

# 慶應義塾大学理工学部 2012 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  $R = 13.6 \text{ eV}$ 、プランク定数  $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ Js}$ 、  
電子の質量  $m_e = 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$ 、電子の電荷  $e = 1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$ 、光速  $c = 3.00 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$   
ボーア半径  $a_0 = 0.529 \text{ \AA}$ 、真空の誘電率  $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2}$ 、円周率  $\pi = 3.14$

**問 1** 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  $e$ ,  $\epsilon_0$ ,  $r_e$  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  $564 \text{ nm}$  であるとき、カリウム金属の仕事関数は **(1)**  $\text{eV}$  となる。また、同じカリウム金属表面に波長  $280 \text{ nm}$  の光を照射すると、放出される **(あ)** の最大並進速度は **(2)**  $\text{m/s}$  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、 $\text{m}^{-1}$  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  $660 \text{ nm}$  に観測されたとすると、 $R = \text{(3)}$   $\text{m}^{-1}$  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  $400 \text{ nm}$  以下の **(え)** 領域にはじめて観測されるスペクトル線は、 $n = \text{(4)}$  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  $U = \text{(6)}$  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  $U = \text{(7)}$  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。

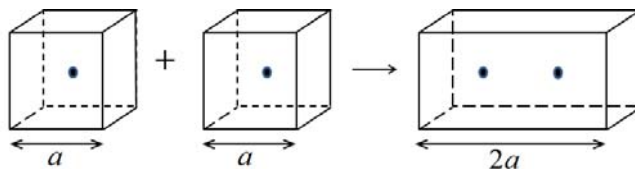
コンプトン効果・ニュートリノ・可視・大きく・電子・近赤外・中性子・ガンマ線・光電効果・回折・紫外・X 線・遠心力・ファンデルワールス力・イオン相互作用・クーロン力・干渉・一定のままに・赤外・小さく・陽子・黒体輻射 (←ここまで選択肢)

**問 2** 以下の文章を読み、**(ア)** ～ **(ク)** に、最適な語句、記号、数値を、求め方を示しながら答えなさい。

(1) 質量  $m$  の粒子が、ポテンシャルエネルギーが 0 で運動量の大きさ  $p$  が一定値の周期運動を行い、その軌跡の 1 周の長さが  $S$  であるとする。このとき、粒子がとり得る離散的な量子状態のエネルギー  $E_n$  は、以下のように統一的に考えることができる。たとえば、「長さ  $a$  の 1 次元箱の中の粒子」では  $S = 2a$  とすれば、また、「半径  $r$  の円周上の粒子」では  $S = 2\pi r$  とすればよい。

まず、質量  $m$  の粒子の運動に付随する **(ア)** 波の定常条件  $S/\lambda = n$  から、許される  $p$  の値を、 $S$ 、プランク定数  $h$ 、および量子数  $n$  を使って表現すると、 $p = \text{(イ)}$  となる。したがって、質量  $m$  の粒子がとり得るエネルギー  $E_n$  は、運動エネルギーの表式から  $E_n = \text{(ウ)}$  となる。

- (2) 右の模式図のように、H 原子を質量  $m_e$  の電子が一辺の長さ  $a$  の立方体に束縛されているモデルとして描くことを考える。次に、このモデル化した H 原子 2 個から、右端図のように結合方向だけ  $2a$  で他の 2 辺の長さが  $a$  の直方体に束縛されているモデルで、 $H_2$  分子を描くことを考える。ただし、H 原子も  $H_2$  分子も基底状態にあり、また  $H_2$  分子内の 2 個の電子間の相互作用は無視できるものとする。



箱の中の電子の運動エネルギーは、問 2-(1)の(ウ)の表式をもつ 3 軸成分の和で与えられるものとする。このとき、 $H_2$  分子の結合解離エネルギー  $D_e$ 、および  $H_2$  分子の電子状態を基底状態から最低励起状態に励起するために必要なエネルギー  $\Delta E$  のそれぞれを、 $a$ 、 $h$ 、 $m_e$  を使って表現すると、 $D_e =$  (エ)、 $\Delta E =$  (オ)となる。

