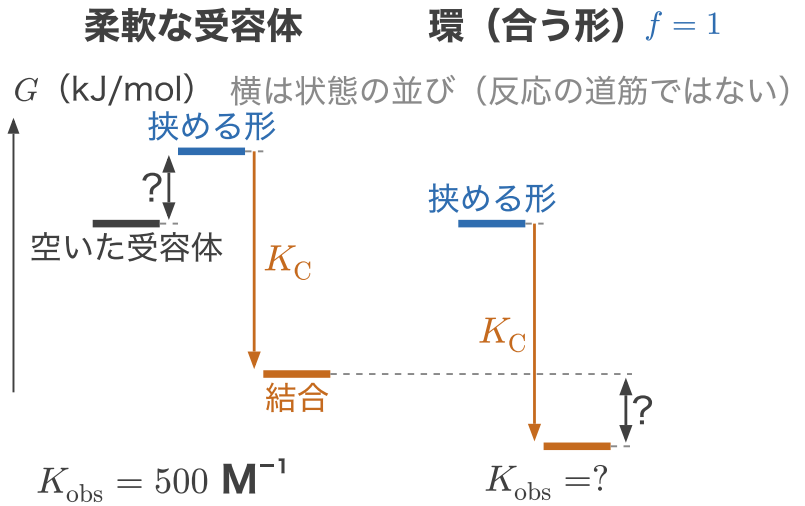
② 式と前提　$K_\mathrm{obs} = f\,K_\mathrm{C}$（形どうしも結合も平衡）

結合できるのは挟める形だけ。$f = 0.05$

③ 代入　$0.05 \times 1.0 \times 10^4$

答え　5.0×10^2 **M⁻¹**

④ 意味　挟める形が 5 % なので、K_C の 1/20



演習 B の答え（2）

柔軟な受容体のうち、ゲストを挟める形の割合は 298 K で $f = 0.05$。挟める形とゲストの結合定数は $K_{\mathrm{C}} = 1.0 \times 10^{4}\ \mathrm{M}^{-1}$。形どうしは平衡にある。$RT = 2.48$ kJ/mol、$\ln 10 = 2.3$、$\ln 20 = 3.0$

概算　$1/0.05$ は 10 と 100 の間：下がる分は 5.7〜11.4 kJ/mol

問 2　この受容体を、挟める形のまま環にした（ゲストと接する部分と K_{C} は同じ、$f = 1$）。(a) K_{obs} は柔軟な受容体の何倍ですか　(b) ΔG° は何 kJ/mol 下がりますか

① 求めるもの　K_{obs} の比 $K_{\text{環}}/K_{\text{柔軟}}$、$\Delta G^{\circ}$ の下がる分

② 式と前提　$K_{\mathrm{obs}} = f\,K_{\mathrm{C}}$（$K_{\mathrm{C}}$ は同じ）

③ 代入

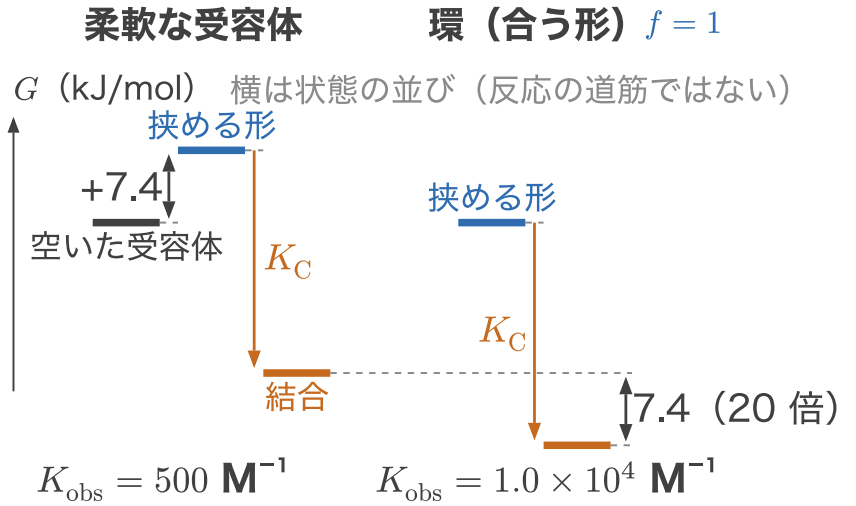
$$K_{\text{環}}/K_{\text{柔軟}} = 1/0.05 = 20$$

