

化学A演習 11

提出日 2019 年 月 日

学年: 学科: クラス: 学籍番号 氏名

【注意】必要に応じて、電気素量 1.602×10^{-19} C、電子の質量 $m_e = 9.109 \times 10^{-31}$ kg、 $h = 6.626 \times 10^{-34}$ Js などを用いよ。その他、必要な定数があれば、その旨明記して使用して良い。

問題 1 多原子分子の結合を理解する上で用いられる混成軌道や π 軌道に関する以下の文章を読み、
〔ア〕～〔ク〕に適当な、語句、記号、数値を入れなさい。

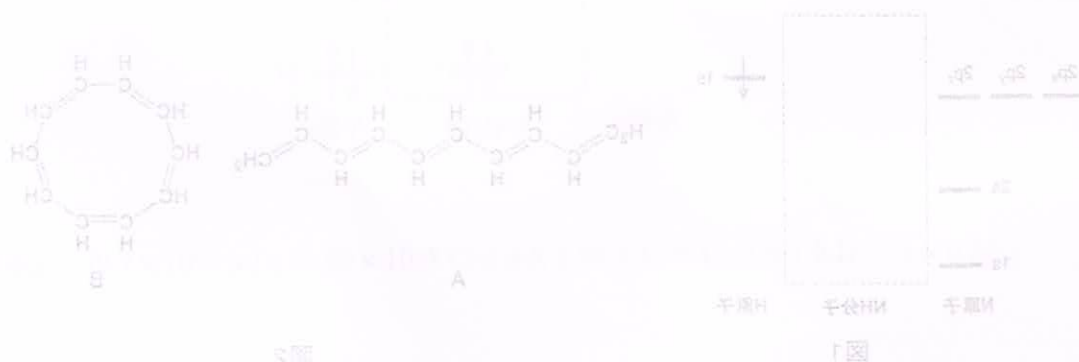
原子の中の一つの s 軌道と二つの p 軌道 (p_x, p_y) が混成して、右の三つの式で表される〔ア〕混成軌道ができたとする。これらが互いに 120 度の角度を成すことを考慮すると、 $a =$ 〔イ〕、 $b =$ 〔ウ〕となる。エチレン分子 ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) の炭素原子間には〔ア〕混成軌道どうしによる結合性〔エ〕軌道と反結合性〔エ〕軌道およびそれらに直交した p 軌道どうしによる結合性〔オ〕軌道と反結合性〔カ〕軌道ができる。ブタジエン分子 ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$) は二つのエチレン分子が C-C 単結合によって連結したように見える分子である。しかし、実際のブタジエン分子の二重結合の炭素間結合距離はエチレン分子の炭素間結合距離に比べて〔キ〕く、ブタジエン分子の C-C 単結合の炭素間結合距離は、飽和炭化水素分子の C-C 単結合距離に比べて〔ク〕い。これは、ブタジエン分子の〔ケ〕電子が〔ク〕しているためである。この〔ケ〕電子の挙動は 1 次元の箱の中の自由粒子によってよくモデル化できる。

$$\begin{aligned} t_1 &= \sqrt{\frac{1}{3}}s + \sqrt{\frac{2}{3}}p_x \\ t_2 &= \sqrt{\frac{1}{3}}s + \sqrt{\frac{2}{3}}\left(-\frac{1}{2}p_x + \frac{\sqrt{3}}{2}p_y\right) \\ t_3 &= \sqrt{\frac{1}{3}}s + \sqrt{\frac{2}{3}}(ap_x + bp_y) \end{aligned}$$

問題 1 の解答欄

解答

〔ア〕: sp^2 〔イ〕: $-\frac{1}{2}$ 〔ウ〕: $-\frac{\sqrt{3}}{2}$ 〔エ〕: σ 〔オ〕: π 〔カ〕: 長 〔キ〕: 短 〔ク〕: π 〔ケ〕: 非局在化



問題2 メタン分子の4本のC-H結合は等価で、原点にC原子を置く。このとき、メタン分子のH原子の1つの位置座標が $(x,y,z) = (1,1,1)$ であるように座標をとるとき、以下の設問に答えなさい。