- (3) ベンゼン分子の(カ)個の  $\pi$  電子を半径  $r = 1.4 \text{ \AA}$  の円周上に独立に運動する粒子として扱う。 $\pi$  電子がとり得るエネルギーは、問 2-(1)の(ウ)から半径  $r$ 、 $h$ 、 $m_e$  を使って表現すると  $E_n =$  (キ)と与えられる。 $\pi$  分子軌道の縮重度に注意して考えると、ベンゼン分子の 2 重に縮重した HOMO の量子数の絶対値は 1 である。この HOMO  $\rightarrow$  LUMO 励起の光吸収波長を求めると(ク) nm と、実験値 268 nm と同程度の値になる。

### 問 3 以下の設問に答えなさい。

- (1)  $F_2$  分子の電子配置を軌道エネルギー順に以下の  $C_2$  分子の例にならって書きなさい。

$$\text{例: } C_2 \quad (\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 (\pi_u 2p_x)^2 (\pi_u 2p_y)^2$$

- (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問 3-(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、どちらが大きいかわけなさい。理由を併せて示すこと。
- (5) 問 3-(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。求め方を併せて解答すること。

### 問 4 メタン分子の 4 本の C-H 結合は等価で、原点に C 原子 を置く。このとき、メタン分子の H 原子の 1 つの位置座標が $(x, y, z) = (1, 1, 1)$ であるように座標をとるとき、以下の設問に答えなさい。

- (1) メタン分子の C 原子がとる混成の種類を答えなさい。
- (2) 残り 3 個の H 原子のとり得る座標  $(x, y, z)$  のうち、すべて整数で表される座標 3 組を答えなさい。
- (3)  $(x, y, z) = (1, 1, 1)$  の H 原子との結合を与える C 原子の混成軌道の規格化された波動関数  $\Psi_1$  を、炭素の  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$  の 4 つの原子軌道  $\phi_{2s}$ ,  $\phi_{2p_x}$ ,  $\phi_{2p_y}$ ,  $\phi_{2p_z}$  の線形結合によって表すと、  

$$\Psi_1 = \text{(i)} (\phi_{2s} + \phi_{2p_x} + \phi_{2p_y} + \phi_{2p_z})$$
と表される。式中の(イ)にあてはまる数値を答えなさい。求め方を併せて解答すること。
- (4) 問 4-(2)で求めた座標 3 組を用いて C 原子の残り 3 つの混成軌道について、その規格化された波動関数  $\Psi_2$ ,  $\Psi_3$ ,  $\Psi_4$  を問 4-(3)の波動関数  $\Psi_1$  の表式にならって書き表しなさい。
- (5) 2 つの波動関数  $\Psi_m$  と  $\Psi_n$  との重なり大きさは、体積要素  $d\tau$  を用いて重なり積分  $S_{mn} = \int \Psi_m \Psi_n d\tau$  と表される。問 4-(3),(4)の波動関数  $\Psi_1$  と残りの波動関数  $\Psi_2$ ,  $\Psi_3$ ,  $\Psi_4$  それぞれとの重なり積分の和  $\int \Psi_1 \Psi_2 d\tau + \int \Psi_1 \Psi_3 d\tau + \int \Psi_1 \Psi_4 d\tau$  の値を求めなさい。求め方を併せて解答すること。

問 1

【解答】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) 2.21 eV (2.20 eV も可) (2)  $8.85 \times 10^5$  m/s (8.86, 8.87 も可) (3)  $1.09 \times 10^7$  (m<sup>-1</sup>) (4)  $n = 7$

(5)  $\frac{mev^2}{r} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$  (6)  $-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$  (7)  $-2K$

【解説】

(あ) 電子 (い) 光電効果

“金属表面にある波長以下の光を照射する”と表面から(光)電子が放出される。この現象は光電効果と呼ばれる。化学 A プリント p.2 参照。

(う) 可視 (え) 紫外

水素原子の発光スペクトルのうち、ライマン系列は量子数  $n = 1$  への遷移で紫外光領域に、バルマー系列は量子数  $n = 2$  への遷移で可視光領域に、パシェン系列は量子数  $n = 3$  への遷移で赤外光領域に、それぞれ観測される。ただし、バルマー系列の一部は紫外光領域に観測される。化学 A プリント p.6 参照。電磁波の波長ごとの分類はおおよそであるが、以下のように分類、名付けられている。

近赤外光 (800 – 2500 nm)

可視光 (400 – 800 nm)

紫外光 (100– 400 nm)

