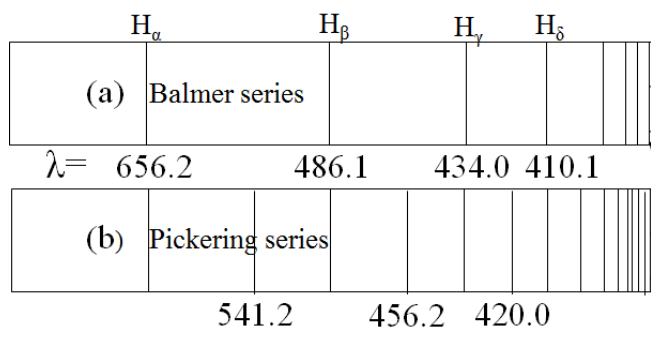


慶應義塾大学理工学部 2014 年度春学期 化学A試験問題 試験時間:90 分

【必要なら次の定数を用いなさい。】 プランク定数 $h = 6.63 \times 10^{-34}$ Js、電子の質量 $m_e = 9.11 \times 10^{-31}$ kg、
 電子の電荷 $e = 1.60 \times 10^{-19}$ C、光速 $c = 3.00 \times 10^8$ ms⁻¹、真空の誘電率 $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$ C² N⁻¹ m⁻²、
 $1 \text{ eV} = 96.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $1 \text{ D} = 3.34 \times 10^{-30}$ Cm

問 1 以下の文章を読み、〔ア〕～〔キ〕には最適な用語、数字、数式を自分で考えて入れなさい。
 また〔A〕および〔B〕には以下の選択肢から最適なものを選びなさい。

Balmer が与えた水素原子の輝線の波長表式は、のちに〔ア〕モデルが誕生するきっかけとなった。波長の逆数(波数)を使った水素原子の Rydberg 公式は、 $1/\lambda_{m \leftarrow n} = R(1/m^2 - 1/n^2)$ ($R = 1.097 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$) である。右図に(a)水素原子の Balmer 系列と、(b)「とも座り星のスペクトル」である Pickering 系列を比較する(可視領域のみ。図中数字は nm 単位の波長)。Balmer 系列は $m =$ 〔イ〕の量子状態への発光である。(b)には(a)の隣り合う輝線の間には 1 本ずつ新たな輝線が含まれているため、当初 Pickering は $n = 5.5, 6.5, \dots$ のような非自然数の量子状態からの発光も考えたが、のちの量子論により否定された。核電荷 Ze の水素様原子の〔ア〕モデルによると、原子核の周りを質量 m_e の電子が軌道半径 r 、速度 v の等速円運動するときの運動方程式は $m_e v^2 / r = kZ / r^2$ である。ただし右辺で $k = e^2 / 4\pi\epsilon_0$ とおいた。この両辺に $r/2$ をかけると、運動エネルギーが位置エネルギーの〔ウ〕倍であることがわかるので、これらの和 E は $E = -kZ / (2r)$ となる。〔ア〕の見出した量子条件の表式〔エ〕と上記の運動方程式を連立させると、 r は自然数である量子数 n の〔オ〕乗に、また Z の〔カ〕乗に比例することがわかる。このため Rydberg 公式を水素様原子に拡張するには、単に右辺を〔A〕倍すれば良い。この拡張した公式を用いると Pickering 系列は、り星に含まれる〔B〕の、 $m =$ 〔キ〕への遷移によるものと判断できる。



〔A〕および〔B〕の選択肢： D, He⁺, Li²⁺, Be³⁺, O⁷⁺, Z, Z², Z³, Z⁴

問 2 以下の設問に答えなさい。

$x < 0$ および $x > L$ の領域で $V = \infty$ 、 $0 \leq x \leq L$ の領域で $V = 0$ であるようなポテンシャルを「1次元井戸型ポテンシャル」という。1次元井戸型ポテンシャルの中の質量 m の粒子のシュレディンガー方程式 [1]、および規格化された波動関数 [2] は、次のように表される。

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = E\psi(x) \quad \dots\dots [1]$$

$$\psi(x) = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \sin \frac{n\pi x}{L} \quad (n = 1, 2, 3, 4, \dots) \quad \dots\dots [2]$$

