

慶應義塾大学理工学部 2010 年度春学期 化学A試験問題 試験時間:90 分

【必要な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 $c = 3.00 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$

問1 以下の設問に答えなさい。

1-1. 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 103 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 eV か。ただし、金属セシウムの仕事関数は 1.90 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、上記(1)の波長 103 nm の光は、 n がいくつからいくつへの遷移によって発光しているか答えなさい。

$$E_n = -R \frac{1}{n^2} \quad (R: \text{リュードベリ定数})$$

- (3) Li^{2+} および 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ものの、波長が異なる。 Li^{2+} の発光スペクトルの各波長は、同じ量子準位間の Be^{3+} の発光スペクトルの各波長に比べて、何倍になっているか答えなさい。

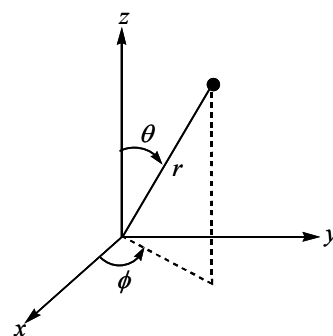
1-2. $0 < x < a$ において $U=0$ 、それ以外の x で $U=\infty$ の「1次元の箱」の中の粒子の波動関数は

$$\psi_n(x) = \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} \sin \frac{n\pi x}{a}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \text{である。以下の設問に答えなさい。}$$

- (1) 長さ a の立方体の内側 ($0 < x < a, 0 < y < a, 0 < z < a$) において $U=0$ 、それ以外の (x, y, z) で $U=\infty$ の「3次元の箱」の中の粒子の波動関数を答えなさい。ただし、 x, y, z 軸に関する量子数をそれぞれ n_x, n_y, n_z とすること。
- (2) (1)の3次元の箱の中の粒子が $(n_x, n_y, n_z) = (1, 2, 1)$ の量子準位にあるとき、その量子準位において粒子を見出す確率密度（もしくは確率）が最も大きいのは、どのような座標 (x, y, z) のときか？ その座標をすべて答えなさい。
- (3) (2)において答えた座標において、粒子を見出す確率密度を答えなさい。
- (4) (1)の「3次元の箱」の中において、ある量子準位が値のすべて異なる3つの量子数 n_x, n_y, n_z で指定されている。その量子準位の縮重度を答えなさい。

問2 以下の文章を読み、(あ) ～ (し) に最も適当な語句、記号、数値（有効数値3桁）を入れなさい。

水素様原子の波動関数は、右の極座標系で3つの量子数 n, l, m を用いて、以下に示すような原子核—電子間の距離 r だけに依存する関数 $R_{n,l}(r)$ と角度部分を記述した関数 $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ の積で記述される。 $R_{n,l}(r)$ は、原子核と電子の間に働くポテンシャルエネルギーと関係し、 $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ は、電子の存在確率の角度依存性を表し軌道の形と方向を決めている。水素様原子のエネルギーは $E_n = -R \times Z^2 / n^2$ (単位: eV) で表される。量子数 l は 0 から始まり (あ) を超えない値をとる。また量子数 m は (い) より小さい正負の整数をとる。また、 $l=0, m=0$ に対応する軌道の形は (う) 状、 $l=1, m=0$ の軌道の形は (え) 軸方向に広がるをもつ。



$$R_{1,0}(r) = 2 \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{Zr}{a_0}\right) \quad R_{2,0}(r) = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) \exp\left(-\frac{Zr}{2a_0}\right)$$

$$R_{2,1}(r) = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2} r \exp\left(-\frac{Zr}{2a_0}\right) \quad Y_{0,0}(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \quad Y_{1,0}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta$$

電子が存在する確率が最大となる距離 r は、関数 $r^2 R_{n,l}(r)^2$ が最も大きくなる距離 r_{\max} である。 Li^{2+} の $2s$ 軌道では $r_{\max} = \text{(お)} a_0$ であり、この軌道のイオン化エネルギーは、(か) eV と見積もられる。

