慶應専用

化学Ａ

パターン別解法

最初に

過去１０年、化Ａの出題はワンパターンだ。

これを逆手にとってその解法パターンのみに集中し、
最短時間で化Ａの点数が取れるよう工夫した。

「量子化学はよくわからないけど単位を取りたい！」
という人の助けになると思うｗ

以下の化学Ａ頻出９パターン
「量子数問題」
「水素様原子」
「光子と電子のエネルギーと運動量」
「１次元の箱」
「波動関数」
「混成軌道」
「原子の電子配置」
「HOMO,LUMO 問題」
「等核２原子分子」（←手書きなので別ファイル）

それぞれについて、

そのテーマの問題を解くために必要な知識のまとめ
→対応する過去問を解く

という形式で書いた。

このプリントは過去問をやる前の架け橋として使ってもいいし、
過去問でわからんところが出た時に参照する感じで使ってもいい。

とりあえず過去問は絶対やっといたほうがいいよ！

質問等あれば、３年物情 加茂まで！　　yugoway@gmail.com

［量子数問題］

頻出かつ簡単な問題。

まずは、名前を覚える。

n：主量子数、l：方位量子数、m：磁気量子数、(m_s：スピン磁気量子数)

解法

★l は、$0 \leq l \leq n-1$を満たす整数(l=0, 1, 2…は、s, p, d…状態に対応)

★m は、$-l \leq m \leq l$を満たす整数

★m_sは回転の方向を意味する値で、$\frac{1}{2}$か$-\frac{1}{2}$（←あまり出ない)

★上のルールに従って(n, l, m)の組み合わせを書き出す。

組み合わせの総数が縮重の数。

じゃあ早速過去問！

2008 年度問 1(1)のア

n=3 でエネルギーは(ア)重に縮重している。

解答：$n=3$ってことは、$0 \leq l \leq 2$

$l=0$のとき、$0 \leq m \leq 0$、なので、(n, l, m)は、(3, 0, 0)

$l=1$のとき、$-1 \leq m \leq 1$、なので、(n, l, m)は、(3, 1, −1) (3, 1, 0) (3, 1, 1)

$l=2$のとき、$-2 \leq m \leq 2$、なので、(n, l, m)は、(3, 2, −2) (3, 2, −1) (3, 2, 0) (3, 2, 1) (3, 2, 2)

以上全部で 9 パターン。よって答えは 9

☆覚えると楽☆

縮重の数は一般に n^2

2006 年度 2(b)

2p 状態にある電子が取りうる量子数(主量子数 n、方位量子数 l、磁気量子数 m_l、スピン磁気量子数 m_s)の値をすべて書きなさい。

解答:$n=2$だから$0 \leq l \leq 1$。p 状態なので l=1。よって(n, l, m)は、(2, 1, −1) (2, 1, 0) (2, 1, 1)。

本問は珍しくスピン磁気量子数も聞いてきた。各状態に付き$\pm\frac{1}{2}$を考慮。

(n, l, m, m_s)

$=(2,1,-1,\frac{1}{2})\ (2,1,0,\frac{1}{2})\ (2,1,1,\frac{1}{2})\ \ (2,1,-1,-\frac{1}{2})\ (2,1,0,-\frac{1}{2})\ (2,1,1,-\frac{1}{2})$

[水素様原子]

最頻出のこのテーマとて覚えることはそんなにないんだな。

水素様原子って何？

電子が1個しか無い状態の原子のこと。

例えば、Li^{2+}とか。

水素様原子のエネルギーの公式

$$E_n = -R\frac{Z^2}{n^2}\left(= -\frac{m_e e^4}{8{\varepsilon_0}^2 h^2}\frac{Z^2}{n^2}\right)$$

Zは原子番号（原子核の有効核電化）。

イオン化エネルギーIE

イオン化エネルギーとは電子を無限大までぶっ飛ばすのに必要なエネルギーのこと。

$$IE = E_\infty - E_n = R\frac{Z^2}{n^2}$$

ちなみに第nイオン化エネルギーとは、端から順番に電子をぶっ飛ばしていくとしてn番目の電子についてのIEのこと。

これだけで解ける過去問はたくさんある。ほんの1部を紹介。

2008年度問(2)、

(2)水素様原子の具体例を、アルファベットNで始まる元素記号の原子について、水素様原子として表記して、原子番号の小さい順に2つ挙げなさい。

解答：Nで始まる元素記号はN,Ne。

原子核はそれぞれN：+7、Ne：+10なので、

電子1個分マイナスして、

答えは N^{6+},Ne^{9+}

2008年度問2 (3)
水素原子に比べて、水素様原子ではポテンシャルエネルギーはZ倍になり、かつ、動径rに関する広がりは1/Zになることを考慮して、水素様原子のエネルギー準位E_nを書き表しなさい。

