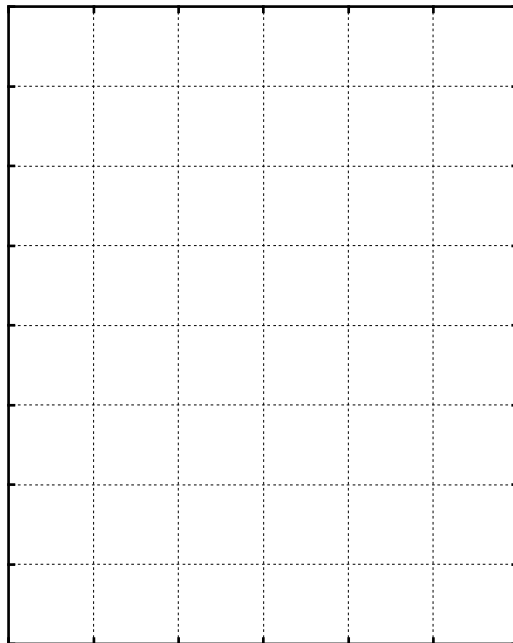


[物理化学 I (基礎)] (全 3 題)

[問題 1]

水素様原子の電子の束縛エネルギーは、 $E = -A/n^2$ (A は定数、 n は自然数) でよく表される。いま、ある物質を励起したところ 40.8, 48.4, 51.0, 52.2 eV のエネルギーを持つ光子の放出が観測された。この 4 種の光子の放出はそれぞれ、量子数 $n = 2, 3, 4, 5$ の励起状態から $n = 1$ の基底状態への遷移に由来すると考えられる。以下の間に答えよ。

問 A この物質のイオン化エネルギーを下のグラフ目盛りを使って求めよ。有効数字は 2 桁とする。解答用紙には答 (単位は電子ボルト) だけを記入すればよい。

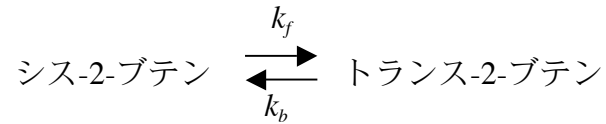


問 B 定数 A は原子核の電荷の 2 乗に比例することが知られている。水素原子のイオン化エネルギーが 13.6 eV であることを考慮して、この物質を同定せよ。

問 C この物質に電子を 1 つ付加した場合、イオン化エネルギーはおよそ半分の値になる。イオン化エネルギーが小さくなる理由を 30 字を超えない程度で簡潔に述べよ。

[問題 2]

次式で表される気体の 2-ブテン $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$ の異性化反応を考える.



容器内は温度と体積が一定に保たれているものとして、以下の間に答えよ.

問 A シス体濃度の時間変化を表す微分方程式を書け.

問 B 温度 400°C のとき $k_f = 2.0 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$, $k_b = 1.6 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ である. シス体からトランス体への異性化の 400°C における平衡定数を求めよ.

問 C 異性化の平衡定数 K と異性化の自由エネルギー変化 ΔG の間の関係式を書け. その関係式を用いて K と異性化のエンタルピー変化 ΔH の間の熱力学関係式

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

を導け. ここで P は圧力, T は温度, R は気体定数である.

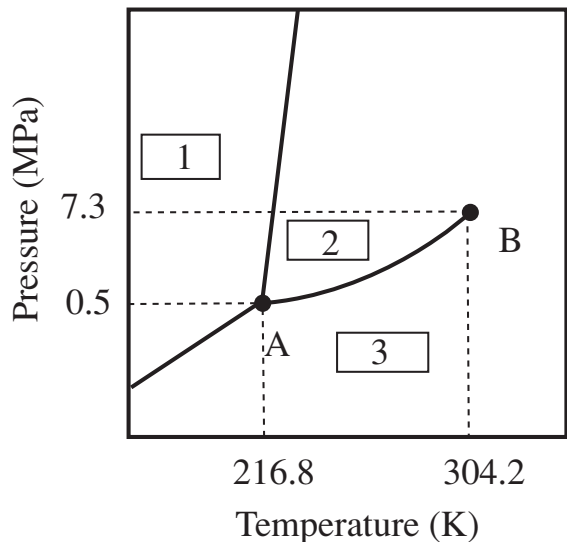
問 D 問 B の解答と問 C の式から, 25°C における平衡定数を求めよ. $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とする. シス体からトランス体への異性化のエンタルピー変化は 4.0 kJ mol^{-1} で, 温度に依存しないものとする.

[問題 3]

以下の問に答えなさい。

問 A 水素分子 H_2 を考える。2 つの陽子を A, B, 2 つの電子を 1, 2 と名づける。電子 1 について原子軌道関数を ψ_{1A}, ψ_{1B} , 同様に電子 2 について ψ_{2A}, ψ_{2B} とし、電子スピン波動関数を電子 1 について α_1, β_1 , 電子 2 について α_2, β_2 とする。電子 1, 2 の交換に対して対称および反対称な電子軌道関数 ψ_s, ψ_a を書け。また、パウリの原理を考慮して、 ψ_s, ψ_a それぞれに結びつくスピン関数を書け。

問 B 右図は二酸化炭素の相図を表したものである。□ 1 ~ □ 3 に当てはまる相の名称および状態点 A, B の呼称を書け。また、一般に多成分系において、成分の数 C , 平衡状態での相の数 P , および熱力学的自由度の数 F の間に成り立つ関係式を書け。さらにこの関係式をなんと呼ぶか答えよ。



問 C ファンデルワールスの状態方程式 $\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$ は、実在気体の挙動を広い温度と圧力範囲にわたって比較的よく表す。ここで P は圧力, V はモル体積, T は温度, R は気体定数, a と b は気体の種類に特有の定数である。ファンデルワールスの状態方程式について、圧縮率因子 $Z = PV/RT$ を $1/V$ の 2 次まで展開した式を導け。また、 Z が $1/V$ に対してどのように変化するか、温度が低い場合と高い場合の違いがわかるように定性的に図示せよ。さらに a と b の物理的な意味を 10 字程度で簡単に答えよ。