- (1) メタン分子のC原子がとる混成の種類を答えなさい。
- (2) 残り3個のH原子のとり得る座標 (x,y,z) のうち、すべて整数で表される座標3組を答えなさい。
- (3) $(x,y,z) = (1,1,1)$ のH原子との結合を与えるC原子の混成軌道の規格化された波動関数 Ψ_1 を、炭素の $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ の4つの原子軌道 $\phi_{2s}, \phi_{2p_x}, \phi_{2p_y}, \phi_{2p_z}$ の線形結合によって表すと、

$$\Psi_1 = \boxed{(i)} (\phi_{2s} + \phi_{2p_x} + \phi_{2p_y} + \phi_{2p_z})$$
と表される。式中の $\boxed{(i)}$ にあてはまる数値を答えなさい。求め方を併せて解答すること。
- (4) 問4-(2)で求めた座標3組を用いてC原子の残り3つの混成軌道について、その規格化された波動関数 Ψ_2, Ψ_3, Ψ_4 を問4-(3)の波動関数 Ψ_1 の表式にならって書き表しなさい。
- (5) 2つの波動関数 Ψ_m と Ψ_n との重なりのおおきさは、体積要素 $d\tau$ を用いて重なり積分 $S_{mn} = \int \Psi_m \Psi_n d\tau$ と表される。問4-(3),(4)の波動関数 Ψ_1 と残りの波動関数 Ψ_2, Ψ_3, Ψ_4 それぞれとの重なり積分の和 $\int \Psi_1 \Psi_2 d\tau + \int \Psi_1 \Psi_3 d\tau + \int \Psi_1 \Psi_4 d\tau$ の値を求めなさい。求め方を併せて解答すること。

問題2の解答欄

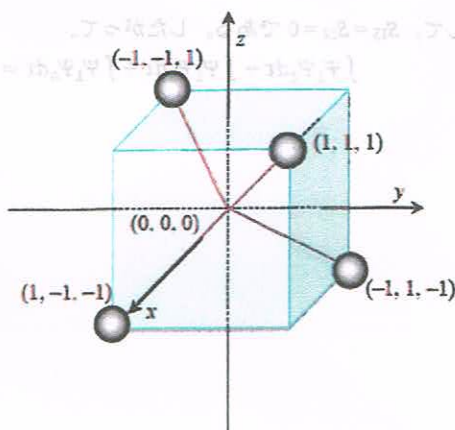
【解答】(1) sp^3 混成 (2) $(x,y,z) = (1, -1, -1), (-1, -1, 1), (-1, 1, -1)$ (3) $1/2$

$$\begin{aligned} (4) \quad \Psi_2 &= 1/2 (\phi_{2s} + \phi_{2p_x} - \phi_{2p_y} - \phi_{2p_z}) \\ \Psi_3 &= 1/2 (\phi_{2s} - \phi_{2p_x} - \phi_{2p_y} + \phi_{2p_z}) \\ \Psi_4 &= 1/2 (\phi_{2s} - \phi_{2p_x} + \phi_{2p_y} - \phi_{2p_z}) \\ (5) \quad &0 \end{aligned}$$

【解説】

(1) メタン分子では、C原子1個のs軌道と3個のp軌道は縮重し sp^3 混成軌道を形成する。

(2) メタン分子は正四面体型分子なので、H原子の一つが座標 $(1, 1, 1)$ で表されるとき、右図のように残りの3個のH原子の座標が、すべて整数になる場合は $(1, -1, -1), (-1, -1, 1), (-1, 1, -1)$ で表される。



(3) $\Psi_1 = a(\phi_{2s} + \phi_{2p_x} + \phi_{2p_y} + \phi_{2p_z})$ ($a > 0$) とすると、規格化条件 $\int |\Psi_1|^2 d\tau = 1$ より

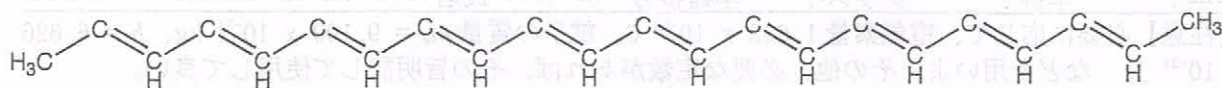
$$a^2 \int (\phi_{2s} + \phi_{2p_x} + \phi_{2p_y} + \phi_{2p_z})^2 d\tau = 1$$

次に括弧の中を展開するが、規格化条件および直交化条件により、同じ波動関数同士の重なり積分は1、異なる波動関数同士の重なり積分は0となる(例えば、 $\int \phi_{2s} \phi_{2s} d\tau = 1$, $\int \phi_{2s} \phi_{2p_x} d\tau = 0$)。したがって、

$$a^2 \int (\phi_{2s} + \phi_{2p_x} + \phi_{2p_y} + \phi_{2p_z})^2 d\tau = a^2(1 + 1 + 1 + 1) = 4a^2 = 1$$

