

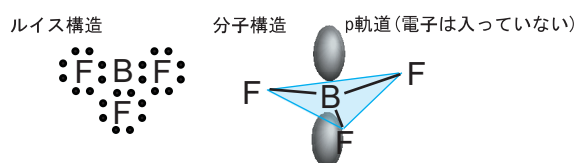
第3章 章末問題 解答

3.1



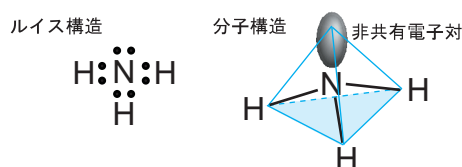
3.2

B原子の価電子は3個なので、 BF_3 のルイス構造は、下図左のようになる。B原子の2s, 2p軌道が sp^2 混成をとって、3つのBH結合の σ 軌道をつくり、H-B-H角が 120° になると、 σ 軌道に入った電子間の反発が最も小さくなる。そのため、 BF_3 分子はB原子を中心においた平面正三角形の構造になる(下図右)。このとき、 sp^2 混成に加わらないp軌道は平面の上下に広がるが、電子が入らない空軌道となる。



3.3

N原子の価電子は5個なので、 NH_3 のルイス構造を描くと下図左のように、3組の結合対と1組の非共有電子対を作るとオクテット則を満たす構造となる。ちょうどメタン(CH_4)分子の場合と同様に電子対の反発を考えると、N原子が正四面体の中心になり、4組の電子対が各頂点を向いた下図右の構造になると予想される。このとき、N原子の2s, 2p軌道は sp^3 混成をとっている。メタン分子は正四面体になるが、非共有電子対は共有電子対(σ 軌道)よりも空間的に広がり反発が大きくなるので、 NH_3 分子では、H-N-H角がメタン分子の 109.5° よりも少し小さく 106.7° であることがわかっている。



3.4

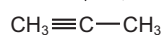
プロペン(プロピレン)およびプロピン(メチルアセチレン)の構造式は以下の通りになる。

プロピレン



二重結合

プロピン(メチルアセチレン)



三重結合

3.5

$\mu = \delta r$ の関係から

$$\delta = \frac{\mu}{r} = \frac{2.76 \times 10^{-30} \text{ C m}}{141 \times 10^{-12} \text{ m}} = 1.96 \times 10^{-20} \text{ C}$$

である。完全なイオン結合の場合は電荷が電気素量 $e = 1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$ となるので、HBr 分子の場合について部分電荷と電気素量を比較すると

$$\frac{1.96 \times 10^{-20} \text{ C}}{1.60 \times 10^{-19} \text{ C}} = 0.122$$

となり、イオン性は 12.2% である。

3.6

波長 500 nm の光子 1 個のエネルギーは 1 章の章末問題 1.1 より、 $3.97 \times 10^{-19} \text{ J}$ である。結合エネルギーが kJ mol^{-1} 単位で表されているので、光子のエネルギーも同じ単位つまり 1 mol あたりに換算すると

$$3.97 \times 10^{-19} \text{ J} \times 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 239 \text{ kJ mol}^{-1}$$

となり、 I_2 の結合エネルギーよりも大きいことがわかる。したがって、 I_2 分子が波長 500 nm の光を吸収すると結合の解離は可能である。

3.7

波長と波数は逆比例の関係にあるので、波数 2349 cm^{-1} の光の波長 λ は

$$\lambda = \frac{1}{2349 \text{ cm}^{-1}} = 4.26 \times 10^{-4} \text{ cm} = 4.26 \times 10^{-6} \text{ m} = 4.26 \mu\text{m}$$

である。

3.8

吸光度の定義 $\alpha = \varepsilon cl$ より、

$$\varepsilon = \frac{\alpha}{cl} = \frac{0.3}{0.010 \text{ mol dm}^{-3} \times 0.1 \text{ cm}} = 300 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

が得られる。

3.9

H_2 分子のレナード・ジョーンズパラメーターは、表 3.4 より $\varepsilon = 0.496 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $\sigma = 283 \text{ pm}$ である。これらの数値と距離 $r = 740 \text{ pm}$ を (3-3) 式に代入すればよい。すると

$$V(r = 740 \text{ pm}) = 4 \times 0.496 \text{ kJ mol}^{-1} \left\{ \left(\frac{283 \text{ pm}}{740 \text{ pm}} \right)^{12} - \left(\frac{283 \text{ pm}}{740 \text{ pm}} \right)^6 \right\} = -6.19 \times 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1}$$

