

[専門科目 (物理化学)] (全2題)

[問題 1] 以下の文章を読み, 問 A ~ D に答えよ. ただし, Planck 定数 $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$, $\hbar = h/(2\pi)$, 光速 $c = 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$, Avogadro 定数 $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ とせよ. また, 原子量は次の値を用いよ. C = 12.01, O = 16.00. すべての解答にはその導出過程を示せ.

二原子分子の赤外吸収スペクトルを考える. 分子振動を表す Schrödinger 方程式は,

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + V(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad (1)$$

で与えられる. ここで, x は平衡核間距離からの変位の大きさ, μ は分子を構成する原子の質量から求められる換算質量である. 原子核間のポテンシャルエネルギー $V(x)$ は,

$$V(x) = \frac{1}{2} kx^2 + \frac{1}{6} \gamma x^3 + \cdots \quad (2)$$

で与えられる. ここで, k および γ は展開係数である. 分子振動における変位 x は非常に小さく, 第2項以降は通常無視される. このため, 二原子分子の分子振動は, ポテンシャル極小付近で放物線によって表される調和振動子をよい近似として用いることができる. このとき, 展開係数 k は Hooke の法則における力の定数に相当する.

一次元調和振動子を表す Schrödinger 方程式では, エネルギー固有値 E_n は,

$$E_n = \frac{h}{2\pi} \left(\frac{k}{\mu} \right)^{1/2} \left(n + \frac{1}{2} \right) = hc\tilde{\nu}_e \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad n = 0, 1, 2, \cdots \quad (3)$$

である. ここで, $\tilde{\nu}_e$ は調和振動子の振動遷移にともなって吸収または放出される電磁波の波数 (単位 cm^{-1}) である. 調和振動子のエネルギー固有値は, 量子数 n で量子化されており, 縮退していない. また, その最低エネルギーは 0 にはならない. これを振動の零点エネルギーという. 一次元調和振動子のエネルギー固有値 E_n に対応した波動関数 ψ_n は,

$$\psi_n(x) = N_n H_n(\alpha^{1/2} x) e^{-\alpha x^2/2} \quad \text{ただし, } \alpha = \left(\frac{k\mu}{\hbar^2}\right)^{1/2} \quad (4)$$

で与えられる. ここで, N_n は規格化定数, $H_n(\alpha^{1/2} x)$ は Hermite 多項式である. このとき, ①調和振動子の波動関数 ψ_n は直交系である.

二原子分子が振動量子数 n で与えられる準位から, 振動量子数 n' で与えられる準位へ振動遷移する場合の遷移双極子モーメント $(M)_{n,n'}$ を,

$$(M)_{n,n'} = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_{n'} M(x) \psi_n dx \quad (5)$$

と定義する. 振動遷移が起こるためには, $(M)_{n,n'} \neq 0$ でなければならない. 電気双極子モーメント $M(x)$ を平衡核間距離付近で展開すると,

$$M(x) = M_0 + \left(\frac{dM}{dx}\right)_0 x + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2M}{dx^2}\right)_0 x^2 + \cdots \quad (6)$$

を得る. ここで, 下添え字 0 は, 平衡位置 ($x = 0$) での値を表している. 式 (6) において, 分子振動における変位 x が小さいため第 3 項以降を無視した近似のもとでは, 振動遷移の選択律は $n' = n \pm 1$ となる. しかし実際は, 第 3 項以降の寄与は無視できない. このため, 二原子分子の赤外吸収スペクトルには, ②基本音 ($\Delta n = n' - n = 1$) の吸収線以外にも, 複数の倍音 ($\Delta n \geq 2$) の吸収線が観測されることがある.

