

[専門科目(物理化学)] (全2題)

[問題 1] 以下の文章を読み, 問 A~C に答えよ. 必要であれば, 気体定数 R を $8.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とし, 有効数字 2 桁で答えよ.

図 1 のような仕切りで隔てられた二つの部屋に, 2 種類の気体 (気体 1 と気体 2) が入っている. どちらの部屋も圧力 P , 温度 T であり, それぞれの部屋の体積を V_1 , V_2 , 気体分子の物質量を $n_1 \text{ mol}$, $n_2 \text{ mol}$ とする. この気体が理想気体として扱えるとしたとき, 気体 1 の部屋の体積 V_1 は

$$V_1 = \boxed{\text{ア}}$$

と書ける. また, 気体 1 の標準化学ポテンシャルを μ°_1 としたとき, ギブズエネルギー G_1 は, 標準圧力 P° と P を用いて

$$G_1 = \boxed{\text{イ}}$$

と書かれる.

次に, この仕切りを取り外し, 平衡に達した時, 気体 1 の分圧 P_1 は

$$P_1 = \boxed{\text{ウ}}$$

となる. ただし, 会合などの反応は起こらないとする. この場合, 気体分子が混合することによる混合ギブズエネルギー変化 $\Delta_{\text{mix}}G$ は, 気体 1 の分圧 P_1 と気体 2 の分圧 P_2 を用いて

$$\Delta_{\text{mix}}G = \boxed{\text{エ}}$$

である. この $\Delta_{\text{mix}}G$ は ① { (a)正, (b)ゼロ, (c)負 } であるので, 二つの気体分子が自発的に混合することがわかる.

この $\Delta_{\text{mix}}G$ の由来を確認するために, 仮に気体 2 が存在せず真空だった場合を考えてみよう. この場合の仕切りを取ることは, 気体 1 を温度 T で等温的に体

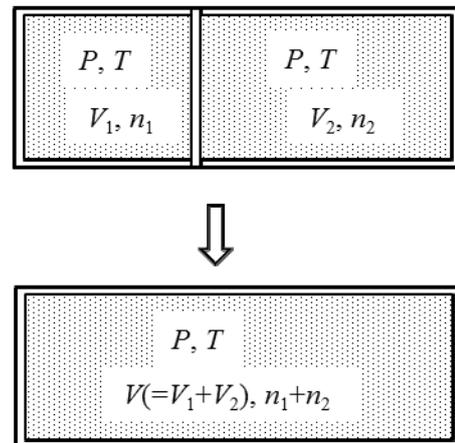


図 1 2 種類の気体の混合

積 $V(=V_1+V_2)$ に膨張させたことに対応し、エントロピー変化 ΔS_1 は

$$\Delta S_1 = \boxed{\text{オ}}$$

である。同様に気体 1 が存在せず、気体 2 を膨張させた場合のエントロピー変化 ΔS_2 は

$$\Delta S_2 = \boxed{\text{カ}}$$

である。これらの値から、 $\Delta_{\text{mix}}G$ を計算し、 $\boxed{\text{エ}}$ の値と比較することで、 $\Delta_{\text{mix}}G$ の値には② {(a)エントロピー変化のみ, (b)エンタルピー変化のみ, (c)エントロピー変化とエンタルピー変化の両方} が寄与していることがわかる。

次に、この気体分子 1 と 2 が引力的に相互作用することによって生じる、1 対 1 の会合体を含む平衡状態を考えてみよう。この会合による標準エンタルピー変化 (ΔH°) が -10 kJ mol^{-1} 、標準エントロピー変化 (ΔS°) が $-70 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ である時、300 K における会合の標準ギブズエネルギー変化 (ΔG°) は $\boxed{\text{キ}}$ となる。この時、圧平衡定数 K_p は $\boxed{\text{ク}}$ である。 ΔH° も ΔS° も温度依存性がなまいとすると、温度を 350 K に上昇させた時、 K_p は 300 K での値の $\boxed{\text{ケ}}$ 倍になる。また、この容器を温度一定で圧縮して全圧を 2 倍にしたとき、 K_p は元の $\boxed{\text{コ}}$ 倍になり、会合体のモル分率は $\boxed{\text{サ}}$ 倍になる。

