

[専門科目 (物理化学)] (全2題)

[問題1] 以下の文章を読み, 問 A~F に答えよ.

分子軌道 (MO) 法を, 直線分子である  $\text{CO}_2$  分子に適用する. O 原子の  $2s$  軌道と他の価電子軌道 (O 原子の  $2p$  軌道および C 原子の  $2s$ ,  $2p$  軌道) との混合は無視し,  $\text{CO}_2$  分子の分子軸を  $z$  軸にとる. 二つある O 原子の  $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$  軌道同士の線形結合により, 図1の (A) ~ (F) に示した6つの軌道が生じる. これらの軌道のうち, C 原子の  $2s$  軌道と混合するのは  , C 原子の  $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$  と混合するのはそれぞれ  ,  ,  である. MO をエネルギーの低い順に並べると, 図2の (あ) ~ (き) のようになる. ここで, 最高被占軌道 (HOMO) は  である. また,  $\pi$  対称性の軌道は  である.

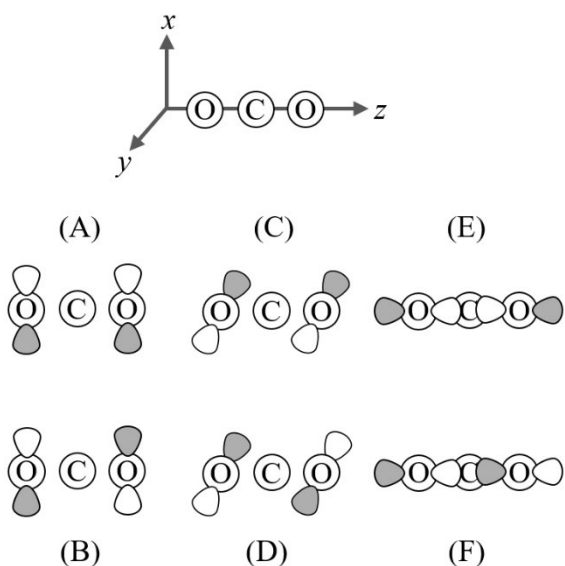


図1 O 原子の  $2p$  軌道の線形結合により生じる6つの軌道.

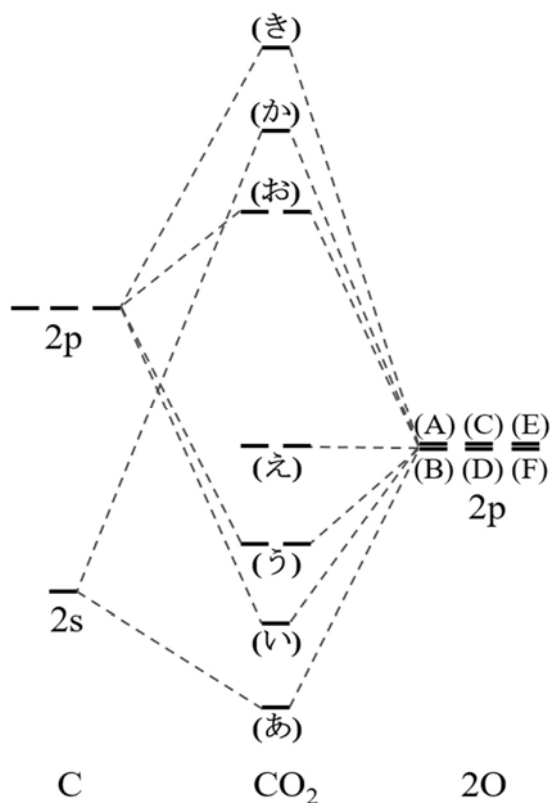


図2  $\text{CO}_2$  分子の分子軌道ダイアグラム. 破線は軌道の混合を表す.

紫外光を光源として  $\text{CO}_2$  分子の光電子分光を行ったところ、四つのバンド(i)～(iv)が観測された(図3)。これらのうち、HOMOからのイオン化過程に対応するのは  である。バンド(ii)には長く続く振動構造が現れている。これは強い結合性のMOから電子が放出されたことで ①化学結合が弱くなったためである。また、このバンド(ii)の振動構造のエネルギー間隔は ②電子基底状態にある  $\text{CO}_2$  分子の対称伸縮の振動エネルギー準位の間隔に近い。このことから、この振動構造はカチオンの対称伸縮振動によるものである。

