No. 1

H20年度期末試験

1. $h\nu = 5.4\times 1.60\times 10^{-19}$ (J) $\nu = \frac{c}{\lambda}$ より

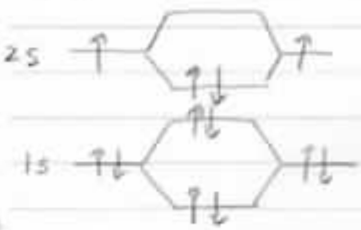
$\lambda = \frac{6.63\times 10^{-34}\times 3.00\times 10^{8}}{5.4\times 1.60\times 10^{-19}} \fallingdotseq 2.30\times 10^{-7}$ (m) $\therefore$ 2.3×10^{-7} (m)

2. 求める振動数を ν_{HCl} とする $1\,cm^{-1} = 10^{2}\,m^{-1}$

$h\nu_{HCl} = \frac{ch}{\lambda}$ $\nu_{HCl} = 2991\times 10^{2}\times 3.00\times 10^{8} = 8973\times 10^{10}$ (s^{-1}) $\therefore$ 9.0×10^{13} (s^{-1})

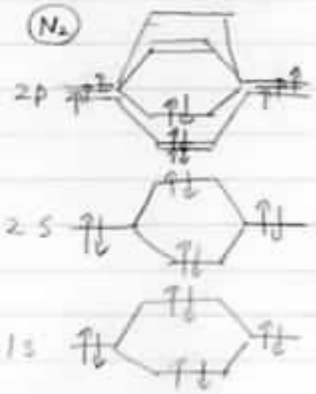
3. Li_2 N_2 O_2 F_2 それぞれについてエネルギーダイアグラムを書く。

Li_2



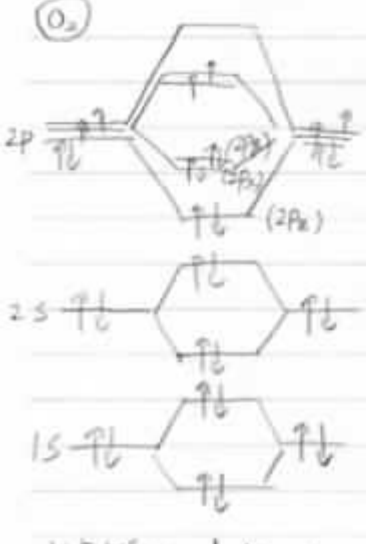
結合次数: $\frac{1}{2}\cdot${(結合性軌道の電子数) − (反結合性軌道の電子数)}
$= \frac{1}{2}\cdot(4-2) = 1$ ※一番エネルギーの高い軌道だけ考えればよい。
最もエネルギー準位の高い電子が結合性軌道なので、
Li_2^+ の結合次数は Li_2 よりも小さい。
不対電子は存在しない。

N_2



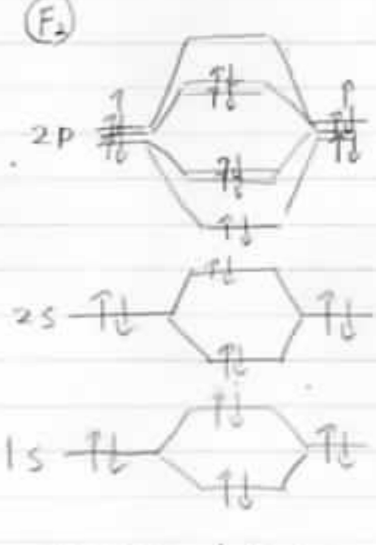
結合次数: $\frac{1}{2}(6-0) = 3$
N_2^+ の結合次数 $\frac{1}{2}(5-0) = \frac{5}{2}$
不対電子は存在しない。

O_2



結合次数: $\frac{1}{2}(6-2) = 2$
O_2^+の結合次数: $\frac{1}{2}(6-1) = \frac{5}{2}$ O_2より結合次数大
2px と 2py が 2重に縮重しているので、Hundの規則より
2つの軌道に1つずつ電子が入り、不対電子が存在する。

F_2



結合次数: $\frac{1}{2}(6-4) = 1$
F_2^+の結合次数: $\frac{1}{2}(6-3) = \frac{3}{2}$ F_2より結合次数大
不対電子は存在しない。

