第2章　章末問題　解答

2.1

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

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

となる。

2.2

(2-2) 式より

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

一方 (1-5) 式では

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

この 2 式を比較すると

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

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。

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

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

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

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

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

と表すことができるので，単位だけを計算すると

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

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

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

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。

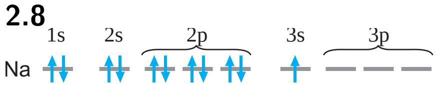
2.6

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，$\cdots$，$\ell - 1$ 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 $m_\ell = -\ell$，$-\ell-1$，$\cdots$，$\ell-1$，ℓ なので，$\ell = 4$ の場合は $m_\ell = -4$，-3，-2，-1，0，1，2，3，4 となる。

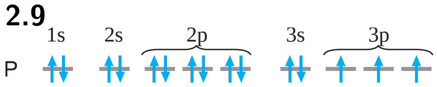
2.7

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 $m_{\mathrm{N}} = 1.673 \times 10^{-27}\,\mathrm{kg}$，電子の質量は $m_{\mathrm{e}} = 9.109 \times 10^{-31}\,\mathrm{kg}$ なので，換算質量 μ は

$$\mu = \frac{m_{\mathrm{N}} m_{\mathrm{e}}}{m_{\mathrm{N}} + m_{\mathrm{e}}} = \frac{1.673 \times 10^{-27}\,\mathrm{kg} \cdot 9.109 \times 10^{-31}\,\mathrm{kg}}{1.673 \times 10^{-27}\,\mathrm{kg} + 9.109 \times 10^{-31}\,\mathrm{kg}} = 9.104 \times 10^{-31}\,\mathrm{kg}$$

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

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

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。$0 \le \theta \le \pi$ なので $\sin\theta \ge 0$。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

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

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

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

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，

$$\frac{\mathrm{d}P_{2\mathrm{s}}(r)}{\mathrm{d}r} = 0$$

を満たす r を求める。積の微分を用いると

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

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。$P_{2\mathrm{s}}(r)\geq 0$ であり，問題 **2.12** より $r=0,\ 2a_0$ では，$P_{2\mathrm{s}}(r)=0$ 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

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

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

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

に，$h=6.626\times10^{-34}\,\mathrm{J\,s}$，$c=2.998\times10^{8}\,\mathrm{m\,s^{-1}}$，$R=1.097\times10^{7}\,\mathrm{m^{-1}}$，$Z_{eff}=1.2792$ を代入すると

$$\begin{aligned}E_{2\mathrm{s}} &= -(6.626\times10^{-34}\,\mathrm{J\,s})\times(c=2.998\times10^{8}\,\mathrm{m\,s^{-1}})\times(1.097\times10^{7}\,\mathrm{m^{-1}})\times\frac{1.2792^2}{2^2} \\ &= -8.9147\times10^{-19}\,\mathrm{J}\end{aligned}$$

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 $|E_{2\mathrm{s}}|$ で与えられ，1 mol あたりに換算すると

$$(8.9147\times10^{-19}\,\mathrm{J})\times(6.022\times10^{23}\,\mathrm{mol^{-1}}) = 536.8\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$$

が得られる。この値は実測値（$513.3\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$）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。