

[基礎科目 (物理化学)]

[問題] 以下の問 A, B に答えよ.

問 A 次の文章の空白部分ア～タに最も適切な用語・数字・数式を答えよ.

(a) 異核二原子分子を剛体回転子とし, その回転定数を B , 回転量子数を J とすると, 回転エネルギーは $E_{\text{rot}} = \text{ア}$ と表される. 温度 T における分子回転の分配関数は, Boltzmann 定数を k_B とし $q_{\text{rot}} = \sum_{J=0}^{\infty} \text{イ}$ と表されるが, T が十分大きければ, 積分 $q_{\text{rot}} = \int_0^{\infty} dJ \text{イ}$ に置き換えることができる. この積分は $x = J(J+1)$ と変数変換することで容易に実行でき, $q_{\text{rot}} = \text{ウ}$ と求まる. 温度 T における E_{rot} の期待値は $\langle E_{\text{rot}} \rangle = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln q_{\text{rot}}}{\partial T} \right)$ から, $\langle E_{\text{rot}} \rangle = \text{エ}$ と求められる. この結果はエネルギー オ 則に一致する.

(b) エチレン (C_2H_4) の二つの炭素原子の $2p_z$ 原子軌道を規格化された実関数 ϕ_1, ϕ_2 で表し, 線形結合 $\psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2$ で π 軌道を表そう (c_1, c_2 は実数). 1 電子ハミルトニアンを \hat{h} とし, $\alpha = \int \phi_i \hat{h} \phi_i d\tau$, $\beta = \int \phi_i \hat{h} \phi_j d\tau$, $S = \int \phi_i \phi_j d\tau$ の記号を用いると ($i \neq j$ かつ i, j は 1 または 2), π 電子のエネルギー期待値は, $E = \text{カ} / \text{キ}$ と書ける. ク 原理を用いると, 固有エネルギーが次の永年行列式の解として求まる.

$$\begin{vmatrix} \text{ケ} & \text{コ} \\ \text{コ} & \text{ケ} \end{vmatrix} = 0$$

$S=0$ と近似して永年行列式を解くと, 結合性および反結合性軌道の固有エネルギーがそれぞれ サ および シ と求まる. 対応する結合性および反結合性の規格化された分子軌道は, それぞれ $\psi = \text{ス} \phi_1 + \text{セ} \phi_2$ および $\psi = \text{ソ} \phi_1 + \text{タ} \phi_2$ となる.

問 B 図 1 は、完全 (理想) 気体のカルノーサイクルにおける圧力・体積変化を模式的に示したものである。カルノーサイクルは、①等温膨張 $(P_1, V_1, T_1) \rightarrow (P_2, V_2, T_1)$ 、②断熱膨張 $(P_2, V_2, T_1) \rightarrow (P_3, V_3, T_2)$ 、③等温圧縮 $(P_3, V_3, T_2) \rightarrow (P_4, V_4, T_2)$ 、④断熱圧縮 $(P_4, V_4, T_2) \rightarrow (P_1, V_1, T_1)$ の 4 つの可逆過程からなる。このうち①、②で起こる物理量の変化を整理したものが表 1 である。

この表の空欄 **a** ~ **h** に最も適切な数式または数値を解答せよ。ただし、気体の物質量は 1 モルとし、気体定数を R 、この気体の 1 モルあたりの定容熱容量を C_v とする。それぞれの記号は ΔU : 気体の内部エネルギー変化量、 ΔS : 気体のエントロピー変化量、 w : 気体に対して行われた仕事量、 q : 気体に与えられた熱量である。

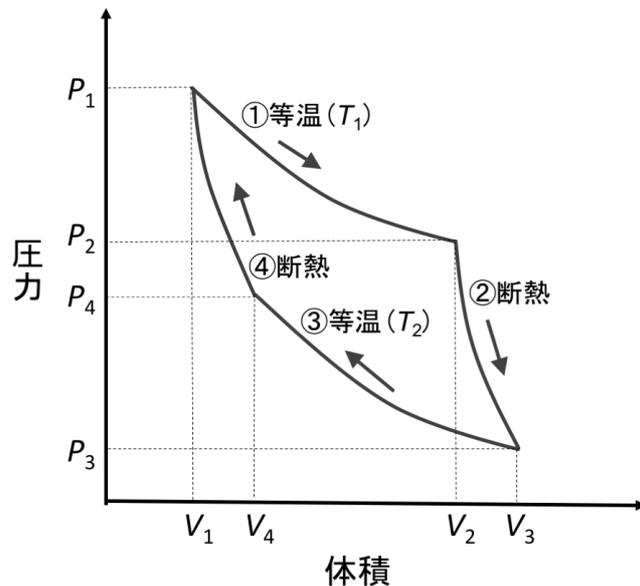


図 1 カルノーサイクルにおける圧力と体積の変化

表 1 各過程における物理量の変化

	ΔU	ΔS	w	q
①	a	b	c	d
②	e	f	g	h