

[物理化学Ⅱ (専門)] (全 2 題)

[問題 1] 図 1 はある純物質の相図 (phase diagram) を模式的に表している。この図に関する以下の問 A ~ F に答えよ。

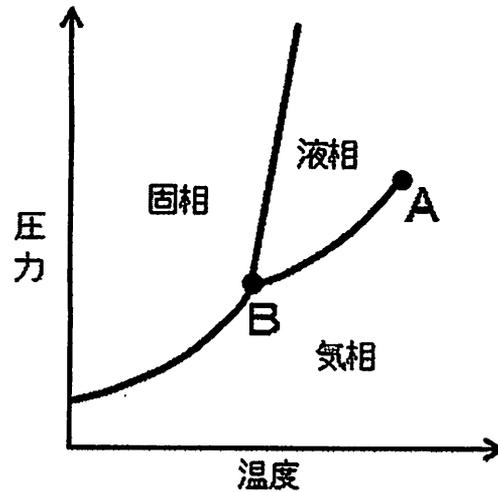


図 1

問 A 任意の 2 相の境界で成り立つ式,

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m} \quad (1)$$

を平衡下での 2 相の化学ポテンシャル (chemical potential) の関係から導け。ただし、 P は圧力、 T は温度、 ΔS_m 、 ΔV_m は相転移に伴うモルエントロピー (molar entropy) およびモル体積 (molar volume) の変化量を示す。

問 B 図 1 では固相 - 液相共存線 (solid-liquid coexistence curve) の勾配は正の値をとるが、物質によってはこの勾配が負の値をとる場合もある。固相 - 液相共存線の勾配の符号と融解時の体積変化の関係について(1)式に基づいて記せ。

問 C A 点の名称を記せ。また、気相 - 液相共存線に沿って低温側から A 点に近づく場合、A 点近傍で気相と液相の密度 (density) および液体の蒸発エンタルピー (enthalpy of vaporization) は一般にどのようなふるまいを示すか、100 字程度で記せ。

- 問D 100 atmの圧力下での氷の融点(単位K)を(1)式を用いて有効数字4桁で求めよ。計算過程も明確に記すこと。
必要であれば次の□内の値を用い、また水と氷の密度および氷の融解エンタルピーは1 atmから100 atmの間で圧力に依存しないと仮定せよ。また、1 atmの圧力下での氷の融点を0 °Cとする。

0 °C = 273.15 K
1 atm = 1.01325 × 10 ⁵ Pa
0 °Cにおける水の密度 0.99984 g cm ⁻³
0 °Cにおける氷の密度 0.91680 g cm ⁻³
氷の融解エンタルピー 6.0068 kJ mol ⁻¹
水のモル質量 18.0153 g mol ⁻¹

- 問E 次の表は様々な純物質液体の1 atmでの沸点と蒸発エンタルピー (entropy of vaporization) を示したものである。空欄(a)-(c)に当てはまる物質名を下の { } 内より選んで答えよ。特に分子間相互作用と蒸発エンタルピーの関係に注意し、選んだ理由も記すこと。

	塩素 (dichlorine)	ヘキサン (hexane)	四塩化炭素 (carbon tetrachloride)	(a)	(b)	(c)
沸点 (K)	239	342	350	352	353	374
蒸発エンタルピー (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	85.4	84.4	85.8	110	87.2	60.7

{ ギ酸, エタノール, ベンゼン, 窒素 }
{formic acid, ethanol, benzene, dinitrogen}

- 問F 図1のB点の名称を記せ。また一般にB点の近傍で、固相-気相共存線の勾配は液相-気相共存線の勾配よりも大きく、次の(2)式が成り立つ。

$$\frac{\left(\frac{dP^S}{dT}\right)}{\left(\frac{dP^L}{dT}\right)} > 1 \quad (2)$$

(1)式に基づいて(2)式を導け。ただし、 P^S は固相の圧力、 P^L は液相の圧力を指す。気体は理想気体とみなし、固相と液相のモル体積は気相のモル体積に比べて無視できると考えよ。

