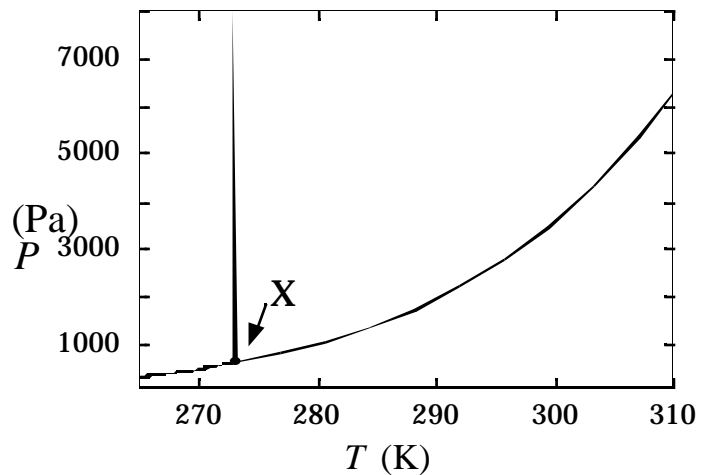


## [物理化学 II ( 専 門 ) ] ( 全 2 題 )

### [問題 1]

図は水の相図(圧力 - 温度)を示したものであり、図中の線は二相共存線をあらわす。以下の問いに答えよ。気体定数  $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  とする。

問 A 図中の点 X は、気相、液相、固相がすべて共存する点を示す。この点を一般に何と呼ぶか答えよ。またこの点が一点しか存在しえないことを説明せよ。



問 B 二相共存曲線においては次の式が成立することを証明せよ。

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S}{V}$$

ここで、 $P$ 、 $T$  は圧力および温度、また  $S$ 、 $V$  は相転移にともなうエントロピーおよび体積変化を表すものとする。

問 C 以下の値を用いて、 $300.0 \text{ K}$  での水の蒸気圧をもとめよ。

点 X での圧力  $611.4 \text{ Pa}$  温度  $273.16 \text{ K}$   
蒸発のエントルピー  $45.05 \text{ kJ mol}^{-1}$   
液体の密度  $0.9990 \text{ g cm}^{-3}$

蒸発のエントルピーならびに液体の密度は、問題とする領域において、温度、圧力に依存しないと仮定してよい。また水蒸気は理想気体とみなして計算せよ。

(物理化学Ⅱ・4枚中の2枚目)

問 D 温度  $T$  の理想気体を体積  $V_1$  から  $V_2$  へ等温準静的に変化させたときのエントロピー変化を求めよ。1 気圧でのベンゼンの沸点は  $353.2\text{ K}$ ，蒸発のエンタルピーは  $30.76\text{ kJ mol}^{-1}$  である。仮に，1 気圧でのベンゼンの蒸発のプロセスが，この理想気体の体積変化に対応すると考えると，何倍の体積変化に相当するか求めよ。またこの仮想的な体積変化と，本来の蒸発の体積変化とを比較して、その違いを説明せよ。ただし，沸点でのベンゼン液体の密度はおよそ  $0.8\text{ g cm}^{-3}$ ，また沸点でのベンゼン気体は理想気体とみなせるとする。

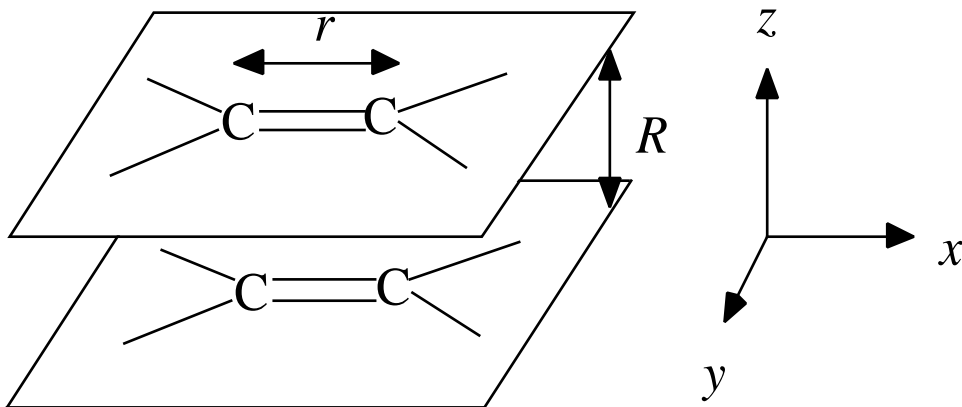
問 E 水とベンゼンの蒸発のエントロピー変化を比較し，その違いの理由について考察せよ。

