慶應義塾大学理工学部 2016 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 $h = 6.63\times10^{-34}$ Js、電子の質量 $m_e = 9.1094\times10^{-31}$ kg、電子の電荷の大きさ $e = 1.60\times10^{-19}$ C、 光速 $c = 3.00\times10^{8}$ ms^{-1}、リュードベリ定数 $R_\infty = 1.097\times10^{7}$ m^{-1}

問１ 以下の各問いに答えなさい。(4)は有効数字５桁、それ以外は有効数字３桁で答えなさい。答えを求める過程を書くこと。

(1) He 放電管によって発生する 58.4 nm の光をタングステン板に照射するとき、光電効果によって放出される最も運動エネルギーが大きい光電子の運動エネルギーは何 eV になるか。ただし、タングステンの仕事関数を 4.50 eV とする。

(2) 電位差 10.0 V で加速した電子のド・ブロイ波長は何 nm か。

(3) He^+イオンの発光スペクトルは水素原子の発光スペクトルに対応する波長系列を示す。ライマン系列に対応する He^+イオンの波長系列の中で最も波長の長い光の波長は何 nm か。R_∞ の値を用いて求めよ。

(4) ユーレイは水素原子の発光スペクトルにおいてバルマー系列の輝線の短波長側に重水素原子による輝線が現れることを発見した。このことは原子核の質量が異なると発光波長が変化することを示す。この場合、原子核質量 M が無限大と仮定したときのリュードベリ定数 $R_\infty = m_e e^4/(8\varepsilon_0^2 h^3 c)$の電子質量 m_e を換算質量 $m_e M/(m_e+M)$で置き換えればその発光波長を見積もることができる。水素および重水素の原子核質量をそれぞれ 1.6726×10^{-27} kg および 3.3443×10^{-27} kg とすれば、水素のバルマー系列の 656.46 nm の輝線が重水素原子では何 nm に現れるか。

(5) 原子核壊変などから生じる陽電子（質量は電子と同じで電荷は電子と同じ大きさで符号が正）が電子を捕獲するとポジトロニウムと呼ばれる物質ができ、水素様原子と同じ扱いができる。(4)と同様の考え方を用いて、R_∞の値からポジトロニウムのイオン化エネルギーが何 eV になるか答えよ。

問２ 以下の文章をよく読み、 ア ～ カ には最適な数字や数式、 キ と ク には適切な量子準位（複数個をまとめて文中の指示に従って表記）、 ケ は有効数字３桁の数字を入れること。

質量 m の粒子が１次元運動するときのシュレディンガー方程式は(式１)として表される。ここで、$x < 0$ および $x > a$ の領域では $U = \infty$ であり、一方、$0 \le x \le a$ の領域では $U = 0$ である１次元の箱の中の質量 m の粒子を考える。このとき、$x < 0$ および $x > a$ の領域では $\psi(x) =$ ア となる。また、$0 \le x \le a$ の領域で境界条件を踏まえて(式１)を解くと、$\psi(x)$ は(式２)のようになる。さらに、(式２)に規格化条件を用いると、(式２)の A は イ と求まる。$0 \le x \le a$ の領域で $U = 0$ を考慮し、(式１)の $\psi(x)$が二回微分で自分自身の関数に戻ることに着目するとエネルギーE_n は ウ と表される。

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + U\psi(x) = E\psi(x) \quad （式１） \qquad \psi(x) = A\sin\frac{n\pi x}{a} \ (0 \le x \le a)\ (n = 1, 2, 3, \ldots) \quad （式２）$$

