

慶應義塾大学理工学部 2021 年度春学期 化学A試験問題 試験時間:90 分

【必要なら次の値を用いなさい。】プランク定数 $h = 6.6 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ 、電子の電荷の大きさ $e = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$ 、光の速度 $c = 3.0 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 、電子の質量 $m_e = 9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$ 、 $1 \text{ D} = 3.34 \times 10^{-30} \text{ Cm}$ 、 $e^2/(4\pi\epsilon_0) = 14.4 \text{ eV}\cdot\text{\AA}$

問1 以下の文章を読み、文中の記号を用いて、(ア) (イ) には適切な等式、(ウ) (オ) (カ) には適切な式を入れなさい。また、(エ) にはイオン式、(キ) (コ) には有効数字2桁の数値、(ク) (ケ) には適切な語句、を入れなさい。

- (1) 核電荷 $+Ze$ を有する水素様原子のボーアモデルについて考える。原子核は静止しており、電子が円運動すると仮定すると、円運動による遠心力とクーロン力の釣り合いから電子の質量 m_e 、速度 v 、電子と核の間の距離 r および真空の誘電率 ϵ_0 を用いて、等式 (ア) が成り立つ。また、電子のもつ角運動量が $\frac{h}{2\pi}$ の自然数倍になると仮定すると、自然数 n を用いて等式 (イ) が成り立つ。(ア) および (イ) の等式から v を消去すると、半径 $r(n) =$ (ウ) (式1) と求められる。この結果より、H 原子における $n=1$ の半径と水素様原子 (エ) における $n=2$ の半径は等しい。一方、電子のエネルギー E は運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの和であり、 Z, e, ϵ_0, r で表すと $E =$ (オ) となる。これに (式1) を代入すると $E(n) =$ (カ) $\cdot \frac{1}{n^2}$ (式2) となる。この (式2) より H 原子の $n=1$ のエネルギーは -13.6 eV と算出される。したがって、 Li^{2+} の励起状態からの発光のうち、 Li^{2+} の基底状態へ緩和する最も長波長側に観測される光の波長は (キ) nm となる。
- (2) 金属ナトリウムの表面にある波長以下の光を照射すると (ク) 効果によって (ケ) が放出された。(ケ) の放出が起こる光の波長のしきい値は 450 nm であった。波長 260 nm の光照射で放出される (ケ) の運動エネルギーの最大値は (コ) eV と求められる。

問2 以下の文章を読み、(ア) ~ (カ) および (ク) (ケ) には適切な数値、数値の組、記号、数式、(キ) には下記の〔語句〕の中から選んだもの、を入れなさい。

- (1) $0 \leq x \leq a$ でポテンシャルが 0、その外側 ($x < 0, a < x$) ではポテンシャルが無限大、となる一次元の箱に閉じ込められた質量 m の粒子について考える。一次元の箱の中のシュレディンガー方程式は (式1) のように書ける。

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = E\psi(x) \quad \cdots (\text{式1})$$

(式1) の解を $\psi(x) = A \sin(kx + \delta)$ とおくと、一次元の箱の両端 ($x = 0, a$) において $\psi(x) =$ (ア) となることから、 $\delta =$ (イ)、 $k =$ (ウ) と求められる。粒子が最も安定なエネルギーをもつ時、粒子が存在する確率が最も高い座標 x は、 $x =$ (エ) である。これに対し、粒子が2番目に安定なエネルギーをもつ時は、粒子が存在する確率が最も高くなるのは、 $x =$ (オ) である (注: (エ)、(オ) には、あてはまるものを全て書きなさい)。

- (2) 水素原子の波動関数は、3つの量子数(主量子数 n 、方位量子数 l 、磁気量子数 m_l) によって決まる。最も低いエネルギーをもつのは、 $(n, l, m_l) =$ (カ) の時であり、このエネルギーの値は、ボーアモデルで得られる最も安定なエネルギーと比べて (キ)。 $(n, l, m_l) =$ (カ) における水素原子の波動関数の動径部分 $R(r)$ は、 $\exp(-r/a_0)$ に比例する。ただし、 a_0 はボーア半径を表す。電子が区間 $r \sim r + dr$ に存在する確率は (ク) に比例し、 $r =$ (ケ) で最大値をもつ。