解答：さっきの続きの問題。なんかいろいろ書いてあるけど、公式書くだけ。

$$\mathbf{E_n = -R\frac{Z^2}{n^2}}$$

2007年度問2 (B)
原子番号の大きな元素ほど1s軌道のエネルギーは(B)している。

解答：全問の公式のとおり、原子番号Zがでかくなるほど、エネルギー準位は小さくなる（負の値であることに注意)。よって、**安定**

2008年度問2(4)
基底状態のLiの第3イオン化エネルギーを、J単位で求めなさい。
ただし、R=13.6eV、e=1.60×10^{-19}[C]

解答：Li は原子番号3より、Z=3。

$$\begin{aligned}\mathrm{IE} &= \mathrm{E}_\infty - \mathrm{E}_3 \\ &= 13.6 \times \frac{3^2}{1^2}[\mathrm{eV}] \\ &= 13.6 \times \frac{3^2}{1^2} \times 1.60 \times 10^{-19}[\mathrm{J}] \\ &\approx \mathbf{1.96 \times 10^{-17}[J]}\end{aligned}$$

※注意※
eV単位のエネルギーは電子の電荷をかけるとJ単位になる。

このテーマは得点源だけに、確実に取りたい。
実はこのテーマは、電磁波との複合問題が頻出なので、次にそれを取り上げる。

[光子と電子のエネルギーと運動量]

アインシュタインは、光は波の性質だけでなく粒子の性質ももっていることを示した。
便乗してド・ブロイは、電子は粒子の性質だけでなく波の性質ももっていることを示した。

光子（電磁波）のエネルギーと運動量の公式

$$E = h\nu\ (= \frac{hc}{\lambda})、p = \frac{h}{\lambda}\ (= \frac{h\nu}{c})$$

電子のエネルギーと運動量の公式

$$E = h\nu \quad 、p = \frac{h}{\lambda}$$

特に電子が波であることをド・ブロイ波といい、λをド・ブロイ波長という。

電子のエネルギー準位が落ちた場合、その分のエネルギーはどこへいくのか。
エネルギー保存則から消えることはないはずだ。
実は、電磁波が発生してエネルギーを発散する。

これが先に述べた水素様原子との複合問題のパターンで、電子が n から n’に移動したとき、発生（もしくは吸収）する電磁波についてエネルギー保存より、

$$\frac{hc}{\lambda} = E = RZ^2(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2})$$

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{R}{hc}Z^2(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2})$$

ここで$\frac{R}{hc} = R$と置きなおすと以下のリュードベリの公式を得る

電子の移動で発生（または吸収）する電磁波の波長に関する公式

$$\frac{1}{\lambda} = RZ^2(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2})$$

ここで$\frac{1}{\lambda}$を波数と呼ぶ。

そんじゃあこのタイプの過去問を１つ。

2007年度1 下線部とC,D

いま、十分大きなエネルギーをもった電子線を多電子原子に照射して、<u>水素様原子を生成したとき、水素様原子内の電子が、より高いエネルギー準位から1s軌道に落ちると発光する。</u>その光の(C)は、核電荷の(D)に比例する。

［下線部に関する設問］

主量子数n=2の軌道から主量子数n=1の軌道に、電子が落ちる際に放出される光の波長を考える。水素原子で122nmであるとき、カリウムの水素様原子では、何nmになるか？

解答：電子の移動で生じる電磁波の波長公式（リュードベリの公式）

$$\frac{1}{\lambda} = RZ^2\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2}\right)$$

より、(C)波数 (D)２乗

水素はZ=1、カリウムはZ=19なので、

$$\frac{1}{122 \times 10^{-9}} = R1^2\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2}\right)$$

$$\frac{1}{\lambda_k} = R19^2\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2}\right)$$

両辺を割ると、

$$\frac{\lambda_k}{122 \times 10^{-9}} = \frac{1}{19^2}$$

よって、

$$\lambda_k = 0.388 \times 10^{-9}[\mathrm{m}] = \mathbf{0.388[nm]}$$

[１次元の箱]

