

[物理化学 I (基礎)] (全 2 題)

[問題 1]

問 A 以下の 4 つの項目から 2 つを選び、それらの意味を各々 50-100 字程度で説明せよ。

- (1) Born-Oppenheimer 近似
- (2) Doppler 幅
- (3) Beer-Lambert の法則
- (4) Franck-Condon の原理

問 B 以下の問に答えよ。

- (1) fermion と boson の波動関数の対称性 (Pauli の原理) について説明せよ。
- (2) (1)の結果を使って、2 個以上の電子が同一の状態を占有できないこと (Pauli の排他原理) を説明せよ。

問 C 以下の問に答えよ。ただし、Planck 定数 $h=6.626 \times 10^{-34}$ Js、気体定数 $R=8.315 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ 、Boltzmann 定数 $k_B=1.381 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ 、Avogadro 数 $N_A=6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 、統一原子質量単位 $u=1.661 \times 10^{-27} \text{ kg}$ である。また水素原子の質量(u 単位) は $H=1.008$ である。計算の有効数字は 3 桁でよい。

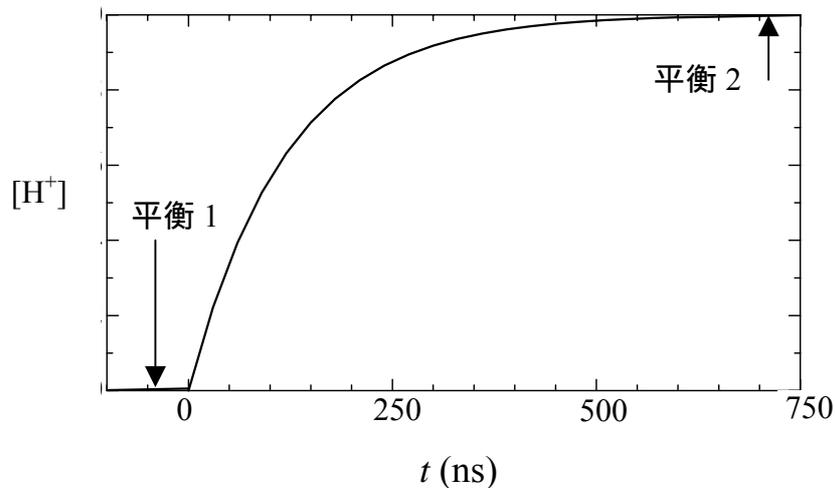
- (1) 理想気体の温度 (T) と根平均二乗速度 (root-mean-square speed) の関係を導け。
- (2) 4 K の温度で気体状態の水素分子 (H_2) を理想気体と見なし、その根平均二乗速度を求めよ。
- (3) 4 K の根平均二乗速度を持つ気体状態の水素分子 (H_2) の de Broglie 波長を求め、分子構造から得られる水素分子のおよその大きさと比較せよ。

[問題 2]

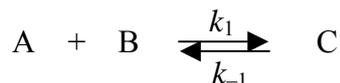
問 A 25 での酢酸の解離定数 K_a は $1.75 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ である。 0.005 mol L^{-1} の酢酸水溶液の pH を求めよ。ただし、活量係数は総ての化学種について 1 であると仮定する。

問 B $A^- + H^+ \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} AH$ で表される反応について、正逆反応速度を決定するために温度ジャンプ法がよく用いられる。温度ジャンプ法では、最初、温度 T における平衡を達成させておき（平衡 1）、急に温度を $T + \Delta T$ に変化させる。すると系は新たな平衡（平衡 2）に向かって動き始め、 $[H^+]$ 、 $[A^-]$ 、 $[AH]$ は時間と共に変化する。この緩和過程を追うことによって、 k_1 と k_{-1} を求めている。下図は 0.005 mol L^{-1} の酢酸水溶液に対する実験データである。縦軸は任意のスケール、横軸は時間（ns）である。このグラフから、読みとれる緩和時間は、次の中のどの値に最も近いか。記号で答えよ。

A : 50 ns、 B : 120 ns、 C : 200 ns、 D : 270 ns、 E : 750 ns



問 C 一般式が次のように与えられる平衡の緩和について、 内に適切な式を書き加えながら考えよう。



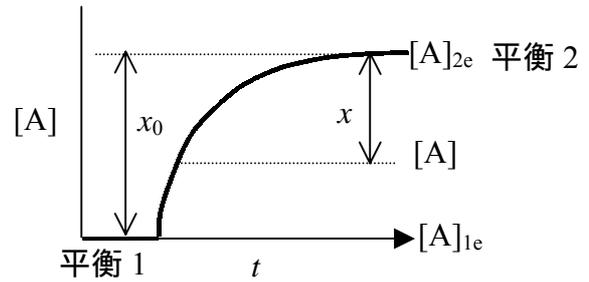
時刻 $t=0$ において平衡状態（平衡 1）にあった系が、何らかの理由で新しい平衡状態（平衡 2）に向かって緩和する場合に、新しい平衡濃度からのずれを x とすると、任意の時刻 t における A、B、C の濃度は

$$[A] = [A]_{2e} - x$$

$$[B] = [B]_{2e} - x$$

$$[C] = [C]_{2e} + x$$

と表すことが出来る。 $t=0$ においては、 $x=x_0=[A]_{2e}-[A]_{1e}$ である。これを用いると、



A の濃度の時間変化は速度式、

$$\frac{d[A]}{dt} = \boxed{\text{イ}}$$

で表される。この式を x のべきで整理すると、

$$-\frac{dx}{dt} = \boxed{\text{ロ}} + \boxed{\text{ハ}} x + \boxed{\text{ニ}} x^2$$

となる。

このうち第 1 項は平衡の定義である $\boxed{\text{ホ}}$ の関係より 0 となる。

また、ずれ x は微少であると考えられるので第 3 項は無視して良い。

$t=0$ で $x=x_0$ としてこの微分方程式を解くと、

$$x = \boxed{\text{ヘ}}$$

この式は前問の実験データに対応する理論式であり、この式から、実験で観測される

緩和時間が $\boxed{\text{ト}}$ と表されることがわかる。

問 D

問 A ~ C の結果を用いて、 0.005 mol L^{-1} の酢酸水溶液の解離平衡に関わる k_1 と k_{-1} の値を計算せよ。有効数字は 1 桁でよい。