(お) クーロン力 (か) 遠心力

ボーアモデルでは原子核を中心としてその周りを電子が円運動していると考ええる。正電荷の原子核と負電荷の電子は、クーロン力によって互いに引き合っている。一方、電子は円運動することにより遠心力を受けていると考えられることから、このクーロン力と遠心力とが釣り合うことが必要であるとボーアは考えた。化学 A プリント p.7 参照。

(き) 大きく (く) 大きく (け) 一定のままに

以下の(6)の答にあるように、ポテンシャルエネルギーは系の陽子数と電子数の積の 2 乗で大きくなる。水素様原子においては原子番号が大きくなると、陽子の数のみが増えていくことになる。(7)の答え、 $U = -2K$ の関係から、一方が大きくなれば、もう一方も大きくなることがわかる。

(1) 2.21 eV

光電効果では、ある波長以下の光を照射した場合に電子放出が起こる。放出が起こる最も長い波長を閾(しきい)波長とよぶ。これは言い換えれば仕事関数 $W$ のことである。

閾波長が $\lambda = 564$  nmである場合、プランク定数 $h$ と光速 $c$ を用いて、 $E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$ より、

$$W = \frac{hc}{\lambda} = \frac{(6.63 \times 10^{-34} \text{ J s}) \times (3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1})}{(564 \times 10^{-9} \text{ m})} = 3.53 \times 10^{-19} \text{ J}$$

また、 $1 \text{ eV} = 1.60 \times 10^{-19} \text{ J}$ であるため、単位換算し、 $W = 2.21 \text{ eV}$  (2.20 eV でも可) となる。

(2)  $8.85 \times 10^5 \text{ m s}^{-1}$

$\lambda = 280 \text{ nm}$  ( $h\nu = 7.10 \times 10^{-19} \text{ J}$ ) の光を入射した場合、放出された電子の運動エネルギーは  $E = h\nu - W = m_e v^2 / 2$  の関係で表され、 $1 \text{ J} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$  の関係に注意して、

$$v = \sqrt{\frac{2(7.10 \times 10^{-19} \text{ J} - 3.53 \times 10^{-19} \text{ J})}{9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}}} = 8.85 \times 10^5 \text{ m s}^{-1}$$

(3)  $1.09 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$

ある系列において、最もエネルギー差の小さい準位間の遷移が最長波長の光として観測される。バルマー系列の場合は  $n = 3 \rightarrow 2$  の遷移がこれに相当する。よって、問題文中で与えられている  $E_n =$

$$-Rhc \left( \frac{1}{n^2} \right) \text{ の関係式から、} \Delta E = E_3 - E_2 = Rhc \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right) = hc / \lambda$$

$$R = \frac{1}{\left[ \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right) \times 660 \times 10^{-9} \text{ m} \right]} = 1.09 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$$

(4)  $n = 7$

$1/\lambda = 1.09 \times 10^7 \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \text{ m}^{-1}$  において、 $\lambda = 400 \text{ nm}$  を代入して  $n$  を求めると 6.96 となる。 $n$  は整数であるから、 $n = 7$  の時にはじめて波長が  $400 \text{ nm}$  以下になる。

(5)  $\frac{m_e v^2}{r} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$

左辺は半径  $r$  を円運動する質点(この場合は電子)に働く遠心力。右辺は距離  $r$  だけ離れた電荷同士に働くクーロン力を表しており、それらが釣り合っている。

(6)  $-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$

一般に力  $F$  とポテンシャル  $U$  の間には  $-dU/dr = F$  の関係がある。

(7)  $-2K$

ビリアル定理から、一般に中心力ポテンシャルが  $U = ar^{n+1}$  で書き表される場合、運動エネルギー  $K = (n+1)U/2$  の関係が成立する。この問題ではこの中心力ポテンシャルがクーロンポテンシャル

$U = (e^2/4\pi\epsilon_0) r^{-1}$  であるため、 $n = -2$  の場合に相当するので、 $K = (-1/2)U$  となる。

## 問 2

【解答】 ア 物質 (ド・ブロイ) イ  $nh/S$  ウ  $n^2 h^2 / (2m_e S^2)$  エ  $3h^2 / (16m_e a^2)$  オ  $3h^2 / (32m_e a^2)$   
 カ 6 キ  $n^2 h^2 / (8m_e \pi^2 r^2)$  ク 212

