

## [物理化学 II (専門)] (全 2 題)

[問題 1] 以下の文章を読み, 問 A, B に答えよ.

大きな容器に入った液体中に, 共に 1 価のカチオンとアニオンを距離  $r$  離れた位置におく. このイオン間に働く力  $f(r)$  が次式

$$f(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} \quad (1)$$

で与えられるものとする. ここで  $e$  は電荷素量  $1.60 \times 10^{-19}$  C,  $\epsilon_0$  は真空の誘電率  $8.85 \times 10^{-12}$  F m<sup>-1</sup>,  $\epsilon_r$  は液体の比誘電率であり, これは温度・圧力に依存する. イオン間には外部から力  $f_{\text{ext}}(r)$  が及ぼされ, 最初カチオンとアニオンは距離  $r_0$  の位置にあるものとする.

系の体積  $V$  を一定に保ったまま, イオン間に働く外力  $f_{\text{ext}}(r)$  を変え, イオン間の距離を  $r_0$  から  $r_1$  まで, 温度  $T$  を一定に保って変化させる操作を考える. 熱力学第 1 法則によると, 系の内部エネルギー変化  $\Delta U$  は, 流入する熱量  $q$  と系に対してされる仕事の和に等しいので次式が成立する.

$$\Delta U = q + \int_{r_0}^{r_1} ( \text{ I } ) \, dr \quad (2)$$

可逆的にこの操作を行なう場合は  $f_{\text{ext}}(r) = -f(r)$  とおけ, 熱量  $q$  はエントロピー変化  $\Delta S$  と ( II ) の関係にある. イオン間の距離  $r_0$  のイオン対を十分遠方まで引き離す際 ( $r_1 \rightarrow \infty$ ) のヘルムホルツの自由エネルギー  $A = U - TS$  の変化  $\Delta A$  は次式で与えられる.

$$\Delta A = ( \text{ III } ) \times \frac{1}{r_0} \quad (3)$$

このイオン対の液体中での解離にともなうエントロピー変化  $\Delta S$  は, 自由エネルギー変化の温度依存性から次式で与えられる.

$$\Delta S = (\mathbf{IV}) \times \left( \frac{\partial \varepsilon_r}{\partial T} \right)_V \quad (4)$$

また内部エネルギー変化 $\Delta U$ は次式で与えられる.

$$\Delta U = (\mathbf{V}) \times \left( \frac{\partial(\varepsilon_r T)}{\partial T} \right)_V \quad (5)$$

一般に液体の誘電率は、温度の上昇とともに減少する. したがってカチオンとアニオン間のイオン対を引き離していくと、一般にエントロピーの {(あ) (a) 増加 (b) 減少} が起き、{(い) (a) 発熱 (b) 吸熱} が観察されることになる. こうした現象は、イオン間の距離の増加とともに、イオンの周りの溶媒分子の配向が {(う) (a) 強められ (b) 弱められ} た結果と考えることができる.

圧力  $P$  一定でイオン間に外力を及ぼす場合には、体積変化にともなう仕事を考慮する必要がある. 圧力一定の条件ではエンタルピー  $H = U + PV$  を考える方が便利で、イオン対の解離にともなうエンタルピー変化 $\Delta H$ は次式で与えられる.

$$\Delta H = (\mathbf{V}) \times \left( \frac{\partial(\varepsilon_r T)}{\partial T} \right)_P \quad (6)$$

なお体積一定での誘電率の温度係数  $(\partial \varepsilon_r / \partial T)_V$  と圧力一定での誘電率の温度係数  $(\partial \varepsilon_r / \partial T)_P$  との間には、誘電率の圧力係数  $(\partial \varepsilon_r / \partial P)_T$  を用いて、次の関係式が成立する.

$$\left( \frac{\partial \varepsilon_r}{\partial T} \right)_P = \left( \frac{\partial \varepsilon_r}{\partial T} \right)_V + (\mathbf{VI}) \times \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (7)$$

問 A 文中の (I) ~ (VI) にあてはまる式を示し、(あ)~(う)については { } 内の語句のうち適切なものを選び、選択肢の記号で答えよ.

