

[専門科目 (物理化学)] (全 2 題)

[問題 1] 以下の問 A, B に答えよ. 気体定数 R を $8.31 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ とし, 数値については必要なものには単位をつけ, 有効数字 2 桁で答えよ.

問 A 水のモル蒸発エンタルピー $\Delta_{\text{vap}}H$ は,

$$298 \text{ K}, 101 \text{ kPa} \text{ において, } \Delta_{\text{vap}}H = 44.0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$373 \text{ K}, 101 \text{ kPa} \text{ において, } \Delta_{\text{vap}}H = 40.7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

であり, 373 K における水の蒸気圧は 101 kPa である.

- (a) 101 kPa 下で 1.00 mol の水を 298 K から 373 K まで温度上昇させるのに必要な熱量を求めよ. この過程で水は液体状態を保ち, 液体状態の水の定圧熱容量 $C_p(\text{l})$ は温度によらず $75.2 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ であるとする.
- (b) 気体状態の水の定圧熱容量 $C_p(\text{g})$ を求めよ. $C_p(\text{g})$, $C_p(\text{l})$ はそれぞれ温度によらず一定であるとする.
- (c) 390 K における水の蒸気圧を求めよ. 373 K から 390 K の温度範囲で水のモル蒸発エンタルピーは一定であるとし, 以下のクラウジウスークラペイロンの式を用いよ. P は圧力, T は絶対温度である.

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{RT^2} \quad (1)$$

問 B 定圧熱容量 C_p と定容熱容量 C_v について考えよう. C_p と C_v の差は次式で表される.

$$C_p - C_v = \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (2)$$

P は圧力, V は体積, T は絶対温度, U は内部エネルギーである. 式(2)は

全ての系において成り立つ普遍的な式であり、① $(\partial U/\partial V)_T$ は圧力の単位をもつため内部圧と呼ばれ、物体中の分子間力の尺度となる。 内部圧は理想気体ではゼロであり、液体や固体では分子間力が強いため大きくなる。

- (a) 式(2)を変形して次式が導かれることを示せ。

$$C_P - C_V = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (3)$$

- (b) 下線部①について、次のファン・デル・ワールズ式に従う気体の内部圧を、導出過程を示しながら求めよ。 a 、 b は温度・圧力に依存しない定数である。

$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT \quad (4)$$

- (c) 式(4)に従う気体を一定温度の下で体積を V_1 から V_2 に可逆的に変化させたときの内部エネルギーの変化を求めよ。

[問題 2] 以下の問 A, B に答えよ.

問 A 紫外光 (光子エネルギー 21.2 eV) を光源として N_2 分子の光電子分光を行ったところ, 図 1 に示す三つのバンド(i)~(iii)が観測された. これらのバンドは, 軌道エネルギーの異なる①三つの分子軌道から電子が放出されるイオン化過程に対応しているが, (i)~(iii)の順序は軌道エネルギーの大小とは無関係に示している. 以下, 試料として用いた N_2 分子は全て振動基底状態にあったとする.

光電子スペクトルには, 電子を放出した軌道の結合性に関する情報が含まれている. 各バンドの振動構造の間隔 (図 1 の $\Delta_i \sim \Delta_{iii}$) と, 図 2 に示した半定量的な各軌道の結合性を考慮すると, バンド(i)は 軌道, バンド(ii)は 軌道からのイオン化に帰属できる. またバンド(iii)では顕著な (長く続く) 振動構造が現れているが, これもまた②電子を放出した軌道の結合性に関する情報を与える.

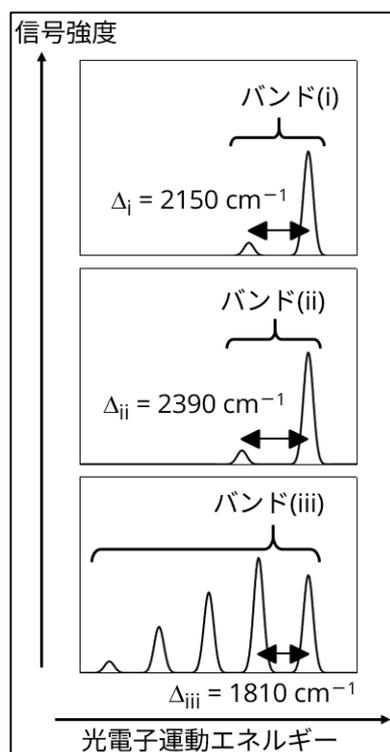


図 1. 観測された三つのバンド

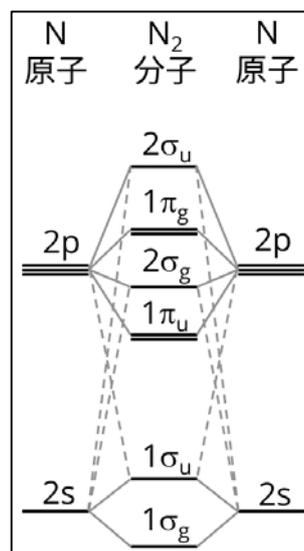


図 2. N_2 分子の分子軌道エネルギー準位

- (a) 下線部①に関して, イオン化が観測された三つの分子軌道を, 図 2 に示した軌道の記号で答えよ. ただし順序は問わない.