【解説】

(1) (ア) 量子化学では、粒子性と波動性を結びつけて議論する。この時登場するのが物質波です。ルイ・ド・ブロイ(Louis de Broglie)という物理学者が考案したので、ド・ブロイ波ともいう。

$$(イ) \quad S = 2\pi r \text{ および定常条件 } S/\lambda = n \text{ から、} \quad n\lambda = 2\pi r \quad \cdots \textcircled{1}$$

$$\text{一方、ド・ブロイの関係式 } \lambda = h/p \text{ から、} \quad \lambda = h/p \quad \cdots \textcircled{2}$$

②を①に代入して  $p$  について解くと  $p = nh/S$  が求まる。

(ウ) 運動エネルギーは  $p$  を用いて  $E_n = p^2/2m$  で与えられるので、(イ)の結果を代入して

$$E_n = \left(\frac{nh}{S}\right)^2 \frac{1}{2m} = \frac{n^2 h^2}{2mS^2}$$

(2) (エ) H 原子の電子の運動エネルギーは、 $x$ ,  $y$ ,  $z$  軸方向の量子数をそれぞれ  $n_x$ ,  $n_y$ ,  $n_z$  で表すと

$$E_H(n_x, n_y, n_z) = \frac{n_x^2 h^2}{8m_e a^2} + \frac{n_y^2 h^2}{8m_e a^2} + \frac{n_z^2 h^2}{8m_e a^2} = \frac{(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) h^2}{8m_e a^2}$$

となる。一方、 $H_2$  分子の場合は、結合軸方向（以下では  $x$  軸にとる）の長さが  $2a$  に変化することに注意して考えると（ここでは  $x$  軸方向の長さが  $2a$  になる）、

$$E_{H_2}(n_x, n_y, n_z) = \frac{n_x^2 h^2}{8m_e (2a)^2} + \frac{n_y^2 h^2}{8m_e a^2} + \frac{n_z^2 h^2}{8m_e a^2} = \frac{(n_x^2 + 4n_y^2 + 4n_z^2) h^2}{32m_e a^2}$$

となる。 $H_2$  分子の結合解離エネルギー  $D_e$  は

$$2 \times \{ \text{(H 原子の電子の基底状態における運動エネルギー)} \\ - \text{(H}_2 \text{ 分子の電子の運動エネルギー)} \}$$

で表される（結合にかかわる電子数が 2 なので、2 をかける）。したがって、

$$\begin{aligned} D_e &= 2\{E_H(1,1,1) - E_{H_2}(1,1,1)\} \\ &= 2 \cdot \frac{\{4(1^2 + 1^2 + 1^2) - (1^2 + 4 \cdot 1^2 + 4 \cdot 1^2)\} h^2}{32m_e a^2} \\ &= \frac{3h^2}{16m_e a^2} \end{aligned}$$

(オ)  $H_2$  分子の基底状態は、量子数の組み合わせは  $(n_x, n_y, n_z) = (1, 1, 1)$  であり、励起状態では  $n_x, n_y, n_z$  の値が増加する。最低励起状態は、 $n_x, n_y, n_z$  のどれか 1 つを 2 に増加させるが、エネルギー準位間隔の狭い自由度の量子数を 1 から 2 にすることから、最も長さの長い結合軸方向（ここでは  $x$  方向）の量子数を 2 にする。つまり、最低励起状態は  $(n_x, n_y, n_z) = (2, 1, 1)$  で表される。したがって、

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_{H_2}(2,1,1) - E_{H_2}(1,1,1) \\ &= \frac{\{(2^2 + 4 \cdot 1^2 + 4 \cdot 1^2) - (1^2 + 4 \cdot 1^2 + 4 \cdot 1^2)\} h^2}{32m_e a^2} \\ &= \frac{3h^2}{32m_e a^2} \end{aligned}$$

(3) (カ) 各 C 原子は 4 個の価電子をもち、このうち 3 つは  $sp^2$  混成軌道の電子で、残る 1 個の電子が  $\pi$  電子となる。したがって、 $1 \times 6 = 6$  個である。

(キ) ベンゼン環を半径  $r$  の円と近似することから、(ウ)の式に  $\pi$  電子の軌跡の長さ  $S = 2\pi r$  を代入すると、

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{2m_e (2\pi r)^2} = \frac{n^2 h^2}{8m_e \pi^2 r^2}$$

