

第2章 章末問題 解答

2.1

陽子の直径は $2.4 \times 10^{-15} \text{ m}$, 水素原子の半径は $5.3 \times 10^{-11} \text{ m}$ である。今, 陽子の半径を 10 mm とすると, 水素原子の半径は

$$\frac{10 \times 10^{-3} \text{ m}}{2.4 \times 10^{-15} \text{ m} \div 2} \times 5.3 \times 10^{-11} \text{ m} = 442 \text{ m}$$

となる。

2.2

(2-2) 式より

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2 n^2}$$

一方 (1-5) 式では

$$E_n = -\frac{hcR}{n^2}$$

この2式を比較すると

$$\frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} = hcR, \quad \therefore R = \frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c}$$

2.3

イオン化エネルギーは電子を取り去るために必要なエネルギーであり, 水素原子の場合は $n = 1$ の軌道エネルギーの大きさに相当する。

$$I.E. = \frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2}$$

この式に, 電気定数 $\varepsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$, 電子の質量 $m_e = 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$, 電気素量 $e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$, プランク定数 $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$ を代入すればよい。

$$\begin{aligned} I.E. &= \frac{(9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}) \times (1.602 \times 10^{-19} \text{ C})^4}{8 \times (8.854 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1})^2 \times (6.626 \times 10^{-34} \text{ J s})^2} \\ &= \frac{9.109 \times 1.6012^4 \times 10^{-107}}{8 \times 8.854^2 \times 6.626^2 \times 10^{-92}} \text{ J} \\ &= 2.179 \times 10^{-3} \times 10^{-15} \text{ J} \\ &= 2.18 \times 10^{-18} \text{ J} \end{aligned}$$

となる。この計算を行う際には, 上のように指数部分をまとめて別に計算するとよい。また, 単位については電気定数の単位のなかの F (ファラッド), 電気素量の単位 C (クーロン) は電流の単位 A (アンペア) を用いると

$$\begin{aligned} 1 \text{ F} &= 1 \text{ kg}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ s}^4 \text{ A}^2 = 1 \text{ J}^{-1} \text{ s}^2 \text{ A}^2 \\ 1 \text{ C} &= 1 \text{ A s} \end{aligned}$$

と表すことができるので、単位だけを計算すると

$$\frac{\text{kg A}^4 \text{s}^4}{(\text{J}^{-1} \text{s}^2 \text{A}^2 \text{m}^{-1})^2 \times (\text{Js})^2} = \text{kg m}^2 \text{s}^{-2} = \text{J}$$

となり、エネルギーの単位 J になることが確かめられる。

2.4

水素原子の軌道エネルギーは (2-2) 式または (1-5) 式で表される。(1-5) 式を用いると、 $n = 2$ と $n = 3$ の軌道エネルギーの差 ΔE は

$$\Delta E = -\frac{hcR}{3^2} - \left(-\frac{hcR}{2^2}\right) = -hcR \left(\frac{1}{9} - \frac{1}{4}\right)$$

となる。ここに $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ Js}$, $c = 2.998 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$, $R = 1.097 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ を代入すると

$$\Delta E = -6.626 \times 10^{-34} \text{ Js} \times 2.998 \times 10^8 \text{ ms}^{-1} \times 1.097 \times 10^7 \text{ m}^{-1} \times \left(\frac{1}{9} - \frac{1}{4}\right) = 3.03 \times 10^{-19} \text{ J}$$

が得られる。

2.5

3d 軌道の 3 は主量子数の数なので、 $n = 3$ である。また、方位量子数 $\ell = 0, 1, 2$ に対し、s 軌道, p 軌道, d 軌道とよぶので、d 軌道では $\ell = 2$ である。

2.6

主量子数 n に対して、方位量子数 ℓ の取り得る値は $\ell = 0, 1, 2, \dots, \ell - 1$ なので、 $n = 5$ の軌道については最大の ℓ は 4 になる。また、 ℓ に対して磁気量子数 m_ℓ の取り得る値は $m_\ell = -\ell, -\ell - 1, \dots, \ell - 1, \ell$ なので、 $\ell = 4$ の場合は $m_\ell = -4, -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3, 4$ となる。

2.7

固有関数の角度部分の図を見ると、節面が 1 つ (xy 平面) あるので、方位量子数は $\ell = 2$ である。動径分布関数において $r = 0$ の原点を除いて 0 になる点が動径部分の波動関数の節に対応する。図より動径部分の波動関数の節が 1 つであることがわかる。動径部分の波動関数の節の数は $n - \ell - 1$ で与えられるので、主量子数は $n = 3$ であることがわかる。

2.8



2.9



2.10

陽子の質量は $m_N = 1.673 \times 10^{-27} \text{ kg}$, 電子の質量は $m_e = 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$ なので, 換算質量 μ は

$$\mu = \frac{m_N m_e}{m_N + m_e} = \frac{1.673 \times 10^{-27} \text{ kg} \cdot 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}}{1.673 \times 10^{-27} \text{ kg} + 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}} = 9.104 \times 10^{-31} \text{ kg}$$

