慶應義塾大学理工学部 2015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。】 プランク定数 $h = 6.63 \times 10^{-34} \, \mathrm{Js}$ 、電子の質量 $m_{\mathrm{e}} = 9.11 \times 10^{-31} \, \mathrm{kg}$ 、電子の電荷 $e = 1.60 \times 10^{-19} \, \mathrm{C}$ 、 光速 $c = 3.00 \times 10^8 \, \mathrm{ms}^{-1}$ 、 $1D = 3.34 \times 10^{-30} \, \mathrm{Cm}$

問1

以下の文章の()内のア〜クにあてはまる適切な語句および数字を埋めなさい。ただし、<u>ウ、エ、カおよびクは有効数字3桁の数字、オおよびキは整数</u>とする。また、ケについては下記の選択肢から適切な語句を選びなさい。

- (1) 光を吸収した電子が金属から飛び出る現象を(ア)という。金属試料中の電子は個々の種類に特有のエネルギーによって束縛されており、電子を束縛から完全に解放するのに必要な最小のエネルギーを金属の(イ)という。例えば、Li の(イ)は 2.90 eV であり、振動数 $4.77 \times 10^{15} \, \mathrm{s}^{-1}$ の光を Li に照射すると、Li から放出される電子について、その速度は v= (ウ) ms^{-1} 、物質波の波長は $\lambda=$ (エ) nm とそれぞれ求めることができる。
- (2) Li^{2+} イオンにおいて電子の軌道エネルギー E_n (n: 主量子数) は、 \mathbf{m}^{-1} 単位のリュードベリ定数 R_{Li2+} 、プランク定数 h、光速 c、主量子数 n を用いて、

$$E_n = -R_{Li2+}hc\frac{1}{n^2}$$

と表される。 Li^{2+} からの発光スペクトルは 13.5 nm, 11.4 nm, 10.8 nm の波長で観測され、これは水素原子のライマン系列に対応する。このとき、10.8 nm は n=(オ)の量子状態からの発光である。また、 Li^{2+} におけるリュードベリ定数は $R_{\text{Li}2+}=($ カ) m^{-1} となり、水素原子のリュードベリ定数 R_{H} と比較すると、 $R_{\text{Li}2+}=($ キ) \times R_{H} の関係となる。実際に Li^{2+} イオンの第一イオン化エネルギーは (ク) eV となり、水素原子と比べて原子核の電荷の増加に伴って軌道のエネルギーは (ケ) と言える。

ケの選択肢:不安定化した、安定化した、変化していない

問2

以下の文章の()内のア〜コにあてはまる最適な語句、表式、数字を埋めなさい。ただしカ以外は次ページの選択肢から選び、解答用紙に、ア〜コの記号とともに記しなさい。

- (1) 質点の回転運動を考える。その半径rと円周にそった運動量pの積 $L = r \times p$ を軌道角運動量とよぶ。 ボーアの量子条件 $2\pi r = n\lambda$ にド・ブロイの関係式を使ってド・ブロイ波長 λ を消去することで、ボーアモデルの水素原子は、基底状態において L = (T) の値を持つ。
- (2) シュレディンガー方程式を満たす波動関数は、その絶対値の(イ)乗が確率密度を表現することから、空間座標の一価連続関数になることが必要である。座標をある方向に 1 次元的に変化させても波動関数の値が一定値を取るとき、そのド・ブロイ波長は ∞ 、つまりその方向の運動量は 0 と考えられる。壁の外側で確率密度が 0 である「1 次元の箱の中の粒子」の問題では、波動関数の連続性のために、運動量が 0 の運動は(ウ)である。量子力学によると、原子の ns 軌道の波動関数は、原子核を中心とする円周に沿ってその値は(x)。このため x 状態の軌道角運動量は、x x の値を持つ。
- (3) シュテルンとゲルラッハは、電子が軌道角運動量以外の角運動量、すなわち (カー)による角運動量を持つことを実験によって初めて示した。He, Li それぞれの基底状態の原子線を均一磁場中に通過させたときの分裂様式について考えると、He は (キー)、Li は (カー)。一方、それぞれを不均一磁場中に通過させたときの分裂様式を考えると、He は (ケー)、Li は (コー)。

