物理化学(材)第一 期末試験問題 2014 年 8 月

1 NO 分子の分子軌道法に関する次の問に答えよ。

(1) N 原子と O 原子の電子配置を書け。[例　Li $1s^2 2s^1$]

(2) 2p 軌道のみから何組の σ (および σ *)軌道と、何組の π (および π *)軌道ができるか。エネルギーレベルを図示せよ。NO 分子では、これらのレベルにどのように電子が入るか。

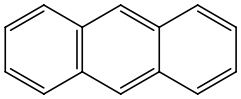
(3) NO 分子の結合次数を求めよ。

(4) NO 分子の磁性は何磁性というか。

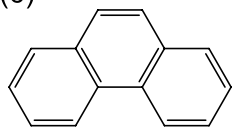
2 次の分子の属する点群は何か，シェーンフリース記号で答えよ。 ただし(5)～(10)は平面分子であり、π 電子は完全に非局在化しているとする。

(1) CH_4　(2) SF_6　(3) O_2　(4) NO

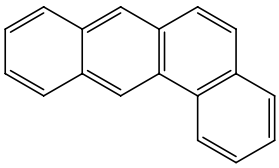
(5)



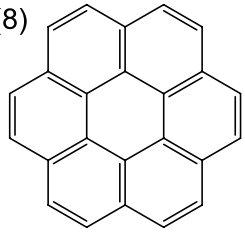
(6)



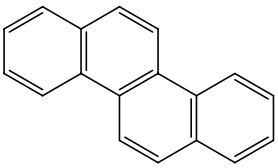
(7)



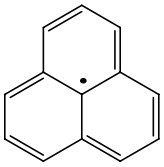
(8)



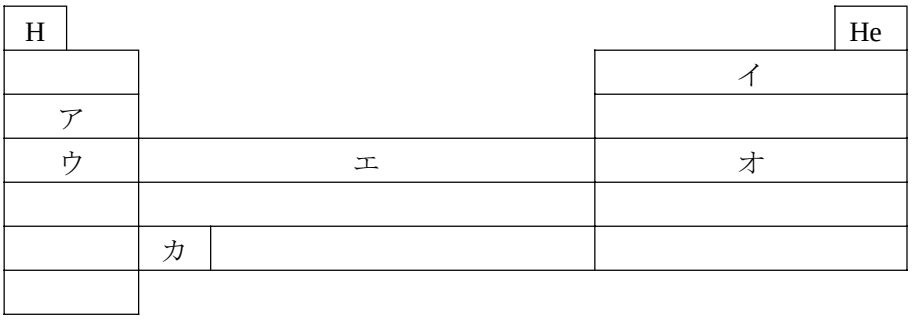
(9)



(10)



3 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。

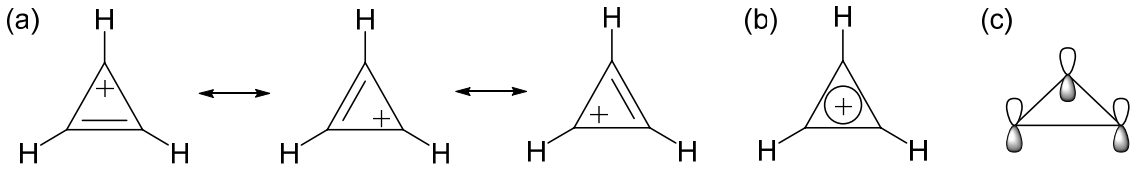


(1) H、He の~~最外殻~~電子は 1s 軌道に入る。ア～カに示した位置の元素の原子価電子が入る原子軌道はそれぞれ何か、同様に答えよ。

(2) ウ、エ、オ、カにはそれぞれ何個の元素が入るか、答えよ。

4

シクロプロペニルカチオン $C_3H_3^+$は安定なカチオンであり、３つの炭素−炭素間結合距離はすべて等しく、正三角形をした平面分子である。下図(a)のように＋電荷は３つの炭素上に非局在化しているので、(b)のようにも表される。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。以下の問いに答えよ。



(1) 図(c)のように 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を考える。それらからなる非局在化したπ軌道のエネルギーを求める3×3の永年方程式を求めよ。ただしクーロン積分を $\alpha = \int \chi_1 H \chi_1 d\tau$、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。

(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) シクロプロペニルカチオンはこれに2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よ。

(4) カチオンがラジカル（3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よ。カチオン、ラジカル、アニオンのなかで最も安定なのはどれか。

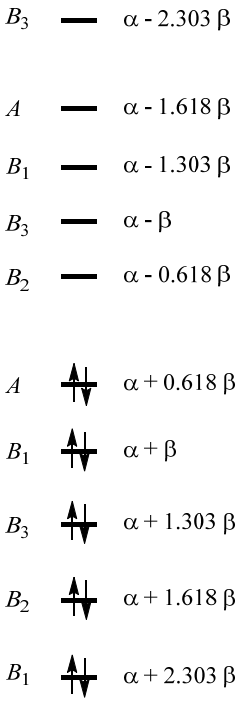
5

ナフタレンのπ電子の分子軌道は右のとおりである。ただし簡単のため対称性は D_2とし、その指標表は下のとおりである。以下の問いに答えよ。

(1) HOMO から LUMO への遷移は許容か禁制か。理由とともに述べよ。

(2) HOMO から LUMO より上のエネルギーレベルへの励起を考えたとき、最初の禁制遷移の遷移エネルギー(エネルギーレベル間のエネルギー差)を求めよ。

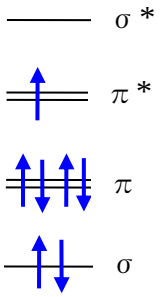
D_2	E	$C_2(x)$	$C_2(y)$	$C_2(z)$	
A	1	1	1	1	
B_1	1	−1	−1	1	z
B_2	1	−1	1	−1	y
B_3	1	1	−1	−1	x



解答　平均点　73.6　（100 点満点に換算）

1　(1) N: $1s^2 2s^2 2p^3$　O: $1s^2 2s^2 2p^4$

(2)

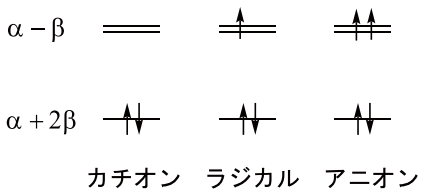


(3) 2.5　　(4) 常磁性

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

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

4



(1)
$$\begin{vmatrix} \alpha-E & \beta & \beta \\ \beta & \alpha-E & \beta \\ \beta & \beta & \alpha-E \end{vmatrix} = 0$$

(2)　$x^3 - 3x + 2 = 0 \rightarrow (x-1)^2(x+2) = 0 \rightarrow x = 1,\ 1,\ -2$

(3)　カチオン　$2(\alpha+2\beta)-2\alpha=4\beta$

(4)　ラジカル　$2(\alpha+2\beta)+(\alpha-\beta)-3\alpha=3\beta$

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

カチオンが最も安定。$N=0$ のとき $2N+2=2$ なので、これも 1 種のヒュッケル則。2 π 電子をもつ環も芳香族。

5

(1) $\int \psi(B_2) y \psi(A) d\tau \neq 0$ なので許容。

(2) B_2, B_3, B_1 には y, x, z があるので A からの遷移は許容。よって 最初の禁制遷移は A への遷移で $(\alpha-1.618\beta)-(\alpha+0.618\beta)=2.236|\beta|$　　$(\beta<0)$