

問題1：陽子・反陽子原子

<解答>

水素に似た原子のエネルギー準位の計算に，次の計算式を用いる．

$$E_n = -\frac{2\pi Z^2 e^4 \mu}{(4\pi\epsilon_0)^2 h^2 n^2}$$

ここで Z は原子核における全電荷の数 ($=1$)， e は電子の電荷素量 ($=1.6022 \times 10^{-19}$ C)， μ はこの系における換算質量で

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \text{ で } m_1 = m_2 = m_p = 1.6726 \times 10^{-27} \text{ kg (陽子の静止質量)}$$

ここから $\mu = 1/2m_p$ ， ϵ_0 は真空の誘電率 ($= 8.854187817 \times 10^{-12} \text{ C}^2 / (\text{J}\cdot\text{s})$)

(注意 ($4\pi\epsilon_0$)⁻¹ はクーロン定数) h はプランク定数 ($= 6.626076 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$)

n は主量子数での整数 ($1, 2, 3, \dots$) をとる．

$$n = 1 \text{ に対して } E_1 = -m_p \left[\frac{e^2}{4h\epsilon_0} \right]^2 = -2.00129 \times 10^{-15} \text{ J}$$

$n = 2$ に対して $E_2 = E_1/4$ になるから

$$\Delta E = E_2 - E_1 = 3/4 E_1 = 1.50097 \times 10^{-15} \text{ J}$$

$$\Delta E = h\nu \quad \text{なので} \quad \nu = \Delta E / h = \frac{1.50097 \times 10^{-15} \text{ J}}{6.626076 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}} = 2.2652 \times 10^{18} / \text{s}$$

$$c = \nu \lambda \quad \text{ゆえに} \quad \lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{2.997925 \times 10^8 \text{ m/s}}{2.2652 \times 10^{18} / \text{s}} = 1.3234 \times 10^{-10} \text{ m} (= 1.3234 \text{ \AA}).$$

ボーア半径は，

$$\alpha = \frac{h^2 (4\pi\epsilon_0)}{4\pi^2 \mu e^2} = \frac{2h^2 \epsilon_0}{\pi m_p e^2} = 5.76397 \times 10^{-14} \text{ m}$$

水素原子のボーア半径は $a = 5.29177249 \times 10^{-11} \text{ m}$ で上記の値の $1836/2$ 倍になっている．これは原子の換算質量の差から来ている．

(解説)

反粒子を題材とした問題であるが，解答に素粒子の知識は必要なく，物質の根源に関する知的興味を引き起こさせることを意図しているように思われる．問題の解答には，ボーア理論に基づく水素原子のエネルギー $E = - (m_e e^4 / 8\epsilon^2 h^2) / (1/n^2)$ と軌道半径 (ボーア半径) $\alpha = \epsilon h^2 / \pi m_e e^2$ を知識として覚えているか，あるいはそれらを円運動の古典力学と量子論的境界条件の知識に基づいて導出できることが要求される．さらに，それらの式に含まれ

る電子の質量 m_e を陽子二個からなる系の換算質量 $\mu = (m_p^{-1} + m_p^{-1})^{-1} = 1/2 m_p$ (m_p は陽子の質量) に置き換えるということがこの問題のポイントとなっている．計算に必要な定数は与えられているのであろうが，この問題を全く誘導なしで解答することは，化学を専門とする学部学生でも難しいと思われる．

上記のように，この問題を解答するためには少なくとも古典的量子力学の知識が必要であり，したがって，現在の高等学校の履修範囲では問題の意図を理解することさえ無理であろう．このような問題に対応するためには，少なくとも，以下の 1) ~ 3) に示したような量子力学的な考え方を理解しておく必要がある．

- 1) 原子，分子を構成する電子のもつエネルギーは，連続的ではなく，整数 n (量子数) を含む式で表現されるようなとびとびの (離散的な) 値をとる．
- 2) 振動数 ν の光のもつエネルギーは $h\nu$ で表わされ，光はそのエネルギーをもつ一つの粒子と見なすことができる．
- 3) 原子，分子による光の吸収，放出は，電子のエネルギーを表わす量子数 n の変化に対応しており，そのエネルギー差に等しいエネルギーをもつある決まった振動数 ν の光が吸収，放出される．

なお，素朴な疑問として，一般に，粒子と反粒子が衝突すると巨大なエネルギーが放出されて粒子は消滅すると思うが，陽子-反陽子原子は安定な粒子として存在することが可能なのだろうか．

問題 2 アヌレン

< 解答 >

電子の数は 18 個ある．2 組の電子はパウリの排他律から異なる状態を占めることができる．それぞれの状態で最低エネルギー以上のエネルギー準位では 2 重に縮重している．以上の知識から次の表が完成する．