(ク) ベンゼンの HOMO の量子数は  $n = 1$ , LUMO の量子数は  $n = 2$  であるから、HOMO-LUMO 励起に必要なエネルギーを  $\Delta E$  とすると、 $\Delta E = E_2 - E_1$  となる。したがって、

$$\Delta E = \frac{(2^2 - 1^2)h^2}{2m_e(2\pi r)^2} = \frac{3h^2}{8m_e\pi^2 r^2}$$

続いて、 $\Delta E = h\nu = ch/\lambda$  を代入して  $\lambda$  について解くと、

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

となる。この式に  $m_e, c, h$  の値、および  $r = 1.4 \text{ \AA} = 1.4 \times 10^{-10} \text{ m}$  を代入すると、 $\lambda = 212 \text{ nm}$  と求まる。

【補足】ベンゼン環を円に近似して得られる電子準位は、量子数  $n=0, \pm 1, \pm 2, \dots$  で与えられる。6 個の  $\pi$  電子は  $n=0, \pm 1$  の電子準位に収容されて基底状態となる。HOMO が 2 重縮重した  $n=\pm 1$  の準位であることから、問題では絶対値 1 の準位であると記述している。LUMO は  $n=\pm 2$  の 2 重縮重した準位である。

### 問 3

- 【解答】(1)  $\text{F}_2 \quad (\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 (\sigma_g 2p)^2 (\pi_u 2p_x)^2 (\pi_u 2p_y)^2 (\pi_g^* 2p_x)^2 (\pi_g^* 2p_y)^2$   
 (2)  $\text{O}_2 \quad (\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 (\sigma_g 2p)^2 (\pi_u 2p_x)^2 (\pi_u 2p_y)^2 (\pi_g^* 2p_x)^1 (\pi_g^* 2p_y)^1$   
 (3)  $\text{N}_2$  分子 3       $\text{N}_2^+$  イオン 2.5      (4)  $\text{N}_2$  分子      (5) 8.8 eV

【解説】

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

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。原子軌道同士の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)  $(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 (\sigma_g 2p)^2 (\pi_u 2p_x)^2 (\pi_u 2p_y)^2 (\pi_g^* 2p_x)^1 (\pi_g^* 2p_y)^1$

$(\pi_g^* 2p_x)$  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)  $\text{N}_2 : 3 \quad \text{N}_2^+ : 2.5$

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。 $\text{N}_2$  分子について考えると 3、 $\text{N}_2^+$  の場合には 2.5 となる。化学 A プリント p.23 参照。

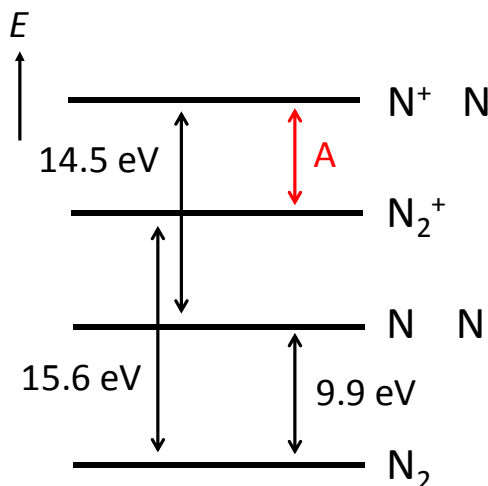
- (4)  $\text{N}_2$  分子

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。 $\text{N}_2$  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  $\text{N}_2$  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 4

【解答】(1)  $sp^3$  混成 (2)  $(x,y,z) = (1, -1, -1), (-1, -1, 1), (-1, 1, -1)$  (3)  $1/2$