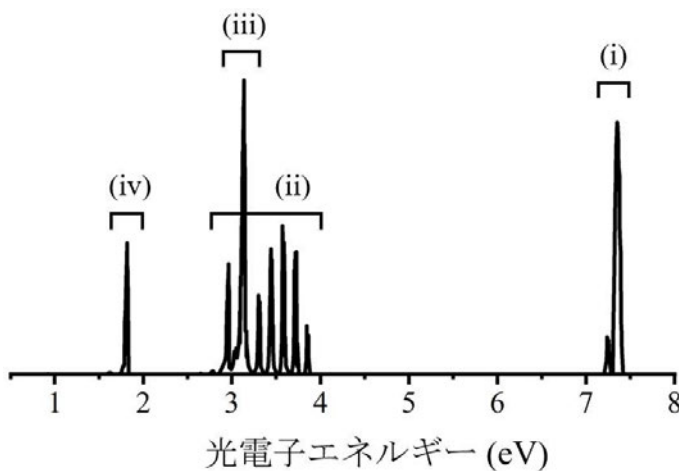


図3 紫外光(光子エネルギー21.2 eV)を用いて得られた  $\text{CO}_2$  分子の光電子スペクトル。

問A 空欄  ～  にあてはまる軌道を、図1の(A)～(F)から選んで答えよ。

問B 空欄 ,  に当てはまるMOを、図2の(あ)～(き)から選んで答えよ。ただし空欄  については、あてはまるMOを全て選んで答えよ。

問C 空欄  に入るバンドを、図3の(i)～(iv)から選んで答えよ。

問D 下線①に関して、化学結合が弱くなるとなぜ長く続く振動構造が現れるのか、その理由を説明せよ。

問 E 下線②に関して、電子基底状態にある  $\text{CO}_2$  分子の対称伸縮および逆対称伸縮の振動数（それぞれ  $\nu_1$  および  $\nu_3$  とする）は、近似的に

$$\nu_1 = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k+k'}{m_{\text{O}}}}$$

$$\nu_3 = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k-k'}{\mu}}$$

で表される．ここで  $k$  は力の定数， $m_{\text{O}}$  は O 原子の質量， $k'$  は対称伸縮と逆対称伸縮との結合を表す定数である．また  $\mu$  は換算質量であり，

$$\mu = \left( \frac{1}{m_{\text{O}}} + \frac{2}{m_{\text{C}}} \right)^{-1}$$

で与えられる（ $m_{\text{C}}$  は C 原子の質量）． $\nu_1 = 1330 \text{ cm}^{-1}$ ， $k = 1550 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$  の数値を用いて， $\nu_3$  を有効数字 3 桁で  $\text{cm}^{-1}$  単位で表せ．ただし，以下の数値を用いること． $c$  は真空中の光速を表す．

$$m_{\text{O}} = 2.66 \times 10^{-26} \text{ kg}, \quad m_{\text{C}} = 1.99 \times 10^{-26} \text{ kg}, \quad c = 3.00 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$$

問 F 図 3 のバンド(ii)に関して、より高いエネルギー分解能での測定を行った結果、右の表に示すような振動量子数に対応するカチオンのピークが観測された．ここで  $n'_1$ ， $n'_2$ ， $n'_3$  はそれぞれ、カチオンの対称伸縮，変角，逆対称伸縮の振動量子数を表す．またここでは、イオン化前に分子は全て振動基底状態にあったとする（すなわち  $(n_1, n_2, n_3) = (0, 0, 0)$ ）．この表を見ると、遷移前後で変角の振動量子

$(n'_1, n'_2, n'_3)$	
(0,0,0)	(0,2,0)
(1,0,0)	(1,2,0)
(2,0,0)	(2,2,0)
(3,0,0)	(3,2,0)
(4,0,0)	(4,2,0)
(5,0,0)	(5,2,0)
(6,0,0)	(6,2,0)
(以下略)	

数の変化が偶数であるピーク（例えば  $(n'_1, n'_2, n'_3) = (0, 0, 0)$  や  $(0, 2, 0)$ ）のみが観測され、変化が奇数であるピーク（例えば  $(n'_1, n'_2, n'_3) = (0, 1, 0)$ ）は観測されていない．その理由を説明せよ．

[問題 2] 以下の文章を読み, 問 A~E に答えよ.

図 1 は定圧下 ( $P = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ ) における, ナフタレン+ベンゼン系の固体-液体平衡についての温度-組成図を表す. 横軸はベンゼン (B) のモル分率  $x_B$  を表し, ナフタレン (A) のモル分率は  $x_A = 1 - x_B$  である. 固溶体は生じないものとする. 気体定数を  $R$  とし, 温度は絶対温度とする. ベンゼンとナフタレンの分子量はそれぞれ 78.11, 128.2 である.

ナフタレン+ベンゼン混合液体を理想溶液と仮定する. 温度  $T$  において混合液体中のナフタレンの化学ポテンシャル  $\mu_A$  は, 純ナフタレン液体の化学ポテンシャル  $\mu_A^\circ$  と

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln x_A \quad (1)$$

の関係がある.

①  $x_B = \alpha$ ,  $T = t_a \text{ K}$  の混合液体をゆっくり冷却したとき,  $T = t_b \text{ K}$  において固体の  が生じ始め,  $T = t_d \text{ K}$  において固体の  が生じる.

