

化学A期末試験プレ演習

提出日 2019 年 7 月 12 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  $1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$ 、電子の質量  $m_e = 9.10 \times 10^{-31} \text{ kg}$ 、 $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ Js}$ 、光の速度  $c = 3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ 、リュードベリ定数  $R = 13.6 \text{ eV}$  を用いよ。有効数字は3桁で答えよ。

問題 1 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  $97.1 \text{ nm}$  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  $\text{eV}$  か。ただし、金属セシウムの仕事関数は  $1.90 \text{ eV}$  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  $97.1 \text{ nm}$  の光は、 $n$  がいくつかからいくつかへの遷移によって発光しているか、最も近い組み合わせについて答えなさい。また、この発光の系列名を答えなさい。  

$$E_n = -R \frac{1}{n^2} \quad (R: \text{リュードベリ定数})$$
- (3)  $\text{Li}^{2+}$  および  $\text{Be}^{3+}$  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、エネルギーは異なる。 $\text{Li}^{2+}$  の発光スペクトルのエネルギー間隔は、 $\text{Be}^{3+}$  の発光スペクトルと比べて何倍になっているか答えなさい。

【解答欄】

(1)

$$E_{\max} = \frac{hc}{\lambda} - \phi = \frac{6.63 \times 10^{-34} \times 3.00 \times 10^8}{97.1 \times 10^{-9} \times 1.60 \times 10^{-19}} = 12.8 - 1.90 = 10.9 \text{ (eV)}$$

10.9 eV

(2)

$$h\nu = E_n - E_m = R \left( \frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) = 12.8 \quad \left( \frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) = \frac{12.8}{13.6} = 0.94$$

この値は  $m$  が2以上では該当しない。 $m=1$  および  $n=4$  とすると最も値が近くなる。つまり、4から1  
ライマン系列

(3)  $E_n$  は  $Z^2$  に比例するので  $9/16 (=0.563)$

【解説】

(1)  $\text{nm}$  単位で表記した光のエネルギーを、 $\text{eV}$  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、 $\text{eV}$  単位で  $12.1 \text{ eV}$  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、 $12.1 \text{ eV}$  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、 $13.6 \text{ eV}$  です。終状態を  $m=1$  にしないと、とても  $12.1 \text{ eV}$  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  $3.4 \text{ eV}$  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、 $\text{Li}^{2+}$  のほうが、 $\text{Be}^{3+}$  に比べて  $9/16$  倍と狭く、逆に遷移波長の間隔は、 $\text{Li}^{2+}$  のほうが  $16/9$  倍と広がっています。

## 問題 2

- (1)  $F_2$  分子の電子配置を軌道エネルギー順に書きなさい。電子配置は  $(\sigma_g 1s)^2$  のように記すこと。
- (2)  $B_2$  分子と同様な磁気的性質を示す第二周期の元素からなる等核二原子分子とその電子配置を (1) の例にならって書きなさい。
- (3)  $N_2$  分子と  $N_2^+$  イオンのそれぞれの結合次数を答えなさい。
- (4)  $N_2$  分子と  $N$  原子のイオン化エネルギーは、どちらが大きいのか答えなさい。理由を併せて示すこと。
- (5) (4) の  $N_2$  分子と  $N$  原子のイオン化エネルギーの差は 1.1 eV であり、 $N_2$  分子のイオン化エネルギーは 15.6 eV である。 $N_2$  分子の結合エネルギーは 9.9 eV であることを用いて、 $N_2^+$  イオンの結合エネルギーを eV 単位で求めなさい。

### 【解答欄】

【解答】(1)  $F_2$   $(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_g^* 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_g^* 2s)^2 (\sigma_g 2p)^2 (\pi_u 2p_x)^2 (\pi_u 2p_y)^2 (\pi_g^* 2p_x)^2 (\pi_g^* 2p_y)^2$

(2)  $O_2$   $(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_g^* 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_g^* 2s)^2 (\sigma_g 2p)^2 (\pi_u 2p_x)^2 (\pi_u 2p_y)^2 (\pi_g^* 2p_x)^1 (\pi_g^* 2p_y)^1$

(3)  $N_2$  分子 3  $N_2^+$  イオン 2.5 (4)  $N_2$  分子 (5) 8.8 eV

### 【解説】

(1)  $(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_g^* 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_g^* 2s)^2 (\sigma_g 2p)^2 (\pi_u 2p_x)^2 (\pi_u 2p_y)^2 (\pi_g^* 2p_x)^2 (\pi_g^* 2p_y)^2$

