

物 理 化 学

必要であれば、以下の数値を用いよ。

プランク定数： $6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$ 、電子の質量： $9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$ 、

光速度： $2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$

- 1 以下の各文章の下線部について、誤りがあるものについてはその誤りを正し、誤りがない場合には○と記せ。
- (a) 原子Xの電子親和力と、一価の陰イオンXの第一イオン化エネルギーは、符号は異なるが絶対値は等しい。
- (b) スピン選択律を考慮すれば、d-d 遷移は禁制遷移となる。
- (c) $n-\pi^*$ 遷移は非共有電子対から不飽和結合への電子移動である。

- 2 三酸化硫黄について、並進の自由度、振動の自由度、回転の自由度をそれぞれ記せ。また、振動モードのうち赤外不活性な基準振動をすべて図示せよ。

- 3 x 軸上で $x=0$ と $x=a$ の間に閉じ込められた一次元の箱の中の質量 m の自由粒子を考えると、Schrödinger 方程式はプランク定数 h を用いて、

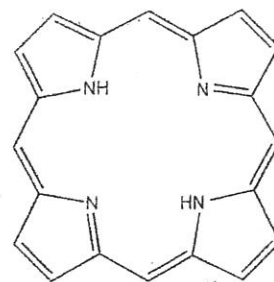
$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{8\pi^2mE}{h^2}\psi(x) = 0 \quad (0 \leq x \leq a)$$

と表され、一般解は $\psi(x) = A \cos kx + B \sin kx$ で与えられる。このとき、エネルギー E を k で表せば、 $E =$ であり、 k は境界条件より量子数 n ($n = 1, 2, \dots$) を用いて $k =$ と表されるから、量子数 n に対してエネルギー E_n は不連続な値をとることが分かる。

(問1) 上の文章中の空欄 および を埋めよ。

(問2) 一次元の箱の中の自由粒子の考え方は、直鎖ポリエンの中の π 電子に適用できる。1,3-ブタジエンを長さ 578 pm の鎖と見なしたとき、最高被占分子軌道 (HOMO) と最低非占分子軌道 (LUMO) のエネルギー差を算出せよ。

(問3) 上記の考え方を二次元の箱の中の自由粒子に拡張すれば、共役平面分子についても考えることができる。右に示した26個の π 電子をもつポルフィンを、一辺が1000 pmの正方形と近似したとき、



(a) 最も低いエネルギーの電子遷移を誘起する光の波長を見積もれ。

(b) この分子の溶液の色を根拠とともに予測せよ。ただし、溶媒による影響は考慮しなくて良い。

4 一定温度の理想気体において、エンタルピーが圧力に依存しないことを示せ。