問2の選択肢:可能 不可能 どちらともいえない 0 1 -1 2 3 h $h/2\pi$ h/π 分裂しない 2 方向に分裂する 3 方向に分裂する 負の値 有限な値 無限大の値 指数関数的に減衰する 一定値を取る 指数関数的に増大する

間3 以下の文章を読み、(ア)~(ケ)に適当な、語句、記号、数値を入れなさい。

原子番号 $1\sim10$ 番までの元素で考えうる等核 2 原子分子正イオン A_2^+ のうちで、安定には存在しない元素は (カ) 種類である。正イオン化によってはじめて安定に存在できるようになった A_2^+ (new) の結合次数は (キ) であり、最も原子番号が大きい元素の A_2^+ (new) において、電子が収容されている最もエネルギーの高い分子軌道は、表記例 $\sigma_u 1s^*$ にならって書くと (ク) 軌道である。

一般に、 A_2 ⁺の結合エネルギー $BE(A_2$ ⁺)の大きさは同じ元素のIE(A) の大きさに比べて小さく、等核 2 原子分子 A_2 のイオン化エネルギー $IE(A_2)$ を、 $BE(A_2)$ 、 $BE(A_2$ ⁺)、IE(A)の 3 つを用いて表すと $IE(A_2)$ = (ケ)、と書ける。

間4 以下の文章を読み、[A] \sim [H] には、整数または数値(有効数字 3 桁)を、(r) \sim (r)には、最も適切な語句、用語、記号、化合物名を入れなさい。

- (1) フッ化水素 HF の原子間距離は、 $91.7 \, pm$ である。HF の双極子モーメントの実測値は、 $1.83 \, D$ である。HF の結合が、純粋なイオン結合であるとすると、双極子モーメントは、[A] D になる。これより、H F 結合のイオン性は、[B] %であることがわかる。
- (3) sp^2 混成軌道の窒素原子は、 sp^2 混成軌道の炭素原子と共有結合をつくる。このような結合を含む分子 HN=CH-CH=CH-CH=NH には、全部で [F] 個の π 電子と [G] 対の非共有電子対が含まれている。この分子中の π 電子は、両端の窒素原子まで非局在化するので、一次元の箱の粒子として近似する。この分子のHOMO-LUMO間の電子遷移が、 $250\,nm$ に観測された。これよりこの分子の共役系の長さは、[H] nm と推定される。

問1

(ア)光電効果(イ)仕事関数(ウ) $v=2.43\times10^6\,\mathrm{m\,s^{-1}}$ (エ)2.99 Å(オ)n=4(カ) $R_{Li2+}=9.88\times10^7\,\mathrm{m^{-1}}$ (9.87×10 7 でも可)(キ) $Z^2=3^2=9$ (ク)123 eV(122 でも可)(ケ)安定化した

【解説】

- ア. 共通プリント P2 の現象を光電効果と言う。高校の範囲である。
- イ. 仕事関数。共通プリント P2 を参照。
- ウ. 光電子の運動エネルギーは照射光のエネルギーから仕事関数分だけ小さくなったものであるから、関係を立式すると次のようになる。

$$\frac{mv^2}{2} = \frac{hc}{\lambda} - W$$

与えられた数値を代入していけば光電子の速度νが求まる。単位変換に注意。

 $1/2 \times (9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}) \times v^2 = (6.63 \times 10^{-34} \text{Js}) \times (4.77 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}) - 2.90 \text{ eV} \times (1.60 \times 10^{-19} \text{ J eV}^{-1})$ $v^2 = 5.92 \times 10^{12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-2}$

 $v = 2.43 \times 10^6 \text{ m s}^{-1}$

エ. 共通プリント P7、8 に相当する授業で物質波の式が出てきたはずである。これに前間で出した値を代入して計算する。

 $\lambda = h/mv = (6.63 \times 10^{-34} \, \mathrm{Js}) / [(9.11 \times 10^{-31} \, \mathrm{kg}) \times (2.43 \times 10^6 \, \mathrm{m \, s^{-1}})] = 2.99 \times 10^{-10} \, \mathrm{m}$ したがって、 $2.99 \, \mathrm{\mathring{A}_{\circ}}$

