

慶應義塾大学 理工学部 2007 年度 春学期 化学 A 期末試験問題 (試験時間 50 分)

必要なら次の定数を用いて以下の問いに答えなさい。

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 $e = 1.60 \times 10^{-19}\text{C}$ 、 $1\text{D} = 3.33 \times 10^{-30}\text{Cm}$ 、光速 $c = 3.00 \times 10^8\text{ms}^{-1}$

1. 次の文章中の空欄(A)から(D)に適当な語句を、下の枠内の選択肢の中から選び、文章を完成させなさい。また、[下線部に関する設問]の値を計算して求めなさい。

元素の周期表は、元素の性質が (A) とともに周期的に変化することを示したものである。第2周期以降の多電子原子では、(A) の大きな元素ほど1s軌道(K殻)のエネルギーは (B) している。いま、十分大きなエネルギーをもった電子線を多電子原子に照射して、水素様原子を生成したとき、水素様原子内の電子が、より高いエネルギー準位から1s軌道に落ちると発光する。その光の (C) は、核電荷の (D) に比例する。

[下線部に関する設問] 主量子数 $n=2$ の軌道から主量子数 $n=1$ の軌道に、電子が落ちる際に放出される光の波長を考える。水素原子で 122nm であるとき、カリウムの水素様原子では、何 nm になるか？

波長、輝度、波数、原子量、原子番号、中性子数、安定化、縮重、不安定化、1乗、2乗、3乗、4乗
--

2. 量子数が大きくなる極限で、量子論と古典論は同じ内容の記述を与えることを踏まえて、以下の各問に答えなさい。

(1) 長さ a の1次元の箱の中に質量 m_e の電子が閉じ込められている。量子論では、電子の定常状態の

エネルギーは量子化され、 $E_n = \frac{h^2 n^2}{8m_e a^2}$ である。Planck の光量子仮説により、この定常状態の量子数

が $n \rightarrow n-1$ と変化するとき付随する光の振動数 $\nu_{\text{量子}}$ を h, n, m_e, a を使って表しなさい。

(2) 上の問題を古典論にしたがって考えると、電子は一定の速さ V で、周期 $T = 2a/V$ の往復運動をする。この運動エネルギーを E として、電子の振動数 $\nu_{\text{古典}} \equiv 1/T$ を E, m_e, a を使って表しなさい。

(3) 古典論によると、電荷をもった粒子が往復運動をすると、その運動と同じ振動数の電磁波が放出される。(1)における E_n の表式のエネルギーをもった電子が、往復運動するときに放出される電磁波の振動数を、古典論にしたがって求めなさい。また、 n が大きい極限で $\nu_{\text{量子}}/\nu_{\text{古典}} \rightarrow 1$ を示しなさい。

(4) 古典論では、区間 $0 < x < b (< a)$ に電子が存在する確率は b/a である。量子数 n の波動関数が、

$\varphi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi x}{a}$ であることを用いて、 n が大きい極限では量子力学によっても、その存在確率は b/a になることを、積分計算を用いながら示しなさい。

3. 次の（ア）～（シ）に適切な語句、または記号、数値を入れて文章を完成させなさい。

異核 2 原子分子 LiH の分子軌道相関図を図 A に示す。ただし、原子軌道の名称、電子配置は記入しておらず、また、丸印の大きさは、原子軌道の寄与の大きさを表している。LiH の HOMO の番号は図 A 中の（ア）である。この HOMO は、水素原子の（イ）軌道にリチウム原子の（ウ）軌道がわずかに混合してできている。この図から（エ）原子への負電荷の偏りが大きく Li-H 間の結合がかなりイオン性を有していると予想される。LiH の結合距離は 0.16 nm で双極子モーメントが 5.88 D なので、LiH 結合のイオン結合性は（オ）%と見積られる。

C-Cl 結合は、1.46 D と大きな双極子モーメントを有している。この結合を 4 つ含む四塩化炭素分子 CCl_4 の双極子モーメントは（カ）D である。また中心の炭素原子は（キ）混成をとっており分子構造は（ク）である。

分子式が $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ の化合物（図 B）に含まれる炭素原子の混成軌道をすべて挙げると、（ケ）混成だけが存在しない。この分子の共役電子系のみを 1 次元の箱の粒子と見なし、箱の長さを 0.76 nm とする。HOMO に対応する軌道には、（コ）個の節がある。節にあたるところでは 電子密度は（サ）になる。また、HOMO から LUMO へ電子を光励起するときの吸収波長は（シ）nm となる。

