

[物理化学 I (基礎)] (全 3 題)

[問題 1]

2 原子分子 A - B が、各原子を代表する 1 個ずつの電子によって結合しているものとし、原子 A、B に属する電子のクーロンエネルギーを各々 α_A 、 α_B 、電子間の結合の共鳴エネルギーを β とする。また、A、B に属する電子の波動関数を ϕ^A 、 ϕ^B とする。

問 A 等核 2 原子分子 ($\alpha_A = \alpha_B = \alpha$) について、永年方程式

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

を解いて、エネルギーと波動関数とを求め、安定な方の波動関数とそのエネルギーを記せ。但し、 β が負であることに注意せよ。

問 B 水素分子の結合解離エネルギーが 430 kJ mol^{-1} であることから、水素分子における β の値を求めよ。

問 C 異核 2 原子分子 HF において、H の 1s 電子と F の分子軸方向の 2p 電子のみが結合に関与しているものとして、適当な α_A 、 α_B 、 β を用いて波動関数を求めたところ、以下ようになった。

$$\Psi_1 = 0.8\phi_{1s}^H - 0.6\phi_{2p}^F$$

$$\Psi_2 = 0.6\phi_{1s}^H + 0.8\phi_{2p}^F$$

分子内の電荷が各原子に分配でき、それらが各々の原子核上に集中していると近似して、分子の双極子モーメントを Debye 単位 ($1 \text{ Debye} = 3.3 \times 10^{-30} \text{ C m}$) で求めよ。但し、HF の結合距離は 0.17 nm 、電気素量は $1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$ である。

[問題 2]

溶媒(成分 1)に溶質(成分 2)が溶けている系を考えよう．溶質が十分希薄な条件下では，溶質の化学ポテンシャル μ_2 は，溶質が無限希釈の状態を標準状態として

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln x_2$$

と表現される．ここで μ_2^0 は溶質の標準状態の化学ポテンシャル， x_2 は溶液中の溶質のモル分率， R は気体定数， T は温度である．いっぽう，この溶液と平衡状態にある気相領域における溶質の化学ポテンシャルを μ_2^g とすると，

$$\mu_2^g = \mu_2^{g0} + RT \ln \left(\frac{P_2}{P^0} \right)$$

と書ける．ここで， μ_2^{g0} は気相領域における溶質の標準状態の化学ポテンシャル， P_2 は気相領域における溶質の分圧， P^0 は標準状態の圧力を表す．

問 A いま気相と液相が平衡状態にあるとき，

$$P_2 = kP^0 x_2$$

が成り立つことを証明せよ(k は比例定数)．またこの関係を一般になんと呼ぶか．

問 B 次の熱力学的関係式を証明せよ．

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

ここで G はギブスの自由エネルギー， H はエンタルピーをあらわす．

問 C 溶質がアルゴン，溶媒が水の場合の問 A における k の値は 273 K で 2.17×10^{-4} ，303 K で 3.97×10^{-4} である($P^0 = 1 \text{ atm}$)．この温度範囲において，無限希釈でアルゴンを水に溶かしたときの溶解熱を求めよ．ただし，この温度範囲で溶解熱は一定と仮定してよい．気体定数には $8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ を用いよ．

[問題 3]

アゾメタンは熱を加えると分解する．熱分解は反応 (1) 式により進行する．



- 問 A 時間 t でのアゾメタン濃度を $[A]$, 初期濃度を $[A_0]$ として $[A]$, $[A_0]$, t の間の関係式を求めよ．
- 問 B 593 K で初期濃度 $8.70 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ のアゾメタンの半減期は 12 分であった．同一条件で温度のみを 593K から 523K に下げるとアゾメタン分解の半減期は 530 倍長くなった．反応の活性化エネルギー E_a (kJ mol^{-1}) を求めよ．ただし気体定数は $8.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とする．
- 問 C 上記の反応を実験的に測定する場合 , どのような測定方法でおこなうか , 例をひとつあげて説明せよ．