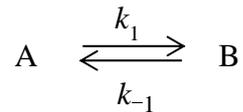


[専門科目(物理化学)] (全2題)

[問題 1] A と B は異性体であり、どちらからも反応物濃度に対して1次の速度式で異性化し、十分時間がたつと以下のような平衡に達するものとする。



ここで k_1 , k_{-1} は反応の速度定数である。純粋な A と B を単離して、異性化する前に吸収スペクトルを測定したところ、それぞれ図 1 のようであった。濃度 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ の純粋な A の入った溶液を、光路長 1 cm の吸収測定セルに入れて 400 nm で吸光度の時間変化を測定したところ、図 2 のように吸光度 2.0 から漸近的に 0.5 まで減衰し、吸光度が 1.0 になる時間は 30 秒であった。以下の問 A~D に有効数字 2 桁で答えよ。ただし、光吸収については Lambert-Beer の法則が成り立ち、気体定数は $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とする。

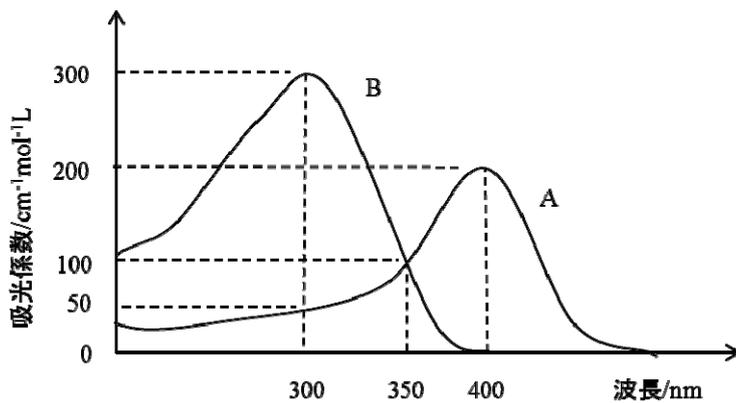


図 1 A と B の吸収スペクトル

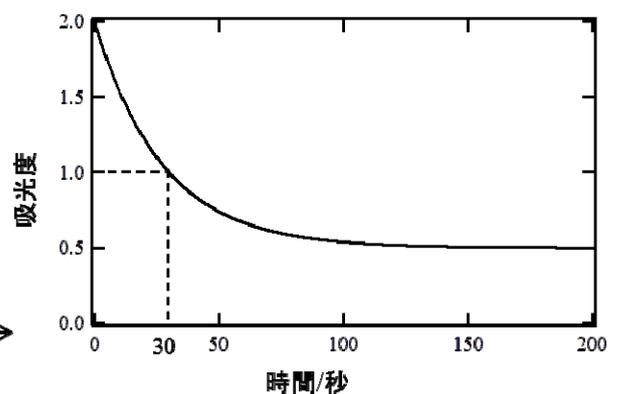


図 2 400 nm での吸光度の時間変化

問 A 300 nm と 350 nm でのそれぞれの吸光度の時間変化 $OD(t)$ を表す式を求めよ。必要ならば速度定数 k_1 , k_{-1} を用いてよい。

問 B 速度定数 k_1 , k_{-1} を求めよ。単位を付けて答えよ。

問 C この反応の平衡定数が温度と共に以下のように変化した。この反応の標準反応エンタルピー $\Delta_r H^\circ$ を求めよ。ただし $\Delta_r H^\circ$ は温度に依存しないものとし、単位を付けて答えよ。

温度 / K	300	350
平衡定数	2.0	5.0

問 D (1) ある温度で平衡にあった試料の温度を、急にわずかに下げて一定に保った。このとき、時間が経過すると 400 nm の吸光度は減るか増えるか。
(2) 温度を下げた後の 400 nm の吸光度の時間変化 $OD(t)$ を表す式をこの温度での k_1 , k_{-1} を用いて表せ。ただし、温度を下げる前と十分時間が経過した後の吸光度を OD_1 , OD_2 とする。

[問題 2] 二酸化炭素 CO_2 に関する次の文を読み、問 A~F に答えよ。ただし、光速 $c = 3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ 、プランク定数 $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J s}$ 、アボガドロ定数 $N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ とする。

電子基底状態において直線構造をとる CO_2 分子の振動回転遷移について考えよう。直線分子における回転状態のエネルギーは

$$E(J) = BJ(J+1) \quad (1)$$

で表される。ここで、 B は回転定数、 J は回転の量子数である。 CO_2 分子の慣性モーメント I は C-O 間の距離を R 、O 原子の質量を m とすると

$$I = 2mR^2 \quad (2)$$

となり、回転定数 B とは

$$B = \frac{h}{8\pi^2 cI} \quad (3)$$

の関係がある。この分子は電子基底状態において①純回転遷移は禁制である。また、②振動遷移に関してはどの振動モードも赤外、あるいはラマン活性であるが、赤外とラマンの両方に活性となる基準振動モードは存在しない。

次に、この分子の電子状態を原子軌道の一次結合を用いて考えてみよう。結合に関与する原子軌道として炭素、および酸素の $2s$ 、 $2p$ 軌道から図 1 に示すような $3\sigma_g$ 、 $2\sigma_u$ 、 $4\sigma_g$ 、 $3\sigma_u$ 、 $1\pi_u$ 、 $1\pi_g$ 、 $2\pi_u$ 、 $5\sigma_g$ の分子軌道を構築することができる。ここで、O-C-O のなす角 θ を 180° から 90° まで変化させると対称性は C_{2v} に低下し、各分子軌道のエネルギーは図 2 のように変化する。また、それぞれの分子軌道の対称性は表 1 にある C_{2v} の指標表にしたがって決定できる。このような分子軌道エネルギーの θ 依存性とそれぞれの分子軌道の電子占有数を考慮すると、 CO_2 分子の電子基底状態における安定構造は折れ曲がった平面構造ではなく、直線構造であることが理解できる。

問 A 電子基底状態の CO_2 分子の回転定数を 0.390 cm^{-1} とした場合、C-O 原子間隔を有効数字 3 桁で求めよ。ただし、O の質量数は 16 とする。

問 B 一般に、下線部①、および②の記述が成り立つ場合、その分子の有する共

通の性質として何が考えられるか. 簡潔に述べよ.