次に、$x < 0, x > 2a$ および $y < 0, y > a$ の領域で $U = \infty$、$0 \le x \le 2a$ および $0 \le y \le a$ の領域で $U = 0$ であるような２次元の箱について考える。質量 m の粒子のシュレディンガー方程式は、$0 \le x \le 2a$ および $0 \le y \le a$ の領域では（式３）に示す式で表される。

$$\boxed{\quad エ \quad} = E\psi(x, y) \quad （式３）$$

また、$0 \le x \le 2a$ および $0 \le y \le a$ の領域において量子数 n_x および n_y を用いると、波動関数は $\psi(x, y) =$ オ 、エネルギーは $E_{nx,\,ny} =$ カ とそれぞれ求められる。このときの量子準位 (n_x, n_y) のうち、エネルギーの低いものから順に４つ列挙すると、 キ の順となる。また、最も低いエネルギーで縮重する(n_x, n_y)の２つの組み合わせは ク である。

1,3-ブタジエンの共役鎖は本来分子面に対して二次元的な広がりをもつため、π 電子の振る舞いは上述の２次元の箱の中の自由粒子モデルとして取り扱うことができる。1,3-ブタジエンの分子軸方向（長軸）の長さを 0.580 nm、直交する短軸の長さを 0.290 nm とすると、基底状態から第一電子励起状態に励起するために必要なエネルギーは $\boxed{\text{ケ}}$ eV となる。

問３　以下の文章を読み、（　ア　）～（　コ　）に、語句、記号、数値を入れなさい。ただし（　イ　）～（　エ　）、（　カ　）には、最適なものを下記の選択肢から選び、また（　ケ　）には $1s\sigma_g$ の例にならって分子軌道の記号で答えなさい。（　ア　）と（　オ　）は有効数字３桁で答えること。

(1) 核電荷＋Ze の水素様原子における主量子数 n のエネルギー表式は$E_n = -\frac{13.6Z^2}{n^2}$ (eV)である。He^+のイオン化エネルギー（IE）は（　ア　）eV である。これに比べ中性 He の IE は 24.6 eV と小さい。これは後者においては、イオン化する電子に対する原子核の引力を、もう一つの電子が（　イ　）する効果のためである。Z=3 である Li の IE は 5.39 eV と He に比べかなり小さい。Li の 1s 電子は He の 1s 電子に比べて（　ウ　）IE をもつが、Li の電子のうち最も容易にイオン化する電子は、（　エ　）のために不安定な 2s 電子である。Li 原子が示す炎色反応の 671 nm の発光に注目して Li の 2p 軌道のエネルギーを推定すると（　オ　）eV となる。

(2) 原子 X の IE と等核２原子分子 X_2 の IE を比較すると、X_2 の HOMO の結合性や反結合性がわかる。X=H では分子の IE の方が大きい。X=O では分子の IE の方が（　カ　）。第２周期元素からなる X_2 のうち、結合次数が最大値を取るのは（　キ　）の場合で、その結合次数は（　ク　）である。この中性分子において主量子数 $n = 2$ の原子価軌道からなる分子軌道の１つである（　ケ　）軌道に入っている電子をイオン化することにより、結合次数を（　コ　）に増加することができる。実際、その正イオンは中性分子に比べて 0.0024 nm だけ結合距離が短い。

選択肢

小さい　大きい　同じ　遮蔽　　貫入　パウリの排他律　フントの規則

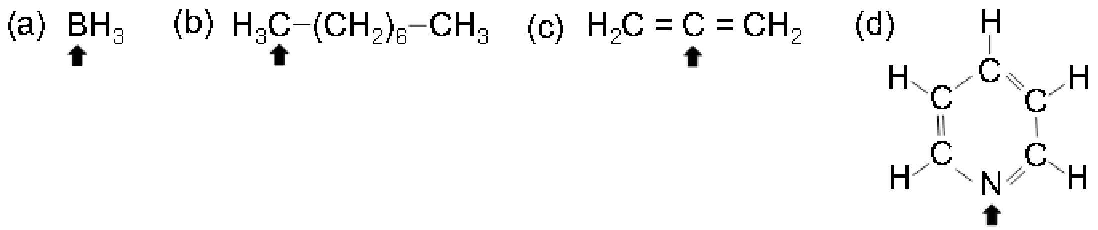
問４　以下の各問いに答えなさい。

(1) フッ化水素分子 HF の結合距離が 0.0917 nm、イオン結合性が 44.1%であるとき、HF 分子の電気的双極子モーメント μ を D（デバイ）単位で求めなさい。ただし、正負の電荷$\pm 1.60 \times 10^{-19}$ C が 0.100 nm 離れたときの双極子モーメントを 4.80 D とし、有効数字３桁で答えること。