よって、 $a = 1/2$ が求まる。

問題3 下図に示すような非局在 π 電子を持つ鎖状分子はポリエンと呼ばれ、各二重結合の中には2個の π 電子が存在し、ポリエン内を自由に運動している。ポリエンとして2重結合が10個ある下記構造を例にとり、このポリエン内を自由に運動する π 電子を一次元の箱の中の粒子として考え、以下の問いに答えなさい。



- (1) このポリエン(一次元の箱)の中に π 電子はいくつあるか。
- (2) ポリエンの長さ(箱の長さ)を1.5 nmとし、 π 電子のエネルギー固有値 n を用いて表しなさい。また、HOMO \rightarrow LUMO への遷移エネルギーに対応する光の波長を求めなさい。

問題3の解答欄

-解答-

- (1) π 結合一つにつき π 電子が2つ存在します。したがって、このポリエンは π 結合が10本存在するので、存在する π 電子は20個です。
- (2) 一次元の箱におけるエネルギーの固有値は、

$$E = \frac{n^2 h^2}{8m^2 L^2} = \frac{(6.626 \times 10^{-34} \text{ Js})^2}{8 \times 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg} \times (1.5 \times 10^{-9} \text{ m})^2} n^2 = 2.678 \times 10^{-20} \times n^2 \text{ J}$$

で表わされます。ここで(1)より π 電子の数は20個なので、HOMOは $n=10$ 、LUMOは $n=11$ であることがわかります。

したがって、HOMO \rightarrow LUMO遷移に必要なエネルギーは、

$$\Delta E = E_{11} - E_{10} = 2.678 \times 10^{-20} \times (11^2 - 10^2) = 5.624 \times 10^{-19} \text{ J}$$

となります。ゆえに、このエネルギーに相当する光の波長は、

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ Js} \times 2.998 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}}{5.624 \times 10^{-19} \text{ J}} = 353.2 \text{ nm}$$

となります。

問題4 以下の文章を読み、以下のQ1からQ5に答えなさい。

水素原子と窒素原子からなる異核二原子分子(NH分子)の分子軌道について考える。分子軌道を形成する前の窒素原子の1s軌道エネルギーは-425 eV、2s軌道エネルギーは-25.7 eV、2p軌道エネルギーは-15.4 eVであり、水素原子の1s軌道は窒素原子の2p軌道と主に相互作用する。分子軸をx軸にとると、軌道の対称性から水素原子の1s軌道と最も強く相互作用する窒素原子の軌道は(ア)軌道である。(a)分子軌道の概略を描くと図1のようになる。この分子は磁気的には、(イ)を示す。(b)この分子の原子間距離は、 $9.7 \times 10^{-2} \text{ nm}$ であった。また、双極子モーメントを測定したところ 1.2 Dであった。

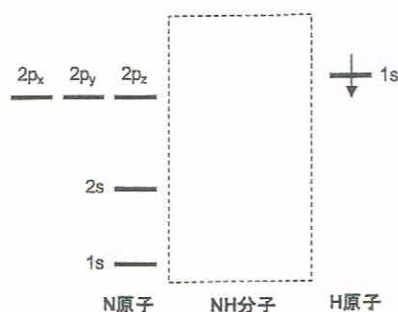


図1

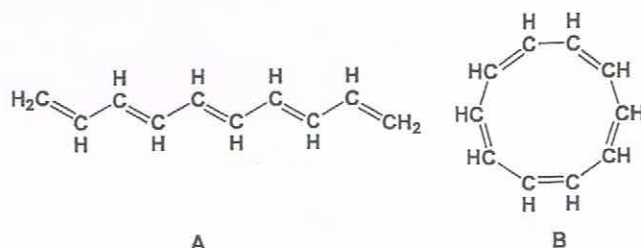


図2

基底状態の炭素原子の原子価は(1)価である。2s軌道の電子1個が2p軌道に(ウ)されると、原子価が(2)価の状態になるが、メタン分子が正四面体構造をとることを説明できない。実際のメタン分子では、2s

軌道(3)個と2p軌道(4)個が混成した軌道が形成され、各軌道がH原子の1s不対電子と(エ)結合する。
 図2の分子AとBの炭素原子の混成軌道の種類は、それぞれ(オ)混成軌道と(カ)混成軌道である。分子AとBでは、炭素原子の2p軌道の電子に由来する(キ)電子が分子内を自由に動き回っている。これを(ク)電子の(ク)という。この結果、単結合部分の炭素原子間距離は、エタン分子より(ケ)。また、二重結合部分の炭素原子間距離は、エチレン分子より(コ)。分子AとBの(キ)電子の量子状態は、炭素原子間の平均結合距離を a とすると、それぞれ、長さ $9a$ の1次元の箱の中の粒子、円周の長さが $10a$ の環の中の粒子に近似できる。

