

## [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. ただし, 気体はすべて理想気体とし, 気体定数  $R$  は  $8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  とする. 有効数字 2 桁で答えよ.

化学反応の熱力学量から, その反応の温度依存性や圧力依存性を知ることができる. 例えば, 以下のような気相反応を考えよう. 原子 A と B からなる 3 原子分子  $\text{AB}_2$  は次式のような解離反応によって A, B と平衡になっている.



$\text{AB}_2$  のみを容器に入れて全圧 1 bar のもとで, この分子の解離度  $x$  を異なった温度で測定したところ以下のものであった.

温度 / K	1000	1500
$x$	$2.0 \times 10^{-3}$	$2.5 \times 10^{-2}$

このデータから, この解離反応のエンタルピー変化を求めることを考える. 平衡条件下にあるそれぞれの化学種の分圧は,  $x$  を用いて

$$P_{\text{AB}_2} = \frac{\boxed{(1)}}{1+2x} \quad \text{bar}$$

$$P_{\text{A}} = \frac{\boxed{(2)}}{1+2x} \quad \text{bar}$$

$$P_{\text{B}} = \frac{\boxed{(3)}}{1+2x} \quad \text{bar}$$

となる. よってこの解離反応の平衡定数は

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

で与えられる. この反応エンタルピーの温度依存性が無視できるとすると, 2 つの温度での平衡定数からエンタルピー変化を求めることができる.

問 A 上記の (1) から (4) の  の中に入る  $x$  を用いた適切な式を記入せよ.

問 B この反応の標準反応エンタルピー ( $\Delta_r H^\circ$ ) を計算せよ.

問 C この反応が 1000 K で平衡にあるとき, 反応ギブズエネルギー ( $\Delta_r G$ ) を求めよ.

問 D この反応の 1000 K における標準反応ギブズエネルギー ( $\Delta_r G^\circ$ ) を求めよ.

[問題2] 以下の文章を読み、問A~Dに答えよ。

図1のエチレン分子で、2つのC原子の $2p_z$ 軌道（ $z$ は分子面に垂直な方向である）の規格化された波動関数を $\phi_1$ 、 $\phi_2$ とし、エチレン分子の $\pi$ 電子の分子軌道を $c_1$ 、 $c_2$ を係数とした線形結合

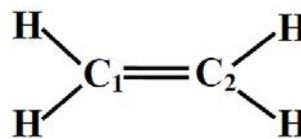


図1 エチレン分子

$$\psi = c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2 \quad (1)$$

で表す。ヒュッケル近似法を用いた永年方程式は、クーロン積分 $\alpha$ と共鳴積分 $\beta$ を用いて

$$\begin{aligned} c_1(\alpha - E) + c_2\beta &= 0 \\ c_1\beta + c_2(\alpha - E) &= 0 \end{aligned} \quad (2)$$

で与えられ、これを解くと分子軌道の波動関数と軌道のエネルギーが求まる。

同様に、図2のブタジエン分子の $\pi$ 結合に対して、 $\pi$ 電子の分子軌道を

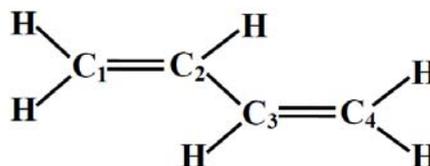


図2 ブタジエン分子

$$\psi = c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2 + c_3 \phi_3 + c_4 \phi_4 \quad (3)$$

と表すと、ヒュッケル近似法を用いた永年方程式は次のように与えられる。

$$c_1(\alpha - E) + c_2\beta = 0$$

$$\boxed{\text{I}}$$

$$\boxed{\text{II}}$$

$$c_3\beta + c_4(\alpha - E) = 0$$

(4)

分子がもつ  $\pi$  電子のエネルギーの総和を  $\pi$  電子エネルギーという。ブタジエン分子を2つのエチレン分子が単に連結したものと考えると、その  $\pi$  電子エネルギーはエチレン分子の  $\pi$  電子エネルギーの2倍になる。一方、ブタジエン分子にヒュッケル近似法を用いたときの  $\pi$  電子エネルギーは、これより (ア) だけ小さくなり、これを非局在化エネルギーという。

(4) 式の永年方程式から得られる規格化された波動関数は

$$\begin{aligned}
 \psi_a &= 0.60\phi_1 + 0.37\phi_2 - 0.37\phi_3 - 0.60\phi_4 \\
 \psi_b &= 0.60\phi_1 - 0.37\phi_2 - 0.37\phi_3 + 0.60\phi_4 \\
 \psi_c &= 0.37\phi_1 - 0.60\phi_2 + 0.60\phi_3 - 0.37\phi_4 \\
 \psi_d &= 0.37\phi_1 + 0.60\phi_2 + 0.60\phi_3 + 0.37\phi_4
 \end{aligned}
 \tag{5}$$

で与えられる。ヒュッケル近似法を用いると、最も小さい電子遷移エネルギーは (イ) になり、これは実験値とよく一致する。

問 A (2) 式を解いて、エチレン分子の 2 つの  $\pi$  軌道の規格化された波動関数と軌道のエネルギーを求めよ。

問 B  および  に適当な式を書け。

問 C (4) 式を解いて得られるブタジエン分子の  $\pi$  軌道のエネルギーは

$$E_n = \alpha + 2\beta \cos \frac{n\pi}{5} \quad n=1, 2, 3, 4$$

で与えられる。本文中の ( ㉗ ) および ( ㉘ ) に適当なものを次の選択肢の中から選び、記号で答えよ。ただし、 $\beta$  は負の値とする。

$$\left\{ \begin{array}{lll} \text{か. } 2\alpha + 2\beta & \text{き. } \beta & \text{く. } 0.618 \beta \\ \text{け. } \alpha - \beta & \text{こ. } 1.618 \beta & \text{さ. } 0.472 \beta \\ \text{し. } 2\beta & \text{す. } 3.236 \beta & \text{せ. } 1.236 \beta \end{array} \right\}$$

問 D  $\pi$  電子が占有する軌道の  $|c_i|^2$  の値を、その占有軌道での  $C_i$  原子における  $\pi$  電子密度と定義する。ブタジエン分子の最高占有軌道 (HOMO) での  $C_1$  および  $C_2$  原子における  $\pi$  電子密度を (5) 式から求め、有効数字 2 桁の数値で答えよ。