

[基礎科目 (物理化学)]

[問題] 以下の問 A~D に答えよ.

問 A 図 1 は, 性質の良く似た液体 A, B を混合する場合の蒸気圧変化を示したものである (P_A^* および P_B^* は純物質の蒸気圧). 図 1 にならって, 性質の大きく異なる液体 C, D を混合する場合の蒸気圧変化の例を一つ図示せよ. ただし, 横軸を成分 C のモル分率, 縦軸を圧力とし, ラウール (Raoult) の法則とヘンリー (Henry) の法則に対応する補助線を引くこと.

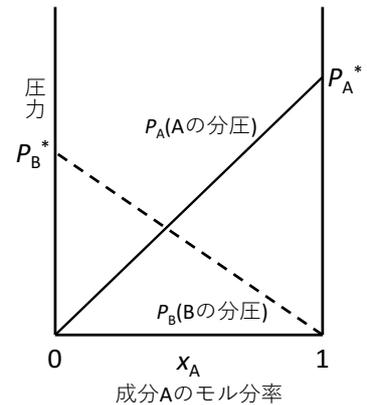


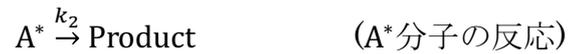
図 1

問 B 次の文章を読み, 後の問いに答えよ.

分子の平衡点近傍の振動は調和振動子で近似できる. 量子論によれば, 調和振動子は離散的な固有エネルギーを有し, 各位置における存在確率は波動関数の値の二乗に比例する. 分子の基準振動の対称性は分子の点群の既約表現のいずれかに属する.

- (1) 振動量子数を n , 振動数を ν として調和振動子の固有エネルギーを表せ.
- (2) $n = 1$ の量子力学的調和振動子の存在確率分布と, 同じエネルギーを持つ古典力学的な振動子の存在確率分布 (各位置での速度に反比例する) の定性的な違いを, 横軸 (x) を変位の大きさ, 縦軸 (y) を確率密度とするグラフを用いて説明せよ. 振動のポテンシャルや振動子の質量は同一とする.
- (3) ベンゼン, エチレン, 水, メタンの点群を答えよ.
- (4) 上記の分子の中で, 赤外吸収と Raman 散乱の相互禁制則 (同一の振動が両方に現れることはないという規則) が成立する分子を全て答えよ.
- (5) 分子振動が調和振動子で近似できる場合, 電気双極子による振動遷移では n の変化が ± 1 となる. その理由を説明せよ.

問 C 熱平衡条件にある気体中で起こる単分子反応機構を次のモデルで考えよう.



A*は反応に十分なエネルギーを持つ分子, Mは衝突する他の分子, k_1, k_{-1}, k_2 は各々の反応速度定数である. 次の問いに導出過程を付して解答せよ.

- (1) A*の濃度[A*]に定常状態近似を行い, [A*]を表す式を求めよ.
- (2) (1)の結果に基づき, Mの濃度が非常に高い場合と低い場合, Productの生成がそれぞれ A の擬一次反応と二次反応になることを示せ.

問 D 次の語句を簡潔に説明せよ.

- (1) ボルン-オッペンハイマー (Born-Oppenheimer) 近似
- (2) 化学ポテンシャル