

II 次の問題 1～3 のうち 2 問を選択して答えよ。解答はそれぞれ所定の用紙に書け。

(2 枚の解答用紙それぞれに選択した問題番号を明記すること。)

問題 1 炭素原子の電子配置 $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^2$ であらわされる状態について以下の問に答えよ。

問 1 この状態に対応する全軌道角運動量量子数 (L) の値を理由を付して全て求めよ。

問 2 この状態に対応する全スピン角運動量量子数 (S) の値を理由を付して全て求めよ。

問 3 この状態に対応する全角運動量量子数 (J) の値を理由を付して全て求めよ。

問 4 問 1～3 で求めた L, S, J について許される (L, S, J) の組み合わせが何通りあるかを記せ。また、その組み合わせに基づき炭素原子の電子配置に対する LS 項の記号 (2S 等) およびスピン-軌道相互作用を考慮したときの項の記号 ($^2S_{1/2}$ 等) を全て挙げよ。

問 5 フントの規則に基づき、問 4 で求めた LS 項の中でどの状態のエネルギーが最も低くなるか、また、そのときの状態の縮重度を求めよ。

問 6 フントの規則に基づき、問 4 で求めたスピン-軌道相互作用を考慮したときの項の中でどの状態のエネルギーが最も低くなるか、また、そのときの状態の縮重度を求めよ。

問題 2 分子における π 電子を Hückel 法で取り扱うと、以下の式が原子軌道の係数に対して成立する。

$$-\lambda c_{\mu} + \sum_{v(\mu \rightarrow v)} c_v = 0 \quad \mu = 1, 2, \dots, n \quad (1)$$

$\sum_{v(\mu \rightarrow v)}$ は原子 μ と直接結合している原子 v についての和を表す。

ここで、 $-\lambda = (\alpha - \epsilon) / \beta$ であり、 $\alpha = \int \chi_{\mu} \hat{h} \chi_{\mu} dv$ 、 $\beta = \int \chi_{\mu} \hat{h} \chi_v dv$ (μ と v が結合)

である。 \hat{h} は 1 個の π 電子に対する有効ハミルトニアンである。

分子軌道 Ψ は原子軌道 χ_{μ} の一次結合で表される。

$$\Psi = \sum_{\mu=1}^n c_{\mu} \chi_{\mu}$$

シクロブタジエンの π 電子に関し、以下の問に答えよ。

問 1 式(1)を利用して原子軌道の係数に関して成立する式を導け。

問 2 問 1 で求めた式を解くことにより、 λ を求めよ。

問 3 エネルギー固有値と対応する波動関数 (分子軌道) を求めよ。

問 4 基底状態の電子配置を図示せよ。

II

- 問題 3 無機電解質溶液を除いて多くの溶液では、その表面張力は濃度の増大とともに低下する。そして希薄溶液では、その低下はほぼ直線的であることが知られている。このような溶液では、溶質濃度はバルクよりも表面において高く、その量は表面過剰量とよばれる。表面過剰量 (Γ) と溶液の表面張力 (γ) および濃度 (C) との関係は Gibbs の吸着等温式で表される：

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\gamma}{dC}$$

次の問 1～6 に答えよ。(ただし、 $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

- 問 1 このような溶液について、溶媒の表面張力を γ_0 として、 γ と C の関係を図示せよ。
問 2 $\gamma_0 - \gamma = \pi$ (ここで、 π は表面圧といわれる) とおいて、 π と Γ の関係式を示せ。
問 3 表面における溶質のモル数を n 、表面積を A とすると、 $\Gamma = n/A$ で表される。これを用いて、理想気体の状態方程式に相当する式が表面膜についても成立することを示せ。
問 4 0.05 mol dm^{-3} のフェノール水溶液について、表面張力の濃度依存性は 20°C において $-0.165 \text{ J m}^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$ である。このときのフェノールの表面過剰量を求めよ。
問 5 問 4 で求めた表面過剰量を 1 nm^2 あたりの分子数で示せ。
問 6 問 4 のフェノール水溶液について、表面圧を求めよ。(1 N m^{-1} と 1 J m^{-2} とは等価である。)