化学第二 講義プリント　８－Ａ	担当　真島

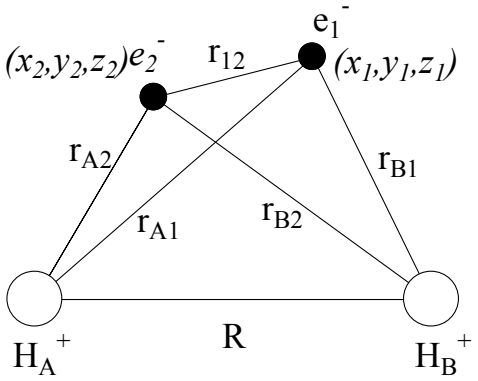
中間試験の略解は板書します。　平均点　68．5点　最高点　96点

演習問題７の略解

略解７－１　水素分子のハミルトニアンを書き、それぞれの項の説明する

$$\mathbf{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^{\,2}}+\frac{\partial^2}{\partial y_1^{\,2}}+\frac{\partial^2}{\partial z_1^{\,2}}\right)-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{A1}}-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_2^{\,2}}+\frac{\partial^2}{\partial y_2^{\,2}}+\frac{\partial^2}{\partial z_2^{\,2}}\right)-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{B2}}-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{A2}}-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{B1}}+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}}+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R}$$

第1項目　電子1の運動エネルギー（＞0）
第2項目　H_A^+と e_1^-のポテンシャルエネルギー（＜0）
第3項目　電子2の運動エネルギー（＞0）
第4項目　H_B^+と e_2^-のポテンシャルエネルギー（＜0）
第5項目　H_A^+と e_2^-のポテンシャルエネルギー（＜0）
第6項目　H_B^+と e_1^-のポテンシャルエネルギー（＜0）
第7項目　e_1^-と e_2^-のポテンシャルエネルギー（＞0）
第8項目　H_A^+と H_B^+のポテンシャルエネルギー（＞0）



H_2分子モデル

略解７－２　水素分子イオン H_2^+と水素分子 H_2における平衡核間距離と安定化するエネルギーの比較

	平衡核間距離（Å）	エネルギー(eV)
水素分子イオン H_2^+	1.06	$2H^+ + e^- \rightarrow H + H^+ + 13.6 \rightarrow H_2^+ + 13.6 + 2.6$
水素分子 H_2	0.85	$2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H + 27.2 \rightarrow H_2 + 27.2 + 4.7$

(a)水素分子の平衡核間距離が水素分子イオンよりも小さい理由
　結合性軌道では、電子が原子核間に存在する確率が原子核の外側に存在する確率よりも高い。水素分子では原子核間に電子が二つ存在するため、電子が一つの水素分子イオンよりも核間を引き寄せるクーロン力が大きくなることに起因している。

(b)水素分子の安定化エネルギーが水素分子イオンの安定化エネルギーよりも大きい理由
　安定化エネルギーは電子を二つの原子核で共有することによって安定化する（共鳴積分）エネルギーであり、一つの電子を共有するよりも、二つの電子を共有する方が、分子は安定化すると考えられる。水素分子のハミルトニアンで考えると、水素分子イオンから増えたエネルギー項は、第3、4、5、7項であり、第3項と第4項は水素原子のエネルギーE_H(−13.6eV)であるので安定化には寄与せず、第5項と第6項の安定化するエネルギーが、第7項と第8項の不安定化するエネルギーよりも大きさが大きいため、全体として安定化している。

化学第二 講義プリント　８－B	担当　**真島**

略解7—3　分子軌道法（MO法）と原子価結合法（VB法 Valence-bond method）の比較

分子軌道法では、分子内の電子は分子全体に拡がった分子軌道に属すると考えるため、水素分子では原子核に一つまたは二つの電子を配置した4つの電子配置を仮定している。一方、原子価結合法では各原子に局在する原子軌道の波動関数または混成軌道の波動関数に電子をつめて全体の波動関数を作る方法であり、水素分子ではそれぞれの原子核に一つずつ電子を配置した二つの電子配置を仮定している。水素分子の軌道エネルギーを計算した際、VB法の方がMO法と比較して、より実際の水素分子のエネルギーに近い結果が得られたということは、水素分子中の電子は、一つの原子核に一つずつ電子が配置されており（交換は可能）、一つの原子核の軌道に二つの電子が配置されている可能性は低いとうことを示唆している。

ポイント　・水素分子イオンの核間距離は 1.06Åであり、ボーア半径（0.53Å）の（たまたま）ちょうど倍

講義ノート

８－５　どちらの原子に電子は偏るか（分極と双極子モーメント、電気陰性度、イオン化結合の割合 δ）

平行平板からなるコンデンサ（静電容量 C）に電圧 V を加えると電極には電荷±Q がたまります。次に、このコンデンサの間に比誘電率 ε の物質を挟むと電荷は± ε Q となり真空時よりも電荷の絶対値は大きくなります。このとき、物質の内部には誘電分極が発生します。

