

[物理化学 I (基礎)] (全 2 題)

[問題 1] 図 1 は、周期表第 2 周期の原子 A および B の原子軌道、およびそれらからなる異核 2 原子分子 AB の分子軌道のエネルギー準位を模式的に示したものである。この図に関する以下の文章を読み、問 A~G に答えよ。

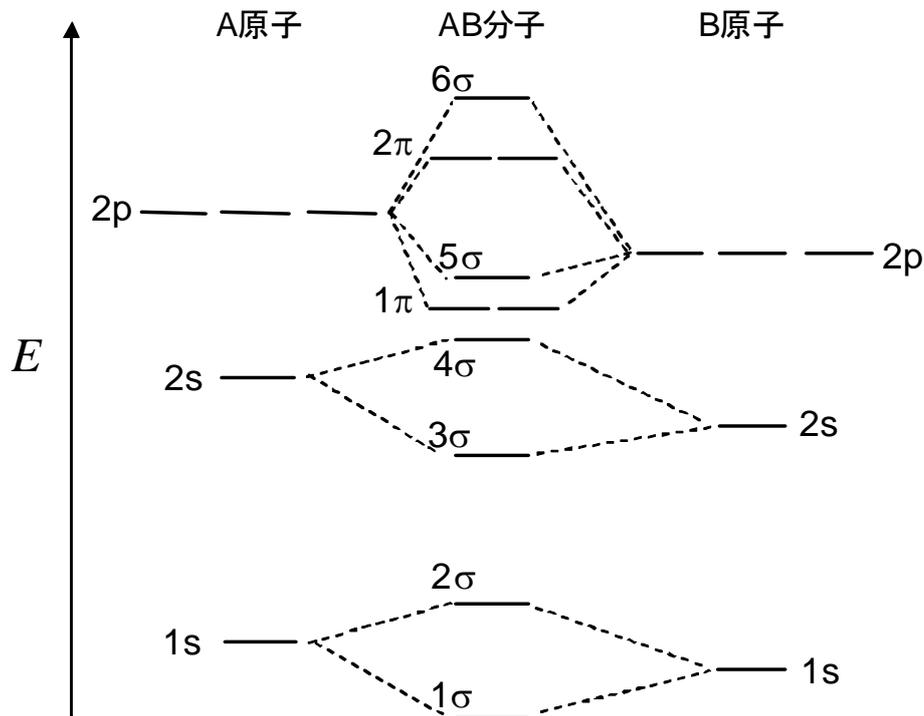


図1 異核2原子分子の分子軌道エネルギー準位の模式図.

AB 分子の分子軌道を ψ ，原子 A および B の原子軌道をそれぞれ ϕ_A ， ϕ_B とする。単純 LCAO-MO 法では、 ψ を ϕ_A ， ϕ_B の線形結合で近似する。

$$\psi = c_A \phi_A + c_B \phi_B \quad (1)$$

これに変分法を適用して LCAO 係数 c_A ， c_B の最適値を決定しよう。変分法は、ハミルトニアン H の最低固有値 E_0 と任意の規格化された波動関数のエネルギー期

待値 E_T との間に、常に次の (2) の関係が成り立つことに基づいている。

$$E_T \quad (\text{ I }) \quad E_0 \quad (2)$$

分子軌道のエネルギーを E ，共鳴積分を β ，重なり積分を S ，クーロン積分を α_i (ただし i は **A** または **B** を指す) とすると，問題は次の永年方程式

$$\begin{vmatrix} \alpha_A - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha_B - E \end{vmatrix} = 0 \quad (3)$$

を解くことに帰着し， $S = 0$ の近似のもとでは

$$E = (\quad \quad \quad \text{ II } \quad \quad \quad) \quad (4)$$

の解を得る。

問 A (I) にあてはまる不等号を次の { } 内より 1 つ選び (a)~(d) の記号で答えよ。

$$\{ (a) < \quad (b) > \quad (c) \leq \quad (d) \geq \quad \}$$

問 B 以下で i および j は **A** または **B** を指し， $i \neq j$ とする。(3) 式に現れる α_i ， β ， S として適当な式を次の { } よりそれぞれ 1 つずつ選び (a)~(d) の記号で答えよ。 H を対応するハミルトニアンとし，空間積分を $\int \cdots dr$ であらわす。

$$\{ (a) \int \phi_i^* H \phi_j dr \quad (b) \int \phi_i^* H \phi_i dr \quad (c) \int \phi_i^* \phi_j dr \quad (d) \int \phi_i^* \phi_i dr \}$$