問 C この分子の最高占有分子軌道 (HOMO), および最低非占有分子軌道 (LUMO) はどれか. 図 1 に示した分子軌道の名称で答えよ.

問 D 図 2 にあるように $2\pi_u$ 軌道は $6a_1$ と $2b_1$ の二つの軌道に分かれ, $6a_1$ は θ の減少に伴いエネルギーが大きく低下するのに対して, $2b_1$ はほとんど変化しない. この理由を簡潔に記せ. 必要であれば図を用いて説明してもよい.

問 E HOMO から LUMO への電子遷移により生ずる電子励起状態にある CO_2 分子の安定構造は直線型か, あるいは屈曲した平面型か. 図 2 をもとに判断し, その理由を簡潔に記せ.

問 F 図 2 をもとに NO_2 の電子基底状態における安定構造は直線型か屈曲した平面型かを判断し, その理由を簡潔に記せ.

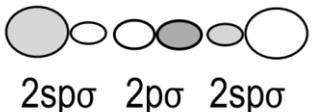
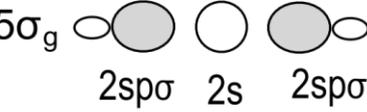
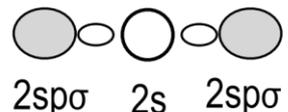
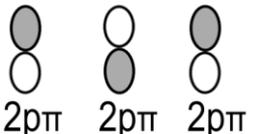
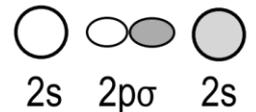
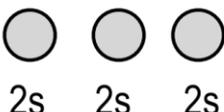
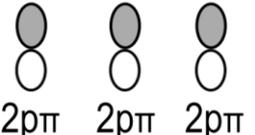
$3\sigma_u$  $2sp\sigma$ $2p\sigma$ $2sp\sigma$	$5\sigma_g$  $2sp\sigma$ $2s$ $2sp\sigma$
$4\sigma_g$  $2sp\sigma$ $2s$ $2sp\sigma$	$2\pi_u$  $2p\pi$ $2p\pi$ $2p\pi$
$2\sigma_u$  $2s$ $2p\sigma$ $2s$	$1\pi_g$  $2p\pi$ $2p\pi$
$3\sigma_g$  $2s$ $2s$ $2s$	$1\pi_u$  $2p\pi$ $2p\pi$ $2p\pi$

図 1. CO_2 の分子軌道

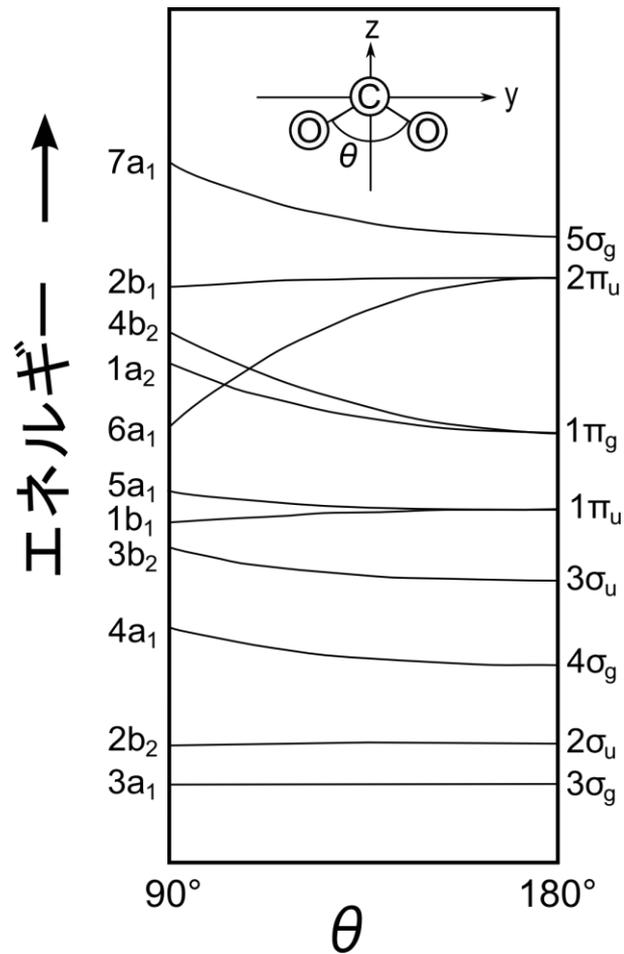


図 2. 分子軌道エネルギーの角度依存性. 挿入図は分子固定の座標系であり, 屈曲した CO_2 の分子面は yz 面内にあり, x 軸は紙面に垂直である.

表 1. C_{2v} 群の指標表

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1