

[専門科目 (物理化学)] (全2題)

[問題 1] 問 A および B に答えよ.

問 A 以下のような気体のカルノー (Carnot) サイクルについて (a)~(e)に答えよ. ただし, 気体の物質量は 1 mol とし, 気体定数を R , この気体のモル定容熱容量をこの温度範囲で温度依存性のない C_V とする.

過程 I: 状態 1 (温度 T_h , 圧力 P_1 , 体積 V_1) から状態 2 (T_h , P_2 , V_2) へ等温可逆膨張させる. この過程で系になされる仕事を w_1 , 系への熱の移動量を q_h とする.

過程 II: 状態 2 から状態 3 (T_c , P_3 , V_3) へ断熱可逆膨張させる. この過程で系になされる仕事を w_2 とする.

過程 III: 状態 3 から状態 4 (T_c , P_4 , V_4) へ等温可逆圧縮させる. この過程で系になされる仕事を w_3 , 系への熱の移動量を q_c とする.

過程 IV: 状態 4 から断熱可逆圧縮して元の状態 1 に戻る.

- (a) 気体が理想気体の場合の w_1 , q_h を R , T_h , V_1 , V_2 を用いて表せ.
- (b) 熱力学の第一法則から, 等温可逆過程で得られる以下の関係式を導け. ここで, U は内部エネルギー, S はエントロピーである.

$$P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

- (c) 以下では, 次の van der Waals 状態方程式で表される 1 mol の気体の場合を考える. ただし, a および b は定数である.

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

- (b) の関係式を使って, q_h を R , T_h , V_1 , V_2 を用いて表せ.

(d) 過程 II における T_h , T_c , V_2 , V_3 の間の関係が

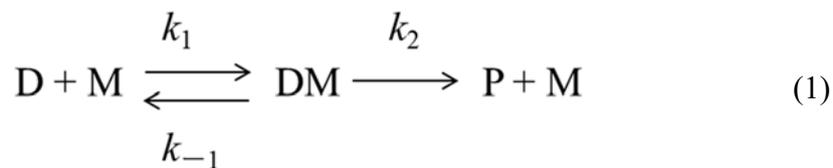
$$\left(\frac{T_c}{T_h}\right)^{C_V} = \left(\frac{V_2 - b}{V_3 - b}\right)^R$$

で与えられることを示せ.

(e) このサイクル過程の最大効率 $\eta = (q_h + q_c) / q_h$ を T_h , T_c を用いて表せ.

導出の過程も示せ.

問 B 反応物 D に触媒 M を加えると, 以下の反応(1)で生成物 P が生じる.



ただし, k_1 , k_{-1} , k_2 は速度定数である. また, それぞれの反応過程は素反応であり, 反応速度は速度定数と反応に関わる化学種の濃度との積で表されるとする. 分子 X の濃度は $[X]$ で表す.

以下の(a)~(e)に答えよ. いずれも, 導出の過程も示せ.

(a) M の初期全濃度を $[M]_0$ として, $[DM]$ の減少速度 $-d[DM]/dt$ を(1)の中の速度定数と $[D]$, $[DM]$, $[M]_0$ を用いて表せ.

(b) 中間体 DM の濃度の時間変化が十分に小さいという定常状態近似を用いて $[D]$ の減少速度 $-d[D]/dt$ を(1)の中の速度定数と $[D]$, $[M]_0$ を用いて表せ.

(c) 上記の条件で, $k_2 + k_{-1} \gg k_1[D]$ が成り立つとき, $[D]$ の時間変化を表す式を求めよ. ただし, D の初期濃度を $[D]_0$ とせよ.

- (d) この反応系に, M を不活性にする物質 E が加えられ, その反応が以下の反応(2)で表されるとする.



ここで, EM は(1)の触媒反応を進行させない複合体である. また, k_3 , k_{-3} は速度定数であり, (1)と同様に反応速度は速度定数と反応に関わる化学種の濃度の積で表されるとする. 上の反応が十分に速くて平衡にあり, また中間体 DM に定常状態近似が使えるとき, [M]を(1)と(2)の中の速度定数と $[\text{M}]_0$, [D], [E]を用いて表せ.