$$(4) \Psi_2 = 1/2 (\phi_{2s} + \phi_{2px} - \phi_{2py} - \phi_{2pz})$$

$$\Psi_3 = 1/2 (\phi_{2s} - \phi_{2px} - \phi_{2py} + \phi_{2pz})$$

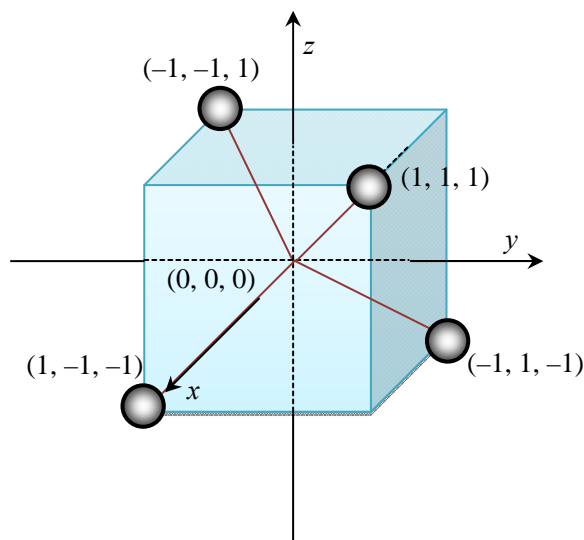
$$\Psi_4 = 1/2 (\phi_{2s} - \phi_{2px} + \phi_{2py} - \phi_{2pz})$$

(5) 0

【解説】

(1) メタン分子では、C 原子 1 個の s 軌道と 3 個の p 軌道は縮重し  $sp^3$  混成軌道を形成する。

(2) メタン分子は正四面体型分子なので、H 原子の一つが座標  $(1, 1, 1)$  で表されるとき、右図のように残りの 3 個の H 原子の座標が、すべて整数になる場合は  $(1, -1, -1), (-1, 1, -1), (-1, -1, 1)$  で表される。



(3)  $\Psi_1 = a(\phi_{2s} + \phi_{2px} + \phi_{2py} + \phi_{2pz})$  ( $a > 0$ ) とすると、規格化条件  $\int |\Psi_1|^2 d\tau = 1$  より

$$a^2 \int (\phi_{2s} + \phi_{2px} + \phi_{2py} + \phi_{2pz})^2 d\tau = 1$$

次に括弧の中を展開するが、規格化条件および直交化条件により、同じ波動関数同士の重なり積分は 1、異なる波動関数同士の重なり積分は 0 となる (例えば、 $\int \phi_{2s}\phi_{2s}d\tau = 1$ ,  $\int \phi_{2s}\phi_{2px}d\tau = 0$ )。したがって、

$$a^2 \int (\phi_{2s} + \phi_{2px} + \phi_{2py} + \phi_{2pz})^2 d\tau = a^2(1 + 1 + 1 + 1) = 4a^2 = 1$$

よって、 $a = 1/2$  が求まる。

- (4) 座標  $(1, -1, -1)$  で表される H 原子との結合を与える C 原子の  $sp^3$  混成軌道の波動関数では、それを構成する成分のうち、 $\phi_{2p_y}$ ,  $\phi_{2p_z}$  の位相が  $\Psi_1$  の場合と比べ逆になる。したがって、この波動関数を  $\Psi_2$  とすると、

$$\Psi_2 = \frac{1}{2}(\phi_{2s} + \phi_{2p_x} - \phi_{2p_y} - \phi_{2p_z})$$

となる。同様に、 $(-1, 1, -1)$ ,  $(-1, -1, 1)$  の H 原子との  $sp^3$  混成軌道の波動関数  $\Psi_3$ ,  $\Psi_4$  はそれぞれ、

$$\Psi_3 = \frac{1}{2}(\phi_{2s} - \phi_{2p_x} + \phi_{2p_y} - \phi_{2p_z})$$

$$\Psi_4 = \frac{1}{2}(\phi_{2s} - \phi_{2p_x} - \phi_{2p_y} + \phi_{2p_z})$$

である。

- (5) まず、 $S_{12}$  を計算する。途中、 $\phi$  の直交化条件を用いると

$$\begin{aligned} S_{12} &= \int \Psi_1 \Psi_2 d\tau \\ &= \int \frac{1}{2}(\phi_{2s} + \phi_{2p_x} + \phi_{2p_y} + \phi_{2p_z}) \cdot \frac{1}{2}(\phi_{2s} + \phi_{2p_x} - \phi_{2p_y} - \phi_{2p_z}) d\tau \\ &= \frac{1}{4}(1 + 1 - 1 - 1) = 0 \end{aligned}$$

となる。同様にして、 $S_{13} = S_{14} = 0$  である。したがって、

$$\int \Psi_1 \Psi_2 d\tau + \int \Psi_1 \Psi_3 d\tau + \int \Psi_1 \Psi_4 d\tau = 0 + 0 + 0 = 0$$

と求まる。

以上。