

北條教員 物性化学 試験解答例

2010 年度 (H22 年度)

文責：ト部学習 (Twitter:@bubuxuexi)
誤謬報告は上記まで。

問 1 固有状態と規格直交化の条件から, $i, j \in \{s, px, py\}$, $E_p := E_{px} = E_{py}$ として,

$$\begin{aligned} H|\psi_i\rangle &= E_i|\psi_i\rangle \\ \langle\psi_i|\psi_j\rangle &= \delta_{ij} \end{aligned}$$

である。したがって, 電子のエネルギー期待値 $\langle\psi_a|H|\psi_a\rangle$ は,

$$\begin{aligned} \langle\psi_a|H|\psi_a\rangle &= \left(\frac{1}{\sqrt{3}} \langle\psi_s| - \frac{1}{\sqrt{6}} \langle\psi_{px}| + \frac{1}{\sqrt{2}} \langle\psi_{py}| \right) \left(\frac{1}{\sqrt{3}} H|\psi_s\rangle - \frac{1}{\sqrt{6}} H|\psi_{px}\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} H|\psi_{py}\rangle \right) \\ &= \frac{1}{3} E_s + \frac{1}{6} E_{px} + \frac{1}{2} E_{py} \\ &= \frac{1}{3} E_s + \frac{2}{3} E_p \end{aligned}$$

問 2 (1) 原子価結合法の観点では, どちらの炭素原子も 3 つの原子と結合するエチレンにおいては, 1 つの s 軌道と 2 つの p 軌道の合計 3 つの電子軌道が新たに sp^2 という混成軌道をつくり, σ 結合をつくる。残ったもう 1 つの p 軌道は隣接する炭素原子の σ 結合に関与しない p 軌道と π 結合をつくる。いずれの場合でも, 隣り合う原子との間に, 電子軌道の重なりによって電子密度が高い部分が現れ, これが結合として解釈される。一方で, 分子軌道法の観点では, σ 結合によって分子全体の骨格がつくられ, その状態で軌道エネルギーを計算し, 分子内の π 電子の軌道を定める。エチレンでは π 電子が 2 つあるが, π 結合をつくる場合の電子のエネルギーと, この 2 つが開裂したままの場合のエネルギーとを比べると, 前者のほうが低くなる。この安定な軌道に π 電子が入ることで結合ができると解釈される。(362 字)

注意

この問題に関しては, シケプリ作成者が作業の効率化を図るため, 2016 年度 (平成 28 年度) の解答を再利用して作成されました。そのため, 2016 年度 (平成 28 年度) で「 π 結合が形成される機構を, 原子価結合法と分子軌道法の観点からそれぞれ 200 字程度で説明」する問題であった名残で, やたらと文字数が多い答案となってしまいました。大変失礼いたしました。

- (2) 二重結合を形成する部分では、基底状態では π 電子軌道の HOMO には 2 つの電子が入っている。光が照射されると、この 2 つのうちの 1 つの電子が励起されて 1 つ上の電子軌道に入り、これに伴って不安定な状態となるとともに π 結合が開裂して σ 結合だけが残る。 σ 結合は結合部分を軸として立体的に回転することができるため、このときに cis 形の配置と trans 形の配置との変換が起こる。やがて励起されていた電子が元の軌道に遷移し基底状態になるが、そのタイミングでの分子の形状によって cis 形か trans 形かが分かれる。このようにして光照射によって幾何異性体間での異性化が起きる。(274 字)

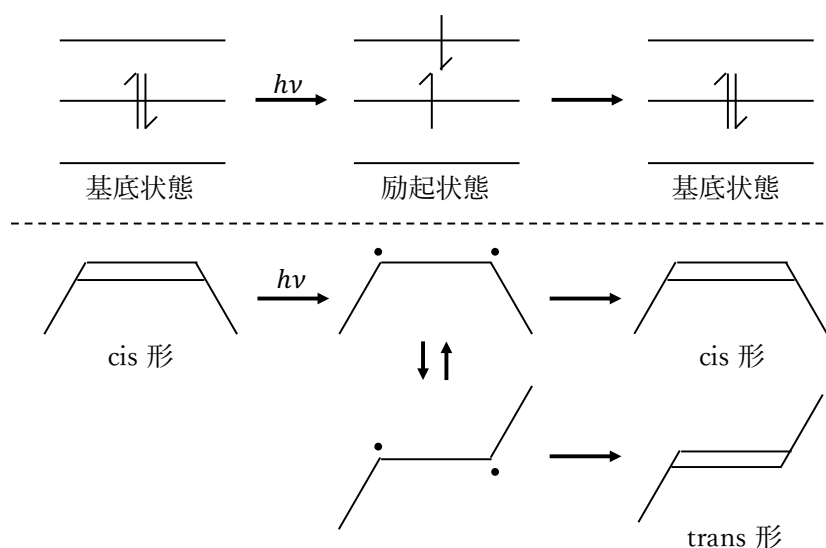


図1 問2(2)の説明のイメージ図: $h\nu$ は光の照射を表す

- 問3 (1) Hückel 法に基づき、分子軌道を $|\Psi\rangle = c_1|\phi_1\rangle + c_2|\phi_2\rangle + c_3|\phi_3\rangle$ と書き表す。永年方程式を立てると、軌道エネルギーを ε とし、

$$\begin{bmatrix} \alpha & \beta & 0 \\ \beta & \alpha & \beta \\ 0 & \beta & \alpha \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{bmatrix} = \varepsilon \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{bmatrix}$$

