

## [専門科目 (物理化学)] (全 2 題)

[問題 1] 以下の文章を読み, 問 A~F に答えよ. ここで取り上げる系は理想気体として扱えるものとし, 標準圧力を  $1.0 \text{ bar} = 1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ , 標準濃度を  $1.0 \text{ mol L}^{-1}$ , 気体定数  $R$  を  $8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  とする. 数値は有効数字 2 桁で答えよ. 単位のある数値には単位を付けよ.

気相中において以下の反応系を考える.  $k_1, k_2$  は正反応・逆反応の濃度変化に関する速度定数である.



温度  $298 \text{ K}$  において  $0.050 \text{ mol}$  の  $\text{A}$  を  $1.0 \text{ L}$  の容器に詰めた. 温度および容積が一定の条件下で, 式(1)の平衡に達したときの全圧は  $1.61 \text{ bar}$  となった. この混合気体中に含まれる  $\text{A}, \text{B}, \text{C}$  のモル分率は, それぞれ , ,  である. したがって, 圧平衡定数  $K_p$  は  であり, 濃度平衡定数  $K_c$  は  である.  $K_p$  は標準反応 Gibbs エネルギー  $-\Delta_r G^\circ$  と  で関係づけられるため,  $298 \text{ K}$  における  $\Delta_r G^\circ$  は  となる.

平衡 (可逆) 反応の速度定数の決定には緩和測定が有効である. 例えば温度を変化させると van't Hoff の式

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} \quad (2)$$

で表されるように, 標準反応エンタルピー  $-\Delta_r H^\circ$  の値に応じて, 平衡定数が増加する. したがって緩和測定では, 瞬間的な温度変化により平衡定数を瞬時に変化させ, 新しい平衡に至るまでの時間 (緩和時間) を測定する. 平衡状態に達したあとの  $\text{A}, \text{B}, \text{C}$  の各濃度を  $[\text{A}]_{\text{eq}}, [\text{B}]_{\text{eq}}, [\text{C}]_{\text{eq}}$  とすると, 式(1)に示される平衡系では, 緩和の速度定数  $k_{\text{relax}}$  は,

$$k_{\text{relax}} = k_1 + k_2([\text{B}]_{\text{eq}} + [\text{C}]_{\text{eq}}) \quad (3)$$

と表される。濃度平衡定数  $K_C$  と  $k_1$ ,  $k_2$  には  $\boxed{\text{II}}$  の関係があるため、緩和の速度定数  $k_{\text{relax}}$  と濃度平衡定数  $K_C$  から  $k_1$ ,  $k_2$  を個別に決定できる。

問 A 空欄  $\boxed{\text{I}}$ ,  $\boxed{\text{II}}$  にあてはまる適切な式を答えよ。

問 B 空欄  $\boxed{\text{ア}}$ ,  $\boxed{\text{イ}}$ ,  $\boxed{\text{ウ}}$ ,  $\boxed{\text{エ}}$ ,  $\boxed{\text{オ}}$ ,  $\boxed{\text{カ}}$  に入る数値を答えよ。

問 C 温度一定の条件の下で、式(1)で表される平衡系にかかる圧力を、系を圧縮することにより上昇させたとき、圧平衡定数  $K_P$  および平衡状態における A の割合はどのように変化するか。それぞれについて「増加する・減少する・変わらない」から適切なものを答えよ。

問 D 下線①に関して、圧平衡定数  $K_P$  と標準反応 Gibbs エネルギー  $-\Delta_r G^\circ$  の関係式から、van't Hoff の式を導出せよ。標準反応エンタルピー  $-\Delta_r H^\circ$ , および標準反応エントロピー  $-\Delta_r S^\circ$  は温度に依存しないと仮定してよい。

問 E 下線②に関して、式(3)を導出せよ。反応速度式は式(4)で与えられ、平衡定数を変化させた直後の濃度を  $[A]_{\text{eq}} + \Delta[A]$ ,  $[B]_{\text{eq}} + \Delta[B]$ ,  $[C]_{\text{eq}} + \Delta[C]$  としたとき、 $\Delta[A]$ ,  $\Delta[B]$ ,  $\Delta[C]$  に関する二次以上の項は無視してよい。

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] + k_2[B][C] \quad (4)$$

問 F 式(1)で表される系において、ある状態に平衡を瞬間的に変化させた際、緩和の速度定数は  $100 \text{ s}^{-1}$  であった。平衡に達したあとの A, B, C の濃度はそれぞれ  $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  であった。このとき、 $k_1$ ,  $k_2$  を求めよ。

[問題2] 以下の文章を読み, 問 A~F に答えよ.

Planck 定数  $h$  を  $6.626 \times 10^{-34}$  J s とせよ. また,  $\hbar = h/(2\pi)$  である.