となり, 換算質量 μ と電子の質量 m_e の差はほとんど無いことがわかる。

2.11

$x = r \sin \theta \cos \phi$, $y = r \sin \theta \sin \phi$, $z = r \cos \theta$ より

$$\begin{aligned} x^2 + y^2 + z^2 &= r^2 \sin^2 \theta \cos^2 \phi + r^2 \sin^2 \theta \sin^2 \phi + r^2 \cos^2 \theta \\ &= r^2 \{ \sin^2 \theta (\cos^2 \phi + \sin^2 \phi) + \cos^2 \theta \} \\ &= r^2 (\sin^2 \theta + \cos^2 \theta) \\ &= r^2 \end{aligned}$$

となるので,

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

である。また, $z = r \cos \theta$ より

$$\cos \theta = \frac{z}{r} = \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}$$

となる。 $0 \leq \theta \leq \pi$ なので $\sin \theta \geq 0$ 。したがって

$$\sin \theta = \sqrt{1 - \cos^2 \theta} = \sqrt{1 - \frac{z^2}{x^2 + y^2 + z^2}} = \frac{\sqrt{x^2 + y^2}}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} = \frac{\sqrt{x^2 + y^2}}{r}$$

$y = r \sin \theta \sin \phi$ より

$$\sin \phi = \frac{y}{r \sin \theta} = \frac{y}{\sqrt{x^2 + y^2}}$$

が得られる。

2.12

$$P_{2s}(r) = C_{2s} r^2 \left(2 - \frac{r}{a_0} \right)^2 e^{-r/a_0} = 0$$

を満たす r を求める。 $e^{-r/a_0} > 0$ なので, $P_{2s}(r) = 0$ となるのは

$$r^2 = 0 \quad \text{または} \quad \left(2 - \frac{r}{a_0} \right)^2 = 0$$

つまり,

$$r = 0 \quad \text{または} \quad 2 - \frac{r}{a_0} = 0 \quad \therefore r = 2a_0$$

である。ここでは0でない解を求めるので, $r = 2a_0$ が求める解である。

2.13

関数が極値を持つ場合、1 次微分が 0 となるので、

$$\frac{dP_{2s}(r)}{dr} = 0$$

を満たす r を求める。積の微分を用いると

$$\begin{aligned} \frac{dP_{2s}(r)}{dr} &= C_{2s} 2r \left(2 - \frac{r}{a_0}\right)^2 e^{-r/a_0} + C_{2s} r^2 2 \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) \left(-\frac{1}{a_0}\right) e^{-r/a_0} \\ &\quad + C_{2s} r^2 \left(2 - \frac{r}{a_0}\right)^2 \left(-\frac{1}{a_0}\right) e^{-r/a_0} \\ &= C_{2s} r \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-r/a_0} \left\{4 - \frac{6r}{a_0} + \frac{r^2}{a_0^2}\right\} \end{aligned}$$

これが 0 となるのは、 $r = 0$, $r = 2a_0$, および

$$\left\{4 - \frac{6r}{a_0} + \frac{r^2}{a_0^2}\right\} = 0$$

のときである。 $P_{2s}(r) \geq 0$ であり、問題 2.12 より $r = 0$, $2a_0$ では、 $P_{2s}(r) = 0$ となるので、極大値ではない。したがって、

$$\left\{4 - \frac{6r}{a_0} + \frac{r^2}{a_0^2}\right\} = 0$$

を解いて得られる解が求める極大値を与える r である。この解は、2 次方程式の解の公式を用いると

$$r = (3 \pm \sqrt{5}) a_0 = 0.764a_0 \quad \text{または} \quad 5.236a_0$$

が得られる。

2.14

動径分布関数は積分すると 1 になるので、分布の幅が広がるほど分布の最大値が小さくならないと積分値が 1 を保つことができなくなる。

2.15

近似式

$$E_{2s} = -hcR \frac{Z_{eff}^2}{n^2}$$

に、 $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$, $c = 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$, $R = 1.097 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$, $Z_{eff} = 1.2792$ を代入すると

$$\begin{aligned} E_{2s} &= -(6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}) \times (c = 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}) \times (1.097 \times 10^7 \text{ m}^{-1}) \times \frac{1.2792^2}{2^2} \\ &= -8.9147 \times 10^{-19} \text{ J} \end{aligned}$$

となる。これは 1 個あたりのエネルギーである。イオン化エネルギーは軌道エネルギーの大きさ $|E_{2s}|$ で与えられ、1 mol あたりに換算すると

$$(8.9147 \times 10^{-19} \text{ J}) \times (6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) = 536.8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

が得られる。この値は実測値 ($513.3 \text{ kJ mol}^{-1}$) と近い値である。

2.16

Li がイオン化した Li^+ の電子配置は $(1s)^2$ と閉殻になっているので、ここからさらに電子を 1 つ取り去る際に必要な第 2 イオン化エネルギーは非常に大きくなる。したがって、答えは Li になる。第 2 周期の原子の第 2 イオン化エネルギーの実測値 (eV 単位) は

Li: 75.638 Be: 18.211 B: 25.154 C: 24.383

N: 29.601 O: 35.116 F: 34.970 Ne: 40.962

となっている。