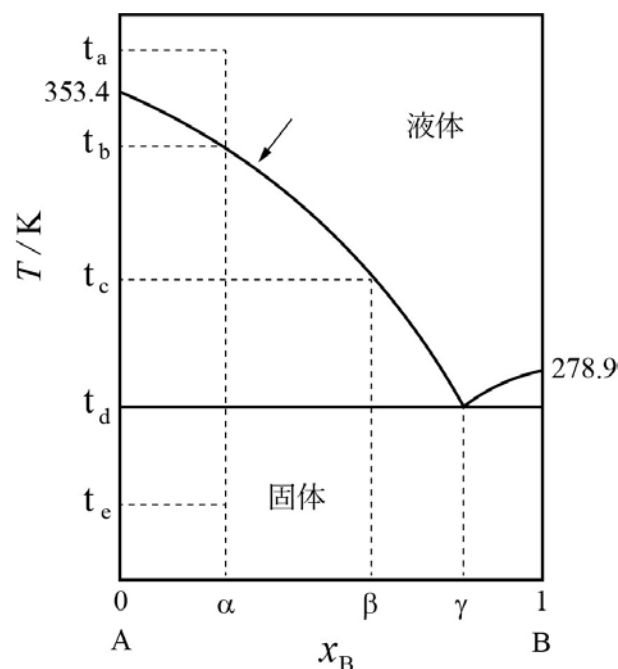


図 1 ナフタレン (A) + ベンゼン (B) 系の温度-組成図.  
ナフタレンとベンゼンの凝固点はそれぞれ 353.4 K, 278.9 K である.

図 1 の矢印で示す温度－組成曲線 ( $0 < x_B < \gamma$ ) について考える. まず, 純ナフトレンの凝固点(353.4 K)を $T_f$ , 凝固モルエンタルピーを $\Delta H_f$ , 凝固モルエントロピーを $\Delta S_f$ とすると ( $\Delta H_f$ と $\Delta S_f$  は温度に依存しないものとする),

$$T_f = \boxed{\text{ウ}} \quad (2)$$

となる. 組成 $x_B$ の混合液体の凝固点 (凝固が始まる温度) を $T'_f$ とすると, 式(1)と式(2)より  $\Delta H_f$ ,  $x_B$ を用いて

$$\frac{1}{T'_f} - \frac{1}{T_f} = \boxed{\text{エ}} \quad (3)$$

と表される. 式(3)の $T'_f$ と $x_B$ は温度－組成曲線 ( $0 < x_B < \gamma$ ) を表している.

次に  $x_B \ll 1$  のとき,  $\ln(1 - x_B) \approx -x_B$ ,  $T_f T'_f \approx T_f^2$  の近似を用いると, 式(3)は

$$T_f - T'_f = K x_B \quad (4)$$

となり, 比例定数 $K$ は $\Delta H_f$ ,  $T_f$ を用いて

$$K = \boxed{\text{オ}} \quad (5)$$

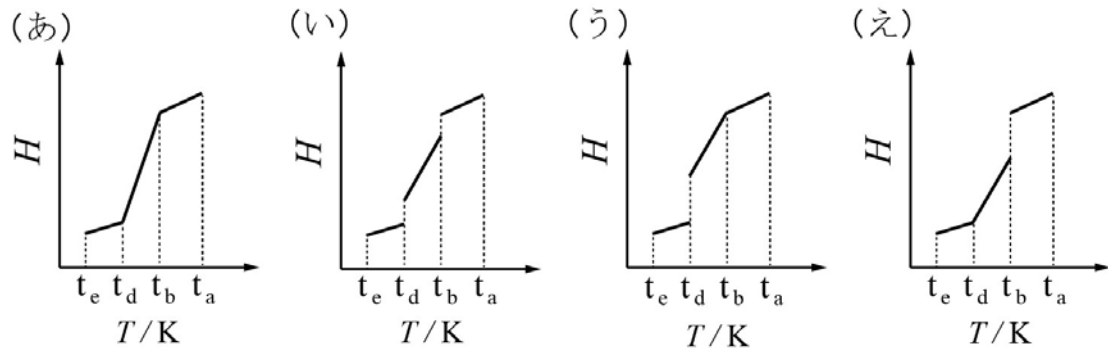
と表される.  $\Delta H_f < 0$ であるため, 混合液体の凝固点はベンゼンの組成に比例して降下することがわかる.

問 A 空欄  $\boxed{\text{ア}}$ ,  $\boxed{\text{イ}}$  に適切な語句を答えよ.

問 B 下線①のとき, 次の (a)~(d) の値を  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  を用いて答えよ. ただし一意的に決まらない場合は「決まらない」と答えよ.

- (a)  $T = t_c$  Kにおける, 液体中のベンゼンのモル分率
- (b)  $T = t_c$  Kにおける, 液体に対する固体の物質質量比
- (c)  $T = t_d$  Kにおける, 液体中のベンゼンのモル分率
- (d)  $T = t_d$  Kにおける, 液体に対する固体の物質質量比

問 C  $x_B = \alpha$  における系のエンタルピーの温度変化を示す概略図として、最も適切なグラフを以下の (あ) ~ (え) から選べ.



問 D 空欄  ~  に適切な数式を答えよ.

問 E 298.4 K における, ベンゼンに対するナフタレンの溶解度 (ベンゼン 100 g に溶解するナフタレンの質量) を有効数字 2 桁で求めよ. 計算過程も示すこと. 必要であれば  $\Delta H_f = -1.929 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}$ ,  $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  を用いよ.