(2) 1 次元の箱のモデルを仮定して 1 次元鎖状のポリエン分子の π 電子の励起を考える。炭素数６のポリエン分子（$H_2C=CH-CH=CH-CH=CH_2$）の π 電子数を答えなさい。

(3) (2)の $H_2C=CH-CH=CH-CH=CH_2$ 分子の最も低い励起状態の生成に必要なエネルギーを E_0 とするとき、炭素数１２のポリエン分子（$H_2C=CH-CH=CH-CH=CH-CH=CH-CH=CH-CH=CH_2$）の最も低い励起状態の生成に必要なエネルギー$E$ を、E_0 を用いて表しなさい。ただし、炭素数６から１２に増加させるに伴って鎖長は 2 倍になったとすること。

(4) 次の(a)～(d)の分子の中の矢印で示された原子の混成の種類をそれぞれ答えなさい。



解答例と小解説

文責：博士 TA　鹿志村達彦、伊勢川和久

問１

(1) 光の波長をλ、運動エネルギーを K、仕事関数を W とすると、エネルギー保存則より以下の式が成り立つ。

$$\frac{hc}{\lambda} = K + W$$

58.4 nm の光のエネルギーは $E = h\nu = hc/\lambda$ の関係を用いて求められる。さらに、1 eV = e J (=1.60×10^{-19} J) の関係を用いて eV 単位に変換すると、

$$\frac{6.63\times10^{-34}\ \mathrm{J\cdot s}\times3.00\times10^{8}\ \mathrm{m/s}}{58.4\times10^{-9}\ \mathrm{m}} \div 1.60\times10^{-19}\ \mathrm{J/eV} = 21.3\ \mathrm{eV}$$

以上より

$$K = 21.3\ \mathrm{eV} - 4.5\ \mathrm{eV} = 16.8\ \mathrm{eV}$$

(2) 10.0 V で加速された電子の運動エネルギーは

$$\frac{p^2}{2m_\mathrm{e}} = eV = 1.60\times10^{-18}\ \mathrm{J}$$

以上より運動量を計算し、ド・ブロイの関係式に代入し、ド・ブロイ波長を得る。

$$\lambda = \frac{h}{p} = 0.388\ \mathrm{nm}$$

(3) ライマン系列は量子数 m の状態から量子数 1 への状態に落ちる場合を指す。リュードベリの式は

$$\frac{1}{\lambda} = R_{\mathrm{He}^+}\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{m^2}\right)$$

となる。He^+の原子核電荷は+2 であることに気を付けると、He^+についてのリュードベリ定数は水素の場合のリュードベリ定数R_∞を用いて

$$R_{\mathrm{He}^+} = 2^2 R_\infty$$

とできる。最大波長に相当するのは m=2 からの遷移であるのでこれを代入すると

$$\frac{1}{\lambda} = 4R_\infty\cdot\frac{3}{4} = 3R_\infty$$

$$\lambda = \frac{1}{3\times1.097\times10^{7}\ \mathrm{m^{-1}}} = 30.4\ \mathrm{nm}$$

(4) 問題文より、スペクトルの波長は換算質量に反比例する。水素原子の換算質量は

$$\mu_\mathrm{H} = \frac{9.1094\times10^{-31}\ \mathrm{kg}\times1.6726\times10^{-27}\ \mathrm{kg}}{9.1094\times10^{-31}\ \mathrm{kg}+1.6726\times10^{-27}\ \mathrm{kg}}$$

