

## [基礎科目 (物理化学)]

[問題] 以下の問 A~E に答えよ.

問 A 温度  $T_A$  の物体 A と温度  $T_B$  の物体 B ( $T_A \neq T_B$  とする) を断熱容器の中で接触させたところ, 新たな平衡に達し, 二つの物体の温度は  $(T_A + T_B)/2$  になった. この過程における物体 A, B のエントロピー変化の和を求め, この過程が不可逆過程であることを示せ. ただし, 変化は定圧下で起き, 物体の定圧熱容量は A, B とともに  $C_p$  で温度に依存しないとする. また, エネルギーの移動は A, B 間でのみ起こり, A, B 間で化学反応や物質の移動は起こらない. 断熱容器内には A, B のみが存在し, 断熱容器は孤立系とみなせる.

問 B 1.013 bar の下での水の沸点を 373.15 K とする. Clausius-Clapeyron の式

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{RT^2} \quad (1)$$

が成り立つと仮定し, 2.026 bar の下での水の沸点を有効数字 3 桁で求めよ. ただし  $\Delta_{\text{vap}} H$  は水のモル蒸発エンタルピーであり  $40.66 \text{ kJ mol}^{-1}$  で一定であるとする. また  $P$  は圧力,  $T$  は温度,  $R$  は気体定数 ( $8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  とする) である.

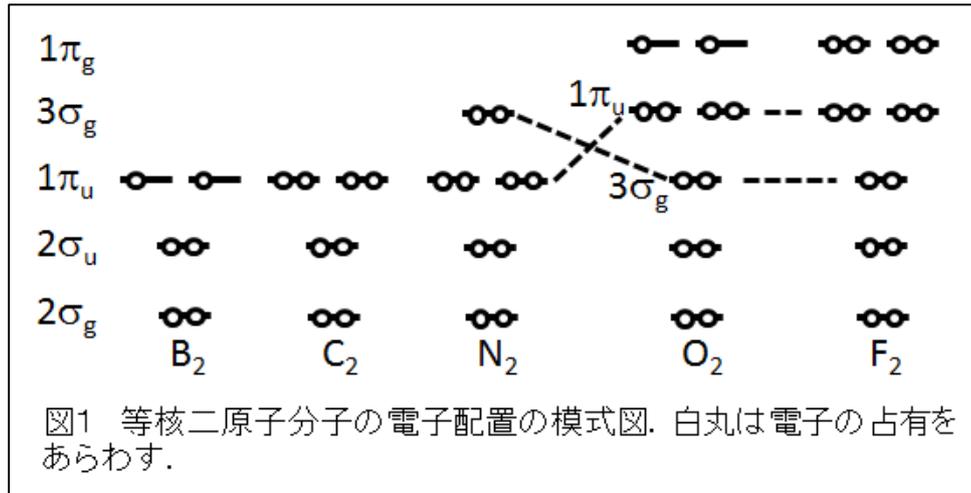
問 C 次の分子に関して以下の (a)~(c) に答えよ.

$\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}$

- 赤外活性な基準振動モードをもたない分子をすべて記せ.
- $\text{CO}_2$  の基準振動モードの個数を記せ. ただし縮退した振動モードの個数は二つと数えよ.
- $\text{CO}_2$  の基準振動モードのうち赤外不活性なモードの個数を記せ. ただし縮退した振動モードの個数は二つと数えよ.

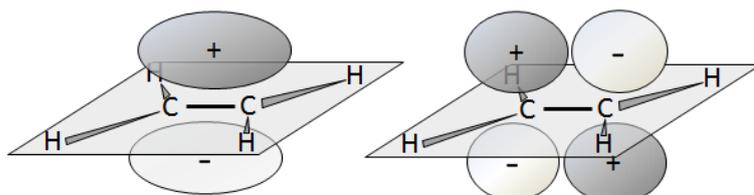
問 D 図1はいくつかの等核二原子分子の電子配置の一部分を示した模式図である. この図に挙げた分子について(a), (b)に答えよ.

- (a) 一価のカチオンの基底状態における結合距離が, 中性の基底状態における結合距離より短くなると考えられる分子をすべて選び記せ. 選んだ理由も記せ.
- (b) 基底状態で常磁性を示す分子をすべて選び記せ. 選んだ理由も記せ.



問 E 図2はヒュッケル近似により得られるエチレン (エテン) の二つの  $\pi$  電子軌道 (波動関数をそれぞれ  $\psi_{\pi 1}$ ,  $\psi_{\pi 2}$  とする) の模式図と, 対応する波動関数を式で表したものである. ただし,  $\varphi_A$ ,  $\varphi_B$  はそれぞれ二つの炭素原子の  $2p_z$  軌道の原子軌道関数である.

これら二つの  $\pi$  電子軌道間の電気双極子遷移は, 図3の座標軸  $x, y, z$  のどの方向の電場ベクトルを有する光に対して許容となりうるか,  $x, y, z$  のうち適切なものを選び, 選んだ根拠も含めて記せ.



$$\psi_{\pi 1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_A + \varphi_B) \quad \psi_{\pi 2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_A - \varphi_B)$$

図2 エチレンの  $\pi$  電子軌道

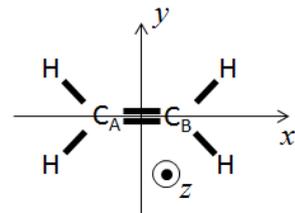


図3 エチレンの構造分子面を  $x-y$  平面にとり重心を原点とする.