原子軌道において軌道のエネルギー準位は、深い方から  $1s < 2s < 2p_x = 2p_y = 2p_z$  となっている。原子軌道同士で作る分子軌道において、原子軌道同士が混成すると結合性軌道と反結合性軌道が作られる。特に反結合性軌道には \* の印をつける。結合軸上に沿って広がる原子軌道同士による結合を  $\sigma$  結合と呼び、結合軸に直交する結合を  $\pi$  結合とよぶ。また結合の中心から見て、分子軌道が対称になっている場合を g、反対称の場合を u と記す。原子軌道における 3 つの 2p 軌道は同じエネルギーをもつが、分子を形成する際に 1 つは  $\sigma$  結合、2 つは  $\pi$  結合に寄与する。 $\sigma$  結合の方が原子軌道の重なりが大きいので、エネルギーは深くなる。化学 A プリント p.22、23 参照。

(2)  $(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_g^* 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_g^* 2s)^2 (\sigma_g 2p)^2 (\pi_u 2p_x)^2 (\pi_u 2p_y)^2 (\pi_g^* 2p_x)^1 (\pi_g^* 2p_y)^1$

$(\pi_g^* 2p_x)$  と  $(\pi_g^* 2p_y)$  軌道はエネルギー的に等価であるため、フントの規則よりそれぞれに 1 つずつ電子が入る。

(3)  $N_2: 3$   $N_2^+: 2.5$

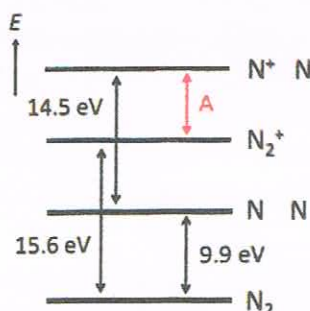
結合次数は  $[(\text{結合性軌道の電子の数}) - (\text{反結合性軌道の電子の数})] / 2$  で与えられる。 $N_2$  分子について考えると 3、 $N_2^+$  の場合には 2.5 となる。化学 A プリント p.23 参照。

(4)  $N_2$  分子

イオン化エネルギーは原子・分子から 1 つ電子を取り除くのに必要な最低のエネルギーである。電子構造を見た場合に、最も高い準位にある電子が取り除かれる。 $N_2$  分子を考えると、最も準位の高い電子は結合性軌道に入っているため、 $N$  原子の 2p 電子の原子軌道に比べて安定化されており、 $N$  原子に比べて  $N_2$  分子のイオン化エネルギーは大きくなる。

(5) 8.8 eV

それぞれのエネルギーの関係を描くと下図のようになる。求めるのは  $N_2^+$  イオンの結合エネルギーなので、図の A の値が求められれば良い。つまり、 $A = (14.5 + 9.9) - 15.6$  を計算する。ここで、イオン化エネルギーは原子・分子から電子を取り去るのに必要なエネルギー ( $N_2 \rightarrow N_2^+$ ) であり、結合エネルギーは分子を原子に分解するために必要なエネルギー ( $N_2 \rightarrow 2N$ ) である。





## 問題 2

- (1)  $F_2$  分子の電子配置を軌道エネルギー順に書きなさい。電子配置は  $(\sigma_g 1s)^2$  のように記すこと。
- (2)  $B_2$  分子と同様な磁気的性質を示す第二周期の元素からなる等核二原子分子とその電子配置を (1) の例にならって書きなさい。
- (3)  $N_2$  分子と  $N_2^+$  イオンのそれぞれの結合次数を答えなさい。
- (4)  $N_2$  分子と  $N$  原子のイオン化エネルギーは、どちらが大きいのか答えなさい。理由を併せて示すこと。
- (5) (4) の  $N_2$  分子と  $N$  原子のイオン化エネルギーの差は 1.1 eV であり、 $N_2$  分子のイオン化エネルギーは 15.6 eV である。 $N_2$  分子の結合エネルギーは 9.9 eV であることを用いて、 $N_2^+$  イオンの結合エネルギーを eV 単位で求めなさい。

### 【解答欄】

- 【解答】 (1)  $F_2$   $(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_g^* 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_g^* 2s)^2 (\sigma_g 2p)^2 (\pi_g 2p_x)^2 (\pi_g 2p_y)^2 (\pi_g^* 2p_x)^2 (\pi_g^* 2p_y)^2$   
 (2)  $O_2$   $(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_g^* 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_g^* 2s)^2 (\sigma_g 2p)^2 (\pi_g 2p_x)^2 (\pi_g 2p_y)^2 (\pi_g^* 2p_x)^1 (\pi_g^* 2p_y)^1$   
 (3)  $N_2$  分子 3  $N_2^+$  イオン 2.5 (4)  $N_2$  分子 (5) 8.8 eV

### 【解説】

- (1)  $(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_g^* 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_g^* 2s)^2 (\sigma_g 2p)^2 (\pi_g 2p_x)^2 (\pi_g 2p_y)^2 (\pi_g^* 2p_x)^2 (\pi_g^* 2p_y)^2$