一般に水素様原子において各軌道上の電子の原子核からの平均距離すなわち平均軌道半径 r_{AV} は、

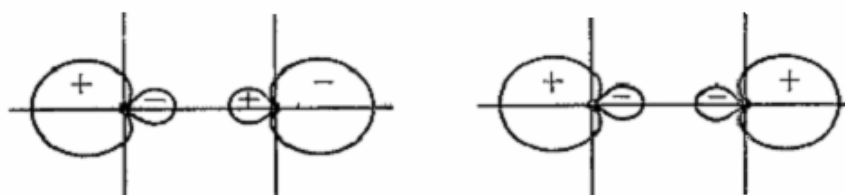
$$r_{\text{AV}} = \frac{3}{2Z} \left[n^2 - \frac{l(l+1)}{3} \right] a_0 \dots\dots \textcircled{1}$$

で与えられる。Li の 2s 軌道のイオン化エネルギーは 5.39 eV である。一般に多電子原子において、着目する電子が感じる中心原子核の電荷を有効核電荷 Z_{eff} とすると、その軌道の電子のエネルギーは $E_n = -R \times Z_{\text{eff}}^2 / n^2$ (単位: eV) と書ける。これより、2s 電子の感じる有効核電荷 Z_{eff} を①式の Z の代わりに代入すると、2s 軌道について $r_{\text{AV}} = \boxed{\text{(き)}} a_0$ と求まる。同様にリチウムの 2p 軌道のイオン化エネルギーは 3.54 eV であり、 $Z_{\text{eff}} = \boxed{\text{(く)}}$, $r_{\text{AV}} = \boxed{\text{(け)}} a_0$ と求まる。このように、2s 電子と 2p 電子の r_{AV} はほぼ同じであるが、 Z_{eff} に違いが見られる。これは原子核のところに $\boxed{\text{(こ)}}$ がある 2p 軌道では、そこに $\boxed{\text{(こ)}}$ がない 2s 軌道に比べて原子核付近の存在確率が小さいためである。このため 2p 軌道は内殻電子による遮蔽効果を 2s 軌道に比べ強く受ける。①式に従えば、周期表の同じ周期で原子番号の増加に従いイオン化エネルギーが変化すると、有効核電荷は $\boxed{\text{(さ)}}$ し平均軌道半径は $\boxed{\text{(し)}}$ する傾向がある。

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

3-1. 等核 2 原子分子の結合次数は、 n_b (結合性分子軌道の電子数) と n_a (反結合性分子軌道の電子数) を使って、 $\boxed{\text{(i)}}$ と表現される。分子の平衡核間距離 r_e はイオン化に際して変化するが、電子がどの分子軌道からイオン化するかに応じて r_e の変化も様々で、その変化 Δr_e の符号と大きさを調べることで、各分子軌道の結合性および反結合性への寄与を判断することができる。ただし、より詳細な議論のためには、原子軌道の混成も考慮に入れる必要がある。

電子基底状態にある中性 N_2 分子の r_e は 1.098 Å で、その結合次数の値は $\boxed{\text{(ii)}}$ である。この分子の σ_g 軌道 (HOMO、 $\sigma_g 2p$) も、その軌道エネルギーが HOMO より一つ下の π_u 軌道 (HOMO - 1 と略す。 $\pi_u 2p$) も、いずれも $\boxed{\text{(ア)}}$ 性分子軌道であり、どちらの軌道からイオン化しても結合次数の値は $\boxed{\text{(iii)}}$ になるので r_e は $\boxed{\text{(イ)}}$ する。しかしその $\boxed{\text{(イ)}}$ の大きさは、HOMO - 1 からでは 0.077 Å と大きい HOMO からのイオン化では 0.019 Å と小さい。この違いの原因は、 π_u 軌道では純粋に $\boxed{\text{(ウ)}}$ 性であるため r_e の変化は大きい、その概形を下図(b)に示す HOMO では、N 原子の 2s と 2p 軌道が、 $\boxed{\text{(エ)}}$ 分子の C 原子の場合と同様に $\boxed{\text{(オ)}}$ 混成するため、その N 原子間の結合性が弱いのである。さらに図(a)にその概形を示したエネルギー的に深い σ_u 軌道 (HOMO - 2、 $\sigma_u^* 2s$) からのイオン化では、中性 N_2 分子の r_e に比べて 0.024 Å だけ $\boxed{\text{(カ)}}$ する。この Δr_e の符号は、この正イオンの結合次数の値が $\boxed{\text{(iv)}}$ になることとよく対応する。そして、 Δr_e の絶対値が HOMO からのイオン化のものと同程度で小さいのは、この図(a)からわかるようにこの場合も混成が重要であるからと説明される。



