

[物理化学 I (基礎)] (全 2 題)

[問題 1] 次の文を読み, 問 A~E に答えよ.

2つの水素原子核 (hydrogen nuclei) A, B と 1つの電子 (electron) からなる H_2^+ の電子状態 (electronic state) を考える. 水素原子核は電子よりも {(あ) (a) 約 18 倍 (b) 約 180 倍 (c) 約 1800 倍 (d) 約 18000 倍} 重いので, 原子核が静止していると仮定して議論を単純化する. この近似を (I) 近似と呼ぶ. 電子と原子核 A および B の間の距離をそれぞれ r_A , r_B とすると, 電子に関する Schrödinger 方程式は

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V \right) \psi = E\psi \quad (1)$$

と表される. ただし \hbar は Planck 定数を 2π で割った定数, m_e は電子の質量, V は電子のポテンシャルエネルギー (potential energy)

$$V = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} \right) \quad (2)$$

であり, ϵ_0 は真空の誘電率, e は電気素量とする. 分子の全エネルギーは, (1) 式の固有値 E と, 原子核 A, B 間のポテンシャルエネルギー V_{nuc} の和になる. A, B 間の距離を R とすると, V_{nuc} は

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

と表される.

$r_A \ll r_B$ と見なせるような原子核 A の近くでは (2) 式の電子のポテンシャルエネルギー V は

$$V \sim (\quad \text{III} \quad) \quad (4)$$

となり、近似的に Schrödinger 方程式は水素原子に対するそれと一致する。ここから、最低エネルギーを持つ H_2^+ の波動関数 (wave function) は、A の近くでは A の位置を原点とする規格化された水素原子の 1s 軌道 (orbital)

$$\psi_{1s}(A) = \left(\frac{1}{\pi a_0^3} \right)^{1/2} \exp(-r_A/a_0) \quad (5)$$

に類似していると推測される。ここで a_0 はボーア半径 (Bohr radius) である。同様に $r_B \ll r_A$ であるような B の近くにおいては、B の位置を原点とする水素原子の 1s 軌道 $\psi_{1s}(B)$ に類似していると推測される。そこで H_2^+ の分子軌道 (molecular orbital) を、2つの原子軌道 $\psi_{1s}(A)$ および $\psi_{1s}(B)$ の線形結合 (linear combination) によって構成する LCAO 近似を導入すると、

$$\psi = N [\psi_{1s}(A) + \psi_{1s}(B)] \quad (6)$$

$$\psi' = N' [\psi_{1s}(A) - \psi_{1s}(B)] \quad (7)$$

の 2通りの分子軌道が構成される。ここで N および N' は規格化因子 (normalization factor) である。 H_2^+ の電子状態が (6) 式の ψ で表される場合、電子の確率密度 (probability density) は

$$(\quad \text{IV} \quad) \quad (8)$$

であるから、原子核 A, B を結ぶ線分の中点に電子を見出す確率は、水素原子 1 個のみが A の位置に存在してその状態が (5) 式で表されるときに同じ点において電子を見出す確率に比べて {(い) (a) 増大する (b) 減少する (c) 変わらない}。軌道 ψ は {(う) (a) 結合性軌道 (bonding orbital) (b) 反結合性軌道 (antibonding orbital) (c) 非結合性軌道 (nonbonding orbital)} と呼ばれ、この軌道を電子が占有した H_2^+ のイオン化エネルギー (ionization energy) は水素原子のイオン化エネルギーと比べて {(え) (a) 大きい (b) 小さい (c) 等しい}。

問 A I~IV に入る適切な語句または数式を記入せよ。また (あ)~(え) は適切な選択肢の記号を記せ。

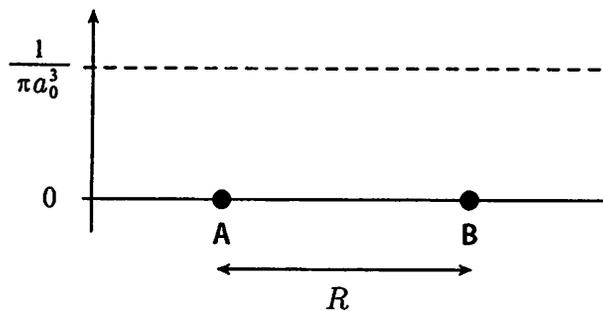
問 B (6), (7) 式の規格化因子 N および N' を、重なり積分 (overlap integral)

