

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

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。

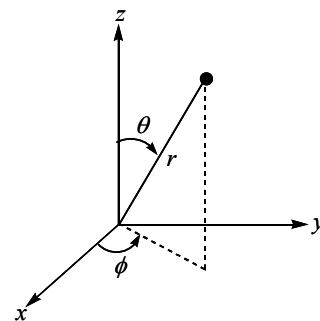
1-2. $0 < x < a$ において $U=0$ 、それ以外の x で $U=\infty$ の「1 次元の箱」の中の粒子の波動関数は

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

- (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、 $\boxed{\text{あ}}$ ～ $\boxed{\text{し}}$ 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 $\boxed{\text{あ}}$ を越えない値をとる。また量子数 m は絶対値が $\boxed{\text{い}}$ 以下の正負の整数をとる。また、 $l=0, m=0$ に対応する軌道の形は $\boxed{\text{う}}$ 状、 $l=1, m=0$ の軌道の形は $\boxed{\text{え}}$ 軸方向に広がりをもつ。



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

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

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 $r_{\max} = \boxed{\text{お}} a_0$ であり、この軌道のイオン化エネルギーは、 $\boxed{\text{か}} \text{ eV}$ 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、

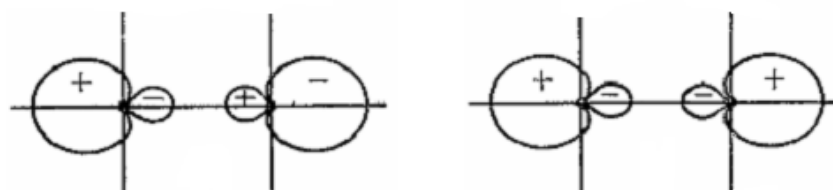
$$r_{\text{AV}} = \frac{3}{2Z} \left[n^2 - \frac{l(l+1)}{3} \right] a_0 \quad \dots \text{①}$$

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 $r_{\text{AV}} = \text{〔き〕} a_0$ 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、 $Z_{\text{eff}} = \text{〔く〕}$ 、 $r_{\text{AV}} = \text{〔け〕} a_0$ 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〔こ〕がある 2p 軌道では、そこに〔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〔さ〕し平均軌道半径は〔し〕する傾向がある。

問3 以下の文章を読み、〔ア〕～〔ク〕には下の選択肢の中から最も適当な語句を選び、また〔i〕～〔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〔ア〕～〔ク〕の解答に続いて、〔i〕～〔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、〔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〔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〔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〔iii〕になるので r_e は〔イ〕する。しかしその〔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〔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、〔エ〕分子の C 原子の場合と同様に〔オ〕混成するため、その N 原子間の結合性が弱いためである。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〔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〔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〔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〔ク〕性 π 軌道に励起し、結合次数の値が〔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。

〔ア〕～〔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

問 1

1-1.

$$(1) \quad E_{\max} = \frac{hc}{\lambda} - \phi = \frac{6.63 \times 10^{-34} \times 3.00 \times 10^8}{103 \times 10^{-9} \times 1.60 \times 10^{-19}} - 1.90 = 12.07 - 1.90 = 10.17$$

10.2 eV

$$(2) \quad h\nu = E_n - E_m = R \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) = 12.1$$

$$\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} = \frac{12.1}{13.6} = 0.89$$

この値は $m \geq 2$ では 0.75 以下にしかならないので $m = 1$ 。このとき $n = 3$ を選べば 0.89 になる。

3 → 1

(3) E_n は Z^2 に比例するので、波長は Z^2 に反比例する。Li: $Z=3$, Be: $Z=4$ なので、

16/9

【解説】

(1) nm単位で表記した光のエネルギーを、eV単位に変換できるかを問う問題です。

(2) (1) で照射した光のエネルギーは、eV単位で12.1 eVです。このエネルギーの光が放出される過程での量子数変化を、この問題では求める必要があります。一般には、いろいろな組み合わせがありそうですが、水素原子の量子準位構造から、12.1 eVの光になるには、考えられる組み合わせは多くないことに気づく必要があります。励起状態にある水素原子から発光できる最大のエネルギーは、始状態 $n=\infty$ から終状態 $m=1$ の時に、13.6 eVです。終状態を $m=1$ にしないと、とても12.1 eVの光は放出されないと予想できるかがポイントです。なぜなら、終状態を $m=2$ にしてしまうと、最大で3.4 eVの光にしかならないからです。量子数 m を終状態、量子数 n を始状態とすると、放出される光のエネルギーは解答にあるように書けますから、 $m=1$ を代入して、 n の値を求めます。

(3) 水素様原子のエネルギー準位 E_n が Z^2 に比例することを踏まえて、エネルギーと光の波長は逆数の関係になっていることを考え合わせて答える必要があります。エネルギー間隔は、 Li^{2+} のほうが、 Be^{3+} に比べて9/16倍と狭く、逆に遷移波長の間隔は、 Li^{2+} のほうが16/9倍と広がっています。

1-2.

