慶應義塾大学理工学部 2011 年度春学期 化学A試験問題 試験時間：90 分

【必要なら次の定数を用いなさい。】 リュードベリ定数 R ＝13.6 eV、プランク定数 $h = 6.63\times10^{-34}$ Js、電子の質量 $m_e = 9.11\times10^{-31}$ kg、電子の電荷 $e = 1.60\times10^{-19}$ C、光速 $c = 3.00\times10^{8}$ ms^{-1}

ボーア半径 a_0 =0.529 Å、真空の誘電率 $\varepsilon_0 = 8.85\times10^{-12}$ C^{2}N^{-1}m^{-2}、円周率 π =3.14

問１ 以下の問に答えなさい。

(1) ナトリウムランプから発する Na D 線の波長は 589 nm である。この波長の光のエネルギーを、eV 単位で示しなさい。

(2) 運動エネルギーが 13.6 eV である電子線のド・ブロイ波長を nm 単位で答えなさい。

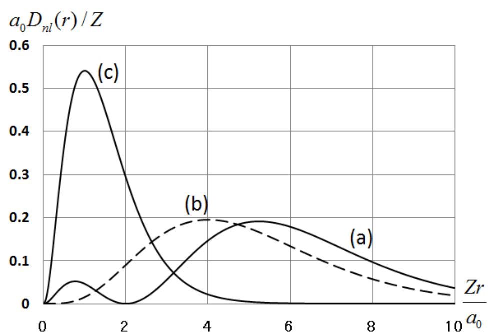
(3) (2)で与えられる電子線を、入射角 45 度で、ある金属の単結晶（格子間隔：d＝0.471 nm）に照射したところ、散乱角 45 度方向に電子線が強く回折された。この回折を電子の波動性として、Bragg の反射条件 $2d\sin\theta = n\lambda$ を用いて考える。この回折での n を求めなさい。（求め方を併せて解答すること。）

問２ 以下の文章を読み、$\boxed{(ア)}$～$\boxed{(ク)}$には、最も適当な語句、記号、数値を入れなさい。

（1）１次元の箱の中（$0 < x < L$)では、$U = 0$ で、それ以外の x では、$U = \infty$であるとき、その１次元の箱の中の電子を考える。電子の物質波の波長をλ、その運動量を p とするとき、2 つの条件、①箱の中で$\boxed{（ア）}$波である、②箱の両端で電子の存在確率が 0 となる、という条件①②を満たすためには、L、λ、および整数 n の間に、$L = \boxed{（イ）}$の関係が必要で、ド・ブロイの関係からλを消去すると $p = \boxed{（ウ）}$となり、電子の運動エネルギーEは量子化される。1 次元の箱の中の電子 1 個が基底状態から、$n = 4$ の状態へ移るためには、その状態間のエネルギー差に等しい光子を吸収する必要がある。この光の波長が 495 nm のとき、箱の長さを有効数値 3 桁で求めると$\boxed{（エ）}$nm となる。

（2）水素原子の中の電子は、3 つの量子数 n, l, m によって記述される。$n = 2$ 状態の水素原子では、$\boxed{（オ）}$種類の l の値をとり、その軌道は全部で$\boxed{（カ）}$重に縮退している。これに磁場を加えると、$\boxed{（キ）}$＝±1 に対応する軌道のエネルギー準位が変化する。このような現象は$\boxed{（ク）}$効果と呼ばれる。

問３ 以下の文章を読み$\boxed{(ア)}$～$\boxed{(シ)}$には下の選択肢の中から最も適当な語句や表式を選び、また$\boxed{(i)}$～$\boxed{(v)}$には選択肢からではなく自分で考えた表式を入れて、文章を完成させなさい。ただし、答案用紙には$\boxed{(ア)}$～$\boxed{(シ)}$の解答に続いて、$\boxed{(i)}$～$\boxed{(v)}$の解答を、空欄の記号とともに記しなさい。



(1) 核電荷が Z の水素様原子を考える。原子核から距離 r の位置にある電子が感じる電場ベクトルの動径成分を $E(r)$ とすると $E(r) = \dfrac{1}{4\pi\varepsilon_0}\dfrac{Ze}{r^2}$ で、このとき 2s と 2p のエネルギー ε_{2s}、ε_{2p} を比較すると$\boxed{（ア）}$である。量子数 nl の動径分布関数 $D_{nl}(r)$ は、動径波動関数 $R_{nl}(r)$ によって $D_{nl}(r) = R_{nl}(r)^2 r^2$ と定義される。右図の(a)は $r = 2a_0/Z$ で 0 になり極大を二つもつので$\boxed{（イ）}$を、(b)は$\boxed{（ウ）}$を、(c)は$\boxed{（エ）}$を表す。