シュレディンガー方程式は３次元の微分方程式で、俺らレベルの数学で解けるわけがない。
ところが、１次元に近似すると解けるケースがある。
それが「１次元の箱問題」だ。
ところがいくらこの場合シュレディンガー方程式が解けるといっても激ムズなので、解く過程はテストにここ１０年出てない。
では何が出るのか？それは解いた結果だけだ。

１次元の箱ときたら、

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

ただし、a は箱の長さ。

水素様原子のエネルギーの式と間違えないように。

2007 年度 2(1)
長さ a の１次元の箱の中に質量 m_e の電子が閉じ込められている。量子論では、電子の定常状態のエネルギーは量子化され、

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

である。Plank の光量子仮説により、この定常状態の量子数が n→n−1 と変化するときに付随する光の振動数 $\nu_{量子}$ を h, n, m_e, a を使って表しなさい。

解答：なんと公式は問題文で与えられている。実はほとんどの問題で与えられるのだ。

$$E = E_n - E_{n-1} = \frac{h^2 n^2}{8 m_e a^2} - \frac{h^2 (n-1)^2}{8 m_e a^2} = \frac{h^2 (2n-1)}{8 m_e a^2}$$

ここで光子のエネルギーの式

$$E = h\nu_{量子}$$

２式から、$\boldsymbol{\nu_{量子} = \frac{h(2n-1)}{8 m_e a^2}}$

一次元の箱問題はいろいろな複合テーマで出る。今後も何回も解くことになる。

[波動関数]

Ψという文字を見た瞬間に、「あっ、シュレディンガー方程式が出てしまった」と思いその問題を捨ててしまうという悲劇。超もったいない。
シュレディンガー方程式は出なくても波動関数Ψは頻出。得点源だ。

波動関数で覚えること
① ２乗して積分すると電子の存在確率がわかる。
それは、r の関数として得られ、動径分布関数と呼ぶ。
② 波動なので+と−がある。

数学の積分能力が問われる。

2007 年度 2(4)
古典論では、区間 0<x<b(<a)に電子が存在する確率は b/a である。量子数の波動関数が、$\phi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n\pi x}{a}$であることを用いて、n が大きい極限では量子力学によっても、その存在確率は b/a になることを、積分計算を用いながら示しなさい。

解答：積分区間は、$0 < x < b$

$$P(r) = \int_0^b \left|\phi_n(x)\right|^2 dx = \frac{2}{a}\int_0^b \sin^2\frac{n\pi x}{a}dx$$

ここで半角の公式、

$$\sin^2\theta = \frac{1-\cos 2\theta}{2}$$

を利用する。

$$\sin^2\frac{n\pi x}{a} = \frac{1-\cos\frac{2n\pi x}{a}}{2}$$

よって、

$$P(r) = \frac{1}{a}\int_0^b (1-\cos\frac{2n\pi x}{a})dx$$

$$= \frac{1}{a}\left[x - \frac{a}{2n\pi}\sin\frac{2n\pi x}{a}\right]_0^b = \mathbf{\frac{b}{a}}$$

[混成軌道]