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

$$(2) \quad (x, y, z) = (a/2, a/4, a/2) \text{ および } (a/2, 3a/4, a/2)$$

$$(3) \quad 8/a^3 \quad (4) \quad 6$$

【解説】

(1) 3つの辺の長さがすべて等しい立方体ですから、 $\left(\frac{2}{a} \right)^{3/2}$ となることに注意しましょう。 $\left(\frac{8}{abc} \right)^{1/2}$ と、直方体の場合の項を解答する学生さんが散見されました。残念ですが、後者では不正解です。

(2) 1次元の箱で学んだように、量子数 n が大きくなるにつれて、節の数は $n-1$ 個と多くなります。波動関数はsin関数ですから、節と節の midpoint が極大になります。 $n=1$ では、 $a/2$ で、 $n=2$ では、 $a/4$ と $3a/4$ の2か所で、極大になります。問題の3次元の立方体の場合には、(1, 2, 1)において、 x 軸、 z 軸上では、 $a/2$ 、 y 軸上では、 $a/4$ と $3a/4$ で極大かつ最大になりますので、同じ最大値をとる座標は解答のように2か所あります。

(3) 各点での存在確率は波動関数の2乗で求められますから、(1)の波動関数を2乗します。そして、(2)で求めた座標では、sin関数部分は1になりますから、解答のように最大値が求まります。

(4) 3種の異なる数字の順列です。 $3 \times 2 \times 1$ から6通りと求まります。

問2

ア： $n-1$

イ： l

ウ：球

エ： z

オ： $\frac{3+\sqrt{5}}{3}$ ($=1.75$)

カ： 30.6

キ： 4.76 ($Z_{\text{eff}}=1.26$)

ク： 1.02

ケ： 4.90

コ：節面

サ：増加

シ：減少

【解説】

前半は、水素原子の波動関数が、動径部分 $R_{n,l}(r)$ と角度部分 $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ の積として表現されることをきちんと理解しているかを、量子数 n , l , m と対応させて解答できるかがポイントです。

後半は、遮蔽効果を平均軌道半径から評価しようという問題で、水素様原子と多電子原子での電子準位の振る舞いが、原子軌道の形状の違いによって遮蔽効果が異なることに起因していることを理解していれば、問題についていけるものと思います。解答する数値は、難しい計算をしなくても出てきます。

問3

(i) $(n_b - n_a)/2$ (ii) 3 (iii) 2.5 (iv) 3.5 (v) 1

(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

【解説】

前半、後半ともに混成軌道に関連した出題です。

前半では、等核 2 原子分子の分子軌道を波動関数の点から理解できているかを問う問題です。2p 軌道から形成される分子軌道の順序が、 B_2, C_2, N_2 までと、 O_2, F_2 とでは、入れ替わる変化があります。この理由は 2s と 2p の混成 (sp 混成) が起こるかどうかで、 B_2, C_2, N_2 まではこの混成が強く起こります。この混成では、2p 軌道の結合性 σ 軌道に、2s 軌道の反結合性 σ^* 軌道が混ざることになりますので、 B_2, C_2, N_2 の $\sigma_g 2p$ 軌道は、純粋な結合性軌道でないことを問うています。そしてこの問題では、この混成の特徴を、イオン化で電子を奪った際の結合距離の変化として対応付けを行っています。

後半では、混成軌道に関与しなかった π 軌道の電子が光励起される際の結合次数変化と、その際の異性化反応について対応付けを行っています。

配点：問 1 1-1 (1), (2), (3)、1-2 (1), (3), (4) 各 5 点 \times 6

1-2 (2) 座標 1 つ正解につき 3 点 \times 2

計 36 点

問 2 アからコ 各 3 点 \times 10、サシ 両方正解で 3 点

計 33 点

問 3 (i) から (v) 各 3 点 \times 5

(ア) から (ク) 各 2 点 \times 8

計 31 点

合計 100 点

講評：問 1 は、原子の電子構造と 3 次元の箱の中の粒子に関する基本的な問題で、過去にも類似の問題が出題されており、題意をきちんと理解して考えれば、正解できたと思います。問 2、問 3 はともに講義で学んだ内容を、問題文の誘導に従って解答するもので、基礎的な理解を踏まえて総合的に考えられるかを問う問題です。問 2 では原子の波動関数を出発点に遮蔽効果を具体化して、イオン化エネルギーや平均軌道半径を理解する力を問う問題です。問 2 の後半で、理解度の差が出ました。また、問 3 では、等核 2 原子分子の分子軌道を結合の性質と混成を含めて問う問題で、分子軌道の理解度を記号や語句を含めて聞いています。問題文を読みこなす力も必要だったと思いますが、問 2 と同様に差が出た問題です。平均点は約 60 点でした。