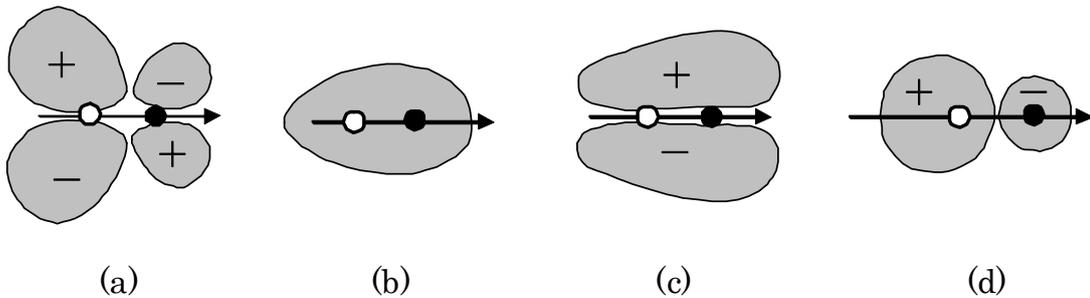
問 C (II) に当てはまる式を答えよ。 $S = 0$ と近似し $\alpha_A \neq \alpha_B$ とせよ。

問 D ϕ_A を A 原子の $2p_z$ 軌道とした場合, $|\beta|$ の値が軌道対称性によりゼロになる B 原子の軌道 ϕ_B を次の { } から選べ. 該当するものすべてを (a) ~ (e) の記号で答えよ. ただし AB 分子の分子軸方向を z 軸にとる.

{ (a) $1s$ (b) $2s$ (c) $2p_x$ (d) $2p_y$ (e) $2p_z$ }

問 E (4) 式から, $(\alpha_A - \alpha_B)^2 \gg \beta^2$ の条件下での分子軌道エネルギー E の近似的な表式を導き, $|\alpha_A - \alpha_B|$ が非常に大きい原子軌道の組み合わせの場合は, 軌道混成の程度が小さくなることを示せ. ただし, $\alpha_A > \alpha_B$ とし, 展開式 $(1+x)^{\frac{1}{2}} = 1 + \frac{x}{2} - \frac{x^2}{8} + \dots$ を用いよ.

問 F 図 1 の AB 分子の 2π 軌道の模式図として最も適当なものを下図の (a) ~ (d) より一つ選び記号で答えよ. 矢印を分子軸とし, 白丸は A 原子核, 黒丸は B 原子核を指す. +- の符号は波動関数の位相をあらわす.



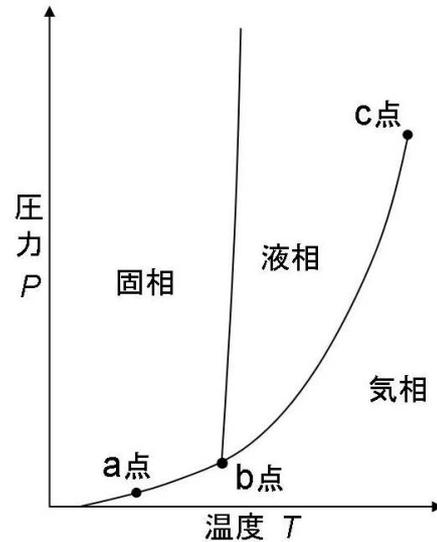
問 G 一酸化窒素分子とその一価のカチオン分子の電子基底状態の電子配置を下の例にならって示し, それぞれの結合次数を求めよ.

(例) $(1\sigma)^2(2\sigma)^2(1\pi)^2 \dots$

[問題 2] 以下の文章を読んで下記の間 A~D に答えよ.

