

慶應義塾大学理工学部 2017 年度春学期 化学A試験問題 試験時間:90 分

【必要なら次の定数および式を用いなさい。】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、
 電子の電荷の大きさ $e = 1.60 \times 10^{-19}$ C、光速 $c = 3.00 \times 10^8$ ms⁻¹、
 水素原子の軌道エネルギー $E(n) = -13.6/n^2$ (eV) (n : 主量子数)、 $e^2/4\pi\epsilon_0 = 14.4$ (eV · Å)

問1 以下の文章を読み、(ア)、(イ) には下記の語群から最も適する語句を、(a)から(e)には、適する式を、(f)には数値を、(g)から(i)には有効数字 3 桁の数値を、それぞれ入れなさい。

(1) 水素原子の可視領域における発光スペクトルの波長分布は (ア) であり、これは、水素原子が (ア) なエネルギーをとることを示している。ボーアは、古典的な立場から原子の模型を考え、そこに量子条件を導入することによって、この現象を説明することに成功した。原子番号 Z の原子核 (動かないと仮定する) の周囲を円運動する電子 (質量 m_e) を考える (図)。ここで成り立つ力の釣り合いと電子の全エネルギーは次のようになる。

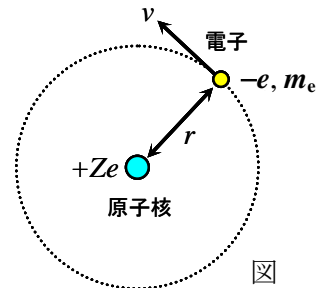
$$m_e v^2 / r = \boxed{\text{(a)}} \quad E = \boxed{\text{(b)}}$$

また、電子のド・ブロイの波長 λ は (イ) 条件より、 n を量子数として、 $n\lambda = \boxed{\text{(c)}}$ ($n = 1, 2, 3, \dots$)

となる。これより、量子数が n のときの、半径 r_n とエネルギー E_n は、

$$r_n = \boxed{\text{(d)}} \quad E_n = \boxed{\text{(e)}}$$

となる。同じ量子数間のエネルギー差 ΔE を比較すると B^{4+} イオンの ΔE は水素原子の $\boxed{\text{(f)}}$ 倍となる。

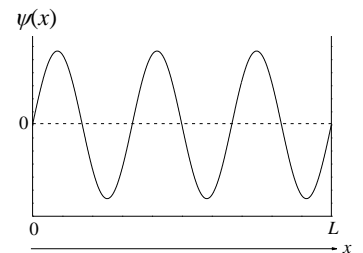


【(ア) (イ) の語群】: 絶対、不連続、相対、可逆、古典、周回、不可逆、励起、基底、振動

(2) 静止している電子を 150 V の電位差で加速した。電子が獲得する運動エネルギーは、 $\boxed{\text{(g)}}$ J であり、その電子線のド・ブロイ波長は、 $\boxed{\text{(h)}}$ nm である。格子間隔 $d = 0.203$ nm のニッケルの単結晶に、入射角 $\theta = 45.0^\circ$ で電子線を当てる実験を行った。このとき、電子線の加速電位差を変化させ、反射角 $\theta = 45.0^\circ$ に反射される電子波の強さを調べた。加速電位差を 500 V から 800 V まで変化させたとき、この範囲内で反射が強くなる電位差は、 $\boxed{\text{(i)}}$ V のときであった。

問2 以下の文章を読み、(ア) (エ) (オ) (ク) には適切な数値、(イ) (ウ) (ケ) ~ (シ) には下記の【語句】の中から適切な語句、(カ) (キ) には文中の記号を含む式を入れなさい。

(1) 右図は $0 \leq x \leq L$ の領域ではポテンシャルエネルギーが 0 で、 $x < 0$ および $x > L$ でポテンシャルエネルギーが無限大になるような 1 次元の箱の中の自由粒子の一つの波動関数の波形を示す。この粒子は箱の外の存在確率が (ア) なので、 $x = 0$ および $x = L$ では波動関数の値が 0 にならなければならない。それ以外で波動関数の値が 0 になるところを (イ) と呼び、(イ) の数が増えるほど波動関数のエネルギーは (ウ) くなる。1