[問題 2] 次の文章を読み、以下の問 A~E に答えよ。

2原子分子の分子内振動(intramolecular vibration)を考察する。結合長の平衡位置からの変位を x としてポテンシャルエネルギー曲線 (potential energy curve) $V(x)$ を図 1 に示すような Morse 関数であると仮定する。これは x のべき級数に展開される。

$$V(x) = D \left\{ 1 - \exp \left(-\sqrt{\frac{k}{2D}} x \right) \right\}^2 = \frac{1}{2} kx^2 - \frac{k}{2} \sqrt{\frac{k}{2D}} x^3 + \frac{7k^2}{48D} x^4 - \dots \quad (1)$$

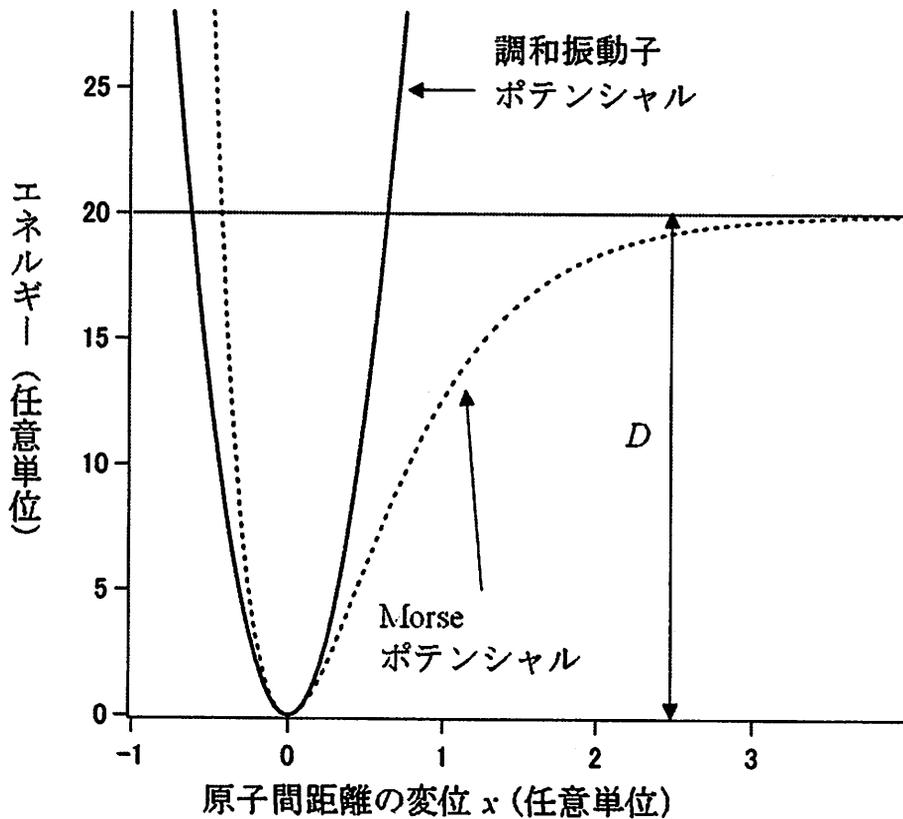


図 1 ポテンシャルエネルギー曲線

ここで、 D, k は分子に依存したパラメーターである。(1)式で変位の二乗項のみを考慮するのが調和振動子近似(harmonic oscillator approximation)である。調和振動子近似の場合の Schrödinger 方程式は(2)式であり、厳密に解ける。その固有関数 (eigenfunction) $\psi_n^{(0)}$ は、Hermite 多項式 H_n と規格化定数 N_n を用いて(3)式のように与えられ、(4)式のように規格直交化されている。

$$\hat{H}_0 \psi_n^{(0)} \equiv \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 \right] \psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \psi_n^{(0)} \quad (2)$$

$$\psi_n^{(0)} = N_n H_n(\alpha^{1/2} x) \exp\left(-\alpha \frac{x^2}{2}\right), \quad \alpha = \frac{\sqrt{\mu k}}{\hbar} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \langle m|n \rangle &\equiv \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_m^{(0)} \psi_n^{(0)} dx \\ &= N_m N_n \int_{-\infty}^{+\infty} H_m(\alpha^{1/2} x) H_n(\alpha^{1/2} x) \exp(-\alpha x^2) dx = \begin{cases} 1 & (m=n) \\ 0 & (m \neq n) \end{cases} \end{aligned} \quad (4)$$

\hat{H}_0 が無摂動の Hamiltonian, μ は換算質量(reduced mass), \hbar は Planck 定数を 2π で割った定数である. 量子数(quantum number) n はゼロ以上の整数のみが許され, n が大きいほどエネルギー固有値 $E_n^{(0)}$ (energy eigenvalue)は大きい.