この固有方程式に (0 でない) 固有ベクトルが存在するとき、次が成り立つ。

$$\det \begin{bmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta & 0 \\ \beta & \alpha - \varepsilon & \beta \\ 0 & \beta & \alpha - \varepsilon \end{bmatrix} = 0$$

これを解いて、 $\varepsilon = \alpha \pm \sqrt{2}\beta$, α 。したがって、軌道エネルギーは低い順に $\alpha + \sqrt{2}\beta$, α , $\alpha - \sqrt{2}\beta$ 。

- (2) 各軌道に幾つの π 電子が入るかを調べる。軌道エネルギー準位図を描いたのが、図2である。ここで、 π 電子の数は二重結合 1 つ分および単独存在の 2 つの合わせて 4 つであることに注意。これより、全 π 電子エネルギー E_{deloc} は、

$$E_{\text{deloc}} = 2(\alpha + \sqrt{2}\beta) + 2\alpha = 4\alpha + 2\sqrt{2}\beta$$

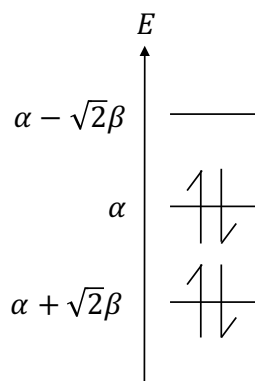


図2 軌道エネルギー準位図

また、イオン化ポテンシャル IP は、HOMO(Highest Occupied Molecular Orbital : 最高被占軌道)にある π 電子 1 つを距離 $+\infty$ のところまで持っていくのに必要なエネルギーである。したがって、

$$\text{IP} = 0 - \alpha = -\alpha$$

- (3) 二重結合が局在化しているときの π 電子のエネルギー E_{loc} は、エネルギー準位が $\alpha + \beta$ である軌道に 2 つの π 電子が入っているエチレン 1 分子と、単独存在の電子 2 つがあると考えて、

$$E_{\text{loc}} = 2(\alpha + \beta) + 2\alpha = 4\alpha + 2\beta$$

よって共鳴安定化エネルギー E_{res} は、

$$E_{\text{res}} = E_{\text{loc}} - E_{\text{deloc}} = (4\alpha + 2\beta) - (4\alpha + 2\sqrt{2}\beta) = 2(1 - \sqrt{2})\beta$$

問4 (1) 空間充填率は、1 分子の占める体積 V_d 中の van der Waals 体積 V_{vdw} の割合と考える。

まず、ベンゼン 1 分子の占める体積 V_d は、密度から

$$V_d = \frac{M}{N_A \rho} = \frac{78 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{6.0 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 0.88 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}} = 1.47 \times 10^{-22} \text{ cm}^3$$

である。したがって、空間充填率 r は、

$$r = \frac{V_{\text{vdw}}}{V_d} \times 100\% = \frac{124 \times 10^{-24} \text{ cm}^3}{1.47 \times 10^{-22} \text{ cm}^3} \times 100\% = 84.3\%$$

よって、空間充填率は $8.4 \times 10^1\%$ である。

- (2) (「ベンゼン分子」をどう例にとればいいのか分かりませんでした。次は的外れかもしれませんが。)

ベンゼン分子のように分子内に双極子モーメントをもたないものでは、外部電場が加わると配向分極は生じないが、原子内で外部電場の方向に分極が生じる。これが誘起分極である。誘起分極率は誘起分極の度合いを評価した値であり、この値が大きければより大きく誘起分極が生じていることを表す。

(3) Lorentz-Lorenz の式から,

$$\begin{aligned}\frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0} &= \frac{3}{4\pi N_A} \times \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho} \\ &= \frac{3}{4 \times 3.14 \times (6.0 \times 10^{23} \text{mol}^{-1})} \times \frac{1.5^2 - 1}{1.5^2 + 2} \times \frac{78 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}{0.88 \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}} \\ &= 1.03 \times 10^{-23} \text{cm}^3\end{aligned}$$

したがって、ベンゼン分子の分極率は $\alpha/4\pi\epsilon_0 = 1.0 \times 10^{-23} \text{cm}^3$ である。

(4) ベンゼンは永久双極子モーメントをもたず、永久双極子モーメントどうしの相互作用に起因して生じる配向力は分子間にほとんどはたらかない。しかし、誘起分極率の値が大きいため、誘起双極子どうしの相互作用に起因して生じる分散力が分子間に大きくはたらく。これにより、ベンゼンは極性をもたないものの、強く分子間力がはたらくために、比較的高い沸点を示す。(168 字)