

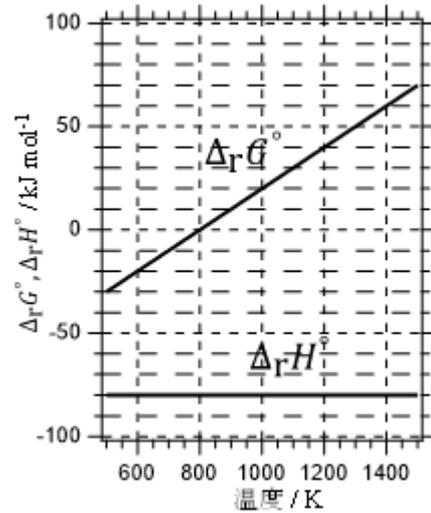
[基礎科目 (物理化学)]

[問題] 以下の問 A ~ E に答えよ. 標準圧力を $1.00 \text{ bar} = 1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$ とする.
 気体定数は $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とする.

問 A 右の図は理想気体 A, B および C についての, 式(1)で表される気相反応の標準反応 Gibbs エネルギー $\Delta_r G^\circ$ と標準反応エンタルピー $\Delta_r H^\circ$ の温度依存性を示している.



ただし, この反応の $\Delta_r H^\circ$ と標準反応エントロピー $\Delta_r S^\circ$ は図の温度範囲で一定値をとっているとする. この反応について以下の(a) および (b) に答えよ.



(a) $\Delta_r S^\circ$ の値を有効数字 2 桁で, $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 単位で求めよ.

(b) ある温度の下で, 式(1)の反応が平衡に達したとき, 化学種 A ~ C の分圧 P_A , P_B および P_C は $P_A = P_B = 0.50 \text{ bar}$, $P_C = 0.25 \text{ bar}$ であった. この温度を K 単位で, 有効数字 2 桁で答えよ.

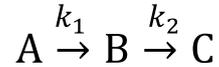
問 B 1.00 bar の下での水の沸点が $99.60 \text{ }^\circ\text{C}$ であるとする. ある山頂の気圧が 0.60 bar であったとき, その下での水の沸点を K 単位で有効数字 3 桁で求めよ. 導出の過程も記せ. ただし, 水の蒸発エンタルピーは 40.7 kJ mol^{-1} として問題の条件下で一定とせよ. また, 次の Clausius-Clapeyron の式を適切に用いること.

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

ここで, P は圧力, T は絶対温度, ΔH は蒸発エンタルピーであり,

$0 \text{ }^\circ\text{C} = 273.15 \text{ K}$ とする.

問 C 次の逐次反応について、以下の (a) および (b) に答えよ。ただし、 k_1 は素反応 $A \rightarrow B$ の速度定数、 k_2 は素反応 $B \rightarrow C$ の速度定数である。

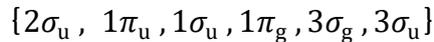


(a) A, B, C の濃度 $[A]$, $[B]$, $[C]$ についての三つの速度式から成る連立微分方程式を k_1 , k_2 を用いて記せ。時間を t で表すこととする。

(b) $t = 0$ において $[A] = [A]_0$, $[B] = [C] = 0$ であるとする。 $[B]$ について定常状態近似が成り立つとき、 $[C]$ の時間変化を表す式を k_1 , k_2 , t , $[A]_0$ のうち必要なものを用いて表せ。

問 D 酸素分子について以下の (a) ~ (c) に答えよ。

(a) 下の図は酸素分子の分子軌道の電子密度を等高線で表したものである。空欄 ア ~ エ の分子軌道の名称を次の括弧内から一つずつ選び記号で答えよ。横の直線は分子軸、縦の直線は酸素原子核間を二等分する線を表す。



著作権の問題により非表示

$2\sigma_g$

ア

イ

ウ

エ

(b) O_2^+ , O_2 , O_2^- , O_2^{2-} を基底状態の平衡核間距離が短いと予測される順に並べよ。

(c) O_2^+ , O_2 , O_2^- , O_2^{2-} のうち基底状態で常磁性を示すものをすべて挙げよ。

問 E 次の語句の意味を {} 内の単語をすべて用いて 40 ~ 60 字程度で説明せよ。

(a) Franck-Condon 因子 {振動・遷移・積分}

(b) 交互禁制律 (相互禁制律) {振動・活性・対称性}