

慶應義塾大学理工学部 2019 年度春学期 化学A試験問題 試験時間:90 分

【必要なら次の定数および値を用いなさい。】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 $e = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$ 、 $\sqrt{2} = 1.41$ 、 $\sqrt{3} = 1.73$ 、 $\sqrt{5} = 2.24$ 、 $\sqrt{7} = 2.65$

問1 以下の文章を読み、 $\boxed{\text{ア}}$ ～ $\boxed{\text{ク}}$ に、最適な表式、整数、または有効数字2桁の数値を（仮数と指数を 6.6×10^{-34} の形式で）入れて文章を完成しなさい。解答は解答用紙左半分に、また途中式などは右半分に記しなさい。

Balmer が与えた水素原子の可視部に現れる発光線の波長 λ の表式、 $\lambda = \lambda_{\infty} n^2 / (n^2 - 4)$ ($n = 3, 4, 5, 6$, $\lambda_{\infty} = 365 \text{ nm}$) は、その後、波数 $\tilde{\nu} = \lambda^{-1}$ に関する Rydberg の公式および原子の種類によらない普遍的な Rydberg 定数 R の発見につながった。上の λ_{∞} の値から R を求めると $\boxed{\text{ア}}$ cm^{-1} 、また水素原子の $n = 2 \rightarrow 1$ の発光線の波数は、 $\boxed{\text{イ}}$ cm^{-1} となる。

Bohr は水素原子のモデルとして、質量 m_e の電子が原子核の周りを半径 r 、速度 v で等速円運動する場合を考え、その振動数と Rydberg の公式の振動数を、Planck の光量子仮説を使って結びつけるには、運動方程式 $m_e r v^2 = k$ 、($k = e^2 / 4\pi\epsilon_0 = 2.3 \times 10^{-28} \text{ Nm}^2$) だけでなく Bohr の量子条件 $m_e r v = \boxed{\text{ウ}}$ が必要であるとした。これら2式の割り算により、 v の表式を得たのち、Bohr 半径を 0.053 nm として、 $n = 1$ の軌道の電子の回転周期を求めると $\boxed{\text{エ}}$ 秒となる。これは $\boxed{\text{オ}}$ アンペアの環電流に対応する。

Bohr モデルを用い、 xy 平面内における電荷 $-e$ の電子の回転運動を逆向きの環電流とみなし、 z 軸正方向に磁束密度 B の磁場を印加することによる電子のエネルギー変化を考える。電子の軌道角運動量の z 成分 l_z が正（負）の場合、大きさ $\boxed{\text{カ}}$ のローレンツ力が向心力に加え（減じ）られる。 r は変化せず、回転速度が $v \pm \Delta v$ に変化する場合は運動方程式は $m_e (v \pm \Delta v)^2 / r = k / r^2 \pm \boxed{\text{カ}}$ となる。 $B = 0$ のときの方程式との差を取り、その両辺に $r/2$ をかけると、磁場中における電子の運動エネルギーの変化の表式 $\Delta T = \boxed{\text{キ}}$ が求まり Zeeman の（正常）分裂が説明できる。ただし量子力学によると、 $n = 2$ の4状態のうち $2p$ の量子数 $m = \boxed{\text{ク}}$ の2状態だけが $l_z \neq 0$ で分裂を示し、 $n = 1$ の状態は $l_z = 0$ で環電流は0で分裂を示さない。

問2 以下の文章を読み、 $\boxed{\text{ア}}$ ～ $\boxed{\text{シ}}$ に適切な語句や数値を入れなさい。
シュレディンガー方程式を解くと、 $\boxed{\text{ア}}$ と $\boxed{\text{イ}}$ が求められる。水素原子のシュレディンガー方程式を解いた際に得られる $\boxed{\text{ア}}$ は、 $\boxed{\text{ウ}}$ 座標のもとで解くことによって、動径部分の $\boxed{\text{ア}}$ と角度部分の $\boxed{\text{ア}}$ の積として得られる。 $\boxed{\text{エ}}$ 量子数 $l = 0$ の $\boxed{\text{ア}}$ のうち、水素原子の $1s$ 軌道と $2s$ 軌道の $\boxed{\text{ア}}$ はそれぞれの(1)、(2)式のように書ける。ここで、式中の a_0 は、 $\boxed{\text{オ}}$ とよばれる。

$$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{r}{a_0}} \quad (1)$$

$$\psi_{2s} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(2 - \frac{r}{a_0} \right) e^{-\frac{r}{2a_0}} \quad (2)$$

