

## 物理化学I

以下の文章の空欄 [1] から [20] に入る適切な語句、数値、式などを答えなさい。さらに、以下の設問に答えなさい。

I - a

水素分子イオン  $\text{H}_2^+$  の分子軌道を、水素原子の  $1s$  原子軌道によって表すことを考える。2つの水素原子の原子核を A、B、これらの  $1s$  軌道の波動関数をそれぞれ  $\varphi_A$ 、 $\varphi_B$  とし、分子軌道の波動関数  $\psi$  を  $\varphi_A$ 、 $\varphi_B$  の線形結合として、

$$\psi = c_A \varphi_A + c_B \varphi_B$$

と表す。ただし、分子軌道および原子軌道はすべて実数であるとする。この系の（原子核間の相互作用を除いた）電子のハミルトニアンを  $H$  とし、また、

$$\langle \varphi_A | \varphi_B \rangle = \langle \varphi_B | \varphi_A \rangle = S$$

$$\langle \varphi_A | H | \varphi_A \rangle = \langle \varphi_B | H | \varphi_B \rangle = h_{AA}$$

$$\langle \varphi_A | H | \varphi_B \rangle = \langle \varphi_B | H | \varphi_A \rangle = h_{AB}$$

とおく。ここで、 $S$ 、 $h_{AA}$ 、 $h_{AB}$  はそれぞれ [1] 積分、[2] 積分、[3] 積分と呼ばれる。これらの記号を用いると、系のエネルギー  $E = \langle \psi | H | \psi \rangle$  は [4] となり、さらに、[5] 条件 ( $\langle \psi | \psi \rangle = 1$ ) は、[6] と書き直される。

次に、水素分子イオン  $\text{H}_2^+$  では A と B は等価であることを考慮すると、結合性および反結合性分子軌道の波動関数  $\psi_+$ 、 $\psi_-$  について、 $c_A$  と  $c_B$  の間に、[7] および [8] の関係が成り立つ。これらの関係式を用いると、 $\psi_+$ 、 $\psi_-$  は、

$$\psi_+ = \text{[9]}$$

$$\psi_- = \text{[10]}$$

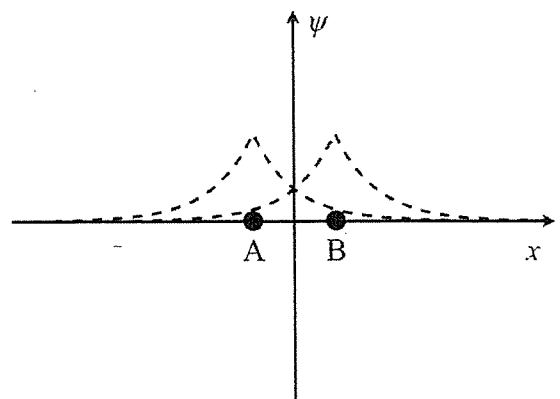
と書くことができ、それに対応する（軌道）エネルギー  $E_+$ 、 $E_-$  は、

$$E_+ = \text{[11]}$$

$$E_- = \text{[12]}$$

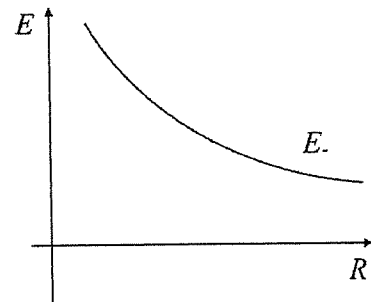
となる。

(1) 水素分子イオン  $\text{H}_2^+$  において、水素原子間の距離が平衡核間距離にあるときの、2つの原子核を含む  $x$  軸に沿った結合性および反結合性分子軌道の概形を書きなさい（右図を参照のこと）。ただし、水素原子の  $1s$  軌道の波動関数は右図の点線のような形をしているとする。



(2) 反結合性軌道のエネルギー $E$ は、原子核間距離 $R$ に関する関数として、右図のような形で表される。このとき、結合性軌道のエネルギー $E_+$ についてのエネルギー曲線のおおよその形を書きなさい。

(解答用紙に右図を書き写し、そこに $E_+$ の曲線を書き加えなさい。)



### I - b

次に、I - aの水素分子イオン $H_2^+$ の結果をもとに、水素分子 $H_2$ のエネルギーを簡単に見積もってみる。ここで、電子間相互作用の影響は無視し、分子軌道および軌道エネルギーが変わらないと仮定する。結合性軌道を $\sigma$ 、反結合性軌道を $\sigma^*$ と書くと、パウリの排他原理より、水素分子の基底状態の電子配置は $(\sigma)^{13}(\sigma^*)^{14}$ なので、全電子のエネルギーは、 $h_{AA}$ 、 $h_{AB}$ 、 $S$ を用いて、 $\boxed{15}$ と書くことができる。また、電子が各原子に局在化している場合のエネルギーは $2h_{AA}$ と表されることから、非局在化エネルギーは $\boxed{16}$ であると見積もられる。さらに、一電子励起状態では、電子配置は $(\sigma)^{17}(\sigma^*)^{18}$ であることから、全電子のエネルギーは $\boxed{19}$ となり、したがって基底状態から一電子励起状態への励起エネルギーは $\boxed{20}$ であると見積もることができる。

