

II 次の問題 1～3 のうち 2 問を選択して答えよ。解答はそれぞれ所定の用紙に書け。

(2 枚の解答用紙それぞれに選択した問題番号を明記すること。)

問題 1 フッ化水素分子の分子軌道を水素原子の $1s$ 原子軌道とフッ素原子の $1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ 原子軌道の線形結合によって求め、エネルギーの低いものから順に 5 個の分子軌道 $\phi_1 \sim \phi_5$ について以下の表のようにまとめた。 χ_1 は水素原子の $1s$ 軌道、 $\chi_2 \sim \chi_6$ はフッ素原子の $1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ 軌道のどれかに対応する (z 軸は H-F 結合軸方向にとっている)。また、表内の数値は各原子軌道に対する係数、ただし、かつこ内の数値は分子軌道エネルギー (10^3 kJ mol^{-1}) である。

分子軌道 \ 原子軌道	ϕ_1 (-68.010)	ϕ_2 (-3.833)	ϕ_3 (-1.506)	ϕ_4 (-1.216)	ϕ_5 (-1.216)
χ_1 (H $1s$)	-0.005	0.150	-0.534	0	0
χ_2	0	0	0	1	0
χ_3	0.022	0.947	0.411	0	0
χ_4	0	0	0	0	1
χ_5	0.995	-0.251	-0.078	0	0
χ_6	-0.003	-0.078	0.698	0	0

- 問 1 フッ素原子の $1s$ 軌道は $\chi_2 \sim \chi_6$ のうちのどれか。理由を付して答えよ。
- 問 2 フッ素原子の $2p_z$ 軌道は $\chi_2 \sim \chi_6$ のうちのどれか。理由を付して答えよ。
- 問 3 結合性軌道および非結合性軌道と考えられる分子軌道は $\phi_1 \sim \phi_5$ のうちのどれか。理由を付して答えよ。
- 問 4 フッ化水素分子の第一イオン化エネルギーを求めよ。また、この値は孤立フッ素原子の第一イオン化エネルギーの $1.795 \times 10^3 \text{ kJ mol}^{-1}$ よりも小さな値になる。この理由を説明せよ。

II

問題2 次の問1～6に答えよ。

問1 一次反応 ($A \rightarrow P$) に対する速度式 $-d[A]/dt = k_1[A]$ より速度定数 k_1 に対する次式を導け。

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$$

ただし、 a は A の初濃度であり、 x は時間 t までに反応した A の濃度である。

問2 二次反応 ($2B \rightarrow P$) に対する速度式 $-d[B]/dt = k_2[B]^2$ より速度定数 k_2 に対する次式を導け。

$$k_2 = \frac{1}{t} \frac{x}{b(b-x)}$$

ただし、 b は B の初濃度であり、 x は時間 t までに反応した B の濃度である。

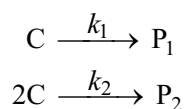
問3 一次反応および二次反応の半減期 $t_{1/2}$ を与える式を求め、その特徴を述べよ。

問4 ある反応の半減期が種々の初濃度に対して、次のように求められた。

この反応の次数と速度定数を求めよ。

初濃度 (mol l^{-1})	0.0100	0.0300	0.0500
半減期 (s)	200	67	40

問5 ある物質 C の反応は次の一次反応と二次反応が同時に進行する。



C の濃度が $[C]$ のときの P_1 の生成速度と P_2 の生成速度の比を与える式を求めよ。

問6 問5の反応で、 C の初濃度が $0.00100 \text{ mol l}^{-1}$ であるとき P_1 生成の初速度は P_2 生成の初速度の10倍であった。 k_1/k_2 の値を求めよ。

II

問題3 液体の蒸気圧は、水平表面のときより小液滴になったときのほうが大きい。これは表面張力が関与しているためである。いま、温度 T で、蒸気圧 P_0 の液体の水平表面から dn モルの液体を蒸発させて半径 r の球形の小液滴上に凝縮させたところ、小液滴の半径は dr だけ大きくなり、その蒸気圧は P になったとする。

次の問1～6に答えよ。

ただし、蒸発と凝縮は平衡状態のもとで行い、蒸気は理想気体とする。必要ならば、 $R=8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ を用いよ。

- 問1 この過程における自由エネルギー変化はどのように表せるか、式で示せ。
- 問2 表面張力 γ は表面自由エネルギー（単位面積あたり）と等価である。この過程に伴う小液滴の表面自由エネルギー変化を示せ。
- 問3 液体の密度および分子量をそれぞれ ρ 、 M として、蒸発量 dn モルを ρ 、 M 、 r を用いて表せ。
- 問4 この過程における自由エネルギー変化は表面自由エネルギー変化に等しい。 $\ln(P/P_0)$ を表す式を導け。
- 問5 問4で求めた式により、小液滴の蒸気圧 P は、水平平面をもつ液体の蒸気圧 P_0 よりも大きいことを示せ。
- 問6 25°C で、水の表面張力は $71.96 \times 10^{-3} \text{ N m}^{-1}$ 、密度は 997.0 kg m^{-3} 、蒸気圧は 3.168 kPa である。この温度で、直径 $0.1 \mu\text{m}$ の水滴の示す蒸気圧はいくらになるか。