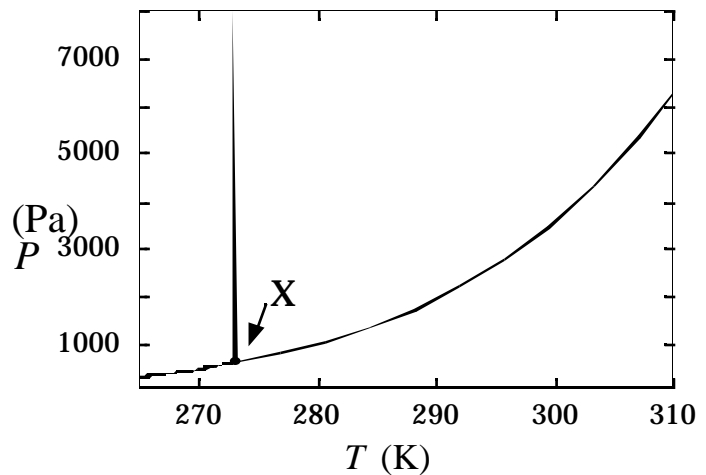


[物理化学 II (専 門)] (全 2 題)

[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 K での水の蒸気圧をもとめよ。

点 X での圧力 611.4 Pa 温度 273.16 K
蒸発のエントルピー $45.05 \text{ kJ mol}^{-1}$
液体の密度 0.9990 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 K ，蒸発のエンタルピーは 30.76 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 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。

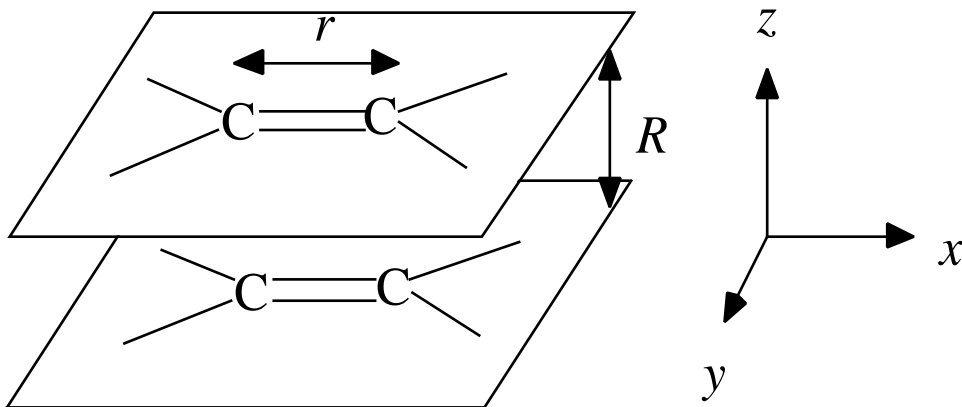
問 E 水とベンゼンの蒸発のエントロピー変化を比較し，その違いの理由について考察せよ。

[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 ϕ_1 , ϕ_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 $E_a = \alpha + \beta$ ， $E_a^* = \alpha - \beta$ (α ; クーロン積分， β ; 共鳴積分) である．この分子の基底状態を ψ_a ，1つの電子が ψ_a^* に励起された励起状態を ψ_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 ψ_b , ψ_b^* ，エネルギー E_b , E_b^* ，各状態を表す波動関数 ψ_b , ψ_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 ϕ_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 ψ_{e1} と ψ_{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 ψ_{a^*} , ψ_{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 ψ_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。 ψ_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 ψ_{e1} と ψ_{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。