

慶應義塾大学 理工学部 2009 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 つぎの設問に答えなさい。

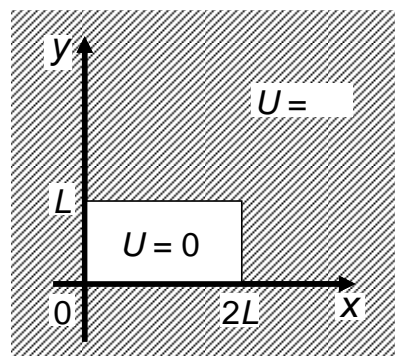
- (1) 原子軌道の中で、量子数 (n, l) が $(4, 1)$ および $(3, 2)$ となる軌道の名称をそれぞれ答えなさい。
- (2) 基底状態において量子数 $(n, l) = (3, 2)$ の原子軌道に電子をもつ最も原子番号の小さい元素を元素記号で答えなさい。
- (3) ヘリウム原子と酸素原子について、それぞれの基底状態の水素様原子を考える。
 - (a) ヘリウムの水素様原子に比べて、酸素の水素様原子の電子の平均軌道半径は、何倍になるか？
 - (b) ヘリウムの水素様原子に比べて、酸素の水素様原子のイオン化エネルギーは、何倍になるか？
- (4) 同一周期内では、中性原子のイオン化エネルギーは原子番号が大きくなると、その値は全般的に大きくなり、希ガス原子で極大値をとる。しかし、よく見るとイオン化エネルギーの値は単調に増大するのではなく、その値の大小は各原子軌道の閉殻、半閉殻によって説明できる。また、原子の電子親和力についても電子配置の点から同様の説明ができる。第 3 周期の原子では、 $3s$ 軌道と $3p$ 軌道に電子が収容されることに注意して、以下に当てはまる第 3 周期の原子を元素記号で答えなさい。
 - (a) 第 3 周期の原子の中でイオン化エネルギーが高い方から 3 番目の原子
 - (b) 第 3 周期の原子の中でイオン化エネルギーが低い方から 2 番目の原子
 - (c) 第 3 周期の原子の中で、電子親和力が負の値をもつ 2 種類の原子 (2 つとも答えること)。
- (5) 4 種類の 2 原子分子 N_2 , O_2 , F_2 , Na_2 を考える。その正イオン化によって、結合距離が長くなる分子をすべて示し、その正イオンの電子配置をエネルギーの低い順に例 1 にならって示しなさい。
(例 1) $\text{Li}_2^+ : (\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 (\sigma_g 2s)^1$

問 2 $x \leq 0$ および $x \geq L$ の領域でポテンシャルエネルギー $U = \infty$, $0 \leq x \leq L$ の領域で $U = 0$ であるようなポテンシャルを「1 次元の井戸型ポテンシャル」といい、その中の質量 m の粒子のエネルギーは、

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

で表される。一方、 $x \leq 0$ 、 $x \geq 2L$ および $y \leq 0$ 、 $y \geq L$ の領域で $U = \infty$ (下図で斜線部分) , $0 \leq x \leq 2L$, および $0 \leq y \leq L$ の領域で $U = 0$ (下図で白抜き部分) であるような、図に示したポテンシャルを「2 次元の長方形井戸型ポテンシャル」という。この 2 次元の長方形井戸型ポテンシャルについて、以下の設問に答えなさい。

- (1) この 2 次元の長方形井戸型ポテンシャルの中において、質量 m の粒子のもつエネルギーを量子数 n_x, n_y を用いて表しなさい。
- (2) エネルギーの最も低い量子準位から 6 個の量子準位について、縦軸にエネルギーをとって、量子準位の縮重 (退) に注意してエネルギー準位図を描きなさい。
- (3) 量子準位 $(n_x, n_y) = (2, 1)$ において、粒子の存在確率が最大になる座標をすべて求めなさい。
- (4) 右図において $L = 0.250 \text{ nm}$ である 2 次元の長方形井戸型ポテンシャルの中におかれた電子 1 個を考える。この電子を基底状態から最も低い励起状態へ光で遷移させるとき、照射すべき光の波長を nm 単位で求めなさい。



問3 以下の文章を読み、(a)～(e)の数値を求めなさい。また、(f)から(i)には、以下の<選択肢>から、適当な語句を選びなさい。ただし、各原子の電気陰性度として、 $\chi_{\text{H}}=2.2$, $\chi_{\text{F}}=4.0$, $\chi_{\text{Cl}}=2.9$, $\chi_{\text{I}}=2.4$ を、また正負の単位電荷 ($e = 1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$) が 1 離れたときの双極子モーメントを 4.80 Debye として計算しなさい。

- (1) 表 1 はハロゲン化水素 HX の結合距離 R () 電気的双極子モーメント μ (Debye)、イオン結合性(%) のデータである。HX 分子では、 H^+qX^{-q} ($0 < q < 1$) のように分極している。 H^+X^- ($q=1$) の場合のイオン結合性を 100% と定義すると、HF のイオン結合性は (a) になる。

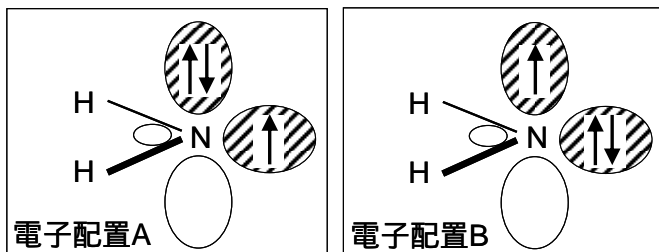
また、HX 分子のイオン結合性は、近似的に χ_{X} と χ_{H} の差に比例することがわかっている。表 1 の HF 分子のデータと各原子の電気陰性度を用いると、表中の HCl 分子、HI 分子のイオン結合性はそれぞれ(c)、(e)になる。これらより、HCl 分子の結合距離、および HI 分子の双極子モーメントは、それぞれ(b)、(d) と計算される。

表 1 : ハロゲン化水素 HX の結合距離、電気的双極子モーメント、イオン結合性

分子	R ()	μ (Debye)	イオン結合 (%)
HF	0.917	1.94	(a)
HCl	(b)	1.07	(c)
HI	1.604	(d)	(e)

- (2) NH_2 分子は H-N-H がおよそ 120° の折れ曲がった構造をもち、その電子配置は 2 種類あり、それぞれ模式的に下図のように描ける。N 原子の 3 つの軌道_(I) は分子面内にあり、その混成の種類は (f) である。一方、N 原子の分子平面に垂直な軌道_(II) は (g) 軌道である。これら 2 つの軌道(I), (II) のエネルギーは、(h) の方が安定であるため、安定な電子配置は下図の電子配置(i)である。

< 選択肢 > sp^1 , sp^2 , sp^3 , sp^4 , $2s$, $2p$, A、B



(以下、余白)