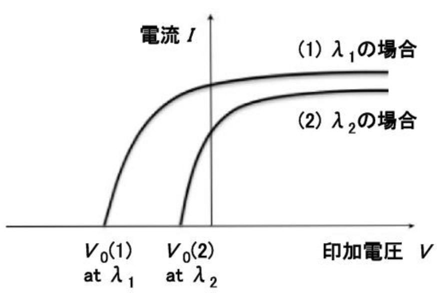
慶應義塾大学理工学部 2013 年度春学期 化学A試験問題 試験時間:90 分

【必要なら次の定数を用いなさい。】リュードベリ定数 R ＝13.6 eV、プランク定数 h = 6.63×10^{-34} Js、電子の質量 m_e = 9.11×10^{-31} kg、電子の電荷 e = 1.60×10^{-19} C、光速 c = 3.00×10^{8} ms^{-1}、円周率 π =3.14、ボーア半径 a_0 =0.529 Å、真空の誘電率 ε_0 = 8.85× 10^{-12} C^2 N^{-1} m^{-2}、1D = 3.34 x 10^{-30} Cm

問１ 以下の文章を読み、（ア）～（ウ）には式を、（エ）には数値(有効数字 3 桁)と単位をともに、（オ）、（キ）、（ク）には語句を、（カ）には記号をそれぞれ入れなさい。

速度 0 の電子が電位差 Vで加速されたとき、その運動エネルギー$(1/2)m_e v^2$ は Vを用いて（ア）であるので、その運動量 p は Vを用いて（イ）と書ける。この加速された電子を入射角 θ でニッケル単結晶に照射して、反射角 θ で反射電子の強度を観測した。この電子を物質波と考えると、反射電子の強度が強くなる際の物質波の波長 λ は、ブラッグの反射条件から、結晶の格子間隔 dと整数 nを用いて λ ＝（ウ）と書ける。Davisson と Germer の実験では、電位差 Vの平方根$\sqrt{V}$ を横軸に、散乱電子の強度を縦軸にとると、散乱電子強度は等間隔の$\sqrt{V}$ に対して強くなり、$\sqrt{V}/n$ = 3.00 (単位：V$^{1/2}$)を満たした。この結果から、ニッケル格子間隔 d＝2.03×10^{-10} m、入射角、散乱角をともに 80.0° として、運動量 p と波長 λ の積を求めると、その値は（エ）(有効数字 3 桁)である。この値は（オ）の大きさにほぼ等しい。

Lenard の実験では、真空中に置いた金属基板に単一波長 λ の紫外光を照射して放出される光電子を捕集器で検出し、印加電圧 Vを変えて電流値を測る。波長 λ_1 の紫外光を照射して、電圧 V を変えて電流値を測定すると、電流が観測され始めるしきい電圧 $V_0(1)$が左図のように求まる。次に、波長を λ_2 に変えて同様に測定すると、しきい電圧 $V_0(2)$は $V_0(1)$よりも大きくなった。このことから、λ_1（カ）λ_2の大小関係になっている。しきい電圧 $V_0(\lambda)$を縦軸に、照射した紫外光の振動数ν （ν = c/λ）を横軸にとると、しきい電圧が 0 となる振動数ν_0 が求まり、 $h\nu_0$ がこの金属の（キ）である。この実験から、光の（ク）が明らかにされた。



問２ 一次元の箱の中にある質量 m の粒子について考える。この粒子に対するポテンシャル $U(x)$ は $0 < x < 2a$ のとき 0、それ以外では $U(x) = \infty$とする。$0 < x < 2a$ におけるこの粒子の Schrödinger 方程式は式①で与えられ、波動関数は $\psi(x) = A \sin kx + B \cos kx$ と表される。以下の(1)～(5)に答えなさい

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\frac{d^2}{dx^2}\psi(x) = E\psi(x) \qquad \cdots[式①]$$

(1) x =0 および x=2a における波動関数の連続性から、境界条件２つを書きなさい。

(2) (1)の境界条件から B, k を求めなさい。ただし、A ≧ 0、B ≧ 0 とし、求め方を書くこと。

(3) 量子数 n と A, a, x を用いて波動関数を書きなさい。

(4) 量子数 n が 1, 2, 3 における、それぞれの波動関数の概形を描きなさい。

(5) (4)のそれぞれが物質波であると考えて、物質波の波長 λ を量子数 n を用いて書きなさい。

問３ 以下の文章を読み、（ア）、および（エ）～（キ）には以下の選択肢から最適な語句を選びなさい。また（イ）、（ウ）には、選択肢からではなく、最適な元素記号を入れなさい。

(1) 原子や分子の第一イオン化エネルギー(IE)は、HOMO のエネルギー準位を示す指標である。周期表の各原子の IE がそれぞれに固有な一定値を取ることは、その準位が（ア）されていることの反映である。

