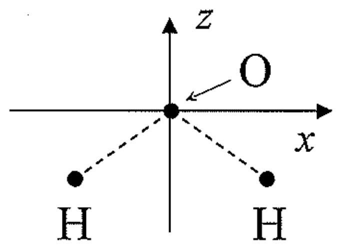
物 理 化 学 I

水分子 H_2O に関して，以下の設問について答えなさい。

I－a

右図のように，水分子の分子面を xz 平面とする。

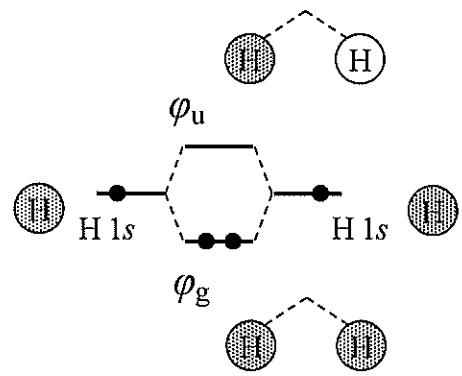


（1）水分子の二つの OH の長さが同じ場合，その構造はいくつかの異なる対称操作に対して等価な構造を与える。右図では，z 軸は C_2 回転対称軸に相当する。C_2 回転対称とは何か説明しなさい。

（2）また，C_2 回転対称のほかに，xz 平面を鏡映面とする鏡映対称（$\sigma_{v(xz)}$），yz 平面を鏡映面とする鏡映対称（$\sigma_{v(yz)}$）がある。恒等操作 E を含めて，水分子はこれら 4 つの対称要素をもつ。この水分子の点群の記号は何であるか答えなさい。

I－b

H_2O を議論する前に，その部分である H_2 に着目しよう。2 つの水素原子のそれぞれの原子軌道 $1s$ を重ね合わせて得られる結合性軌道 φ_g と反結合性軌道 φ_u を導入する。右図の分子軌道ダイアグラムでは，結合性軌道 φ_g は反結合性軌道 φ_u よりエネルギー的に安定であり，電子は φ_g を二重占有する。



（1）分子軌道に電子が二つを超えて占有できないという制約は，$\boxed{①}$ 原理に基づいている。$\boxed{①}$ に当てはまる適切な言葉は何か答えなさい。

（2）結合性軌道 φ_g と反結合性軌道 φ_u は，二つの水素の $1s$ 軌道 $1s^A$ と $1s^B$ を用いて，

$\varphi_g = 1s^A + 1s^B$　　（同じ位相）

$\varphi_u = 1s^A - 1s^B$　　（異なる位相）

のように表される。φ_g と φ_u が直交であることを示しなさい。ただし，A と B は各水素原子を表す。

I－c

（1）O 原子の原子軌道 $2s$ および $2p_z$ に対する各対称操作から，以下の関係式が得られる。

$E(2s) = +1\cdot(2s)$,　$C_2(2s) = +1\cdot(2s)$,　$\sigma_{v(xz)}(2s) = +1\cdot(2s)$,　$\sigma_{v(yz)}(2s) = +1\cdot(2s)$,

$E(2p_z) = +1\cdot(2p_z)$,　$C_2(2p_z) = +1\cdot(2p_z)$,　$\sigma_{v(xz)}(2p_z) = +1\cdot(2p_z)$,　$\sigma_{v(yz)}(2p_z) = +1\cdot(2p_z)$,

O 原子の $2p_x$ および $2p_y$ に対する同様な関係式を求めなさい。

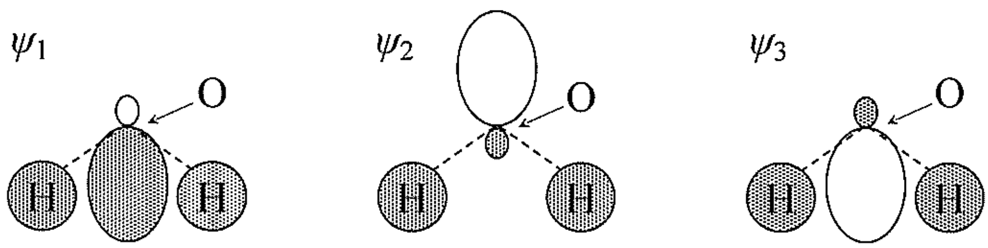
（2）以下の指標表から，O 原子の原子軌道 $2s$ および $2p_z$ の規約表現は，ともに a_1 であることが導かれる。$2p_x$ および $2p_y$ の規約表現が何であるか答えなさい。

	E	C_2	$\sigma_{v(xz)}$	$\sigma_{v(yz)}$
a_1	1	1	1	1
a_2	1	1	−1	−1
b_1	1	−1	1	−1
b_2	1	−1	−1	1

