

[基礎科目 (物理化学)]

[問題] 以下の問 A~D に答えよ。ただし、気体定数は $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とする。必要であれば導出の際に、エンタルピー変化 ΔH と Gibbs エネルギー変化 ΔG について成り立つ以下の関係式

$$\Delta H = -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G}{T} \right) \right]_p$$

および近似式

$$\ln(1 - \alpha) \sim -\alpha \quad (\alpha \ll 1)$$

を使ってよい。ただし、 T および P はそれぞれ絶対温度と圧力である。また、数値計算には有効数字 2 桁で答えよ。

問 A 溶媒 A に溶質 B をモル分率 x_B で溶解させた溶液の凝固点降下について(a)~(c)に答えよ。

(a) A の固体の化学ポテンシャルを $\mu_A^{(s)}$ 、純溶媒の化学ポテンシャルを $\mu_A^{(l)*}$ として、溶液の凝固点における両者の関係を、温度 T と溶媒のモル分率 x_A を用いて表せ。ただし、この溶液は理想溶液とする。

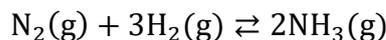
(b) (a)の関係式を用いて、溶質のモル分率 x_B と凝固点降下 $\Delta T = T_f - T'$ との関係式

$$x_B = \boxed{\text{ア}}$$

の空欄 $\boxed{\text{ア}}$ に適切な数式を答えよ。ここで、 T_f は純溶媒 A の凝固点、 T' は溶液の凝固点である。ただし、純溶媒 A のモル融解エンタルピー $\Delta_{\text{fus}}H$ を用いてよい。また、 $x_B \ll 1$ とし、導出の過程も記せ。

(c) ベンゼン 100 g に純粋な化合物 5.00 g を溶解させた溶液の融点は 276.8 K であった。この化合物の分子量を求めよ。ただし、ベンゼンの融点は 278.5 K、モル凝固点降下定数は $5.12 \text{ K kg mol}^{-1}$ である

問 B 次の反応,

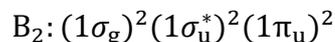


について(a)~(d)に答えよ. ただし, 気体はすべて理想気体とする.

- (a) この反応のモル分率で表した平衡定数 K_x を, N_2 , H_2 , NH_3 のモル分率 x_{N_2} , x_{H_2} , x_{NH_3} を用いて表せ.
- (b) 全圧が 5 倍になると平衡定数 K_x は何倍になるか, その根拠とともに答えよ.
- (c) 圧平衡定数 K_p の対数の温度依存性 $\frac{d \ln K_p}{dT}$ と標準反応エンタルピー $-\Delta_r H^\circ$ の間に成り立つ関係式を, 標準反応 Gibbs エネルギー $-\Delta_r G^\circ$ と K_p の関係式から導け.
- (d) 298 K における圧平衡定数が 6.00×10^5 であった. 400 K におけるこの反応の圧平衡定数を求めよ. ただし, NH_3 の標準モル生成エンタルピー $-\Delta_f H^\circ$ は $-46.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ とし, この温度範囲で一定であるとする.

問 C 次の分子軌道に関して(a)および(b)に答えよ.

- (a) O_2 , N_2^+ の基底状態における電子配置と結合次数を答えよ. ただし, 電子配置は下記の例を参考に表記すること.



- (b) 水素分子は励起状態として $^3\Sigma_g^+$ や $^1\Pi_u$ で表される状態をもつ. それぞれの状態の全スピン角運動量と分子軸方向の軌道角運動量の量子数を答えよ. また, 添字の g や u が何を表すか, 40 字程度で説明せよ.

問 D スピン $\frac{1}{2}$ を与えるスピン演算子 \hat{s} の x , y , z 成分は以下の交換関係を満たす.

$$[\hat{s}_x, \hat{s}_y] = i\hbar \hat{s}_z$$

$$[\hat{s}_y, \hat{s}_z] = i\hbar \hat{s}_x$$

$$[\hat{s}_z, \hat{s}_x] = i\hbar \hat{s}_y$$

必要であればこれらの関係式を用いてスピンに関する以下の (a)および(b)に答えよ.

- (a) 以下の文章を読み, 空欄 に適切な数式を答えよ. ただし, 導出の過程も示せ.

スピン演算子として新たに,

$$\hat{s}_{\pm} = \hat{s}_x \pm i\hat{s}_y$$

を考える. また, \hat{s}_z の固有値が $\frac{1}{2}\hbar$ と $-\frac{1}{2}\hbar$ であるスピン固有関数をそれぞれ α , β とする. このとき,

$$\hat{s}_z \hat{s}_{-} \alpha = \text{ } \hat{s}_{-} \alpha$$

である.

- (b) 以下の空欄 に適切な数式を答えよ. ただし, $\hat{s}_{+}\alpha = \hat{s}_{-}\beta = 0$ を用いてもよい. また導出の過程も示せ.

$$\hat{s}_x \alpha = \text{ } \beta$$