

化学 A 試験解答 H 1 6 年 7 月 2 1 日分

問 1 (各 5 点、合計 3 0 点)

- (ア) 0 (イ) 縮重 (縮退) (ウ) 4 (エ) 1
(オ) 10.2 (カ) 磁気

問 2 (各 8 点 合計 4 0 点)

- (1) $N_2 > O_2 > F_2$ それぞれの結合次数は、3 , 2 , 1 である。
- (2) $Ne > F > N > O > C$ 概ね周期表の右の元素ほどイオン化エネルギーは大きくなるが、半閉殻の電子配置を持つ N, O^+ は余分の安定性を持つため、 $N > O$ の逆転が生じる。
- (3) $H_2 > H(1s) > H(2s)$
 H_2 の電子は、結合性軌道に入っていて、H 原子の 1 s 軌道より安定であり、イオン化エネルギーは一番大きい。また $H(2s)$ の電子は $H(1s)$ より不安定で、容易にイオン化される。
- (4) エタン > ベンゼン > エチレン > アセチレン
それぞれの結合距離は、結合次数と逆の相関がある。上記 4 分子の結合次数は、それぞれ、1、1.67 (ケクレ構造で 1 重と 2 重の間)、2 , 3 である。
- (5) $1J > 1eV > 1m^{-1}$
 $1eV = 1.60 \times 10^{-19} J$ 、 $1m^{-1} = hc/\lambda = 6.63 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8 = 20 \times 10^{-26} J$

問3 (1)(2)は各8点。(3)(4)は各7点 合計30点

(1) A : sp^2 B : sp

(2) A : 4個 B : 8個

(3) Aの4個の電子を1次元の井戸型模型で考えると、HOMOは、 $4/2=2$ 番目。
したがって最低光吸収は量子数 $n=2$ 3 の変化で、励起エネルギーは、

$$\Delta E_A = \frac{h^2}{8m_e L_A^2} (3^2 - 2^2) = \frac{5h^2}{8m_e L_A^2} \quad (a)$$

$$\frac{5h^2}{8m_e L_A^2} = \frac{hc}{\lambda_A} \text{ より、}$$

$$L_A = \sqrt{\frac{5h\lambda_A}{8cm_e}} = \sqrt{\frac{5 \times 6.63 \times 10^{-34} \times 217 \times 10^{-9}}{8 \times 9.11 \times 10^{-31} \times 3.00 \times 10^8}} = \sqrt{32.9 \times 10^{-20}} = 5.74 \times 10^{-10} \text{ (m)}$$
$$= 5.74 \text{ (\AA)} = 0.574 \text{ (nm)}$$

(4) Aの吸収波長 217nm に対応する光エネルギーは、

$$\Delta E_A = \frac{hc}{\lambda_A} = \frac{6.63 \times 10^{-34} \times 3.00 \times 10^8}{217 \times 10^{-9}} = 0.09166 \times 10^{-17} \text{ J} = \frac{0.09166 \times 10^{-17}}{1.60 \times 10^{-19}} = 5.73 \text{ eV}$$

である。

Bの吸収エネルギーの 4.22 eV が、量子数 n $n+1$ の遷移によるとみなすと、

$$\Delta E_B = \frac{h^2}{8m_e L_B^2} ((n+1)^2 - n^2) = \frac{(2n+1)h^2}{8m_e L_B^2} \quad (b)$$

$$(b)/(a) \text{ より、 } \frac{\Delta E_B}{\Delta E_A} = \frac{4.22}{5.73} = \frac{(2n+1)}{5} \frac{L_A^2}{L_B^2} = \frac{(2n+1)}{5} \frac{1}{1.15^2}$$

これを満たす整数 n は 2 である。したがって、HOMO: $n=2$, LUMO: $n=3$

Bの8個の電子は、4個が x 軌道に、残りの4個が y 軌道に入っている。

x 軌道と y 軌道は、縮重した別の軌道であり、それを1次元井戸型模型で近似するには、8個の電子を同じ井戸に入れるのではなく、4個の電子からなる2グループに分割して別々の井戸に入れて考えることになる。