問 A $\boxed{\text{ア}} \sim \boxed{\text{カ}}$ にあてはまる適切な式を記入せよ。

問 B 下線①, ②の適切な選択肢の記号を記入せよ。

問 C $\boxed{\text{キ}} \sim \boxed{\text{サ}}$ に入る数値を答えよ。単位のある数値には単位をつけよ。また、 $\boxed{\text{サ}}$ は、会合体の物質量が n_1, n_2 に比べて十分に小さく、反応物のモル分率変化は無視してよいとして計算せよ。

[問題2] 次の文章を読み, 問 A~G に答えよ. ただし, 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.

ホルムアルデヒド (H_2CO) は平面分子であり, その構造を図 1 に示す. この分子は点群 C_{2v} に属し, 結合距離 $R_{\text{CH}} = 112 \text{ pm}$, $R_{\text{CO}} = 121 \text{ pm}$, 結合角 $\theta_{\text{HCH}} = 116^\circ$ である. この分子には全部で 6 個の基準振動モードがあり, そのうちの 3 個を図 2 に示す. また, H_2CO , および重水素置換した D_2CO におけるこれらの基準振動モードの振動数を表 1 に示す.

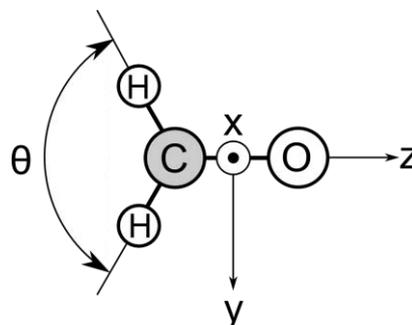


図 1 ホルムアルデヒドの分子構造. x 軸は紙面に垂直方向.

図 3 にはこの分子の分子軌道の一部を示す. 軌道のエネルギーは ϕ_1 , ϕ_2 , ϕ_3 の順に高くなる. この分子軌道の形から ϕ_1 と ϕ_3 は共に炭素の (あ) 軌道と酸素の (い) 軌道からなる分子軌道であり, C-O 結合に関して ϕ_1 は (I)

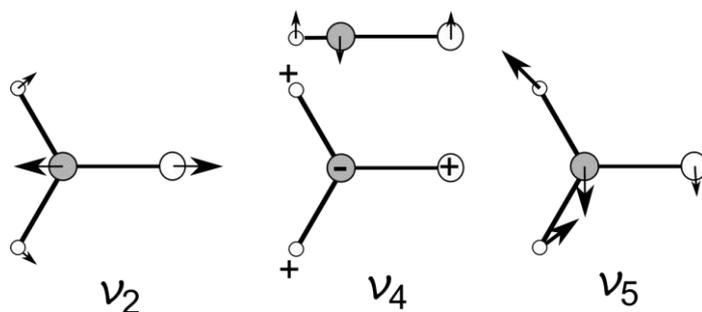


図 2 ホルムアルデヒドの基準振動モード. ν_4 については分子面が紙面に垂直 (上側), および分子面が紙面内 (下側) の場合を示す. + は紙面から手前, - は紙面から向こう側への動きを示す. 矢印の大きさは変位の大きさを定性的に示している.

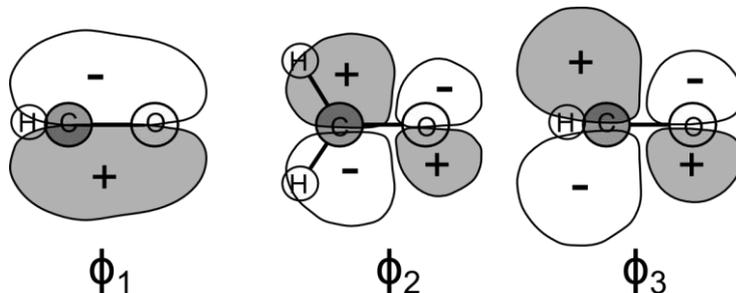


図 3 ホルムアルデヒドの分子軌道. ϕ_1 と ϕ_3 では分子面が紙面に垂直, ϕ_2 では分子面が紙面内にあることに注意.