混成軌道を「量子化学」の参考書で勉強するならば、何時間かかるか分からない。
だが「化 A」の混成軌道ならば、5 秒で学べる。

★混成軌道ときたら、

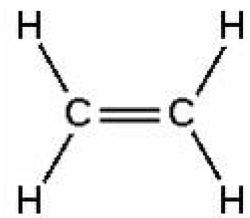
sp^x 混成軌道：ただし、x=(炭素の結合方向の数)−1

こんだけ。これで問題が解けるのだからしょうがない。

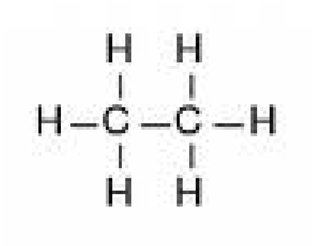
2003 年度問 3

エチレン、エタン、アセチレンの C 原子は、いずれも混成軌道を含み、それぞれの混成の種類は（ウ）（エ）（オ）である。

解答：



どちらの炭素も結合方向３。
→sp^2 混成軌道

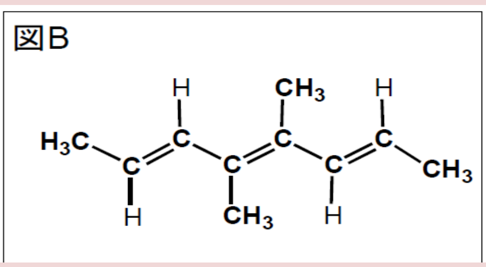


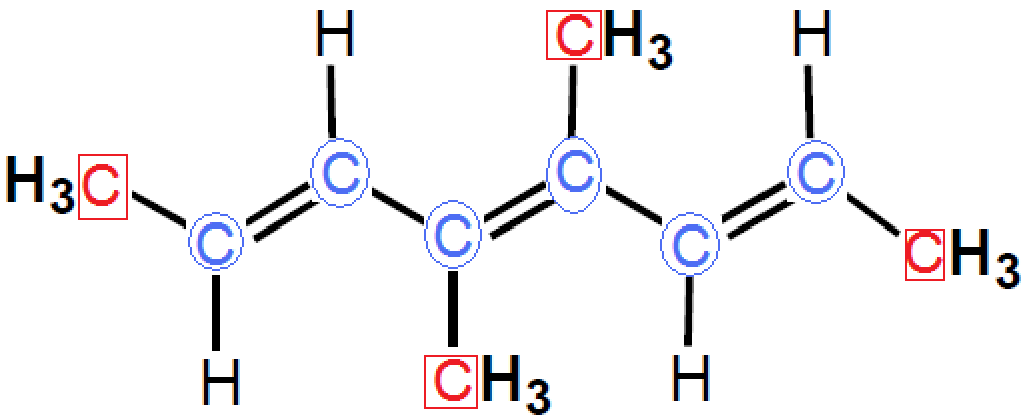
結合方向４。
→sp^3 混成軌道

結合方向２。
→sp 混成軌道

2008 年度 3(ケ)

分子式が$C_{10}H_{16}$ の化合物（図B）に含まれる炭素原子の混成軌道をすべて挙げると、（ケ）混成だけが存在しない。





上図で、四角で囲まれた炭素原子は 4 方向→sp^3 混成軌道
　　　　丸で囲まれた炭素原子は 3 方向→sp^2 混成軌道
よって存在しないのは、**sp 混成軌道。**(混成軌道は全部でこの 3 つだけ)

2003 年度問 3
1,3-ブタジエン（A とする）と1,3-ブタジイン（CHCCCH：別名ジアセチレン B とする）の2つの分子について、それぞれの分子中の炭素原子の混成の種類を答えなさい。

解答：

A　$CH_2 = CH - CH = CH_2$　なので、結合方向 3 から **sp^2 混成軌道**。

B　$CH \equiv C - C \equiv CH$　なので、結合方向 2 から **sp 混成軌道**

[原子の電子配置]

まずは囲みの中を覚える。

★まず軌道の順番を覚える。
1s→2s→2p→3s→3p→4s→3d→…
とりあえずこれくらいで十分。小さい順に電子は入っていく。

★1 スペースあたり 2 個の電子が入る。
　各軌道ごとに持っているスペースの数は異なる。
　s 軌道：1 スペースを持つ→2 個まで電子を収容できる。
　p 軌道：3 スペースを持つ→6 個まで電子を収容できる。
　d 軌道：5 スペースを持つ→10 個まで電子を収容できる。

★電子はなるべく空のスペースから入っていく。

◎スペースとは、二人掛けの座席みたいなもんだ。
例えば、p 軌道とは二人掛けの座席が 3 つある車両みたいなもの。
p 軌道に最初に入る電子は、3 つの座席のうちのどれか一つに座る（2px）。ここで、2 番目に入ってくる電子は、最初の電子と同じ座席には入らず、違う座席に入る（2py）。3 番目の電子も残りの誰も座っていない座席に座る (2pz)。電子はなるべく隣に座りたくないのだ。
さて 4 番目の電子。3 つのスペース全てに電子が入っているため、しょうがなく誰かの隣に座るしかない。そこで（2px）に座る。そんな感じである。
隣にだれも座っていない電子のことを、不対電子という。
（注)「スペース」って俺が勝手に名付けたけど、本当は「軌道」。

速攻で過去問。

2008 年度問 1(4)
原子番号が3 から12 の元素のうちで、基底状態において不対電子の数が最も多い原子は、（ キ ）であり、その電子配置は以下の例 1 にならって示すと（ ク ）となる。（例 1）He：$(1s)^2$

解答：原子番号 3 から 12 の中では、p 軌道で 3 個の電子が別々のスペースに入っているとき不対電子が 3 個となり最大。よって電子配置は次のようになり、これが(ク)の答え。
$(1s)^2(2s)^2(2p)^3$ または**$(1s)^2(2s)^2(2px)^1(2py)^1(2pz)^1$**
原子番号は 7 なので、(キ)**N**