これらの $\boxed{\text{ア}}$ の変数には、角度に関する変数が含まれていないことから、その形状は $\boxed{\text{カ}}$ である。また、それぞれの動径分布関数は、次式(3)を用いて求められる。

$$D(r) = \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\phi=0}^{2\pi} |\Psi_{nlm}(r, \theta, \phi)|^2 r^2 \sin\theta d\theta d\phi \quad (3)$$

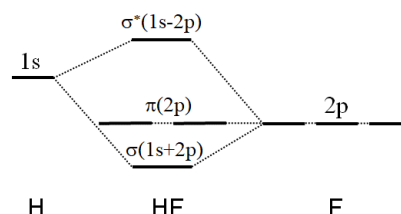
$1s$ 軌道に対する動径分布関数は、 $r = \boxed{\text{キ}}$ a_0 に極大をもつ。また、 $2s$ 軌道に対する動径分布関数は、 $r = 0$ と $r = \boxed{\text{ク}}$ a_0 に極小をもち、後者の $r = \boxed{\text{ク}}$ a_0 は、 $\boxed{\text{ケ}}$ と呼ばれる。一方、 $2s$ 軌道に対する動径分布関数の極大は、 $r = \boxed{\text{コ}}$ a_0 、 $\boxed{\text{サ}}$ a_0 にあり、 $r = \boxed{\text{コ}}$ a_0 の周辺の電子分布は、 $1s$ 軌道の電子による $\boxed{\text{シ}}$ が小さいことから、多電子原子において $2s$ 軌道を $2p$ 軌道に比べて安定化させることに寄与する。

問3 以下の文章を読み、**(ア)～(セ)**には、適切な用語、数値、語句、記号を、**(a)～(c)**には、適切な電子配置、表式を入れなさい。電子配置は、 $(1s)^2$ や $(\sigma_g 1s)^2$ のように記載すること。

- (1) 多電子原子の電子状態は、水素様原子の波動関数をもとに考えることができる。電子に働く力に着目すると、電子間に静電的な**(ア)**が働くため、同じ**(イ)**量子数をもつ軌道間の縮重が解ける。低いエネルギーの量子準位から**(ウ)**の排他原理と**(エ)**の規則に従って電子を詰めていくことにより各元素の基底状態の電子配置が得られる。ベリリウム原子の電子配置は、**(a)**となる。原子の示す磁性は、電子の**(オ)**のそろい方に支配され、ベリリウムの原子ビームをシュテルンゲルラッハの磁石を通すと、検出スクリーン上の、**(カ)**箇所にビームが現れる。等核2原子分子の結合次数は、分子をイオン化すると変化する。窒素分子イオン N_2^+ の結合次数は、**(キ)**となり原子間距離は、**(ク)**くなる。一方、酸素分子イオン O_2^+ の結合次数は、**(ケ)**となり原子間距離は、**(コ)**くなる。この酸素分子イオンの電子配置は、**(b)**であり、磁気的には**(サ)**を示す。
- (2) 分子のシュレディンガー方程式から分子軌道を求めることができる。分子軌道は、多くの場合、それを構成する原子軌道の線形結合で表現される。水素分子イオン(H_2^+)の原子核 A と B の周りの $1s$ 原子軌道を χ_A と χ_B とすると、 H_2^+ の2つの分子軌道 ψ_1 と ψ_2 は C_1, C_2 を規格化定数として、 $\psi_1 = C_1(\chi_A + \chi_B)$ と $\psi_2 = C_2(\chi_A - \chi_B)$ と表すことができる (χ_A, χ_B は規格化されている)。この ψ_1 と ψ_2 のうち**(シ)**は、原子核の間に電子密度が集まっており、もとの $1s$ 軌道よりもエネルギー準位が**(ス)**く、**(セ)**軌道と呼ばれる。分子軌道が規格化条件 $\int \psi_i \psi_i dv = 1$ を満たすことを利用して、その規格化定数を求めると、**(シ)**の表式は**(c)**となる。ただし、 $Q = \int \chi_A \chi_B dv$ とする。

問4 以下の文章を読み、**(ア)～(サ)**に適切な語句、記号、数値、表式を入れなさい。正負の電荷 $\pm e$ が 0.10 nm 離れたときの双極子モーメントの大きさを 4.8 D とする。

