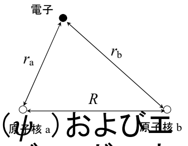
応用化学演習Ⅰ 小テスト No.2-8(H29.11.13)解答例

学籍番号＿＿＿＿＿＿＿氏名＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿

1．次の図の H_2^+分子に対応するハミルトニアン($\hat{H}$)を記せ(必要な記号は適宜用いよ)．(5 点)

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + e^2\left(-\frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R}\right)$$



2．このハミルトニアン($\hat{H}$)，波動関数(ψ)およびエネルギー固有値(E)を用いて，シュレディンガー方程式を示し，さらにE =の形に変形せよ．(5 点)

$$\hat{H}\psi = E\psi \qquad E = \frac{\int \psi^* \hat{H}\, \psi d\tau}{\int \psi^*\, \psi d\tau}$$

3．上の水素分子の波動関数を$\psi = c_a\phi_a + c_b\phi_b$とする．ただし，$\phi_a$，$\phi_b$ はそれぞれ水素原子 a，b の原子軌道(実関数)である．問2のψに上式を代入して E を整理せよ．ただし，以下の記号を用いよ．(10 点)

$$H_{AA} = \int \phi_a \hat{H}\, \phi_a d\tau = H_{BB} = \int \phi_b \hat{H}\, \phi_b d\tau$$
$$H_{AB} = \int \phi_a \hat{H}\, \phi_b d\tau = H_{BA} = \int \phi_b \hat{H}\, \phi_a d\tau$$
$$S_{AA} = \int \phi_a\, \phi_a d\tau = S_{BB} = \int \phi_b\, \phi_b d\tau = 1$$
$$S_{AB} = \int \phi_a\, \phi_b d\tau = S_{BA} = \int \phi_b\, \phi_a d\tau = S$$

$$E = \frac{\int \psi^* \hat{H}\, \psi d\tau}{\int \psi^*\, \psi d\tau} = \frac{\int (c_a\phi_a + c_b\phi_b)\hat{H}(c_a\phi_a + c_b\phi_b)d\tau}{\int (c_a\phi_a + c_b\phi_b)^2 d\tau}$$

$$= \frac{c_a^2 H_{AA} + 2c_a c_b H_{AB} + c_b^2 H_{BB}}{c_a^2 + 2c_a c_b S + c_b^2}$$

4．問 3 で得られた結果に対して係数 c_aと c_bに対して変分法を適用してエネルギー固有値を求めよ．(10 点)

$$\frac{\partial E}{\partial c_a} = \frac{2c_a(H_{AA} - E) + 2c_b(H_{AB} - SE)}{c_a{}^2 + 2c_a c_b S + c_b{}^2} = 0$$
$$\frac{\partial E}{\partial c_b} = \frac{2c_a(H_{AB} - SE) + 2c_b(H_{BB} - E)}{c_a{}^2 + 2c_a c_b S + c_b{}^2} = 0$$
$$c_a(H_{AA} - E) + c_b(H_{AB} - SE) = 0$$
$$c_a(H_{AB} - SE) + c_b(H_{BB} - E) = 0$$
$$\begin{vmatrix} H_{AA} - E & H_{AB} - SE \\ H_{AB} - SE & H_{BB} - E \end{vmatrix} = 0$$
$$E_g = \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1 + S}$$
$$E_u = \frac{H_{AA} - H_{AB}}{1 - S}$$

5．問 4 で得られた2つのエネルギー固有値に対する波動関数を求めよ．(10 点)

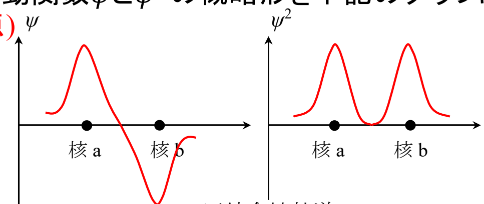
$c_a(H_{AA} - E_g) + c_b(H_{AB} - SE_g) = 0$ より，$c_a = c_b$

