

[専門科目 (物理化学)]

[問題1] 以下の文章を読んで、以下の問 A~B に答えよ。 R は気体定数とする。

問 A 圧力 P_0 、体積 V_0 、温度 T_0 、物質量 n_A の理想気体がある。この気体を定温可逆膨張させて、体積 V_1 にした。

- (a) この時の気体がした仕事を求めよ。
 (b) この膨張によるエントロピー変化を求めよ。

問 B 物質量 n_A の液体 A と物質量 n_B の液体 B を混合した。この溶液の温度 T におけるそれぞれの蒸気圧 P_A と P_B は、成分 A と B の溶液中でのモル分率を x_A 、 x_B としたとき、

$$P_A = x_A P_A^* \exp\left(\frac{\alpha x_B^2}{RT}\right)$$

$$P_B = x_B P_B^* \exp\left(\frac{\alpha x_A^2}{RT}\right)$$

であった。ここで α は分子間相互作用に関する定数、 P_A^* と P_B^* はそれぞれ純粋な成分 A と成分 B の蒸気圧である。また、気体はすべて理想気体として扱ってよいものとする。

- (a) この時の混合ギブズエネルギー $\Delta_{\text{mix}}G$ 、混合エントロピー $\Delta_{\text{mix}}S$ 、混合エンタルピー $\Delta_{\text{mix}}H$ を、 x_A 、 x_B 、 $n (= n_A + n_B)$ 、 α 、 R 、 T の内の必要な記号を用いて表せ。
 (b) 混合溶液中の成分 A の、ラウール則標準状態に基づく活量係数を求めよ。
 (c) ある 2 つの α の値について、 x_A に対する $\Delta_{\text{mix}}G$ のプロットを図 1 に示した。曲線①のように $x_A = 0.5$ で極小を持つ場合は、均一な溶液ができるが、曲線②のように 2 つの極小を持つ場合は、溶液が均一に混

合せず，2相に分離する．この2相に分離する条件は， $\Delta_{\text{mix}}G$ が $x_A = 0.5$ で極大になることであることに気をつけて，2相分離がおこる α の条件を R と T を用いて求めよ．

(d) $\Delta_{\text{mix}}G$ が曲線②で表される条件で， $x_A = c$ の溶液を調整した．また，図1の a と b は，極小における x_A の値である．この時，分離した2つの相の物質質量比を a ， b ， c で表せ．

(e) 全圧 1.0×10^2 kPa で $x_A = 0.30$ の時，気相中の成分 A のモル分率 y_A は 0.48 であった．この時の成分 A のラウール則標準状態での活量と活量係数を求めよ．ただし， $P_A^* = 70$ kPa， $P_B^* = 50$ kPa とし，有効数字2桁で答えよ．

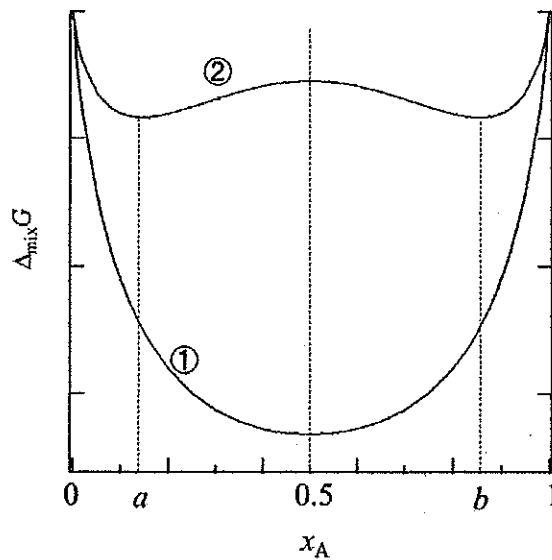


図1 ある2つの α の値についての $\Delta_{\text{mix}}G$ を x_A に対してプロットした図． a ， b は，曲線②の極小値における x_A の値を表す．

[問題 2] 水素原子 H ならびに水素分子 H₂ に関する以下の問 A~C に答えよ。
有効数字は 3 桁で答えよ。

問 A 水素原子の発光スペクトルで観測される輝線の波数 $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) は自然数 m , n , および Rydberg 定数 $R_H = 1.097 \times 10^5$ cm⁻¹ を用いて, 下式で表される。

$$\tilde{\nu} = R_H \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (n > m)$$

- (a) $1s - 2p$ 遷移に対応する輝線の波数を R_H を用いて表せ。
 (b) 光速 $c = 2.998 \times 10^8$ ms⁻¹ および Planck 定数 $h = 6.626 \times 10^{-34}$ Js を用い, 水素原子 (基底状態) のイオン化エネルギーを電子ボルト (1 eV = 1.602×10^{-19} J) 単位で求めよ。

問 B 水素原子において, 核からみた電子の位置ベクトルを $r = (x, y, z)$, 状態 i および状態 j の波動関数を, それぞれ Ψ_i および Ψ_j とすると, 遷移双極子モーメント m_{ij} は, 電気素量 e を使って下式で表される。

$$m_{ij} = -e \int \Psi_j^* r \Psi_i d\tau$$

ここで, $\int d\tau$ は全空間積分を表す。 m_{ij} はベクトル量であるので, 各成分 m_x, m_y, m_z を持つ。

- (a) $1s - 2s$ 遷移が光学禁制遷移であることを説明せよ。
 (b) 極座標表示 ($0 \leq r < \infty, 0 \leq \theta \leq \pi, 0 \leq \phi < 2\pi$) の水素原子の $1s$ および $2p_z$ の波動関数 Ψ_{1s} および Ψ_{2p_z} は, 定数 a_0 を用いて

$$\Psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} a_0^{-\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right), \quad \Psi_{2p_z} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} a_0^{-\frac{5}{2}} r \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right) \cos\theta$$