一方、 $x < 0$ 、 $x > L$ および $y < 0$ 、 $y > M$ の領域で $V = \infty$ 、 $0 \leq x \leq L$ および $0 \leq y \leq M$ の領域で $V = 0$ であるようなポテンシャルを「2次元井戸型ポテンシャル」という。

- 上記の2次元井戸型ポテンシャルの中での、質量 m の粒子のシュレディンガー方程式を書きなさい。
- 上記の2次元井戸型ポテンシャルの中での、質量 m の粒子の規格化された波動関数、およびエネルギーを、量子数 n_x, n_y を用いて表しなさい。
- (2)で求めた準位のうち、量子準位 $(n_x, n_y) = (2, 1)$ において、粒子の確率密度(存在確率)が最大になる座標をすべて求めなさい。また、その最大となる確率密度(存在確率)の大きさを求めなさい。
- (2)で求めた準位のうち、量子準位 $(n_x, n_y) = (2, 1)$ が、量子準位 $(n_x, n_y) = (1, 5)$ と縮重しているとき、箱の長さの比 M/L を求めなさい。

問3 以下の文章を読み、〔ア〕～〔ロ〕に適切な、語句、記号、数値を入れなさい。

なお、分子軌道は例に従って書き、p軌道については x, y, z を区別して表記すること。

(例) σ_{u1s}^*

- I. 原子番号 Z の原子中には、注目する電子以外に $Z-1$ 個の電子がある。この $Z-1$ 個の電子から受ける静電的な斥力が原子核からの引力を減じるため、有効核電荷 Z_{eff} は、 Z より〔ア〕なる。原子核と電子の距離を r としたときの有効核電荷を $Z_{\text{eff}}(r)$ とすると、 $r=0$ では電子間にはたらく斥力の効果が打ち消されるので $Z_{\text{eff}}(r=0) =$ 〔イ〕となる。一方、 $r \rightarrow \infty$ では、 $Z-1$ 個の電子の負電荷がすべて原子核上に集中したことと等価になるため、 $Z_{\text{eff}}(r=\infty) =$ 〔ウ〕となる。
- II. 分子軌道は、構成する原子の原子軌道の線形結合で表現される。このような方法は〔エ〕近似と呼ばれている。等核二原子分子では、同種の分子軌道どうしの相互作用を考慮して分子軌道を組み立てる。結合軸を z 軸として等核二原子分子の $2p$ 原子軌道どうしの相互作用のみを考えると、異なる分子軌道のエネルギーは〔オ〕通りになる。分子軌道のうちエネルギーが最も高い分子軌道は、〔カ〕である。構成原子の $2p$ 軌道に 3 個の電子が収容されるまで、 $2s$ 軌道と $2p$ 軌道のエネルギー差は小さい。このとき、 $2p$ 軌道どうしが相互作用してできる分子軌道のうち最もエネルギーの低い分子軌道をすべて挙げると〔キ〕になる。原子番号 $1 \sim 10$ 番からなる等核二原子分子のうちで、 π 結合のみで結合し、かつ磁石に引き付けられる性質を示す化合物を化学式ですべて書くと〔ク〕となる。
- III. 酸素分子に 58.43 nm の電磁波を照射したところ、光電子が観測された。観測された光電子のうち最も運動エネルギーが大きいものは 9.18 eV であった。この光電子を放出した酸素分子の分子軌道のエネルギーは、真空準位を 0 eV として符号に注意すると〔ケ〕 eV と求まる。光電子放出後の酸素分子イオンの結合距離は、酸素分子に比べて〔コ〕なる。

問4

I. 塩素とヨウ素の電気陰性度をそれぞれ $\chi_{\text{Cl}} = 3.16$ 、 $\chi_{\text{I}} = 2.50$ として以下の設問に答えなさい。

- (1) 二つの原子 A, B の電気陰性度の差は、 A, B からなる分子 AB の解離エネルギー D_{AB} と分子 AA および分子 BB の解離エネルギー D_{AA} および D_{BB} の平均値との差に依存する。次の解離エネルギーを用いて分子 ClI の解離エネルギーを求めなさい。 $D(\text{Cl-Cl}) = 239 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $D(\text{I-I}) = 149 \text{ kJ mol}^{-1}$
- (2) ハロゲン化水素 HX 分子の双極子モーメントの大きさは H と X の電気陰性度の差の絶対値に比例するものとする。 $\chi_{\text{H}} = 2.10$ 、 HCl 分子の双極子モーメントを 1.11 D として、 HI 分子の双極子モーメントの大きさを D (デバイ)単位で求めなさい。
- (3) HI の結合距離は 0.1604 nm である。 HI のイオン結合の割合は何%か答えなさい。