同様に重水素の換算質量は

$$\mu_\mathrm{D} = \frac{9.1094\times10^{-31}\ \mathrm{kg}\times3.3443\times10^{-27}\ \mathrm{kg}}{9.1094\times10^{-31}\ \mathrm{kg}+3.3443\times10^{-27}\ \mathrm{kg}}$$

以上より、重水素におけるスペクトルの波長は

$$\lambda_D = \lambda_H\cdot\frac{\mu_\mathrm{H}}{\mu_\mathrm{D}} = 656.28\ \mathrm{nm}$$

(5) まず、eV 単位の水素原子のイオン化エネルギーを求めるため、波数（$\mathrm{m^{-1}}$)単位のリュードベリ定数をエネルギー（eV）単位に変換する。この変換には、$E = h\nu = hc/\lambda$ の関係を用いて、波数単位の R_∞に hc をかけ、さらに 1 eV = e J (=1.60×10^{-19} J)の関係を用いて eV 単位にするために e で割る。

$R_\infty(\mathrm{m^{-1}})\times hc/e = 1.097\times10^{7}(\mathrm{m^{-1}}) \times 6.63\times10^{-34}(\mathrm{Js}) \times 3.00\times10^{8}(\mathrm{ms^{-1}})/1.60\times10^{-19}(\mathrm{J/eV}) = 13.64\ \mathrm{eV}$

したがって、水素原子のイオン化エネルギーは　$\mathrm{IE_H}$=13.64 eV

ポジトロニウム Ps の換算質量は

$$\mu_{\mathrm{P_s}} = \frac{m_{\mathrm{e}}}{2}$$

リュードベリ定数 R_∞の m_{e} を換算質量 μ_{Ps} に置き換えることで、ポジトロニウムのイオン化エネルギーは水素原子のものの半分の大きさになることが分かる。

$$\mathrm{IE_{P_s}} = \mathrm{IE_H} \times \frac{\mu_{\mathrm{P_s}}}{m_{\mathrm{e}}} = 6.82\ \mathrm{eV}$$

問２

ア．箱の外では存在確率がゼロなので $\psi(x) = \underline{0}$ が必要。

イ．下式を解く。

$$\int_0^a |\psi(x)|^2 dx = \int_0^a A^2 \sin^2\frac{n\pi x}{a} dx = 1$$

$$A = \underline{\sqrt{\frac{2}{a}}}$$

ウ．(式 1)に $\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n\pi x}{a}$ を代入して整理する。

$$E_n = \underline{\frac{n^2h^2}{8ma^2}}$$

エ．授業で 3 次元系への拡張をしているので、それを思い出せば 2 次元系も簡単に立式できるだろう。

$$\underline{-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\left(\frac{\partial^2\psi(x,y)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi(x,y)}{\partial y^2}\right)} = E\psi(x,y)$$

オ．x，y を変数にする箱の中の粒子の波動関数を掛け合わせる。x 軸は長さが $2a$ であることに注意。

$$\psi(x,y) = \sqrt{\frac{2}{2a}}\sin\frac{n_x\pi x}{2a}\cdot\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n_y\pi y}{a} = \underline{\frac{\sqrt{2}}{a}\sin\frac{n_x\pi x}{2a}\cdot\sin\frac{n_y\pi y}{a}}$$

カ．オの答えをエの式に代入しても良いが、それぞれの変数のエネルギーを足し合わせれば求まる。

$$E_{n_x,n_y} = \underline{\frac{{n_x}^2h^2}{32ma^2} + \frac{{n_y}^2h^2}{8ma^2}} \text{または} \underline{\frac{h^2}{32ma^2}\left({n_x}^2 + 4{n_y}^2\right)}$$

キ．(x,y) = (1,1), (2,1), (3,1), (1,2)を代入したとき、エネルギーが低い順からそれぞれ

$\frac{5h^2}{32ma^2}$、$\frac{8h^2}{32ma^2}$、$\frac{13h^2}{32ma^2}$、$\frac{17h^2}{32ma^2}$ になるので、(1,1), (2,1), (3,1), (1,2)

ク． 量子数の小さい順に代入して、同じ値の${n_x}^2 + 4{n_y}^2$を与える組み合わせを丹念に探していくと見つかる。(x,y) = (2,2), (4,1).