$$\text{下がる分} = RT\ln 20$$

$$= 2.48 \times 3.0 = 7.4\ \mathrm{kJ/mol}$$

答え　(a) 20 倍　(b) 約 7.4 kJ/mol 下がる

④ 意味　G が上がる段（$-RT\ln 0.05$）がなくなる



演習 B の答え（3）

柔軟な受容体のうち、ゲストを挟める形の割合は 298 K で $f = 0.05$。挟める形とゲストの結合定数は $K_{\mathrm{C}} = 1.0 \times 10^{4}\ \mathrm{M}^{-1}$。形どうしは平衡にある。$RT = 2.48$ kJ/mol、$\ln 10 = 2.3$、$\ln 20 = 3.0$

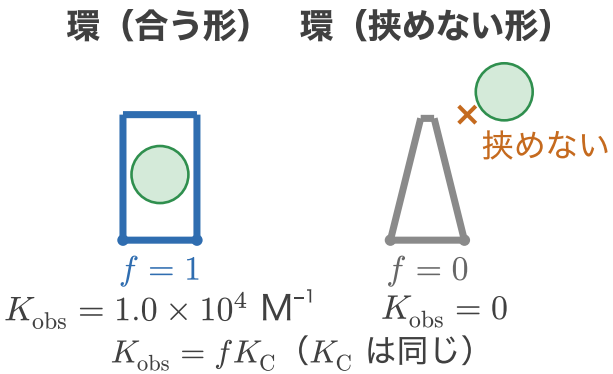
問 3　腕が平行になれない向きに固定して環にした受容体もある。$K_{\mathrm{obs}} = fK_{\mathrm{C}}$ のモデルで、「環にすれば必ず強く結合する」は正しいですか

