

平成21年度物理化学Ⅲ期末試験問題

以下の問1～4を解答せよ。ただし、問4はAもしくはBのいずれかの問題を選択し解答すること。

問1 多電子原子におけるオービタルのエネルギーについての以下の文章を読み問いに答えよ。

水素型原子における $2s$ および $2p$ オービタルの動径分布関数 P を原子核からの距離を r 、 Z を原子番号、 a_0 をボーア半径として図示すると図1のようになる。このとき次の問に答えよ。

- ① 多電子原子では $2s$ 電子と $2p$ 電子のエネルギーはどちらが低くなるか?
- ② ①のようになる理由を図1を参考にして「浸透」と「遮蔽」の2つの言葉を使って説明せよ。

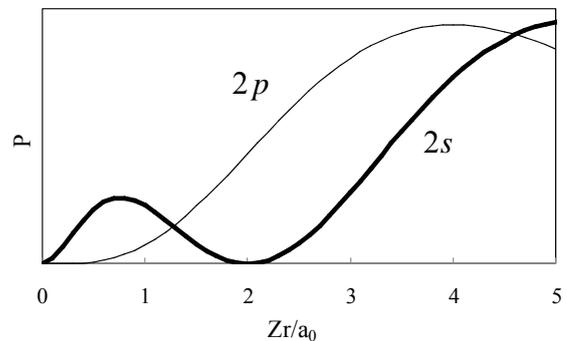


図1 $2s$ および $2p$ オービタルの動径分布関数

問2 原子価結合法について以下の問いに答えよ。

原子価結合法は現在では用いられないが、この理論が導入した用語は現在でも広く使われるため重要である。この方法では電子は分子中のそれぞれの原子の原子オービタルに所属していると考えられる。これにより等核二原子分子の電子構造をうまく説明でき、たとえば(①)の電子構造をもつ窒素からなる N_2 分子では(②)本の(③)結合と(④)本の(⑤)結合があることが容易にわかる。しかしこの方法では、水分子の $H-O-H$ 結合角は(⑥)度となってしまう。そこで、(⑦)と(⑧)の概念が導入された。

(⑦)は最低エネルギーのオービタルにある電子にエネルギーを与えて、エネルギーの近いオービタルへ移すことである。これによりたとえばメタンの $C-H$ 結合が(⑨)本ではなく(⑩)本であることを説明できる。しかし、これでは $H-C-H$ 結合角が 109.5° であることやそれぞれの結合が等価であることを説明できない。これを説明するために導入されるのが(⑧)という考え方である。これは、 C の(⑪)オービタルと(⑫)オービタルが干渉しあうことによって形成される(⑬)オービタルを作り出せば良いというものである。この結果得られるオービタルはメタンの場合(⑬)(⑧)オービタルと呼ぶ。このような(⑧)オービタルの概念を利用すると分子の形を容易に類推でき、例えば、(⑭)(⑧)オービタルを持つエチン(アセチレン)は(⑮)形分子である。

注) ①の電子構造は $H: 1s^1$ のように表記すること。ただし閉殻は $[He]$ のように表記してもよい。

問3 3次元の回転運動は周期境界条件から、2つの量子数 l と m_l を用いて表され、各運動量の大きさは $\hbar\sqrt{l(l+1)}$ 、その z 成分は $m_l\hbar$ である。このとき以下の問いに答えよ。

- ① $l=3$ のとき許される回転の方向はいくつに制限されているか?
- ② $l=3$ のときの許される回転の方向を示すベクトル模型を描け。ここで本来 x, y 成分は指定できないが簡単のため、2次元に投影した図を描けばよい。ただし、それぞれの大きさと方向がわかるように数値を書き込むこと。