- (1) 右図はフッ化水素 (HF) 分子、水素 (H) 原子、フッ素 (F) 原子の価電子の軌道エネルギー準位を模式的に示したものである。HF 分子の結合性について考える。 $\sigma(1s+2p)$ 軌道は H $1s$ 原子軌道と F $2p$ 原子軌道の混合によってできる分子軌道で、二つの原子軌道が混合する割合は F $2p$ 原子軌道の方が多い。この分子軌道には、**(ア)**個の電子が占有する。一方、 $\pi(2p)$ 軌道は F $2p$ 原子軌道とエネルギーが同じで**(イ)**重に縮重しており、全部で**(ウ)**個の電子が占有しているが、結合には寄与しない。 $\sigma(1s+2p)$ 軌道への電子の占有によって HF には電荷の偏りが生じ、双極子モーメントは 1.9 D となる。HF 分子の平衡核間距離は 0.092 nm であることから、HF 分子のイオン結合性は**(エ)**% となる。



- (2) 1,3,5-ヘキサトリエン($CH_2=CH-CH=CH-CH=CH_2$)の結合について考える。各炭素原子の価電子の軌道は全て**(オ)**混成をとっており、合計 24 個の炭素原子価電子のうち**(カ)**個の電子が σ 結合に使われ、**(キ)**個の電子が π 結合に使われている。 π 結合に使われている電子は分子全体に非局在化しているため、ヘキサトリエンの中の C-C 単結合の結合距離は、エタンの C-C 単結合の結合距離に比べて**(ク)**い。分子全体に非局在化した π 結合の電子は箱の中の自由粒子として扱うことができる。長さ L の 1 次元の箱の中の自由粒子ならば、その軌道エネルギーは、電子の質量 m_e 、プランク定数 h 、量子数 n を用いて $E_n = n^2 h^2 / (8m_e L^2)$ で表される。ヘキサトリエンを x 軸方向の長さが $3L$ 、 y 軸方向の長さが L の長方形の 2 次元の箱と仮定すると、 x 軸方向の量子数 n_x および y 軸方向の量子数 n_y を用いてその軌道エネルギーは**(ケ)**と表される。ヘキサトリエンの π 電子が占有する軌道の中で、最もエネルギーの高い軌道のエネルギーは**(コ)**となる。この軌道を占有する電子の存在確率が極大になる場所は**(サ)**箇所ある。

問 1. (ア) 1.1×10^5 (イ) 8.2×10^4 (ウ) $\frac{nh}{2\pi}$ (エ) 1.5×10^{-16} (オ) 1.1×10^{-3} (カ) eBv

(キ) $\frac{ehvB}{4\pi m_e}$ (ク) ± 1

【解説】

(ア) 与式 $\lambda = \lambda_\infty \frac{n^2}{(n^2-4)}$ の逆数をとると

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{4}{\lambda_\infty} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

となる。Balmer 系列は、量子数が 2 の状態への遷移におけるスペクトルであることを考えると $\frac{4}{\lambda_\infty}$ が Rydberg 定数 R に対応していることがわかる。従って、 $\lambda_\infty = 365 \text{ nm}$ を用いて、

R は以下のように求められる。

$$R = \frac{4}{\lambda_\infty} = \frac{4}{365 \times 10^{-7} \text{ cm}} = \frac{400}{365} \times 10^5 \text{ cm}^{-1} \approx 1.1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$$

(イ) 量子数 n における水素原子の軌道エネルギーは、 $-\frac{R}{n^2}$ と表されるため、求める波数は以下の通りである。

$$-R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{1^2} \right) = \frac{400}{365} \times 10^5 \times \frac{3}{4} \text{ cm}^{-1} \approx 8.2 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$$