N	それぞれのエネルギー準位に入る電子の最大数	この準位が満たされたときの電子の総数
0	2	2
1	4	6
2	4	10
3	4	14
4	4	18

$N=4$ に励起された状態は 18 個の電子で占められている．最もエネルギーの低い電子遷移は $N=4$ から $N=5$ への遷移である．円形の分子を形成している電子の軌道の長さ L は $L=18 \times 1.4$ ．
以上から，

$$\Delta E = E_5 - E_4 = (5^2 - 4^2) \frac{(6.6260755 \times 10^{-34} \text{ Js})}{2 \times (18 \times 1.4 \text{ \AA})^2 \times 9.109389 \times 10^{-31} \text{ kg}} = 3.415 \times 10^{-19} \text{ J}$$

この電子遷移による振動数は $\nu = \Delta E/h = 5.1544 \times 10^{14}/\text{s}$

対応する波長は $\lambda = c/\nu = 581.6 \text{ nm}$

(解説)

有機化合物の構造と量子化学的なモデル計算から，分子が吸収する光の波長を推定する問題．前問と同様，量子力学的な考え方を身につけていることが，問題を解答する前提となっている．前問と異なりエネルギーの一般式が与えられているので，パウリの排他律と「縮重(degeneracy)」の意味(和訳では括弧内に補ってある)を知っており，計算に必要な定数が与えられていれば，正解を得ることは可能である．電子が18個であることから， $N=4$ のエネルギーレベルまで電子が占有されていることに気づくことがポイントになる．

高等学校の範囲を逸脱する内容として，第1問に記載した量子力学的な考え方 1)~3)に加えて，この問題を解答するためには，さらに次の二点を付け加える必要がある．

- 4) ある量子数で決定されるエネルギーのレベルには，二個の電子まで収容できる(パウリの排他律)．
- 5) 同じエネルギーを与える量子数が n 個ある場合は，そのエネルギーレベルは「 n 重に縮重している」という．

問題3 化学結合：分子性カチオン O_2^{2+}

<解答>

1. 2つの O^+ が衝突して O_2^{2+} を形成するための最小運動エネルギーは：171.9kcal/mol (グラフから)
2. O_2^{2+} は熱力学的には安定化か？ いいえ ($\text{O}_2^{2+} = 2 \text{O}^+ + 85\text{kcal}$)
3. O_2^{2+} は速度論には安定か？ はい
4. O_2^{2+} を解離するのに必要なエネルギー： 85.6kcal/mol
5. O_2^{2+} が1モル当たり保存できるエネルギー：
(171.9 - 85.6) kcal/mol = 86.3kcal/mol
または 86.3/NA kcal/分子 = 1.43×10^{-23} kcal/分子
6. $\text{O}^+ - \text{O}^+$ 結合の長さ： 約 1.1
7. O_2^{2+} を形成するのに必要な O^+ の接近： 約 1.6

(解説)

グラフから様々なデータを読み取る問題であり，良問といえる．但し，ポテンシャルエネルギーの原子間距離依存性を示すグラフにおいて極小点が結合の形成を意味する，という化学結合の形成に関する基本的な知識が必要である．

1. 無限遠から二個の O^+ が接近してきて極小点に至るためには、極大点で示されるエネルギー 172 kcal/mol を超えるだけのエネルギーを運動エネルギーとしてもっていなければならない。
2. O_2 分子のもつエネルギーは孤立した O^+ 二個のエネルギーより大きいので、 O_2 は熱力学的に安定な分子とはいえない。
3. エネルギー曲線において O_2 は極小点にある、すなわち O_2 を解離させるためにはエネルギーを必要とするため、速度論的には安定な分子といえる。
4. 極大値 172 kcal/mol と極小値 88 kcal/mol の差が O_2 を解離させるために必要なエネルギーである。
5. 1 mol の O_2 が解離すれば、極小値に相当する 88 kcal/mol が放出される。その値をアボガドロ数で割れば、一分子当たりの値となる。
6. 極小点の横軸の値となる。
7. 無限遠から二個の O_2 が極大点まで接近すれば、後は発熱的に極小点に至り分子が形成されるので、極大点の横軸の値を読めばよい。

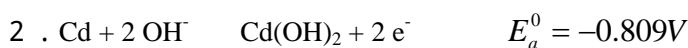
高等学校では、共有結合の形成を、原子間距離によるポテンシャルエネルギー変化の観点から教えることはないので、一般の生徒には難しい問題であろう。また、熱力学的安定性（その分子のもつポテンシャルエネルギーの絶対的な低さ）と速度論的安定性（その分子が反応などによって変化するために必要な活性化エネルギー大きさ）は、化学において大変重要な概念であるが、これらも大学レベルの内容である。