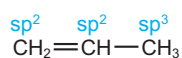
が得られる。

3.10

クロロホルム (CHCl_3) の構造は、基本的にはメタン (CH_4) のような構造をとるが、C-H 結合は C-Cl 結合よりも短く、3つの Cl 原子が底面となる三角錐型構造になっている。電子対の反発に基づいて考察する。Cl 原子は H 原子に比べると電子の数が多いので、 CHCl_3 中の 2つの Cl 原子間の反発は Cl 原子と H 原子の間の反発や CH_4 内の H 原子間の反発よりも大きくなる。したがって、Cl-C-Cl 角の大きさは CH_4 内の H-C-H 角の大きさよりも大きくなると予想される。実測値では、 111.3° であり、 CH_4 の 109.5° よりも確かに大きくなっている。

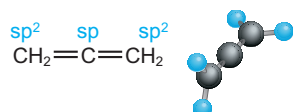
3.11

プロピレン C_3H_6 はエチレン C_2H_4 の H 原子がメチル基 (CH_3) で置換された化合物である。したがって、C 原子の混成のようすはエチレンと同じであり、2つの C 原子両方が sp^2 混成をとっている。



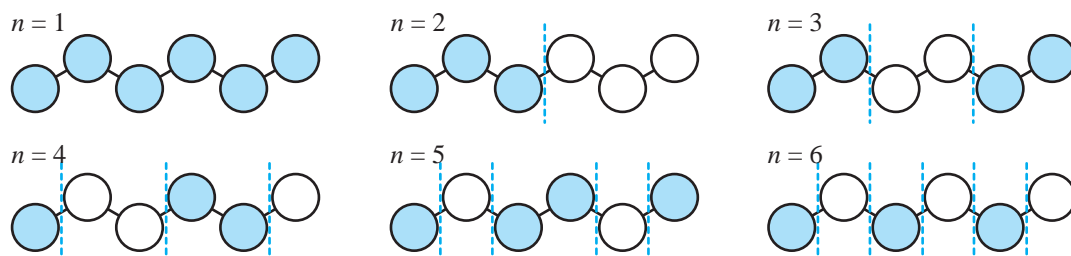
3.12

アレン C_3H_4 は下図に示したように、3つの C 原子がつながっており、両端の C 原子はそれぞれ sp^2 混成をとり、2つの CH 結合を形成している。中央の C 原子は sp^3 混成をとっており、2つの直交する p 軌道を使って両端の C 原子と二重結合を形成している。そのため、下図右に示したように両端の CH_2 の面が直交する構造になる。



3.13

1,3,5-ヘキサトリエンには3つの二重結合があり、その π 軌道は共役し、6個の C 原子の p 軌道から電子を1つずつ出し合い、共役した π 軌道に6個の電子が入った形式になる。共役した π 軌道の中の電子の運動は1次元箱の中の粒子の運動と同じように考えることができる。1次元箱の中の粒子の固有状態の波動関数は、基底状態では波動関数に節がなく、エネルギーが上がるにつれて1つずつ節が増えていく。1,3,5-ヘキサトリエンの π 軌道も同様に考えればよい。問題で与えられている1,3-ブタジエンの概略図を基にすると、1,3,5-ヘキサトリエンの場合は以下の図のようになる。



3.14

1次元箱の中の粒子の固有状態の準位エネルギーは

$$E_n = \frac{h^2}{8mL^2} n^2$$

である。ここに電子の質量 $m = 9.109 \times 10^{-31}$ kg, 箱の長さとして $L = 556$ pm = 556×10^{-12} m, プランク定数 $h = 6.626 \times 10^{-34}$ J s を代入すると

$$E_n = \frac{(6.626 \times 10^{-34} \text{ J s})^2}{8 \times (9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}) \times (556 \times 10^{-12} \text{ m})^2} n^2 = (1.949 \times 10^{-19} \text{ J}) \times n^2$$