(ウ) 電子の円運動における円周長がド・ブロイ波長 λ の整数倍と一致する、というボーアの量子条件から以下の関係が成立する。

$$n\lambda = 2\pi r \quad \text{①}$$

$$\therefore \lambda = \frac{2\pi r}{n} \quad \text{②}$$

ド・ブロイの関係式(③式)に②式を代入し、 $p = m_e v$ であることから④式を得る。

$$p = \frac{h}{\lambda} \quad \text{③}$$

$$\therefore m_e v = \frac{nh}{2\pi r} \quad \text{④}$$

両辺に r をかけることで以下の関係を得る。

$$m_e r v = \frac{nh}{2\pi} \quad \text{⑤}$$

(エ)

$$m_e r v^2 = k \quad \text{⑥}$$

与式⑥式の両辺を⑤式の両辺でそれぞれ割ることで、

$$v = k \cdot \frac{2\pi}{nh} \quad \text{⑦}$$

となり、速度 v の表式が得られる。円運動における周長は $2\pi r$ と書けるため回転周期は $\frac{2\pi r}{v}$ と

なる。 r が Bohr 半径であり $n = 1$ であることを踏まえると、回転周期は以下のように求められる。

$$\begin{aligned}\frac{2\pi r}{v} &= 2\pi \times 0.053 \times 10^{-9} \text{ (m)} \times \frac{1}{k} \times \frac{nh}{2\pi} \\ &= \frac{0.053 \times 10^{-9} \text{ (m)} \times 6.6 \times 10^{-34} \text{ (J} \cdot \text{s)}}{2.3 \times 10^{-28} \text{ (N} \cdot \text{m}^2)} \\ &= \frac{3.498}{2.3} \times 10^{-16} \text{ (s)} \\ &\approx 1.5 \times 10^{-16} \text{ (s)}\end{aligned}$$

(オ) 電流は単位時間あたりに通過する電荷の量であるため、電子の電荷の大きさ $e = 1.6 \times 10^{-19} \text{ (C)}$ を(エ)で求めた時間で割れば、電流の大きさが求められる。

$$\begin{aligned}1.6 \times 10^{-19} \text{ (C)} \div \left(\frac{3.498}{2.3} \times 10^{-16} \text{ (s)} \right) \\ = \frac{1.6 \times 2.3}{3.498} \times 10^{-3} \text{ (A)} \\ \approx 1.1 \times 10^{-3} \text{ (A)}\end{aligned}$$

(カ) 電子の運動と磁場が垂直であるため、求めるローレンツ力の大きさは eBv となる。
(キ)

$$\frac{m_e(v \pm \Delta v)^2}{r} = \frac{k}{r^2} \pm eBv \quad (8)$$

与式⑧式の左辺を展開すると以下ようになる。

$$\frac{m_e v^2}{r} \pm \frac{2m_e v \Delta v}{r} + \frac{m_e \Delta v^2}{r} = \frac{k}{r^2} \pm eBv \quad (9)$$

$B = 0$ の場合は⑩式となり、⑨式から辺々引き両辺に $r/2$ をかけることで⑪式を得る。

$$\frac{m_e v^2}{r} = \frac{k}{r^2} \quad (10)$$

$$\pm m_e v \Delta v + \frac{m_e \Delta v^2}{2} = \pm \frac{eBvr}{2} \quad (11)$$

⑪式の左辺は⑫式に示す通り、 ΔT と一致する。

$$\begin{aligned}\Delta T &= \frac{1}{2} m_e (v \pm \Delta v)^2 - \frac{1}{2} m_e v^2 \\ &= \pm m_e v \Delta v + \frac{m_e \Delta v^2}{2} \quad (12)\end{aligned}$$

$$\text{従って、} \Delta T = \frac{eBvr}{2} = \frac{ehnB}{4\pi m_e} \quad (\because \text{⑤式より } vr = \frac{nh}{2\pi m_e})$$

(ク) ゼーマン分裂は、電子の回転運動による磁気モーメントと外部磁場の相互作用の結果生じる。 $m = 0$ では z 軸方向に磁気モーメントをもたないため、外部磁場を印加してもエネルギーは変化しない。

問 2.

(ア) 波動関数 (イ) エネルギー (ウ) 極 (エ) 方位 (オ) ボーア半径 (カ) 球 (球対称)
(キ) 1 (ク) 2 (ケ) 節 (コ) $3 - \sqrt{5}$ (サ) $3 + \sqrt{5}$ (シ) 遮蔽効果 (遮蔽)

【解説】

(キ) s 軌道の波動関数 $\psi_{n,0,0}(r)$ は角度成分 (θ, ϕ) に依存しない関数であるため、動径分布関数の角度成分は独立に積分できる。

$$\begin{aligned} D(r) &= \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\phi=0}^{2\pi} |\psi_{n,0,0}(r)|^2 r^2 \sin \theta d\theta d\phi = \int_{\theta=0}^{\pi} \sin \theta d\theta \int_{\phi=0}^{2\pi} d\phi \times r^2 |\psi_{n,0,0}(r)|^2 \\ &= 4\pi r^2 |\psi_{n,0,0}(r)|^2 \quad \text{①} \end{aligned}$$