オ. 共通プリント P6 の内容である。ライマン系列は $n \ge 2$ から n = 1 への遷移であるから、発光のエネルギー $E_{n,1}$ は与式より以下のように求まる。

$$E_{n1} = R_{Li2+} hc \left(1 - \frac{1}{n^2} \right)$$

エネルギーと波長の関係式 $E=hc/\lambda$ と連立することで以下のような関係式が得られる。

$$\frac{1}{\lambda_{n1}} = R_{Li2+} \left(1 - \frac{1}{n^2} \right)$$

この式よりライマン系列の発光の波長は次のような比になることが分かる。

 $(1-(1/2)^2):(1-(1/3)^2):(1-(1/4)^2)=0.750:0.889:0.938=1:1.19:1.25$

一方、13.5 nm、 11.4 nm、 10.8 nm の 1/2 の比はそれぞれ

1/13.5: 1/11.4: 1/10.8 = 0.0741: 0.0877: 0.0926 = 1: 1.19: 1.26

したがって、n=4。

カ. 与式に前間で求めた数値を代入することで求まる。

 $1/(10.8 \times 10^{-9} \text{ m}) = R_{Li2+} \times (1-1/4^2)$ $R_{Li2+} = 9.88 \times 10^7 \text{ m}^{-1} (9.87 \times 10^7 \text{ でも可})$

キ. 授業では水素のリュードベリ定数 R を以下の式の連立で求めた。(詳しい導出については各自授業をよく復習すること)

$$2\pi r = \frac{nh}{m_e v} \,, \ \, \frac{e^2}{4\pi \varepsilon_0 r^2} = \frac{m_e v^2}{r} \,, \ \, E = \frac{1}{2} m_e v^2 - \frac{e^2}{4\pi \varepsilon_0 r}$$

$$R = \frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0^2 c h^3}$$

水素以外の元素では原子核の価数Zを考慮して次のような形になる。

$$2\pi r=rac{nh}{m_e v}$$
, $rac{Ze^2}{4\pi arepsilon_0 r^2}=rac{m_e v^2}{r}$, $E=rac{1}{2}m_e v^2-rac{Ze^2}{4\pi arepsilon_0 r}$
$$R_Z=rac{Z^2m_e e^4}{8arepsilon_0^2 ch^3}$$

 $R_Z = Z^2 R$ となるので是非覚えておいていただきたい。したがって、 Li^{2+} は Z=3 に相当するので、 $Z^2=3^2=9$ 。

ク. Li^{2+} イオンの第一イオン化エネルギーは n=1 と $n=\infty$ の準位間のエネルギー差に相当するので以下の式が成り立つ。

$$E_{\infty 1} = R_{Li2+}hc\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{\infty^2}\right) = R_{Li2+}hc$$

ここに (カ) で求めた R_{Li2+} を代入する。

 $(9.88 \times 10^7 \,\mathrm{m}^{-1}) \times (6.63 \times 10^{-34} \,\mathrm{Js}) \times (3.00 \times 10^8 \,\mathrm{m/s}) / (1.60 \times 10^{-19} \,\mathrm{J/eV}) = 122.82 \,\mathrm{eV} = 123 \,\mathrm{eV} \quad (122 \,\mathrm{ce} \,\mathrm{Fl})_{\odot}$

ケ. (キ)で求めたように Li²⁺イオンのリュードベリ定数は水素の 9 倍なので、イオン化エネルギーも 9 倍の値をとる。電子を取り去るためのエネルギーが大きくなったということはその軌道のエネルギーが安定化したことを表す。

<u>問2</u> (ア) $h/2\pi$ (イ) 2 (ウ) 不可能 (エ) 一定値を取る (オ) 0 (カ) スピン (キ) 分裂しない (ク) 分裂しない (ケ) 分裂しない (コ) 2 方向に分裂する