調和振動子では, 隣接するエネルギー準位の間隔が等しいため, 赤外吸収スペクトルにはただ 1 本の基本音の吸収線が現れる. 一方, 実際の二原子分子では, 核間のポテンシャルエネルギーは放物線ではなく, 式 (2) の高次項まで含まれている. そこで, Hamilton 演算子に式 (2) の第 2 項まで含めたポテンシャルエネルギーを取り入れて近似の精度を上げると, 振動量子数 n で与えられる準位の振動エネルギー $G(n)$ は, 波数単位で

$$G(n) = \tilde{\nu}_e \left(n + \frac{1}{2}\right) - b \tilde{\nu}_e \left(n + \frac{1}{2}\right)^2 \quad (7)$$

で与えられる. ここで, b は非調和定数である. このように, 実際の二原子分子におけるエネルギー準位の間隔は, 調和振動子のように等間隔ではなく, 振動量子数 n の増加とともに減少する. したがって, 表 1 に示す一酸化炭素 (CO) の

赤外吸収線の観測結果のように、倍音の波数は基本音の波数の整数倍にはならない。観測したスペクトルから、③二原子分子の核間ポテンシャルにおけるパラメータを決定できる。

表1 COの赤外吸収線の波数.

	遷移 $n \rightarrow n'$	$\tilde{\nu}_0 \text{ s} / \text{cm}^{-1}$
基本音	$0 \rightarrow 1$	2143.16
第1倍音	$0 \rightarrow 2$	4260.07

問A 下線①に関して、具体的に波動関数 ψ_0 が、波動関数 ψ_1 および ψ_2 に直交することを、それぞれの波動関数を掛け合わせて積分することで示せ。ただし、各波動関数 ψ_n ($n = 0, 1, 2$) は、

$$\begin{aligned}\psi_0(x) &= \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\alpha x^2/2} \\ \psi_1(x) &= \left(\frac{4\alpha^3}{\pi}\right)^{1/4} x e^{-\alpha x^2/2} \\ \psi_2(x) &= \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} (2\alpha x^2 - 1) e^{-\alpha x^2/2}\end{aligned}$$

とする。また、必要に応じて、以下の Gauss 積分の公式および漸化式を用いよ。

$$\begin{aligned}\int_0^\infty e^{-\beta t^2} dt &= \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{\beta}\right)^{\frac{1}{2}}, \quad \int_0^\infty t e^{-\beta t^2} dt = \frac{1}{2\beta} \\ I_m(\beta) &= \int_0^\infty t^m e^{-\beta t^2} dt \text{ のとき, } I_{m+2}(\beta) = -\frac{d}{d\beta} I_m(\beta)\end{aligned}$$

問B 下線②に関して、式 (6) で表される電気双極子モーメント $M(x)$ における第3項の寄与を考慮し、 $n' = n + 2$ の赤外吸収遷移が起こりうることを示せ。必要に応じて、以下の Hermite の漸化式を用いよ。

$$\xi H_n(\xi) = n H_{n-1}(\xi) + \frac{1}{2} H_{n+1}(\xi)$$

問 C 下線③に関して, CO の赤外吸収スペクトルについて以下の (a) ~ (d) に答えよ.

- (a) 表 1 に示す振動基底状態 ($n = 0$) からの赤外吸収線の実験値 $\tilde{\nu}_{0_s}$ から, CO の $\tilde{\nu}_e$ と $b\tilde{\nu}_e$ を cm^{-1} 単位で, 表 1 のように小数第 2 位まで求めよ.
- (b) CO の赤外吸収スペクトルにおいて, 予想される振動基底状態からの第 2 倍音 ($n \rightarrow n' = 0 \rightarrow 3$) の波数を cm^{-1} 単位で, 表 1 のように小数第 2 位まで求めよ.
- (c) CO の振動基底状態のエネルギーを cm^{-1} 単位で, 表 1 のように小数第 2 位まで求めよ.
- (d) CO の力の定数 k を N m^{-1} 単位で, 有効数字 4 桁で求めよ.

問 D 二原子分子はエネルギー準位が高くなると, 大きな振動変位により運動が非調和的になり, 結合が解離する. 式 (7) が n を連続変数とした関数であると仮定し, その最大値を CO の結合が解離する振動エネルギーとして近似する. このとき, CO の結合が解離するのに必要な振動基底状態からのエネルギーを kJ mol^{-1} 単位で, 有効数字 4 桁で求めよ.