- (e) (d)の条件のとき, [P]の生成速度 $d[\text{P}]/dt$ を(1)と(2)の中の速度定数と [D], $[\text{M}]_0$, [E]を用いて表せ.

[問題 2] 以下の文章を読み, 問 A~H に答えよ. 必要であれば表 1 に示す指標表を参照せよ.

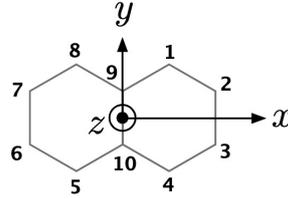


図 1 座標軸の設定と炭素原子の番号付け.

表 1 D_{2h} の指標表.

D_{2h}	E	C_2^z	C_2^y	C_2^x	i	σ^{xy}	σ^{xz}	σ^{yz}		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	z	
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R_y	xz
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	y	
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R_x	yz
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	x	

ナフタレン ($C_{10}H_8$) を構成する原子の数は 18 であり, 原子座標の全自由度は である. また, 振動の自由度は である. ナフタレンが D_{2h} 対称性をもつとし, 図 1 に示す座標軸を設定すると, 変位座標の表現 Γ は

$$\Gamma = 9 A_g + 4 A_u + 9 B_{1g} + 5 B_{1u} + 4 B_{2g} + 9 B_{2u} + 5 B_{3g} + \text{ウ} B_{3u}$$

と表される. また振動の表現 Γ_{vib} は,

$$\Gamma_{\text{vib}} = \text{エ} A_g + \text{オ} A_u + \text{カ} B_{1g} + \text{キ} B_{1u} + \text{ク} B_{2g} \\ + \text{ケ} B_{2u} + \text{コ} B_{3g} + \text{サ} B_{3u}$$

と表される．ここから，赤外活性を示す基準振動の数は シ，Raman 活性を示す基準振動の数は ス であることが予想される．

ナフタレンの炭素原子について図 1 に示す番号付けをして，Hückel 近似による LCAO 法で，各炭素原子の $2p_z$ 軌道 ϕ_i ($i = 1 \dots 10$) を用いて HOMO の波動関数 ψ_{HOMO} と LUMO の波動関数 ψ_{LUMO} を求めると，

$$\begin{aligned}\psi_{\text{HOMO}} &= \frac{p}{2}(\phi_1 - \phi_4 + \phi_5 - \phi_8) + \frac{q}{2}(\phi_2 - \phi_3 + \phi_6 - \phi_7) \\ \psi_{\text{LUMO}} &= -\frac{p}{2}(\phi_1 + \phi_4 - \phi_5 - \phi_8) + \frac{q}{2}(\phi_2 + \phi_3 - \phi_6 - \phi_7) \\ p &= \frac{1 + \sqrt{5}}{\sqrt{2(5 + \sqrt{5})}} \approx 0.851 \\ q &= \frac{2}{\sqrt{2(5 + \sqrt{5})}} \approx 0.526\end{aligned}$$