【解説】

ア. 共通プリント P7 辺りの内容。以下の 3 式を連立して L を求める。

$$\begin{cases} L = r \times p \\ \lambda = \frac{h}{p} \\ 2\pi r = n\lambda \end{cases}$$
$$L = \frac{nh}{2\pi}$$

n=1 のとき $L=h/2\pi$ 。

- イ. 共通プリント P8 より、2。
- ウ. 確率密度が 0 である箱外部との波動関数の連続性を考慮すると、運動量が 0 の場合、箱内部の確率密度も 0 になってしまう。したがって、運動量 0 は不可能。
- エ. s 軌道は球対称なので原子核を中心とする円周上では波動関数は一定値を取る。
- オ. 波動関数が一定値のとき、運動量は0と問題文に書いてある。
- カ. 共通プリント P14 よりシュテルン=ゲルラッハの実験の知識を問う問題。1922 年にシュテルンとゲルラッハの実験によって電子がスピン角運動量を持つことが示された。この問のみ選択肢外の単語を答える問題である。
- キ. He の電子配置は $(1s)^2$ で電子はお互いのスピンを打ち消しているため、全体ではスピン0なので磁場の影響は受けない。したがって<u>分裂しない</u>。
- ク. Li の電子配置は $(1s)^2(2s)^1$ で全体ではスピン 1/2 となり磁場の影響を受ける。しかし、均一磁場中ではスピンによる磁気モーメントの両端が同じ大きさの力を受けるため分裂しない。
- ケ. (キ)と同様 He の電子配置は $(1s)^2$ でスピン0なので磁場の影響は受けない。したがって分裂しない。
- コ. Li の電子配置は $(1s)^2(2s)^1$ なので全体ではスピン 1/2 となり磁場の影響を受ける。不均一磁場中なので スピン磁気モーメントは磁場の影響を受けて原子線は 2 方向に分裂する。

間3

(ア) 3 (イ) σ (ウ) π (エ) 3 (オ) 2 (カ) 0 (キ) 0.5 (ク) $\sigma_{\mu} 2p_{\mu}^{*}$ (ケ) $BE(A_{2}) - BE(A_{2}^{+}) + IE(A)$

【解説】

(ア) 3

結合エネルギーがほぼゼロになる分子の結合次数はゼロである。したがって、結合性軌道を占める電子数と反結合性軌道を占める電子数が等しい等殻2原子分子を探せばよい。原子番号10番まででは He_2 , Be_2 , Ne_2 がこれに当たる。各分子の電子配置は以下の通り。

He₂:
$$(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u 1s^*)^2$$

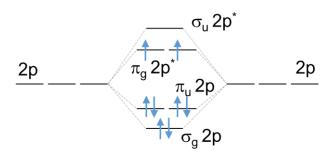
Be₂:
$$(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u 1s^*)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u 2s^*)^2$$

 $Ne_2 : (\sigma_g \ 1s)^2 (\sigma_u 1s^*)^2 (\sigma_g \ 2s)^2 (\sigma_u 2s^*)^2 (\sigma_g \ 2p_z)^2 (\pi_u \ 2p_x)^2 (\pi_u \ 2p_y)^2 (\pi_g \ 2p_x^*)^2 (\pi_g \ 2p_y^*)^2 (\sigma_u 2p_z^*)^2 ($

ここで結合性軌道は赤色、反結合性軌道は青色で示している。

(工) 3 (才) 2

結合性の軌道($\sigma_g 1s$)、($\sigma_g 2s$)、($\sigma_g 2pz$)、($\pi_u 2px$)、($\pi_u 2py$)に完全に電子が詰まっているのは N_2 , O_2 , F_2 , N_{e_2} の 4 分子で、そのうち安定に存在するのは N_{e_2} 以外の 3 分子。等殻 2 原子分子のイオン化エネルギーが原子の時よりも小さくなるということは、元の原子軌道よりも不安定である反結合性軌道が最高被占軌道となることを意味している。 O_2 分子の軌道の詰まり方を図に示している(1s, 2s 軌道由来の分子軌道は省略)。 O_2 分子では O 原子の 2p 軌道よりもエネルギーの高い($\pi_g 2p^*$)分子軌道に電子が詰められるため、分子のイオン化エネルギーは原子の時よりも小さくなる。 F_2 分子の場合も同様。 N_2 分子では元の 2p 原子軌道よりも安定な結合性軌道にのみ電子が収容されるため、イオン化エネルギーは N 原子よりも大きくなる。