① 求めるもの　「必ず強く結合する」の正誤

② 式と前提　$K_{\mathrm{obs}} = f\,K_{\mathrm{C}}$（変わるのは f）

③ 推論　環（合う形）：$f = 1$（問 2）

環（挟めない形）：$f = 0$、$K_{\mathrm{obs}} = 0$



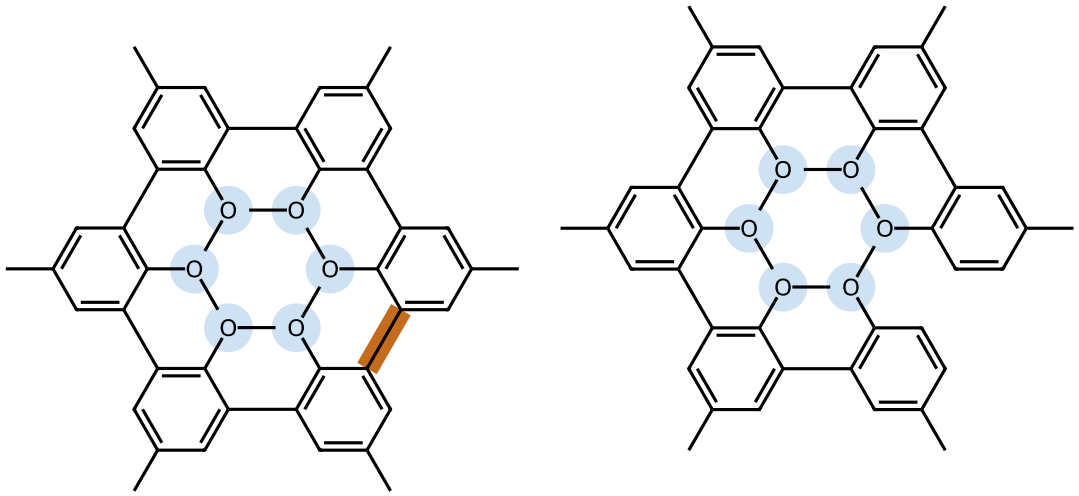
答え　(b) 誤り：強くなるのは環（合う形）だけ

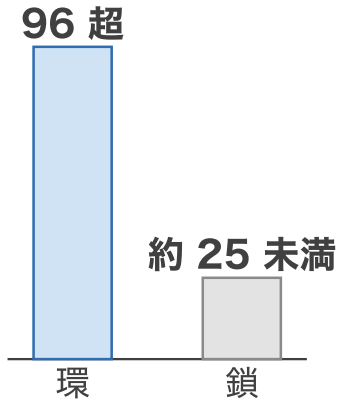
要点：K_{obs} は、挟める形（結合できる形）の割合 f に比例する

研究の実例　環を切ると、Li^+ を取り込む強さはどれだけ変わるか

小テストの範囲外

スフェランド（環）。橙の結合 1 本を切ると →　**ポダンド（鎖）：切った形**　**Li^+ との結合**





結合の自由エネルギーの大きさ（kJ/mol、文献の実測値）
差は 71 超（結合定数で 10^{12} 倍超）

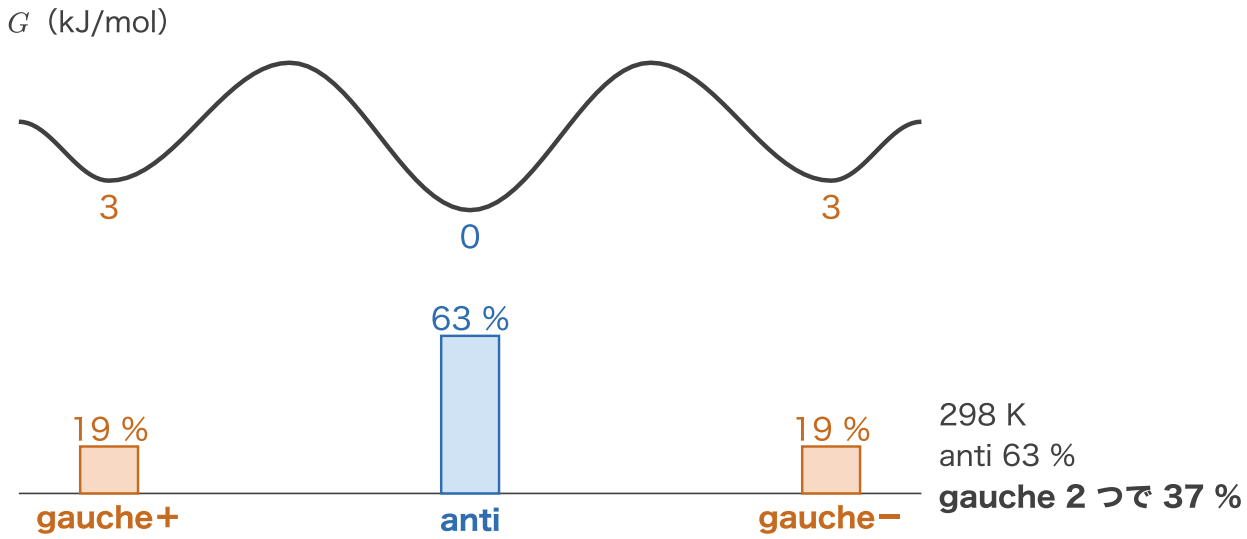
D. J. Cram, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1009（ノーベル講演。DOI: 10.1002/anie.198810093）

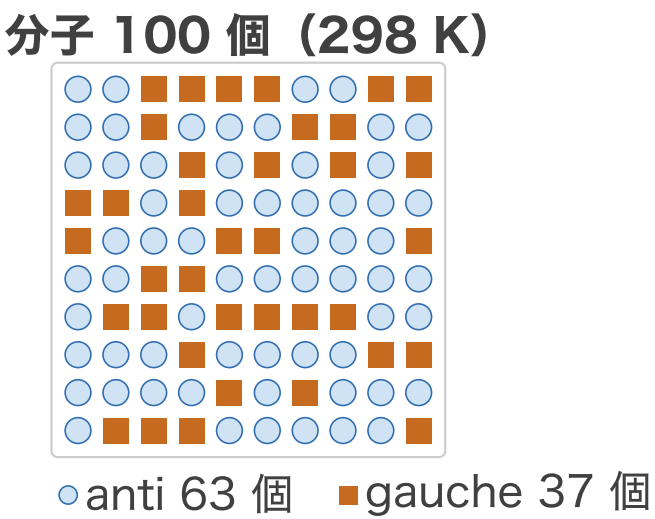
- **結論：結合の前から O が内側を向いた環は、同じ部品の鎖よりはるかに強く Li^+ を取り込む**

