

第3回化学A演習レポート

提出日 2019 年 月 日

学年: 学科: クラス: 学籍番号 氏名

【注意】必要に応じて、電気素量 $1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$ 、電子の質量 $m_e = 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$ 、 $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ Js}$ 、光の速度 $c = 3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ を用いよ。その他、必要な定数があれば、その旨明記して使用して良い。

問題1. 水素原子と He^+ 、 Li^{2+} における電子遷移に伴う光の放出について考える。 $n=2$ から $n=1$ の準位に電子遷移が起こるとき、放出する光の波長の比 $\lambda_H : \lambda_{\text{He}^+} : \lambda_{\text{Li}^{2+}}$ を算出せよ。

-解答-

水素様原子の軌道エネルギーは、原子番号を Z とすると、

$$E_n = -\frac{m_e Z^2 e^4}{8\epsilon_0^2 h^2 n^2}$$

と書ける。ここで、 $n=2$ から $n=1$ のエネルギー差は、

$$E_n = -\frac{m_e Z^2 e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{1^2} \right) = -\frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} Z^2$$

となる。ここで、各水素様原子において $-\frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^2}$ は共通であるので、それぞれのエネルギーの比は、

$$\Delta E_H : \Delta E_{\text{He}^+} : \Delta E_{\text{Li}^{2+}} = 1^2 : 2^2 : 3^2 = 1 : 4 : 9$$

となる。したがって、(3.5)式よりエネルギーと波長は逆数に比例するので、

$$\lambda_H : \lambda_{\text{He}^+} : \lambda_{\text{Li}^{2+}} = 36 : 9 : 4$$

となる。

問題 2. 水素原子の 1s 軌道のエネルギーは -13.6 eV である。

- (1) H 原子のイオン化エネルギーを求めよ。
- (2) He^+ の基底電子軌道のエネルギーを求めよ。
- (3) He 原子の第二イオン化エネルギーを求めよ。

解答欄

- (1) イオン化エネルギーは軌道エネルギーの符号を正に変えたものである。よって、水素原子のイオン化エネルギーはそれぞれ 13.6 eV である。

- (2) この場合、 $2e^+$ の電荷をもつ原子核に、 e^- の電荷をもつ電子が束縛されていることを考える。

配付資料の式より

$$E(n) = -\frac{Z^2 m_e e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2} \cdot \frac{1}{n^2} = -13.6 \frac{Z^2}{n^2}$$

- (3) 第二イオン化エネルギーとは、 $\text{He}^+ \rightarrow \text{He}^{2+} + e^-$ に要するエネルギーである。

よって、水素原子類似モデルとして考えることができる。(1)と同様に考えて

第二イオン化エネルギーは 54.4 eV となる。

問題3. 以下の本文をよく読み、(あ)～(け)には下の選択肢の中から最も適当な語句を選びなさい。また、(1)～(3)には有効数字3桁の数値を、(4)には整数の数値、(5)～(7)には e , ϵ_0 , r_e などの本文の記号を用いた計算式・等式を入れなさい。特に、+と-の符号を含めて解答すること。ただし、答案用紙には(あ)～(け)の解答に続いて、(1)～(7)の解答とその求め方を、空欄の記号とともに記しなさい。

- (1) 金属表面にある波長以下の光を照射すると(あ)が放出される。この現象を(い)という。例えば、カリウム金属表面から(あ)を放出させる光のしきい波長が564 nmであるとき、カリウム金属の仕事関数は(1) eVとなる。また、同じカリウム金属表面に波長280 nmの光を照射すると、放出される(あ)の最大並進速度は(2) m/sとなる。
- (2) 水素原子において電子の軌道エネルギー E_n (主量子数 n) は、 m^{-1} 単位のリュードベリ定数 R 、プランク定数 h などを用いて、

$$E_n = -Rhc \frac{1}{n^2}$$

と表される。例えば、水素原子の発光スペクトルの中で、バルマー系列と呼ばれるスペクトルは主に(う)領域に観測される。このバルマー系列の最長波長のスペクトル線が660 nmに観測されたとすると、 $R = (3) \text{ m}^{-1}$ と求められる。また、バルマー系列のスペクトル線のうちで400 nm以下の(え)領域にはじめて観測されるスペクトル線は、 $n = (4)$ からの発光に由来する。

- (3) 水素原子に対するボーアモデルでは、電子が原子核のまわりを等速円運動していると考え。電子と原子核の間の(お)と、電子の(か)とがつり合うと考え、このつり合いは電子の質量 m_e 、速度 v および電子と核の間の距離 r を用いて、等式(5)と表される。また、中心原子核から距離 r における電子のポテンシャルエネルギー U は、 $r = \infty$ において $U = 0$ であるとする、 r などを用いて $U = (6)$ と表される。したがって、等式(5)を考慮しながら、電子の運動エネルギー K を用いてポテンシャルエネルギー U を表すと $U = (7)$ が成り立つ。これをビリアル定理と呼び、水素原子以外でも成り立つ。例えば、水素様原子で原子番号が大きくなると、電子のポテンシャルエネルギー U の絶対値は(き)なり、運動エネルギー K は(く)なるので、 U に対する K の割合は原子番号の増加に対して(け)なる。 U と K のそれぞれは、水素様原子内で電子に働く引力と斥力に相当する尺度と考えられる。