ケ. 縦横の比が 1:2 なのでカの答えを用いることができる。1,3-ブタジエンの π 電子は 4 つなので(x,y) = (1,1), (2,1)の準位に 2 つずつ電子が入る。従って、第一電子励起状態（最も低い電子励起状態）への遷移は、(x,y) = (2,1)から(3,1)への遷移だとわかる。a = 0.290 nm を代入して励起エネルギーを求める。

$$\frac{13h^2}{32ma^2} - \frac{h^2}{4ma^2} = \frac{5h^2}{32ma^2} = \frac{5 \times (6.63 \times 10^{-34}\ \mathrm{Js})^2}{32 \times 9.1094 \times 10^{-31}\ \mathrm{kg} \times (0.290 \times 10^{-9})^2} = 8.965 \times 10^{-19}\ \mathrm{J}$$

$1\ \mathrm{eV} = 1.60 \times 10^{-19}\ \mathrm{J}$ を用いて eV 単位に変換すると

$$\frac{8.965 \times 10^{-19}\ \mathrm{J}}{1.60 \times 10^{-19}\ \mathrm{J/eV}}$$

= 5.60 eV

問３

(ア) 13.6×4=54.4 eV (イ) 遮蔽 (ウ) 大きい (エ) パウリの排他律

(オ) 671 nm の光に相当するエネルギーは eV 単位で、

$$\frac{6.63 \times 10^{-34}\ \mathrm{J \cdot s} \times 3.00 \times 10^{8}\ \mathrm{m/s}}{671 \times 10^{-9}\ \mathrm{m}} \div 1.60 \times 10^{-19}\ \mathrm{J/eV} = 1.85\ \mathrm{eV}$$

従って、– (5.39 eV–1.85 eV)= –3.54 eV （軌道エネルギーの符号に注意しよう。）

(カ) 小さい (キ) N_2 (ク) 3 (ケ) $2s\sigma_u$ (コ) 3.5

問４

(1) 電気素量を e とすると、以下の 2 つの関係式が書けるので連立して μ= 1.94 D

$$\begin{cases} e \times 0.0917\ \mathrm{nm} \times 0.441 = x \\ e \times 0.100\ \mathrm{nm} = 4.80\ \mathrm{D} \end{cases}$$

(2) 6

(3) 炭素数 6 の鎖長を a とするとエネルギーは$E_n = \frac{n^2h^2}{8ma^2}$で表せる。π 電子数 6 のポリエンの場合、$n$ = 3 の準位まで電子が入っているので、最も低い電子励起状態にするには n = 3→4 の遷移をさせればよい。従って、E_0は以下のように求まる。

$$E_0 = \frac{h^2}{8ma^2}(4^2 - 3^2) = \frac{7h^2}{8ma^2}$$

同様に π 電子数 12 の場合は n = 6→7 の遷移であるので、箱の長さが 2 a であることに注意すると以下のように求められる。

$$E_{6,7} = \frac{h^2}{8m(2a)^2}(7^2 - 6^2) = \frac{13h^2}{32ma^2} = \underline{\frac{13}{28}E_0}$$

この結果から、ポリエン分子の鎖長が長くなると、励起状態への光のエネルギーは小さくなり、光吸収の波長が長波長側へシフトすることがわかる。さらに、ポリエン分子の鎖長が 2 倍になると、そのエネルギーは 1/2 よりもさらに小さくなり、波長は 2 倍以上長波長になる。

(4) (d)にのみ、非共有電子対があることに注意しよう。

(a) sp^2 混成，(b) sp^3 混成，(c) sp 混成，(d) sp^2 混成