(a) σ_u 軌道 (HOMO - 2、 $\sigma_u^* 2s$)

(b) σ_g 軌道 (HOMO、 $\sigma_g 2p$)

3-2. エチレン分子の $\text{C}=\text{C}$ 2 重結合の 1 本分は、隣接 C 原子上の $\boxed{\text{(キ)}}$ 混成軌道の間の強い σ 結合により、また残りの 1 本分は、隣接 C 原子上の混成していない 2p 原子軌道の重なりによって生じる比較的弱い π 結合による。エチレン分子の 2 つの炭素原子に結合した水素原子を他の官能基で置換したエチレン誘導体において、その *cis* 体と *trans* 体の間の異性化反応は、CC 原子間の 2 重結合が内部回転する必要であるため常温では起こらない。しかし、紫外光で励起すると *cis* 体と *trans* 体の間の異性化反応が可能となることが知られている。これは、基底状態では 2 重結合をもつエチレン誘導体が紫外光を吸収した結果、 π 電子の 1 つが $\boxed{\text{(ク)}}$ 性 π 軌道に励起し、結合次数の値が $\boxed{\text{(v)}}$ となるため、CC 原子間の結合は切れないまま、その結合軸周りの内部回転が許されるようになるためである。

$\boxed{\text{(ア)}} \sim \boxed{\text{(ク)}}$ の選択肢

減少 増加 sp sp² sp³ エタン メタン エチレン アセチレン ベンゼン 結合 反結合 非結合

化学 A 期末試験 (2010 年度) 解答と解説

藪下

問 1. 1 - 1

- (1) エネルギー保存則: 光子エネルギー($h\nu$) = 仕事関数(W) + 光電子の最大の運動エネルギー(E) を用いて、

$$E = \frac{hc}{\lambda} - W = \frac{6.63 \times 10^{-34} \times 3.00 \times 10^8}{103 \times 10^{-9}} (\text{J}) \times \frac{1}{1.60 \times 10^{-19} (\text{J/eV})} - 1.90 (\text{eV})$$
$$= 12.07 - 1.90 = 10.17 = 10.2 \text{ eV}$$

- (2) (1)より水素原子の発光にともなう光子エネルギーは 12.07 eV である。これが量子遷移 ($n \rightarrow m$) による発光 ($n > m$) とすると、

$$E_n - E_m = -R \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) = 12.07 \text{ eV} \quad \text{したがって}$$

$$13.6 \times \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) = 12.07 \Rightarrow \frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} = 0.888 \quad 1 \leq m < n \text{ を満たす量子数 } n, m \text{ の組み}$$

合わせを考える。 $2 \leq m$ だと、 $\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} < 0.25$ だから $m = 1$ 。このとき、

$$\frac{1}{n^2} = 1 - 0.888 = 0.112 \quad \text{これより } n = 2.99 \quad \text{したがって } 3 \rightarrow 1 \text{ の遷移による発光である。}$$

- (3) 核電荷が Z の水素用原子のエネルギーは $E_n = -R \frac{Z^2}{n^2}$ で、 Li^{2+} , Be^{3+} の Z の値は、

それぞれ 3, 4 である。波長とエネルギーは反比例の関係にあるので、

$$\frac{\lambda_{n \rightarrow m}(\text{Li}^{2+})}{\lambda_{n \rightarrow m}(\text{Be}^{3+})} = \frac{Z(\text{Be})^2}{Z(\text{Li})^2} = \frac{16}{9}$$

