

II 次の問題 1～3のうち2問を選択して答えよ。解答はそれぞれ所定の用紙に書け。  
(2枚の解答用紙それぞれに選択した問題番号を明記すること。)

問題1 等核二原子分子の分子軌道がエネルギーの低い順に

$\sigma_g 1s < \sigma_u 1s < \sigma_g 2s < \sigma_u 2s < \sigma_g 2p < \pi_u 2p < (X) < \sigma_u 2p$   
と与えられるとき、次の問1～問6に答えよ。

問1 Xの分子軌道を記せ。

問2 酸素分子(O<sub>2</sub>)の場合の電子配置を $(\sigma_g 1s)^2(\sigma_u 1s)^2 \dots$ のように示せ。

問3 酸素分子(O<sub>2</sub>)およびそのイオン(O<sub>2</sub><sup>+</sup>, O<sub>2</sub><sup>-</sup>, O<sub>2</sub><sup>2-</sup>)のO-O核間距離として、4つの値 112 pm, 121 pm, 135 pm, 149 pmが報告されている。おのおのの分子(イオン)種はどの核間距離を持つか割り当てよ。またその理由について述べよ。

問4 問3のどの分子(イオン)に常磁性が期待されるか。その理由も記せ。

問5 H<sub>2</sub><sup>+</sup>イオンの電子の運動を分子軌道法で取り扱う場合、分子軌道は水素原子の1s軌道関数 $\phi_a, \phi_b$ (原子核a, bまわりの関数で規格化されている)の一次結合で次のように表されるとする。

$$\sigma_g 1s = c_g \{ \phi_a + \phi_b \}$$

$$\sigma_u 1s = c_u \{ \phi_a - \phi_b \}$$

$\sigma_g 1s, \sigma_u 1s$ を規格化することにより $c_g, c_u$ を求めよ。

問6 N<sub>2</sub>では分子軌道 $\sigma_g 2p$ のエネルギーは $\pi_u 2p$ のエネルギーより高くなっている。その理由を述べよ。

問題2 メタン分子の対称性は点群 T<sub>d</sub>で表される。右の指標表を参考にして次の問に答えよ。

T <sub>d</sub>	E	8C <sub>3</sub>	3C <sub>2</sub>	6σ <sub>d</sub>	6S <sub>4</sub>	
A <sub>1</sub>	1	1	1	1	1	
A <sub>2</sub>	1	1	1	-1	-1	
E	2	-1	2	0	0	
T <sub>1</sub>	3	0	-1	-1	1	(R <sub>x</sub> , R <sub>y</sub> , R <sub>z</sub> )
T <sub>2</sub>	3	0	-1	1	-1	(x, y, z)

問1 メタン分子における四つの水素原子の1s軌道を1s<sub>1</sub>, 1s<sub>2</sub>, 1s<sub>3</sub>, 1s<sub>4</sub>とする。1s<sub>1</sub>, 1s<sub>2</sub>, 1s<sub>3</sub>, 1s<sub>4</sub>を基底とするT<sub>d</sub>の表現行列(可約表現)を作ったとき、対称操作E, C<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>, σ<sub>d</sub>, S<sub>4</sub>に対する指標 $\chi$ は $\chi(E)=4, \chi(C_3)=1, \chi(C_2)=0, \chi(\sigma_d)=2, \chi(S_4)=0$ となる。これらの値と以下の簡約の方法を用いて、可約表現を簡約せよ。

<簡約の方法> 可約表現の中に既約表現 $\Gamma_i$ が現れる回数を $a_i$ とすると、 $a_i$ は

$$a_i = \frac{1}{h} \sum_R \chi(R) \chi_i(R)$$

で与えられる。ただし、Rは対称操作、 $\chi(R)$ は対称操作Rに対する可約表現の指標、 $\chi_i(R)$ は対称操作Rに対する既約表現の指標、hは点群の位数(次数)である。

問2 メタン分子の分子軌道を上記の1s<sub>1</sub>, 1s<sub>2</sub>, 1s<sub>3</sub>, 1s<sub>4</sub>軌道と炭素原子の2s, 2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub>, 2p<sub>z</sub>軌道とで作るとき、A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, E, T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub>の対称種に属する分子軌道はそれぞれ幾つになるか、理由を付して答えよ。

問題3 白金触媒を用いたアンモニアの分解反応では、触媒表面で生成物の水素が反応物のアンモニアと競争的に吸着 (共吸着)することにより反応が阻害されることが知られている。このような共吸着に関して Langmuir 型の吸着等温式を用いて解析することができる。Langmuir 型の吸着等温式は、吸着平衡においては、表面の吸着サイト (吸着活性点) に対する吸着速度と、そこからの脱離の速度とが等しいとして、吸着種の被覆率 (吸着サイトが吸着種によって占められる表面の割合) を求めるものである。次の問1~5に答えよ。

問1 吸着および脱離の速度定数をそれぞれ  $k_a$ ,  $k_d$  とし、また、吸着平衡における圧力を  $P$  としたとき、被覆率  $\theta$  は次式で表されることを示せ。

$$\theta = \frac{k_a P}{k_d + k_a P}$$

問2 アンモニアと水素の共吸着において、それぞれについてLangmuir型の吸着が起こるとして、それぞれの被覆率を  $\theta_A$ ,  $\theta_H$ , 平衡圧 (分圧) を  $P_A$ ,  $P_H$  とし、吸着速度 (速度定数をそれぞれ  $k_{aA}$ ,  $k_{aH}$  とする) と脱離速度 (速度定数をそれぞれ  $k_{dA}$ ,  $k_{dH}$  とする) に関して吸着平衡における関係式を記せ。

問3 アンモニアおよび水素の被覆率を吸着平衡定数  $K_A (= k_{aA}/k_{dA})$ ,  $K_H (= k_{aH}/k_{dH})$  および  $P_A$ ,  $P_H$  を用いて表せ。

問4 水素はアンモニアよりも強く吸着することから、 $K_A P_A \ll K_H P_H$  とおける。また、 $K_H P_H$  は 1 よりも大きくなる。このとき、アンモニアの被覆率  $\theta_A$  はどのように表せるか。

問5 分解反応速度が表面に吸着したアンモニアの量に依存するとしたとき、定積条件下で速度式はどのように表されるか。