- (b) 下線部②に関して、強い結合性を示す軌道から電子が放出される場合に顕著な振動構造が現れるが、その理由を以下の語句を全て用いて 100 文字程度で述べよ。[平衡核間距離, 振動励起状態]
- (c) 文章中の空欄 , に入る適切な軌道の記号を、図 2 から選んで答えよ。

問 B 図 3(ア)のような、共役二重結合を $(N - 1)$ 個持つシアニン分子を考える (ただし $N \geq 2$)。窒素原子上にある非共有電子対と合わせて、このシアニン分子は合計 $2N$ 個の π 電子を持つ。これら π 電子を、図 3(イ)に示したような無限に高い障壁を持つ長さ L の一次元箱型ポテンシャル

$$V(x) = \begin{cases} 0 & (0 \leq x \leq L) \\ +\infty & (x < 0, L < x) \end{cases} \quad (1)$$

に捕捉された孤立粒子として近似すると、 π 電子の波動関数 ψ_n とエネルギー準位 E_n はそれぞれ式(2), 式(3)で表される。

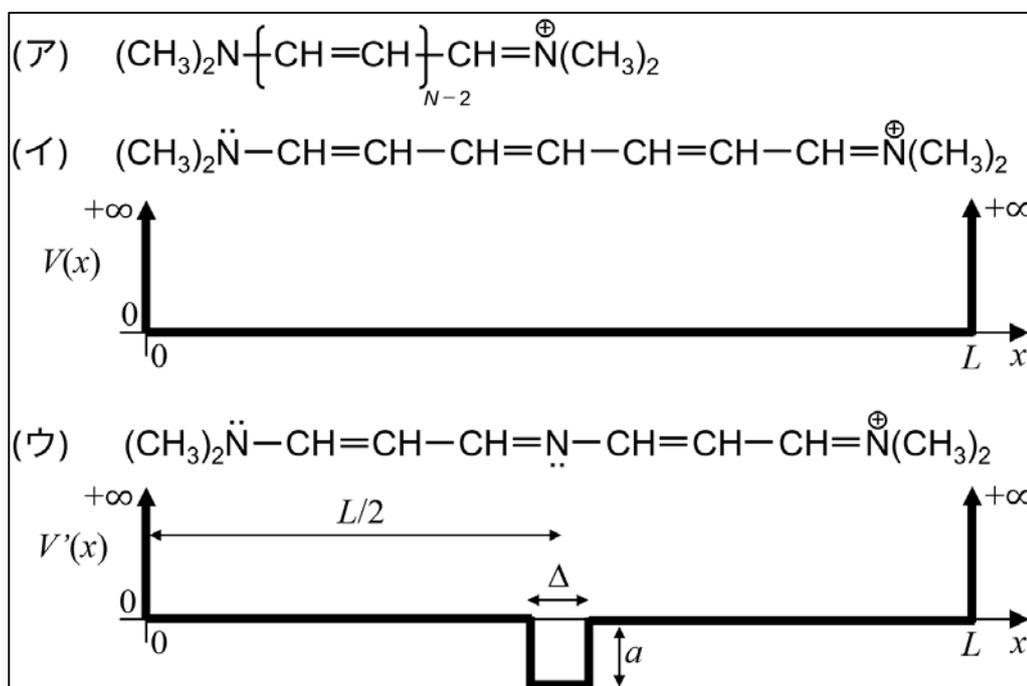


図 3. 分子の構造とモデルポテンシャル。
ただし(イ), (ウ)は $N = 5$ の場合を示す。

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi}{L} x \quad (2)$$

$$E_n = \frac{h^2}{8mL^2} n^2 \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (3)$$

ここで m は電子の質量, h はプランク定数であり, n は量子数である.

(a) シアニン分子の HOMO (最高被占軌道) 準位の量子数 n を, N を用いて表せ.

(b) シアニン分子の HOMO-LUMO (最低空軌道) 遷移のエネルギー $E_{\text{HOMO-LUMO}}$, および

$$M_{\text{HOMO-LUMO}} = \int_0^L \psi_{\text{HOMO}}^* (-ex) \psi_{\text{LUMO}} dx$$

で与えられる x 軸方向の遷移双極子モーメント $M_{\text{HOMO-LUMO}}$ を求めよ. ただし, e は電気素量である. また, 必要であれば以下の積分公式を用いよ.

$$\int x \sin(ax) \sin(bx) dx + C = \frac{1}{2} \left\{ \frac{x \sin[x(a-b)]}{a-b} - \frac{x \sin[x(a+b)]}{a+b} + \frac{\cos[x(a-b)]}{(a-b)^2} - \frac{\cos[x(a+b)]}{(a+b)^2} \right\}$$

ここで C は積分定数である.

(c) シアニン分子の中央の炭素原子を窒素原子で置換したアザシアニン分子 [図 3(ウ)] は, 置換前のシアニン分子と同じ数の π 電子を持つ. ここで窒素原子は炭素原子よりも電氣的に陰性であることから, 図 3(ウ) のように, 窒素原子を中心とする長さ Δ の範囲 $\left(\frac{L}{2} - \frac{\Delta}{2} \leq x \leq \frac{L}{2} + \frac{\Delta}{2}\right)$ でエネルギーが a だけ低下したポテンシャル $V'(x)$ を考え, この $V'(x)$ を用いて n 番目の準位のエネルギー E'_n が

$$E'_n = E_n + \int_0^L \psi_n^*(x) V'(x) \psi_n(x) dx$$

と表せるとする. N が奇数のとき, 置換前後で $E_{\text{HOMO-LUMO}}$ がどれだけ変化するかを論ぜよ. ただし簡単のため, 窒素原子を中心とする長さ Δ の範囲では波動関数 $\psi_n(x)$ を

$$\psi_n(x) = \psi_n(L/2) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi}{2}$$

と $x = L/2$ の値で近似してよい.