［物理化学 I（基礎）］（全２題）

［問題１］

2004 年頃完成予定で，米・ロシア・EU・日本の共同で現在建設中の国際宇宙ステーションは高度約 400 km の大気圏（熱圏）の軌道を飛行する．この高度では酸素原子が大気の主成分であることが知られている（全体の約 85 %，残りは N_2，He，H_2 などである）．その理由としては幾つかの要因が挙げられているが，高度 400 km での大気環境の化学熱力学を考えてみても理解される．この高度では大気圧は 5×10^{-11} 気圧，太陽があたっているときの大気温度は約 2000 K である．

下記の表の値を用いて以下の問に答えよ．気体定数は $R = 8.314\ \mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}$ とする．

	$-(G^0 - H_0^0)/T$ $(\mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}})$ $(T = 2000\ \mathrm{K})$	$H_{298}^0 - H_0^0$ $(\mathrm{kJ\,mol^{-1}})$	DH_0^0 $(\mathrm{kJ\,mol^{-1}})$
O	179.9	6.724	246.8
O_2	234.7	8.66	0
N	172.0	6.197	470.9
N_2	219.6	8.669	0

問 A　$O_2 \rightarrow 2O$ および $N_2 \rightarrow 2N$ なる反応に対する，2000 K における $D(G^0 - H_0^0)/T$，$D(G^0 - H_0^0)$ を求め，DG^0 の値を $\mathrm{J\,mol^{-1}}$ で示せ．

問 B　2000 K における $O_2 \rightleftarrows 2O$，$N_2 \rightleftarrows 2N$ なる反応の圧平衡定数 K_p を求めよ．

問 C　この高度での O 原子と O_2 分子，N 原子と N_2 分子の数の比はいくらか．

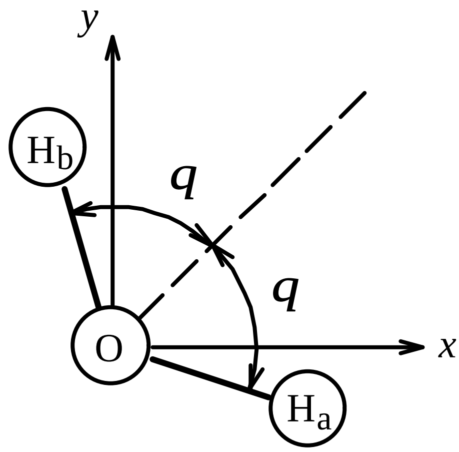
問 D　何故 O 原子が主成分になるかを上の結果から考察せよ．

［問題２］

水がなぜ折れ曲がった構造をとるのか，簡単な分子軌道モデルを用いて考察しよう．

酸素原子(O)ならびに２つの水素原子(H_a, H_b)の位置関係が図に示した通りであるとする．ここでは，酸素の 2p 軌道と水素の 1s 軌道のみが結合に関与すると仮定する．

簡潔に計算過程も示して，以下の問に答えよ．



問 A　３個ある酸素の 2p 軌道(p_x, p_y, p_z)のうち，p_z は水素の 1s 軌道(s_a, s_b)との結合に関与しない．その理由を，これらの軌道の概形を図示して説明せよ．

問 B　下記のような，p_x, p_y, s_a, s_b の線形結合 y_i (i = 1, 2, 3, 4)を考える．

$$y_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_x + p_y),\ y_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_x - p_y),\ y_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(s_a + s_b),\ y_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}(s_a - s_b)$$

これらを基底とする永年方程式は以下のとおりである．

$$\begin{vmatrix} a_1 - E & b_{12} & b_{13} & b_{14} \\ b_{12} & a_2 - E & b_{23} & b_{24} \\ b_{13} & b_{23} & a_3 - E & b_{34} \\ b_{14} & b_{24} & b_{34} & a_4 - E \end{vmatrix} = 0$$

ここで，E はエネルギー固有値，a_i は i 番目の基底に関するクーロン積分 $\langle y_i|\hat{H}|y_i\rangle$，$b_{ij}$ は i, j 番目の基底間の共鳴積分 $\langle y_i|\hat{H}|y_j\rangle$ である．ただし，$\hat{H}$ は水分子中の電子に関するハミルトニアンを意味する．

酸素の 2p 軌道ならびに水素の 1s 軌道に関するクーロン積分を a_p と a_s として，$a_1 = a_2 = a_p$, $a_3 = a_4 = a_s$ を示せ．また，b_{ij} を p_x, p_y, s_a, s_b に関する共鳴積分 $b_{xa} = \langle p_x|\hat{H}|s_a\rangle$ などで表せ．ただし， b_{xy} は本来ゼロであり，b_{ab} は無視でき

るとする．さらに，分子の対称性から$b_{xa} = b_{yb}$かつ$b_{xb} = b_{ya}$である．

問 C　永年方程式を解くことによって，エネルギー固有値を求めよ．

問 D　簡単な計算によると$b_{xa} + b_{xb} = b_{yb} + b_{ya} = b\cos q$, $b_{xa} - b_{xb} = b_{yb} - b_{ya} = b\sin q$となる．ここで$b$は OH 間距離のみの関数である．問Ｃで求めた固有値の内でエネルギーの低い２つが，角度qに対してどのように変化するかを図示せよ．

問 E　全系のエネルギーを計算し，その極小値を与える角度qを求めよ．