

[物理化学Ⅱ (専門)] (全3題)

[問題 1]

溶媒(成分 1)と溶質(成分 2)からなる系を考えよう. 一般に溶媒の化学ポテンシャルは純溶媒を標準状態として

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln \gamma_1 x_1 \quad (\text{a})$$

と表される. ここで R は気体定数, T は温度, μ_1^0 は標準状態の化学ポテンシャル, x_1 および γ_1 は溶媒のモル分率および活量係数, \ln は自然対数である. 一方, 溶質の化学ポテンシャルは無限希釈の状態を標準状態として

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln \gamma_2 x_2 \quad (\text{b})$$

となる. ここで μ_2^0 は標準状態の化学ポテンシャル, x_2 および γ_2 は溶質のモル分率および活量係数である. 以下 $x_2 \ll 1$ として問に答えよ.

問 A 蒸発のエンタルピー変化を ΔH_{vap} , エントロピー変化を ΔS_{vap} とすると, 気液平衡において一般に $\Delta H_{\text{vap}} = T \Delta S_{\text{vap}}$ となることを説明せよ.

問 B この溶液の 1 気圧における沸点上昇を ΔT とすると,

$$\Delta T = \frac{RT_0^2}{\Delta H_{\text{vap}}^0} \ln \gamma_1 x_1$$

と近似されることを示せ. ここで, T_0 は純溶媒の沸点であり, 純溶媒の蒸発のエンタルピー変化を ΔH_{vap}^0 , エントロピー変化を ΔS_{vap}^0 とし, それらの温度変化は考えている範囲で無視できるものとする.

問 C 次のギブス・デュエムの式を証明せよ.

$$VdP + SdT + n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0$$

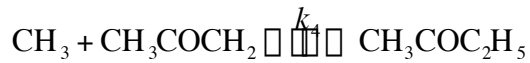
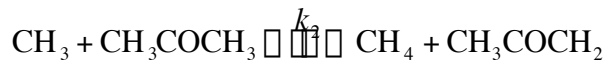
V, P, S, n_i は系の体積, 圧力, エントロピー, および成分 i のモル数を表す.

問 D ギブス・デュエムの式から出発して, 式(a)および(b)を用いると, 等温等圧の条件下で, 沸点上昇 ΔT について近似的に以下の関係式が成り立つことを証明せよ.

$$\Delta T = \frac{RT_0^2}{\Delta H_{\text{vap}}^0} x_2 + \int_0^{x_2} x_2' \left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_2'} \right)_{T,P} dx_2'$$

[問題 2]

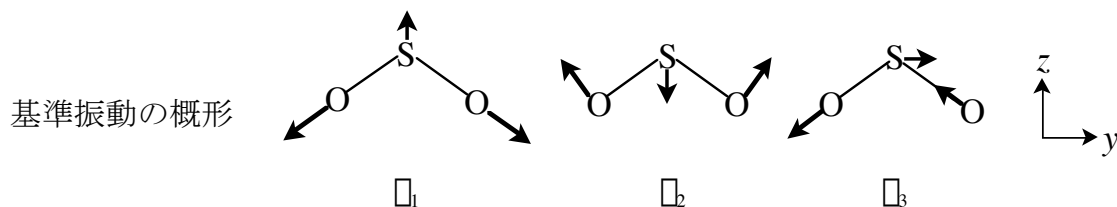
次のような連鎖反応を考える。



このときアセトン濃度の時間変化 $\frac{d[\text{CH}_3\text{COCH}_3]}{dt}$ を、アセトン濃度 $[\text{CH}_3\text{COCH}_3]$ および4つの速度定数 k_1, k_2, k_3, k_4 を用いて表せ。ただし、 CH_3 および CH_3COCH_2 は定常状態にあると仮定してよく、 $k_4[\text{CH}_3] \ll k_3$ とする。また解答には適宜 $[\text{CH}_3\text{COCH}_3] = [A]$ のような略号を用いてよい。

[問題 3]

問 A SO₂分子は C_{2v}点群に属し、以下の 3 つの基準振動を持つ。以下の問に答えよ。



| C _{2v} | E | C ₂ | □ _v (xz) | □ _v (yz) | | |
|-----------------|---|----------------|---------------------|---------------------|-------------------|--|
| A ₁ | 1 | 1 | 1 | 1 | z | x ² ; y ² ; z ² |
| A ₂ | 1 | 1 | □1 | □1 | R _z | xy |
| B ₁ | 1 | □1 | 1 | □1 | x; R _y | xz |
| B ₂ | 1 | □1 | □1 | 1 | y; R _x | yz |

(a) 3 つの基準振動が属する既約表現を答えよ。

(b) 2 つの既約な関数(□_iと□_j)の積の関数(□□_j)が属する表現をまとめた表を直積表という。例えば C_{2v}点群の A₁に属する関数と A₂に属する関数の積は A₂に属する。以下の C_{2v}点群の直積表を完成しなさい。

| C _{2v} | A ₁ | A ₂ | B ₁ | B ₂ |
|-----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| A ₁ | | A ₂ | | |
| A ₂ | | | | |
| B ₁ | | | | |
| B ₂ | | | | |

(c) 3 つの基準振動のうちどれが赤外活性であり、どれがラマン活性な振動であるか、(a), (b)の結果を使って理由と共に答えなさい。

問 B アセチレンは直線型分子である。¹H□¹²C≡¹²C□¹H の回転定数(B)は 1.17664 cm⁻¹, ¹H□¹²C≡¹²C□²D の回転定数は 0.99153 cm⁻¹ と測定されている。両者の構造が同一と仮定したときの C≡C, C□H 核間距離 (単位 Å) を小数点以下 4 桁まで求めよ。プランク定数 6.62608□10³⁴ J s, 真空中の光速 2.99792□10⁸ m s^{□1}, 統一原子質量単位(amu) 1.66054□10^{□27} kg, 原子質量は水素 1.00783, 重水素 2.01410, 炭素 12.0000 である。