

## [物理化学Ⅱ (専門)] (全3題)

## [問題 1]

溶媒(成分 1)と溶質(成分 2)からなる系を考えよう. 一般に溶媒の化学ポテンシャルは純溶媒を標準状態として

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln \gamma_1 x_1 \quad (\text{a})$$

と表される. ここで  $R$  は気体定数,  $T$  は温度,  $\mu_1^0$  は標準状態の化学ポテンシャル,  $x_1$  および  $\gamma_1$  は溶媒のモル分率および活量係数,  $\ln$  は自然対数である. 一方, 溶質の化学ポテンシャルは無限希釈の状態を標準状態として

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln \gamma_2 x_2 \quad (\text{b})$$

となる. ここで  $\mu_2^0$  は標準状態の化学ポテンシャル,  $x_2$  および  $\gamma_2$  は溶質のモル分率および活量係数である. 以下  $x_2 \ll 1$  として問に答えよ.

問 A 蒸発のエンタルピー変化を  $\Delta H_{\text{vap}}$ , エントロピー変化を  $\Delta S_{\text{vap}}$  とすると, 気液平衡において一般に  $\Delta H_{\text{vap}} = T \Delta S_{\text{vap}}$  となることを説明せよ.

問 B この溶液の 1 気圧における沸点上昇を  $\Delta T$  とすると,

$$\Delta T = \frac{RT_0^2}{\Delta H_{\text{vap}}^0} \ln \gamma_1 x_1$$

と近似されることを示せ. ここで,  $T_0$  は純溶媒の沸点であり, 純溶媒の蒸発のエンタルピー変化を  $\Delta H_{\text{vap}}^0$ , エントロピー変化を  $\Delta S_{\text{vap}}^0$  とし, それらの温度変化は考えている範囲で無視できるものとする.

問 C 次のギブス・デュエムの式を証明せよ.

$$VdP + SdT + n_1d\mu_1 + n_2d\mu_2 = 0$$

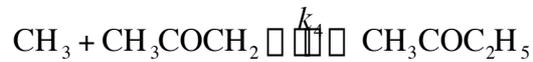
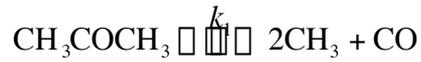
$V, P, S, n_i$  は系の体積, 圧力, エントロピー, および成分  $i$  のモル数を表す.

問 D ギブス・デュエムの式から出発して, 式(a)および(b)を用いると, 等温等圧の条件下で, 沸点上昇  $\Delta T$  について近似的に以下の関係式が成り立つことを証明せよ.

$$\Delta T = \frac{RT_0^2}{\Delta H_{\text{vap}}^0} x_2 + \int_0^{x_2} x_2' \left( \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_2'} \right)_{T,P} dx_2'$$

[問題 2]

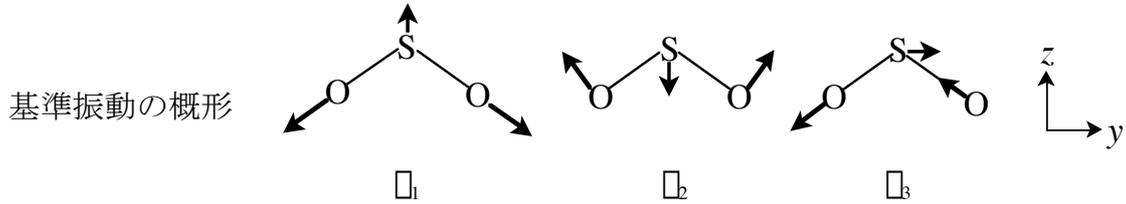
次のような連鎖反応を考える。



このときアセトン濃度の時間変化  $\frac{d[\text{CH}_3\text{COCH}_3]}{dt}$  を、アセトン濃度  $[\text{CH}_3\text{COCH}_3]$  および4つの速度定数  $k_1, k_2, k_3, k_4$  を用いて表せ。ただし、 $\text{CH}_3$  および  $\text{CH}_3\text{COCH}_2$  は定常状態にあると仮定してよく、 $k_4[\text{CH}_3] \ll k_3$  とする。また解答には適宜  $[\text{CH}_3\text{COCH}_3] = [A]$  のような略号を用いてよい。

## [問題 3]

問 A SO<sub>2</sub>分子は C<sub>2v</sub>点群に属し、以下の 3 つの基準振動を持つ。以下の問に答えよ。



C <sub>2v</sub>	E	C <sub>2</sub>	□ <sub>v</sub> (xz)	□ <sub>v</sub> (yz)		
A <sub>1</sub>	1	1	1	1	z	x <sup>2</sup> ; y <sup>2</sup> ; z <sup>2</sup>
A <sub>2</sub>	1	1	□1	□1	R <sub>z</sub>	xy
B <sub>1</sub>	1	□1	1	□1	x; R <sub>y</sub>	xz
B <sub>2</sub>	1	□1	□1	1	y; R <sub>x</sub>	yz

(a) 3 つの基準振動が属する既約表現を答えよ。

(b) 2 つの既約な関数(□<sub>i</sub>と□<sub>j</sub>)の積の関数(□□<sub>j</sub>)が属する表現をまとめた表を直積表という。例えば C<sub>2v</sub>点群の A<sub>1</sub>に属する関数と A<sub>2</sub>に属する関数の積は A<sub>2</sub>に属する。以下の C<sub>2v</sub>点群の直積表を完成しなさい。

C <sub>2v</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>
A <sub>1</sub>		A <sub>2</sub>		
A <sub>2</sub>				
B <sub>1</sub>				
B <sub>2</sub>				

(c) 3 つの基準振動のうちどれが赤外活性であり、どれがラマン活性な振動であるか、(a), (b)の結果を使って理由と共に答えなさい。

問 B アセチレンは直線型分子である。<sup>1</sup>H□<sup>12</sup>C≡<sup>12</sup>C□<sup>1</sup>H の回転定数(B)は 1.17664 cm<sup>-1</sup>, <sup>1</sup>H□<sup>12</sup>C≡<sup>12</sup>C□<sup>2</sup>D の回転定数は 0.99153 cm<sup>-1</sup> と測定されている。両者の構造が同一と仮定したときの C≡C, C□H 核間距離 (単位 Å) を小数点以下 4 桁まで求めよ。プランク定数 6.62608□10<sup>34</sup> J s, 真空中の光速 2.99792□10<sup>8</sup> m s<sup>□1</sup>, 統一原子質量単位(amu) 1.66054□10<sup>□27</sup> kg, 原子質量は水素 1.00783, 重水素 2.01410, 炭素 12.0000 である。