〔語句〕 大きい・小さい・等しい

問3

3-1. 次の事項を(例1)にならって大きいものから順に並べなさい。ただし、特に断らない限りそれぞれの電子状態は基底状態にあるとし、2つが等しい場合には等号(=)を用いてよい。

(例1) H, He, Li, Be の原子番号の場合、 $\text{Be} > \text{Li} > \text{He} > \text{H}$

- (1) Be_2^+ , O_2 , N_2 , F_2^+ の各分子、分子イオンの結合次数の大きさ。
- (2) Li, N, O, Ne の各原子のイオン化エネルギーの大きさ。
- (3) H 原子, H 原子(2s 状態), He 原子, H_2 分子 のイオン化エネルギーの大きさ。
- (4) 1 eV, 1 J, 光の波数 1 m^{-1} , 光の振動数 1 MHz のエネルギーの大きさ。

3-2. 以下の各問いに答えなさい。

- (5) 原子 A の等核 2 原子分子 A_2 のうちで、安定に存在しない A_2 で最も小さな原子番号の原子は He である。原子番号 3 以降で、 A_2 が安定に存在しない原子の原子番号を、若い順に 3 つ挙げなさい。
- (6) 第 2 周期の原子からなる等核二原子分子のうち、常磁性を示し、負イオンになると結合が弱まる等核 2 原子分子とその電子配置を、(例 2) にならって示しなさい。表記にあたっては p 軌道の p_x, p_y, p_z を区別しなくてよいものとする。 (例2) $\text{Li}_2 : (\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2$

問4 以下の文章を読み、(ア)～(シ)に最も適切な整数または数値(有効数字 2 桁)、語句、用語、記号および元素記号を入れなさい。

- (1) ヨウ化水素 HI の原子間距離は、161 pm である。HI の双極子モーメントの実測値は、0.448 D である。HI の 結合が、純粋なイオン結合であるとする、双極子モーメントは、(ア) D になる。これより、H-I 結合のイオン性は、(イ) % であることがわかる。
- (2) 塩化ナトリウム NaCl の核間距離 r を平衡核間距離から伸ばしていく。二つの原子の軌道が重ならない距離では、Na と Cl のそれぞれがイオン状態のエネルギーはクーロンポテンシャルエネルギーで表され、それぞれが中性状態のエネルギーは核間距離 r に対して一定である。特定の核間距離 (r_c とする)において(ウ)から(エ)に電子移動が起きる。Na のイオン化エネルギーを 5.14 eV、Cl の電子親和力を 3.61 eV として、この r_c を求めると(オ) Å である。
- (3) $\text{H} \cdot (\text{CH}=\text{CH})_6 \cdot \text{H}$ は、炭素原子が(カ)混成をとり、計(キ)個の π 電子をもつ鎖状のポリエンである。分子中で複数の多重結合が単結合を挟んでいる状態では、単結合の炭素-炭素(C-C)間距離が単独の単結合の場合と異なる。このポリエンの単結合の C-C 間距離は、エタンの C-C 間距離よりも(ク)い。これは(ケ) π 電子系が形成された影響である。このような π 電子系の振る舞いは、鎖状の分子内を自由に運動する“一次元の箱の中の自由粒子”として近似できる。一次元の箱の長さが L の場合の軌道準位のエネルギー表式は、プランク定数 h および電子の質量 m_e を用いて $E_n = n^2 h^2 / (8m_e L^2)$ ($n=1, 2, 3, \dots$) で与えられるものとする。このとき、このポリエンの HOMO に対応する量子数 n は(コ)、LUMO に対応する量子数 n は(サ)である。また、このポリエンの光吸収において最も長波長に現れる吸収波長が λ nm であるとする、このポリエンの分子長 L (m) (=箱の長さ)は、 λ, h, m_e および光速 c を用いて(シ)となる。