となる。 $n = 1$ から $n = 4$ までの準位エネルギーとして

$$E_1 = 1.95 \times 10^{-19} \text{ J}, \quad E_2 = 7.80 \times 10^{-19} \text{ J}, \quad E_3 = 1.75 \times 10^{-18} \text{ J}, \quad E_4 = 3.12 \times 10^{-18} \text{ J}$$

が得られる。

3.15

H₂O 分子全体の双極子モーメント μ と OH 結合部分の双極子モーメント (μ_{OH} とする。) は下図のような関係である。図より

$$\mu = 2\mu_{\text{OH}} \cos\left(\frac{104.5^\circ}{2}\right)$$

であるので,

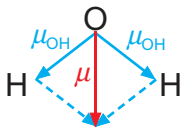
$$\mu_{\text{OH}} = \frac{\mu}{2 \cos(52.25^\circ)} = \frac{6.47 \times 10^{-30} \text{ C m}}{2 \times 0.6122} = 5.28 \times 10^{-30} \text{ C m}$$

が求まる。

余弦定理を用いて,

$$|\mu|^2 = |\mu_{\text{OH}}|^2 + |\mu_{\text{OH}}|^2 - 2|\mu_{\text{OH}}| \times |\mu_{\text{OH}}| \cos(180^\circ - 104.5^\circ)$$

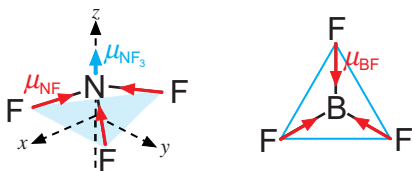
この関係から求めてもよい。



3.16

下図に示したように、NF₃ はアンモニア NH₃ と同様の三角錐構造になっている。分子全体の双極子モーメント μ_{NF_3} は3つの NF 結合部分の双極子モーメント μ_{NF} をベクトルの的に足して求めることができる。このとき、図の xy 平面内の方向は μ_{NF} の xy 平面内の成分が打ち消しあって0となるが、 z 方向の成分は0にはならず、結果として μ_{NF_3} は z 方向のベクトルになる。

一方で、BF₃ は平面正三角形の構造をしているので、3つの BF 結合部分の双極子モーメント μ_{BF} をベクトルの的に足し合わせると、成分どうしが打ち消しあって、 $\mu_{\text{BF}_3} = 0$ となる。



3.17

ランベルト-ベールの法則

$$T = 10^{-\varepsilon c l}$$

より

$$c = -\frac{\log_{10} T}{\varepsilon l} = -\frac{\log_{10} 0.5}{(7.1 \times 10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}) \times (0.10 \text{ cm})} = 4.2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

となる。

3.18

章末問題 3.14 より 1,3-ブタジエンの HOMO と LUMO のエネルギーは

$$E_{\text{HOMO}} = 7.80 \times 10^{-19} \text{ J}, \quad E_{\text{LUMO}} = 1.75 \times 10^{-18} \text{ J}$$

であり、そのエネルギー差は

$$\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} = 1.75 \times 10^{-18} \text{ J} - 7.80 \times 10^{-19} \text{ J} = 9.70 \times 10^{-19} \text{ J}$$

となり、実測の $9.15 \times 10^{-19} \text{ J}$ と近い値が得られる。この結果は、1,3-ブタジエンの共役した π 軌道を 1次元箱の中の粒子の問題とみなして取り扱うことが妥当であることを示している。

3.19

最安定点を求めるためには、 $V(r)$ の 1 次微分が 0 になる点を求めればよい。

$$\frac{dV(r)}{dr} = 4\varepsilon \left\{ \frac{-12\sigma^{12}}{r^{13}} - \frac{-6\sigma^6}{r^7} \right\} = 0$$

この方程式を整理すると

$$6\sigma^6(-2\sigma^6 + r^6) = 0, \quad \therefore r_0 = (2)^{1/6}\sigma$$

が得られる。この $r_0 = (2)^{1/6}\sigma$ を再度 $V(r)$ に代入すると

$$V(r_0) = 4\varepsilon \left\{ \frac{\sigma^{12}}{4\sigma^{12}} - \frac{\sigma^6}{2\sigma^6} \right\} = -\varepsilon$$

となる。