次元の箱の中の自由粒子の波動関数を式で表すと $\psi(x) = \sqrt{2/L} \cdot \sin(n\pi x/L)$ ($n = 1, 2, 3, \dots$) となるが、上図の波動関数は $n = \text{(エ)}$ に対応する。この波動関数の状態をとる粒子が $L/3 \leq x \leq 5L/6$ の間に見出される確率は (オ) である。1 次元の箱の中の自由粒子のハミルトニアン \hat{H} は粒子の質量を m とすると、 $\hat{H} = -(\hbar^2/8\pi^2 m) d^2/dx^2$ であることに注意すれば、 $n = \text{(エ)}$ の量子状態から $n = 1$ の量子状態に移移するとき放出されるエネルギーは (カ) である。

(2) 水素原子の波動関数は 3 種類の量子数 n 、 l 、 m_l によって規定され、主量子数 n の波動関数の数は、スピン部分を除けば (キ) 個になる。方位量子数 l によって波動関数の形が規定され、球形になるのは $l = \text{(ク)}$ のときである。周期表第 2 周期の Li から Ne までの原子のイオン化エネルギーは原子番号と共に (ケ) する傾向があるが、B は原子番号が一つ小さい Be に対してイオン化エネルギーが (コ) する。これは 2s 軌道のエネルギーが 2p 軌道のエネルギーに対して (サ) いたためと考えられるが、この原因として 2s 軌道の電子が 2p 軌道の電子に比べて他の電子による核電荷の遮蔽を (シ) ことが挙

げられる。

【語句】：高・低・等し・極大・極小・節・増加・減少・一定化・受けやすい・受けにくい

問3 以下の文章を読み、(ア) および (イ) には文中の記号を含む式、(ウ) ~ (カ) には下記の【語句】の中から適切な語句、(キ) には有効数字3桁の数値、(ク) および (ケ) には有効数字2桁の数値、(コ) には適切な数値、(サ) ~ (ス) には適切な化学式を、それぞれ入れなさい。

(1) 水素分子イオン(H_2^+)の電子の波動関数は2つの水素原子 (H_A および H_B) の波動関数の重ね合わせ (線形結合) として表すことができる。それぞれ1に規格化された1s波動関数である Φ_A および Φ_B を使うと、結合性軌道 Ψ_+ は N_+ をその規格化定数として (ア) と表すことができ、また、反結合性軌道 Ψ_- についても同様に表現できる。 Φ_A と Φ_B の重なり積分 S_{AB} を用いてこの規格化定数を表現すると、 $N_+ =$ (イ) となる。ここで S_{AB} は、具体的には以下のような表式を取り、0から1の値をもつことが知られている。

$$S_{AB} = \left(1 + \frac{R}{a_0} + \frac{R^2}{3a_0^2} \right) e^{-\frac{R}{a_0}} \quad (a_0: \text{ボーア半径}, R: \text{核間距離}) \dots\dots\dots(\text{A})$$

Ψ_+ および Ψ_- に対応する水素分子イオンのエネルギーをそれぞれ E_+ および E_- とする。ただし、常に $E_+ < E_-$ とする。核間距離 R を無限遠から近づけると、水素原子の1s軌道のエネルギー E_{1s} を基準にすれば、 $E_- - E_{1s}$ は単調に (ウ) し、いかなる R でも $E_- - E_{1s}$ は (エ) の値をとる。一方、 $E_+ - E_{1s}$ は平衡核間距離において (オ) をとり、さらに近づけると (カ) する。平衡核間距離 $R = 2a_0$ における重なり積分 S_{AB} の値は式(A)より (キ) と具体的に求められる。 H_2^+ の平衡核間距離における E_+ および E_- のエネルギーを -16.4 eV および -4.56 eV とすると、 H_2^+ の結合エネルギーは (ク) eV となる。この値は平衡核間距離における $E_- - E_{1s}$ の値 (ケ) eV と比べると大幅に小さい。

(2) 周期表第2周期の元素により構成される等核二原子分子について考える。分子軌道における電子配置から結合次数を見積もることができ、例えば C_2 分子の結合次数は (コ) である。また、各分子の結合次数は結合エネルギーや結合距離に影響し、結合エネルギーが最も大きいのは (サ) である。(シ) は原子間の結合距離が最も短い。常磁性の分子を全て列挙すると (ス) である。

【語句】 不変化・一定化・増加・減少・極大・極小・最大・変曲点・節・正・負・ゼロ・一定・不変

問4 以下の文章を読み、(ア) ~ (ソ) に、適切な語句、記号、整数、または有効数字3桁の数値を入れて文章を完成しなさい。特に (イ) ~ (エ)、(ク) ~ (コ) (シ) (セ) (ソ) は、下記の【選択肢】の中から適切なものを選び、(カ) は図示して答えなさい。