問 1

(1)

(ア)問題文の指示通り、遠心力とクーロン力のつり合いを式で表せばよいので、

$$\frac{m_e v^2}{r} = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

(イ)電子の角運動量は $m_e r v$ で表される。これが $h/2\pi$ の自然数倍になればよいので、 n を自然数として、

$$m_e r v = \frac{h}{2\pi} n$$

(ウ) 問題文の指示通り、(ア)と(イ)の式から v を消去すれば、

$$r(n) = \frac{\epsilon_0 n^2 h^2}{\pi m_e Z e^2} \quad (\text{式 1})$$

ここで、 r が n に依存することを意識して、 r を $r(n)$ と書き換えた。

(エ) (ウ)の式を定数とそれ以外の部分に分けると、

$$r(n) = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m_e e^2} \frac{n^2}{Z}$$

である。水素原子($Z = 1$)で $n = 1$ のとき、 $n^2/Z = 1$ である。このときの半径と $n = 2$ で等しくなるためには $2^2/Z = 1$ 、すなわち $Z = 4$ であればよい。したがって、核電荷が4の水素様原子である **Be³⁺**が答えとなる。

(オ) (ア)の式の両辺に $r/2$ をかけると、運動エネルギー K は次式で表される。

$$K = \frac{m_e v^2}{2} = \frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 r}$$

また、ポテンシャルエネルギー U は次のようになる。

$$U = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

したがって、電子のエネルギー E は、

$$E = K + U = -\frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 r}$$

(カ) (オ)の式に(式 1)を代入すれば、

$$E(n) = \left(-\frac{m_e Z^2 e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2} \right) \frac{1}{n^2} \quad (\text{式 2})$$

となる。(ウ)と同様に、 E が n に依存することを意識して、 E を $E(n)$ と書き換えた。また、問題文にも書かれている通り、水素原子の $n = 1$ でのエネルギーは -13.6 eV である。よって、

$$E(n) = -13.6 \frac{Z^2}{n^2} (\text{eV})$$

である。

(キ) 緩和のエネルギー差 ΔE と発光波長 λ の関係式 $\Delta E = hc/\lambda$ から、最も長波長側で観測される発光は、エネルギー差が一番小さい緩和による発光であることがわかる。つまり、最低励起状態 $n = 2$ から基底状態 $n = 1$ への緩和のエネルギー差を考えればよいので、(Li^{2+} なので $Z = 3$)

$$\Delta E = -13.6 \cdot 3^2 \cdot \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{1^2} \right) = 91.8 \text{ eV}$$

これに対応する波長は、(エネルギーの単位に注意)

$$\lambda = \frac{hc}{E} = \frac{(6.6 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}) \times (3.0 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1})}{(91.8 \text{ eV}) \times (1.6 \times 10^{-19} \text{ J/eV})} = 1.348 \times 10^{-8} \text{ m} \approx \mathbf{13 \text{ nm}}$$

(ク) 光電

(ケ) 光電子

(コ) 光の波長 λ とエネルギー E の関係式 $E = hc/\lambda$ より、 450 nm の光のエネルギーは、

$$\frac{(6.6 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}) \times (3.0 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1})}{(4.5 \times 10^{-7} \text{ m}) \times (1.6 \times 10^{-19} \text{ J/eV})} = 2.75 \text{ eV}$$

であり、照射された光のエネルギーがこれを超えた分だけ光電子の運動エネルギーは大きくなる。照射した 260 nm の光のエネルギーは、

$$\frac{(6.6 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}) \times (3.0 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1})}{(2.6 \times 10^{-7} \text{ m}) \times (1.6 \times 10^{-19} \text{ J/eV})} = 4.76 \text{ eV}$$

であるから、光電子の運動エネルギーの最大値は、

$$4.76 - 2.75 = 2.01 \approx \mathbf{2.0 \text{ eV}}$$

問 2

(ア) 箱の外では $\psi = 0$ であるから、境界条件(波動関数が連続であるための条件)より、**0**。

(イ) $x = 0$ のとき、

$$\psi(0) = A \sin(\delta) = 0$$

よって、 $\delta = 0$ である。(δ は位相差なので $0 \leq \delta < 2\pi$ の範囲で考えればよい。)