（3）H_2 の結合性軌道 φ_g の規約表現は a_1 である。H_2 の反結合性軌道 φ_u の規約表現は何であるか答えなさい。

I－d

（1）上述したように，O 原子の原子軌道 $2s$ と $2p_z$ および H_2 の結合性軌道 φ_g はいずれも a_1 表現である。これら 3 つの軌道を重ね合わせることで，下図に示すような 3 つの性質の異なる水の分子軌道 ψ_1，ψ_2，ψ_3 を求めることができる。



各軌道について，水分子のＯＨ結合に関する結合性や反結合性の度合いを議論しなさい。

（2）また，O 原子の $2p_x$ と H_2 の反結合性軌道 φ_u の重ね合わせから結合性軌道 ψ_4 が得られる。ψ_4 の概形を図示しなさい。

I－e

水分子の安定な電子配置は，$(\mathrm{O}\ 1s)^2(\psi_1)^2(\psi_2)^2(\psi_4)^2(\mathrm{O}\ 2p_y)^2$ として理解される。O 原子の $2p_y$ は原子軌道のまま電子占有されるため，$\boxed{②}$ 軌道とも呼ばれる。

（1）$\boxed{②}$ に当てはまる適切な言葉は何か答えなさい。

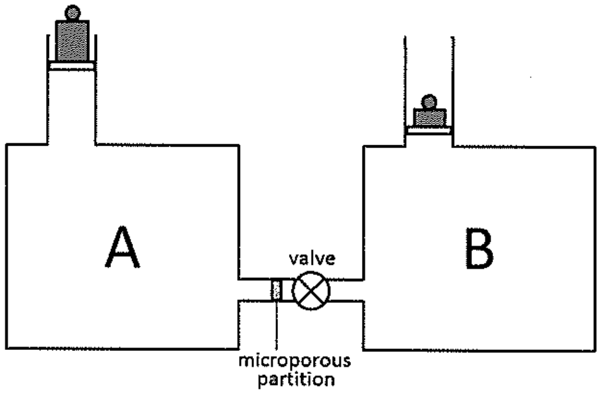
（2）結合次数の定義

（結合性軌道を占有する電子数 — 反結合性軌道を占有する電子数）／2

を用いて，水分子の二つの OH 結合がともに一重結合であることについて議論しなさい。

物 理 化 学 II

ジュール・トムソン過程での気体の温度変化について，以下にしたがって考察しよう。ジュール・トムソン過程とは，図のように，断熱壁で囲まれた２つの容器 A, B を細孔のある管で連結し，バルブ (valve) を開くことで高圧側容器 A の気体を低圧側容器 B に押し出す過程である。細孔のある仕切り (microporous partition) は気体の流れを無秩序にするために取り付けられているが，以下の設問では特に考えなくてよい。このジュール・トムソン過程では，移動した気体のエンタルピーが，移動前後で不変であることが知られている。



以下の設問に答えなさい。ただし，H はエンタルピー，S はエントロピー，p は圧力，T は温度，V は体積，βは体積膨張率，R は気体定数，C_p は定圧熱容量，n は物質量（モル数）とする。体積膨張率βは

$$\beta \equiv \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

定圧熱容量 C_p は

$$C_p \equiv T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$$

で定義されるとする。

I I－a

ギブスエネルギーの完全微分 dG は

$$dG = -SdT + Vdp$$

で表せる。ギブスエネルギーに関する Maxwell の関係を書き，

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -V\beta$$

を示しなさい。

ＩＩ－ｂ

エンタルピーの完全微分 dH は

$$dH = TdS + Vdp$$

で表せる。これを用いて

$$dH = C_p dT + V\left(1-\beta T\right)dp$$

を示しなさい。

ＩＩ－ｃ

ジュール・トムソン係数 $\left(\partial T/\partial p\right)_H$ を，V, T, β, C_p を用いて表しなさい。

ＩＩ－ｄ

n モルの理想気体の体積膨張率 β を求めなさい。解答は V, T, n, R のうちから適当なものを用いて答えなさい。また，n モルの理想気体のジュール・トムソン係数 $\left(\partial T/\partial p\right)_H$ を求めなさい。

ＩＩ－ｅ

ファン・デル・ワールス状態方程式は

$$\left(p+\frac{n^2 a}{V^2}\right)(V-nb) = nRT$$

で与えられる。この式を，p 一定のもと，V で偏微分し，a, b に関して 2 次以上の項はすべて無視した近似を導入すると

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \cong \frac{T}{V-nb} - \frac{2na}{RV^2}$$

が得られる。これを用いて，n モルのファン・デル・ワールス気体の体積膨張率 β およびジュール・トムソン係数 $\left(\partial T/\partial p\right)_H$ を求めなさい。ただし，解答は V, T, n, R, a, b, C_p のうちから適当なものを用い，$2na \ll RTV$ を仮定して a, b に関しての 1 次式で答えなさい。

ＩＩ－ｆ

ファン・デル・ワールス気体において $\left(\partial T/\partial p\right)_H$ の符号が逆転する温度 T_{inv} を求めなさい。また，ジュール・トムソン過程において，低圧側（容器 B）の温度を低下させるための条件を示しなさい。