[Q1] (ア)～(コ)に最も適当な記号・語句を以下の選択肢の中から選びなさい。

【問4の選択肢】※ただし同じ選択肢を何度選んでもよい。

強磁性・常磁性・反磁性・ $1p_x \cdot 1s \cdot 2d_x \cdot 2d_y \cdot 2d_z \cdot 2p_x \cdot 2p_y \cdot 2p_z \cdot 3p_x \cdot 3p_y \cdot 3p_z \cdot 3d_{xy} \cdot$
 $sp \cdot sp^2 \cdot sp^3 \cdot dsp^2 \cdot d^2sp^3 \cdot sp \cdot sp^2 \cdot sp^3d \cdot sp^3 \cdot sp^3d^2$ ・吸収・基底・昇位・発光・ $\pi \cdot \sigma \cdot \delta$ ・
 局在化・非局在化・脱離・再結合・長くなる・変化しない・短くなる

[Q2] (1)～(4)に適した整数の数値を書きなさい。

[Q3] 下線部(a)について、答案用紙に図1を描き、基底状態における窒素原子の電子配置およびNH分子の分子軌道と電子配置を記入し、図を完成させなさい。

[Q4] 下線部(b)より、この分子の窒素原子上の電荷を、電荷素量 e を単位として有効数字2桁で求めよ。

[Q5] 下線部(c)より、分子BのHOMO-LUMO差は、分子Aの何倍になるか有効数字3桁で示しなさい。
 ただし、長さが L の1次元の箱の中の電子のエネルギー E_n は式②で、円周の長さが L の環上の電子のエネルギー E_n は式③で、それぞれ求められるものとする。

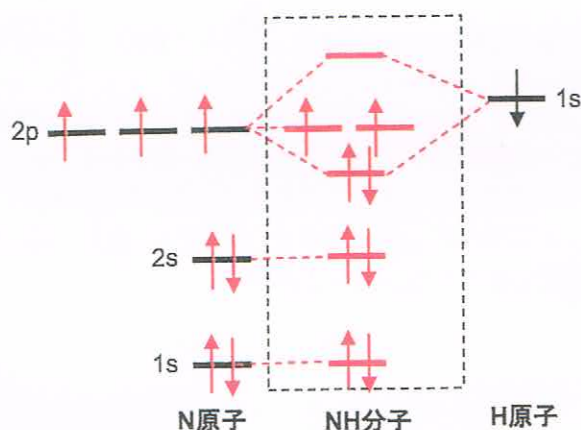
$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8m_e L^2} \quad (n=1, 2, 3, \dots) \dots [\text{式②}], \quad E_n = \frac{n^2 h^2}{2m_e L^2} \quad (n=0, \pm 1, \pm 2, \dots) \dots [\text{式③}]$$

問題4の解答欄

[設問1] (ア) $2p_x$ 、(イ) 常磁性、(ウ) 昇位、(エ) σ 、(オ) sp^2 、
 (カ) sp^2 、(キ) π 、(ク) 非局在化、(ケ) 短くなる、(コ) 長くなる

[設問2] (1) 2、(2) 4、(3) 1、(4) 3

[設問3]



[設問4] $(9.7 \times 10^{-11} \text{ m}) \times (1.60 \times 10^{-19} \text{ C}) \times x / (3.34 \times 10^{-30} \text{ Cm}) = 1.2 \text{ D} \quad x = \underline{0.26} e$

[設問 5]

$$\Delta E(A) = E_6 - E_5 = \frac{11h^2}{8m_e(9a)^2} = \frac{11}{648} \frac{h^2}{m_e a^2}$$

$$\Delta E(B) = E_3 - E_2 = \frac{5h^2}{2m_e(10a)^2} = \frac{1}{40} \frac{h^2}{m_e a^2}$$

$$\Delta E(B) / \Delta E(A) = \frac{648}{440} = 1.47$$

ベンゼン環を円に近似して得られる電子準位は量子数 $n = 0, \pm 1, \pm 2$ で与えられる。6 個の π 電子は $n = 0, \pm 1$ の電子準位に主要されて基底状態となる。HOMO は 2 重縮退した $n = \pm 1$ 、LUMO は 2 重縮退した $n = \pm 2$