

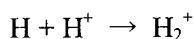
4 章 復習問題

☆確認

- [1] N_2 および H_2O 分子の構造式と電子式を記せ.
- [2] イオン結合とは何か, 具体例を挙げて説明せよ.
- [3] 共有結合とは何か, 具体例を挙げて説明せよ.

☆☆基本

- [1] 反応,



において, 分子が形成されると全エネルギーが低下することを確認せよ. ただし, H 原子の全エネルギー (電子の運動エネルギーと位置エネルギーの和, 1s 準位に相当) は -13.60 eV , 電子がない H^+ イオンの全エネルギーは 0 , H_2^+ の全エネルギーは -16.39 eV であることが実験で判っている.

- [2] 上問[1]で, H_2^+ 分子が形成されるときに放出されるエネルギーを求めよ. また, このエネルギーは何と呼ばれるか.
- [3] 上問[1]で, H_2^+ 分子を解離されるのに必要なエネルギーを求めよ. また, このエネルギーの名称を記せ.
- [4] H_2 分子の分子軌道を H 原子の 1s 軌道の線形結合で組立てよう. 軌道相互作用の原理を用いると, 何個の分子軌道が形成されるか.
- [5] 上問[4]で, より正確な分子軌道を得るために, H 原子の 2s 軌道も取り入れて線形結合を作ると, 何個の分子軌道が形成されるか.
- [6] H_2 分子の結合性軌道 ψ_b は, 一方の H 原子の 1s 軌道を ϕ_1 , 他方の H 原子の 1s 軌道を ϕ_2 とすると, 次式で表される.

$$\psi_b = N(\phi_1 + \phi_2)$$

ここで, N は定数を表す (発展問題[1]参照).

- (1) 分子軌道の概形を描け.
- (2) ψ_b^2 を全空間で積分すると, 次式が得られる.

$$\int \psi^2 dv = N^2 \left(\int \phi_1^2 dv + 2 \int \phi_1 \phi_2 dv + \int \phi_2^2 dv \right) = 1$$

この式にはどのような物理的意味があるか.

- (3) 原子核の距離が変わると, $\int \phi_1 \phi_2 dv$ の値も変わる. とり得る値を示せ. ただし, 原子軌道は規格化されているものとする.
- (4) 結合性軌道 ψ_b は, 対称性から σ 軌道ともよばれる. その対称性とは何か.

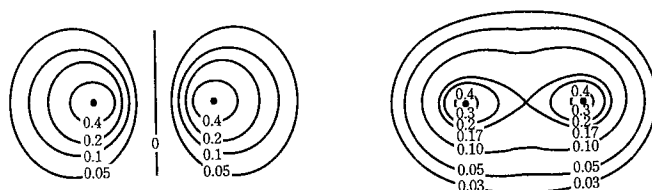
- [7] H_2 分子の反結合性軌道 ψ_a は, 2 個の H 原子の 1s 軌道を ϕ_1 , ϕ_2 とすると, 次式で表される.

$$\psi_a = N(\phi_1 - \phi_2)$$

分子軌道の概形を描け. また, 節の位置も示せ.

- [8] H_2 分子の結合性軌道を $1\sigma_g$, 反結合性軌道を $1\sigma_u$ としたとき, H_2^+ , H_2 , H_2^- 分子における電子配置を記せ. また, 結合エネルギーの最も大きな分子はどれか. 結合距離の最も短い分子はどれか.

- [9] 原子の p 軌道には p_x , p_y , p_z 軌道がある. N_2 のような 2 原子分子において, p 軌道の線形結合からなる分子軌道を考えよう. 慣例として, 分子軸は z 軸にとることにする.
- (1) 分子軌道は何個形成されるか.
 - (2) すべて分子軌道の概形を描け. また, 節の位置を示せ.
 - (3) エネルギーが最も低い分子軌道はどれか.
 - (4) p_x 軌道と p_x 軌道の線形結合によってできた分子軌道は, 対称性によって π 軌道とよばれる. その対称性とは何か.
 - (5) π 軌道は 2 重に縮重している. 縮重とは何か.
- [10] F_2 分子の分子軌道について, 定性的なエネルギーダイヤグラムを描き, 電子配置を示せ.
- [11] He は安定な分子を形成しない. その理由を分子軌道のエネルギーダイヤグラムを使って説明せよ.
- [12] 第 2 周期の原子からなる等核 2 原子分子では, N_2 分子の結合が最も強い. その理由を分子軌道のエネルギーダイヤグラムを使って説明せよ.
- [13] O_2^+ , O_2 , O_2^- 分子において, 最も結合エネルギーの大きな分子はどれか. 結合次数を使って説明せよ.
- [14] 下図は H_2^+ の電子密度を等高線で表したものである. いずれが結合性軌道か. また, その根拠を示せ.



☆☆☆発展 (詳しく知りたい人向き)

- [1] H_2 分子の結合性軌道 ψ_b は, 2 個の H 原子の $1s$ 軌道を ϕ_1 , ϕ_2 とすると,

$$\psi_b = N(\phi_1 + \phi_2)$$

で与えられる. ψ_b を規格化して定数 N を求めよ. ただし, ϕ_1 , ϕ_2 は規格化されており, 重なり積分を S とする.

$$\int \phi_1^2 dv = \int \phi_2^2 dv = 1, \quad \int \phi_1 \phi_2 dv = S$$

ここで, dv は体積要素 ($=dx dy dz$) であり, x, y, z の積分範囲は $-\infty$ から $+\infty$ までである.

- [2] 上問[1]において, ϕ_1 , ϕ_2 軌道間に相互作用がない (ϕ_1 , ϕ_2 という「波」の間で干渉がない. ϕ_1 , ϕ_2 軌道間に重なりがない) と仮定すると, 分子軌道は,

$$\psi_b = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 + \phi_2)$$

で与えられることを示せ.