であり、 ϕ_3 は (II) であることがわかる。一方、 ϕ_2 は主に水素の (う) 軌道と炭素の (え) 軌道からなる部分と酸素の (お) 軌道からなる。前者はC-H結合に関して (III) であり、後者は酸素原子に局在化している。

この分子の350 nm付近に観測される弱い吸収バンドは、主に分子軌道 ϕ_2 から ϕ_3 への電子励起に由来する遷移であり、この励起状態におけるC-O結合距離は基底状態に比べて長くなると推測される。実際、この吸収バンドには振動モード (ア) に関して、図4に示すような基底状態の振動量子数 $v''=0$ から電子励起状態における $v'=0, 1, 2, 3\cdots$ への遷移に対応する一連のスペクトル線が観測される。

① この一連のスペクトル線の相対強度はBorn-Oppenheimer近似のもとで二つの電子状態における振動波動関数の重ね合わせで決まり、これから電子励起状態のポテンシャルエネルギー曲線の変位の様子を推定することができる。

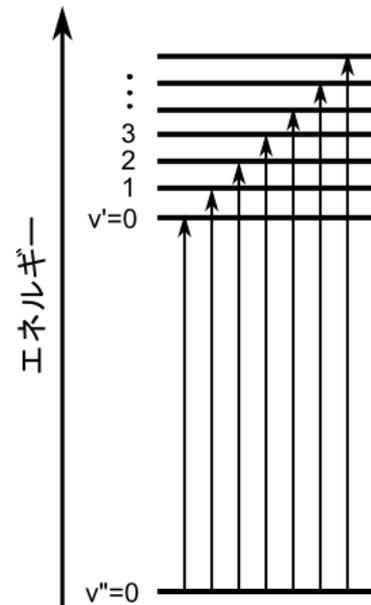


図4 基底状態 $v''=0$ からの振電遷移

この分子は、② さらに長波長 (400 nm 付近) に吸収バンドを持ち、その吸収強度は上述のバンドに対して著しく小さく、この励起状態から放出される光はりん光とよばれる。

表1 H_2CO と D_2CO の振動モードの振動数 (cm^{-1})

	H_2CO	D_2CO
(イ)	1744	1700
(ウ)	2843	2160
(エ)	1167	938

表 2. 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

問 A 本文中の (あ) ~ (お) には,

{ (a) 1s, (b) 2s, (c) 2p_x, (d) 2p_y, (e) 2p_z },

(I) ~ (III) には,

{ (a) 結合性, (b) 反結合性, (c) 非結合性 }

の選択肢から最も適切なものを選び, 記号で答えよ.

問 B 表 2 に示す点群 C_{2v} の指標表を参考にして, ν_2 , ν_4 , ν_5 の基準振動の既約表現の記号を記せ.

問 C 本文中の (ア), および表 1 中の (イ) ~ (エ) に適切な振動モードの記号 (ν_2 , ν_4 , ν_5) を記せ.

問 D 表 1 に示すように (イ) の基準振動モードが他のモードに比べて小さな同位体効果を示す理由を簡潔に記せ.

問 E 下線部①の記述は何という原理に基づいているかを答えよ. また, その原理の内容を簡潔に記せ.

問 F 下線部②の記述にある 400 nm 付近の吸収バンドの吸収強度が著しく小さい理由を「スピンの多重度」という語句を含めて簡潔に述べよ.

問 G 本文中に与えられた構造情報を基に, ホルムアルデヒドの C_2 軸周りの慣性モーメント I (単位 kg m^2) を有効数字 3 桁まで求めよ. ただし, 水素, 炭素, 酸素原子の質量数は $H = 1$, $C = 12$, $O = 16$ である.