(a) 右の P - T 相図はそれぞれの温度・圧力における熱力学的に最も安定な相を表している. 例えば **a** 点は固相と気相が安定に共存する昇華曲線上に存在する. この曲線上に沿って温度 T と圧力 P が変化する場合の化学ポテンシャル μ の変化は次のように表される.

$$\begin{aligned} d\mu &= \left(\frac{\partial\mu}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_P dT \\ &= [\text{ I }] dP + [\text{ II }] dT \end{aligned} \quad (1)$$



式(1)から dP と dT の関係式をモル昇華体積変化 $\Delta V_{g\leftarrow s}$, モル昇華エンタルピー変化 $\Delta H_{g\leftarrow s}$ (ともに固体から気体に向かう変化量) および温度 T を用いて次のように表すことができる.

$$dP = [\text{ III }] dT \quad (2)$$

気・液・固相が共存する **b** 点は[ア]点と呼ばれる. **b** 点と **c** 点を結ぶ曲線では気相と液相が安定に共存し、この曲線は[イ]曲線と呼ばれる. [イ] 曲線の上限である **c** 点は[ウ]点と呼ばれ、これ以上の温度・圧力では気相と液相の境界が現れない.

(b) 互いに反応しない物質 **A** と **B** の 2 成分混合系が、温度 T で気液平衡にあるとする。両成分はともに液相と気相に含まれ、非電解質とする。気相における **A** の分圧を P_A と表し、**A** のみを含む純粋な物質の気液平衡における蒸気圧を P_A^* とする。気相を理想気体として考えるとき、液相にある **A** の化学ポテンシャルは、 P_A^* , P_A と気体定数 R , 温度 T , 純粋な **A** の化学ポテンシャル μ_A^* により次の式で表される。

$$\mu_A = \mu_A^* + [\quad \text{IV} \quad] \quad (3)$$

理想溶液である場合、 P_A は溶液中の **A** のモル分率 x_A と P_A^* で

$$P_A = [\quad \text{V} \quad] \quad (4)$$

と表される。実際の混合溶液では理想溶液として振舞うものはごくまれだが、次のような 2 つの法則性が一般に成立する。モル分率 x_A が [エ] に近い場合には式(4)がよい近似となる。モル分率 x_A が [オ] に近い場合には、 P_A は [カ] の単位を持つヘンリー定数 K_A と x_A を用いて

$$P_A = [\quad \text{VI} \quad] \quad (5)$$

と近似される。

問 A [I] から [VI] に適当な式を求めよ。ただし、内部エネルギー、ヘルムホルツの自由エネルギー、ギブスの自由エネルギー、エンタルピー、エントロピーに対してそれぞれ U, F, G, H, S を、圧力、温度、体積に対してそれぞれ P, T, V を用いよ。ここでは示量的な変数や関数は 1 モルあたりの量を表すことにする。 $R, x_A, P_A, P_A^*, K_A, \Delta V_{g \leftarrow s}, \Delta H_{g \leftarrow s}$ 等も用いてよい。

問 B [ア]から[カ]に当てはまる最も適切な数値または語句を書け.

問 C ある純粋な物質の P - T 相図において, 昇華曲線が a 点 (P_a, T_a) を通り, b 点の温度は T_b であるとする. モル昇華エンタルピー変化 $\Delta H_{g \leftarrow s}$ が $T_a \leq T \leq T_b$ の範囲で一定であるとして, (2)式から b 点の圧力 P_b を表す式を導出せよ. 計算の過程, 必要な近似とその理由等を明記すること.

問 D (b)で記した 2 成分混合系の蒸気圧 P_A を縦軸に, モル分率 x_A を横軸にして, P_A 曲線の概要を描こう. 解答用紙には右図の様式を用いよ.

① 先ず混合系が理想溶液として振舞う場合の P_A 曲線を一点鎖線 (— · —) で描け.

② 次に実在溶液で、理想溶液で予測される値より常に低い場合の P_A 曲線を実線 (——) で描け.

③ さらに, K_A の値と実在溶液の P_A 曲線の関係を明確にするための補助線 1 本を破線 (---) で記入し, K_A の位置を図中に示せ.

