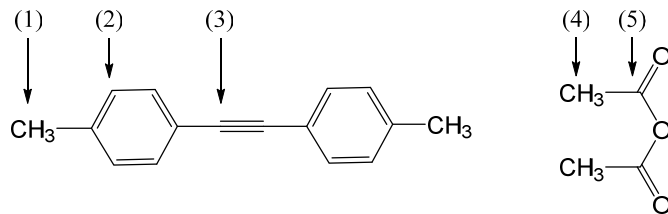


物理化学(材)第一 期末試験問題 2016 年 8 月

1 つぎの化合物のなかの炭素(1)~(5)は sp^3 , sp^2 , sp 混成のうちのどれをもつか。



2 次の物体および分子の対称性を表す点群は何か、シェーンフリース記号で答えよ。

(1) CO

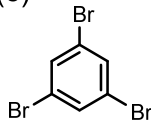
(2) CH₄

(3) C₆₀

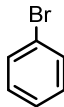
(4)



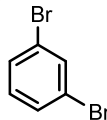
(5)



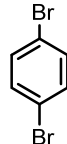
(6)



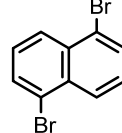
(7)



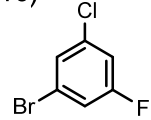
(8)



(9)



(10)



3 つぎの A~G 内に適当な言葉または数字を入れて文章を完成せよ。

(1) 水素分子では 2 つの核 A, B のまわりを 2 つの電子が回っている。原子核は静止しているとする [A] 近似を用い、電子間のクーロン斥力を無視すると、1 電子についての [B] 方程式を解けばよい。分子軌道 ϕ を水素原子の 1s 軌道 χ によって $\phi = c_A \chi_A + c_B \chi_B$ と表す [C] 近似を用い、エネルギーを最小にするように c_A , c_B を決める条件からエネルギーレベルを求めると、水素分子では $\phi_H = \chi_A + \chi_B$ で表されるエネルギーの低い [D] 軌道に電子が [E] 個入り、 $\phi_L = \chi_A - \chi_B$ で表されるエネルギーの高い [F] 軌道には電子が [G] 個入る。

4 つぎの 4 つの化学種に関する以下の問いに答えよ。

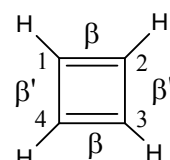
O₂, O₂⁺, O₂⁻, O₂²⁻

(1) 結合次数を求め、結合長の増加する順に並べよ。

(2) このうち反磁性であるものはどれか。

5 シクロブタジエンはベンゼンなどの芳香族とは異なり、下図のように二重結合と一重結合との間にはっきりした区別(結合交代)がある。この分子の分子軌道を二重結合炭素間の共鳴積分を $\beta = \int \chi_1 H \chi_2 d\tau$ 、一重結合炭素間の共鳴積分を $\beta' = \int \chi_2 H \chi_3 d\tau$ としたヒュッケル法で考える。クーロン積分を $\alpha = \int \chi_1 H \chi_1 d\tau$ とし、重なり積分 $S = \int \chi_1 \chi_2 d\tau$ を 0 とすると、永年方程式は

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



と表される。ただし $|\beta| > |\beta'|$ である。

- (1) この永年方程式を解いてエネルギーレベルを求め、電子配置を図示せよ。
- (2) 全結合エネルギーを求めよ。
- (3) 結合交代がないときのエネルギーレベルは $\beta_{av} = (\beta + \beta')/2$ として $\beta \rightarrow \beta_{av}$ 、 $\beta' \rightarrow \beta_{av}$ として求められる。結合交代による安定化を β 、 β' 、 β_{av} を用いて表せ。

6 C_{2v} の指標表は以下のとおりである。下の問いに答えよ。

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

(1) 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。

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

(2) アリル(allyl)ラジカル C_3H_5 は C_{2v} の対称性を持ち、その分子軌道は下図のとおりである。

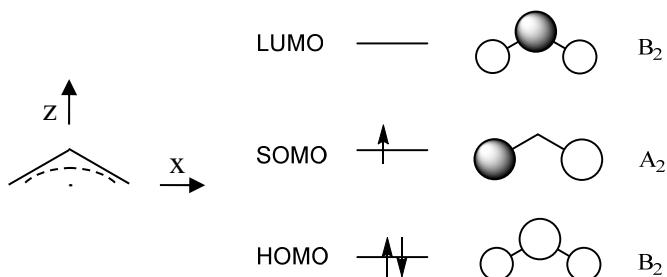
(a) SOMO $\rightarrow$ LUMO

(b) HOMO $\rightarrow$ SOMO

(c) HOMO $\rightarrow$ LUMO

の遷移はそれぞれ許容か禁制か。

(SOMO : singly occupied MO)



解答 平均点 77.5 (100 点満点に換算)

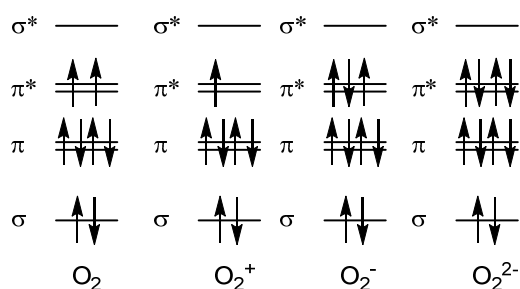
1 (1) sp^3 (2) sp^2 (3) sp (4) sp^3 (5) sp^2

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

3 A ボルン・オッペンハイマー B シュレーディンガー C LCAO D 結合 E 2

F 反結合 G 0

4

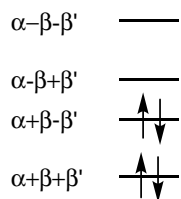


(1) $O_2 : 2$ $O_2^+ : 2.5$ $O_2^- : 1.5$ $O_2^{2-} : 1.0$ よって結合長は $O_2^+ < O_2 < O_2^- < O_2^{2-}$

(2) O_2^{2-}

5

$$(1) \begin{vmatrix} A & B \\ B & A \end{vmatrix} = 0 \rightarrow \begin{vmatrix} \alpha - E & \beta + \beta' \\ \beta + \beta' & \alpha - E \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \alpha - E & \beta - \beta' \\ \beta - \beta' & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \rightarrow E = \alpha \pm (\beta \pm \beta')$$



$$(2) 2(\alpha + \beta + \beta') + 2(\alpha + \beta - \beta') - 4\alpha = 4\beta$$

(3) 結合交代のないときは $4\beta_{av}$ なので $4(\beta - \beta_{av})$ だけ安定化している。

6

(1) (a) = 0 (b) $\neq 0$ (c) $\neq 0$ (d) = 0

(2) (a) 許容 (b) 許容 (c) 許容