と与えられる。この時、 $1s-2p_z$ 遷移における m_z を e および a_0 を用いて表せ。また、 $m_x = m_y = 0$ であることを示せ。必要であれば、 $x = r \sin \theta \cos \phi$, $y = r \sin \theta \sin \phi$, $z = r \cos \theta$, $d\tau = dx dy dz = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$, および以下の積分公式を用いよ。

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$$

問 C 光子エネルギー $h\nu_{UV}$ の紫外線を電子基底状態の水素分子 H_2 に照射し、その際放出された光電子の運動エネルギーを測定したところ、図 1 に示すようなスペクトルが観測された。図 1 の各ピークは、 H_2 の振動基底状態から、電子基底状態にある水素分子イオン H_2^+ の各振動準位 ν への遷移に伴い放出された光電子に帰属される。各ピークに対応する運動エネルギーを E_ν と表し、各ピークの間隔 ($E_\nu - E_{\nu+1}$) を図 2 のように ν についてプロットしたところ、 ν が増加するにつれて減少した。

- (a) 図 2 の結果 (ν の増加に対するピーク間隔の減少) を、 H_2^+ のポテンシャル曲線の形状 (図 3) に着目して説明せよ。
- (b) この実験から H_2 の結合解離エネルギー D_0 を求めたい。 H_2^+ の解離極限に対応する光電子の運動エネルギーを E_d とした時、 D_0 を $h\nu_{UV}$, E_d , および水素原子のイオン化エネルギー I_H を使って表せ。
- (c) H_2 において、平衡核間距離近傍におけるポテンシャル曲線が、定数 k と平衡核間距離からの変位 x を用いて、 $(1/2)kx^2$ と近似できるとする。無限大の核間距離におけるエネルギーとポテンシャル曲線の極小値との差を、 D_0 , k , h , および μ (換算質量) を用いて表せ。

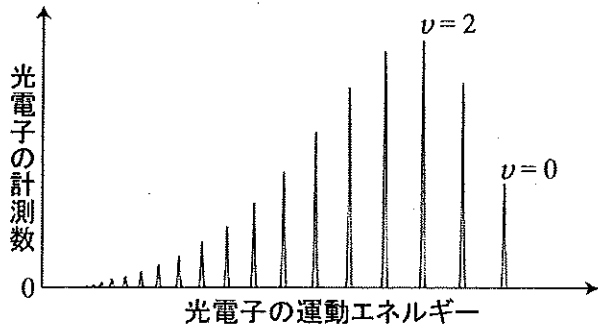


図1 光電子の運動エネルギー分布の概略図

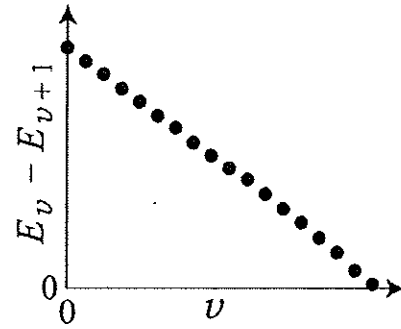


図2 $E_\nu - E_{\nu+1}$ を ν に対してプロットした図

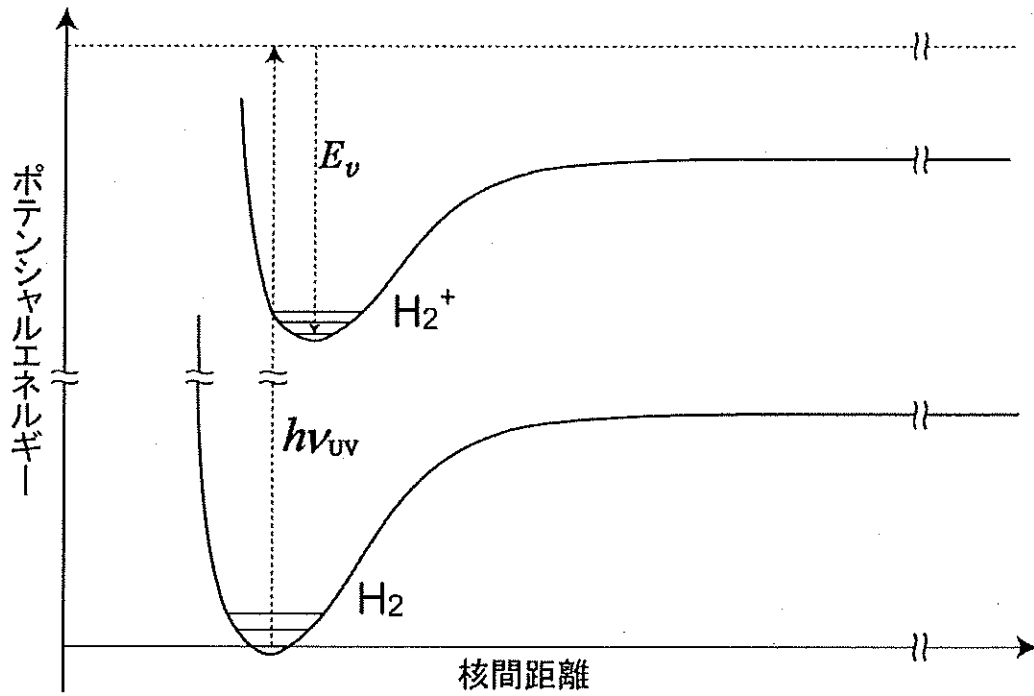


図3 H_2 および H_2^+ (どちらも電子基底状態) のポテンシャル曲線の概略図