

[物理化学 I (基礎)] (全 2 題)

[問題 1] 以下の文章を読み, 問 A~D に答えよ.

原子番号 Z で, 電子が一つしかない水素原子様原子の電子状態を考える. 原子核の質量は電子と比較して十分大きいので, 原子核と電子の距離を r_1 とすると, この系のハミルトニアン \hat{H}_1 は,

$$\hat{H}_1 = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_1 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} \quad (1)$$

と表される. ここで m_e は電子の質量, $\hbar = h/2\pi$ で h はプランク定数, e は電荷素量, ϵ_0 は真空の誘電率であり, Δ_1 は極座標 $\mathbf{r}_1 = (r_1, \theta_1, \phi_1)$ に関するラプラス作用素で,

$$\Delta_1 = \frac{1}{r_1^2} \frac{\partial}{\partial r_1} \left(r_1^2 \frac{\partial}{\partial r_1} \right) + \frac{1}{r_1^2 \sin \theta_1} \frac{\partial}{\partial \theta_1} \left(\sin \theta_1 \frac{\partial}{\partial \theta_1} \right) + \frac{1}{r_1^2 \sin^2 \theta_1} \frac{\partial^2}{\partial \phi_1^2}$$

で与えられる. この系の波動関数は厳密に求めることができ, 最低エネルギー状態の波動関数は,

$$\psi_1(\mathbf{r}_1) = \left(\frac{Z^3}{\pi a_0^3} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{Zr_1}{a_0} \right) \quad (2)$$

で表わされる. ここで a_0 はボーア半径である. また主量子数 n の状態のエネルギー準位は,

$$E_n = -\frac{Z^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} \frac{1}{n^2} \quad (3)$$

で表わされる. また, 軌道角運動量の量子数 l は, (I) から (II) までの整数値をとる. さらに磁気量子数 m は, (III) から (IV) までの整数値をとる. したがって, スピン多重度を無視すると主量子数 n の状態は (V) 重に縮退している. この原子を磁場の中に入れるとエネルギーが m の状態によって分裂する. この現象を (ア) 効果と呼ぶ.

実際の多電子原子では電子の間の相関のために式(3)は成り立たない。He 原子を例に考えてみよう。He 原子は電子が二つ存在するので、各々の電子の原子核からの距離をそれぞれ r_1 と r_2 とし、電子間の距離を r_{12} とすると、この系のハミルトニアンは、

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{H}_{12} \quad (4)$$

と書ける。ここで、

$$\hat{H}_2 = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} \quad (5)$$

$$\hat{H}_{12} = (\quad \text{VI} \quad) \quad (6)$$

と表わされる。この系の波動関数を厳密に求めることはできないが、 \hat{H}_{12} が存在しないとき(無摂動)の波動関数を用いて、系のエネルギーを近似的に求めることができる。今、仮にエネルギーおよび波動関数が次式のように展開できるとする。

$$E = E^{(0)} + E^{(1)} \quad (7)$$

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \psi^{(1)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (8)$$

ただし、 $E^{(0)} = 2E_1$ 、かつ $\psi^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_1(\mathbf{r}_2)$ である。また、 $\psi^{(1)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ は一次の摂動を表す波動関数である。このとき、一次の摂動エネルギー $E^{(1)}$ は、本文中に現れる式を用いて、

$$E^{(1)} = \int_0^\infty r_1^2 dr_1 \int_0^\pi \sin\theta_1 d\theta_1 \int_0^{2\pi} d\phi_1 \int_0^\infty r_2^2 dr_2 \int_0^\pi \sin\theta_2 d\theta_2 \int_0^{2\pi} d\phi_2 \quad (\quad \text{VII} \quad) \quad (9)$$

と表される。実際に計算すると

$$E^{(1)} = \frac{5}{8} Z \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} \right) \quad (10)$$

となる。

He の基底状態において、二つの電子は異なるスピン量子数をもって $n = 1$ の軌道に入る。同じスピンをもった電子が同一の軌道に入れないことを

(イ) の原理と呼ぶ. He の基底状態の全スピン量子数 S は (①) であり, 軌道角運動量 L と合わせた全角運動量子数 J は (②) なので項記号は (VIII) となる. 一般の多電子原子に対して, いくつかの S, L の可能性がある場合, (ウ) の規則によれば, {(あ) (a)最大 (b)最小} の S をもつ状態のうち {(い) (a)最大 (b)最小} の L をもつ状態が最安定である. L と S が同じ場合, 副殻の占有されている割合が半分未満の場合は最小の J の状態が最安定となる.

問 A (I) から (VIII) までに入る適当な数式, 数値あるいは記号, (ア) から (ウ) までに入る適切な語句, (①) および (②) にはいる数値を記入せよ. また, (あ) と (い) は適当な選択肢の記号を記せ.

問 B 電子が式(2)で与えられる軌道に存在するとき, この電子の平均半径を求める式を書き, その計算結果を a_0 および Z を用いて表わせ. ただし, 次の積分公式を用いてよい.

$$\int_0^{\infty} r^j \exp(-\beta r) dr = \frac{j!}{\beta^{j+1}}$$

ここで j はゼロ以上の整数, β は正の実数である.

