

物 理 化 学 I
-----------

I - a

以下の文章の①から⑧に入る語句や式を記入しなさい。

2-プロペニルカチオン  $\text{CH}_2\text{CHCH}_2^+$  の  $\pi$  軌道について、ヒュッケル近似を用いて考える。三つの炭素を左から順に D, E, F として、それらの 2p 軌道  $\varphi_D$ ,  $\varphi_E$ ,  $\varphi_F$  の線形結合で構成される  $\pi$  軌道を

$$\psi = c_D\varphi_D + c_E\varphi_E + c_F\varphi_F$$

と書く。ここで、

$$\int \varphi_i^* \varphi_j d\tau = S_{ij}$$

$$\int \varphi_i^* H \varphi_j d\tau = \begin{cases} \alpha_i & (i = j) \\ \beta_{ij} & (i \neq j) \end{cases}$$

と与えられるとする。ここで、 $d\tau$  は体積素片、 $H$  は系のハミルトニアン、 $i, j$  は D, E, F の何れかであり、 $S$ ,  $\alpha_i$ ,  $\beta_{ij}$  はそれぞれ、①積分、②積分、③積分と呼ばれる。

ヒュッケル近似では

$$S_{ij} = \begin{cases} 1 & (i = j) \\ 0 & (i \neq j) \end{cases}$$

と仮定する。また、 $\alpha_i$  は  $i$  によらず同一の値  $\alpha$  として、 $\beta_{ij}$  は隣り合う原子間でのみ同一の値  $\beta$  を持つとして、 $\beta_{DF}$  は 0 とする。

系のエネルギー  $\varepsilon$  と軌道  $\psi$  は、④原理から与えられる三つの式、

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial c_D} = 0, \quad \frac{\partial \varepsilon}{\partial c_E} = 0, \quad \text{⑤}$$

と⑥条件

$$\int \psi^* \psi d\tau = 1$$

から得ることができる。ここで  $\psi^* \psi$  は⑦密度である。そして、電子は⑧の排他原理を満たすように軌道を占有する。

I - b

- (1) ④原理とは何か、説明しなさい。
- (2) ⑦密度に  $d\tau$  をかけた  $\psi^* \psi d\tau$  はどのような意味を持つか、説明しなさい。
- (3) ⑧の排他原理とは何か、説明しなさい。

I - c

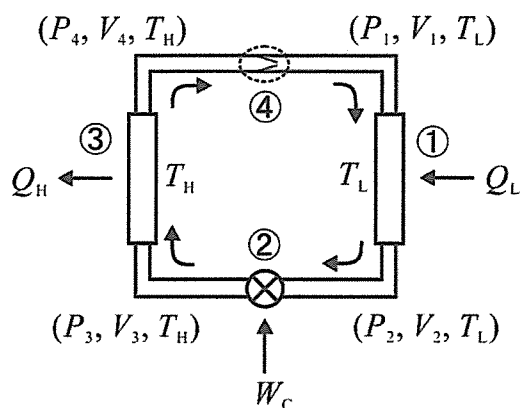
- (1) I - a を踏まえて、2-プロペニルカチオンの  $\pi$  軌道に関する 3 行 3 列の永年行列式を、 $\varepsilon$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  を用いて書き表しなさい。
- (2) (1) の永年行列式から、三つの固有エネルギーを求めなさい。
- (3) (2) の固有エネルギーに対応する三つの  $\pi$  軌道の内、一番低いエネルギーを有する軌道  $\psi$  を、 $\varphi_D$ ,  $\varphi_E$ ,  $\varphi_F$  を用いて書き表しなさい。
- (4) (3) で求めた  $\pi$  軌道の概形を描きなさい。

I - d

2-プロペニルカチオンは、他の 1 級カルボカチオンに比べると比較的安定である。その理由を、I - c の結果を踏まえて説明しなさい。

## 物 理 化 学 II

冷蔵庫のモデルとなる逆カルノーサイクルについて考える。右図のように、低温( $T_L$  [K])で( $P_1, V_1$ )の状態が、①において  $Q_L$  [J]の熱を受け取り、等温膨張することで( $P_2, V_2$ )の状態になる。次に、②においてコンプレッサーなどを用いて、 $W_C$  [J]の仕事を受け取ることで、断熱圧縮されて、高温( $T_H$  [K])となり( $P_3, V_3$ )の状態になる。そして、③において、高温( $T_H$  [K])で等温圧縮されることで、 $Q_H$  [J]の熱を排出して、( $P_4, V_4$ )の状態になる。最後に、



④において減圧弁などを用いて断熱膨張することで、低温( $T_L$  [K])になり最初の( $P_1, V_1$ )の状態に戻る。気体定数  $R$  は  $8.31 \text{ [J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$  とする。ケルビン温度は  $T \text{ [K]} = T_0 \text{ [}^\circ\text{C]} + 273 \text{ [K]}$  とする。冷媒は  $1 \text{ [mol]}$  の理想気体として、状態方程式  $PV = RT$  が成り立つとする。系のエネルギー変化は熱量  $dq$  と仕事  $dw$  の和により表されるため、 $dU = dq + dw$  となる。仕事の微小変化は  $dw = -pdV$  の関係式により表される。すべての有効数字は3桁として、以下の設問に答えなさい。

I - a

10 g の水を  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  から  $10 \text{ }^\circ\text{C}$  まで冷却したい。この時に排出される熱量  $Q_L$  [J] を求めなさい。ただし、水の比熱は  $4.22 \text{ [J g}^{-1} \text{ K}^{-1}]$  とする。

I - b

①の等温膨張の過程において、熱量  $Q_L$  [J] を受けるために必要な圧力比  $P_2/P_1$  を定式化しなさい。ここで、等温膨張の過程なので、 $dU = 0$  となる。

I - c

②の断熱圧縮の過程で、 $W_C$  [J] の仕事を受け取ることで、温度が  $T_L = 10 \text{ }^\circ\text{C}$  から  $T_H = 50 \text{ }^\circ\text{C}$  に上昇するとする。ただし、断熱圧縮では以下のポアソンの法則が成り立つ。

$$PV^\gamma = \text{const}$$

(1) 断熱過程における  $dV/dT$  の関係式を求めなさい。

(2) (1) で求めた関係式を用いて、仕事量  $W_C$  [J] を求めなさい。理想気体では  $\gamma = 5/3$  となる。

I - d

③の等温圧縮の過程により、放出される熱量  $Q_H$  [J] を求めなさい。ここで、①の等温膨

張の過程で吸収した熱量  $Q_L$  [J]には、I - a で求めた値を用いる。また、理想気体の逆カルノーサイクルでは、 $V_4/V_3 = V_1/V_2$ の関係式が成り立つ。