O2分子の電子配置(一部)。

カ) 0 (キ) 0.5 (ク) $\sigma_{\rm u} 2p_{\rm z}^{\ *}$

正イオン A_2 +の電子配置は、 A_2 のうち最もエネルギーの高い軌道(最高被占軌道)から1電子取り去ったものとなる。この時、最高被占軌道が結合性軌道である場合と反結合性軌道である場合の2通りが考えられるが、いずれの場合も結合次数はゼロにはならない(電子配置を書いて確かめてみること)。したがって、安定に存在しない A_2 +分子は存在しない。

一方で、先述の通り He_2 , Be_2 , Ne_2 は中性状態では不安定であるが、正イオンとしては安定に存在できる。これらの電子配置は

He₂:
$$(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u 1s^*)^1$$

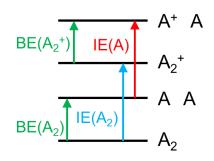
Be₂:
$$(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u 1s^*)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u 2s^*)^1$$

 $Ne_{2} : (\sigma_{g} 1s)^{2} (\sigma_{u} 1s^{*})^{2} (\sigma_{g} 2s)^{2} (\sigma_{u} 2s^{*})^{2} (\sigma_{g} 2p_{z})^{2} (\pi_{u} 2p_{x})^{2} (\pi_{u} 2p_{y})^{2} (\pi_{g} 2p_{x}^{*})^{2} (\pi_{g} 2p_{y}^{*})^{2} (\sigma_{u} 2p_{z}^{*})^{1}$

であり、いずれの分子も

(結合性軌道を占める電子数)-1=(反結合性軌道を占める電子数) より結合次数は 0.5。

(ケ) $BE(A_2)-BE(A_2^+)+IE(A)$



イオン化エネルギーと結合エネルギーの関係を左図に表す。イオン化 エネルギーは原子や分子から電子を 1 つ取り除くために必要なエネル ギーとして、結合エネルギーは分子を原子に分解するために必要なエ ネルギーとして定義される。

左図から $IE(A_2) = BE(A_2) - BE(A_2^+) + IE(A)$ の関係は明らかであるが、これを言葉で表すと以下のようになる。

「 A_2 分子をイオン化して A_2 ⁺にするために必要なエネルギーは、まず A_2 分子を A 原子 2 個に分解して(+ $BE(A_2)$)、そのうち片方の A 原子を A⁺にし(+IE(A))、A と A⁺を結合させる($-BE(A_2$ ⁺),結合形成により安定化するからマイナス符号)際に必要なエネルギーに等しい」

問4

T: 励起 (昇位)、<math>T: sp、p: Text (い)

A: $4.36 \, D$, B: 42.0%, C: 2, D: 4, E: $1.90 \, \text{eV}$, F: 6, G: 2, H: $L = 0.728 \, \text{nm}$

【解説】

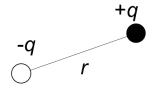
(1)

HF が純粋なイオン結合であるならば、H⁺と Fがクーロン引力によって 結合する描像となるため、その双極子モーメントの大きさは

$$\mu = (1.60 \times 10^{-19} \text{ C}) \times (91.7 \times 10^{-12} \text{ m}) = 1.456 \times 10^{-29} \text{ Cm}$$

双極子モーメントの単位デバイ (1D=3.34×10⁻³⁰Cm) を用いて表わすと

$$\mu = (1.456 \times 10^{-29} \text{Cm}) \times \frac{1\text{D}}{(3.34 \times 10^{-30} \text{Cm})} = 4.359 \text{D}$$