問題文(1)式の ψ_{1s} を動径分布関数に代入すると $D_{1s}(r)$ は以下のように求められる。

$$D_{1s}(r) = 4r^2 \left(\frac{1}{a_0}\right)^3 e^{-\frac{2r}{a_0}} \quad \text{②}$$

極大値をとる r を求めるために②式を微分する。

$$\frac{dD_{1s}}{dr} = 4 \left(\frac{1}{a_0}\right)^3 \left(2r e^{-\frac{2r}{a_0}} - \frac{2}{a_0} r^2 e^{-\frac{2r}{a_0}}\right) = 8 \left(\frac{1}{a_0}\right)^3 r \left(1 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-\frac{2r}{a_0}} \quad \text{③}$$

③式が 0 に等しくなるのは $r = 1a_0$ のときであり、このとき $D_{1s}(r)$ は極大となる。

(ク) 2s 軌道の動径分布関数は以下の式で与えられる。

$$D_{2s}(r) = \frac{r^2}{8} \left(\frac{1}{a_0}\right)^3 \left(2 - \frac{r}{a_0}\right)^2 e^{-\frac{r}{a_0}} \quad \text{④}$$

④式から明らかなように $D_{2s}(r) \geq 0$ であり、④式が 0 に等しくなるのは $r = 0, 2a_0$ のときであるため、このとき $D_{2s}(r)$ は極小となる。

(コ), (サ) 2s 軌道の動径分布関数の極大値を求めるために④式を r で微分する。

$$\begin{aligned} \frac{dD_{2s}}{dr} &= \frac{1}{8} \left(\frac{1}{a_0}\right)^3 \left\{ 2r \left(2 - \frac{r}{a_0}\right)^2 e^{-\frac{r}{a_0}} - \frac{2r^2}{a_0} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-\frac{r}{a_0}} - \frac{r^2}{a_0} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right)^2 e^{-\frac{r}{a_0}} \right\} \\ &= \frac{r}{8} \left(\frac{1}{a_0}\right)^3 \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) \left\{ \left(\frac{r}{a_0}\right)^2 - 6\frac{r}{a_0} + 4 \right\} e^{-\frac{r}{a_0}} \\ &= \frac{r}{8} \left(\frac{1}{a_0}\right)^3 \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) \left\{ \left(\frac{r}{a_0} - 3\right)^2 - 5 \right\} e^{-\frac{r}{a_0}} \\ &= \frac{r}{8} \left(\frac{1}{a_0}\right)^3 \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) \left(\frac{r}{a_0} - 3 - \sqrt{5}\right) \left(\frac{r}{a_0} - 3 + \sqrt{5}\right) e^{-\frac{r}{a_0}} \quad \text{⑤} \end{aligned}$$

(途中の r/a_0 に関する 2 次関数は、2 次方程式の解の公式を用いて解いても良い。)

⑤式が 0 に等しくなるのは $r = (3 \pm \sqrt{5})a_0$ のときであり、このとき $D_{2s}(r)$ は極大となる。

(シ) 多電子系において 2s 軌道が 2p 軌道よりも安定化するの、2s 軌道の電子が原子核近傍に存在でき 1s 軌道による(シ)遮蔽の影響が小さくなるからである。実際、 D_{1s} が極大となる(キ) $r = 1a_0$ よりも核に近い(コ) $(3 - \sqrt{5})a_0 (\approx 0.76 a_0)$ に D_{2s} は極大をもち、2s 軌道の原子核近傍領域での電子存在確率が高くなる。

問 3.