問 B 水の 25 °C における比誘電率を 78.4, その体積一定での温度係数  $(\partial \varepsilon_r / \partial T)_V = -0.34 \text{ K}^{-1}$ , 温度一定での圧力係数を  $(\partial \varepsilon_r / \partial P)_T = 0.036 \text{ MPa}^{-1}$  とする. 水中で最初 1.00 nm 離れていた 1 価のカチオンとアニオンのイオン対が、温

度一定の条件下，無限遠方まで引き離される場合について，以下の（１）と（２）の熱力学量の変化を求めよ．アボガドロ定数は  $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  とする．

（１）体積一定の条件下におけるエントロピー変化  $\Delta S$ ，内部エネルギー変化  $\Delta U$  を計算せよ（符号を明示し， $\Delta S$  の単位は  $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ， $\Delta U$  の単位は  $\text{kJ mol}^{-1}$  で答えよ）．

（２）水の  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  での膨張率  $(1/V)(\partial V/\partial T)_p$  を  $2.6 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ ，等温圧縮率  $-(1/V)(\partial V/\partial P)_T$  を  $4.5 \times 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$  とする．水の温度圧力係数  $(\partial P/\partial T)_v$  と圧力一定の条件下でのエンタルピー変化  $\Delta H$  を計算せよ（符号を明示し， $(\partial P/\partial T)_v$  の単位は  $\text{Pa K}^{-1}$ ， $\Delta H$  の単位は  $\text{kJ mol}^{-1}$  で答えよ）．

[問題 2] 次の文章を読み、以下の問 A~G に答えよ。必要であれば表 1 に示す指標表を参照せよ。

多原子分子の構造は、振動スペクトルを調べることによって知ることができる。そのためにはそれぞれの分子が持つ対称性を考える必要があり、これを点群で表現する。各々の基準振動はいずれかの既約表現に属し、赤外吸収スペクトルとラマンスペクトルでそのスペクトル帯が観測されるかどうかを予測することができる。 $N$ 個の原子からなる分子の基準振動モードの総数は、直線分子では( I ), 非直線分子では( II )である。電子基底状態のアセチレン( $C_2H_2$ )分子は直線分子であり、それぞれの基準座標と既約表現を図 1 に示す。この分子の場合、赤外およびラマンの両方にまたがって活性になれる振動モードはない。これを相互禁制律というが、これが成り立つのは分子が( ア )をもっている場合だけである。

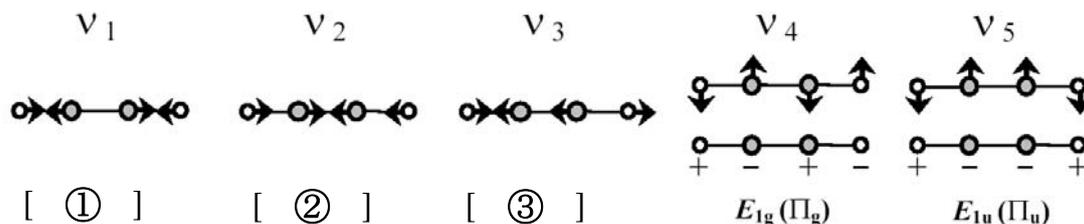


図 1. アセチレン分子の基準座標と既約表現 (+, -は、紙面に垂直な方向の変位を表わす)

気体アンモニア( $NH_3$ )分子が平面、および三角錐の構造を持つ場合の基準振動モードを、それぞれ図 2 (a)と図 2 (b)に示す。この分子の赤外吸収スペクトル、およびラマンスペクトルを測定すれば、どちらの分子構造を持つかを判定することができる。さらに、回転スペクトルを測定して回転定数を決定し、慣性モーメントの値を求めると、より正確に分子の構造を決めることができる。 $NH_3$ 分子が平面分子であれば、3重回転軸まわりの慣性モーメントは  $I_c =$  ( III ) で表わされる。一方、 $NH_3$ 分子が三角錐であれば、 $I_c =$  ( IV ) で表わされ、この回転軸に垂直な軸のまわりの慣性モーメントを合わせて考慮することにより、結合の長さや結合角を正確に決めることができる。

