[物理化学Ⅰ（基礎）]（全２題）

[問題 1]

四酸化二窒素 N_2O_4 の二酸化窒素 NO_2 への解離反応は，

$$N_2O_4 \ = \ 2\,NO_2$$

で表される平衡反応である．298 K での標準生成ギブズエネルギーが，気相 (gas) の NO_2，気相の N_2O_4，液相 (liq) の N_2O_4 に対し，それぞれ 51.31，97.89，97.54 kJ mol^{-1} であることがわかっているとき，次の問 A ~ F に対して，途中の考え方も記しながら答えよ．なお，気体定数は $R = 8.315$ J K^{-1} mol^{-1}，標準状態圧力は $p^\circ = 10^5$ Pa = 1 bar = 0.9869 atm とする．

問 A　反応が関与する理想混合気体の温度 T での平衡条件として，その反応の標準ギブズエネルギー変化 $\Delta_r G^\circ$ と標準平衡定数 K° との間に成り立つ関係式を記せ．

問 B　N_2O_4 と NO_2 のいずれもが 298 K の気相で理想気体とみなせるとき，上の反応の標準ギブズエネルギー変化 $\Delta_r G^\circ$ と圧平衡定数 K_P を計算せよ．なお，この平衡の場合には，K_P と K° との間に $K_P = K^\circ p^\circ$ の関係がある．

問 C　上の式で表される平衡は，四塩化炭素を溶媒とする 298 K の溶液 (sol) 中でも存在している．このとき，両相の N_2O_4 の化学ポテンシャル $\mu_{N_2O_4}$ の間に成立する式を示せ．

問 D　上の式で表される平衡系について，298 K の気相と四塩化炭素溶液はそれぞれ理想混合気体と理想混合溶液であり，また，気相と溶液中の N_2O_4 は平衡にあると考えることができる．このとき，N_2O_4 の，気相中の 分圧 $P_{N_2O_4}$ と四塩化炭素溶液中のモル分率 $x_{N_2O_4}$ との間に成立する関係式を導け．

問 E　298 K の四塩化炭素溶液中での N_2O_4 の解離平衡に対し，モル分率 x を用いて表した平衡定数 K_x は 6.4×10^{-5} であることが実験からわかっている．問 D で得られた結果から，$x_{N_2O_4} = 0.10$ のときの $P_{N_2O_4}$ を計算せよ．

問 F　問 B と E の結果から，298 K の気相中での N_2O_4 に対する NO_2 の濃度比を計算せよ．

[問題 2]

エチレン ($\mathrm{CH_2 = CH_2}$) は平面状の分子で 2 個の π 電子をもっている．この分子の π 電子の状態に関する以下の記述を読み，問 A $\sim$ E に答えよ．必要があれば次の値を用いよ．プランク定数 $h = 6.6 \times 10^{-34}$ J s，光速 $c = 3.0 \times 10^{8}$ m $\mathrm{s^{-1}}$，電子の電荷 $e = 1.6 \times 10^{-19}$ C．

エチレンの 2 つの炭素原子 C_a ，C_b 上の p_π 原子軌道を $\chi_a(\mathbf{r})$，$\chi_b(\mathbf{r})$ とすると，π 分子軌道は，重なり積分 $\int \chi_a(\mathbf{r})\chi_b(\mathbf{r})\ \mathrm{d}\boldsymbol{\tau} = \delta_{ab}$ として，

$$\phi_\pi(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{1}{2}}\{\chi_a(\mathbf{r}) + \chi_b(\mathbf{r})\}, \qquad \phi_{\pi*}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{1}{2}}\{\chi_a(\mathbf{r}) - \chi_b(\mathbf{r})\}$$

で与えられる．$\phi_\pi(\mathbf{r})$ は結合性軌道，$\phi_{\pi*}(\mathbf{r})$ は反結合性軌道である．いま，この 2 つの分子軌道にパウリの原理を考慮に入れて 2 個の電子を配置すると [ア] 個の関数行列式を作ることができ，この行列式は [イ] 行列式と呼ばれる．これらの行列式の内，電子スピン $\hat{\mathbf{S}} = \hat{\mathbf{s}}_1 + \hat{\mathbf{s}}_2$ の z 成分 $\hat{S}_z$ の固有値が 1 のものは [ウ] 個，0 のものは [エ] 個，-1 のものは [オ] 個である．

