

[基礎科目 (物理化学)]

[問題 1] 以下の問 A~E に答えよ。ただし、以下の分子には Hückel 近似が適用できるものとする。なお、計算の過程で 3×3 行列の行列式

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} = a_{11}a_{22}a_{33} + a_{12}a_{23}a_{31} + a_{13}a_{21}a_{32} - a_{13}a_{22}a_{31} - a_{12}a_{21}a_{33} - a_{11}a_{23}a_{32}$$

および因数分解の公式 $p^3 - 3pq^2 + 2q^3 = (p - q)^2(p + 2q)$ を用いてよい。

問 A 下記の文章の空欄 **ア** ~ **エ** に入る適切な語句、数字を答えよ。

Hückel 近似により、炭素原子の鎖に沿って単結合と二重結合が交互につながっている共役分子の π 分子軌道のエネルギー準位の概略を計算することができる。この近似のもとでは炭素原子は同等に扱われ、すべての **ア** 積分に等しい値 α が与えられる。また、**イ** 積分は無視される。**ウ** 積分については、原子が隣接しない場合は無視され、隣接する場合には等しい値 $\beta (< 0)$ が与えられる。永年行列式の根を求めることにより、分子軌道のエネルギー準位が得られる。電子は、エネルギーが低い分子軌道から順に **エ** 個ずつ収容される。

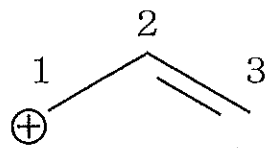


図 1 アリルカチオン

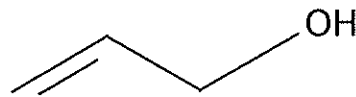


図 2 アリルアルコール

問 B 図 1 に示すアリルカチオンについて、 α と β および分子軌道エネルギー E を用いて永年行列式を表せ。

問 C 問 B で得られた永年行列式を解き、アリルカチオンの全 π 電子結合エネルギーを α と β を用いて表せ。

問 D 図 1 に示したアリルカチオンの炭素原子部位 1, 2, 3 における π 電子密度をそれぞれ求めよ。

問 E アリルカチオンから図 2 に示すアリルアルコールが生成する際、ヒドロキシ基が炭素原子 1 に結合してできる生成物と炭素原子 3 に結合してできる生成物の量比を、問 D の結果に基づいて理由も含めて答えよ。

[問題 2] 1 気圧のもとで 2.00 モルの水に起こる状態変化に関して、以下の問 A ~ C に有効数字 3 桁で答えよ。なお、気体定数は $8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ であるとする。

問 A 水が温度 273.15 K において融解するときのエントロピー変化を求めよ。ただし融解エンタルピーを 6.01 kJ mol^{-1} とする。

問 B 水の温度が 273.15 K から 373.15 K に変化するのに伴うエントロピー変化を求めよ。ただし、この過程において水は液体状態を保ち、液体状態の水の定圧モル熱容量は温度によらず一定値 $75.6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ をとるものとする。

問 C 温度 373.15 K において水が蒸発するときの内部エネルギーの変化を求めよ。ただし、蒸発エンタルピーは 40.7 kJ mol^{-1} である。また水蒸気は理想気体であり、水の体積は水蒸気の体積に比べて無視できるとする。