(2) 核電荷が Z の水素様原子において、各原子軌道の平均軌道半径は、次のように表わされる。

$$\bar{r}_{nl} = \int_0^\infty rD_{nl}(r)dr = \frac{3a_0}{2Z}\{n^2 - \frac{l(l+1)}{3}\} \qquad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \quad (式 1)$$

したがって、水素様原子の $\bar{r}_{2s}, \bar{r}_{2p}$ を比べると、右上図からもわかるように$\boxed{（オ）}$である。

(3) 次に、上記と同様に核電荷が Z であるが、K 殻に２個、L 殻に１個（動径座標 r）の電子をもつ原子(以下 Li 様原子とよぶ)を考える。電磁気学の Gauss の法則によると、この L 殻電子が受ける電場 $E(r)$ に寄与する電荷 $Q(r)$ は、半径 r の球内に存在する核電荷と K 殻電子からなり、$Q(r) = \boxed{（カ）}$と表現され、r の単調減少関数である。つまり L 殻電子が $r \to 0$ と原子核に接近すると $Q(r) \to \boxed{(i)}$ となり、K 殻電子による$\boxed{（キ）}$はなくなり、核電荷の全部を感じる。一方、逆に L 殻電子が $r \to \infty$ のとき、核電荷は K 殻電子によって完全に$\boxed{（キ）}$され $Q(r) \to \boxed{(ii)}$となる。この電場 $E(r)$ は $Q(r)$ を用いて$\boxed{(iii)}$と書かれ、水素様原子の場合のように単純に $1/r^2$ に比例する訳ではない。

(4)　Li 様原子において、L 殻電子の動径分布関数（ク）と（ケ）を比べると、原子価殻から $r \to 0$ に接近するとき（ケ）では単調に 0 になるが、（ク）は、原子価領域の極大に加えて、$D_{1s}(r)$ が極大を示す内殻領域にも貫入し小さな極大をもつ。どちらの分布に対しても $Q(r) \equiv$ (ii) と r 依存性がなければ、（ア）が期待されるが、(3)で見たように $Q(r)$ は内殻領域で増大する。このため、L 殻電子はさらに内殻領域の動径分布と電場の大きさに依存した安定化を受ける。特に（ク）の貫入領域においては電場が強く、その小さな極大でも、エネルギーは大きく安定化され（コ）の関係が生じる。

(5)　(2)の水素様電子の場合の $\bar{r}_{2s}, \bar{r}_{2p}$ は、（オ）であった。しかし、多電子原子では(4)で見たように、内殻領域に貫入できる軌道は強く安定化される。この安定化の大きさは、各軌道における有効核電荷 Z^* の違いとして考慮することができ、Li 原子の Z^* の値は、2 s 軌道、2 p 軌道それぞれで 1.26、1.02 である。上記の(式 1)の Z の代わりにこれら Z^* を用いて $\bar{r}_{2s}, \bar{r}_{2p}$ の平均軌道半径を計算すると、$\bar{r}_{2s} =$ (iv) Å、$\bar{r}_{2p} =$ (v) Å となり、Li 原子において $\bar{r}_{2s}, \bar{r}_{2p}$ の大小関係は（サ）となる。このように第 2 周期元素では、$\bar{r}_{2s}, \bar{r}_{2p}$ の差は小さく、その 2s 軌道と 2p 軌道は共に隣接原子の軌道と効率的に重なるため混成が起こる。この原子価軌道の大きさ $\bar{r}_{ns}, \bar{r}_{np}$ の差は、高周期元素になるにしたがって増大し $\bar{r}_{ns} << \bar{r}_{np}$ となることが知られている。このため NH_3 分子の N は、∠HNH=106.7° と孤立電子対を含めて（シ）混成とみなせるが、PH_3 分子の P は、∠HPH=93.3° とほとんど混成しない。

