

## [専門科目(物理化学)](全2題)

[問題 1] 以下の文章を読んで、下記の間 A~C に答えよ.  $R$  は気体定数,  $k_B$  は Boltzmann 定数,  $h$  は Planck 定数,  $U$  は内部エネルギー,  $H$  はエンタルピー,  $G$  はギブズエネルギー,  $V$  は体積,  $S$  はエントロピーとし, 圧力  $P$  は一定とする.

反応物から遷移状態を経て生成物に至る反応の速度定数を

$$k = \frac{k_B T}{h} \frac{Q^*}{Q_R} \exp\left(-\frac{\Delta E_0}{RT}\right) \quad (1)$$

と表すモデルを考える.  $T$  は絶対温度,  $\Delta E_0$  は反応物からみた遷移状態のエネルギー,  $Q_R$  と  $Q^*$  は反応物と遷移状態の分配関数である. (ただし,  $Q^*$  は反応座標方向の自由度を含まない.) 反応物と遷移状態との間に平衡定数  $K^*$  が定義できるとすると, 式 (1) は

$$k = \frac{k_B T}{h} K^* \quad (2)$$

と表せる. 反応の活性化エネルギー  $E_a$  は, 速度定数  $k$  の温度依存性から

$$E_a = -R \left[ \frac{\partial (\ln k)}{\partial (1/T)} \right]_P = RT^2 \left[ \frac{\partial \ln k}{\partial T} \right]_P \quad (3)$$

により求められる.

問 A (a) 系の量子力学的エネルギー準位を  $E_n$  ( $n$  は量子数) とすると, 分配関数は

$Q = \sum_n \exp[-E_n/(k_B T)]$  で定義される. (和は, 量子数の全ての値につ

いてとる.) 振動数  $\nu$  の調和振動子の分配関数を計算せよ.

(b) 遷移状態において, ある分子振動の振動数  $\nu$  が 2 倍に増大したとき, 速度定数は何倍に変化するか. 小数点以下 2 桁で答えよ. この振動は, 調和振動子で近似でき,  $h\nu = k_B T$  とする. 計算過程も示すこと.

(c) 上の(b)で得られた結果を「エネルギー準位」および「状態数」の二語を含めて説明せよ.

問 B 式 (2) の速度定数を熱力学的に考えてみよう. 反応物から遷移状態への活性化に伴う標準ギブズエネルギー変化は  $\Delta G^* = -RT \ln K^*$  を満たすとする. 同様に,  $\Delta G^*$ ,  $\Delta U^*$ ,  $\Delta H^*$ ,  $\Delta V^*$ ,  $\Delta S^*$  は通常熱力学の関係式を満たすとする.

- (a) エントロピーは無秩序さを表す. この観点によれば,  $\Delta V^*$  が減少したとき  $\Delta S^*$  はどのように変化すると考えられるか. 理由を付して述べよ.
- (b)  $\Delta H^*$  の変化が無視でき,  $\Delta S^*$  が減少したとする. 反応速度定数はどのように変化するか,  $K^*$ ,  $\Delta G^*$ ,  $\Delta S^*$  に言及しながら定性的に述べよ.
- (c) 式 (3) の  $E_a$  と  $\Delta H^*$  の間には,  $E_a = \Delta H^* + RT$  が成り立つことを示せ. 計算過程も示すこと. 必要ならば, ギブズ-ヘルムホルツの式

$$\left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{G}{T} \right) \right]_P = -\frac{H}{T^2}$$

を用いてよい.

問 C 式 (1) の  $\Delta E_0$  と式 (3) の  $E_a$  が同一であるとして,  $\Delta S^*$  を  $Q_R$ ,  $Q^*$  を用いて表せ.

[問題 2] 以下の問A～Dに答えよ.

問A 表1は水分子の属する点群  $C_{2v}$  の指標表である. 表1の(ア), (イ)に入る数値を記せ.

表1 点群  $C_{2v}$  の指標表

	$E$	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
$A_1$	(ア)	1	1	1
$A_2$	1	1	-1	-1
$B_1$	1	-1	1	-1
$B_2$	1	-1	-1	(イ)

$\sigma_v(ij)$  は  $i-j$  平面での鏡映操作を指す.

