

II 次の問題 1, 2 に答えよ. 解答はそれぞれ所定の用紙に書け.

問題 1 水分子の分子軌道を水素原子の $1s$ 原子軌道と酸素原子の $1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ 原子軌道の線形結合によって求め, エネルギーの低いものから順に 5 個の分子軌道 $\phi_1 \sim \phi_5$ について以下の表のようにまとめた. 原子軌道 $\chi_1 \sim \chi_6$ は水素原子の $1s$ 軌道と酸素原子の $1s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ 軌道のどれかに対応する (x 軸は水分子平面に対して垂直方向にとっている). χ_7 は酸素原子の $2s$ 軌道である. また, 表内の数値は各原子軌道に対する係数である.

分子軌道 \ 原子軌道	ϕ_1	ϕ_2	ϕ_3	ϕ_4	ϕ_5
χ_1	-0.0060	0.1596	-0.4424	-0.2732	0.0000
χ_2	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000
χ_3	-0.0060	0.1596	0.4423	-0.2732	0.0000
χ_4	0.0000	0.0000	0.5997	0.0000	0.0000
χ_5	-0.0042	-0.1233	0.0000	0.7918	0.0000
χ_6	0.9941	-0.2333	0.0000	-0.0998	0.0000
χ_7 (O $2s$)	0.0266	0.8354	0.0000	0.5206	0.0000

- 問 1 水素原子の $1s$ 軌道を $\chi_1 \sim \chi_6$ から理由を付して選べ.
- 問 2 酸素原子の $1s$ 軌道は $\chi_1 \sim \chi_6$ のうちのどれか. 理由を付して答えよ.
- 問 3 非結合性軌道と考えられる分子軌道は $\phi_1 \sim \phi_5$ のうちのどれか. 理由を付して答えよ.
- 問 4 水分子の屈曲構造に寄与すると考えられる原子軌道を $\chi_1 \sim \chi_7$ から理由を付して選べ.
- 問 5 Hückel 分子軌道法では各原子軌道の係数の二乗の和は 1 となるが, 上記の分子軌道では ϕ_5 を除き, 1 とならない. 例えば, ϕ_2 においては

$$(0.1596)^2 + (0.1596)^2 + (-0.1233)^2 + (-0.2333)^2 + (0.8354)^2 \approx 0.818$$

となる. なぜ, 二乗の和が 1 とならないか, その理由を説明せよ.

問題 2 ある平衡反応 ($A \rightleftharpoons B$) の正, 逆反応はいずれも 1 次反応で, それらの活性化エネルギーと頻度因子はそれぞれ 80.0 kJ mol^{-1} と 95.0 kJ mol^{-1} および $1.0 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ と $5.0 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ である. 次の問 1 ~ 6 に答えよ. 必要ならば $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ を用いよ.

問 1 この反応のエネルギーの概略図を描き, 必要な数値を書き入れよ. ただし, 反応物 A のエネルギー準位を 0 とせよ.

問 2 温度 300 K における正, 逆反応の速度定数を計算せよ.

問 3 温度 300 K におけるこの反応の平衡定数を求めよ.

問 4 温度 300 K におけるこの反応の ΔH° と ΔS° を求めよ.

問 5 ΔH° と ΔS° が温度に依存しないとして, 温度 1000 K における平衡定数を求めよ.

問 6 平衡時の A と B の濃度比が $[A] / [B] = 0.50$ となる温度を求めよ.