双極子モーメントの大きさ μ = qr

より $4.36\,D\cdots$ [A]となる。一方、HFの双極子モーメントの実測値は $1.83\,D$ であるから、実際には $H^{\dagger}\cdots$ F のような完全な電荷分離はしていないことが分かり、そのイオン性は

$$\frac{1.83D}{4.36D} \times 100 = 41.97$$

より <u>42.0 %…[B]</u> となる。異なる原子同士が結合する場合、各原子の電気陰性度の違いにより電荷の偏りが生じる。双極子モーメント自体は実験で測定できるため、その実測値から分子の結合性に関する情報を引き出すことができる。

(2)

2s 軌道、2p 軌道、 sp^n 混成軌道のエネルギーをそれぞれ E_{2s} , E_{2p} , E_h とおくと、1 個の 2s 軌道と n 個の 2p 軌道が混成して(n+1)個の軌道が得られるため、

$$E_{2s} + n E_{2p} = (n+1) E_h$$
 $E_h = (E_{2s} + n E_{2p}) / (n+1)$

上式を用いると、 sp^3 混成軌道のエネルギーは-13.65 eV, sp^2 混成軌道のエネルギーは-14.27 eV, sp 混成軌道のエネルギーは-15.50 eV となる(エネルギーの低い 2s 軌道の割合が最大(50 %)となる sp 混成軌道のエネルギーが最低となることは直感的にすぐに分かる)。この sp 混成軌道は H の 1s 軌道よりも

$$-13.6 - (-15.50) = 1.90 \text{ eV} \cdot \cdot \cdot \cdot [E]$$

ほど安定であるため、CH 結合を形成した場合には、より安定な C 原子側に電子が偏ることになる。したがって分子中の H はプロトンとして解離しやすい状態にある(酸性度が高い・・・[エ])。

(3)

右図に示されるように、この分子に含まれる全ての炭素・窒素原子は sp^2 混成状態を形成している。2 重結合の形成に関与する π 電子は2 個であるから、全 π 電子数は2 重結合の総数 $3\times2=\underline{6}$ 個…[F]。また非共有電子対は2 つの窒素原子上に1 対ずつあるので合計 2 対…[G]。

この分子は π 電子が両端の窒素原子まで非局在化した π 共役系分子である。すなわち、分子中の π 電子は N-C-C-C-N 鎖上を自在に行き来することができ、1 次元の箱に閉じ込められた自由電子と同じ状態にあるとみなすことができる。1 次元の箱の中の電子のエネルギーは箱の長さをLとおくと

$$E = n^2 h^2 / (8mL^2)$$

と書くことができるため、HOMO-LUMO間の電子遷移が何番目の準位間の遷移であるかを求めればよい。 全 π 電子数は 6 個であるから、1 つの準位を占有できる電子数が 2 であることを思い出すと、HOMO(最高被占軌道)の準位は n=3, LUMO(最低空軌道)の準位は n=4 となる。したがって、

$$\Delta E = (4^2 - 3^2)h^2 / (8mL^2) = 7h^2 / (8mL^2) = hc/\lambda$$

より箱の長さしは

$$L = \sqrt{\frac{7 \times (6.626 \times 10^{-34} \text{Js}) \times (250 \times 10^{-9} \text{m})}{8 \times (9.11 \times 10^{-31} \text{kg}) \times (3.00 \times 10^{8} \text{ms}^{-1})}} = \sqrt{5.303 \times 10^{-19} \text{m}^{2}} = 7.282 \times 10^{-10} \text{m}$$

nm 単位では 0.728 nm···[H]となる。C-C 結合や C-N 結合の長さは 0.1~0.2 nm 程度であるから、N-C-C-C-N 鎖を 1 次元の箱でモデル化するのは割と良い近似といえる。このような計算問題では物理量の単位に気をつけること。上の式で単位だけ抜き出すと

$$\sqrt{\frac{Js \cdot m}{kg \cdot m \cdot s^{-1}}} = \sqrt{\frac{(kg \cdot m^2 s^{-2}) \cdot s \cdot m}{kg \cdot m \cdot s^{-1}}} = \sqrt{m^2} = m$$

より、解は長さの単位[m]をもつことが分かる。単位の変換ミスで間違えることのないよう、計算中も常に 単位をつけておくこと。解の単位がおかしな次元をもっていたら、途中で何らかのミスをしていることに 気付けるはずである。