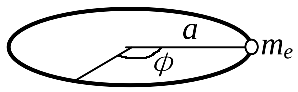
［物理化学 II（専門）］（全 2 題）

［問題 1］

半径aの円環上に束縛されて運動する自由電子の運動を考える。電子の質量をm_e、　Planck 定数をhとすると、円環の角度ϕ方向の Schrödinger 方程式は、

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m_e a^2}\frac{d^2}{d\phi^2}\varphi(\phi)=E\varphi(\phi)$$



であり、$\alpha=\dfrac{h^2}{8\pi^2 m_e a^2}$とおくと、その解は量子数 $n\leq 3$ に対して、以下のように与えられる。

n	固有値	固有関数
0	0	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$
1	α	$\frac{1}{\sqrt{\pi}}\cos\phi$、$\frac{1}{\sqrt{\pi}}\sin\phi$
2	4α	$\frac{1}{\sqrt{\pi}}\cos 2\phi$、$\frac{1}{\sqrt{\pi}}\sin 2\phi$
3	9α	$\frac{1}{\sqrt{\pi}}\cos 3\phi$、$\frac{1}{\sqrt{\pi}}\sin 3\phi$

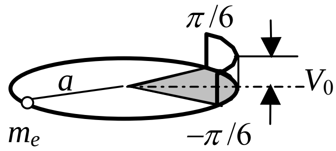
各固有関数は –π から +π まで積分した時に１になるように規格化してある。この円環上の自由電子モデルを用いて、ベンゼンのπ電子（６個）の電子状態を近似する。以下の問に答えよ。

問 A　ベンゼンのπ電子は、電子基底状態では円環に沿って一様に分布していることを示せ。

問 B　ベンゼンの電子基底状態のエネルギー値を答えよ。

問 C　ベンゼン環の角度 $\varphi=0$ の炭素原子に置換基を付けた結果、各軌道の電子は

$$H'=\begin{cases} V_0 \quad \left(-\pi/6 \le \varphi \le \pi/6\right) \\ \\ 0 \quad \left(-\pi \le \varphi \le -\pi/6, \pi/6 \le \varphi \le \pi\right) \end{cases}$$



なる摂動を受けたとする（$|V_0|<<\alpha$）。軌道 n=0、1 について、１次摂動の範囲内でエネルギーの増分を計算せよ。

問 D　１次摂動の範囲内で、軌道 n=0 の波動関数 φ_0 を求めた（n>2 の波動関数は関与しないと近似してある）。下記の空欄［ァ］から［ェ］に入る数式を答えよ。

$$\varphi_0 = N_0\left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}} + \boxed{\text{ア}}\frac{\cos\phi}{\sqrt{\pi}} + \boxed{\text{イ}}\frac{\sin\phi}{\sqrt{\pi}} + \boxed{\text{ウ}}\frac{\cos 2\phi}{\sqrt{\pi}} + \boxed{\text{エ}}\frac{\sin 2\phi}{\sqrt{\pi}}\right)$$

N_0 は φ_0 の規格化定数である。

ただし、１次摂動の範囲内において、軌道 n=0 の波動関数 φ_0 は、

$$\varphi_0 = \varphi_0^{(0)} - \sum_{i\neq 0} \frac{\left\langle \varphi_i^{(0)} \middle| H' \middle| \varphi_0^{(0)} \right\rangle}{E_i^{(0)} - E_0^{(0)}} \varphi_i^{(0)}$$

で与えられる。ここで、$\varphi_n^{(0)}$ と $E_n^{(0)}$ は摂動がない場合の軌道 n の波動関数とエネルギーである。

問 E　置換基の付加により、軌道 n=0 上の電子分布はどのように変化するかを答えよ。ただし、置換基結合部位と、そのパラ位の領域に関して、V_0 の符号が正の場合と負の場合にわけて定性的に記述すること。

[問題 2]

1 成分系の 2 相平衡について考えよう。

問 A　2 相の共存曲線に沿った温度 T・圧力 P の変化について、

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$$

が成立することを証明せよ。ただし、ΔH、ΔS、ΔV は、それぞれ、モル当りの転移に対応するエンタルピー、エントロピー、体積の変化である。

問 B　平衡にある 2 相の一方が気体である場合を考える。

（１）　気相のモル体積が、もう一方の相のものよりはるかに大きい

（２）　気相は希薄で、理想気体とみなすことができる

（３）　考えている温度・圧力範囲でΔH は変化しない

という 3 つの条件が満たされているとき、2 相共存曲線上で

$$P = P_0 \exp\left(\frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)\right) \tag{1}$$

が成り立つことを示せ。ただし、R は気体定数であり、ΔH は気相への変化に対応するように取るものとする。また、T_0 と P_0 は、それぞれ、基準とする温度と圧力である。

問 C　水の沸点は 1 気圧で 373 K である。気化熱が 41 kJ mol^{-1} で一定であると仮定した場合、問 B の結果を用いて、300 K での蒸気圧を有効数字 1 桁で推算せよ。R = 8.3 J mol^{-1} K^{-1} としてよい。

問 D　問 B の 3 つの条件の内、(３)を

（３’）　考えている温度・圧力範囲でΔS は変化しない

に変更し、ΔS を気相への変化に対応するように取ると

$$P = P_0 \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\ln\left(\frac{T}{T_0}\right)\right) \tag{2}$$

が成り立つことを示せ。