(ウ) $x = a$ のとき

$$\psi(a) = A \sin(ka) = 0$$

この式を k について解くと、

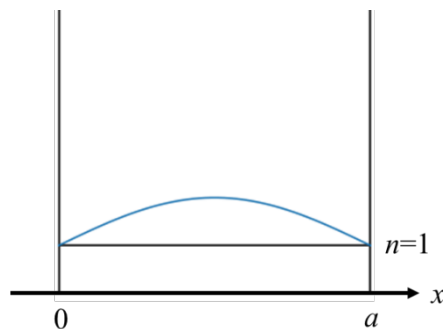
$$k = \frac{n\pi}{a} \quad (n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots)$$

となる。 $n = 0$ のとき、常に $\psi(x) = 0$ となってしまうので、これは物理的に意味がない解である。また、波動関数は絶対値の2乗に意味がある。 $n = 1, 2, \dots$ と $n = -1, -2, \dots$ での解の違いは波動関数の符号のみであり、これらを区別することに物理的な意味はない。したがって、 $n = 1, 2, \dots$ の場合だけを考えればよく、

$$k = \frac{n\pi}{a} \quad (n = 1, 2, \dots)$$

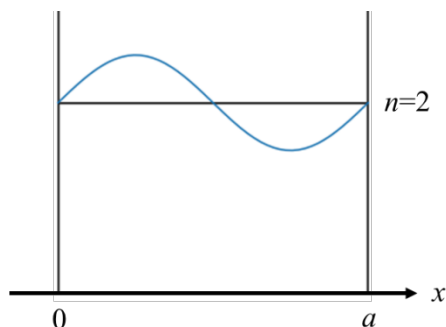
が答えとなる。

(エ) 粒子が最も安定なエネルギーをもつとき($n = 1$)、 $\psi(x) = A \sin(\pi x/a)$ である。



粒子の存在確率は波動関数の絶対値の2乗で表されるから、上図より存在確率が最も高くなるのは、 $x = a/2$ 。

(オ) 粒子が2番目に安定なエネルギーをもつとき($n=2$)、 $\psi(x) = A \sin(2\pi x/a)$ である。



上図より、存在確率が最も高くなるのは、 $x = a/4, 3a/4$ 。

(カ) $(1, 0, 0)$

(キ) 等しい

(ク) 電子が区間 $r \sim dr$ に存在する確率とは、半径 r の球と半径 $r + dr$ の球との間の球殻の中に電子が存在する確率である。球殻の体積は球の表面積 $4\pi r^2$ に比例し、また波動関数の動径部分 $R(r)$ は $\exp(-r/a_0)$ に比例することから、電子が区間 $r \sim dr$ に存在する確率は、

$$r^2 \exp(-2r/a_0)$$

に比例する。 $(4\pi r^2 \exp(-2r/a_0))$ や $r^2 R(r)^2$ も可)

(ケ) (ク)の式の導関数が0になる r を調べればよいので、

$$\frac{d}{dr}(r^2 \exp(-2r/a_0)) = 2r \left(1 - \frac{r}{a_0}\right) \exp(-2r/a_0) = 0$$

したがって、 $r = a_0$ で最大値をとる。 $(r = 0$ では最小値0をとる)

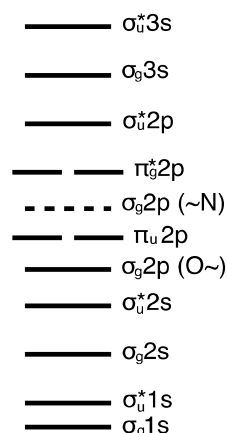
問 3

3-1.