$$S = \int \int \int \psi_{1s}(A)\psi_{1s}(B)dxdydz$$

を用いて表せ。

問 C (6), (7) 式の ψ と ψ' の直交性 (orthogonality) を示せ。

問 D 下に示す図を解答用紙に描き、原子核 A, B を結ぶ直線上における (7) 式の軌道 ψ' の確率密度の概形を図示せよ。



問 E H_2^+ に電子が 1 個加わった H_2 を考えると、パウリの排他原理 (Pauli exclusion principle) に従う範囲内で 2 個の電子が軌道 ψ , ψ' へどのように収容される場合にエネルギーが最低になるか、電子のスピン (spin) にも言及して答えよ。ただし、電子が加わることによる ψ および ψ' の変化はないものとする。

[問題 2] 分子量(molecular weight)を測定するために、束一的性質(colligative property)を利用する方法がある。以下の問 A~D に答えよ。必要ならば、気体定数(gas constant) $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ を用いよ。

問 A 束一的性質の一つとして、蒸気圧降下(depression of vapor pressure)がある。蒸気圧降下測定から分子量を求めることを考える。まず、溶質(solute) $A \text{ g}$ を分子量 M_1 の溶媒(solvent) 100 g に溶かす。この時の溶質の質量モル濃度(molality) m_2 は、溶質の分子量を M_2 とした時、

$$m_2 = \boxed{\hspace{2cm} (1) \hspace{2cm}}$$

で与えられる。この m_2 は溶質のモル分率(molar fraction) x_2 と

$$x_2 = \boxed{\hspace{2cm} (2) \hspace{2cm}}$$

の関係がある。

次に、この溶液の溶媒の蒸気圧 P_1 と、純粋な溶媒の蒸気圧 P_1^* を測定する。理想溶液(ideal solution)の場合、 P_1 は、溶媒のモル分率 x_1 と P_1^* を用いて

$$P_1 = \boxed{\hspace{2cm} (3) \hspace{2cm}}$$

で与えられる。よって、溶質のモル分率 x_2 は P_1 と P_1^* を用いて、

$$x_2 = \boxed{\hspace{2cm} (4) \hspace{2cm}}$$

で与えられる。

この(2)式と(4)式より、溶質の分子量 M_2 を求めることができる。溶質の濃度が十分に希薄である時、 M_2 は比較的簡単な式、

$$M_2 = \boxed{\hspace{2cm} (5) \hspace{2cm}}$$

で与えられる。

上の $\boxed{(1)}$ から $\boxed{(5)}$ の中に、適切な式を書け。ただし、 $\boxed{(1)}$ には単位も付けて答えよ。

問 B 浸透圧(osmotic pressure)測定を用いても、分子量を求めることができる。ここに、ある高分子 5.0 g を水に溶かして 2.0×10^2 mL にした水溶液がある。この溶液の、293 K での浸透圧を測定したところ、2.0 kPa であった。この分子の分子量を有効数字 2 桁で求めよ。ただし、水の体積は圧力によって変化しないと考え、この溶液は十分に希薄で理想溶液として扱えるものとする。

問 C 浸透圧が生じる本質は、溶液の化学ポテンシャル(chemical potential)が圧力によって変化することである。以下の問に、有効数字 2 桁で、単位も付けて答えよ。

(1) 293 K で圧力を 100 kPa から 200 kPa まで増加させたときの水の化学ポテンシャル変化 $\Delta\mu_1$ を求めよ。ただし水のモル体積(molar volume)は 18 mL mol^{-1} とし、この圧力による体積圧縮は無視できるとする。

(2) 同様に、水蒸気を 400 K で圧力を 100 kPa から 200 kPa まで増加させた時の、化学ポテンシャル変化 $\Delta\mu_2$ を求めよ。ただし水蒸気は理想気体とする。

問 D 蒸気圧降下、浸透圧以外に、分子量を測定するために利用できる束一的性質を示す現象を 2 つ挙げよ。