- (1) 分子の双極子モーメントはベクトル量として $\mu = \sum_A q_A \mathbf{r}_A$ と定義される。ここで q_A, \mathbf{r}_A は構成原子Aの電荷および位置ベクトルである。LiFの平衡核間距離は 1.53 \AA 、 μ の大きさは 6.28 D であるので、この分子のイオン結合性は (ア) %で、またベクトル μ の向きは (イ) である。ただし、正負の素電荷 $\pm e$ が 1 \AA 離れたときの双極子モーメントの大きさを 4.80 D とする。
- (2) LiFの核間距離 r を平衡核間距離から伸ばすとイオン結合性はほぼ100%になる。さらに伸ばすと、特定の核間距離 (r_c とする) において (ウ) の向きに電子移動が起き、この r_c より長い r において μ は (エ) になる。Liのイオン化エネルギーを 5.39 eV 、Fの電子親和力を 3.40 eV として、この r_c の値を求めると (オ) \AA である。
- (3) 解答欄に水分子を平面的に記し (酸素原子を上側に置く)、さらに μ ベクトルの向きを矢印で追記すると (カ) になる。
- (4) ベンゼン分子には42個の電子が含まれ、C原子の内殻電子を除く計 (キ) 個の電子が化学結合に寄与する。この分子骨格は6本のCH結合と6本の隣接CC間の (ク) 結合から形成され、これらの結合に含まれるC原子の軌道は (ケ) 混成軌道で、(コ) 成分が含まれるため安定である。
- (5) 残りの計 (サ) 個の電子は、2p原子軌道からなる (シ) 分子軌道を占める。このため二つの (ス) 構造の平均として表現される隣接CC間の結合はエチレンのものに比べ (セ) 。ベンゼンに触媒を用いて水素分子を付加させると炭素の混成が (ソ) である飽和環状化合物のシクロヘキサンを得る。

【選択肢】： F→Li Li→F Li↔F ほぼ0 絶対値は等しく逆向き 強い
弱い sp sp² sp³ sp⁴ 1s 2s 2p σ π δ 高い 低い

解答例と小解説

文責：博士 TA 上田昂平、鹿志村達彦

問 1

(1)

(ア) 不連続：原子から発せられる発光スペクトルはある特定の波長のみを含んでおり、輝線スペクトルと呼ばれる。

(イ) 周回：電子が原子核の周りを安定に周回し続けるためには、電子のド・ブローイ波の波長の整数倍が軌道の一周の長さと同じになるような定在波を形成する必要がある。

$$(a) \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

：電子に働く力は円運動による遠心力と原子核からのクーロン力であり、この二つが釣り合っている。

$$(b) \frac{1}{2}m_e v^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

：運動エネルギーと（クーロン力による）ポテンシャルエネルギーの和で表される。

$$(c) 2\pi r$$

$$(d) \frac{\epsilon_0 n^2 h^2}{\pi m_e Z e^2}$$

：ド・ブローイ波長の式 $\lambda = h/m_e v$ と $n\lambda = 2\pi r$ より、 λ を消去、 $mvr = nh/2\pi$ を導出。この式と釣り合いの式を使って v を消去すれば r_n が得られる。

$$(e) -\frac{m_e Z^2 e^4}{8\epsilon_0^2 n^2 h^2}$$

：(b) で求めたエネルギーに $r_n = \epsilon_0 n^2 h^2 / \pi m_e Z e^2$ と $v^2 = Ze^2 / 4\pi\epsilon_0 m_e r$ あるいは $v = nh/2\pi m r$ を代入し、 r と v を消去。

(f) 25：全エネルギーの式(e)より、水素原子では $Z = 1$ であるが B^{4+} は $Z = 5$ のため、 B^{4+} の電子のエネルギーは水素原子の電子のエネルギーの 25 倍となり、エネルギー差 ΔE も 25 倍となる。

(2)

(g) $2.40 \times 10^{-17} \text{ J}$ ：電子が獲得するエネルギーは電荷と電位差の積で表される。

(h) 0.100 nm：(g) で求めた運動エネルギーから運動量を求め、ド・ブローイ波長の式 $\lambda = h/mv$ に代入して算出する。

(i) 659 V：電子は波としての性質も持っているため、干渉し強め合ったり弱め合う。電子が獲得するエネルギー eV と運動エネルギー $m_e v^2/2$ から求めたド・ブローイ波長 $\lambda = h/mv$ が、ニッケルの単結晶における電子の行路差 $2d \sin \theta$ の整数倍となるとき、電子が強め合う。以上の式より、 $V = n^2 h^2 / 8m_e e d^2 \sin^2 \theta = 18.3n^2$ となり、 V が 500V から 800V の範囲では、 $n = 6$ のときに $V = 659$ となる。

