

物理化学Ⅲ試験問題 (16:20-17:50)

以下の1~5の間に答えよ。ただし、4, 5から1問選択すること

1 水素型原子における2pオービタルの動径波動関数は $R_{2,1} = \frac{1}{4(6)^{1/2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \rho e^{-\rho/4}$ で表される。このと

き次の間に答えよ。ただし Z は原子番号、 $\rho = \frac{2Zr}{a_0}$ である。

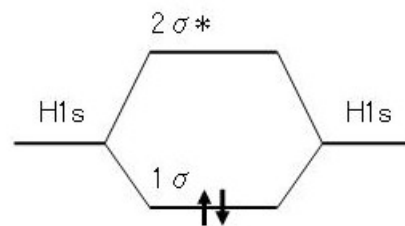
- ① 動径分布関数は一般に $P(r) = r^2 R(r)^2$ で表されるがこれはどのような意味を持つか述べよ。
- ② 上式をもとに2pオービタルを占める電子が見いだされる最大確率の半径 r^* を求めよ。
- ③ 2pオービタルの境界面を表す図を描け。なお、 p_x オービタルのみでよい。

2 多電子原子の電子構造とその性質について以下の問いに答えよ。

- ① ベリリウム、ホウ素の電子配置を「水素： $1s^1$ 」の例にならって書け。
- ② ホウ素の第一イオン化エネルギーがベリリウムのものよりも小さい理由を述べよ。
- ③ 窒素、酸素の電子配置を①と同様に書け。なお、 $2p_x$ 、 $2p_y$ 、 $2p_z$ を区別して書くこと。
- ④ ③で酸素原子中の2pオービタルの電子スピンの向きの組み合わせはどのようになっているか？ $2p_x(\uparrow)$ のように示せ。
- ⑤ 硫黄とリンの第一イオン化エネルギーはどちらが大きいと考えられるか？理由とともに述べよ。

3 2原子分子の分子軌道について以下の問いに答えよ。

- ① 右に示す H_2 分子の分子軌道エネルギー準位図にならって、仮想的な He_2 分子の分子軌道エネルギー準位図を作図せよ。
- ② 上問で作図した He_2 分子のエネルギー準位図を用いて、 He_2 が自然界には存在しないことを説明せよ。
- ③ HF 分子の H-F 結合は (4a) であり、F 原子に (4b)、H 原子に (4c) がある。それぞれの()にあてはまる語句を以下から選びなさい。



- (4a) 極性結合, 非極性結合, 金属結合
- (4b) 部分正電荷, 部分負電荷
- (4c) 部分正電荷, 部分負電荷
- ④ HF において部分電荷が生じる理由を $H1s$ 軌道と $F2p$ 軌道がつくる分子軌道の観点から説明しなさい。なお、 $H1s$ 軌道と $F2p$ 軌道のエネルギー準位は、真空準位からそれぞれ 13.6 eV と 18.6 eV 低いところに位置する。

4 (選択) 項の記号について以下の問いに答えよ。

- ① 一般に、項の記号は $^{(2S+1)}L_J$ で表記される。ここで、Lは(3a)、Jは(3b)、Sは(3c)であり、 $2S+1$ は(3d)と呼ばれる。(3a)~(3d)にあてはまる語句を書きなさい。
- ② 電子配置 $2p^13d^1$ から生じる項は $^3F_4, ^3F_3, ^3F_2, ^1F_3, ^3D_3, ^3D_2, ^3D_1, ^1D_2, ^3P_2, ^3P_1, ^3P_0, ^1P_1$ で表されることを説明せよ。

5 (選択) 第2周期の等核2原子分子($\text{Li}_2 \sim \text{F}_2$)の性質について以下の問いに答えよ。

- ① 最も結合解離エネルギーが大きくなると考えられる分子はどれか?
- ② ①のように考える理由は何か述べよ。
- ③ F_2 と F_2^+ ではどちらの結合距離が長くなると考えられるか?
- ④ 不対電子を持つものはどれか?

【解答例】

1

- ① 動径分布関数はそれに dr を掛けた時に半径が r で厚さが dr の球殻中のどこかに電子を見いだす確率を与えるという確率密度のこと。

② $P(r) = r^2 (R_{2,1})^2 = r^2 \frac{1}{96} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^3 \frac{4Z^2 r^2}{a_0^2} e^{-Zr/a_0}$ であるから、 $r^4 e^{-Zr/a_0}$ が極大となる半径を考えればよい。

従って、 $\frac{dP(r)}{dr} \propto r^3 \left(4 - \frac{Z}{a_0} r \right) e^{-Zr/a_0}$ より $\frac{dP(r)}{dr} = 0$ となるのは $r = \frac{4a_0}{Z}$ である。