発展 7：環が鎖より強い理由 →

問い 1 の答え　最安定構造だけでは足りない。分布で考える

問い 1：最安定構造だけを見ればよいか





- 予想の答えは **3**（例題）
- 形を 1 つに決めると S が下がる。結合の強さも、結合できる形の割合 f で決まる

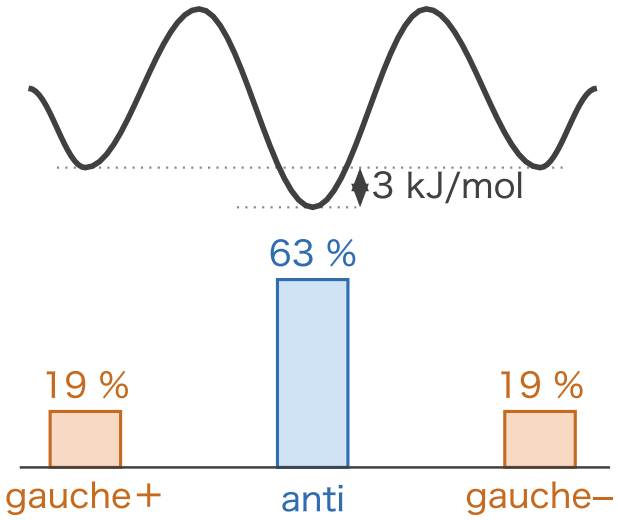
発展 6：モデルの前提と適用条件（一覧） →

まとめ：問い 1 への答え

問い 1　最安定構造だけを見ればよいか

① 数える：配座の分布

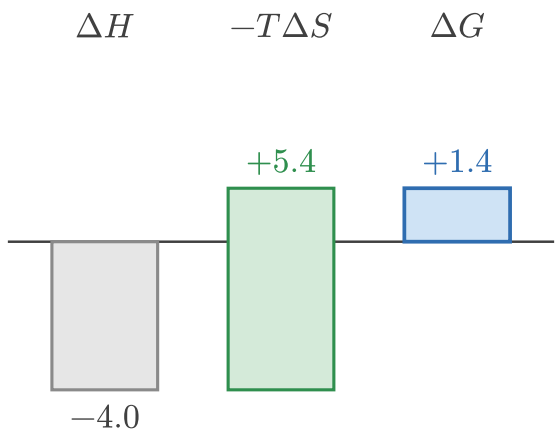
G と極小の数で割合を数える



$p_i = e^{-G_i/RT}/q$　gauche 2 つで 37 個

② 形を 1 つに決めると、その形はどれだけ少なくなるか

閉じると向きの組が 9 → 1：S が下がる



閉じた形は 36 個（棒は kJ/mol）

③ 結合する形をそろえる

K_{obs} は挟める形の割合 f に比例する



柔軟な受容体 f が小さい　　環（合う形）　　環（ずれた形）

環にすれば必ず強くなる、ではない

$K_{\mathrm{obs}} = fK_{\mathrm{C}}$

最安定構造だけでは足りない。G と極小の数・幅で決まる分布で考え、挟める形の割合 f も数に入れる

単結合 1 本の向きを決める → $\Delta S = -R\ln 3$。結合できる形だけが結合する → $K_{\mathrm{obs}} = fK_{\mathrm{C}}$