- (1) 右図のような分子軌道に電子が収容されるとして、結合性/反結合性軌道に収容される電子数を数えればよい。

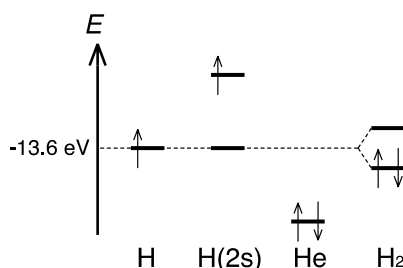
	結合性	反結合性	結合次数
Be_2^+	4	3	$(4 - 3)/2 = 0.5$
O_2	10	6	$(10 - 6)/2 = 2$
N_2	10	4	$(10 - 4)/2 = 3$
F_2^+	10	7	$(10 - 7)/2 = 1.5$

従って、 $\text{N}_2 > \text{O}_2 > \text{F}_2^+ > \text{Be}_2^+$



- (2) 貴ガスの Ne が最大で、アルカリ金属の Li が最小である。また、N と O については、1 電子の除去によって N は 2p 軌道の電子数が $3 \rightarrow 2$ となり半閉殻が破られるのに対して、O は $4 \rightarrow 3$ となり半閉殻となる。このため、O の方が電子を放出してイオンになりやすい、すなわち、イオン化エネルギーが小さい。以上より、 $\text{Ne} > \text{N} > \text{O} > \text{Li}$

- (3) それぞれの原子や分子に対する軌道のエネルギー準位は次のようになる。



H 原子のイオン化エネルギーは 1s 軌道の電子を取り除くために必要なエネルギーであり、1s 軌道のエネルギー (-13.6 eV) の逆符号の値に等しい。これに対して H 原子(2s 状態)では、よりエネルギーの高い 2s 軌道から電子を取り除くことになるので、イオン化エネルギーは H 原子よりも小さくなる。

残りの He 原子、 H_2 分子については、He 原子の 1s 軌道と H_2 分子の $\sigma_g 1s$ 軌道のエネルギーを比較すればよい。水素様原子の議論を思い出すと、 He^+ の 1s 軌道エネルギーは H 原子の $Z^2 = 4$ 倍で、 $(-13.6 \text{ eV}) \times 4 \approx -50 \text{ eV}$ であった。He 原子の 1s 軌道もおおよそこの程度であると考え(実際には、 He^+ と He の軌道エネルギーは一致しないが、オーダーの議論は可能)。一方、 H_2 分子について、結合エネルギーの値が 5 eV 程度であることから、 H_2 分子の $\sigma_g 1s$ 軌道と H 原子の 1s 軌道のエネルギー差は数 eV 程度と考えられる。従って、He の 1s 軌道の方が H_2 の $\sigma_g 1s$ 軌道よりも安定であると判断できる。

以上より、 $\text{He 原子} > \text{H}_2 \text{ 分子} > \text{H 原子} > \text{H 原子(2s 状態)}$

- (4) エネルギーの単位を J (ジュール) に揃えて比較する。

$$1 \text{ eV} : 1 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$\begin{aligned} \text{光の波数 } 1 \text{ m}^{-1} & : (1 \text{ m}^{-1}) \cdot hc = (1 \text{ m}^{-1}) \cdot (6.6 \times 10^{-34} \text{ Js}) \cdot (3.0 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}) \\ & \equiv 2.0 \times 10^{-25} \text{ J} \end{aligned}$$

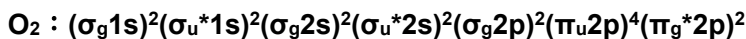
光の振動数 1 MHz : $(1 \times 10^6 \text{ Hz}) \cdot (6.6 \times 10^{-34} \text{ J}) = 6.6 \times 10^{-28} \text{ J}$

従って、 $1 \text{ J} > 1 \text{ eV} > \text{光の波数 } 1 \text{ m}^{-1} > \text{光の振動数 } 1 \text{ MHz}$

3-2.

