化学A　２００６年度７月２５日分　解答と解説

[1] 各５点　合計３０点

(a)　$\mathrm{f}(r) = \dfrac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\dfrac{1}{r^2}$

(b) $n\lambda = 2\pi r$ より、$r = \dfrac{n\lambda}{2\pi}$。運動量とド・ブロイ波長の関係は、$mv = \dfrac{h}{\lambda}$ だから、

角運動量 $mvr = \dfrac{h}{\lambda}\dfrac{n\lambda}{2\pi} = n\dfrac{h}{2\pi} \equiv n\hbar$

(c) $\dfrac{mv^2}{r} = \dfrac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\dfrac{1}{r^2}$　を変形して　$\dfrac{(mvr)^2}{m} = \dfrac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}r$　上の(b)の結果を用いて v を消去し

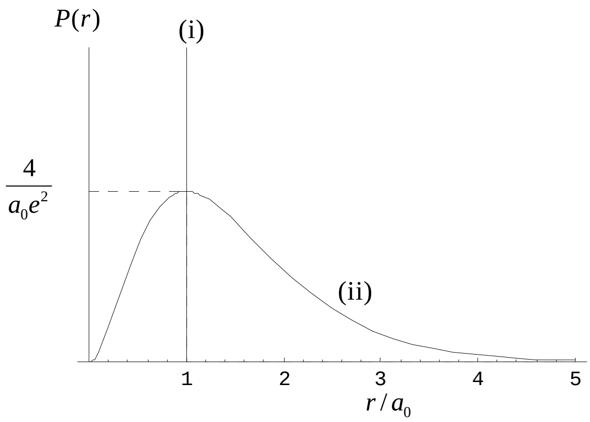
$$r = \frac{4\pi\varepsilon_0}{e^2}\frac{(n\hbar)^2}{m} = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{me^2}n^2 \equiv \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi me^2}n^2$$

(d) 上の式に n =2 と物理定数を代入して、

$$r = \frac{8.854\times10^{-12}[\mathrm{C^2N^{-1}m^{-2}}]\times\left(6.63\times10^{-34}[\mathrm{Js}]\right)^2}{3.14\times\left(1.60\times10^{-19}[\mathrm{C}]\right)^2\times9.11\times10^{-31}[\mathrm{kg}]}\times2^2 = 2.13\times10^{-10}\,\mathrm{m} = 2.13\text{Å}$$

(e) $P(r) = \dfrac{4}{a_0^3}r^2 e^{-\frac{2r}{a_0}}$　$\dfrac{dP(r)}{dr} = \dfrac{8}{a_0^3}r\left(1-\dfrac{r}{a_0}\right)e^{-\frac{2r}{a_0}} = 0$　より、$r = a_0$ で $P(r)$は最大となる。

(f)　ボーアモデルでは、(c)で求めた軌道半径として、$n = 1$ の値がボーア半径、つまり $a_0 = \dfrac{\varepsilon_0 h^2}{\pi me^2}$ である。このとき $r \neq a_0$ の軌道半径は取らないので、$r \neq a_0$ の動径分布はゼロである。一方、$r = a_0$ のときの値は∞となる。これは、量子力学による(ii)の分布関数において、$\int_0^\infty P(r)dr = 1$ の規格化（つまり $P(r)$ の下の面積が１）の条件を満たしながら、$r = a_0$ の前後の幅を無限小にしたものがボーアモデルのものに対応するからである。



[2] (a) (b) 各５点　(c) (d) 各１０点　合計３０点

(a) Sc

(b) $(n=2, l=1, m=1, m_s=1/2)$　$(n=2, l=1, m=1, m_s=-1/2)$

$(n=2, l=1, m=-0, m_s=1/2)$　$(n=2, l=1, m=0, m_s=-1/2)$

$(n=2, l=1, m=-1, m_s=1/2)$　$(n=2, l=1, m=-1, m_s=-1/2)$

(c) N殻からの原子発光でバルマー系列のものは、$n=4 \rightarrow n=2$ の遷移である。その波長は、

$$h\frac{c}{\lambda} = R\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{4^2}\right) = \frac{3R}{16}$$ より、$$\lambda = \frac{16hc}{3R}$$

リュードベリ定数をジュール単位に変換し、$R = 13.6\mathrm{eV} \times 1.60 \times 10^{-19}\,\mathrm{J/eV}$ $= 2.176 \times 10^{-18}\,\mathrm{J}$ を用いて、

$$\lambda = \frac{16hc}{3R} = \frac{16 \times 6.63 \times 10^{-34}[\mathrm{Js}] \times 3.00 \times 10^{8}[\mathrm{ms^{-1}}]}{3 \times 2.716 \times 10^{-18}[\mathrm{J}]} = 4.86 \times 10^{-7}\,\mathrm{m} = 486\mathrm{nm}$$

(d) Li原子の第３イオン化エネルギー IE は、Li^{2+} の 1s 電子をイオン化するのに必要なエネルギーであるので、$IE = E_\infty - E_1 = 13.6Z^2/1^2$ (eV) である。Z =3 を代入して、

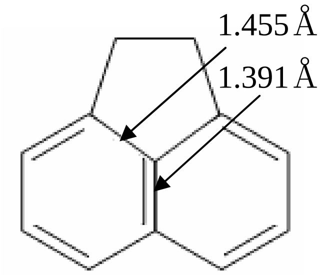
$IE = 13.6 \times 3^2/1^2 = 122$ eV

[3]　各 ４点　　合計４０点

（ア）sp^3　（イ）ダイヤモンド　（ウ）sp^2　（エ）グラファイト（黒鉛）（オ）π

（カ）sp^2　（キ）240　(180)　（ク）90　（ケ）60　（コ）イオン

問題文の読み方によって、（キ）１８０　も正解とする。



不飽和化合物のπ軌道は、混成していない（ｓ性を含まない）不安定な２ｐ軌道由来の分子軌道で、また分子面に垂直な２ｐ軌道同士の重なりは弱いため、π電子はσ電子に比べ不安定で、分子中を動きやすい。このため、電気伝導性の原因となる。また２ｐ軌道同士の重なりが小さいことから、一般にＨＯＭＯは浅く、ＬＵＭＯは安定であり、励起エネルギーやイオン化エネルギーは小さく、逆に電子親和力は大きい。問題の C_{60} はサーカーボール型の構造を持ち、その炭素間の結合距離（右図）から、少し湾曲した平面分子とみなせる。原子価（Ｌ殻）電子数は分子合計で６０×４＝２４０個で、炭素を sp^2 混成とみなすと、各炭素あたり３個の電子が湾曲した分子平面内のσ軌道に寄与し、１個の電子がπ軌道に寄与する。したがって、分子全体では、６０×３＝１８０個のσ電子が、その半数の９０本のσ結合を作る。また、π電子の数は、炭素原子数と同じ６０個である。つまり、９０個の炭素間結合のうち、３０個は２重結合（実際はかなり非局在化している）とみなせる。LUMO は安定で３重に縮重しているため、アルカリ金属の電子を６個まで容易に受け取り、強いイオン結合性を示す。