二つの水素原子の 1s 軌道をそれぞれ  $\phi_a$ ,  $\phi_b$  (どちらも正の実関数) とし, 両者の重なり積分を  $S_{ab}$  とすると, 水素分子の分子軌道は二つの 1s 軌道の線形結合

$$\begin{cases} \psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1+S_{ab})}}(\phi_a + \phi_b) \\ \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2(1-S_{ab})}}(\phi_a - \phi_b) \end{cases} \quad (1)$$

により表すことができる. 平衡核間距離付近では  $\psi_1$  が結合性軌道,  $\psi_2$  が反結合性軌道であり, 電子基底状態では二つの電子は  $\psi_1$  を占有する (図 1 左). また, 水素分子の電子基底状態について, ①実験的に回転定数  $\tilde{B}$  が  $60.85 \text{ cm}^{-1}$ , 基準振動の波数  $\tilde{\nu}$  が  $4401 \text{ cm}^{-1}$  であることが知られている.

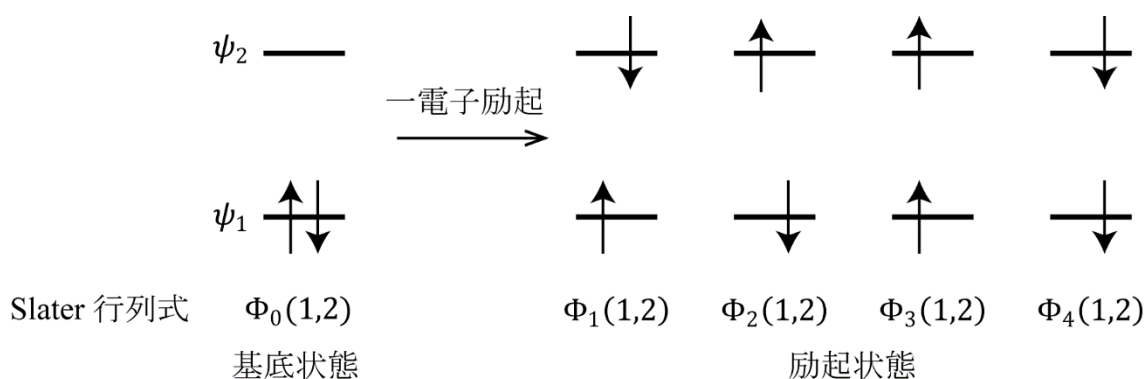


図 1 基底状態と一電子励起状態を表す電子配置. 上下の矢印はスピンの向きを表す.

この電子基底状態を表す波動関数は, Slater 行列式  $\Phi_0(1,2)$  を用いて

$$\begin{aligned} \Phi_0(1,2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\alpha(1) & \psi_1(1)\beta(1) \\ \psi_1(2)\alpha(2) & \psi_1(2)\beta(2) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1(1)\alpha(1)\psi_1(2)\beta(2) - \psi_1(1)\beta(1)\psi_1(2)\alpha(2)) \end{aligned} \quad (2)$$

と表せる.  $\psi_1$  は式(1)に示す空間軌道に対応し,  $\alpha$  と  $\beta$  はそれぞれ上向きスピン・

下向きスピンを表すスピン関数であり、括弧内の数字は電子のラベルを表す。ここで $\Phi_0(1,2)$ で表される電子状態から一電子を励起した電子配置を考えると、図1右に示すように四つのSlater行列式 $\Phi_1(1,2), \Phi_2(1,2), \Phi_3(1,2), \Phi_4(1,2)$ を作ることができる。励起電子配置を表すこれらのSlater行列式を適切な線形結合により波動関数を定義することで、一電子励起状態を記述できる。

電子遷移に伴うスピン角運動量の変化は遷移確率と密接に関わるため、電子基底状態および励起状態のスピン状態を決定することは化学的に重要である。波動関数 $\Psi$ が電子ハミルトニアン $\hat{H}$ の固有状態となっていれば、一般的には次の二つのスピン演算子の同時固有関数となる。

$$\begin{aligned}\hat{S}^2 \Psi &= S(S+1)\hbar^2 \Psi \\ \hat{S}_z \Psi &= M_S \hbar \Psi\end{aligned}\tag{3}$$