ところで、分極には上記の例のように電圧に比例して発生する誘電分極と共に、電圧を加えないときにも自発的に存在する自発分極があります。双極子モーメントは自発分極の典型的な例です。

原子の電子を引きつける力は、原子から電子をとるために必要なエネルギーであるイオン化エネルギー（値が小さいほど一価の陽イオンになりやすい）と中性の原子に電子を付加するために必要なエネルギーである電子親和力（値が大きいほど陰イオンとして安定しやすい）の平均であらわすことができます。この差は、電気陰性度と呼ばれます（右表参照）。

表　元素の電気陰性度

H 2.20						
Li 1.0	Be 1.5	B 2.0	C 2.60	N 3.05	O 3.50	F 4.00
Na 0.9	Mg 1.2	Al 1.5	Si 1.90	P 2.15	S 2.60	Cl 3.15
K 0.8	Ca 1.0	Ga 1.6	Ge 1.90	As 2.00	Se 2.45	Br 2.85
Rb 0.8	Sr 1.0	In 1.7	Sn 1.8	Sb 2.05	Te 2.30	I 2.65
Cs 0.7	Ba 0.9					

異核2原子分子を形成する際、2種類の原子の電気陰性度の差が大きいほど電子は一方の電気陰性度が大きい原子に偏ります。

その結果、原子間で電子の偏りが大きくなり双極子モーメントは大きくなり、イオン化結合の割合を表す、δ も大きくなります。

上述のように分極は、双極子モーメントなどに起因した自発分極と、外部電圧に起因した誘電分極の和で与えられることになります。

化学第二 講義プリント　８－C	担当　**真島**

演習問題8

8 異核 2 原子分子の分子軌道の波動関数Ψについて次の問いに答えよ。

８－１ 原子 a と原子 b からなる異核 2 原子分子の核間距離が R であり、波動関数が VB 法により $\Psi = c(\Psi_{\mathrm{cov}} + \delta\ \Psi_{ion})$ であらわされる時、下記の表の空欄に相当する値を求め、分子の双極子モーメントの大きさを求めよ。

ただし、原子 b の電気陰性度の方が原子 a の電気陰性度よりも大きく、

共有結合をあらわす波動関数　$\Psi_{\mathrm{cov}} = c_{\mathrm{cov}}\left[\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1)\right]$

イオン結合をあらわす波動関数　$\Psi_{ion} = c_{ion}\psi_b(1)\psi_b(2)$

（Ψ_{cov} および Ψ_{ion} はそれぞれ規格化済み）

原子 a と原子 b それぞれにおける共有結合性の電荷量　$\dfrac{c^2\int \Psi_{\mathrm{cov}}{}^{*} e^{-} \Psi_{\mathrm{cov}} dv}{\int \Psi^{*}\Psi dv}$

原子 b におけるイオン結合性の電荷量　$\dfrac{c^2\int \delta^2 \Psi_{ion}{}^{*}(2e^{-})\Psi_{ion} dv}{\int \Psi^{*}\Psi dv}$　とする。

さらに、ここでは共有結合をあらわす波動関数 Ψ_{cov} とイオン結合をあらわす波動関数 Ψ_{ion} の交換積分 $\int \Psi_{\mathrm{cov}}{}^{*}\Psi_{ion} dv$ はゼロであると仮定する。

単位電荷は e^{-} とし、分子内で正負の電荷（±q）が距離 R だけ離れているときの双極子モーメントの大きさは qR（単位はクーロン・メートル[Cm]）とする。

表８－１

	共有結合性の電荷量	イオン結合性の電荷量	共有＋イオン (A)	等核二原子分子(B)	(A)-(B)	双極子モーメント
原子 a 上の電荷量						
原子 b 上の電荷量						

８－２ 異核 2 原子分子として、弗酸（ＨＦ）と塩酸（ＨＣ１）をここでは考える。

これらの分子の波動関数が問８－１のように $\Psi = c(\Psi_{\mathrm{cov}} + \delta\ \Psi_{ion})$ であらわされると仮定すると、弗酸における δ の値 δ_{HF} と塩酸における δ の値 δ_{HCl} について、それぞれの値を求めよ。

ただし、ＨＦとＨＣ１の双極子モーメントはそれぞれ 1.83 D と 1.11 D（1 D （デバイ）= 3.33 ×10^{-30} Cm)、原子核間距離は、それぞれ 0.092nm と 0.127nm である。