［物理化学Ⅱ（専門）］　（全２題）

[問題 1]

水または水溶液でできた液滴と水蒸気の平衡を考察する．下記の説明を読んで問 A～D に答えよ．

半径 r の球状水滴が温度 T，全圧 P_0（常に一定）の大気中で熱平衡にあるとする．また，水のモル体積を $\bar{V}$ とする．このときの大気中の水の分圧の大きさ $P_{\mathrm{G}}(r)$ を以下のように求める．

まず，水滴の半径が r から $r+dr$ に微小に変化するとき，表面積の増加に必要な仕事 w は，表面張力 Γ（$\Gamma > 0$）と液滴表面積の微小変化 dS の積で与えられる．

$$w = \Gamma dS = \Gamma d(4\pi r^2) \tag{1}$$

この表面張力により，球状液滴に内向きの圧力がかかり，液滴内外の圧力差 ΔP を作りだす．ここで ΔP は，r 及び Γ を用いて次式で与えられる．

$$\Delta P = \frac{w}{dV} = \boxed{（ア）}\ \frac{\Gamma}{r} \tag{2}$$

ここで，dV は r の変化にともなう液滴の体積変化である．

さて，一般に圧力が加わると，化学ポテンシャル μ が変化する．このとき，温度一定の条件下で，以下の関係式が成り立つ．

$$d\mu = \boxed{（イ）}\ dP \tag{3}$$

半径 r の液滴中の水の化学ポテンシャルが，平らな水面（$r=\infty$）を持つ水の化学ポテンシャルより，$\Delta\mu_{\mathrm{L}}$ だけ大きいとする．$\Delta\mu_{\mathrm{L}}$ は，温度一定のとき，液滴中の水のモル体積 $\bar{V}_{\mathrm{L}}$ と r，及び，Γ を用いて次式のように表される．

$$\Delta\mu_{\mathrm{L}} = \boxed{（ウ）} \tag{4}$$

ここで，$\bar{V}_{\mathrm{L}}$ の圧力依存性は無視した．また，大気中の水蒸気圧を，水の飽和蒸気圧 $P_{\mathrm{G}}^{\infty} = P_{\mathrm{G}}(\infty)$ から $P_{\mathrm{G}}(r)$ に変化させる．そのときの水蒸気の化学ポテンシャルの変化 $\Delta\mu_{\mathrm{G}}$ は，気体定数 R，T，P_{G}^{∞}，および $P_{\mathrm{G}}(r)$ を用いて次式のように与えられる．

