

## 物理化学 I

I - a

以下の文章の空欄  A  ~  J に入る適切な語句、数値、式などを記入しなさい。

多原子分子の量子化学計算の最も単純な方法の一つである単純ヒュッケル分子軌道法で、 $\pi$  電子による結合 ( $\pi$  結合) を持つ炭化水素分子を扱う場合を考える。この方法では、 $\pi$  結合を形成する炭素原子に関して、価電子の原子軌道は  A 混成軌道を作り  $\sigma$  結合を形成する一方、 A 混成軌道に寄与しない  B 軌道が  $\pi$  結合を作ると考える。炭素  $i$  の  B 軌道を  $\chi_i$  と書く。下記の積分 ( $H$  は  $\pi$  電子のハミルトニアン)

$$\int \chi_i^* \chi_j d\tau = S_{ij}$$

$$\int \chi_i^* H \chi_i d\tau = \alpha$$

$$\int \chi_i^* H \chi_j d\tau = \beta \quad (i \neq j)$$

をそれぞれ  C 積分、 D 積分、 E 積分という。ヒュッケル分子軌道法では、 $S_{ij}$  は  $i=j$  の時に 1、 $i \neq j$  の時に 0 の値を取ると仮定する。また  $\alpha$ 、 $\beta$  はともに負の値を持つ量であり、ヒュッケル分子軌道法では  $\beta$  は結合を持たない原子の間では 0 であるとし、またどの炭素原子に対しても  $\alpha$  の値は同一で、どの  $\pi$  結合に対しても  $\beta$  の値は同一であるとする。

この方法で  $\pi$  結合を持つ最も単純な分子であるエチレン ( $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ) を扱うと、その永年方程式は  F となり、その軌道エネルギーの解としてエネルギーの低い順に、 $E =$   G、 H が得られる。エチレン分子は  $\pi$  電子が  I 個存在するので、基底電子状態ではこれらの軌道にエネルギーの低い方から順に電子が占有され、結果として  $\pi$  電子の総エネルギーは  J となる。

I - b

シクロプロペニル分子  $\text{C}_3\text{H}_3$  の分子軌道をヒュッケル分子軌道法で扱う。シクロプロペニルの分子構造は正三角形構造であるとする。この分子について、以下の間に答えなさい。

(1) この分子の  $\pi$  電子軌道に関する永年方程式を立て、それを解いて各軌道のエネルギー準位を求めなさい。また、各分子軌道の概形を図示しなさい。

(2) シクロプロペニルの 3 つの炭素原子のうち 1 つが他の 2 つから離れ、相互作用しなくなった場合 ( $\text{HC} \cdots \text{C}_2\text{H}_2$ ) について、同様に永年方程式を立てて、各軌道のエネルギー準位を求めなさい。(  A 混成軌道の変化による効果は考慮しないものとする。)

(3) シクロプロペニル分子の中性分子にはいくつの $\pi$ 電子が存在するか。また前問(1)(2)の結果を踏まえ、基底状態の分子の安定性について、 $\pi$ 電子のエネルギーの観点から論じなさい。

(4) シクロプロペニル分子の基底電子状態からいくつの電子を引き抜くと、閉殻の電子状態となるか。またこの分子の基底電子状態にいくつの電子を供与すると閉殻の電子状態となるか、答えなさい。

(5) 前問(4)で考えた閉殻のカチオン及びアニオンの安定性について、 $\pi$ 電子のエネルギー、及びヒュッケル則(あるいは芳香族性)の観点から論じなさい。

(6) シクロプロペニル分子の1価アニオンの基底電子状態のスピン多重度はいくつになると考えられるか、その根拠とともに述べなさい。

## 物 理 化 学Ⅱ

圧力鍋の設計を行うことになった。大気圧 (101.3 kPa) における水の沸点  $T_0 = 100^\circ\text{C}$  (373 K) を、その鍋では  $T_1 = 104^\circ\text{C}$  (377 K) まで上昇させたい。このとき水にかける必要がある圧力を、熱力学にもとづいて求めよう。

同一成分における二つの相 L および G を考える。二つの相が平衡になっている状態から、系の温度  $T$  または圧力  $p$  がわずかに変化すると、平衡は移動するが、維持されるので、 $\mu_L$  および  $\mu_G$  をそれぞれの相の化学ポテンシャルとすれば

$$d\mu_L = d\mu_G$$

が成り立っている。また、物質量が一定という条件のもとでは、化学ポテンシャルの微小変化  $d\mu$  は

$$d\mu = -\bar{S}dT + \bar{V}dp$$

と表せる。ここで  $\bar{S}$  と  $\bar{V}$  はそれぞれモルエントロピーおよびモル体積である。

### Ⅱ - a

このことから、二つの相のモル体積の差  $\Delta\bar{V}$  とモルエントロピーの差  $\Delta\bar{S}$  を用いて、相平衡を異なった温度へ移動させるのに必要な圧力を見積もるための、クラペイロンの式

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta\bar{S}}{\Delta\bar{V}}$$

を導きなさい。

### Ⅱ - b

この式には  $\Delta\bar{S}$  があるので、圧力鍋の系に対しては使いにくい。そこで、相平衡においては  $\Delta G = 0$  であり

$$0 = \Delta H - T\Delta S$$

なので、これを用いて、上式から  $\Delta\bar{S}$  を消去しなさい。ただしここで、 $\Delta H$  および  $\Delta S$  は相変化に伴うエンタルピーおよびエントロピー変化である。

II-c

II-bで得られた式を温度  $T$  について積分し、 $T_0$  から  $T_1$  への沸点変化に必要な圧力変化  $\Delta p$  を表す式を作りなさい。

II-d

II-cで得られた式を用いて、 $\Delta p$  を計算して、必要な圧力を求めなさい。単位は kPa とし、有効数字は2桁とする。ここで、水の蒸発熱を  $\Delta \bar{H} = 40.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、蒸発に伴う体積変化を  $\Delta \bar{V} = 30.1 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$  とする。必要があれば、 $x$  が小さいときに成り立つ近似式

$$\ln(1+x) \approx x$$

を用いてよい。