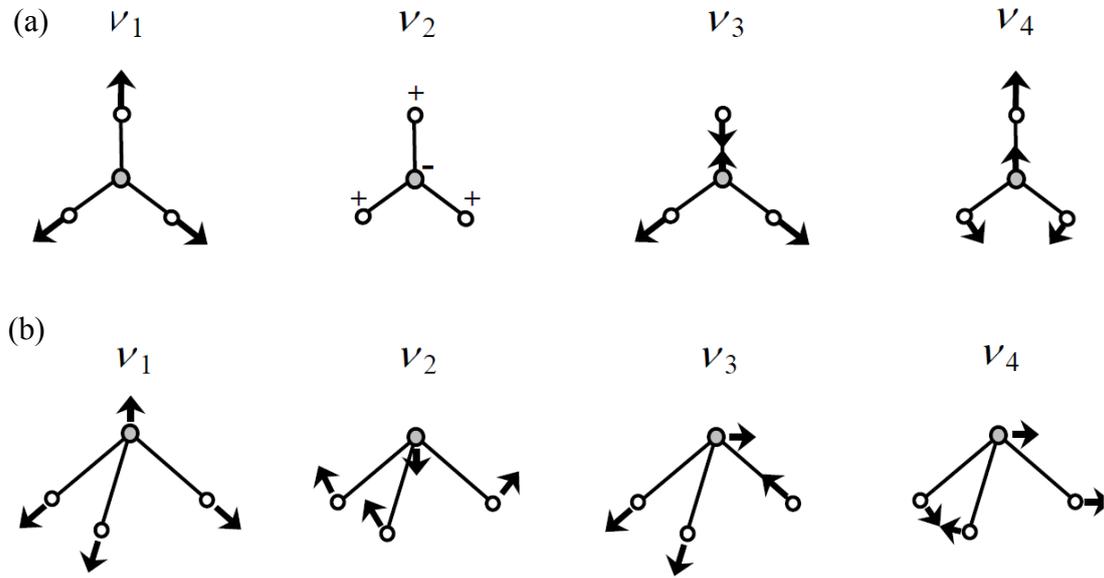


図2. アンモニア分子の (a)平面, および (b)三角錐構造の場合の基準振動モード

(+, -は, 紙面に垂直な方向の変位を表わす)



問 A 文中の I および II に適切な  $N$  を含む式を書け.

問 B  $C_2H_2$  分子の振動モードのうち, すべての赤外, およびラマン活性のモードを, それぞれ基準振動モードの番号 ( $\nu_1 \sim \nu_5$ ) で記せ.

問 C 文中の ア に適切な語句を書け.

問 D 図 1 中の ① ~ ③ に適切な既約表現を次の中から選び, それぞれ選択肢の記号で答えよ.

{ か.  $A_{1g}(\Sigma_g^+)$  き.  $A_{1u}(\Sigma_u^+)$  く.  $A_{2g}(\Sigma_g^-)$  け.  $A_{2u}(\Sigma_u^-)$  }

問 E  $C_2H_2$  分子の各基準振動モードの波数の値( $cm^{-1}$ )の組み合わせが正しいものを次の中から選び, 記号で答えよ.

	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	$\nu_4$	$\nu_5$
さ.	3289	3374	612	1974	730
し.	3374	3289	1974	730	612
す.	3374	1974	3289	612	730
せ.	1974	3374	3289	730	612
そ.	3374	3289	612	730	1974

問 F 気体  $NH_3$  分子の赤外吸収スペクトルおよびラマンスペクトルには, 基準振動に由来するスペクトル帯が, それぞれ 4 つ観測される. この実験結果から分子の構造を判定し, その根拠を記せ.

問 G  $N-H$  結合の長さを  $R$ , 水素原子の質量を  $m_H$ ,  $H-N-H$  の結合角を  $\theta$  とし, 文中の III と IV に適切な式を書け.