[問題2] 以下の文章を読み、問 A ～ E に答えよ．数値を答える場合は、最も適切な桁数の有効数字で答えよ．水の分子量は $M_w = 18.01$ ，Faraday 定数は $F = 96486 \text{ C mol}^{-1}$ ，気体定数は $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とする．

絶対温度 T において、純粋な水で気液平衡が成り立つとき、式 (1) のように両相の水の化学ポテンシャルは等しい．

$$\mu_{W, \text{liq}}(T, p^*, 1) = \mu_{W, \text{gas}}(T, p^*, 1) \quad (1)$$

p^* は T における純粋な水の蒸気圧である．両辺の第三の変数は両相の水のモル分率が 1 であることを示す．次に、ある難蒸発性の溶質が液相にだけ含まれる系を考える．液相中の水の化学ポテンシャルは水のモル分率 x_w に応じて変化するため、式 (2) の気液平衡が成り立つ圧力 p_{new} は p^* とは異なる．

$$\mu_{W, \text{liq}}(T, p_{\text{new}}, x_w) = \mu_{W, \text{gas}}(T, p_{\text{new}}, 1) \quad (2)$$

式 (1) の右辺と式 (2) の右辺の差は、式 (3) のように計算可能である．

$$\mu_{W, \text{gas}}(T, p_{\text{new}}, 1) - \mu_{W, \text{gas}}(T, p^*, 1) = \int_{p^*}^{p_{\text{new}}} \left(\frac{\partial \mu_{W, \text{gas}}}{\partial p} \right)_T dp \quad (3)$$

このとき、式 (1) の左辺と式 (2) の左辺の差も、式 (3) の右辺に等しいので、

$$\mu_{W, \text{liq}}(T, x_w) - \mu_{W, \text{liq}}(T, 1) \approx \int_{p^*}^{p_{\text{new}}} \left(\frac{\partial \mu_{W, \text{gas}}}{\partial p} \right)_T dp \equiv RT \ln(a_w) \quad (4)$$

となる．ここで、 a_w は水溶液中の水の活量（Raoult 則基準）である．また、式 (4) の最左辺では、液体の体積が気体の体積に比べて小さいため圧力依存性が無視されている．このように、水溶液中の水の活量の変化が水溶液と平衡にある気相の水の蒸気圧から計算できる．

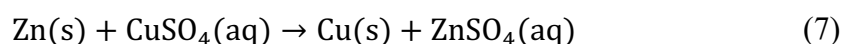
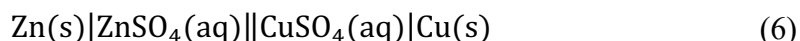
$\text{CuSO}_4(\text{s})$ が質量モル濃度 m_s [mol kg^{-1}] で溶かされた水溶液で完全電離している状況を考える．一定の温度と圧力の下で、 CuSO_4 の濃度が変わるとき、 CuSO_4 の平均活量係数 ($\gamma_{\pm}$) と水の活量は、次の Gibbs-Duhem の式を満たすように変化する．

$$\frac{1000}{M_w} d(\ln a_w) + 2m_s d\left(\ln \frac{m_s}{m^{\ominus}} + \ln \gamma_{\pm}\right) = 0$$

(5)

ここで、 $d()$ は微小変化を表し、例えば $d(\ln a_w)$ は水の活量の自然対数の微小変化である。 $m^\ominus$ は標準質量モル濃度 (1 mol kg^{-1}) である。 m_s が 0 に近づく極限で $\gamma_{\pm}$ は 1 に収束する (溶質の活量係数は Henry 則基準である)。

