

【解答】

- (1) $N_2 : (\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 (\pi_u 2p_x)^2 (\pi_u 2p_y)^2 (\sigma_g 2p)^2$
 (2) N_2 分子: 3, N_2^+ イオン: 2.5
 (3) $O_2 : (\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 (\sigma_g 2p)^2 (\pi_u 2p_x)^2 (\pi_u 2p_y)^2 (\pi_g^* 2p_x)^1 (\pi_g^* 2p_y)^1$
- (ア) ② (イ) 1s (ウ) 2s (エ) 水素 (オ) 76.6% (カ) 169
- (キ) 2 (ク) 短い (ケ) 長い (コ) sp (サ) $2.72 \times 10^2 \text{ nm}$

【解説】

- (1) Pauli の原理および Hund の規則に従って軌道に電子を詰めていく。
 (2) (結合次数) = {(結合性軌道にある電子数) - (反結合性軌道にある電子数)} / 2

N_2 分子の原子配置は(1)の通りである。また、 N_2^+ イオンの電子配置は、

$$N_2^+ : (\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 (\pi_u 2p_x)^2 (\pi_u 2p_y)^2 (\sigma_g 2p)^1$$

であるから、結合次数はそれぞれ、

$$N_2 : (10 - 4) / 2 = 3$$

$$N_2^+ : (9 - 4) / 2 = 2.5$$

となる。

- (3) B_2 の電子配置は、

$$B_2 : (\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 (\pi_u 2p_x)^1 (\pi_u 2p_y)^1$$

であり、この分子は分子内軌道内に不対電子をもつため常磁性を示す。第二周期の元素からなる他の等核2原子分子で不対電子を持つのは、 O_2 分子のみである。 O_2 分子の電子配置は以下のように書ける。

$$O_2 : (\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 (\sigma_g 2p)^2 (\pi_u 2p_x)^2 (\pi_u 2p_y)^2 (\pi_g^* 2p_x)^1 (\pi_g^* 2p_y)^1$$

- (ア) LiH 分子のもつ全電子数は、4個である。よって、エネルギーの低い軌道から順に2個ずつ電子を収容していくと、HOMOは②となる。

(イ)、(ウ)、(エ) 図Aにおいて、H原子は1s軌道を、Li原子はエネルギーの低い軌道から順に1s軌道、2s軌道を表しているから、混成しているのは、H原子は1s軌道とLi原子の2s軌道である。図から、電子軌道の寄与の大きさは、H原子の1s軌道の方が大きく、電子は水素原子の方へ大きく偏っていることがわかる。

- (オ) 仮に完全に LiH が電荷分離しており、 $Li^+ - H^-$ の構造ならば、双極子モーメント μ は

$$\mu = 4.80 \text{ D} \times \frac{0.16 \text{ nm}}{0.10 \text{ nm}} = 7.68 \text{ D}$$

となるはずである。よって、 LiH 分子のイオン結合性は

$$\frac{5.88 \text{ D}}{7.68 \text{ D}} \times 100 = 76.6\%$$

(カ) ヒントで与えられた式 $\sqrt{\frac{\Delta_{AB}}{96.49}} = |\chi_A - \chi_B|$ に、Li 原子、H 原子の電気陰性度を代入すると、

2 原子分子 LiH の結合エネルギーと Li₂ と H₂ の結合エネルギーの平均との差 Δ_{LiH} は、116 kJ/mol と見積もられる。一方、LiH、H₂ の結合エネルギーがそれぞれ 247、431 kJ/mol であることを考え合わせると、電気陰性度から推定される Li₂ の結合エネルギーは、-169 kJ/mol となってしまう。

【補足】 Li₂ の結合エネルギーは、別の測定から求めると、105 kJ/mol の正の値で 2 原子分子として存在できる。電気陰性度から LiH の結合エネルギーが求められないのは、イオン結合の寄与が見積もりほど大きくないことが理由の 1 つである。

3. (キ) 2 個の π 電子

(ク)、(ケ) 炭素原子間の結合距離は、

単結合 > 二重結合 > 三重結合

であるが、ポリエンの場合は電子の非局在化によって、 π 共役系を形成する炭素原子間の距離は、単結合と、二重結合の性質を合わせもっている。よって、ポリエン中の単結合部分も二重結合性をもつため、純粋な単結合(エタン C-C)よりも結合距離は短くなる。逆に、二重結合部分は単結合性をもつために純粋な二重結合(エチレン C=C)よりも結合距離は長くなる。

(コ) 与えられた化合物中には単結合及び、二重結合は存在するが、三重結合は存在しない。よって、sp 混成のみが存在しない。

(サ) 与えられた化合物中には、3 つの π 結合が存在するため、 π 電子の総数は $2 \times 3 = 6$ 個である。共役系の π 電子を 1 次元の箱の中の粒子としてみなし、1 次元の箱に形成されるエネルギー準位に 6 個の π 電子を収容することを考える。1 つの準位に 2 電子ずつ入るので、基底状態の HOMO および LUMO の量子数はそれぞれ、

$$\text{HOMO} : 6/2 = 3, \quad \text{LUMO} : 6/2 + 1 = 4$$

である。1 次元の箱において量子数 n の準位のエネルギー E は

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8m_e a^2} \quad (a : \text{箱の長さ}, h : \text{プランク定数}, m_e : \text{電子の質量})$$

と表わされる。よって、求める光のエネルギーは

$$\frac{h^2}{8m_e a^2} (4^2 - 3^2) = \frac{7h^2}{8m_e a^2}$$

Einstein の光量子説 ($E = hc/\lambda$) より、このエネルギーに相当する光の波長 λ は、

$$\begin{aligned} \lambda &= hc \frac{8m_e a^2}{7h^2} = \frac{8cm_e a^2}{7h} = \frac{8 \times (2.998 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}) \times (9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}) \times (0.76 \times 10^{-9} \text{ m})^2}{7 \times (6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})} \\ &= 2.72_1 \times 10^{-7} \text{ m} \cong 2.72 \times 10^2 \text{ nm} \end{aligned}$$