【（ア）～（ク）に用いる選択肢】　遮蔽，　加速，　加重，　減速，　安定化，　不安定化，　sp，　sp^2，　sp^3，
$\varepsilon_{2s} = \varepsilon_{2p}$，　$\varepsilon_{2s} < \varepsilon_{2p}$，　$\varepsilon_{2s} > \varepsilon_{2p}$，　$D_{1s}(r)$，　$D_{2s}(r)$，　$D_{2p}(r)$，　$\bar{r}_{2s} > \bar{r}_{2p}$，　$\bar{r}_{2s} = \bar{r}_{2p}$，　$\bar{r}_{2s} < \bar{r}_{2p}$，
$\{Z - 2\int_0^r D_{2s}(r')dr'\}e$，　$\{Z - 2\int_0^r D_{1s}(r')dr'\}e$，　$\{Z - 3\int_0^r D_{1s}(r')dr'\}e$　　(←ここまで選択肢)

問４　以下の文章を読み（あ）～（お）には下の選択肢の中から最も適当な語句や表式を選びなさい。また、(3), (7)には有効数字３桁の数値を、(1), (2), (4)～(6)には e，ε_0，r_e などの本文の記号を用いた計算式を入れなさい。特に、＋と−の符号には注意すること。ただし、答案用紙には（あ）～（お）の解答に続いて、（1）～（7）の解答を、空欄の記号とともに記しなさい。

正イオンとなって希ガスの電子配置をとる原子と、負イオンとなって希ガスの電子配置をとる原子は、（あ）引力によって（い）結合を形成する。（い）結合を形成する 2 原子分子として、NaCl を考える。

2 原子間の核間距離 r が無限遠（$r = \infty$）に離れた Na 原子と Cl 原子の原子対のエネルギーを 0 とすると、核間距離 $r = \infty$ でのイオン対 Na^+Cl^- のポテンシャルエネルギー $V(r = \infty)$ は、Na 原子のイオン化エネルギー IE(Na) と Cl 原子の電子親和力 EA(Cl)を用いて、$V(r = \infty) =$（1）と表される。

次に、イオン対の核間距離を $r = \infty$ からある距離 r に近づけると、（あ）引力による安定化を受け、その大きさは（2）と書ける。したがって、ある距離 r における原子対とイオン対のエネルギー差 ΔE は、（1）を含めて、以下のように表される。

ΔE　=（1）＋（2）　　　　・・・・［式 a］

Na 原子のイオン化エネルギーは 5.14 eV、Cl 原子の電子親和力 3.62 eV であることを用いて、［式 a］から ΔE が 0 となる核間距離 $r = r_c$ を求めると、（3）Å となる。すなわち、Na 原子および Cl 原子の核間距離 r を（3）Å よりも小さくすると、（う）移動が起こり（え）結合性が増す。

そして、核間距離 r をさらに小さくすると、ある核間距離 r 以下では（お）による強い交換反発力が働く。この交換反発エネルギー $V_{er}(r)$ は B 及び ρ の二つのパラメータを用いて、$V_{er}(r) = B \exp(-r/\rho)$ と表される。したがって、［式 a］に $V_{er}(r)$ の項を加えると、以下の［式 b］のように表される。

ΔE　=（1）＋（2）＋ $B \exp(-r/\rho)$　　　　・・・・［式 b］

イオン対 Na^+Cl^- の平衡核間距離 r_e とすると、核間距離 $r = r_e$ において、［式 b］の ΔE が極小となることから、$B =$（4）と書ける。したがって、［式 b］に $r = r_e$ と $B =$（4）を代入すると、

ΔE=（1）＋（5）[1 −（6）]　　　　・・・・［式 c］

となり、$r = r_e$ における ΔE を表す［式 c］が得られる。この［式 c］に r_e = 2.36 Å、ρ = 0.288 Å を代入して ΔE の極小値を求めると（7）eV となり、これは 2 原子分子 NaCl の結合エネルギーに相当する。

【（あ）～（お）に用いる選択肢】但し、同じ語句を何度選んでも良い。
ボーア理論，　水素，　分子内，　クーロン，　共有，　静電，　フントの法則，　分子間，　配位，
パウリの排他原理，　エネルギー，　イオン，　軌道，　電子，　波動方程式　　(←ここまで選択肢)

化学Ａ2011 年解答　問１　12 点　　問２　24 点　　問３　34 点　　問４　30 点　　合計 100 点

問１　(1)(2)各 4 点、(3)解答 2 点、求め方 2 点　3×4 点＝12 点

(1)　2.11 eV　(2.10、2.12 でも可)　(2) 0.333 nm　(0.332、0.334 でも可)