調和振動子からのずれを, (1)式の変位の三乗項と四乗項を摂動(perturbation)として考慮しよう. その場合, 固有関数とエネルギー固有値は次のような Schrödinger 方程式を近似的に解いて求められる.

$$(\hat{H}_0 + \lambda \hat{H}') \psi_n \equiv \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 + \lambda \left(-\frac{k}{2} \sqrt{\frac{k}{2D}} x^3 + \frac{7k^2}{48D} x^4 \right) \right] \psi_n = E_n \psi_n \quad (5)$$

$\lambda \hat{H}'$ が摂動項(perturbation term)である. λ は無次元の摂動パラメーターである.

問 A $E_n^{(0)}$ を k , \hbar , n , μ で表せ. 導出過程の記述は不要である.

問 B 調和振動子近似のもとでは, 一つの光子を吸収して $n=0$ から $n=2$ の振動状態(vibrational state)へ遷移するのは禁制である. 一つの光子を吸収して振動状態が遷移する確率は遷移双極子能率 (transition dipole moment) の絶対値の二乗に比例するという原理に基づいてその理由を説明せよ. 本問および引き続き設問で次の Hermite 多項式の性質を用いてもよい.

$$H_0(y) = 1 \quad (6)$$

$$H_1(y) = 2y \quad (7)$$

$$yH_n(y) = nH_{n-1}(y) + \frac{1}{2}H_{n+1}(y) \quad (8)$$

$$y^2H_n(y) = n(n-1)H_{n-2}(y) + \frac{1}{2}(2n+1)H_n(y) + \frac{1}{4}H_{n+2}(y) \quad (9)$$

$$y^3H_n(y) = n(n-1)(n-2)H_{n-3}(y) + \frac{3}{2}n^2H_{n-1}(y) + \frac{3}{4}(n+1)H_{n+1}(y) + \frac{1}{8}H_{n+3}(y) \quad (10)$$

$$y^4H_n(y) = n(n-1)(n-2)(n-3)H_{n-4}(y) + n(n-1)(2n-1)H_{n-2}(y) + \frac{3}{4}(2n^2 + 2n + 1)H_n(y) + \frac{1}{4}(2n+3)H_{n+2}(y) + \frac{1}{16}H_{n+4}(y) \quad (11)$$

問 C 摂動項がある場合の波動関数 ψ_n とエネルギー固有値 E_n は、 λ のべき級数で展開できるとし、 $\psi_n^{(1)}$ を $\psi_m^{(0)}$ の線形結合で表わす。

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \lambda\psi_n^{(1)} + \lambda^2\psi_n^{(2)} + \dots \quad (12)$$

$$\psi_n^{(1)} = \sum_m c_{nm}^{(1)}\psi_m^{(0)} \quad (13)$$

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \quad (14)$$

エネルギー固有値の一次補正 $E_n^{(1)}$ は一般に次の式となる。導出過程を示せ。

$$E_n^{(1)} = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n^{(0)*} \hat{H}' \psi_n^{(0)} dx = \langle n | \hat{H}' | n \rangle \quad (15)$$

問 D (5)式の摂動が含まれる場合において、 $\lambda=1$ のとき、エネルギー固有値の一次補正 $E_n^{(1)}$ を k , \hbar , n , μ , D で表せ。

問 E (5)式において、 $\lambda=1$ のとき、二次の摂動まで取り入れたエネルギー固有値の補正は次のようになる。

$$E_n^{(1)} + E_n^{(2)} = -\frac{\hbar^2 k}{4D\mu} \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (16)$$

ある分子で、 $n=0$ から $n=1$ 、および $n=0$ から $n=2$ の振動状態への一光子吸収の遷移エネルギーが、それぞれ $\hbar\omega_{01}$ と $\hbar\omega_{02}$ であった。この結果と(16)式を利用して、その分子の解離エネルギー(dissociation energy)の目安となる D の値を ω_{01} 、 ω_{02} 、 k 、 \hbar 、 μ で表せ。