問 C He 原子の第一イオン化エネルギーを eV 単位で有効数字 3 桁まで計算せよ. 以下の数字を用いてよい.

$$a_0 = 5.292 \times 10^{-11} \text{ m}, \quad 4\pi\epsilon_0 = 1.113 \times 10^{-10} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1}, \quad e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}.$$

問 D (ウ)の規則に従って炭素原子の基底状態における電子配置のうち, 最低エネルギー状態の $S, L,$ および J の値と項記号を記せ.

[問題 2] 以下の文章を読み, 問 A~D に答えよ. 以下では, アボガドロ定数を N_A , 気体定数を R , ボルツマン定数を k_B と表す.

気相中にある分子 A と B の 2 次反応



において, その反応速度定数を k , 分子 A と B のモル濃度を $[A]$, $[B]$ とすると, $[A]$ に関する速度式の微分形は

$$-\frac{d[A]}{dt} = (\quad \text{I} \quad) \quad (1)$$

と書ける. 多くの場合, k は式(2)に示すアレニウス型で表される.

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2)$$

ここで, それぞれのパラメータ A , E_a の持つ意味を考えてみよう. この反応が起きるためには, まず反応分子 A と B が互いに衝突しなければならない. 温度 T における分子 A と B の衝突対の相対平均速さを \bar{c} , 衝突断面積を σ とし, 分子を剛体球と仮定すると, 単位体積中, 単位時間あたりに分子 A と B が衝突する総数は

$$(\quad \text{II} \quad) \quad (3)$$

と見積もれる. ただし, 剛体球を仮定しない場合は, σ の相対並進エネルギー ε に関する依存性を考慮する必要がある. また, すべての衝突で反応が進行するとはかぎらない. そこで, 反応断面積を σ_R , 衝突対 A, B の換算質量 (あるいは実効質量ともいう) を μ とすると, σ_R と k との関係は

$$k = N_A \int_0^\infty (\quad \text{III} \quad) \sigma_R(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon \quad (4)$$

と書き表すことができる. ここで, $g(\varepsilon)$ は温度 T における気体分子の相対並進エネルギー分布関数である. もし, 反応断面積が

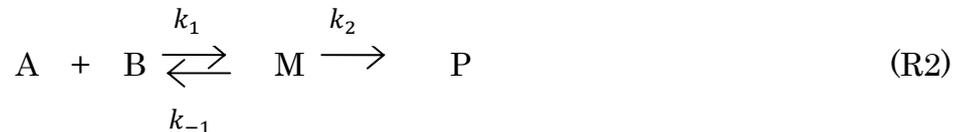
$$\sigma_R(\varepsilon) = \begin{cases} 0 & (\varepsilon \leq \varepsilon_a) \\ \sigma \left(1 - \frac{\varepsilon_a}{\varepsilon}\right) & (\varepsilon \geq \varepsilon_a) \end{cases} \quad (5)$$

のように相対並進エネルギー ε に依存する場合, 式(4)の積分を実行すると

$$k = N_A \sigma \bar{c} \exp\left(-\frac{N_A \epsilon_a}{RT}\right) \quad (6)$$

となり, 式(2)における A , E_a を上記の微視的なパラメータであらわすことができる.

見かけ上, 生成物濃度に関する速度式の微分形が式(1)で表されるような 2 次反応の形をしていても, 複数個の素反応が組み合わされているときは反応速度定数の解釈は複雑であり, 具体的な反応機構を考慮しなければならない. そこで, 分子 A と B が反応中間体 M を経る以下の反応を考えよう.



反応中間体の濃度 $[M]$ に関する速度式の微分形は

$$\frac{d[M]}{dt} = (\quad \text{IV} \quad) \quad (7)$$

と表される. ここで, 反応中間体の濃度について定常状態を仮定すると, 生成物 P の濃度についての速度式の微分形は

$$\frac{d[P]}{dt} = k[A][B] = (\quad \text{V} \quad) [A][B] \quad (8)$$

と書ける. もし, $k_2 \ll k_{-1}$ の条件の下で反応物と中間体の間に平衡が成り立っている場合は, その平衡定数を $K = k_1/k_{-1}$ とすると, k は K を用いて

$$k = (\quad \text{VI} \quad) \quad (9)$$

と書ける.

問 A 文中の (I) ~ (VI) にあてはまる式を示せ.

問 B 二つの異なる温度 T_1, T_2 ($T_1 < T_2$) について, 横軸を ϵ , 縦軸を $g(\epsilon)$ として気体分子の相対並進エネルギー分布関数 $g(\epsilon)$ の概略を示せ.

問 C 式(6)をもとに, アレニウスの式におけるパラメータ A , E_a の持つ意味を簡潔に記せ.

問 D 反応(R2) において $k_2 \gg k_{-1}$ が成立する場合, 式(8)における反応速度定数 k はどのように近似されるか. また, そのとき反応(R2)における律速段階を記せ.