

# 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  $12.07 \text{ eV}$  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、 $\text{Li}^{2+}$ ,  $\text{Be}^{3+}$  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  $\rho$  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  $\rho$  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)  $\text{sp}^2$  (ク) 反結合

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

説明

$\text{N}_2$  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  $\sigma_g$  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  $\Delta r_e$  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、 $\text{Li}_2$  から  $\text{N}_2$  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  $\text{O}_2$ ,  $\text{F}_2$  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  $\sigma$  結合と相対的に弱い  $\pi$  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  $\sigma$  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  $\pi$  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  $\pi$  分子軌道の電子の一つが反結合性  $\pi^*$  分子軌道に励起される。結合性  $\sigma$  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  $\pi$  結合がなくなり、 $\sigma$  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。