

問 1

$\int |\psi|^2 d\tau = 1$ となるように定数 N を定めればよい. (ただしここで $\int \sim d\tau$ は全空間での積分を表す)

極座標で計算すると

$$\begin{aligned} \int |\psi|^2 d\tau &= \int_{r=0}^{\infty} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} |Nre^{-r/2} \cos \theta|^2 \cdot r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi \\ &= \int_{r=0}^{\infty} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} N^2 r^2 e^{-r} \cos^2 \theta \cdot r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi \\ &= N^2 \cdot \int_0^{\infty} dr r^4 e^{-r} \int_0^{\pi} d\theta \cos^2 \theta \sin \theta \int_0^{2\pi} d\varphi \end{aligned}$$

となる. 与えられた公式を用いると $\int_0^{\infty} dr r^4 e^{-r} = \frac{4!}{1^{4+1}} = 24$ であり, さらに

$$\begin{aligned} \int_0^{\pi} d\theta \cos^2 \theta \sin \theta &= \int_0^{\pi} \frac{1 + \cos 2\theta}{2} \sin \theta d\theta = \frac{1}{2} \int_0^{\pi} \sin \theta d\theta + \frac{1}{2} \int_0^{\pi} \cos 2\theta \sin \theta d\theta \\ &= \frac{1}{2} \cdot 2 + \frac{1}{4} \int_0^{\pi} (\sin 3\theta - \sin \theta) d\theta = 1 + \frac{1}{6} - \frac{1}{2} = \frac{2}{3} \end{aligned}$$

$$\int_0^{2\pi} d\varphi = 2\pi$$

だから

$$1 = \int |\psi|^2 d\tau = N^2 \cdot 24 \cdot \frac{2}{3} \cdot 2\pi = 32\pi N^2 \quad \text{である. よって規格化定数 } N \text{ は } N = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \quad \square$$

問 2

単独の鉄(II)イオンの 3d 軌道は 5 重縮退だが, 正八面体型に配位した配位子の影響でエネルギーが小さい t_{2g} 軌道(3 重縮退)とエネルギーが大きい e_g 軌道(2 重縮退)に分裂する(配位子場分裂). $-N^-$ は強い配位子場であって問題の分子では配位子場分裂が大きいと考えられ, 鉄(II)イオンの 6 つの d 電子はフントの規則を破って全て t_{2g} 軌道に対をつくって収容される(下図参照). このため全電子のスピンの打ち消しあいスピン量子数が 0 になるから, この分子は磁性を持たないと考えられる. (239 字)□



※200 字とか少なすぎワタ ww 無理やりの解答ですが, 詳しくは解説で.

問 3

(1)

(i) 原子価結合法での説明

エチレン分子の 2 つの C 原子はそれぞれ 2s 軌道, 2p_x 軌道, 2p_y 軌道, 2p_z 軌道のうち 2s 軌道・2p_x 軌道・2p_y 軌道を使って 3 つの等価な sp² 混成軌道をつくる. この sp² 混成軌道のうち 2 つを H 原子との結合に, 1 つを C 原子との結合に用いる(σ 結合). さらに C 原子の 2p_z 軌道同士でも結合をつくるが, これが π 結合である.

(ii) 分子軌道法での説明

分子の結合面方向を *xy* 平面とする. C 原子の各原子軌道(2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z 軌道)は結合する水素原子・C 原子の原子軌道と相互作用して種々の分子軌道を形成する. このうち結合軸の周りで対称な軌道を σ 軌道とよび, そこに電子が入って(つまり原子同士で電子が共有されて)生じるのが σ 結合である. 一方, 結合軸の周りに節が 1 つある, 主に C 原子の 2p_z 同士の相互作用によってつくられる分子軌道を π 軌道とよび, そこに電子が入って生じるのが π 結合である. □

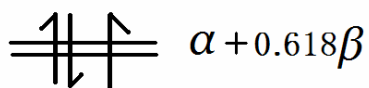
(2)

分子の二重結合の部分にだけ注目すると, 安定な(基底)状態のとき, π 電子軌道の HOMO は結合性軌道で電子が 2 つ入っていて, LUMO は反結合性軌道で電子が入っていない. このとき π 結合の結合次数は(2-0)/2=1 で, σ 結合とあわせて二重結合を形成している. 光照射によって HOMO に入っている 1 つの電子が LUMO に励起されると, π 結合の結合次数は(1-1)/2=0 になって π 結合がなくなる. 一方, σ 結合は維持されているので分子は σ 結合の周りで回転できるから, cis→trans や trans→cis といった空間配置の変化が可能になる(変化の方向は cis 型, trans 型の安定性による). そして cis→trans や trans→cis の変化が起こった後に, 励起していた電子が HOMO に戻ると再び二重結合が形成され, 最終的に trans-cis 異性化が起こった分子が生じることになる. □

問 4

(1) β < 0 だからエネルギー準位図と電子配置は下のようになる.

$$\text{====} \quad \alpha - 1.618\beta$$



$$\text{||} \quad \alpha + 2\beta$$

□

(2) 共鳴安定化がない極限構造でのエネルギーは各分子について

$$(I) E_{\text{lim}} = 5\alpha + 4\beta, \quad (II) E_{\text{lim}} = 6\alpha + 4\beta \quad (III) E_{\text{lim}} = 4\alpha + 4\beta$$