- (1)(ア) 斥力(または反発) (イ) 主 (ウ) パウリ (エ) フント (a) $(1s)^2(2s)^2$ (オ) スピン (カ) 1 (キ) 2.5 (ク) 長 (ケ) 2.5 (コ) 短 (b) $(\sigma_g 1s)^2(\sigma_u^* 1s)^2(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u^* 2s)^2(\sigma_g 2p)^2(\pi_u 2p)^4(\pi_g^* 2p)^1$ (サ) 常磁性

【解説】

(ア) 電子と電子の間には同符号の電荷によるクーロン斥力(または反発)が生じる。

(イ) 着目する軌道の内側にある電子によって原子核の正電荷が遮蔽されるが、その度合いは方位量子数によって異なるため、縮重が解ける。水素原子では電子が 1 つしかないため軌道エネルギーは主量子数のみに依存し、同じ主量子数の軌道は縮重していたが、多電子原子になると、遮蔽効果によって軌道エネルギーが主量子数だけでなく、方位量子数にも依存する。

(a)(オ)(カ) Be は 4 つの電子をもつ。エネルギーの低い準位から順番に電子を詰めていくと(a)のようになり、上向きスピンと下向きスピンの同数存在するため磁性を示さない。従って、シュテルンゲルラッハ磁石で曲げられることはなく原子ビームは直進し、1 箇所を検出される。

(キ)(ク) 中性の N_2 の電子配置は $(\sigma_g 1s)^2(\sigma_u^* 1s)^2(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u^* 2s)^2(\pi_u 2p)^4(\sigma_g 2p)^2$ である。結合次数は、 $\{(\text{結合性軌道の電子数}) - (\text{反結合性軌道の電子数})\} / 2$ で表せるため、 N_2 の結合次数は $(10 - 4) / 2 = 3$ である。 N_2^+ では結合性軌道の電子が 1 つ奪われるため、結合次数は $(9 - 4) / 2 = 2.5$ となり、中性の場合と比べて小さくなる。結合次数が小さいほど結合が弱くなり、結合長は長くなる。

(ケ)(コ)(b)(サ) O_2 の電子配置は $(\sigma_g 1s)^2(\sigma_u^* 1s)^2(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u^* 2s)^2(\sigma_g 2p)^2(\pi_u 2p)^4(\pi_g^* 2p)^2$ であり、結合次数は $(10 - 6) / 2 = 2$ である。 O_2^+ では反結合性軌道の電子が奪われるため、 $(10 - 5) / 2 = 2.5$ であり、中性の場合よりも大きくなるために、結合は短くなる。 O_2^+ は(b)のように、不対電子をもつため常磁性である。

- (2)(シ) Ψ_1 (ス) 低 (セ) 結合性 (c) $\frac{1}{\sqrt{2+2Q}}(\chi_A + \chi_B)$

【解説】

原子軌道を同位相で足し合わせると下図のように原子核の間にも電子密度が存在するため、形成される分子軌道がより安定化される。従って、分子軌道エネルギーは元の 1s 軌道に比べ低くなる。



規格化条件は $\int \Psi^* \Psi dv = 1$ で与えられる。(dv は微小体積を表す。) 1s 軌道が実関数であることに留意すると、 Ψ_1 も実関数であり、その規格化条件は問題文にある通り $\int \Psi_1 \Psi_1 dv = 1$ と表される。 $\Psi_1 = C_1(\chi_A + \chi_B)$ であるため、以下のように規格化定数 C_1 が求められる。

$$\int C_1(\chi_A + \chi_B)C_1(\chi_A + \chi_B)dv = 1 \quad ①$$

$$\begin{aligned} ①の(左辺) &= C_1^2 \{ \int \chi_A^2 dv + 2 \int \chi_A \chi_B dv + \int \chi_B^2 dv \} \\ &= C_1^2 (2 + 2Q) \quad ② \end{aligned}$$

(1s 軌道 χ_A, χ_B が規格化条件を満たすことを用いた。)

従って、

$$C_1^2 (2 + 2Q) = 1 \quad ③$$

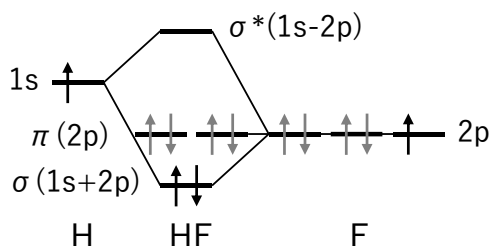
$$\therefore C_1 = \frac{1}{\sqrt{2+2Q}} \quad ④$$

問 4.