問題4 電気化学：ニッカド電池

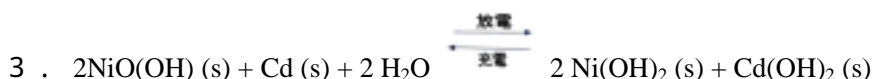
< 解答 >



$$E_c = E_c^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{[\text{OH}^-]^2}$$

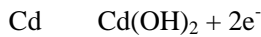


$$E_a = E_a^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{[\text{OH}^-]^2}$$



$$4. \quad E = E_c - E_a = E_c^0 - E_a^0 = 0.490V - (-0.809V) = 1.299V$$

$$5. \quad 700\text{mAh} = 0.7(\text{A}) \times 3600(\text{s}) = 2520 \text{ C} = \frac{2520\text{C}}{96500\text{C}} = 0.0261\text{mol} \quad (2e^- \text{の物質})$$



$$\text{Cd は } 0.0261/2 = 0.01305\text{mol} = 0.01305 \times 112.4 = 1.47 \text{ g}$$

(解説)

電池に関する基本的な問題。一般に、二種類の化学種が酸化還元平衡にあるとき、それらの関係を還元反応として電子を左辺に含む化学反応式で表現する。さらに、標準状態においてその反応の電位が E^0 であるとき、 E^0 を標準電極電位といい、水素電極などの電位を基準とした相対的な値で表す。 E^0 が小さい(負で絶対値が大きい)酸化還元反応ほど、その還元体が電子を出し易い、といえる。また、電位と反応に關与する化学種の濃度(正しくは、活量 a)の関係を表したものがネルンストの式であり、この式によって、標準状態からずれた状態における電位を求めることができる。なお、活量 a は、溶質はモル濃度(単位 mol L^{-1})、気体は分圧(単位 atm)をとり、溶媒や固体は $a = 1$ とみなす。

1. ~ 3. cathode は還元反応の起こる極であり、電池では正極という。また、anode は酸化反応の起こる極であり、電池では負極という。問題に示された二つの酸化還元反応では第一式の還元電位 E_1^0 のほうが小さいので、この二つの反応を組み合わせると第一式の還元体である Cd から電子が出て、NiO(OH)が電子を受け取ることになる。したがって、NiO(OH)が正極となり、Cd が負極となる。ネルンストの式は、例えば、正極では、反応に關与する OH-以外の化学種の活量 a は 1 とみなすので、OH-のモル濃度 $[\text{OH}^-]$ を用いて $E_2 = E_2^0 + (RT/2F) \ln(1/[\text{OH}^-]^2)$ となる。

4. 両極の還元電位の差が、電池の起電力となる。

5. 700 mAh の電気量を放電して Cd がすべて消費されると考える。

高等学校では、電池の起電力を定量的に取り扱うことはしていない。このような問題に対応するためには、酸化還元反応の起こりやすさは、その反応の電位によって定量的に表現される、という理解が必要である。

問題5 ポイラー

<解答>

1.

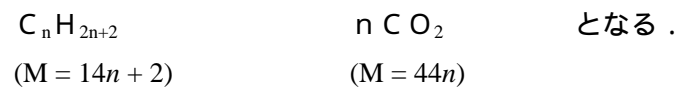
$$\text{タンクを満した時の油の質量 } m = 4 \times 10^6 \text{ cm}^3 \times 0.73\text{g/cm}^3 = 2920 \text{ kg}$$

$$\text{発熱能力 } P = 116 \text{ kW}, \text{ 燃焼エンタルピー } -\Delta H = 43000 \text{ kJ/kg より},$$

$$\text{消費速度 } v = \frac{P}{\Delta H} = \frac{116\text{kJ s}^{-1}}{4.3 \times 10^7 \text{ J kg}^{-1}} = 2.70 \times 10^{-3} \text{ kg/s} = 9.7\text{kg/h}$$

運転可能時間 $t = \frac{m}{v} = \frac{2920\text{kg}}{2.70 \times 10^{-3} \text{kg/s}} = 1.08 \times 10^6 \text{s} = 300\text{h} = 12.5 \text{日}$

2. 飽和炭化水素の一般式は $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ である。ここで炭素のみに着目すると燃焼の前後での変化は、



重油なので $n \gg 1$ であり、二酸化炭素と油の質量比は $\frac{44n}{14n+2} \cong \frac{44n}{14n} = 3.14$ としてよい。1

時間当たりの重油の消費量は 9.7 kg であるから、発生する二酸化炭素は $9.7 \times 3.1 = 30.2 \text{kg}$ 。

(解説)

基本的な知識と炭化水素の燃焼反応に関する理解から解答できる計算問題であり、しかも生活に密着した内容を題材としており、よく工夫された問題といえる。高等学校の履修内容から解答できるが、 $W = \text{J s}^{-1}$ 、 $\text{m}^3 = 10^6 \text{cm}^3$ などの単位操作に習熟していることが要求される。