ここで、演算子 $\hat{S}$ は全スピン角運動量演算子、 $S$ は全スピン角運動量( $S = 0, \frac{1}{2}, 1, \dots$ )を表し、演算子 $\hat{S}_z$ と $M_S$ はそれぞれ $\hat{S}$ と $S$ の $z$ 軸への射影を表す。二電子演算子 $\hat{S}^2$ は

$$\hat{S}^2 = \hat{S}_+ \hat{S}_- - \hbar \hat{S}_z + \hat{S}_z^2$$

と表すことができ、二電子演算子 $\hat{S}_+, \hat{S}_-, \hat{S}_z$ は次式の通り電子ごとに作用する演算子の和で表せる。

$$\hat{S}_+ = \hat{s}_+(1) + \hat{s}_+(2)$$

$$\hat{S}_- = \hat{s}_-(1) + \hat{s}_-(2)$$

$$\hat{S}_z = \hat{s}_z(1) + \hat{s}_z(2)$$

小文字表記の演算子 $\hat{s}_+, \hat{s}_-, \hat{s}_z$ は一電子演算子を表す。これらの演算子はスピン関数に対して次のように作用する。

$$\hat{s}_+(1)\alpha(1) = 0, \quad \hat{s}_+(1)\beta(1) = \hbar \alpha(1)$$

$$\hat{s}_-(1)\alpha(1) = \hbar \beta(1), \quad \hat{s}_-(1)\beta(1) = 0$$

$$\hat{s}_z(1)\alpha(1) = \frac{1}{2}\hbar \alpha(1), \quad \hat{s}_z(1)\beta(1) = -\frac{1}{2}\hbar \beta(1)$$

波動関数がスピン演算子 $\hat{S}^2$ と $\hat{S}_z$ の同時固有関数となっていれば、式(3)の固有値 $S(S+1)\hbar^2$ と $M_S \hbar$ からスピン状態を決定できる。

問 A 下線①に関して、水素分子の回転定数  $\tilde{B}$  と基準振動の波数  $\tilde{\nu}$  を測定する方法として、赤外・マイクロ波分光法は適さない。その理由を述べ、加えて測定に適した分光手法を答えよ。

問 B 直線型回転子の回転定数  $\tilde{B}$  ( $\text{cm}^{-1}$ )は次の式で表される。

$$\tilde{B} = \frac{h}{8\pi^2 c I}$$

$I$  は慣性モーメントである。光速  $c$  を  $2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ 、水素原子の質量を  $1.661 \times 10^{-27} \text{ kg}$  としたとき、基底状態における水素分子の結合長  $R_{\text{H-H}}$  を pm 単位で計算し、有効数字 4 桁で答えよ。

問 C 基底状態にある孤立水素分子  $\text{H}_2$  と重水素分子  $\text{D}_2$  を比較したとき、以下の(a) および (b)がどのように変化するか、あるいは変わらないか、理由を付して簡潔に答えよ。(b) では横軸に核間距離、縦軸にエネルギーをプロットしたものを考えよ。

(a) 基準振動の波数  $\tilde{\nu}$

(b) 断熱ポテンシャルエネルギー曲線

問 D 式(2)で表される  $\Phi_0(1,2)$  について、 $\hat{S}^2$  および  $\hat{S}_z$  を作用させることにより全スピン角運動量  $S$  と  $z$  軸への射影を表す  $M_S$  を導け。計算過程も示すこと。

問 E 波動関数を単一の Slater 行列式で表そうとすると、演算子  $\hat{S}^2$  の固有関数とならない場合がある。例えば、上向きスピンの電子が  $\psi_1$ 、下向きスピンの電子が  $\psi_2$  を占有する電子配置は、次の Slater 行列式  $\Phi_1(1,2)$  により表される。

$$\begin{aligned} \Phi_1(1,2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\alpha(1) & \psi_2(1)\beta(1) \\ \psi_1(2)\alpha(2) & \psi_2(2)\beta(2) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1(1)\alpha(1)\psi_2(2)\beta(2) - \psi_2(1)\beta(1)\psi_1(2)\alpha(2)) \end{aligned} \quad (4)$$

演算子  $\hat{S}_z$  と  $\hat{S}^2$  を式(4)の  $\Phi_1(1,2)$  に作用させ、 $\Phi_1(1,2)$  は演算子  $\hat{S}_z$  の固有関数となるが、演算子  $\hat{S}^2$  の固有関数とはならないことを示せ。

問 F 図 1 で示す Slater 行列式  $\Phi_1(1,2), \Phi_2(1,2), \Phi_3(1,2), \Phi_4(1,2)$ の中から必要なものを選んで線形結合し、一電子励起状態を記述する一重項の波動関数を求めよ。その波動関数を一重項と判断した根拠も含めること。また、Slater 行列式  $\Phi_2(1,2)$ から  $\Phi_4(1,2)$ は次のように定義せよ。

$$\Phi_2(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\beta(1) & \psi_2(1)\alpha(1) \\ \psi_1(2)\beta(2) & \psi_2(2)\alpha(2) \end{vmatrix}$$

$$\Phi_3(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\alpha(1) & \psi_2(1)\alpha(1) \\ \psi_1(2)\alpha(2) & \psi_2(2)\alpha(2) \end{vmatrix}$$

$$\Phi_4(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\beta(1) & \psi_2(1)\beta(1) \\ \psi_1(2)\beta(2) & \psi_2(2)\beta(2) \end{vmatrix}$$