原子軌道において軌道のエネルギー順位は、深い方から  $1s < 2s < 2p_x = 2p_y = 2p_z$  となっている。原子軌道同士で作る分子軌道において、原子軌道同士が混成すると結合性軌道と反結合性軌道が作られる。特に反結合性軌道には \* の印をつける。結合軌道に沿って広がる原子軌道同士による結合を  $\sigma$  結合と呼び、結合軌道に直交する結合を  $\pi$  結合とよぶ。また結合の中心から見、分子軌道が対称になっている場合を g、反対称の場合を u と記す。原子軌道における 3 つの 2p 軌道は同じエネルギーをもつが、分子を形成する際に 1 つは  $\sigma$  結合、2 つは  $\pi$  結合に寄与する。 $\sigma$  結合の方が原子軌道の重なりが大きいので、エネルギーは深くなる。化学 A プリント p.22、23 参照。

- (2)  $(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_g^* 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_g^* 2s)^2 (\sigma_g 2p)^2 (\pi_g 2p_x)^2 (\pi_g 2p_y)^2 (\pi_g^* 2p_x)^1 (\pi_g^* 2p_y)^1$

$(\pi_g^* 2p_x)$  と  $(\pi_g^* 2p_y)$  軌道はエネルギー的に等価であるため、フントの規則よりそれぞれに 1 つずつ電子が入る。

- (3)  $N_2 : 3$   $N_2^+ : 2.5$

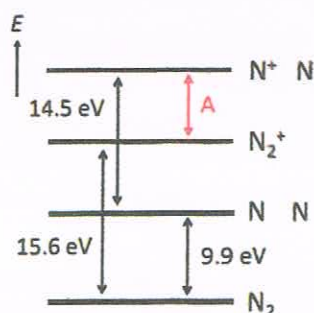
結合次数は  $[(\text{結合性軌道の電子の数}) - (\text{反結合性軌道の電子の数})] / 2$  で与えられる。 $N_2$  分子について考えると 3、 $N_2^+$  の場合には 2.5 となる。化学 A プリント p.23 参照。

- (4)  $N_2$  分子

イオン化エネルギーは原子・分子から 1 つ電子を取り除くのに必要な最低のエネルギーである。電子構造を見た場合に、最も高い準位にある電子が取り除かれる。 $N_2$  分子を考えると、最も準位の高い電子は結合性軌道に入っているため、 $N$  原子の 2p 電子の原子軌道に比べて安定化されており、 $N$  原子に比べて  $N_2$  分子のイオン化エネルギーは大きくなる。

- (5) 8.8 eV

それぞれのエネルギーの関係を描くと下図のようになる。求めるのは  $N_2^+$  イオンの結合エネルギーなので、図の A の値が求められれば良い。つまり、 $A = (14.5 + 9.9) - 15.6$  を計算する。ここで、イオン化エネルギーは原子・分子から電子を取り去るのに必要なエネルギー ( $N_2 \rightarrow N_2^+$ ) であり、結合エネルギーは分子を原子に分解するために必要なエネルギー ( $N_2 \rightarrow 2N$ ) である。



問題3 塩素とヨウ素の電気陰性度をそれぞれ $\chi_{\text{Cl}} = 3.16$ 、 $\chi_{\text{I}} = 2.50$ として以下の設問に答えなさい。

- (1) 二つの原子 A、B の電気陰性度の差は、A、B からなる分子 AB の解離エネルギー $D_{\text{AB}}$ と分子 AA および分子 BB の解離エネルギー $D_{\text{AA}}$  および  $D_{\text{BB}}$  の平均値との差に依存する。次の解離エネルギーを用いて分子 ClI の解離エネルギーを求めなさい。 $D(\text{Cl-Cl}) = 239 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $D(\text{I-I}) = 149 \text{ kJ mol}^{-1}$
- (2) ハロゲン化水素 HX 分子の双極子モーメントの大きさは H と X の電気陰性度の差の絶対値に比例するものとする。 $\chi_{\text{H}} = 2.10$ 、HCl 分子の双極子モーメントを 1.11 D として、HI 分子の双極子モーメントの大きさを D(デバイ)単位で求めなさい。
- (3) HI の結合距離は 0.1604 nm である。HI のイオン結合の度合いは何%か答えなさい。

【解答欄】

解答

- (1) イオン結合の寄与： $96.5 \times (3.16 - 2.50)^2 = 42.0 \text{ kJ/mol}$   
したがって、解離エネルギーは  $42.0 + 239/2 + 149/2 = 236 \text{ kJ/mol}$
- (2)  $1.11 \times [(2.50 - 2.10)/(3.16 - 2.10)] = 0.419 \text{ D}$
- (3)  $0.419/(4.80 \times 1.604) = 5.44\%$

$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ 、 $1 \text{ nm} = 10 \text{ \AA}$  を踏まえて計算する。