教科書で読む範囲

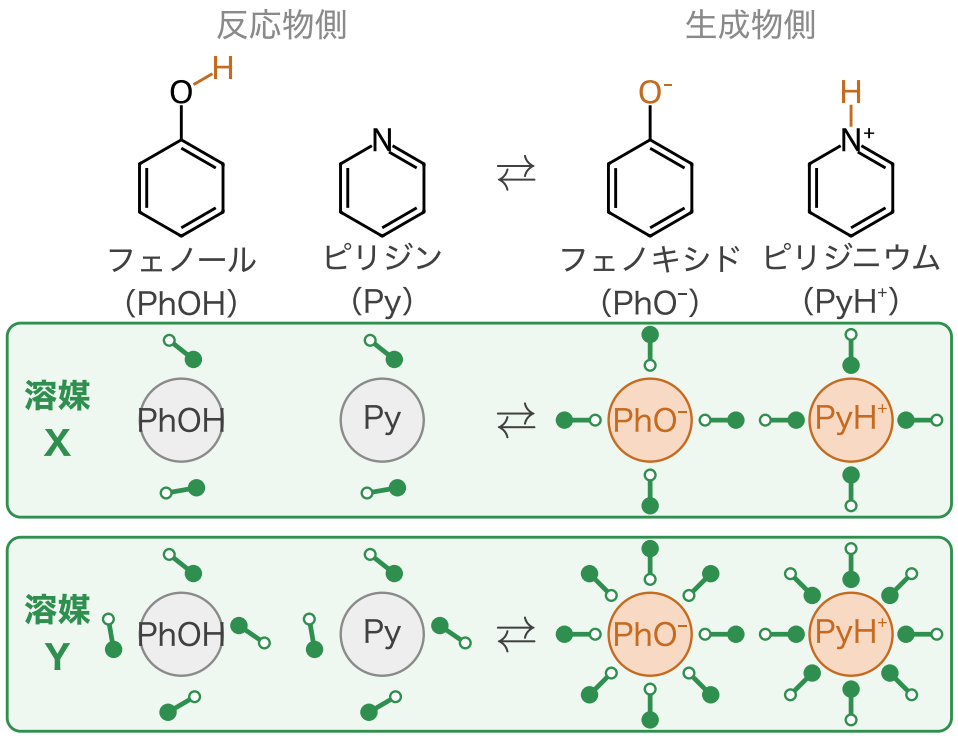
教科書 第 2 章

節	内容
§2.1	観測される量は、配座の集団の平均であること
§2.4 の一部	分配関数が表すもの（使われている配座の数の目安）
§2.4 の後半	二つの gauche をまとめた G（2 通りの数え方）
§2.5 の発展の箱	分布からエントロピーを数える（$S = -R\sum p_i \ln p_i$）
§2.6	温度による存在比の変化（ファントホッフの式、熱容量の差）
§2.7 の一部	結合した割合の曲線 θ（第 8 章で使う）
§2.7	結合のエンタルピーとエントロピーの補償（ΔH が有利になるほど $T\Delta S$ が不利になる）

この表の内容は読んでおくとよいが、小テストには出さない

次回予告：第 3 回 溶媒和と酸・塩基平衡

教科書 第 3 章



溶媒分子（● δ− の端、○ δ+ の端）。イオンには向きをそろえて並ぶ
Y では、4 つの化学種すべてのまわりに溶媒が多く並ぶ（模式）。橙の H が O から N へ移る

溶媒 X と Y でのプロトン移動（模式）

次回の問い

同じ分子でも、
なぜ環境で性質が変わるか

- 今日の続き：分子のまわりの溶媒の並び方でも、H と S が変わる

今日の復習 演習 A・B、小テスト第 2 回　**次回の予習** 教科書 §3.1〜3.2

発展：時間があれば・自習用

授業では扱わないことがあるスライド。小テストの範囲外

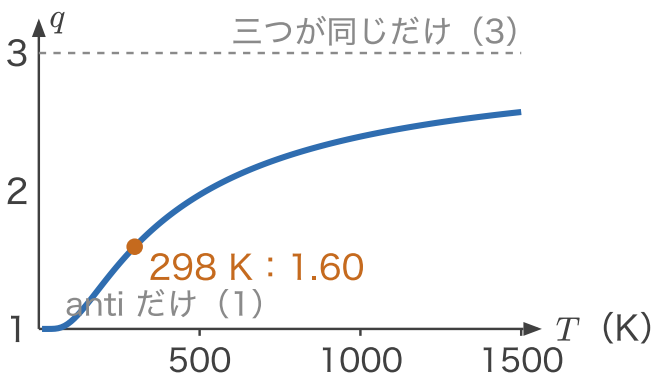
1. 分配関数 q が表すもの
2. 二つの gauche をまとめて数える
3. 分布から、エントロピーを数える
4. 温度を上げると、少ない配座は必ず増えるか
5. ファントホッフの式：温度で増えるか減るかを導く
6. モデルの前提と適用条件
7. 環が鎖より Li^+ を強く取り込むのは、なぜか

発展 分配関数 q が表すもの

教科書 §2.4

$$q = \sum_i e^{-G_i/RT}, \qquad G_{\text{集団}} = -RT \ln q, \qquad S = R \ln q + \frac{\langle H \rangle}{T}$$