## [問題2]

2つのエチレン分子aとbが図のような配置で固定されている系を考える．それぞれの分子平面は  $x$ - $y$  平面に平行で，単体分子の炭素間方向は  $x$  軸，二つの分子の中心は  $z$  軸方向に  $R$  の距離だけ離れているものとする．1つのエチレン分子の原子1,2の軌道をそれぞれ  $\phi_1$ ,  $\phi_2$  とした時，単純Hückel法による単体エチレンaの分子軌道は

$$\begin{aligned} \psi_a &= \sqrt{1/2} (\phi_1 + \phi_2) \\ \psi_a^* &= \sqrt{1/2} (\phi_1 - \phi_2) \end{aligned}$$

で与えられ，各々のエネルギーは  $E_a = \alpha + \beta$ ， $E_a^* = \alpha - \beta$  ( $\alpha$ ；クーロン積分， $\beta$ ；共鳴積分) である．この分子の基底状態を  $\psi_a$ ，1つの電子が  $\psi_a^*$  に励起された励起状態を  $\psi_a^*$  と表す．(ただし，波動関数の反対称化やスピンについては考慮しなくて良い．) エチレン分子bも同様に分子軌道  $\psi_b$ ,  $\psi_b^*$ ，エネルギー  $E_b$ ,  $E_b^*$ ，各状態を表す波動関数  $\psi_b$ ,  $\psi_b^*$  が与えられる．以下の問いに答えよ．計算過程も示すこと．



問 A 例えは， $\langle \phi_1 | x | \phi_1 \rangle$  は  $\phi_1$  軌道の電子の  $x$  座標の期待値であり，原子1の  $x$  座標に対応する．このことを用いて，単体エチレン分子aの  $\psi_a \rightarrow \psi_a^*$  遷移に対する遷移電気双極子モーメントの  $x$ ,  $y$ ,  $z$  成分 ( $M_x$ ,  $M_y$ ,  $M_z$ ) を  $e$  と  $r$  を用いて表わせ．ただし， $e$  は電子の電荷， $r$  はエチレンの炭素間距離である．

問 B 2つの分子の相互作用が無視できる時，どちらの分子共に基底状態にある場合の系の波動関数は  $\psi_g = \psi_a \psi_b$  である．どちらか1つの分子が励起状態にある場合の系を記述する波動関数は2つあり，対称性を考慮すると  $\psi_{e1}$  と  $\psi_{e2}$  が最も適当な波動関数として考えられる．この2つの波動関数を  $\psi_{a^*}$ ,  $\psi_{b^*}$  を用いて表わせ．

問 C こうした2つの分子に働く相互作用が主に双極子-双極子相互作用である場合を考える。2つの分子の中心方向がz方向であるとき、その相互作用Vは

$$V = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} (2z_a z_b - x_a x_b - y_a y_b)$$

で表わされる。ここで $x_a, x_b, \dots$ などは、単体分子a, bの電子の、2分子系の重心を原点とした時の座標を表わす。よって、2量体のハミルトニアンは

$$H = H_a + H_b + V$$

となる。(  $H_a, H_b$  はそれぞれの単体分子のハミルトニアン )  $V$  が摂動として考えられるとき、基底状態  $\psi_0$  のエネルギーの1次の補正項は

$\langle \psi_0 | V | \psi_0 \rangle$  で与えられる。 $\psi_0$  のエネルギーを1次までの摂動法で求めよ。

問 D 同様に2つの励起状態  $\psi_{e1}$  と  $\psi_{e2}$  のエネルギーを1次までの摂動法で求め、それぞれ  $M_x, M_y, M_z$  を用いて表わせ。