- ③ 教科書 p382 の図 13.17 の通り

2

① Be : $1s^2 2s^2$ 、B : $1s^2 2s^2 2p^1$

- ② ベリリウムでは最外殻電子は 2s オービタルを占めているのに対して、ホウ素では最外殻電子が 2p オービタルを占めており原子核からの束縛が弱い。このため、電子をホウ素からの方がより電子を取り除きやすくなるためである。

③ N : $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ 、O : $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$

④ $2p_x(\uparrow\downarrow) 2p_y(\uparrow) 2p_z(\uparrow)$

- ⑤ 硫黄、理由：硫黄は、核電荷がリンよりも大きいのが、3p オービタルが二重に占有されるので、電子-電子反発による不安定化の効果が大きくこのため、リンよりも電子を取り除きやすくなると予想される。

3 2原子分子の分子軌道について以下の問いに答えよ。

- ① 右に示す H_2 分子の分子軌道エネルギー準位図にならって、仮想的な He_2 分子の分子軌道エネルギー準位図を作図せよ。

テキスト p430, 図 14.24

- ② 上問で作図した He_2 分子のエネルギー準位図を用いて、 He_2 が自然界には存在しないことを説明せよ。

(テキスト p430 の図 14.24 を説明している箇所を参照)

- ③ HF 分子の H-F 結合は (4a) であり、F 原子に (4b), H 原子に (4c) がある。それぞれの()にあてはまる語句を以下から選びなさい。

(4a) 極性結合

(4b) 部分負電荷

(4c) 部分正電荷

- ④ HF において部分電荷が生じる理由を $H1s$ 軌道と $F2p$ 軌道がつくる分子軌道の観点から説明しな

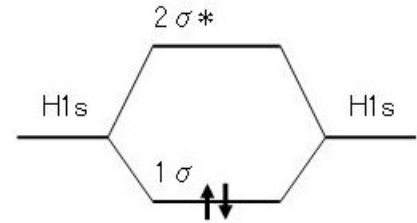
さい。なお、H1s 軌道と F2p 軌道のエネルギー準位は、真空準位からそれぞれ 13.6 eV と 18.6 eV 低いところに位置する。

(テキスト p438 の図 14.37 を説明している箇所を参照)

4 項の記号について以下の問いに答えよ。

- ① 一般に、項の記号は $^{(2S+1)}L_J$ で表記される。ここで、Lは(3a)、Jは(3b)、Sは(3c)であり、 $2S+1$ は(3d)と呼ばれる。(3a)~(3d)にあてはまる語句を書きなさい。

(3a)全オービタル角運動量量子数、(3b)全角運動量量子数、(3c)全スピン量子数、(3d)多重度



- ② 電子配置 $2p^1 3d^1$ から生じる項は $^3F_4, ^3F_3, ^3F_2, ^1F_3, ^3D_3, ^3D_2, ^3D_1, ^1D_2, ^3P_2, ^3P_1, ^3P_0, ^1P_1$ で表されることを説明せよ。

自習問題 13.10(p. 408)の間(b)

$2p$ より $l=1$, $3d$ より $l=2$ 。したがって、 $L=3(F), 2(D), 1(P)$ 。

$2p^1$ より $s=1/2$, $3d^1$ より $s=1/2$ 。したがって、 $S=1, 0$ 。多重度 $2S+1$ は夫々 3, 1。よって、 $^3F, ^1F, ^3D, ^1D, ^3P, ^1P$ の項ができる。

3F ($L=3, S=1$) のとき、 $J=4, 3, 2$ だから、それぞれの項は $^3F_4, ^3F_3, ^3F_2$ 。

1F ($L=3, S=0$) のとき、 $J=3$ だから、項は 1F_3 。

3D ($L=2, S=1$) のとき、 $J=3, 2, 1$ だから、それぞれの項は $^3D_3, ^3D_2, ^3D_1$ 。

1D ($L=2, S=0$) のとき、 $J=2$ だから、項は 1D_2 。

3P ($L=1, S=1$) のとき、 $J=2, 1, 0$ だから、それぞれの項は $^3P_2, ^3P_1, ^3P_0$ 。

1P ($L=1, S=0$) のとき、 $J=1$ だから、項は 1P_1 。

5

① 窒素分子

② 窒素分子には結合性オービタルの電子数が 6、反結合性のオービタルの電子数が 0 なので結合次数が 3 となり、第 2 周期の二原子分子のうち最大となるため。

③ F_2^+ 、 F_2^- では結合性オービタルの電子数が 6、反結合性のオービタルの電子数が 3 なので結合次数が 1.5、一方、 F_2 では結合性オービタルの電子数が 6、反結合性のオービタルの電子数が 4 で結合次数が 1 となり、 F_2^+ の結合次数が大きい。

④ 酸素分子及びほう素分子