(1) (ア) 2 (イ) 2 (ウ) 4 (エ) 43

【解説】

H(水素原子)と F(フッ素原子)にはそれぞれ、1s 軌道に 1 個、2p 軌道に 5 個、計 6 個の電子が存在する。これらの価電子が分子軌道を形成し、HF(フッ化水素)の結合性軌道 $\sigma(1s+2p)$ に電子は(ア)2 個、(イ)2 重に縮重した非結合性軌道 $\pi(2p)$ に電子は(ウ)4 個占有する。



(エ) 双極子モーメントは $\mu = qr$ で定義される量であり、問題文より、

$$4.80 \text{ D} = e(C) \times 0.10 \text{ nm}$$

が成立する。HF において $\pm e$ の電荷が 0.092 nm の距離にあると考えると、

$$\frac{0.092}{0.10} \times 4.80 = 4.42 \text{ D}$$

の双極子モーメントが生じるはずである。しかし、実測された値は 1.9 D であることから、イオン結合性は以下のように計算される。

$$\frac{1.9}{4.42} \times 100 = 43.0 \approx 43 \%$$

(2) (オ) sp^2 (カ) 18 (キ) 6 (ク) 短

【解説】

1 つの C(炭素原子)につき 1 つの二重結合をもち平面構造を形成するとき、その C は(オ) sp^2 混成軌道を形成している。 sp^2 混成軌道にある 3 つの電子は σ 結合に寄与し、p 軌道にある 1 つの電子は π 結合に寄与する。1,3,5-ヘキサトリエンには C が 6 つあるため、 σ 結合を形成する電子は(カ) $3 \times 6 = 18$ 個、 π 結合を形成する電子は(キ) $1 \times 6 = 6$ 個ある。単結合のみで形成されているエタン(sp^3 混成軌道)の C-C 結合の距離に比べて、二重結合を含む 1,3,5-ヘキ

サトリエン(sp²混成軌道)の方が C-C 結合長は(ク)短くなる。

$$(ケ) E_{n_x n_y} = \frac{h^2}{8m_e L^2} \left(\frac{n_x^2}{9} + n_y^2 \right) \quad (コ) E_{3,1} = \frac{h^2}{4m_e L^2} \quad (サ) 3$$

【解説】

(ケ) 1,3,5-シクロヘキサトリエンを下図(i)のように 2 次元の箱の中の粒子として近似することを考える。 x が $3L$ 、 y が L の 2 次元の箱の中の粒子のエネルギー表式は、以下の式で与えられる。

$$E_{n_x n_y} = \frac{h^2}{8m_e} \left(\frac{n_x^2}{x^2} + \frac{n_y^2}{y^2} \right) = \frac{h^2}{8m_e L^2} \left(\frac{n_x^2}{9} + n_y^2 \right) \quad ①$$

(コ) 1,3,5-ヘキサトリエンには 6 つの π 電子が存在し 1 つの準位には 2 つの電子が占有することから、量子数 $(n_x, n_y) = (1,1), (2,1), (3,1)$ で指定される準位に下から電子が詰まる(下図(ii))。このうち、最もエネルギーが高い準位は $(n_x, n_y) = (3,1)$ であり、そのエネルギーは以下の通りとなる。

$$E_{3,1} = \frac{h^2}{8m_e L^2} \left(\frac{3^2}{9} + 1^2 \right) = \frac{h^2}{4m_e L^2} \quad ②$$

(サ) 電子の存在確率は波動関数 ψ の 2 乗 $|\psi|^2$ で与えられるため、存在確率が極大となる座標は波動関数の絶対値 $|\psi|$ が極大となる座標に等しい。2 次元の箱の中の粒子における波動関数は 1 次元の箱の中の粒子の波動関数の積で与えられる($\psi_{xy} = \psi_x \times \psi_y$)ことから、 x, y 方向における $|\psi|$ の極大座標を探せばよい。 $(n_x, n_y) = (3,1)$ では x, y 方向の波動関数は以下のようになる。

$$\psi_x = \sqrt{\frac{2}{3L}} \sin\left(\frac{\pi x}{L}\right), \quad \psi_y = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{\pi y}{L}\right) \quad (0 \leq x \leq 3L, 0 \leq y \leq L) \quad ③$$

$0 \leq x \leq 3L$ より $|\psi_x|$ が極大となるのは $x = L/2, 3L/2, 5L/2$ のときであり、また $0 \leq y \leq L$ において $|\psi_y|$ が極大となるのは $y = L/2$ のときである。従って、電子の存在確率 $|\psi_{xy}|^2$ が極大となる座標は $(x, y) = (L/2, L/2), (3L/2, L/2), (5L/2, L/2)$ の 3 箇所ある(下図(iii))。