- **使われている配座の数の目安**：低温で 1（anti だけ）、高温で 3。ブタンは 298 K で 1.60
- **集団全体の G**：anti を 0 として、298 K で −1.16 kJ/mol
- **熱力学量も q から出る**（$\langle H \rangle$ は平均のエンタルピー）：ブタン 298 K で 7.6 J/(K·mol)。発展 3 と同じ
- 統計力学の分子の分配関数は、並進・回転・振動を含むすべての状態の和

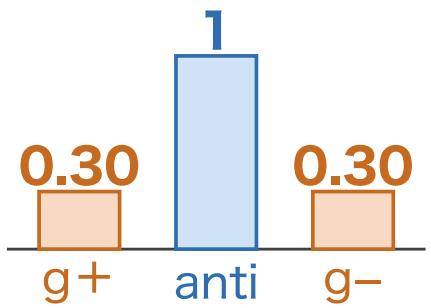


← 本編 p.7 に戻る

発展 二つの gauche をまとめて数える

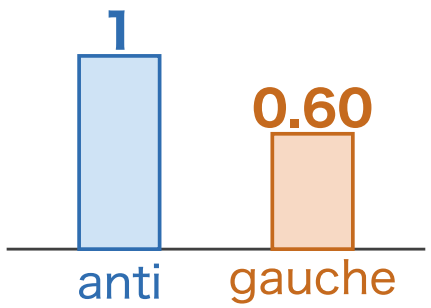
教科書 §2.4

配座ごとに数える



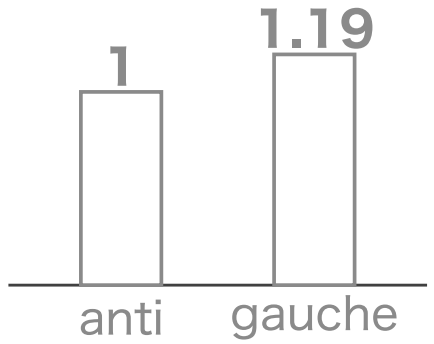
q = 1.60（gauche 37 %）

2 つをまとめて数える



q = 1.60（gauche 37 %）

両方を使う（誤り）



q = 2.19（gauche 54 %）

- 数え方は 2 通り：配座ごとの値（3 と 3）で重みを 2 つ足すか、2 つをまとめた $G = 3 - RT\ln 2$（298 K で 1.28 kJ/mol）を 1 つとして使う。どちらも $q = 1.60$
- 両方を一緒に使って 2 を二重に掛けない（右の灰の棒：$2 \times 0.596 = 1.19$、$q = 2.19$）
- まとめた値が $RT\ln 2$ 低いのは、エントロピーが $R\ln 2$ 大きいため（極小が 2 つ）