$c_a(H_{AA} - E_u) + c_b(H_{AB} - SE_u) = 0$ より，$c_a = -c_b$

規格化より，

$$\psi_g = \frac{\phi_a + \phi_b}{\sqrt{2(1+S)}}, \qquad \psi_u = \frac{\phi_a - \phi_b}{\sqrt{2(1-S)}}$$

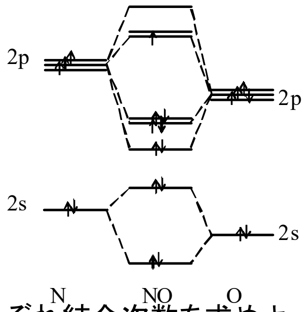
6．問 5 で得られた 2 つの分子軌道の内，反結合性軌道の波動関数ψとψ^2の概略形を下記のグラフに描け．(10 点)



反結合性軌道

7．NO 分子は O_2 型の MO を作るものとして次の問に答えよ．

(1)NO の MO を描け．(5 点)



(2)NO^+，NO，NO^-のそれぞれ結合次数を求めよ．

NO^+:3，NO:2.5，NO^-:2　(6 点)

(3)NO^+，NO，NO^-のうち常磁性を示すものはどれか．

NO と NO^- (4 点)

8．次のデータを基にして N-H 単結合と N-N 単結合の結合エネルギーの値を推定せよ．(10 点)

(1) $N_2(g) + 3H_2(g) = 2NH_3(g)$　　ΔH_1=-92kJmol^{-1}

(2) $N_2(g) + 2H_2(g) = NH_2\text{-}NH_2(g)$　ΔH_2=42kJmol^{-1}

(3) $H_2(g) = 2H(g)$　　ΔH_3=436kJmol^{-1}

(4) $N_2(g) = 2N(g)$　　ΔH_4=942kJmol^{-1}

N-H について求める式，

(5) $NH_3(g) = 3H(g) + N(g)$　$\Delta H_5 = 3E_{N\text{-}H}$

(5) =-1/2x(1) + 3/2x(3) + 1/2x(4)

$E_{N\text{-}H}$=1/3x(0.5x92+1.5x436+0.5x942)=390 kJmol^{-1}

N-N について求める式，

(6) $NH_2\text{-}NH_2(g) = 2N(g) + 4H(g)$ $\Delta H_6 = 4E_{N\text{-}H} + E_{N\text{-}N}$

(6) = -(2) + 2x(3) + (4)

$E_{N\text{-}N}$=(-42+2x436+942)-4x390=212 kJmol^{-1}

9．ある二つの原子間に次のポテンシャルエネルギーが作用するとき，以下の問に答えよ．

$$U(r) = 4\varepsilon\left(\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right)$$

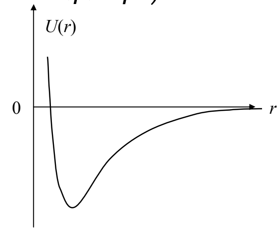
ただし，r は核間距離，ε はエネルギーの単位をもつ定数，σ は長さの逆数の次元をもつ定数．

(1)このポテンシャル関数の安定な平衡状態の値(U と r)を求めよ．(14 点)

$$0 = \frac{dU(r)}{dr} = 4\varepsilon\left(-12\sigma\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{11}\frac{1}{r^2} + 6\sigma\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{5}\frac{1}{r^2}\right)$$

$r_e = \sigma(2)^{1/6}$ ，　$U(r_e) = -\ \varepsilon$

(2)右図にこの関数の概略図を描け．(5 点)



r→0 で，U→+∞

r=r_m で，U=− ε

r→+∞で，U→0

10．次の式はイオン結晶の格子エネルギーの式である．イオンの価数，イオン間距離および結晶構造の観点から何が読み取れるか．(6 点)

$$U = \frac{N_A M Z_+ Z_- e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

価数が大きい結晶程 U が大きい．

イオン間距離が短いほど U は大きい．

U は結晶構造に大きく依存する