- (5) 結合次数が 0 となる、すなわち、結合性軌道と反結合性軌道の電子数が等しくなる場合を挙げれば良い(3-1(1)の図を参照)。条件を満たす原子番号は **4, 10, 12** である(それぞれ Be_2 , Ne_2 , Mg_2)。

- (6) 常磁性を示すのは、対になっていない電子をもつ場合である。安定な軌道から Hund の規則に従って電子を詰めたときに対にならない電子が現れるのは B_2 と O_2 である。 B_2 は負イオンになると結合性軌道に 1 電子増えて結合が強まるのに対して、 O_2 では反結合性軌道の電子が増えるため結合が弱まる。従って、条件を満たすのは O_2 であり、その電子配置は次の通り。



問 4

- (1) HI が純粋なイオン結合とすると、 H^+ と I^- がクーロン引力によって結合している状態なので、その双極子モーメントの大きさは、

$$(1.60 \times 10^{-19} \text{ C}) \times (161 \times 10^{-12} \text{ m}) = 2.576 \times 10^{-29} \text{ Cm}$$

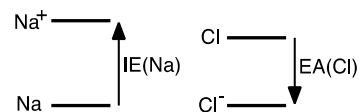
$$= \frac{2.576 \times 10^{-29} \text{ Cm}}{3.34 \times 10^{-30} \text{ Cm/D}} \doteq \mathbf{7.7 \text{ D}} \quad \cdots (\mathcal{A})$$

また、結合のイオン性は、純粋なイオン結合を仮定した場合の双極子モーメントに対する実際の双極子モーメントの比で評価できるから、HI のイオン性は、

$$\frac{0.448 \text{ D}}{7.71 \text{ D}} \times 100 \doteq \mathbf{5.8\%} \quad \cdots (1)$$

- (2) $r \rightarrow \infty$ のときは、イオン対 $\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ よりも中性 $\text{Na} + \text{Cl}$ の方が安定となる。そのため、短い核間距離から伸ばしていくと、 $r = r_c$ において $\text{Na}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Na} + \text{Cl}$ の電子移動反応が起きる。従って、電子移動の方向は(ウ)**Cl** から(エ)**Na**。

また、 $r = r_c$ では中性 $\text{Na} + \text{Cl}$ のエネルギーとイオン対 $\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ のエネルギーが等しくなる。無限に離れたイオン対 $\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ をエネルギーの基準にすると、中性 $\text{Na} + \text{Cl}$ のエネルギーは「 $-(\text{Na の IE}) + (\text{Cl の EA})$ 」で計算できる(IE、EA の関係は右図参照)。



一方、距離 r におけるイオン対 $\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ のエネルギーはクーロンエネルギー $-e^2/(4\pi\epsilon_0 r)$ であるから、 $r = r_c$ のとき、

$$-\text{IE}(\text{Na}) + \text{EA}(\text{Cl}) = -(5.14 \text{ eV}) + (3.61 \text{ eV}) = -1.53 \text{ eV}$$

$$= -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_c} = \frac{-14.4 \text{ eV} \cdot \text{\AA}}{r_c}$$

$$\therefore r_c = \frac{-14.4 \text{ eV} \cdot \text{\AA}}{-1.53 \text{ eV}} \approx \mathbf{9.4 \text{ \AA}} \quad \cdots (\text{オ})$$

(3) (カ) **sp²**

(キ) **12**

それぞれの sp² 炭素から π 電子が 1 つずつ共有されている。

(ク) 短 (ケ) 共役 (「非局在化した」「共鳴した」も可)

(コ) **6** (サ) **7**

エネルギーの低い軌道から 2 個ずつ(π)電子が入るため、12 電子を収容したときの HOMO は $n = 6$ である。

(シ) **$(13h \cdot \lambda \cdot 10^{-9} / (8m_e c))^{1/2}$**

最も長波長の吸収は HOMO \rightarrow LUMO の遷移に対応する。従って、

$$\frac{hc}{\lambda \text{ nm}} = \frac{h^2}{8m_e L^2} (7^2 - 6^2) = \frac{13h^2}{8m_e L^2}$$

$$\therefore L = \sqrt{\frac{13h \times (\lambda \times 10^{-9} \text{ m})}{8m_e c}}$$