

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 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 φ_A 、 φ_B とし、分子軌道の波動関数 ψ を φ_A 、 φ_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 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 ψ_+ 、 ψ_- 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、 ψ_+ 、 ψ_- は、

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

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

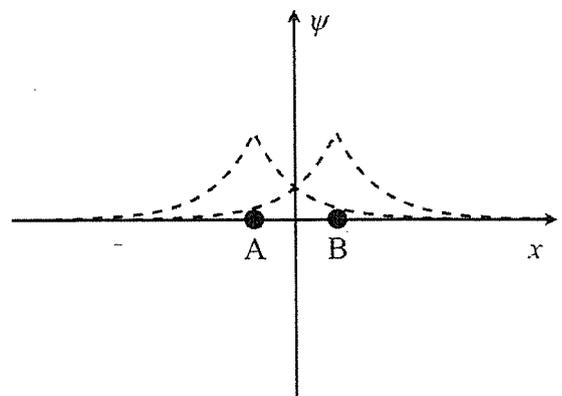
と書くことができ、それに対応する（軌道）エネルギー E_+ 、 E_- は、

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

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

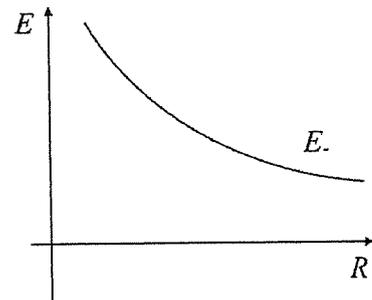
となる。

(1) 水素分子イオン 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 σ 、反結合性軌道を σ^* 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 ψ_+ 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。

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。