(2) 同一周期で元素の IE は、概ね原子番号とともに増加する傾向を示すが、例外もある。例えば第２周期において原子番号が増加すると IE が逆に減少するところが２ヶ所ある。原子（イ）では、一番不安定な占有軌道の方位量子数 ℓ の値が増加するため、また原子（ウ）では、一番不安定な占有軌道の占有数が１から２になるため、どちらの IE も原子番号が１つ前の原子の IE に比べて減少する。

(3) 原子 X の IE（IE(X)）と等核２原子分子 X_2 の IE（IE(X_2)）を比較すると、X_2 の HOMO の結合性や反結合性がわかる。X が（イ）の場合、IE(X_2)は IE(X)に比べて（エ）なり、X が（ウ）の場合は逆になる。

(4) 等核２原子分子 X_2 の重心を座標の原点として結合軸を z 軸とする。このとき電子の座標を任意に点(x, y, z)とすると、対称性から点$(x, y, -z)$においてもこの電子は同じ位置エネルギーをもち、これら

２点における電子の（オ）は等しい。このため、全ての分子軌道（実数軌道とする）$\varphi(x,y,z)$は$\varphi(x,y,z)^2=\varphi(x,y,-z)^2$を満たし、$\varphi(x,y,z)=\pm\varphi(x,y,-z)$の性質をもつ。このうち、原点を含む xy 面上で正の（オ）をもつ分子軌道は、$\varphi(x,y,z)=\varphi(x,y,-z)$の対称性のものに制限され、その例としては（イ）の等核２原子分子の HOMO である（カ）軌道が該当する。他方$\varphi(x,y,z)=-\varphi(x,y,-z)$の対称性をもつ分子軌道の例としては、（ウ）の等核２原子分子の HOMO である（キ）軌道が該当する。

【問３の選択肢】　※ただし選択肢は１度だけしか用いない。

存在確率、節面、ド・ブロイ波長、運動量、連続化、縮重化、量子化、安定、不安定、
同じ値に、大きく、小さく、結合的、反結合的、σ_g、σ_u、π_g、π_u、δ_g、δ_u

問４　以下の文章を読み、以下の Q1 から Q5 に答えなさい。

水素原子と窒素原子からなる異核二原子分子（NH 分子）の分子軌道について考える。分子軌道を形成する前の窒素原子の 1s 軌道エネルギーは－425 eV、 2s 軌道エネルギーは－25.7 eV、2p 軌道エネルギーは－15.4 eV であり、水素原子の 1s 軌道は窒素原子の 2p 軌道と主に相互作用する。分子軸を x 軸にとると、軌道の対称性から水素原子の 1s 軌道と最も強く相互作用する窒素原子の軌道は（ア）軌道である。(a)分子軌道の概略を描くと**図１**のようになる。この分子は磁気的には、（イ）を示す。(b)この分子の原子間距離は、9.7×10^{-2} nm であった。また、双極子モーメントを測定したところ　1.2 D であった。

基底状態の炭素原子の原子価は(1)価である。2s 軌道の電子 1 個が 2p 軌道に（ウ）されると、原子価が(2)価の状態になるが、メタン分子が正四面体構造をとることを説明できない。実際のメタン分子では、2s 軌道(3)個と 2p 軌道(4)個が混成した軌道が形成され、各軌道が H 原子の 1s 不対電子と（エ）結合する。**図２**の分子 **A** と **B** の炭素原子の混成軌道の種類は、それぞれ（オ）混成軌道と（カ）混成軌道である。分子 **A** と **B** では、炭素原子の 2p 軌道の電子に由来する（キ）電子が分子内を自由に動き回っている。これを（キ）電子の（ク）という。この結果、単結合部分の炭素原子間距離は、エタン分子より（ケ）。また、二重結合部分の炭素原子間距離は、エチレン分子より（コ）。(c)分子 **A** と **B** の（キ）電子の量子状態は、炭素原子間の平均結合距離を $\boldsymbol{a}$ とすると、それぞれ、長さ $9\boldsymbol{a}$ の１次元の箱の中の粒子、円周の長さが $10\boldsymbol{a}$ の環の中の粒子に近似できる。