$$\Delta\mu_{\mathrm{G}} = \boxed{（エ）} \tag{5}$$

ここで，気体は理想気体と仮定した．液滴中の水と水蒸気が平衡にあることに注意すると，大気中の水の分圧 $P_{\mathrm{G}}(r)$ は次式で表される．

$$P_{\mathrm{G}}(r) = P_{\mathrm{G}}^{\infty}\boxed{（オ）} \tag{6}$$

問 A　空欄（ア）～（オ）に適当な数や式を与えよ．ここで，式においては説明文に現れるパラメータを用いよ．

問 B　飽和水蒸気圧 P_{G}^{∞} の下で，純粋な水でできた球状液滴は成長する（水蒸気が液滴に凝結する）か，あるいは蒸発するか，理由とともに記せ．

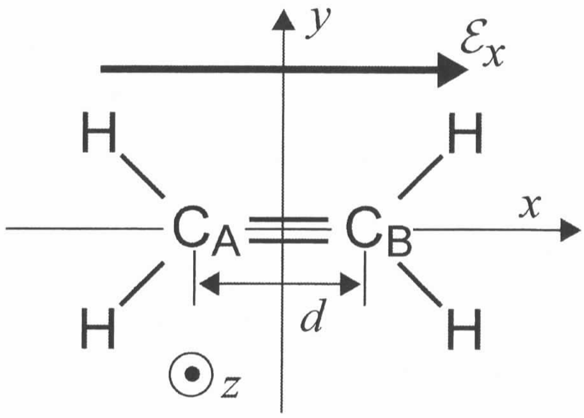
問 C　問 B の液滴に不揮発性溶質が少量溶け込み，水のモル分率が x になったとする．様々な大きさの液滴について，その変化を観察したところ，半径 r_{C} を境に，球状液滴の挙動は蒸発から成長へと変化した．そのときの r_{C} を求めよ．このとき，溶液は理想溶液と仮定し，表面張力を Γ' とする．また水の部分モル体積を $\bar{V}_{\mathrm{L}}$ とする。

問 D　濃度が 3.0 質量% の塩化ナトリウム水溶液の液滴を考える．温度 293 K におけるこの液滴の半径 r_{C} を有効数字２桁まで計算せよ．水の部分モル体積は 18.0 cm^3，気体定数は 8.31 J K^{-1} mol^{-1}，塩化ナトリウム水溶液の表面張力は　73.5×10^{-3} N m^{-1} である．実際の塩化ナトリウム水溶液はあきらかに理想溶液とは異なる挙動を示すが，ここでは理想溶液であるとして計算せよ．H，O，Na，Cl の原子量をそれぞれ 1.0，16.0，23.0，35.5 とする．

［問題２］

以下の文章を読んで、問 A〜E に答えよ．

エチレンの π 電子の電子状態をヒュッケル法により調べることを考える．エチレン分子は，図のように，重心を原点に，また，xy 平面上に炭素間結合軸が x 軸に沿うように置かれている．また，炭素間距離を d とする．



エチレンの π 分子軌道を形成する二つの炭素原子 C_A 及び C_B の p_z 軌道の波動関数をそれぞれ ϕ_A 及び ϕ_B とする．このとき，π 分子軌道は以下のような一般的な形で表される．

$$\psi = c_A\phi_A + c_B\phi_B \tag{1}$$

ここで，c_A 及び c_B は LCAO 係数であり，実数とする．また，ϕ_A と ϕ_B は規格化された実関数で，それらの間の重なり積分は無視できるとする．

分子軌道 ψ のハミルトニアン $\hat{H}$ の期待値は，軌道エネルギー ϵ である．すなわち，

$$\epsilon = \frac{\int \psi \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi\psi d\tau} = \frac{c_A{}^2\alpha + 2c_Ac_B\beta + c_B{}^2\alpha}{c_A{}^2 + c_B{}^2} \tag{2}$$

ここで，$\int f d\tau$ は任意の関数 f の空間積分である．また，α はクーロン積分

$$\alpha = \int \phi_A \hat{H} \phi_A d\tau = \int \phi_B \hat{H} \phi_B d\tau \tag{3}$$

であり，β は共鳴積分

$$\beta \equiv \int \phi_A \hat{H} \phi_B d\tau = \int \phi_B \hat{H} \phi_A d\tau \tag{4}$$

である．

問 A　変分原理に基づき，ϵ が極小となるときの係数 c_{A} と c_{B} を決定する．この変分の手続きは，永年方程式と呼ばれる連立一次方程式を解くことに帰着される．ここで永年方程式は行列の形で以下のように表される．

$$\mathbf{HC}=\mathbf{0} \tag{5}$$

$$\mathbf{H}=\begin{pmatrix} h & v \\ v & h \end{pmatrix} \quad \mathbf{C}=\begin{pmatrix} c_{\mathrm{A}} \\ c_{\mathrm{B}} \end{pmatrix} \quad \mathbf{0}=\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \tag{6}$$