[HOMO,LUMO 問題]

HOMO は最高被占軌道、LUMO は最低空軌道。そんなことはどの本にだって書いてある。
ところが、肝心の「求め方」についてはなぜかどこにも書かれていない。
ここでハッキリさせるぞ。次のルールを覚えればいい。

★HOMO の求め方

HOMO に関しては 2 通りを使い分ける。

① 軌道が与えられている場合→電子が入っている 1 番上の軌道の主量子数。

② 有機化合物の場合→2 重結合の数。

★LUMO の求め方

LUMO=HOMO+1

ただ HOMO,LUMO 問題はほとんどが複合問題として出題され、その典型が「最低光吸収」の問題。なんと、2008,2007,2004,2003,2000 で出題されている。頻出にも程がある。やりすぎだろ、マジで。

次の問題は PART1 で学習した、「1 次元の箱」「光子と電子のエネルギーと運動量」の知識を要する。知の総力戦。

2003 年度問 3(サ)(シ)

エチレンのπ電子を 1 次元の箱の中の粒子と見なし、この箱の長さを 1.34 Å とする。このとき、HOMOに対応する軌道の量子数nは（サ)である。また、HOMO からLUMO へ光励起するときの吸収波長は（シ）(nm)となる。 ここで必要なら、電子の質量me= 9.11 x 10-31 kg, プランク定数 h = 6.63x 10-34 Js, 光速 c = 3.0 x 108 ms-1 を用いること。

解答：エチレンは有機化合物。二重結合の数は 1 個。よって HOMO=1。(サ)1
LUMO=1+1=2。電子が励起するのに必要な最低エネルギーで済むのは、HOMO から LUMO への光励起で n：1→2。1 次元の箱だからエネルギー表記は$E_n = \frac{h^2n^2}{8m_ea^2}$。

よって、$E = E_2 - E_1 = \frac{h^2 2^2}{8m_ea^2} - \frac{h^2 1^2}{8m_ea^2} = \frac{3h^2}{8m_ea^2}$ となる。吸収される電磁波のエネルギーは$E = \frac{hc}{\lambda}$

２式より、$\frac{3h^2}{8m_ea^2} = \frac{hc}{\lambda}$

λについて解くと、

$$\lambda = \frac{8m_e a^2 c}{3h}$$

a=1.34×10^{-10}[m], me= 9.11×10^{-31} [kg], h = 6.63×10^{-34} [Js], c = 3.0 ×10^{8} [ms-1]
を代入すれば、$\lambda = 19.7 \times 10^{-9}$[m]= $\mathbf{19.7[nm]}$←（シ）

2008 年の問題もやってみよう。

> *2008 年度問 3(3)*
> 1 次元の箱のモデルを仮定してブタジエン分子のπ電子の励起を考える。最も低い励起状態の生成に必要なエネルギーをE_0 とするとき、次に高い励起状態の生成に必要なエネルギーをE_0 を用いて表しなさい。

解答：模範解答が詳しいので、そのまま転載。
最低励起状態の生成に必要なエネルギーE_0 は、HOMO の量子数がn=2, LUMO の量子数がn=3 だから、

$$E_0 = E_3 - E_2 = \frac{h^2 3^2}{8m_e a^2} - \frac{h^2 2^2}{8m_e a^2} = \frac{5h^2}{8m_e a^2}$$

次に高い励起状態としては、n=2→n=4, n=1→n=3 の 1 電子励起状態とn=2⇒n=3 の 2 電子励起状態などが考えられる。それぞれの励起エネルギーは、

$$E = E_4 - E_2 = \frac{h^2 4^2}{8m_e a^2} - \frac{h^2 2^2}{8m_e a^2} = \frac{12h^2}{8m_e a^2} \qquad E = E_3 - E_1 = \frac{h^2 3^2}{8m_e a^2} - \frac{h^2 1^2}{8m_e a^2} = \frac{h^2}{m_e a^2}$$

$$E = 2(E_3 - E_2) = 2\left(\frac{h^2 3^2}{8m_e a^2} - \frac{h^2 2^2}{8m_e a^2}\right) = \frac{10h^2}{8m_e a^2}$$

であるので、この中でEが1番小さいn=1→n=3 の 1 電子励起状態が 2 番目の励起状態となり、その励起エネルギーをE_0を用いて表現すると、

$$\mathbf{\frac{8}{5}E_0}$$