上の行列式のうち，

$$\Phi_{\mathrm{I}} = \sqrt{\frac{1}{2}}\begin{vmatrix} \phi_\pi(\mathbf{r}_1)\alpha(\ 1\ ) & \phi_\pi(\mathbf{r}_1)\beta(\ 1\ ) \\ \phi_\pi(\mathbf{r}_2)\alpha(\ 2\ ) & \phi_\pi(\mathbf{r}_2)\beta(\ 2\ ) \end{vmatrix}, \qquad \Phi_{\mathrm{II}} = \sqrt{\frac{1}{2}}\begin{vmatrix} \phi_\pi(\mathbf{r}_1)\alpha(\ 1\ ) & \phi_{\pi*}(\mathbf{r}_1)\beta(\ 1\ ) \\ \phi_\pi(\mathbf{r}_2)\alpha(\ 2\ ) & \phi_{\pi*}(\mathbf{r}_2)\beta(\ 2\ ) \end{vmatrix}$$

$$\Phi_{\mathrm{III}} = \sqrt{\frac{1}{2}}\begin{vmatrix} \phi_\pi(\mathbf{r}_1)\beta(\ 1\ ) & \phi_{\pi*}(\mathbf{r}_1)\alpha(\ 1\ ) \\ \phi_\pi(\mathbf{r}_2)\beta(\ 2\ ) & \phi_{\pi*}(\mathbf{r}_2)\alpha(\ 2\ ) \end{vmatrix}, \qquad \alpha\ \beta\text{は 1 電子スピン関数}$$

の 3 個について考える．エチレンの π 電子に対するハミルトン演算子を

$$\hat{H}_\pi = \hat{h}(\mathbf{r}_1) + \hat{h}(\mathbf{r}_2) + \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}$$

とすると，波動関数は，$\Psi = C_{\mathrm{I}}\Phi_{\mathrm{I}} + C_{\mathrm{II}}\Phi_{\mathrm{II}} + C_{\mathrm{III}}\Phi_{\mathrm{III}}$ で与えられ，永年方程式

$$\begin{vmatrix} 2h_{\pi\pi} + J_{\pi\pi} - E & 0 & 0 \\ 0 & h_{\pi\pi} + h_{\pi*\pi*} + J_{\pi\pi*} - E & -K_{\pi\pi*} \\ 0 & -K_{\pi\pi*} & h_{\pi\pi} + h_{\pi*\pi*} + J_{\pi\pi*} - E \end{vmatrix} = 0$$

を解くことにより得られる．ここで，

$$h_{ii} = \int \psi_i(\mathbf{r})\hat{h}(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r})\ \mathrm{d}\boldsymbol{\tau}$$

$$J_{ij} = \int\int \psi_i(\mathbf{r}_1)\psi_j(\mathbf{r}_2)\frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}\psi_i(\mathbf{r}_1)\psi_j(\mathbf{r}_2)\ \mathrm{d}\boldsymbol{\tau}_1\mathrm{d}\boldsymbol{\tau}_2$$

$$K_{ij} = \int\int \psi_i(\mathbf{r}_1)\psi_j(\mathbf{r}_2)\frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}\psi_j(\mathbf{r}_1)\psi_i(\mathbf{r}_2)\ \mathrm{d}\boldsymbol{\tau}_1\mathrm{d}\boldsymbol{\tau}_2$$

である．2 個の電子が関与する積分 J_{ij} ，K_{ij} （i ,jは a または b)はそれぞれクーロン積分，［カ］積分と呼ばれる．永年方程式を解くと 3 つの状態が得られ，それらのうち，2 つが 1 重項状態，(a) 1 つが 3 重項状態となる．

エチレン分子が光を吸収すると，基底電子状態から 1 重項励起状態への遷移が起こるが，励起エネルギーは上で与えられた積分 h_{ij} ,J_{ij} ,K_{ij} を用いて，［キ］で表される．いま，励起エネルギーが 1.3×10^{-18} J であったとすると，これは電子ボルト単位では［ク］eV，また，吸収に必要な光の波長は［ケ］nm になる．

問　A　上の文章中の空欄［ア］~［ケ］にあてはまる適切なことば，数字または数式を答えよ．

問　B　永年方程式中の行列要素 $< \Phi_{\mathrm{I}} | \hat{H}_{\pi} | \Phi_{\mathrm{II}} >$ の値が 0 となる理由を示せ．

問　C　永年方程式の固有値と固有ベクトルを求めよ．

問　D　下線 (a) の 3 重項状態の波動関数を行列式Φ_{I} Φ_{II} Φ_{III} を用いて表せ．

問　E　原子価結合法によると 1 重項状態の波動関数は次の 3 個の関数

$$
\begin{aligned}
\Phi_{\mathrm{A}} &= \frac{1}{2}\{\chi_a(\mathbf{r}_1)\chi_b(\mathbf{r}_2) + \chi_b(\mathbf{r}_1)\chi_a(\mathbf{r}_2)\}\{\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)\} \\
\Phi_{\mathrm{B}} &= \sqrt{\frac{1}{2}}\chi_a(\mathbf{r}_1)\chi_a(\mathbf{r}_2)\{\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)\} \\
\Phi_{\mathrm{C}} &= \sqrt{\frac{1}{2}}\chi_b(\mathbf{r}_1)\chi_b(\mathbf{r}_2)\{\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)\}
\end{aligned}
$$

を用いて表すことができる．上で求めた 1 重項の基底状態，励起状態の波動関数をΦ_{A} Φ_{B}，Φ_{C} の線形結合で表せ．