

物性化学

菊池一雄

2002 年夏学期

[受験した感想]

分かりにくい講義でしたが試験自体は構造化学のレベルが高かった人は無勉強で単位も取れるでしょうし、そうでなくても有機・無機の総合科目をとってればほぼ間違いなく優をとることが出来ます。

[特記事項]

答えにいたるまでの論理の展開を採点の対象とするので、丁寧に記述すること。

真空中の光速 $c_0 = 3.0 \times 10^8 \text{ms}^{-1}$ 、真空の誘電率 $\epsilon = 8.9 \times 10^{-12} \text{Fm}^{-1}$ 、電気素量 $e = 1.6 \times 10^{-19} \text{C}$ 、Planck 定数 $h = 6.6 \times 10^{-34} \text{Js}$ 、 $\hbar = h/2\pi = 1.1 \times 10^{-34} \text{Js}$ 、電子の静止質量 $m_e = 9.1 \times 10^{-31} \text{kg}$ 、Avogadro 定数 $N_A = 6.0 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$ 、Hartree エネルギー $E_h = 4.4 \times 10^{-18} \text{J}$ 、Bohr 半径 $a_0 = 5.3 \times 10^{-11} \text{m}$

1. 以下の問いに答えよ。

- sp^3 または sp^3 混成軌道のどちらかを決定せよ。
- ダイヤモンドとグラファイトにおける化学結合を説明し、それに基づいて両者の物性を説明せよ。
- ダイヤモンドの結晶構造を図示して説明せよ。Avogadro 定数 N_A のひとつに、X 線回折から、単位講師の 1 辺の長さ a を定め、密度 d の測定値とあわせて算出する方法がある。炭素のモル質量を M とおき、 N_A を与える式を導け。
- 塩化ナトリウム (NaCl) 形、塩化セシウム (CsCl) 形および立方硫化亜鉛 (立方 ZnS) 形結晶構造の Madelung 定数の大小関係を、配位数 (結晶構造中の 1 つの原子の周囲に隣接するほかの原子の数) だけから推定するとどうなるか。

2. 以下の問に答えよ。

- ベンゼンの単純 Hückel 分子構造のうち、 ψ_1 と ψ_6 を図示せよ。
- ベンゼンの非局在化エネルギーを説明せよ。
- 直鎖ポリエンにおいて π 電子の数を $2n$ とする。 n が大きいとき、単純 Hückel 分子軌道法は HOMO から LUMO への電子遷移に帰属される光吸収の極大波長 λ を n の一次式として与える。以下の数学公式を用いて、この式を導け。

$$\cos A - \cos B = -2 \sin \frac{A+B}{2} \sin \frac{A-B}{2}$$

$$\sin x \sim x, x \rightarrow 0$$

- $n = 6$ の時、吸収極大波長 λ は 360nm である。上で求めた近似式を手荒く用いたとき、この値とベンゼンの非局在化エネルギー 152kJ mol^{-1} は整合するか (しなくても、がっかりしないこと)。
- プタジエンの励起状態においては、分子の形またはサイズが変わりうることを分子軌道法では π 結合次数を導入して説明する。図 1 を参考にしてどう代わるのか答えよ。

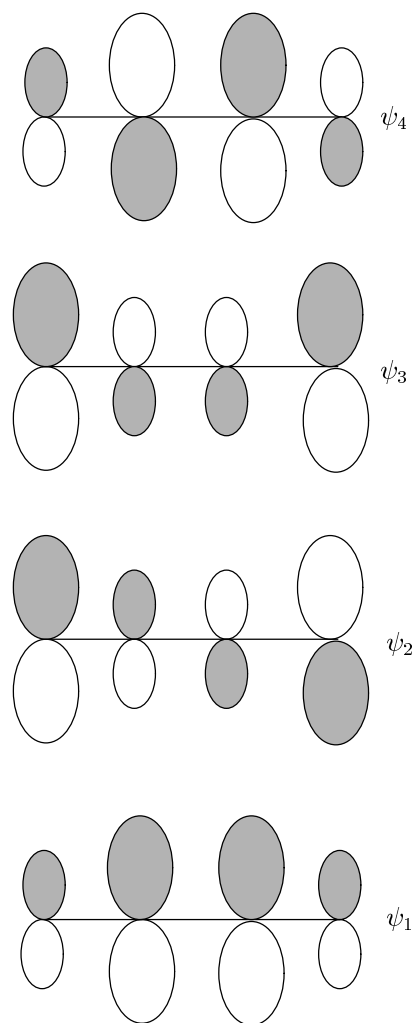


図 1: ブタジエンの単純 Hückel 分子軌道

3. アミノ酸 $\text{RCH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ およびペプチドについての以下の問に答えよ。
 - (a) グリシン ($\text{R}=\text{H}$) がアキラルであることを、分子の持つ対称要素により示せ。
 - (b) L-アラニン ($\text{R}=\text{CH}_3$) の Fischer 投影式を書け。
 - (c) ペプチド結合 -NH-CO- がほぼ平面構造を持つことを、分子軌道法により論ぜよ。
4. 等電子分子の系列 H_2O 、 H_2S 、 H_2Se 、 H_2Te における沸点・融点の分子量に対する変化を説明せよ。
5. 以下の問に答えよ。
 - (a) ヘキサトリエンについて単純 Hückel 分子軌道法で得られる π 分子軌道のうち HOMO と LUMO を、構成原子軌道の位相のみを示す表示法で図示せよ。
 - (b) ブタジエンの熱による閉環反応を、HOMO だけに着目して考察することにする。分子の両端で結合的な σ 結合が出来るためには、それぞれの分子の両端を同旋的または逆旋的にまわす必要がある。どちらにまわすか判定せよ。