

[物理化学 I (基礎)] (全 2 題)

[問題 1]

以下の文章中の (ア) ~ (コ) に適切な式を入れ, ①~⑧の [] 内については適当なものを選択せよ.

ある気体 Y は 2 種の異性体 A と B の混合物と見なせる. また異性化反応



の平衡定数 K の温度 T 依存性が, 注目する温度 T_0 の近傍で

$$\ln \frac{K}{K_0} = a \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \quad (2)$$

で表されるものとする. ここで a は温度によらない定数である. また以下で考える条件の下では, A, B ともに理想気体の状態方程式に従うものとし, 純粋な状態の A の 1 mol あたりの定積熱容量 (モル定積熱容量) は c_v° に等しく, 温度に依存しないものとする.

1 mol の A が B に異性化する際のエンタルピー変化を $\Delta_r H$ とすると, 平衡定数 K の温度依存性と $\Delta_r H$ の間には次式の関係が成立する.

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H}{RT^2} \quad (3)$$

ここで R は気体定数 ($8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) である. A が B に異性化する反応が吸熱反応であれば, $\Delta_r H$ は ① [正, 負] であり, 温度を上げると平衡定数は ② [大きくなる, 小さくなる]. また温度 T_0 近傍における $\Delta_r H$ は, 式(2)の係数 a を用いて次式で表される.

$$\Delta_r H = (\text{ア}) \quad (4)$$

式(1)の反応のエンタルピー変化は内部エネルギー変化 ③ {に等しい, より RT だけ大きい, より RT だけ小さい}. したがってキルヒホッフの法則より, B のモル定積熱容量は A のモル定積熱容量 c_v° ④ {に等しい, より R だけ大きい, より R だけ小さい} と見なせる. また室温 300 K 付近で温度を 10 K 上げて平衡定数が 2 倍になったとすると, $\Delta_r H$ の大きさはおよそ ⑤ {1.5, 15, 50, 150} kJ mol^{-1} である.

気体 Y の体積を V , 物質量を n_Y とすると, Y の圧力 P は次式で表される.

$$P/R = (\text{イ}) \quad (5)$$

また Y の 1 mol あたりの内部エネルギー (モル内部エネルギー) は, 温度, お

よび A と B の存在比が変わらなければ、圧力・体積を変えても一定である。

この Y の気体 1 mol を温度 T_0 、体積 V_0 の状態から、微小な体積 ΔV だけ断熱的に圧縮し、体積を $V_0 + \Delta V$ にしたとする ($\Delta V < 0$)。この時、熱力学第 1 法則より Y のモル内部エネルギーの変化量 ΔU_Y と体積変化の間には次の関係が成立する。

$$\Delta U_Y = \quad (\text{ウ}) \quad \Delta V \quad (6)$$

AB 間の異性化速度が遅く、断熱圧縮の間に異性化がまったく進行しないとするとき、式(6)より断熱圧縮による温度上昇 ΔT と ΔV の間に次の関係式が成立する。

$$\Delta T = \quad (\text{エ}) \quad \Delta V \quad (7)$$

一方、式(5)の Y の状態方程式から、圧力上昇 ΔP と ΔT 、 ΔV の間に次の関係が成立する。

$$\Delta P = \quad (\text{オ}) \quad \Delta T + \quad (\text{カ}) \quad \Delta V \quad (8)$$

したがって ΔV だけ断熱的に圧縮した時の Y の圧力増加量は、温度一定で圧縮した時に比べて ⑥ {大きくなる, 小さくなる, 大きくなることもあれば小さくなることもある}。

