

[物理化学 I (基礎)] (全 2 題)

[問題 1]

N 個の π 電子をもつ直鎖共役炭化水素の電子スペクトルを、 Na (a :炭素原子間の平均結合長)の長さを持つ 1 次元の箱の中に π 電子が閉じ込められたモデル (自由電子モデル) で考える. 下図のように、井戸内のポテンシャルは零, 井戸外のポテンシャルは無限大と置く事ができるので, プランク定数 h と電子の質量 m_e を用いて Schrödinger 方程式は

$$\frac{h^2}{8\pi^2 m_e} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + E\psi(x) = 0 \quad (0 \leq x \leq Na)$$

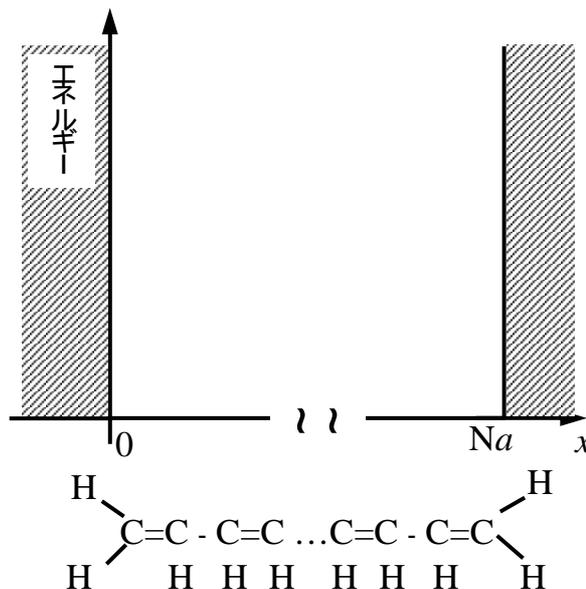
と書かれる. この方程式の一般解は

$$\psi(x) = A \cos kx + B \sin kx$$

(A, B ; 定数)であり, k は $k = \boxed{\text{(ア)}}$ で与えられる. 粒子は $0 \leq x \leq Na$ の領域に制限されているので, この領域の外では粒子を見出すことはできない. この境界条件より, 波動関数は

$$\psi(x) = B \sin kx$$

と表され, 自然数 n ($n=1, 2, 3, \dots$) を用いて $k = \boxed{\text{(イ)}}$ という条件が得られる. この制限よりエネルギー E は, $E = \boxed{\text{(ウ)}}$ で与えられる. 以下の問に答えよ. ここでプランク定数 $h = 6.63 \times 10^{-34}$ J s, 電子の質量 $m_e = 9.11 \times 10^{-31}$ kg, 光速 $c = 3.00 \times 10^8$ m s $^{-1}$, $a = 1.40 \times 10^2$ pm とする.



問 A (ア) から (ウ) に入れるのに適当な式を書け.

問 B 4 個の π 電子を持つブタジエンにおいて, 最も長波長の電子遷移は何 nm に現れるかを求めよ.

問 C 8 個の π 電子を持つ共役ポリエンにおいて, 最も長波長の電子遷移の波長はブタジエンの場合の何倍になるか.

問 D 同様に環状の共役炭化水素の電子スペクトルを扱うのに, これらの化合物を円に近似し, これに自由電子モデルを適用することができる. この系の Schrödinger 方程式は

$$\frac{h^2}{8\pi^2 m_e r^2} \frac{d^2\psi(\theta)}{d\theta^2} + E\psi(\theta) = 0$$

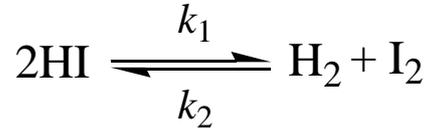
である。ここで r は円の半径、 θ は円周上の粒子の位置を記述する角度である。この式的一般解は

$$\psi(\theta) = Ae^{in'\theta}$$

であり、 $n' = \boxed{\text{(エ)}}$ 。波動関数の一価性より $E = \boxed{\text{(オ)}}$ である。(エ) と (オ) に入れるのに適当な式を書け。

[問題 2]

次式で与えられる化学平衡を考える.



この反応の分圧表示による平衡定数 K_p は, **300 K** から **1200 K** で次のような温度依存性を示す.

$$\ln K_p = -1.75 - 159 \times 10 \left(\frac{1}{T} \right) + 660 \times 10^2 \left(\frac{1}{T} \right)^2$$

ここで T は絶対温度をあらわす. 以下の問いに答えよ.

問 A **1000 K** において始状態として **5.0 kPa** の H_2 と **3.0 kPa** の I_2 を一定容積の容器に閉じ込めたとき, 平衡が達成された後の, 各々の成分の分圧を求めよ. ただし反応物および生成物はいずれも理想気体の状態方程式に従うものとする.

問 B 次の熱力学的関係式を証明せよ.

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right)_P = -\frac{H}{T^2}$$

ここで G , H , および P はそれぞれギブスの自由エネルギー, エンタルピーおよび圧力を表す.

問 C **1000 K** における反応のエンタルピー変化と反応のエントロピー変化を計算せよ. ただし気体定数 R は **8.31 J K⁻¹mol⁻¹** とする.

問 D いま, **1000 K** より急に温度がわずかに下がったとする. このとき, H_2 の濃度の変化を表す速度方程式を書き, その濃度が近似的に指数関数的に変化することを示せ.