

第 1 回

Q1

参考書を教えてください。

A1

物性化学の担当教員の多くが、小川桂一郎先生小島憲道先生が著した「現代物性化学の基礎 第 3 版」（講談社）を参考書に挙げており、私もよく引用しているので、本書籍をおすすめします。

Q2

式(1.20)での μ_i° は、標準状態の圧力ではなく、混合状態の全圧に対する成分 i の化学ポテンシャルでないと妥当でないと思いました。もしくは、式(1.20)は標準状態を 1 気圧にとっているならば

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln(p_i/1) \quad (1.20)$$

となるのではないのでしょうか。

A2

とてもよい指摘をありがとうございました、熱力学をよく学んでいて、的を射た考察から導かれた指摘だと思いました。これは私のミスなので、正誤表に反映しておきました。理想気体の混合物の化学ポテンシャルは以下のように求められます。

気体 1 が n_1 モル、気体 2 が n_2 モルあるとして、圧力 P 温度 T の下で、これらを混合したとする。等温過程で二つの気体は混合すること、ならびに、体積は変化させずに 2 つの気体の容器の間の仕切りをはずして混合する自発過程を仮定すると、混合のためのギブス自由エネルギー変化量 ΔG_{mix} は、

$$\Delta G_{mix} = \Delta U_{mix} - T \Delta S_{mix} + P \Delta V_{mix} = RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2)$$

となる ($\Delta U_{mix} = 0, \Delta V_{mix} = 0, \Delta S_{mix}$ (混合のエントロピー変化量) $= -R(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2)$)。ただし、 x_1, x_2 はそれぞれ気体 1, 2 のモル分率である。よって、混合後の全体のギブス自由エネルギー G はそれぞれの気体のギブス自由エネルギー G_1, G_2 の和なので、標準状態を 1 気圧にとる場合、式(1.19)より

$$G = G_1 + G_2 + \Delta G_{mix} = n_1 \{ \mu_1^\circ + RT \ln(P/1) \} + n_2 \{ \mu_2^\circ + RT \ln(P/1) \} + RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2)$$

いま、混合気体中の気体 1 の化学ポテンシャルを求めると、

$$\mu_1 = \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2} = \mu_1^\circ + RT \ln(P/1) + RT \ln x_1 + RT \left\{ n_1 \left(\frac{\partial \ln x_1}{\partial n_1} \right)_{n_2} + n_2 \left(\frac{\partial \ln x_2}{\partial n_1} \right)_{n_2} \right\} = \mu_1^\circ + RT \ln(x_1 P/1)$$

気体 1 の分圧は $p_1 = x_1 P$ であるので、

$$\mu_1 = \mu_1^\circ + RT \ln(p_1/1)$$

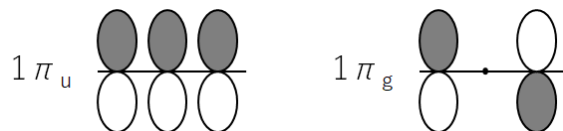
第 6 回

Q1

ノート P.6 欄外にて「 π 電子の分子軌道 ($1\pi_u, 1\pi_g$) がある。しかし、そのエネルギー不安定分を補えるほど安定化する分子軌道 ($1\pi_u, 2\pi_u$) を電子が占めていれば」とありますが、アリルラジカルにおける該当 π 軌道はどういうものなのでしょうか。電子は $2\pi_u$ 軌道を占めないのでしょうか。

A1

分子軌道法をよく理解されている質問です。下記に π 電子の分子軌道を図示します。確かに、アリルラジカルでは π 電子は、 $(1\pi_u)^2(1\pi_g)^1$ という電子配置となります。したがって、ノートの方では誤解を与える表現になっていましたので、正誤表に改訂を示しておきます。



第 12 回

Q1

エネルギー分散図で、価電子帯が U 字曲線になるのはわかりましたが、伝導帯が π 字型の曲線になる理由がわかりません。

A1

授業で説明を省いた箇所でしたので、講義をよく聞いてくれている質問だと思いました。ノートの Appendix 12.E で記載したように、有限の高さをもつ壁の周期ポテンシャルにおける自由粒子モデルについてシュレーディンガー方程式を解くことで、価電子帯も伝導帯もエネルギー分散図ではいずれも $k=0$ で対称な関数の系で表されます。これが理由です。ただ、これだけでは本講義の趣旨からもずれるので、補足します。なぜ価電子帯が U 字曲線となるかは、量子数が小さい領域ほど状態密度が小さい、つまり、とりえる（定常波としての）電子の状態の場合の数が小さいためでした。エネルギーが安定な定常波であるほど節が少ない、つまり、定常波の形の場合の数も小さいです。一方で、伝導体の最も不安定な定常波も、場合の数が小さいのです。これは、節の数は最大で、周期ポテンシャルとなる原子核間の空間の数しかとりえないためです（強束縛近似での考え方）。例えば、第 6 回の図 6-10 にあるように、ベンゼンにおける π 電子の存在する空間を（環状での）有限の高さをもつ壁の周期ポテンシャルとみなすと、もっとも節の多い定常波は 1 通りしかなく、それよりも節の少ない定常波は 2 通りあります。結晶では、3 次元に原子が周期構造をもって配置されているので、このような傾向は様々な周期単位であらわれますが、それでも、節の数の最大が決まっていることから、伝導体の高エネルギー側になるほど、定常波の形の場合の数が小さい、つまり、状態密度は小さいと理解できます。