(1) パウリの排他原理について説明しなさい。

(2) 電子のスピンを考慮すると、水素分子の基底状態の電子の波動関数 $\psi(1,2)$ は、水素分子イオン $H_2^+$ の結合性軌道の波動関数 $\psi_+$ とスピン関数の積として、

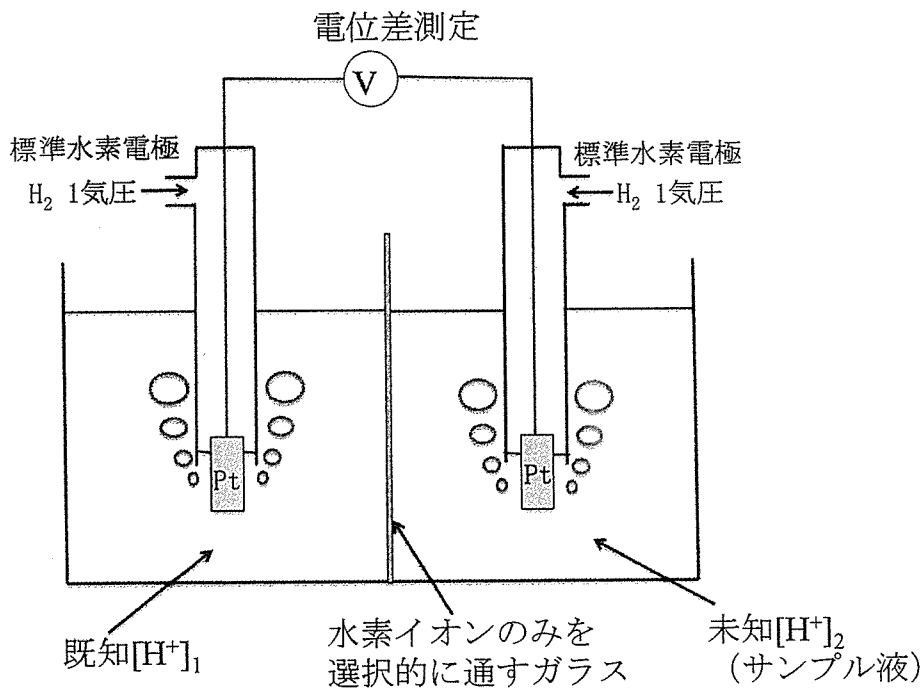
$$\psi(1,2) = \psi_+(1)\psi_+(2) \boxed{A}$$

と書くことができる。このとき、 $\boxed{A}$ に入るスピン関数の式を書きなさい。ただし、電子を1、2とし、電子のスピン関数を $\alpha(i)$ 、 $\beta(i)$  ( $i=1,2$ )で表すとする。

(3) 実際の水素分子においては、電子間反発の影響が重要となる。電子間反発の強さは、電子間の距離に反比例するが、この効果を考慮すると、波動関数の分布および分子の全電子のエネルギーは、考慮しない場合と比べ、どのように変わると考えられるか述べなさい。

# 物 理 化 学 II

図は、標準水素電極2つを組み合わせて構成した電池である。標準水素電極では、水素イオン濃度 $[H^+]$ の水溶液に浸した白金板が用いられ、1気圧の水素ガスがバブリングされている。このとき、標準水素電極の示す電位( $E$ )は、式(1)で表される。2つの電極は、水素イオンのみを選択的に通すガラスで隔てられている。ここで、左側の溶液は既知の水素イオン濃度 $[H^+]_1$ 、右側の溶液は未知の水素イオン濃度 $[H^+]_2$ であるとする。この電池は、pHセンサーとして働く。



$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{[H^+]}{[P_{H_2}]^{1/2}} \right) \quad (\text{式 1})$$

ここで、 $[H^+]$ : 水素イオン濃度 (ここでは活量とみなしてよい)、 $[P_{H_2}]$ : 標準水素電極の活量、 $R$ : 気体定数( $8.31 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ )、 $T$ : 絶対温度、 $E_0$ : 標準酸化還元電位、である。

次の設問について答えなさい。数値は、有効数字2桁で答えなさい。必要に応じて、アボガドロ数  $N_A$  ( $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ) と電荷素量  $e$  ( $1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$ ) を用いて良い。

II-a

標準水素電極において起こっている電極反応を記しなさい。

II-b

式 (1) の名称を答えなさい。

II-c

定数  $F$  の名称を答えなさい。

II-d

定数  $F$  を表す式を書きなさい。また、 $F$  の値を求めなさい。

II-e

既知  $H^+$  イオン濃度  $[H^+]_1$  の溶液に浸された標準水素電極の示す電極電位を  $E_1$ 、未知  $H^+$  イオン濃度  $[H^+]_2$  の溶液に浸された標準水素電極の示す電極電位を  $E_2$  とする。ガラス膜の左右で濃淡電池が形成され、膜電位 ( $E_g = E_1 - E_2$ ) が生ずる。 $E_g$  を、 $[H^+]_1$ 、 $[H^+]_2$ 、 $R$ 、 $T$ 、 $F$  を用いて表わしなさい。

II-f

水素イオン濃度  $[H^+]$  を用いて pH の定義を書きなさい。

II-g

室温 300 K において、サンプル液の pH が 1 増加した時、 $E_g$  はどれだけ変化するか。mV 単位で答えなさい。 $\ln 10 = 2.30$  を使ってよい。