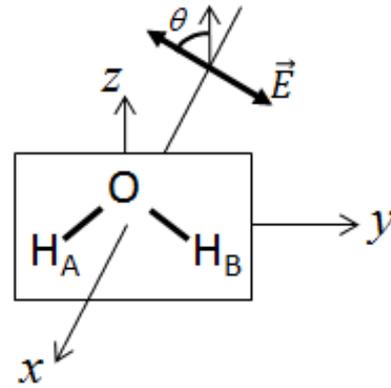


図1 水分子の模式図と座標軸. 分子は  $y-z$  平面内にあり 2回対称軸が  $z$  軸と一致する.

問B 図1のように  $z$  軸から角度  $\theta$  傾いた電場ベクトル  $\vec{E}$  の偏光面を有し,  $x$  軸方向に進行する直線偏光赤外光を用いて, 水分子の対称伸縮振動・反対称伸縮振動・変角振動の赤外吸収強度比を調べると,  $\theta = 45^\circ$  の条件で  $\alpha:\beta:\gamma$  であった.  $\theta = 60^\circ$  の条件における3つの吸収帯の強度比を  $\alpha, \beta, \gamma$  を用いて表せ.

問C 水分子の分子軌道  $\psi_n$  を, 水素原子の  $1s$  軌道および酸素原子の  $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$  軌道の線形結合を用いて式(1)のように表す.

$$\psi_n = c_1\varphi_{1s}^{H_A} + c_2\varphi_{1s}^{H_B} + c_3\varphi_{2s}^O + c_4\varphi_{2p_x}^O + c_5\varphi_{2p_y}^O + c_6\varphi_{2p_z}^O \quad (1)$$

ここで  $n$  は各分子軌道の属する既約表現を表す  $1b_1$  等の記号であり,  $c_i (i=1\sim 6)$  は係数である. 各々の  $\psi_n$  は規格化され互いに直交化されている. 表2は各  $\psi_n$  について式(1)の係数を有効数字3桁で示したものである. 表2の(ア)～(ケ)に入る適切な数値を答えよ. ただし, (ア)～(ク)は各  $\psi_n$  の対称性に注意して, また(ケ)は  $\psi_n$  が互いに直交

していることを用いて求めよ. 式(1)中の各原子軌道はそれぞれ規格化され互いに直交しているとする.

表2 各分子軌道に対する式(1)の係数

	$c_1$	$c_2$	$c_3$	$c_4$	$c_5$	$c_6$
$\psi_{2b_2}$	0.525	(ア)	0.000	0.000	-0.669	0.000
$\psi_{4a_1}$	-0.553	-0.553	0.306	0.000	(カ)	-0.544
$\psi_{1b_1}$	0.000	(イ)	(エ)	(オ)	0.000	0.000
$\psi_{3a_1}$	-0.309	(ウ)	0.354	0.000	(キ)	0.827
$\psi_{1b_2}$	-0.473	0.473	0.000	0.000	-0.743	0.000
$\psi_{2a_1}$	0.315	0.315	(ケ)	0.000	(ク)	-0.143

問D 図2は水分子の結合角  $\angle\text{HOH}$  を変えた時の  $\psi_{1b_1}$ ,  $\psi_{3a_1}$  および  $\psi_{1b_2}$  のエネルギー変化の模式図である. これら3つの分子軌道のエネルギーが図2のような結合角依存性を示す理由を, それぞれの軌道を構成する原子軌道に言及しながら説明せよ.

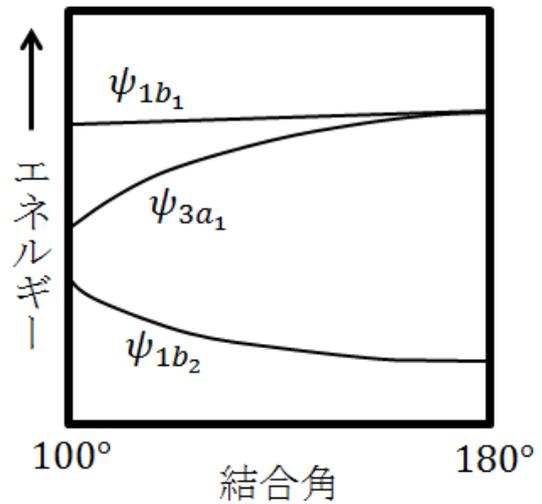


図2 分子軌道エネルギーの結合角依存性