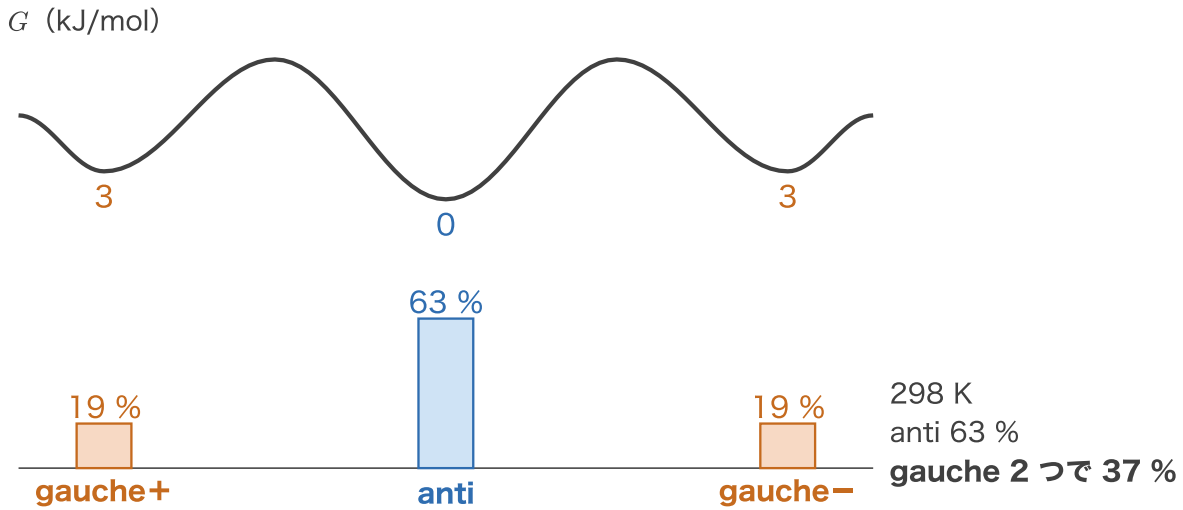
← 本編 p.7 に戻る

発展 分布から、エントロピーを数える

教科書 §2.5 の発展

$$S_{\mathrm{conf}} = -R \sum_i p_i \ln p_i$$

S_{conf} 配座の分布のエントロピー（conf は conformation）　p_i 配座 i の割合　前提：配座どうしの行き来が測定より速い



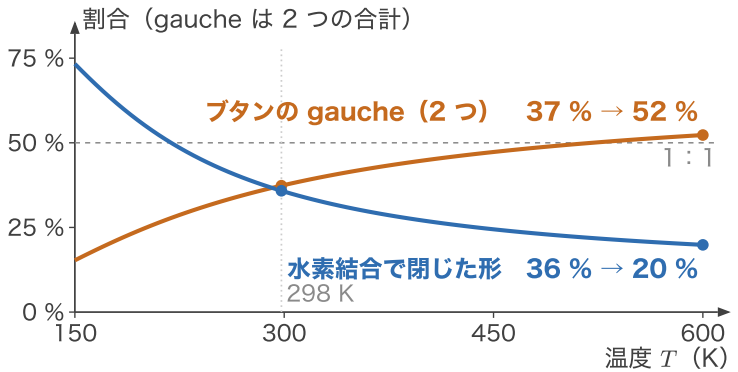
- 一つの配座だけ（$p = 1$）なら 0、三つが同じだけなら $R \ln 3 = 9.1$ J/(K·mol)
- ブタン（298 K）：$-R(0.627 \ln 0.627 + 2 \times 0.187 \ln 0.187) = 7.6$ J/(K·mol)。形を 1 つに固定すると、この分を失う

← 本編 p.9 に戻る

発展 温度を上げると、少ない配座は必ず増えるか

教科書 §2.6

本編 p.7・例題：温度を上げると、少ない gauche は増える（重みが 1 に近づく）。閉じた形（p.10）でも成り立つか



ブタンの gauche（2 つの合計）と、水素結合で閉じた形の割合

- 298 K では gauche 2 つ 37 %、閉じた形 36 %（どちらも少ない側）。閉じた形と開いた形が同じ量になるのは $T = \Delta H / \Delta S = 4.0 / 0.0183 = 219$ K
- 温度を上げると、gauche は増え、閉じた形は減る。何が違うのか
- **答え：$K = e^{-\Delta H/RT}\, e^{\Delta S/R}$ のうち、温度で動くのは $e^{-\Delta H/RT}$ だけ**
- **高温で増えるのは H の高い側：増減は ΔH の符号で決まる**

← 本編 p.7 に戻る

発展 ファントホッフの式：温度で増えるか減るかを導く

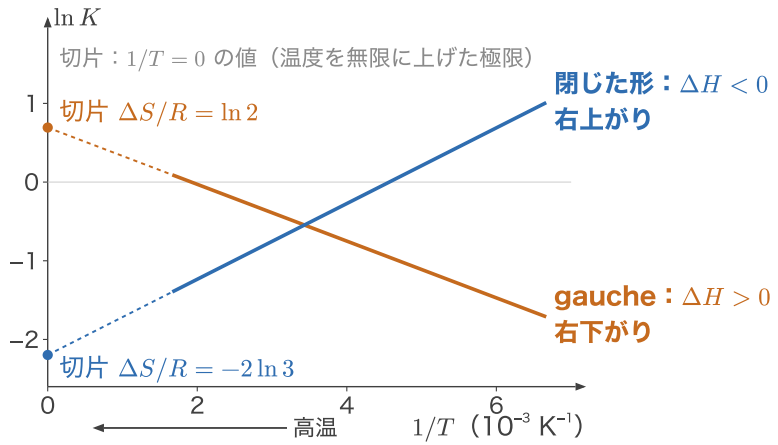
教科書 §2.6

$$K = \frac{[\text{閉じた形}]}{[\text{開いた形}]} = e^{-\Delta G/RT} = e^{-\Delta H/RT}\, e^{\Delta S/R}$$

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{R}\cdot\frac{1}{T} + \frac{\Delta S}{R}$$

