［基礎科目（物理化学）］

［問題］以下の問 A～D に答えよ．ただし，気体定数は $R = 8.31\ \mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}}$ とする．

問 A　410 K から 530 K の温度範囲で次の反応

$$\mathrm{C_5H_5N(g) + 3H_2(g) \rightleftarrows C_5H_{11}N(g)}$$

の標準圧平衡定数 K_p° は，温度 T (K) に依存して式(1)のように変化する．

$$\ln K_\mathrm{p}^\circ = -46.7 + 24320 \times \left(\frac{T}{\mathrm{K}}\right)^{-1} \tag{1}$$

上記の温度範囲で，この反応の標準反応エンタルピー（単位 $\mathrm{kJ\ mol^{-1}}$）と標準反応エントロピー（単位 $\mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}}$）は温度に依存しないとして，これらの値を有効数字 3 桁で求めよ．気体はすべて理想気体として扱う．

問 B　表 1 は二つの温度 T での水銀の飽和蒸気圧 p を示している．これらの値を用いて，この温度範囲における水銀のモル蒸発エンタルピー ΔH_m を有効数字 3 桁（単位 $\mathrm{kJ\ mol^{-1}}$）で求めよ．ただし，ΔH_m はこの温度範囲で一定として，次の Clausius-Clapeyron の式が成り立つものとする．導出の過程も記せ．

$$\frac{1}{p}\cdot\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta H_m}{RT^2}$$

表 1　水銀の飽和蒸気圧の温度依存性

温度／K	飽和蒸気圧／kPa
400.37	0.139
426.24	0.424

問 C　振動基底状態から測った分子内結合の解離エネルギーは，${}^{12}C^{16}O$ と ${}^{13}C^{18}O$ でどちらが大きいか述べ, またその差（単位 cm^{-1}）を有効数字 2 桁で推定せよ．両者のポテンシャルエネルギー曲線は一致すると考え，その平衡点近傍を調和ポテンシャルで近似して, ${}^{12}C^{16}O$ の伸縮振動数は 2170 cm^{-1} であるとせよ．

問 D　以下の文章を読み，(a) 〜 (d) に答えよ．

二つの原子核 A および B を有する水素分子イオンH_2^+の規格化された電子波動関数 Ψ を，水素原子の 1s 軌道 ψ_Aおよび ψ_B を用いて

$$\Psi = c_A\psi_A + c_B\psi_B \tag{2}$$

と近似する．ただしψ_A，ψ_Bはそれぞれ規格化されていて 0 以上の実数値をとるものとし，また c_A，c_B は実数の係数である．変分法を用いて，c_Aおよびc_B の 最適値と対応する Ψ のエネルギーE は，以下の連立方程式

$$c_A(H_{AA} - E) + c_B(H_{AB} - ES) = 0 \tag{3}$$

$$c_A(H_{AB} - ES) + c_B(H_{AA} - E) = 0 \tag{4}$$

から求められる．ここでH_{AA}, H_{AB}, S は，ψ_A および ψ_Bに関係した電子座標についての積分を表す．原子核間のポテンシャルを加えた H_2^+の 1 電子ハミルトニアン $\hat{h}$ は原子単位系を用いて，

$$\hat{h} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} + \frac{1}{R_N} \tag{5}$$

と表される．ここで，r_A，r_B，R_N は電子と原子核 A，電子と原子核 B，および二つの原子核間の距離であり，∇ は電子座標についての空間微分である．

(a)　式(3) および (4) の H_{AA} はψ_Aおよび ψ_Bに関する積分により，

$$H_{AA} = \int \psi_A \hat{h} \psi_A \, d\vec{r} = \int \psi_B \hat{h} \psi_B \, d\vec{r}$$

と表される．ただし$\int \cdots d\vec{r}$ は電子座標 $\vec{r}$ についての全空間での積分を

表す．これらの表式にならって H_{AB} と S をψ_{A}およびψ_{B}に関する積分で表せ．それぞれ等価ないくつかの表式の中から一つを示せばよい．

(b) 式(3) および (4) を解くと，エネルギーE が二つ得られる．これら二つの解それぞれをH_{AA}, H_{AB} および S を用いて表せ．

(c) 水素原子の1s 軌道の固有エネルギーをE_{1s} とすると，E_{1s}は

$$E_{1s} = \int \psi_{\mathrm{A}} \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_{\mathrm{A}}} \right) \psi_{\mathrm{A}} \mathrm{d}\vec{r} = \int \psi_{\mathrm{B}} \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_{\mathrm{B}}} \right) \psi_{\mathrm{B}} \mathrm{d}\vec{r}$$

で与えられる．前問(b)で求めたエネルギー E の二つの解は，水素原子の1s 軌道エネルギーE_{1s} が，もう一つの原子核の存在により変化したものと考えることができる．ここで，

$$J = \int \psi_{\mathrm{A}} \left(-\frac{1}{r_{\mathrm{B}}} + \frac{1}{R_{\mathrm{N}}} \right) \psi_{\mathrm{A}} \mathrm{d}\vec{r} = \int \psi_{\mathrm{B}} \left(-\frac{1}{r_{\mathrm{A}}} + \frac{1}{R_{\mathrm{N}}} \right) \psi_{\mathrm{B}} \mathrm{d}\vec{r}$$
$$K = \int \psi_{\mathrm{B}} \left(-\frac{1}{r_{\mathrm{B}}} + \frac{1}{R_{\mathrm{N}}} \right) \psi_{\mathrm{A}} \mathrm{d}\vec{r} = \int \psi_{\mathrm{A}} \left(-\frac{1}{r_{\mathrm{A}}} + \frac{1}{R_{\mathrm{N}}} \right) \psi_{\mathrm{B}} \mathrm{d}\vec{r}$$

とおくことにして，前問(b)で求めたエネルギー E の二つの解を E_{1s}, J, K および S を用いてそれぞれ表せ．導出の過程も記せ．

(d) (b)で求めた二つのエネルギー E の値は核間距離 R_{N} に依存する．図 1 の実線（あ),（い）は二つのエネルギー E の R_{N} 依存性を模式的に示したものである．R_{e} は平衡核間距離である．

図 1 の実線（い）で表されるエネルギー E をもつ波動関数 Ψ の，式(2)における係数c_{A}およびc_{B}を，S を用いて表せ．導出の過程も記せ．

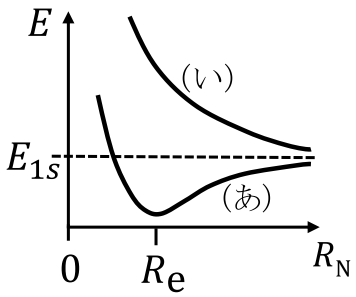

図 1