式 (5) 及び (6) の導出を示し，行列要素 h 及び v を，ϵ，α，及び β のうち適当なものを用いて表せ．

問 B　永年方程式の行列 $\mathbf{H}$ の行列式 $\det(\mathbf{H})$ が 0 ，すなわち

$$\det(\mathbf{H})=0 \tag{7}$$

のときに，永年方程式は解を持つ．式 (7) を ϵ に関して解くことにより，軌道エネルギーが求まる．すべての軌道エネルギー及び π 電子エネルギー E_{π} （π 軌道を占めるすべての電子エネルギーの和）を α 及び β を用いて表せ．ここで，$\beta<0$ である．

問 C　図 のように，x 軸方向に弱い一様電場 $\mathcal{E}_x$ をかけることを考える．このとき，$\mathcal{E}_x$ と p_z 軌道の電子の相互作用により，C_A 及び C_B 原子の p_z 軌道のクーロン積分が，それぞれ $\alpha+\Delta\alpha$ 及び $\alpha-\Delta\alpha$ と変化した．ただし，β は変化しないとする．一様電場 $\mathcal{E}_x$ の下での π 電子エネルギー E'_{π} を，α，β，及び $\Delta\alpha$ を用いて表せ．

問 D　弱い一様電場 $\mathcal{E}_x$ の下では，電子の分極により生じた x 軸方向の誘起双極子モーメント $\mu_x^{\mathrm{ind}}=\alpha_{xx}^{\mathrm{pol}}\mathcal{E}_x$ と一様電場 $\mathcal{E}_x$ が相互作用して安定化する．ここで $\alpha_{xx}^{\mathrm{pol}}$ は分子の分極率の xx 成分であり，$\mathcal{E}_x$ に依存しない係数である．一様電場を 0 から $\mathcal{E}_x$ まで増やしたときの安定化エネルギー ΔE^{pol} を，分子の分極率 $\alpha_{xx}^{\mathrm{pol}}$ と一様電場 $\mathcal{E}_x$ を用いて表せ．

問 E　問 B 及び C で得られる一様電場 $\mathcal{E}_x$ の下での π 電子の安定化エネルギー $E'_{\pi}-E_{\pi}$ と，問 D で導いた安定化エネルギー ΔE^{pol} を比較することにより，π 電子の分極率 $\alpha_{xx}^{\mathrm{pol}}$ を β，d，及び電気素量 e を用いて表せ．ただし，以下のことに注意する．一様電場 $\mathcal{E}_x$ と p_z 軌道の電子の相互作用により生じたクーロン積分の変化 $\Delta\alpha$ は，式 (8) のように表わされる．すなわち，C_A 原子の場合，

$$\Delta\alpha = \int_{-\infty}^{\infty} \left[-e\Phi(x)\rho_{\mathrm{A}}(x) \right] dx \tag{8}$$

$$\rho_{\mathrm{A}}(x) = \int_{-\infty}^{\infty} dy \int_{-\infty}^{\infty} dz \phi_{\mathrm{A}}(x,y,z)\phi_{\mathrm{A}}(x,y,z) \tag{9}$$

$$\Phi(x) = -\mathcal{E}_x x \tag{10}$$

であり， $\Phi(x)$ は一様電場 $\mathcal{E}_x$ の静電ポテンシャルである．また，$\rho_{\mathrm{A}}(x)$ は p_{z} 軌道の分布の x 成分であり，原子の位置を中心として対称であるとする．必要ならば，Taylor 展開

$$f(r) = f(r_0) + \left.\frac{df(r)}{dr}\right|_{r=r_0} (r - r_0) + \frac{1}{2} \left.\frac{d^2 f(r)}{dr^2}\right|_{r=r_0} (r - r_0)^2 + \cdots \tag{11}$$

を用いよ．

問題文　訂正　指示

物理化学　ＩＩ　[問題１]　問Ｃの文を２箇所訂正する。

２行目　　（訂正前）様々な大きさの
　　　　　（訂正後）xが一定で様々な大きさの

３－４行目　　（訂正前）r_cを求めよ.

　　　　　　　（訂正後）r_cを求め，半径と蒸発・成長の挙動の関係について短く述べよ。