問 2

(1) (ア) 0 (イ) 節 (ウ) 高 波動関数の表式より $\psi(x) = \sqrt{2/L} \sin(n\pi x/L)$ より節の数は $n - 1$ 個であり、

エネルギーは n^2 に比例するため (エ) 6 節の数が 5 個であるため (オ) $1/2 \int_{L/3}^{5L/6} |\psi(x)|^2 dx = 1/2$ より

(カ) $35h^2/8mL^2$ 一次元の箱の中の粒子のエネルギー E_n は量子数 n を用いて $E_n = n^2 h^2 / 8mL^2$ と書

くことができるため $\Delta E = E_6 - E_1 = (6^2 - 1^2)h^2/8mL^2 = 35h^2/8mL^2$ と計算できる。

- (2) (キ) $n^2 \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2$ より (ク) 0 球面調和関数が極角 (天頂角)、方位角に依存しないのは $Y_{00}(\theta, \phi) = (4\pi)^{-1/2}$ のみ (ケ) 増加 原子番号の増加とともに核電荷が増加するため (コ) 減少
 パウリの排他原理により Be の電子配置は $(1s)^2(2s)^2$ であるが B では $(1s)^2(2s)^2(2p)^1$ であり、エネルギーの高い 2p 軌道に電子が収容されるため (サ) 低 (シ) 受けにくい s 軌道の波動関数は原点で値を持ちうるが、p 軌道の波動関数は原点では 0 であることから 2s 軌道の方がより内側に分布しており、遮蔽を受けにくいことが理解できる。

問 3

(1)

(ア) $N_+(\Phi_A + \Phi_B)$: 線形結合で表されるので、ある係数 (規格化定数) を掛けた和で表される。

(イ) $1/\sqrt{2+2S_{AB}}$: 規格化条件より、 $\int |\Psi_+|^2 dv = 1$ を計算すると N_+ が得られる。

(ウ) 増加: 反結合性軌道は元の水素原子のエネルギーより不安定で、核間距離が縮まっても安定化しない。

(エ) 正: 水素原子のエネルギーより不安定なので正

(オ) 極小: 結合性軌道は核間距離が近づくほど水素原子のエネルギーより安定化するが、近づきすぎると反発し不安定化する。

(カ) 増加、(キ) $R/a_0 = 2.00$ を式 (A) に代入して計算すると、0.586、(ク) 2.8: 結合エネルギーは元の軌道のエネルギーと分子軌道のエネルギーの差で表される。元の軌道のエネルギーは $E(1) = -13.6 \text{ eV}$ なので、 $-13.6 - (-16.4) = 2.8$

(ケ) 9.0

(2)

(コ) 2: 結合次数は(分子軌道中の結合性軌道に入っている電子数-反結合性軌道に入っている電子数)/2 で表されるので、 C_2 の電子配置より結合次数は 2 次

(サ) N_2 、(シ) N_2 : 結合次数が大きいほど結合エネルギーは大きく、結合距離は短くなる。

(ス) B_2 、 O_2 : 分子軌道の電子配置から、 B_2 と O_2 では異なる向きのスピンを持つ電子が同数でないため磁性を持つ。

問 4

(1) Li と F 上の分極電荷を、それぞれ $+qe, -qe$ とする。素電荷 e が 1 \AA 離れた時の双極子モーメントの大きさが 4.80 D であることから、この単位換算の 4.80 (D/e\AA) を用いて、

$$qe \times 1.53 \text{ \AA} \times 4.80 \left(\frac{\text{D}}{\text{e\AA}} \right) = 6.28 \text{ D}$$

を q について解き、 $q=0.855$ を得る。 $q=1.0$ のときが 100% のイオン結合性とみなされるので、このイオン結合性は、(ア) 85.5%。

双極子モーメントの定義により $\mu = \sum_A q_A \mathbf{r}_A = 0.855e \mathbf{r}_{Li} - 0.855e \mathbf{r}_F = 0.855e \overrightarrow{FLi}$ つまり (イ) $F \rightarrow Li$ である。双極子モーメントはベクトル量で、その矢印は、結合ごとに、負の分極電荷を持つ原子から正の分極電荷を持つ原子に向けて引く。一般に 2 原子分子を AB と書くとき、正に分極する原子を先に書く (A