であり、一方ヒュッケル法による全 π 電子エネルギーは

$$(I) E_{\text{tot}} = 2(\alpha + 2\beta) + 3(\alpha + 0.618\beta) = 5\alpha + 5.854\beta$$

$$(II) E_{\text{tot}} = 2(\alpha + 2\beta) + 4(\alpha + 0.618\beta) = 6\alpha + 6.472\beta$$

$$(III) E_{\text{tot}} = 2(\alpha + 2\beta) + 2(\alpha + 0.618\beta) = 4\alpha + 5.236\beta$$

だから、

共鳴安定化エネルギーは

$$(I) \Delta E = E_{\text{lim}} - E_{\text{tot}} = (5\alpha + 4\beta) - (5\alpha + 5.854\beta) = -1.854\beta$$

$$(II) \Delta E = E_{\text{lim}} - E_{\text{tot}} = (6\alpha + 4\beta) - (6\alpha + 6.472\beta) = -2.472\beta$$

$$(III) \Delta E = E_{\text{lim}} - E_{\text{tot}} = (4\alpha + 4\beta) - (4\alpha + 5.236\beta) = -1.236\beta$$

である。□

(3)

アニオンになりやすい。ラジカルからアニオンへの電子親和力、カチオンへのイオン化ポテンシャルは

ともに $|\alpha + 0.618\beta| = -(\alpha + 0.618\beta)$ でありアリルでの基準値 $-\alpha$ より大きい値になっている ($\beta <$

0 に注意)。つまりイオン化エネルギーが大きいのでカチオンになりやすく、電子親和力が大きいのでアニオンになりやすい(アリルラジカルと比して)。また、(2)の結果よりアニオンになると共鳴安定化エネルギーが増大するが、このことからアニオンになりやすいと考えられる。(206字) □

※いまいよく分からない問題。あとで訂正するかも。

問5

まず、沸点はその分子に働く分子間力が大きいほど高くなることに注意する。なぜなら分子間力が大きいほど、それに打ち勝って物体を気体にするためには大きな熱エネルギーが必要になるからである。

さて、表を見ると、水以外のアルコールについては、分子が大きくなるほど沸点が高くなることが分かる。これは、巨大な分子になるほど分子の分極率が大きくなって(ロンドンの)分散力が大きくなり、より大きな分子間力が働くからである。水だけがその分子の大きさに比して異常に高い沸点を示しているが、これは水分子間の強力な水素結合のためである。アルコールも分子間に水素結合があるが、表のアルコール分子は分子1個につき1つの水素結合しかつけれないのに対し、水分子は分子1個につき複数(液体では3~4個)の水素結合がつかれるため、同程度の大きさのメタノールより大きな分子間力がはたらき、沸点が高くなっている。□

<解説>

問1

波動関数の規格化乗数を求める問題。規格化やら球座標での積分やら、詳しい解説は07年の解答にあります。

問2

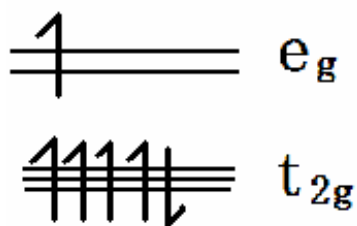
07年にも似た問題がありましたが、こっちはノーヒントで磁性を答えるという無理ゲー。配位子の強さなんて普通知らないよね!!

※ちなみに配位子の強さは(配位子場分裂の大きさは)

$I^- < Br^- < S^{2-} < SCN^- < Cl^- < N_3^-$, $F^- < OH^- < ox < H_2O < NCS^- < py, NH_3 < en < bpy, phen < NO_2^- < CN^- < CO$ です。 N^- は NO_2 より強いようですが順番が詳しく分かりませんでした。 あ、 en とか $phen$ とかは有機化合物なのであんまり気にしなくて大丈夫です。

以下、最初につくった詳しく書きすぎて余裕で 200 字オーバーになったボツ解答

鉄(II)イオンは原子価軌道として 3d 軌道を用いて配位子と結合を行う。このとき 5 重縮退していた 3d 軌道は配位子場の影響でエネルギーが小さい t_{2g} 軌道(3 重縮退)とエネルギーが大きい e_g 軌道(2 重縮退)に分裂する。これが配位子場分裂である。 $-N^-$ は強い配位子場であってオキシヘモグロビン分子では配位子場分裂が大きいと考えられ、鉄(II)イオンの 6 つの d 電子はエネルギーの小さい t_{2g} 軌道に対をつくって全て収容されると考えられる。このため全電子のスピンの打ち消しあい分子全体のスピン量子数が 0 になるのでこの分子は磁性を持たないと考えられる。しかし温度や圧力などの条件によっては配位子場分裂が小さくなり、6 つの d 電子がフントの規則に従って t_{2g} 軌道と e_g 軌道にスピンを揃えるように収容され(下図参照)、全体として 0 でないスピン量子数をとって磁性をもつようになることも考えられる。



問 3

- (1) よく分かりませんが解答のように「原子軌道同士で結合」 v.s. 「分子全体に広がっている分子軌道で電子を共有」というのが主題だと思います。
- (2) 光照射によって 2 重結合が解けて、回転できるようになるみたいです。そこらへんをちゃんと書くとう解答のようになります。

問 4

- (1)(2)は普通のヒュッケル法の運用問題です。ヒュッケル法については 09 年の解答参照。
- (3)はどう答えればよいのかよく分かりませんが、芳香環の π 電子数が $4n+2$ 個になると安定である、というヒュッケル則に従えばアニオンが安定であることが分かりますから、その方針で解答をつくりました。

問 5

「化学 I・II の新研究」に詳しく載ってそうな問題。分子が大きくなるほど分散力が大きくなるのは、表面積が大きいほど電荷の揺らぎが大きくなってより誘起双極子が生じやすくなるからです。

※完成版！(2010/07/25, 02:00)