【(あ)～(け)に用いる選択肢】但し、同じ語句を何度選んでも良い。

コンプトン効果・ニュートリノ・可視・大きく・電子・近赤外・中性子・ガンマ線・光電効果・回折・紫外・X線・遠心力・ファンデルワールス力・イオン相互作用・クーロン力・干渉・一定のままに・赤外・小さく・陽子・黒体放射 (←ここまで選択肢)

問題3の解答欄

あ 電子 い 光電効果 う 可視 え 紫外 お クーロン力 か 遠心力
き 大きく く 大きく け 一定のままに

1 $W = hc/\lambda = (6.63 \times 10^{-34} \text{ J s}) \times (3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}) / (564 \times 10^{-9} \text{ m}) = 3.53 \times 10^{-19} \text{ J}$ 単位換算して $W = (3.53 \times 10^{-19} \text{ J}) / (1.60 \times 10^{-19} \text{ J eV}^{-1}) = 2.21 \text{ eV}$ (2.20 eV でも可)

2 同様に 280 nm のエネルギー換算: $7.10 \times 10^{-19} \text{ J}$ $mv^2/2 = 7.10 \times 10^{-19} \text{ (J)} - 3.53 \times 10^{-19} \text{ (J)}$ より $v = 8.85 \times 10^5 \text{ m/s}$ ($v = 8.86 \times 10^5 \text{ m/s}$ または $8.87 \times 10^5 \text{ m/s}$ も可)

3 $E_n - E_m = R \cdot hc (1/m^2 - 1/n^2)$ より $1/\lambda = R(1/2^2 - 1/3^2)$ $R = (36/5) / (660 \times 10^{-9}) = 1.09 \times 10^7 \text{ (m}^{-1}\text{)}$

4 $1/\lambda = 1.09 \times 10^7 \times (1/2^2 - 1/n^2)$ に対して、 λ が 400 nm 以下に初めてなるのは $n = 7$ の時

5 $\frac{m_e v^2}{r} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$ 6 $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ 7 $-2K$

問題 4 水素原子または水素様原子の発光および光電効果に関する以下の設問に答えなさい。

- (1) 水素ガスを封入した放電管から放出される水素原子の発光のうち、波長が 103 nm の光を金属セシウムに照射した。このときに放出される光電子の最大の運動エネルギーは何 eV か。ただし、金属セシウムの仕事関数は 1.90 eV とする。
- (2) 水素原子の主量子数 n の軌道エネルギー E_n が下記の式で表されることに注意して、(1)の波長 103 nm の光は、 n がいくつからいくつへの遷移によって発光しているか答えなさい。

$$E_n = -R \frac{1}{n^2} \quad (R: \text{リュードベリ定数})$$

- (3) Li^{2+} および Be^{3+} は、電子を 1 個しかもたない水素様原子である。これらの発光スペクトルは水素原子の場合と似た系列を示すが、波長が異なる。 Li^{2+} の発光スペクトルの各波長は、 Be^{3+} の発光スペクトルの各波長に比べて、何倍になっているか答えなさい。

【解答欄】

1-1.

$$(1) \quad E_{\max} = \frac{hc}{\lambda} - \phi = \frac{6.63 \times 10^{-34} \times 3.00 \times 10^8}{103 \times 10^{-9} \times 1.60 \times 10^{-19}} - 1.90 = 12.07 - 1.90 = 10.17$$

10.2 eV

$$(2) \quad h\nu = E_n - E_m = R \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) = 12.1$$

$$\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} = \frac{12.1}{13.6} = 0.89$$

この値は $m \geq 2$ では 0.75 以下にしかならないので $m = 1$ 。このとき $n = 3$ を選べば 0.89 になる。

3 → 1

- (3) E_n は Z^2 に比例するので、波長は Z^2 に反比例する。 $\text{Li}: Z=3, \text{Be}: Z=4$ なので、

16/9

【解説】

(1) nm単位で表記した光のエネルギーを、eV単位に変換できるかを問う問題です。

(2) (1) で照射した光のエネルギーは、eV単位で 12.1 eV です。このエネルギーの光が放出される過程での量子数変化を、この問題では求める必要があります。一般には、いろいろな組み合わせがありそうですが、水素原子の量子準位構造から、12.1 eV の光になるには、考えられる組み合わせは多くないことに気づく必要があります。励起状態にある水素原子から発光できる最大のエネルギーは、始状態 $n=\infty$ から終状態 $m=1$ の時に、13.6 eV です。終状態を $m=1$ にしないと、とても 12.1 eV の光は放出されないと予想できるかがポイントです。なぜなら、終状態を $m=2$ にしてしまうと、最大で 3.4 eV の光にしかならないからです。量子数 m を終状態、量子数 n を始状態とすると、放出される光のエネルギーは解答にあるように書けますから、 $m=1$ を代入して、 n の値を求めます。

(3) 水素様原子のエネルギー準位 E_n が Z^2 に比例することを踏まえて、エネルギーと光の波長は逆数の関係になっていることを考え合わせて答える必要があります。エネルギー間隔は、 Li^{2+} のほうが、 Be^{3+} に比べて 9/16 倍と狭く、逆に遷移波長の間隔は、 Li^{2+} のほうが 16/9 倍と広がっています。