1 - 2

- (1) 3次元の箱の中の粒子の波動関数は、1次元の波動関数の積で与えられる。これは3次元の箱の中の粒子の問題では、 x, y, z の方向の運動は独立であるため、その運動状態の確率密度は、それぞれの方向の運動状態の確率密度の積で与えられなければならないからである。つまり独立事象の確率は、それぞれの事象の確率の積で与えられる。

$$\psi_{n_x n_y n_z}(x, y, z) = \left(\frac{2}{a} \right)^{3/2} \sin \frac{n_x \pi x}{a} \sin \frac{n_y \pi y}{a} \sin \frac{n_z \pi z}{a} \quad (n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots)$$

(2) 量子数が $n_x, n_y, n_z = 1, 2, 1$ のとき、箱の中の点は、 $0 \leq \frac{\pi x}{a}, \frac{\pi z}{a} \leq \pi$, $0 \leq \frac{2\pi y}{a} \leq 2\pi$ を満

たすこと、また $\sin^2 \frac{\pi x}{a} \sin^2 \frac{2\pi y}{a} \sin^2 \frac{\pi z}{a}$ の最大値は、3つの項が個々に最大値 1 を取る

場合であることに注意して、 $\frac{\pi x}{a}, \frac{\pi z}{a} = \frac{\pi}{2}$, $\frac{2\pi y}{a} = \frac{\pi}{2}, \frac{3\pi}{2}$

以上をまとめて、 $(x, y, z) = (a/2, a/4, a/2)$ および $(a/2, 3a/4, a/2)$

(3) 最大値を取る二つの座標点で $\sin^2 \frac{\pi x}{a} \sin^2 \frac{2\pi y}{a} \sin^2 \frac{\pi z}{a} = 1$ であるから、結局規格化因

子の二乗が確率密度を与える。このため $8/a^3$ 。

(4) 例えば 1, 2, 3 など 3つの量子数が全て異なる場合を考えると、 n_x, n_y, n_z がこれら 3つの

整数値を取る場合の数は $3! = 6$ だから、6種類の縮重した量子状態が存在する。

問 2

(あ) $n-1$ (い) l (う) 球 (え) z (お) $\frac{3+\sqrt{5}}{3} \approx 1.75$ (か) 30.6 (き) 4.76 (く) 1.02

(け) 4.90 (こ) 節面 (さ) 増加 (し) 減少

説明

(お) 2s 軌道の動径関数 $R_{2,0}(r)$ の表式を用いて、 $r^2 R_{2,0}(r)$ の最大値を与える r を求める。

$\rho = Zr/a_0$ とおき、規格化定数部分は無視して、 $P(\rho) = \rho^2(2-\rho)^2 \exp(-\rho)$ の最大値を与える ρ を決めればよい。

$$\begin{aligned} dP/d\rho &= \{2\rho(2-\rho)^2 - 2\rho^2(2-\rho) - \rho^2(2-\rho)^2\} \exp(-\rho) \\ &= \rho(2-\rho)\{2(2-\rho) - 2\rho - \rho(2-\rho)\} \exp(-\rho) \\ &= \rho(2-\rho)\{4-6\rho+\rho^2\} \exp(-\rho) \end{aligned}$$

したがって $P(\rho)$ は 4つの ρ で極致を取るが、そのうち $\rho=0, 2$ は原点と 2s 関数の節面を意味し極大ではなく極小値を与え、極大値を与えるのは、 $4-6\rho+\rho^2=0$ の解である

$\rho = 3 \pm \sqrt{3^2 - 4} = 3 \pm \sqrt{5} = 0.764, 5.236$ である。 $P(0.764) = 0.415$, $P(5.236) = 1.528$ で

あるので、 $\rho = Zr/a_0 = 3 + \sqrt{5}$ したがって $r_{\max} = (3 + \sqrt{5})a_0 / Z$

(か) $E_n = -R \frac{Z^2}{n^2}$ の逆符号がイオン化エネルギーである。 $13.6 \times \frac{3^2}{2^2} = 30.6 \text{ eV}$

