

[物理化学Ⅱ (専門)] (全2題)

[問題1]

温度 T 、圧力 P の n モルの実在気体の状態方程式が、次の van der Waals 状態方程式

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - a \frac{n^2}{V^2}$$

で表現されたとする。ここで V は気体の体積、 a および b は温度、圧力によらない定数である。ただし R は気体定数である。このとき以下の問に答えよ。

問A 定数 a および b は、理想気体と比較して分子のどのような性質を取り入れたものかを、20 字以内で記述せよ。

問B 次の表はいくつかの実在気体を van der Waals 状態方程式で近似したときの、定数 a および b の値を並べたものである。(1)から(4)に相当する気体を(ア)から(エ)の中からそれぞれひとつずつ選び記号で答えよ。

	a (MPa dm ⁶ mol ⁻²)	b (dm ³ mol ⁻¹)	
(1)	0.0036	0.024	(ア)水
(2)	0.138	0.032	(イ)ベンゼン
(3)	1.82	0.115	(ウ)ヘリウム
(4)	0.554	0.030	(エ)アルゴン

問C 温度 T におけるこの気体を、体積 V_1 から V_2 まで等温可逆的に圧縮するのに必要な仕事の量を、 a 、 b 、 R 、 T 、 n 、 V_1 、および V_2 をもちいて表わせ。

問D 温度 T 、体積 V_1 の n モルの理想気体の内部エネルギーを U_{id} とする。 n モルの温度 T 、体積 V_1 の van der Waals 気体の内部エネルギー U が

$$U = U_{id} + \int_{\infty}^{V_1} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

と表されることを説明せよ。

問E 問Dの式を利用して、 n モルの温度 T 、体積 V_1 の van der Waals 気体の内部エネルギー U が

$$U = U_{\text{id}} - a \frac{n^2}{V_1}$$

と表されることを示せ.

[問題 2]

規格化された水素原子型波動関数を極座標で表した場合、次のようなものがある。

$$\chi_A = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \rho \exp\left(-\frac{\rho}{2}\right) \cos\theta,$$

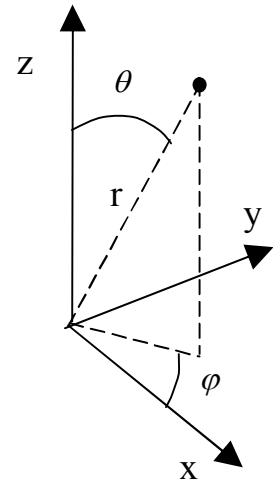
$$\chi_B = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} (2 - \rho) \exp\left(-\frac{\rho}{2}\right),$$

$$\chi_C = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \rho \exp\left(-\frac{\rho}{2}\right) \sin\theta \sin\varphi,$$

$$\chi_D = \frac{1}{18\sqrt{3\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} (6 - 6\rho + \rho^2) \exp\left(-\frac{\rho}{2}\right),$$

$$\chi_E = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\rho}{2}\right),$$

$$\chi_F = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \rho \exp\left(-\frac{\rho}{2}\right) \sin\theta \cos\varphi$$



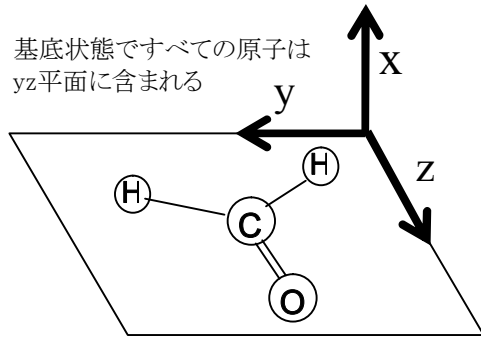
ただし、 $\rho = 2 \frac{Z}{na_0} r$ 、 Z は原子番号、 n は主量子数、 a_0 はボーア半径である。これらを参照して、以下の問いに答えよ。なお、波動関数 $\chi_A \sim \chi_F$ には $1s$, $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$, $3s$ 軌道が含まれている。

問 A エネルギーが最低である波動関数はどれか。 χ_i ($i=A \sim F$) から該当するすべてを選んで解答せよ。

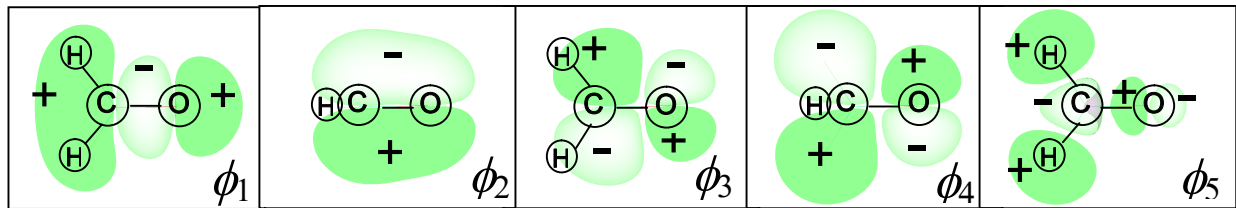
問 B エネルギーが最高である波動関数はどれか。 χ_i ($i=A \sim F$) から該当するすべてを選んで解答せよ。

問 C 始状態を $1s$ 軌道とする許容な電気双極子遷移の終状態であり得るのはどの軌道か。 χ_i ($i=A \sim F$) から該当するすべてを選んで解答せよ。

以下では、ホルムアルデヒドの電子状態と光による電子状態遷移について考察する。分子構造が点群 C_{2v} に属すると仮定して計算した分子軌道の形状が、符号とともに下図に示してある。分子軌道の図では符号の交代はすべて示されている。中性の基底状態では、分子軌道 ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3 は電子で満たされており、 ϕ_4, ϕ_5 は空軌道である。それらと指標表を参考にして問D-Gに答えよ。



C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$	
A_1	1	1	1	1	z
A_2	1	1	-1	-1	
B_1	1	-1	1	-1	x
B_2	1	-1	-1	1	y



問D 分子軌道 ϕ_1, ϕ_3, ϕ_5 について、それぞれが属する既約表現を答えよ。

問E 電子励起状態 Ψ_E を電子一つが ϕ_2 から ϕ_4 へ励起された状態とする。 Ψ_E を二つの分子軌道 ϕ_2, ϕ_4 を一つずつ電子が占める二電子系として扱う場合、 Ψ_E が属する既約表現を与えよ。考察の過程を省略しないで記して解答せよ。

問F 電子基底状態と Ψ_G から電子励起状態 Ψ_E への励起に関して、次の遷移双極子モーメント $\boldsymbol{\mu}$ と遷移確率 W を表す式の空欄ア、イ、ウ、エに適当な式を記せ。ただし、波動関数の Ψ_G と Ψ_E 、電子の電荷 e 、電場の振幅ベクトル \mathbf{E} 、 $\boldsymbol{\mu}$ を用いてよい。

$$\boldsymbol{\mu} = \begin{pmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \iiint [\text{ア}] dx dy dz \\ \iiint [\text{イ}] dx dy dz \\ \iiint [\text{ウ}] dx dy dz \end{pmatrix}$$

$$W \propto [\text{エ}]$$

問 G 電子基底状態 Ψ_G から問 E で定義した電子励起状態 Ψ_E への遷移 ($\Psi_G \rightarrow \Psi_E$) は光吸収で許容か禁制か. もし許容ならどの方向の偏光の光に対して許容か. 考察の過程を省略しないで記して解答せよ. ここで, Ψ_G は一つの分子軌道 ϕ_2 を二つの電子が占める二電子系として扱う.