K 平衡定数＝二つの形の濃度の比（単位なし）　下の式がファントホッフの式（前提：ΔH・ΔS が温度によらない）

anti → gauche 2 つ：$\Delta H = +3$、$\Delta S = R\ln 2$　開いた形 → 閉じた形：$\Delta H = -4.0$、$\Delta S = -2R\ln 3$



- 温度で動くのは $e^{-\Delta H/RT}$ の項だけ：H の高い側が高温で増える
- 多いかは ΔG、増減は ΔH の符号
- 測った $\ln K$ を $1/T$ に描くと直線：傾きから ΔH、切片から ΔS が分かる

← 本編 p.7 に戻る

発展 モデルの前提と適用条件

教科書 第 2 章 モデルの前提と適用条件

前提	崩れると	確かめる方法
配座どうしが平衡にある（行き来が測定より速い）	存在比が作り方や時間で決まり、ボルツマン分布にならない	時間をおいて、温度を変えて測り直す
ΔH・ΔS が温度によらない	ファントホッフの式の直線が曲がる	広い温度範囲で測る
極小の数・ポテンシャルの幅で S を数える（振動数が低い）	硬い振動（振動数が高い）は熱で励起されず、幅の違いが S にほとんど効かない。溶媒の並び方も S に入る（第 3 回）	溶媒を替えて、ΔH と ΔS を分けて測る
環にしても、挟める形とゲストの結合（K_{C}）は同じ	環のひずみや動きにくさで K_{C} も変わる	形を構造解析で確かめ、ΔH と ΔS を分けて測る

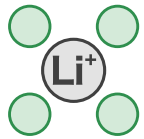
← 本編 p.25 に戻る

発展 環が鎖より Li^+ を強く取り込むのは、なぜか

教科書 §2.8 の研究の実例

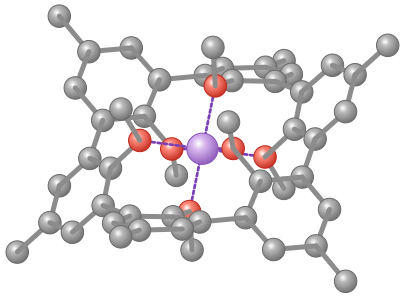
Li^+ は 6 つの O に囲まれて結合する　　点線：O の非共有電子対と Li^+ の正電荷の引き合い（イオン–双極子。共有結合でない）

(a) 溶媒和した Li^+



緑の丸：溶媒分子

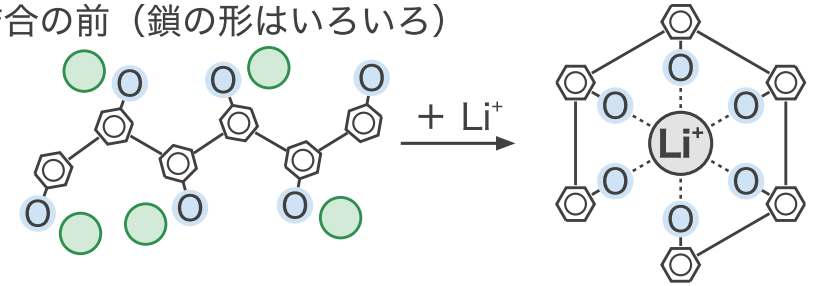
(b) スフェランド（環）：結晶構造



6 つの O が初めから内側を向き、
Li^+ を囲む（Li–O 2.14 Å）

(c) ポダンド（鎖）と Li^+

結合の前（鎖の形はいろいろ）



結合のときに鎖の形をそろえ、
O のまわりの溶媒を外す

- 鎖は 1000 を超える形をとり、Li^+ を包めるのは 2 つ（原典の見積もり）：形をそろえると G が $-RT\ln(2/1000) \approx 15$ kJ/mol 上がる
- 残りの大部分（目安 56 kJ/mol）は、O を内側にそろえる分と鎖の O の溶媒を外す分
- **結論：Li^+ を取り込む強さは、環のほうがはるかに大きい**
  環の O は初めから内側を向き、まわりに溶媒も無いので、二つの不利が無い

(b) 結晶構造：Trueblood ほか, Acta Cryst. B 1991, 47, 389（CSD CAXWUT10。H は省略）。(a)(c) は模式

← 本編 p.24 に戻る