

## [専門科目 (物理化学)] (全 2 題)

[問題 1] 以下の文章を読み, 問 A~E に答えよ.

分子軌道 (MO) 法を, 点群  $C_{2v}$  に属する水分子に適用してみよう.  $C_{2v}$  の指標表を表 1 に示す. 水分子の分子面を  $yz$  面とし,  $C_2$  回転軸を  $z$  軸方向にとる (図 1). 二つある水素原子の  $1s$  軌道 (それぞれ  $\psi_{1s}^A, \psi_{1s}^B$  と表す. どちらも正の実関数とし, 両者の重なり積分を  $S_{AB}$  とする) の線形結合

$$\begin{cases} \psi_{h_+} = \frac{1}{\sqrt{2(1+S_{AB})}} (\psi_{1s}^A + \psi_{1s}^B) \\ \psi_{h_-} = \frac{1}{\sqrt{2(1-S_{AB})}} (\psi_{1s}^A - \psi_{1s}^B) \end{cases} \quad (1)$$

を考えると, 水分子の MO は, 酸素原子の  $1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$  軌道 (それぞれ  $\psi_{1s}, \psi_{2s}, \psi_{2p_x}, \psi_{2p_y}, \psi_{2p_z}$  と表すこととする) および  $\psi_{h_+}, \psi_{h_-}$  の線形結合により表される. これらの軌道は表 1 に示した既約表現のいずれかに属しており, 同じ対称性をもつ軌道間でのみ混合が起こる. 混合の結果生じる MO をエネルギーの低い順に並べ, 同じ対称性をもつものについては  $1a_1, 2a_1, \dots$  などと番号をつけると, 水分子の基底状態の電子配置は

$$(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2(1b_1)^2 \quad (2)$$

と表される. また, 最低空軌道 (LUMO) は  $4a_1$  軌道である.

表 1  $C_{2v}$  の指標表.

	$E$	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
$a_1$	1	1	1	1
$a_2$	1	1	-1	-1
$b_1$	1	-1	1	-1
$b_2$	1	-1	-1	1

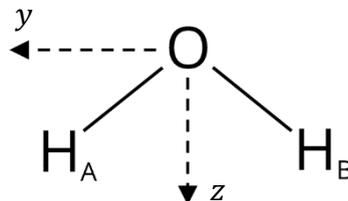


図 1 座標軸の設定.

$\sigma_v(ij)$  は  $ij$  面での鏡映操作を表す.

これらの MO のうち,  $1a_1$ 軌道はほぼ  のみから生じる内殻軌道であり,  $1b_2$ 軌道は  と  の混合により生じる  の軌道である. また,  $1b_1$ 軌道は  のみから生じる  の軌道である. 一方,  $2a_1$ 軌道,  $3a_1$ 軌道,  $4a_1$ 軌道は,  $\psi_{2s}$ ,  $\psi_{2pz}$ ,  $\psi_{h_+}$  (それぞれのエネルギーを  $E_{2s}$ ,  $E_{2pz}$ ,  $E_{h_+}$  とする,  $E_{2s} < E_{2pz} < E_{h_+}$ ) の三者の混合により生じており, これらは一般に

$$\psi = C_{2s}\psi_{2s} + C_{2pz}\psi_{2pz} + C_{h_+}\psi_{h_+} \quad (3)$$

と表せる. 式(3)の係数  $C_{2s}$ ,  $C_{2pz}$ ,  $C_{h_+}$  は, Ritz の変分原理より導かれる連立方程式

$$\begin{pmatrix} E_{2s} - \varepsilon & 0 & \beta_{2s,h_+} \\ 0 & E_{2pz} - \varepsilon & \beta_{2pz,h_+} \\ \beta_{2s,h_+} & \beta_{2pz,h_+} & E_{h_+} - \varepsilon \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_{2s} \\ C_{2pz} \\ C_{h_+} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (4)$$

により定める. ここでは  $\beta_{2pz,h_+}$  ( $\psi_{2pz}$  と  $\psi_{h_+}$  の共鳴積分),  $\beta_{2s,h_+}$  ( $\psi_{2s}$  と  $\psi_{h_+}$  の共鳴積分) がどちらも負になるように,  $\psi_{2s}$ ,  $\psi_{2pz}$ ,  $\psi_{h_+}$  の三者が定義されているものとする. また  $\varepsilon$  は固有関数  $\psi$  のエネルギー固有値であり, 以下の永年方程式

$$f(\varepsilon) = \begin{vmatrix} E_{2s} - \varepsilon & 0 & \beta_{2s,h_+} \\ 0 & E_{2pz} - \varepsilon & \beta_{2pz,h_+} \\ \beta_{2s,h_+} & \beta_{2pz,h_+} & E_{h_+} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0 \quad (5)$$

を解くことで得られる. それらを  $\varepsilon_{2a_1}$ ,  $\varepsilon_{3a_1}$ ,  $\varepsilon_{4a_1}$  とすると,

$$\varepsilon_{2a_1} < E_{2s} < \varepsilon_{3a_1} < E_{2pz} < \varepsilon_{4a_1} \quad (6)$$

なる関係が成り立つ.