問4 (選択問題) 次の問AとBのどちらかを選択して答えよ。

問A エテンの π オービタルのエネルギーはヒュッケル近似を用いるとクーロン積分 α と共鳴積分 β を用いて $\alpha+\beta$ 、 $\alpha-\beta$ と表わされる。同様にブタジエン、シクロブタジエンのエネルギーは $\alpha+1.62\beta$ 、 $\alpha+0.62\beta$ 、 $\alpha-0.62\beta$ 、 $\alpha-1.62\beta$ および、 $\alpha+2\beta$ 、 α 、 α 、 $\alpha-2\beta$ である。このとき以下の問いに答えよ。

- ①ブタジエン、シクロブタジエンの分子オービタルエネルギー準位図を書き電子を配置せよ。ブタジエンについてはラベル(1π 等)も付けよ。
- ②ブタジエン、シクロブタジエンの非局在化エネルギーを求めよ。

問B 電子構造の状態を表す項の記号 $^{2S+1}L_J$ について次の問いに答えよ。

- ① $L, S, J, 2S+1$ の名称を記せ。
- ② Be の励起状態 $1s^2 2s^1 2p^1$ に対する項の記号を全て書け。なお、2つのオービタル角運動量量子数を ℓ_1 と ℓ_2 、スピン角運動量量子数を s_1 と s_2 で表すと、 L, S, J はクレブシュゴードン級数として次式で与えられる。

$$L = \ell_1 + \ell_2, \ell_1 + \ell_2 - 1, \dots, |\ell_1 - \ell_2|$$

$$S = s_1 + s_2, s_1 + s_2 - 1, \dots, |s_1 - s_2|$$

$$J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S|$$

解答

問 1

① 2s 電子

② 図から 2s 電子の方が内殻に大きく浸透していることが分かる。従って、2s 電子は 2p 電子よりも弱い遮蔽しか受けない。このため 2s 電子は核からの束縛が強くなる。しかも原子核からの距離も小さいのでこれも核からの束縛が大きくなることにつながる。以上より、2s 電子のほうが原子核からの束縛は強くエネルギーは低くなっている。

問 2

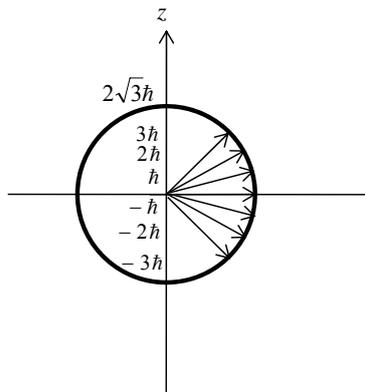
① [He]2s²2p_x¹2p_y¹2p_z¹

② 1 ③ σ ④ 2 ⑤ π ⑥ 90 ⑦ 昇位 ⑧ 混成 ⑨ 2 ⑩ 4 ⑪ 2s ⑫ 2p ⑬ sp³ ⑭ sp ⑮ 直線

問 3

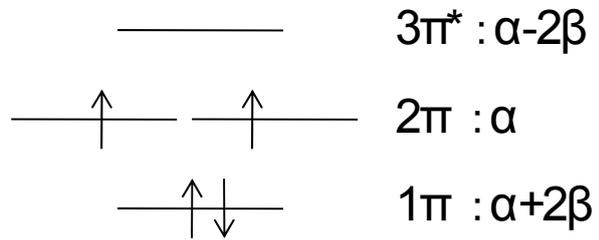
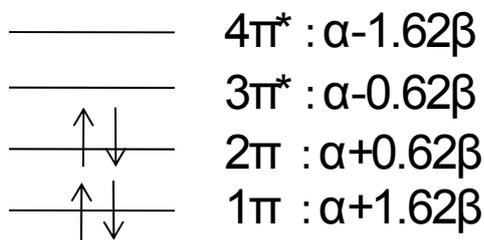
① 2×3+1=7 より 7 つ

② 右図



問 4

問 A



① 下の図

② ブタジエン : 0.48β、シクロブタジエン : 0

問 B P.408 の自習問題 13.10(a)

³P₂, ³P₁, ³P₀, ¹P¹