(3) n=2　(求め方：Bragg の反射条件の式の左辺 $2d\sin\theta$ に d＝0.471 nm、θ=45 度を代入すると、0.666 であるから、(2)の物質波の波長 λ を右辺に代入すると、n=2 での回折であると求まる。)

問２　各 3 点　8×3 点＝24 点

ア：定在（または、定常）　イ：$\dfrac{\lambda}{2}n$　　ウ：$\dfrac{nh}{2L}$　　エ：1.50

オ：２　　カ：４　　キ：m　（もしくは磁気量子数）　ク：ゼーマン（もしくは Zeeman）

問３　各 2 点　17×2 点＝34 点

（ア）$\varepsilon_{2s}=\varepsilon_{2p}$　（イ）$D_{2s}(r)$　（ウ）$D_{2p}(r)$　（エ）$D_{1s}(r)$　（オ）$\bar{r}_{2s}>\bar{r}_{2p}$

（カ）$\{Z-2\int_0^r D_{1s}(r')dr'\}e$　（キ）遮蔽　（ク）$D_{2s}(r)$　（ケ）$D_{2p}(r)$　（コ）$\varepsilon_{2s}<\varepsilon_{2p}$

（サ）$\bar{r}_{2s}<\bar{r}_{2p}$　（シ）sp^3

(i)　Ze　(ii)　$(Z-2)e$　(iii)　$E(r)=\dfrac{1}{4\pi\varepsilon_0}\dfrac{Q(r)}{r^2}$　(iv) 2.52　(v) 2.59

問４　(あ)～(お)、(１)各 3 点　6×3 点＝18 点　(２)から(７)　各 2 点　6×2 点＝12 点　計 30 点

(あ) クーロン　もしくは　静電　(い) イオン (う) 電子　(え) イオン (お) パウリの排他原理

1　IE(Na) – EA(Cl)　　2　$\dfrac{-e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$　　3　1.52×1.60×10^{-19} = $e^2/(4\pi\varepsilon_0 r)$　r = 0.947 (nm) = 9.47 (Å)

4　[式 b]を一回微分してまとめる。　$B=\dfrac{\rho e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_e^{\,2}}\exp\left(\dfrac{r_e}{\rho}\right)$

5・6　　B を代入してまとめると　5　$\dfrac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_e}$　6　$\dfrac{\rho}{r_e}$

7　–3.84（–3.83 及び–3.85 でも可）

【講評】化学Ａでは、考える学問としての化学を皆さんに習得してもらうために、「基本原理を踏まえた理解」を大切にしていますので、高校までの化学とは異なる印象をもつ学生さんもいたかもしれません。期末試験では覚えてきたことをそのまま答えるような問題を極力減らして、基礎原理の理解がどこまでできているかを、与えられた問題を解くことを通して測るように心がけています。問題文の長さは長いですが、読みこなすことができれば解答そのものは難しくないようにしました。ただ、総合力を問われる問題が多くなっていますので物理や数学の基礎知識を活用することになり、とくに今年度の問４は、異核２原子分子の基礎理解に加えて、電磁気学と微積分を正確に使いこなせることが必要で、昨年度に比べて難し

くなったとの印象をもった学生さんも多かったと思います。平均点は 46 点でした。

問 1 は標準的な計算問題です。電磁波の波長と物質波の波長をそれぞれ正しく理解しているかが問われる問題で、(2)で、物質波の波長でなく電磁波(光)の波長を誤答している学生さんが多くいました。正答率は半分ほどでした。

問 2 も標準的な問題です。(1)では、波動関数を求めなくても箱の中の物質波の定常条件からエネルギーを求められることを踏まえて出題しました。正答率は半分ほどでした。

問 3 は、題意に沿って読み解いていくと、遮蔽効果による電子の振る舞いが整理されるようになっていますので、落ち着いて考えることができたかがポイントでした。(5)は 2010 年出題の問 2 の類題です。正答率は比較的高かったです。

問 4 は、イオン結合の 2 原子分子に対して、結合の形成と結合エネルギーを理解しているかを問う問題です。（あ）は、クーロンでも静電でもどちらでも正解です。空欄(2)のクーロンエネルギーの表式を間違えずに解答できれば、あとは正しく微分できると高得点につながる差のつく問題でした。

以上。