とする) のが規則である。(HCl, NaCl, CO) このため、多くの場合、その双極子モーメントの向きは \overline{AB} である。(CO は例外で、 \overline{CO})

(2) 講義プリント 25 ページにあるように、Li + F のポテンシャルエネルギーを r の関数として考えると、イオン対 $Li^+ + F^-$ の状態では、これらイオン間のクーロン力のポテンシャルエネルギー $-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ で良く近似されるが、中性原子 Li + F からなる状態では、原子価軌道の重なりは無視でき、そのエネルギーは r によらない。Li のイオン化エネルギー IE は F の電子親和力 EA に比べて 1.99 eV 大きいことから、 r が無限大の極限では、中性 Li + F 状態の方がイオン対 $Li^+ + F^-$ の状態より $IE - EA$ だけ安定である。したがってイオン対 $Li^+ + F^-$ の状態を短い核間距離から伸ばしていくと、($r=r_c$ において) 2 状態のエネルギーは等しくなり、やがて逆転し、中性 Li + F 状態の方が安定になる。つまり $r=r_c$ において $Li^+ + F^- \rightarrow Li + F$ の変化である F^- から Li^+ への電子移動 (ウ) $F^- \rightarrow Li^+$ が起きる。中性 Li + F 状態では分極電荷は 0 になるため、その双極子モーメントは(エ)ほぼ 0 である。

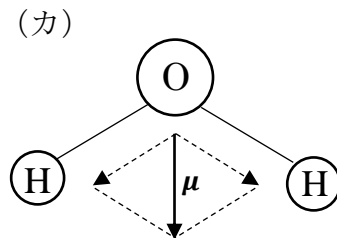
r が無限大の極限におけるイオン対 $Li^+ + F^-$ の状態をエネルギー 0 の基準に取り、 r_c において中性 Li + F 状態のエネルギーは r によらず、 $-IE + EA$ (<0) であることと

イオン対 $Li^+ + F^-$ の状態のエネルギー $-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ が等しくなる条件から

$$-IE + EA = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_c} \Rightarrow -1.99(\text{eV}) = -\frac{14.40(\text{eV} \cdot \text{\AA})}{r_c(\text{\AA})}$$

を r_c について解き、(オ) $r_c = 7.24 \text{\AA}$ と求まる。

(3) 水分子の双極子モーメントは、O 原子を上にとくと以下のように書ける。



(1) で述べたように双極子モーメントはベクトル量であるため、2 個の OH 結合に付随する双極子モーメントのベクトルを合成する。

(4) C 原子の内殻軌道は 1s 軌道、原子価軌道は 2s, 2p 軌道で、それぞれ 2 個、4 個の電子を含む。H 原子の原子価軌道は 1s 軌道で、1 個の電子を含む。ベンゼン分子 C_6H_6 は、合計 $6 \times 6 + 6 = 42$ 個の電子を含むが、そのうち $6 \times 2 = 12$ 個は、C 原子の内殻 1s 電子であり、化学結合に寄与する価電子の合計は(キ)30 個である。ベンゼンの分子骨格は、まず分子平面内に含まれる 6 本の CH 結合と 6 本の隣接 CC 間の(ク)σ 結合から形成される。各共有結合には α と β のスピンを持つ 2 個の電子が含まれるので、その電子の合計数は 24 個である。ベンゼン分子は正六角形構造を持ち、C 原子の結合角は 120° であることから、その軌道は(ケ)sp² 混成軌道で、(コ)2s 成分が 1/3 の割合で含まれる分だけ、もとの 2p 軌道と比較して安定で、このため分子平面に含まれる 12 本の σ 結合も安定になる。

(5) 価電子 30 個のうち、安定な σ 骨格を作る 24 個の電子の残りは、(サ)6 個である。この 6 個の電子は分子面に垂直な 2p 軌道からなる(シ)π 分子軌道を占め、その分子全体としての π 結合次数は $6/2=3$ 、つま

り隣接 CC 結合 1 本あたり 0.5 で、結局 CC 結合の σ と π の合計結合次数は 1.5 になる。この状況は、ベンゼンの二つの(ス)ケクレ構造 (または共鳴構造) の平均として表現されるが、純粋な二重結合分子であるエチレンの CC 結合の結合次数の 2 (σ 結合が 1、 π 結合が 1) と比べると、ベンゼンの結合は(セ)弱い。ベンゼンに水素を付加すると、炭素の混成が(ソ)sp³であるシクロヘキサンを得る。