

[物理化学 (基礎)] (全 2 題)

[問題 1]

次の文章を読み、後の問 A から問 E に答えよ。

水素原子の電子の運動をボーアモデルで考える。まず、電子はクーロン引力によって、陽子を中心とする半径 r の円周に沿って等角速度 ω で古典的な回転運動をしているとする。陽子の質量 M が電子の質量 m に比べて無限に大きいとし、電気素量を e とすれば $\omega =$ であり、運動エネルギー T は r の関数として $T =$ と表せる。全エネルギー E は r の関数で表せ、クーロン引力によるポテンシャルエネルギー V の基準を $r = \infty$ のときにゼロとすれば、 $E =$ となる。古典電磁気学によると、加速度運動する荷電粒子は電磁波を放出してエネルギーを失うので、電磁波の放出が続けば式(ウ)によって電子と陽子の距離は限りなく くなり、原子は安定に存在しえない。ボーアは、電子の運動量の大きさ p を円軌道の一週にわたって積分した作用積分がプランク定数 h の整数倍に等しい軌道のみ電子に許容されるとの量子化条件を仮定した。さらに、このようにして量子化された軌道の間でだけ電磁波の吸収や放出が起こるとして、水素の原子スペクトルが定量的に説明できる結果を得た。

問 A から に適切な式、 に適切な日本語を当てはめよ。

問 B 下線部のボーアの量子化条件を、量子数 n を用いて表せ。その式を使ってボーアモデルの全エネルギー E の式を導け。

問 C ボーアモデルの基底状態における電子軌道の半径 a_0 の式を求めよ。

問 D 陽子の質量は実際には有限の値である。

- (1) これを考慮して、問 B のエネルギーの式を修正して記せ。式の導出は示さなくてもよい。
- (2) 水素原子と重水素原子のライマン- α 線は、波長 $\lambda_H = 121.567 \text{ nm}$ と $\lambda_D = 121.534 \text{ nm}$ にそれぞれ分離して実測される。この結果から、電子の質量 m に対する陽子の質量 M_H の比を有効数字 1 桁で答えよ。陽子に対する重水素の原子核の質量比が $M_D/M_H = 2$ であることを使って解き、計算の過程を必ず記すこと。

(物理化学 ・ 4 枚中の 2 枚目)

問 E 水素原子のシュレーディンガー方程式を解くと、基底状態の規格化波動関数として $\Psi = \sqrt{\eta^3/\pi} \exp(-\eta r)$ が得られる。ここで $\eta = 4\pi^2 m e^2 / h^2$ である。基底状態の水素原子での電子の 3 次元分布について、動径分布の確率密度が最大になる距離 r_{\max} を求め、 a_0 を使ってその結果を表せ。

[問題 2]

問 A 次の文章中の空欄 ~ に最も適切な字句を入れよ。

温度 K での結晶の エネルギーを、格子エネルギーという。

格子エネルギーは、ふつう、実験によって直接決定することができ .

イオン結晶などの場合には、 サイクルを用いて格子 を求め、その値によって評価する。

問 B 次の文章を読み、後の質問に答えよ。

イオン結晶は、正負のイオンの交互配列による静電ポテンシャル V が負の値をとるため、安定に存在する。1 価の正負のイオンが等しいイオン間距離 d をもって配列する結晶では、真空の誘電率を ϵ_0 、電気素量を e 、結晶構造に依存するマーデルング定数を α として、 V は次式で表せる。

$$V = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\alpha e^2}{d}$$

実際の結晶中では、大きさをもつイオン同士の間にはたらく実効反発ポテンシャルが V には含まれている。その反発ポテンシャルをここでは、 β を定数、 n を自然数として、 d の n 乗に反比例するポテンシャル： $(\beta/4\pi\epsilon_0)d^{-n}$ とおく。すると、 V は $d=d_0$ で安定になり、そのとき β は d_0 、 n と他の定数で表せる。 $d=d_0$ のときの V の大きさは、結晶 1 mol あたりの安定化ポテンシャルとして格子エネルギー U [モルエネルギー] を与える。 d_0 と n をパラメーターとすることができる簡単な式で U を表せ。

問 C 次の文章中の空欄 ~ に入る最も適切な語句を記せ。なお、

は問 A の と同一であり、ここでは答えなくてよい。

KBr の結晶の格子エネルギーを、 サイクルに基づいて評価してみる。

KBr 結晶の $\Delta_f H^\circ(\text{KBr})$ は、熱力学的 で最安定な状態にある成分元素の K と Br が反応して生じる際の生成熱である。そのような状態にある K に (標準) 、Br に (平衡) エネルギーが与えられれば、それぞれ K と Br の原子気体の状態になる。さらに、K には エネルギーが与えられ、Br については に相当するエネルギーが奪われれば、格子エネルギーの定義に関わる結晶の構成成分が得られる。

問 D K について、(標準) と原子気体の $\Delta_f H^\circ = \Delta_f H^\circ (\text{K}; \text{g})$ との関係を表せ。
なお、問 D から問 G までの問題文中の ~ は、問 C 中に現れるものとそれぞれ同一である。

問 E Br について、(平衡) エネルギーと原子気体の $\Delta_f H^\circ = \Delta_f H^\circ (\text{Br}; \text{g})$ との関係を表せ。

問 F K の エネルギーを、二つの化学種の $\Delta_f H^\circ$ の差で表せ。なお、それぞれの $\Delta_f H^\circ$ は、直後の () 内に化学種を化学記号で、その状態をたとえば気体なら g と示し、両者をセミコロン「 ; 」で隔てて明確に規定せよ。

問 G Br の を、二つの化学種の $\Delta_f H^\circ$ の差で表せ。なお、問 F と同様に、それぞれの $\Delta_f H^\circ$ の意味を明確に規定せよ。

問 H 問 C から G の解答に基づき、KBr 結晶の格子エネルギーの評価量 U' を、 $\Delta_f H^\circ$ の和・差のみで表せ。なお、問 F と同様に、それぞれの $\Delta_f H^\circ$ の意味を明確に規定せよ。

問 I K の気相の原子、イオン、Br の気相の原子、イオン、分子、そして KBr 結晶の $\Delta_f H^\circ$ の値は、それぞれ、89.24、514.26、111.88、-219.07、30.91、-393.80 kJ mol^{-1} である。これらの値と問 H の結果から、 U' を求めよ。なお、導出に用いた式も必ず記すこと。

問 J KBr 結晶は岩塩構造をとり、その格子定数は 0.6600 nm である。問 B の U と問 I で求めた U' が等しいとすれば、問 B で仮定したべき乗反発ポテンシャルのべき数 n が決められる。導出の過程とともに n の値を示せ。なお、岩塩構造に対する α は 1.748 である。また、モルエネルギーとエネルギーの換算関係は $1 \text{ kJ mol}^{-1} \cong 1.661 \times 10^{-21} \text{ J}$ であり、真空の誘電率、電気素量はそれぞれ $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$ 、 $e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$ とせよ。