となる．また図 2 に，HOMO と LUMO の概形，および，分子軌道のエネルギー準位と対称性の既約表現を示す．

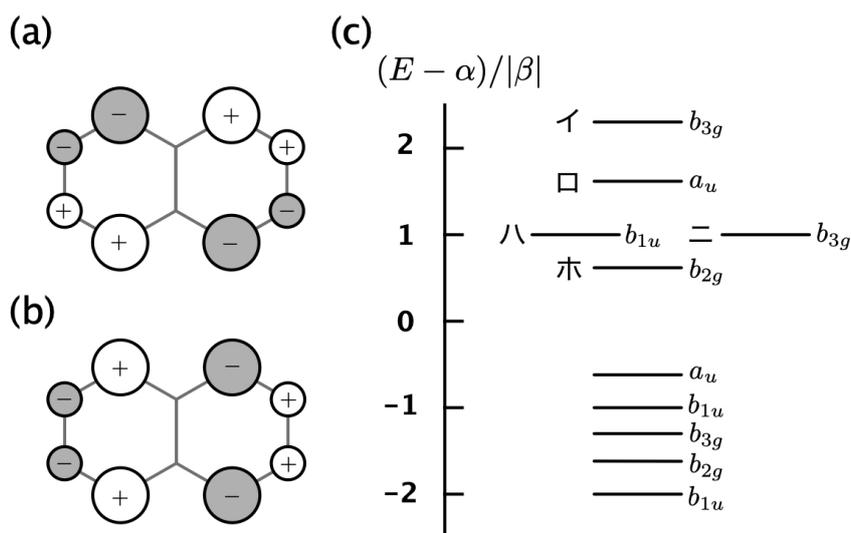


図 2 Hückel 近似による LCAO 法により求めたナフタレンの (a) HOMO および (b) LUMO の概形．(c) 分子軌道のエネルギー準位と対称性の既約表現．

基底状態から光励起により励起一重項状態に遷移したナフタレンは、項間交差を起こして励起三重項状態に遷移すると、セを示すことが知られている。三重項状態の準位は磁場の存在下で Zeeman 分裂する。磁場が存在しない場合でも、ゼロ磁場分裂相互作用

$$H_{\text{ZFS}} = \frac{D}{\hbar} \left[S_z^2 - \frac{1}{3} \mathbf{S}^2 \right] + \frac{E}{\hbar} (S_x^2 - S_y^2)$$

により、エネルギー準位の縮退は解けている。ここで D, E は、角周波数の次元をもつ定数であり、 \mathbf{S} はスピン演算子を表している。 H_{ZFS} は、昇降演算子 $S_{\pm} = S_x \pm i S_y$ を用いると

$$H_{\text{ZFS}} = \frac{D}{\hbar} \left[S_z^2 - \frac{1}{3} \mathbf{S}^2 \right] + \frac{E}{\hbar} \text{ソ} (S_+^2 + S_-^2)$$

と表すこともできる。また、 H_{ZFS} の固有状態 $|Z\rangle, |X\rangle, |Y\rangle$ は、

$$|Z\rangle = |1, 0\rangle$$

$$|X\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|1, -1\rangle - |1, +1\rangle)$$

$$|Y\rangle = \frac{i}{\sqrt{2}} (|1, -1\rangle + |1, +1\rangle)$$

で与えられる。ここで $|j, m\rangle$ は、固有値がそれぞれ $j(j+1)\hbar^2$ と $m\hbar$ で与えられる \mathbf{S}^2 と S_z の同時固有関数であり、昇降演算子を作用させると

$$S_+ |j, m\rangle = \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m+1)} |j, m+1\rangle \quad (-j \leq m < j)$$

$$S_- |j, m\rangle = \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m-1)} |j, m-1\rangle \quad (-j < m \leq j)$$

となる。

問 A 空欄 ~ に入る適切な整数を答えよ.

問 B 運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの寄与を含む一電子のハミルトニアンを H , また,

$$\langle \phi_i | H | \phi_i \rangle = \alpha$$

$$\langle \phi_i | H | \phi_j \rangle = \beta \quad (i \text{ と } j \text{ が結合している場合})$$

$$\langle \phi_i | H | \phi_j \rangle = 0 \quad (i \text{ と } j \text{ が結合していない場合})$$

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}$$

として, HOMO と LUMO のエネルギー固有値をそれぞれ α, β, p, q を用いて表せ. ただし, δ_{ij} は Kronecker のデルタである.

問 C HOMO から LUMO への遷移双極子モーメント \mathbf{m} の x, y, z 成分 $\{m_x, m_y, m_z\}$ のうち, ゼロになるものを全て挙げよ.

問 D ナフタレンの電子基底状態の対称性を表す既約表現の記号を答えよ.

問 E HOMO からの一電子の電気双極子遷移が許容である分子軌道のエネルギー準位を図 2 に示す **イ** ~ **ホ** の準位の中から全て選べ.

問 F 空欄 に入る適切な語句を, 以下の選択肢から選んで答えよ.

{ 強磁性, 反強磁性, 反磁性, 常磁性 }

問 G 空欄 に入る適切な数を答えよ.

問 H H_{ZFS} の三つのエネルギー固有値 $\langle Z | H_{ZFS} | Z \rangle, \langle X | H_{ZFS} | X \rangle, \langle Y | H_{ZFS} | Y \rangle$ を, D, E, \hbar を用いて表せ.