

## [物理化学 I (基礎)] (全 2 題)

## [問題 1]

以下の問いに答えよ。ただし、すべての気体は理想気体として扱えるものとし、必要ならば気体定数  $R=8.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  を用いよ。

問 A 温度  $300 \text{ K}$  において、図のような全体積  $0.40 \text{ m}^3$  の容器の片方の部屋(体積  $0.10 \text{ m}^3$ ) に  $0.30 \text{ mol}$  の酸素を封入している。この仕切りを取って等温可逆的に平衡状態にしたとき、エントロピーの増加はいくらか。有効数字 2 桁で答えよ。仕切りの体積は無視できるものとする。

酸素	真空
0.30 mol 0.10 m <sup>3</sup>	0.30 m <sup>3</sup>

問 B 問 A で仕切りを取るとき、断熱可逆的に平衡状態にしたときの、エントロピーの増加はいくらか。有効数字 2 桁で答えよ。

問 C 図のような 2 室に分かれている容器に、 $0.40 \text{ mol}$  の窒素と  $0.30 \text{ mol}$  の酸素が入っている。仕切りを取って等温可逆的に混合したときの混合エントロピーを有効数字 2 桁で答えよ。仕切りの体積は無視できるものとする。

酸素	窒素
0.30 mol 0.10 m <sup>3</sup>	0.40 mol 0.30 m <sup>3</sup>

問 D  $A \rightleftharpoons B$  という平衡のエントルピー変化は  $\Delta H > 0$  であることが分かっている。ギブズーヘルムホルツの式、

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

を用いて、この反応の平衡定数  $K$  が圧力一定のもとで温度上昇に従ってどうなるかを述べよ。ただし、エントルピー変化に温度依存性はないとせよ。

問 E 気体分子の x 軸方向への 1 次元の速度分布  $f(u_x)$  はマクスウェル-ボルツマン分布

$$f(u_x) = \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \exp\left( -\frac{mu_x^2}{2k_B T} \right)$$

で与えられる。この方向への速度の平均  $\langle u_x \rangle$  と平均二乗速度  $\langle u_x^2 \rangle$  を求めよ。ただし、T は温度、m は気体分子の質量、 $k_B$  はボルツマン定数である。必要なら次の公式

$$\int_0^{\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{4\alpha} \left( \frac{\pi}{\alpha} \right)^{1/2}$$

を用いてよい。

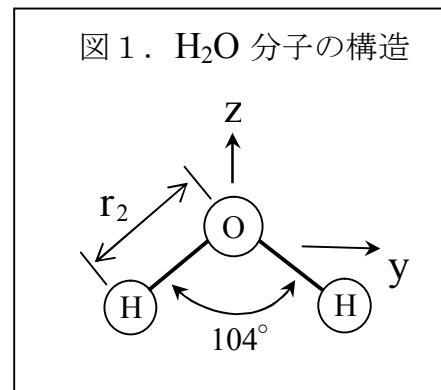
## [問題 2]

次の文章を読み、以下の問 A～問 F に答えよ。ただし、光速の値は  $c = 3.0 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ 、円周率の値は  $\pi = 3.1$ 、H 原子の質量の値は  $m_{\text{H}} = 1.6 \times 10^{-27} \text{ kg}$ 、O 原子の質量の値は  $m_{\text{O}} = 2.7 \times 10^{-26} \text{ kg}$  とする。

二原子分子の結合の長さを決めるには、分子スペクトルから得られる回転準位のエネルギーから分子の慣性モーメントを求めればよい。 ①この慣性モーメントとは、分子が重心の回りに回転するとき、各原子核の回転半径の二乗と質量をかけ、すべての原子に対して和をとったものである。しかし、分子の結合の長さは絶えず変化していると考えられ、その原子核の運動を分子の振動という。二原子分子の結合の長さの変化を  $x$  とすると、化学結合は  $f = -kx$  の復元力をもつバネとして考えることができる。このモデルを調和振動子という。その固有エネルギーは波数単位 [ $\text{cm}^{-1}$ ] で  $E_{\nu} = \omega_e (\nu + 1/2)$  ( $\nu = 0, 1, 2, \dots$ ) と表わされ、分子スペクトルから  $\omega_e$  を求めれば、バネの強さ、すなわち化学結合の強さ  $k$  が決まる。 ②

水分子 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) の二つの O-H 結合は  $104^\circ$  の角度をなしており、この分子の安定な形は二等辺三角形である。③ 図 1 に示した  $z$  軸は二回回転軸といい、この軸の回りに  $180^\circ$  分子を回転させるとすべての原子核は元の位置と重なる。 水分子は、この他に二つの鏡映面をもつが、対称心はもたない。④これらの対称性も含めて分子全体の振動として考えられる運動を基準振動といい、 $N$  個の原子からなる非直線分子では、全部で  個の基準振動がある。

多原子分子の回転には、 $x, y, z$  軸回りの三種類の回転があり、回転準位のエネルギーは三つの慣性モーメントの値によって定められる。この場合も、分子スペクトルからこれらの慣性モーメントの値が求まり、それから分子の大きさや形を決めることができる。



問A 文中の ア に適当な数式を書け.

問B 下線①について,  $\text{H}_2$  分子の慣性モーメントの値を  $I(\text{H}_2) = 8.0 \times 10^{-48} \text{ kg m}^2$  とすると,  $\text{H}_2$  分子の結合の長さ  $r_1$  はいくらになるか. その値を  $\text{m}$  の単位で求め, 有効数字 2 桁で答えよ.

問C  $\text{H}_2$  分子の  $\omega_e$  の値は  $4400 \text{ cm}^{-1}$  である. 下線②について,  $\text{H}-\text{H}$  結合の強さ  $k$  を  $\text{N m}^{-1}$  の単位で求め, 有効数字 2 桁で答えよ.

問D 下線③について, 水分子が直線分子にならない理由を, O および H 原子の電子配置を用いて 150 字程度で説明せよ.

問E 下線④について, 次の分子の中から水分子と同じ対称性をもつ分子を 3 つ選び, 記号で答えよ.

- ア. 二酸化炭素( $\text{CO}_2$ ),    イ. ベンゼン( $\text{C}_6\text{H}_6$ ),    ウ. ホルムアルデヒド( $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ ),  
エ. 塩化メチレン( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ),    オ. エチレン( $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ ),  
カ. シス-ブタジエン( $\text{cis-H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{HC}=\text{CH}_2$ ),  
キ. トランス-ブタジエン( $\text{trans-H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{HC}=\text{CH}_2$ ),  
ク. フェノール( $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ),    ケ. クロロホルム( $\text{CHCl}_3$ ),    コ. アントラセン( $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ )

問F 水分子の二回回転軸回りの慣性モーメント  $I_z(\text{H}_2\text{O})$  を  $\text{kg m}^2$  の単位で求め, 有効数字 2 桁で答えよ. ただし, 水分子の  $\text{O}-\text{H}$  結合の長さを  $r_2 = 9.6 \times 10^{-11} \text{ m}$  とする.