以上より (1) N_2 (2) O_2, F_2 (3) O_2

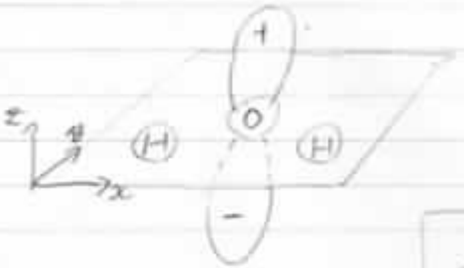
H20年度期末試験

4

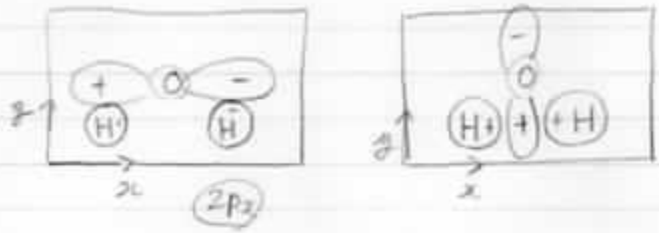
(1) Oの1sオービタルのエネルギーはHの1sオービタルのエネルギーに比べてはるかに小さく、よりエネルギーの大きさの近い原子で結合しようとする傾向が大きいため。

(2) 2sオービタルの電子は、1sオービタルによる遮蔽効果が小さく、原子核の近くへと浸透していくのに対して、2pオービタルは遮蔽効果をより強く受けるため、原子の外側に偏在する。このため、2sは2pに比べて結合への寄与が小さい。

(3) 結合に関与するもの：$2p_x$, $2p_y$　　しないもの：$2p_z$



$2p_z$軌道は左図のようにxy平面について対称であるので、xy平面上に配置された H原子に作用していかない。$2p_x$, $2p_y$はそれぞれ下図のように作用して結合に関与する。



(4) 例えば H_2O がx軸上一直線な直線型の分子構造をとっているとする。この時 $2p_y$はyに関して奇関数であり、(3)の$2p_z$同様、結合に関与しないことになる。これは結合性軌道が1つしかなく不安定なので、結合性軌道を2つ形成する、より安定な屈曲型の分子構造をとる。

5. (1) He^{2+}のエネルギー $= 0\,eV$　　He^{+}のエネルギーは(1)式で $z=2$, $n=1$として

$$E_{He^+} = -13.6\times 4 = -54.4\,eV$$

$$\therefore\ 0-(-54.4) = \underline{54.4\,(eV)}$$

(2) 《He原子の全エネルギー》$=$ $0-$《He^+のイオン化エネルギー》$-$《Heのイオン化エネルギー》

$$= -54.4 - 24.6 = \underline{-79.0\,(eV)}$$

(3)

$$\langle V\rangle_\zeta = \iiint V\,|\psi_\zeta|^2\,dx\,dy\,dz$$
$$= \int_0^{2\pi}d\varphi\int_0^{\pi}\sin\theta\,d\theta\int_0^{\infty} -\frac{ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\cdot\frac{1}{r}\cdot r^2\cdot\frac{1}{\pi}\left(\frac{\zeta}{a_0}\right)^3\exp\left(-\frac{2\zeta}{a_0}r\right)dr$$

（$r'=\frac{2\zeta}{a_0}r$ として(6)式を用いる）

$$= -(4\pi\varepsilon_0)^{-1}\cdot ze^2\cdot\frac{\zeta}{a_0}_{(\zeta)} = -(4\pi\varepsilon_0)^{-1}\frac{\zeta ze}{a_0}\ (eV)$$

$z=2$, $\zeta=1.7$ のとき

$$\langle V\rangle_{\zeta=1.7} = -9.00\times10^{9}\times\frac{1.7\times2\times1.60\times10^{-19}}{5.29\times10^{-11}} \fallingdotseq -92.6\,(eV)$$

H20年度期末試験

5.

(4) 水素型電子では $\langle V_{12} \rangle_\xi = 0$ eV

$$\langle T \rangle_\xi + \langle V_{Z=\xi} \rangle_\xi = E_1 - E_\infty = -13.6 \times (1.7)^2 \fallingdotseq -39.3 (\mathrm{eV})$$

(5)

$$\langle T \rangle_\xi + \langle V \rangle_\xi = \langle T \rangle_\xi + \langle V_{Z=\xi} \rangle_\xi - \langle V_{Z=\xi} \rangle_\xi + \langle V \rangle_\xi$$

(3)より $\langle V_Z \rangle_\xi$ はZに比例する

$$\langle V \rangle_\xi - \langle V_{Z=\xi} \rangle_\xi = \langle V \rangle_\xi \cdot \frac{0.3}{2} \fallingdotseq -13.9 (\mathrm{eV})$$

$$\therefore \langle T \rangle_\xi + \langle V \rangle_\xi = -39.3 - 13.9 = -52.2 (\mathrm{eV})$$

(6)

$$\langle V_{12} \rangle_\xi = E_{He} - 2(\langle T \rangle_\xi + \langle V \rangle_\xi)$$
$$= -79.0 + 104.4 = 25.4 (\mathrm{eV})$$