II. 多原子分子の結合を理解する上で用いられる混成軌道や π 軌道に関する以下の文章を読み、〔ア〕～〔ケ〕に適切な、語句、記号、数値を入れなさい。

原子の中の一つの s 軌道と二つの p 軌道 (p_x, p_y) が混成して、右の三つの式で表される〔ア〕混成軌道ができたとする。これらが互いに 120 度の角度を成すことを考慮すると、 $a =$ 〔イ〕、 $b =$ 〔ウ〕となる。エチレン分子 ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) の炭素原子間には〔ア〕混成軌道どうしによる〔エ〕結合とそれに直交した p 軌道どうしによる〔オ〕結合ができる。ブタジエン分子 ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$) は二つのエチレン分子が C-C 単結合によ

$$t_1 = \sqrt{\frac{1}{3}}s + \sqrt{\frac{2}{3}}p_x$$

$$t_2 = \sqrt{\frac{1}{3}}s + \sqrt{\frac{2}{3}}\left(-\frac{1}{2}p_x + \frac{\sqrt{3}}{2}p_y\right)$$

$$t_3 = \sqrt{\frac{1}{3}}s + \sqrt{\frac{2}{3}}(ap_x + bp_y)$$

て連結したように見える分子である。しかし、実際のブタジエン分子の二重結合の炭素間結合距離はエチレン分子の炭素間結合距離に比べて〔カ〕く、ブタジエン分子の C-C 単結合の炭素間結合距離は、飽和炭化水素分子の C-C 単結合距離に比べて〔キ〕い。これは、ブタジエン分子の〔ク〕電子が〔ケ〕しているためである。この〔ク〕電子の挙動は 1 次元の箱の中の自由粒子によってよくモデル化できる。

解答

問1 配点：25点 ((ア) (イ)：各2点、(ウ)～(キ)：各3点、(A) (B)：各3点)

(ア) ボーア (イ) 2 (ウ) $-1/2$ (エ) $m_e v = nh/2\pi$ (オ) 2 (カ) -1 (キ) 4

(A) Z^2 (B) He^+

問2 配点：25点 ((1)：4点、(2) (3)：各8点、(4)：5点)

(1) 偏微分表示は全微分表示でも可とする。

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2 \psi(x, y)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi(x, y)}{\partial y^2} \right) = E \psi(x, y) \quad \text{または、} \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \psi(x, y)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi(x, y)}{\partial y^2} \right) = E \psi(x, y)$$

(2) 波動関数 $\psi(x, y) = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \left(\frac{2}{M}\right)^{1/2} \sin \frac{n_x \pi x}{L} \sin \frac{n_y \pi y}{M}$ ($n_x, n_y = 1, 2, 3, 4, \dots$)

$$\text{エネルギー} \quad E_{n_x, n_y} = \frac{\hbar^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{L^2} + \frac{n_y^2}{M^2} \right)$$

(3) 座標 $\left(\frac{L}{4}, \frac{M}{2}\right), \left(\frac{3L}{4}, \frac{M}{2}\right)$ 存在確率 $\frac{4}{LM}$

(4) $2\sqrt{2}$

問3 配点：25点 ((ア)～(オ)：各2点、(カ)～(コ)：各3点)

I (ア)：小さく (イ)：Z (ウ)：1

II (エ)：LCAO (オ)：4 (カ)： $\sigma_u 2p_z^*$ (キ)： $\pi_u 2p_x, \pi_u 2p_y$ (ク)： B_2

III (ケ)： -12.11 eV (コ)：短く

問4 配点：25点 ((1)～(3)：各3点、(ア)および(エ)～(ケ)：各2点、(イ) (ウ)：両方正解で2点)

I (1) 236 kJ mol^{-1} (2) 0.419 D (3) 5.45 %

II (ア)： sp^2 (イ)： $-\frac{1}{2}$ (ウ)： $-\frac{\sqrt{3}}{2}$ (エ)： σ (オ)： π (カ)：長 (キ)：短

(ク)： π (ケ)：非局在化 (同様の意味を持つ語句も正解)