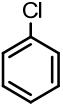
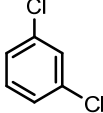
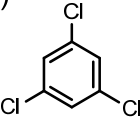
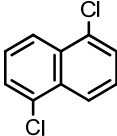
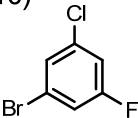


物理化学(材)第一 期末試験問題 2012 年 7 月

1 つぎの(1)～(8)の分子や固体のなかの炭素は sp^3 , sp^2 , sp 混成軌道のうちのどれをとると考えられるか。

- (1) ジクロロメタン CH_2Cl_2 (2) アセチレン C_2H_2 (3) テトラクロロエチレン C_2Cl_4
 (4) シクロヘキサン C_6H_{12} (5) ナフタレン $C_{10}H_8$ (6) グラファイト
 (7) ポリエチレン (8) ポリアセチレン

2 次の分子の属する点群は何か、シェーンフリース記号で答えよ。

- (1) CO_2 (2) SF_6 (3) CCl_4
 (4)  (5)  (6)  (7)  (8)  (9)  (10) 

3 二原子分子(1)～(4)に関する問 A、B に答えよ。

- (1) N_2 (2) F_2 (3) CN^- (4) NO

問 A (1)～(4)の結合次数はそれぞれいくつか。

問 B これらのうち、常磁性であるものはどれか。(複数回答可)

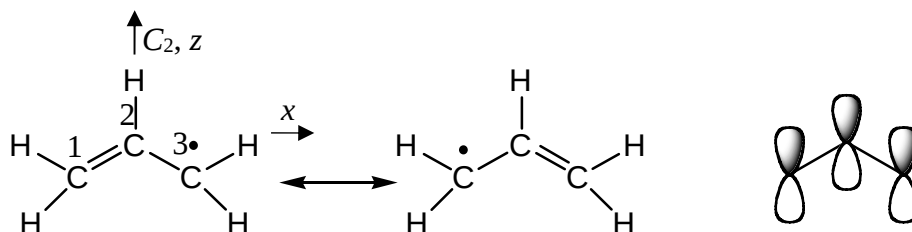
4 つぎの図は周期表の概略を表したものである。下の問に答えよ。

H											He	
ア										イ		
ウ		エ								オ		
		カ										

(1) H、He の最外殻電子は $1s$ 軌道に入る。ア～カに示した位置の元素の原子価電子が入る原子軌道はそれぞれ何か、同様に答えよ。

(2) ア、イ、エ、カにはそれぞれ何個の元素が入るか、答えよ。

- 5 アリル(allyl)ラジカル C_3H_5 は下図のようにプロペンの二重結合の隣の炭素にラジカルが発生したものであり、ラジカルは二重結合と共役して分子全体に非局在化している。この分子の分子軌道を π 電子のみを考えたヒュッケル法で考える。3つの炭素それぞれの上に上下に伸びた π 性の 2p 軌道 χ を考え、クーロン積分を $\alpha = \int \chi_1 H \chi_1 d\tau$ 、結合した炭素間の共鳴積分を $\beta = \int \chi_1 H \chi_2 d\tau$ とし、重なり積分 $S = \int \chi_1 \chi_2 d\tau$ は 0 とする。



- (1) π 軌道のエネルギーを求める 3×3 の永年方程式を書け。
- (2) この永年方程式を解いてエネルギーレベルを求め、図示せよ。
- (3) アリルラジカルはこれに 3 個の π 電子が入ったことに相当する。結合エネルギーを求め、二重結合 1 個(エチレン)の結合エネルギー 2β と比較せよ。
- (4) ラジカルがカチオン(2 個の π 電子が入った場合)やアニオン(4 個の π 電子が入った場合)になった場合の結合エネルギーを求め、これらの状態の安定性を比較せよ。
- (5) つぎにこれらの分子軌道の対称性を考える。アリルラジカルの対称性を C_{2v} とし、その各対称操作で上の炭素 1, 2, 3 上の π 軌道がどのように変換するかを表 1. のような表にし、この場合の指標を求めよ。ただし C_2 軸を z 軸とし、分子面を xz 面とする(上図)。

表 1.

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
χ_1				
χ_2				
χ_3				
指標				

表 2.

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	
A_1	1	1	1	1	z
A_2	1	1	-1	-1	
B_1	1	-1	1	-1	x
B_2	1	-1	-1	1	y

- (6) C_{2v} の指標表は表 2. のとおりである。(5)はどのように簡約されるか。
- (7) (2)で一番低いエネルギーをもつ分子軌道は $(\chi_1 + \sqrt{2}\chi_2 + \chi_3)/2$ と表される。この分子軌道の属する規約表現は何か。
- (8) C_{2v} においてつぎの積分のうちゼロにならないものはどれか。ただし $\phi(A_1)$ は A_1 の規約表現に属する分子軌道とする。

- $\int \phi(B_2) \phi(A_1) d\tau$
- $\int \phi(B_2) z \phi(A_1) d\tau$
- $\int \phi(B_2) z \phi(B_2) d\tau$
- $\int \phi(B_2) y \phi(A_1) d\tau$

解答

平均点 75.4

1 (1) sp^3 (2) sp (3) sp^2 (4) sp^3 (5) sp^2 (6) sp^2 (7) sp^3 (8) sp^2

グラファイトは sp^2 なので電気を流します。

2 (1) $D_{\infty h}$ (2) O_h (3) T_d (4) D_{6h} (5) C_{2v} (6) D_{2h} (7) C_{2v} (8) D_{3h} (9) C_{2h} (10) C_s

3 A (1) 3 (2) 1 (3) 3 (4) 2.5 B (4) 普通の分子はほとんど反磁性です。

4 (1) ア 2s イ 2p ウ 4s エ 3d オ 4p カ 4f (2) ア 2 イ 6 エ 10 カ 14

5

(1)

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

(2) $\alpha - \sqrt{2}\beta$

α

_____ ↑

$\alpha + \sqrt{2}\beta$

_____ ↑↓

(3) $2(\alpha + \sqrt{2}\beta) + \alpha - 3\alpha = 2\sqrt{2}\beta$ だから 2β よりも大きく非局在化を起こして安定化している。

(4) アニオン $2(\alpha + \sqrt{2}\beta) + 2\alpha - 4\alpha = 2\sqrt{2}\beta$

カチオン $2(\alpha + \sqrt{2}\beta) - 2\alpha = 2\sqrt{2}\beta$

だからラジカル、アニオン、カチオンは、すべて安定性は同じ。(この近似の範囲内では。)

(5)

表1.

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
χ_1	χ_1	$-\chi_3$	$-\chi_1$	χ_3
χ_2	χ_2	$-\chi_2$	$-\chi_2$	χ_2
χ_3	χ_3	$-\chi_1$	$-\chi_3$	χ_1
指標	3	-1	-3	1

(6) $A_2 + 2B_2$ (7) B_2 (8) a) 0 b) 0 c) $\neq 0$ d) $\neq 0$

χ を s 軌道とすると (5) 3 1 3 1 (6) $2A_1 + B_1$ (7) A_1 これでも部分点。