A と B の平衡混合物になっている Y のモル内部エネルギー U_Y は、A, B それぞれのモル内部エネルギーを U_A , U_B とすると、B のモル分率 x を用い次式で表される。

$$U_Y = \quad (\text{キ}) \quad (9)$$

したがって U_Y は U_A 、平衡定数 K 、反応のエンタルピー変化 $\Delta_r H$ を用いて次式で表される。

$$U_Y = U_A + \quad (\text{ク}) \quad (10)$$

AB 間の平衡が速やかに達成されるとき、温度 T_0 における Y のモル定積熱容量 c_V は、 c_V° と平衡定数 K_0 と反応のエンタルピー変化 $\Delta_r H$ を用いて次のように表される。

$$c_V = c_V^\circ + \quad (\text{ケ}) \quad (11)$$

また Y のモル定圧熱容量 c_p は次式で与えられる。

$$c_p = c_V + \quad (\text{コ}) \quad (12)$$

AB 間の異性化が緩慢な場合に比べ、異性化が速やかに進行する場合、Y の熱容量は ⑦ {大きくなる, 小さくなる, 大きくなることもあれば小さくなることもある}。また断熱的に圧縮した時の圧力増加量は、⑧ {大きくなる, 小さくなる, 大きくなることもあれば小さくなることもある}。

[問題 2]

以下の文章を読み、問 A~F に答よ。

質量 m_1 と m_2 の原子からなる 2 原子分子の振動運動について考える。この分子の換算質量 (あるいは実効質量ともいう) を $\mu =$ (ア) とあらわすと分子内の相対的な運動を分子の重心運動から分けることができ、分子振動は質量 μ を持つ質点の 1 次元振動と考えればよい。そこで、まず古典的な調和振動子を考える。力の定数を k 、平衡位置 $x_e = 0$ とするとき、変位 x にある振動子に働く復元力 $F =$ (イ) で、この質点は角周波数 $\omega =$ (ウ) で振動する。

一方、量子力学的な調和振動子ではとり得る振動エネルギー E_v は離散的になり、振動の量子数 $v = 0, 1, 2, \dots$ とすると ω と \hbar を用いて $E_v =$ (エ) と表せる。ここで \hbar はプランク定数を 2π で除したものである。このように量子力学的な調和振動子は古典的な場合と異なり、基底状態 $v = 0$ のエネルギーはゼロではない有限の値をとる。このエネルギーを (オ) とよび、これは量子力学における (カ) に由来している。

一般に、 N 個の原子からなる多原子分子は、直線分子の場合 (キ) 個、非直線分子の場合 (ク) 個の振動の自由度を持ち、各振動は、調和振動子近似のもとではそれぞれ独立した基準振動モードで記述することができる。ある基準振動によって分子の (ケ) が変化する場合、分子はその振動数と共鳴した赤外光を吸収、あるいは、放出することができ、このモードは赤外活性である。一方、ある基準振動によって (コ) が変化する場合は振動ラマン遷移が起き、このモードはラマン活性である。

問 A 文中の (ア) ~ (コ) にあてはまる式、あるいは語句を示せ。

問 B 調和振動子の波動関数の偶奇性、および、ノード (節) の数の振動量子数依存性について 100 字程度で記せ。

問 C CO 分子の伸縮振動モードの力の定数は 1903 N m^{-1} である. 炭素 (^{12}C), 酸素原子 (^{16}O) の原子量をそれぞれ 12.00, 15.99 とし, これを調和振動子と考えたときの波数 (cm^{-1}) を有効数字 4 桁まで計算せよ. ただし, 光速 $c=2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$, $\pi = 3.142$, アボガドロ定数は $6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ である.

問 D CO 分子の炭素, および, 酸素原子を次の様々な同位体に置換して CO 伸縮振動の波数を比べた. 波数の高い順に並べ替えた結果を記せ.

$^{13}\text{C}^{16}\text{O}$, $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$

問 E 下記に H_2O の基準振動モードの一部を模式的に示した. これを解答用紙に書き写し, その上に赤外吸収の遷移モーメントの方向を矢印 (\longleftrightarrow) で記入せよ.



○ 酸素原子 ● 水素原子

問 F 下記に CO_2 の基準振動モードの一部を示した. これにならって残る基準振動モードをすべて図示し, 例示した振動モードも含め, それぞれのモードは赤外活性か赤外不活性かを記せ. また, ラマン散乱についても活性か不活性かを記せ.



● 炭素原子

ここで+, - は紙面垂直方向の動きを示す.