(き) $13.6 \times \frac{Z_{\text{eff}}^2}{2^2} = 5.39 \text{ eV}$ を 前問の $13.6 \times \frac{3^2}{2^2} = 30.6 \text{ eV}$ で辺々割ることにより

$$\frac{Z_{\text{eff}}^2}{3^2} = \frac{5.39}{30.6} \quad \text{したがって} \quad Z_{\text{eff}} = 3 \times \sqrt{\frac{5.39}{30.6}} = 1.259$$

$$r_{\text{Av}} = \frac{3}{2Z_{\text{eff}}} 2^2 a_0 = \frac{6}{1.26} a_0 = 4.76 a_0$$

(く) (け) $13.6 \times \frac{Z_{\text{eff}}^2}{2^2} = 3.54 \text{ eV}$ を (か) の $13.6 \times \frac{3^2}{2^2} = 30.6 \text{ eV}$ で辺々割り、

$$\frac{Z_{\text{eff}}^2}{3^2} = \frac{3.54}{30.6} \quad \text{したがって} \quad Z_{\text{eff}} = 3 \times \sqrt{\frac{3.54}{30.6}} = 1.02 \quad \text{この } 2p \text{ 電子の } Z_{\text{eff}} \text{ を使って}$$

$$r_{\text{Av}} = \frac{3}{2Z_{\text{eff}}} (2^2 - \frac{1 \cdot 2}{3}) a_0 = 4.90 a_0$$

問 3

(ア) 結合 (イ) 増加 (ウ) 結合 (エ) アセチレン (オ) sp

(カ) 減少 (キ) sp^2 (ク) 反結合

(i) $\frac{n_b - n_a}{2}$ (ii) 3 (iii) 2.5 (iv) 3.5 (v) 1

説明

N_2 の $3\sigma_g$ 分子軌道は、二つの N 原子の $2p_z$ 原子軌道が結合的に干渉してできると単純に説明される場合が多いが、実際にはこの $\sigma_g 2p$ 軌道と、 $2s$ 原子軌道が結合的に干渉してできる $\sigma_g 2s$ 分子軌道は同じ σ_g の対称性をもつため、これらがさらに相互作用し合って実際の $2\sigma_g$ 、 $3\sigma_g$ を作る。また反結合性の $3\sigma_u$ と $2\sigma_u$ についても同様である。この現象は、まず二つの N 原子上でそれぞれ $2s$ と $2p_z$ が sp 混成軌道を作り、その sp 混成軌道が結合性分子軌道、反結合性分子軌道を作ると解釈することも可能で、この後者の考え方に従った説明がこの問題文であり、実験的に観測されている Δr_e の大きさの違いをうまく説明出来る。

特に $\sigma_g 2s$ と $\sigma_g 2p$ 軌道の間の相互作用は、 $2s$ 軌道と $2p$ 軌道の軌道エネルギー差の小さい周期表左側の元素では顕著で、このため、 Li_2 から N_2 までの等核二原子分子では、 $\sigma_g 2p$ 軌道が強く押し上げられ、 $\pi_u 2p$ より不安定になる。このため $3\sigma_g$ 軌道の方が $1\pi_u$ 軌道より高エネルギーに位置する。しかし周期表右側の O_2 , F_2 では、 $2s$ 軌道と $2p$ 軌道の原子軌道エネ

ルギー差は大きく、混成しにくいので、原子軌道の重なり具合の強い $3\sigma_g$ ($2p_\sigma$) の方が $1\pi_u$ ($2p_\pi$) より安定化する、と説明される。

(置換) エチレン分子の二つのC原子は、強い σ 結合と相対的に弱い π 結合からなる。これは、混成軌道を用いて説明すると、二つのC上の sp^2 混成軌道から出来る結合性 σ 分子軌道の2個の電子と、分子面に垂直で混成していない純粋な $2p$ 原子軌道から出来る結合性 π 分子軌道の2個の電子によるものである。この分子を紫外光で励起すると、結合性 π 分子軌道の電子の一つが反結合性 π^* 分子軌道に励起される。結合性 σ 分子軌道の電子はそのままなので、結合次数は $4/2 = 2$ から $(3 - 1) / 2 = 1$ に減少する。いわば光で励起されることで π 結合がなくなり、 σ 結合だけになるので、丁度エタンのC-C間の内部回転が室温で起こるように、励起状態の置換エチレンでも内部回転によって、*cis* 体と *trans* 体の間の異性化反応が起こる。