電解質の平均活量係数は次の式 (6) のような化学電池の記述に重要である。
式 (7) は式 (6) の反応を示す。



式 (7) の反応の標準反応エントロピー ($\Delta S^\ominus$) は、 $T = 298 \text{ K}$ 、標準圧力の下で、 $-21.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ である。この電池の標準電池電位 (標準起電力 $E_{\text{cell}}^\ominus$) は 298 K で $+1.100 \text{ V}$ である。一般の濃度では、この電池の電池電位 (起電力 E_{cell}) を次の式 (8) と式 (9) で計算する。

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^\ominus - \frac{RT}{\nu F} \ln Q \quad (8)$$

$$Q = \frac{(a_{\text{Zn}^{2+}(\text{aq})})(a_{\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})})(a_{\text{Cu(s)}})}{(a_{\text{Zn(s)}})(a_{\text{Cu}^{2+}(\text{aq})})(a_{\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})})} \quad (9)$$

Q は反応商 (反応比) である。 ν は式 (7) を二つの半反応に分離した時の電子の量論係数である。 a_Y は化学種 Y の活量であり、その定義は式 (5) で現れる溶質の活量と同じである。表 1 には、二つの濃度条件 (I と II) で得られる電池電位が示されている。

表 1 電解質水溶液濃度と蒸気圧と電池電位の関係 (298K の値)。

	濃度条件 I	濃度条件 II
$m_s, \text{ZnSO}_4(\text{aq}) / \text{mol kg}^{-1}$	1.200	1.200
$m_s, \text{CuSO}_4(\text{aq}) / \text{mol kg}^{-1}$	0.200	0.300
CuSO_4 水溶液の蒸気圧 / Pa	3130.4	3125.4
電池電位 $E_{\text{cell}} / \text{V}$	1.018	ア

問 A 式 (4) について、以下の (a) ~ (b) に答えよ。ただし、水の気体を理想気体として扱う。

- (a) 式 (4) から導出して, a_w を p^* および p_{new} の関数で表せ.
- (b) Raoult 則が成り立つとき, x_w , p^* , および p_{new} の間の関係式を示せ.

問 B 表 1 の濃度条件 II と濃度条件 I における水の活量の比 ($a_{w(\text{II})}/a_{w(\text{I})}$) を数値で答えよ. ただし, 水の気体は理想気体として扱う.

問 C 表 1 の濃度条件 II で示される電池電位の値 (ア) を求めよ. ただし, 電解質の正イオンと負イオンの活量係数は平均活量係数に等しいとし, 式 (5) を次の様に近似して用いよ.

$$-\frac{1000}{M_w} \{ \ln(a_{w(\text{II})}) - \ln(a_{w(\text{I})}) \}$$

$$\approx 2 \left(\frac{m_{s,\text{I}} + m_{s,\text{II}}}{2} \right) \{ \ln(m_{s,\text{II}} \gamma_{\pm,\text{II}}) - \ln(m_{s,\text{I}} \gamma_{\pm,\text{I}}) \}$$

ここで, $m_{s,\text{I}}$ と $\gamma_{\pm,\text{I}}$ は濃度条件 I における電解質の質量モル濃度と平均活量係数であり, 濃度条件 II についても同様に表現されている.

問 D 式 (7) の反応の標準反応エントロピー ($\Delta S^\ominus$) の値を用いて, $T = 298$ K での標準電池電位 (標準起電力) の絶対温度変化による変化率 $\left(\frac{\partial}{\partial T} E_{\text{cell}}^\ominus \right)_p$ の値を求めよ.

問 E 一定温度 $T = 298$ K, 標準圧力の下で, 式 (8) の Q が 1 になる条件で, 式 (7) で表される反応をごくわずかに Cu(s) が増加する方向へ自発的 (非可逆的) に進めると, Cu(s) 1 mol 当たり電気的工作 80 kJ を外部電気回路にした. この条件で, 式 (7) の反応で Cu(s) 1 mol が生成したときの熱の出入りを kJ 単位で答えよ. ただし, このときの仕事は電気的工作と体積変化による仕事だけであるとし, 系に熱が吸収される場合の符号をプラスとせよ.