問 A 空欄  ~  にあてはまる軌道を, 以下の選択肢からそれぞれ選んで答えよ.

$$\{\psi_{1s}, \psi_{2s}, \psi_{2px}, \psi_{2py}, \psi_{2pz}, \psi_{h_+}, \psi_{h_-}\}$$

また, 空欄 ,  にあてはまる語句を, 以下の選択肢からそれぞれ選んで答えよ.

$$\{\text{結合性}, \text{反結合性}, \text{非結合性}\}$$

問 B 式(5)の  $f(\epsilon)$  について,  $\epsilon \rightarrow -\infty$ ,  $\epsilon = E_{2s}$ ,  $\epsilon = E_{2pz}$ ,  $\epsilon \rightarrow +\infty$  における振る舞いから, 式(6)の関係が成り立っていることを示せ.

問 C 式(4)にエネルギー固有値  $\epsilon = \epsilon_{3a_1}$  を代入することで,  $3a_1$  軌道において,  $C_{2pz}$  と  $C_{h_+}$  が同符号か異符号かを答えよ. また, 同じく  $3a_1$  軌道において,  $C_{2pz}$  と  $C_{2s}$  が同符号か異符号かについても答えよ.

問 D 図 2 にならって, 水分子の(a)  $3a_1$  軌道および(b)  $1b_2$  軌道の分子面における概形を描け. ただし(a)  $3a_1$  軌道については簡単のため,  $\psi_{2s}$  の寄与を無視して良い.

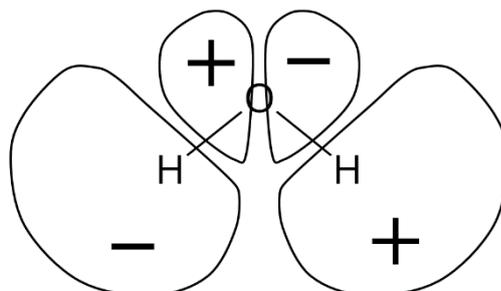


図 2 水分子のある MO の分子面における概形.

問 E 光イオン化により  $1b_1$  軌道,  $3a_1$  軌道,  $1b_2$  軌道から電子を放出した水分子イオンの電子状態を, それぞれ  $\tilde{X}$ ,  $\tilde{A}$ ,  $\tilde{B}$  と表す. 水素原子間の結合性に着目すると, 平衡位置における結合角  $\angle\text{HOH}$  が最も大きくなるのは  $\tilde{X}$ ,  $\tilde{A}$ ,  $\tilde{B}$  のうちどれと予想されるか, 理由を付けて答えよ.

[問題 2] 以下の文章を読み, 問 A ~ G に答えよ. 数値は有効数字 2 桁で答えよ.

分子 $M_2$ の解離平衡反応を式(1)に示す.  $M$ ,  $M_2$ は共に理想気体として扱い,  $M$ の物質と分圧をそれぞれ $n_M$  [mol]と $p_M$  [bar],  $M_2$ の物質と分圧をそれぞれ $n_{M_2}$  [mol]と $p_{M_2}$  [bar]とする. 標準圧力を $1 \text{ bar} = 1 \times 10^5 \text{ Pa}$ とする.



式(1)の標準エンタルピー変化 $\Delta H^\circ$ , 標準エントロピー変化 $\Delta S^\circ$ はそれぞれ $\Delta H^\circ = 5.70 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}$ ,  $\Delta S^\circ = 1.75 \times 10^2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ であり, これらは温度に依存しないとす.

一般に標準 Gibbs エネルギー変化 $\Delta G^\circ$  [J mol<sup>-1</sup>]は, 圧平衡定数 $K_p$ , 絶対温度 $T$ と

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p \quad (2)$$

の関係がある. ここで気体定数 $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ である. また, 分圧 $p$  [bar]の気体のモルエントロピー $S$  [J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>]は標準モルエントロピー $S^\circ$ を用いて

$$S = S^\circ - R \ln (p/\text{bar}) \quad (3)$$

と表される.

①最初に, 圧力 1 bar,  $T = 300 \text{ K}$  において 1.00 mol の純粋な $M_2$ が存在していたとする( $n_M = 0$ ). その後, 全圧 1 bar, 温度一定の下, 式(1)の反応が進行し,  $n_M = \alpha$ で平衡に達した. このとき,  $n_{M_2} = \boxed{\text{ア}}$ ,  $p_M = \boxed{\text{イ}}$ ,  $p_{M_2} = \boxed{\text{ウ}}$ と表される. 次に全圧一定の下,  $T = 310 \text{ K}$  に増加させたところ,  $n_M = \beta$ で平衡に達した.

問 A  $T = 300 \text{ K}$  における式(1)の標準 Gibbs エネルギー変化の値を求めよ.

問 B 空欄 , ,  に適切な式を $\alpha$ を用いて表せ.

問 C  $T = 300 \text{ K}$  における式(1)の $K_p$ の値を $K$ として

$$\alpha = \sqrt{\frac{4K}{4+K}}$$

と表されることを示せ.

問 D  $\alpha$  の値を求めよ.

問 E  $T = 310 \text{ K}$  における式(1)の $K_p$ の値を求めよ.

問 F  $\beta$  の値を求めよ.

問 G 下線①に関して,  $n_M = 0$ から $n_M = \alpha$ で平衡に達するまでの系の Gibbs エネルギー変化 $\Delta G_e$ を考える.

(a) 圧力1 bar, 物質量 $N_A$  [mol]の理想気体 A と, 圧力1 bar, 物質量 $N_B$  [mol]の理想気体 B が混合して, それぞれの分圧が $p_A$  [bar],  $p_B$  [bar]に減少するとき, 系のエントロピー変化を $N_A$ ,  $N_B$ ,  $p_A$ ,  $p_B$ を用いて表せ.

(b)  $\Delta G_e$ の値を求めよ.