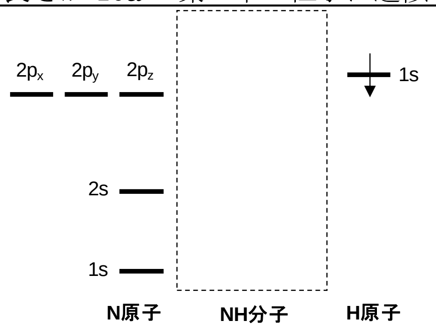


図1

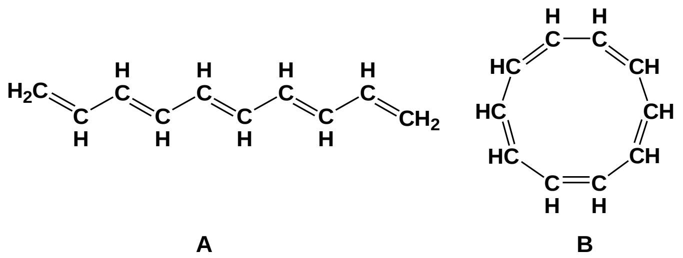


図2

［Q1］（ア）～（コ）に最も適当な記号・語句を以下の選択肢の中から選びなさい。

【問４の選択肢】※ただし同じ選択肢を何度選んでもよい。

強磁性・常磁性・反磁性・$1p_x$・1s・$2d_x$・$2d_y$・$2d_z$・$2p_x$・$2p_y$・$2p_z$・$3p_x$・$3p_y$・$3p_z$・$3dx_y$・
sp・sp^2・sp^3・dsp^2・d^2sp^3・sp・sp^2・sp^3d・sp^3・sp^3d^2・吸収・基底・昇位・発光・π・σ・δ・
局在化・非局在化・脱離・再結合・長くなる・変化しない・短くなる

［Q2］(1)～(4)に適した整数の数値を書きなさい。

［Q3］下線部(a)について、答案用紙に図１を描き、基底状態における窒素原子の電子配置および NH 分子の分子軌道と電子配置を記入し、図を完成させなさい。

［Q4］下線部(b)より、この分子の窒素原子上の電荷を、電荷素量 e を単位として有効数字２桁で求めよ。

［Q5］下線部(c)より、分子 **B** の HOMO-LUMO 差は、分子 **A** の何倍になるか有効数字３桁で示しなさい。
ただし、長さが L の１次元の箱の中の電子のエネルギー E_n は式②で、円周の長さが L の環上の電子のエネルギー $E_{|n|}$ は式③で、それぞれ求められるものとする。

$$E_n=\frac{n^2h^2}{8m_eL^2}\quad(n=1,\ 2,\ 3,\cdots)\quad\cdots［式②］、\qquad E_{|n|}=\frac{n^2h^2}{2m_eL^2}\quad(n=0,\ \pm1,\ \pm2,\cdots)\quad\cdots［式③］$$

解答

配点：問１　24 点、問２　20 点、問３　21 点、問４　35 点、100 点満点

問１　（ア）eV　（イ）$\sqrt{2meV}$　（ウ）（2d sinθ）/n　（エ）6.48×10^{-34}（オ）プランク定数
（カ）＜（キ）仕事関数（ク）粒子性

各３点×８=２４点

問２　(1)　$\psi(0)=0$、$\psi(2a)=0$
(2)　B= 0、$k=n\pi/(2a)$
(3)　$\psi(x)=A\sin(n\pi x/(2a))$
(4)　解略。
(5)　λ ＝4a/n

各４点×５=２０点

問３　ア：量子化　イ：B　ウ：0　エ：大きく　オ：存在確率　カ：π_u　キ：π_g

各３点×７=２１点

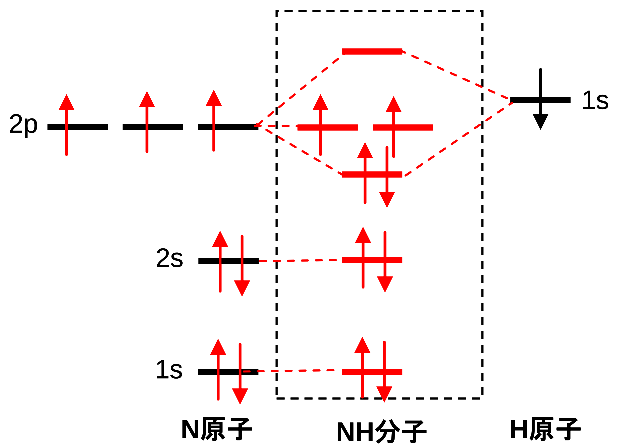
問４

［Q1］　（ア）$2p_x$、（イ）常磁性、（ウ）昇位、（エ）σ、（オ）sp^2、
（カ）sp^2、（キ）π、（ク）非局在化、（ケ）短くなる、（コ）長くなる

各２点×１０=２０点

［Q2］　(1)　２、(2)　４、(3)　１、(4)　３　**各１点×　４=　４点**

［Q3］



３点

［Q4］　(9.7 x 10^{-11} m) x (1.60 x 10^{-19} C) x x /(3.34 x 10^{-30} Cm) = 1.1 D　　x = 0.24 e

３点

［Q5］

$$\Delta E(\mathrm{A}) = E_6 - E_5 = \frac{11h^2}{8m_e(9a)^2} = \frac{11}{648}\frac{h^2}{m_e a^2}$$

$$\Delta E(\mathrm{B}) = E_3 - E_2 = \frac{5h^2}{2m_e(10a)^2} = \frac{1}{40}\frac{h^2}{m_e a^2}$$

$$\Delta E(\mathrm{B})/\Delta E(\mathrm{A}) = \frac{648}{440} = 1.47$$

５点