

大問 2 A

出題意図

物理化学分野の中から化学熱力学についての基礎的な問題を出題し、受験生の知識と理解度について確認しました。化学反応の反応系と生成系のギブズエネルギーについて、温度依存性を考察し、具体的な数値を入れて平衡に達する温度を計算する、あるいは固体を含む反応の平衡定数を計算するなど、化学研究者に必要な基礎的知識と応用力を問うことを意図しました。

大問 2B

本問は実在分子に例を取り、分子分光学の基本事項を問うものである。設問の内容は標準的なものであるが、問い方を典型的な例題とは異なるものにし、公式的な暗記ではなく、対象事項の物理的理解がしっかりと出来ているかを問うように工夫をした。

問1 回転準位構造の理解を問う問題である。回転準位間隔は回転量子数の増大と共に広がることを理解していれば、回転量子数を J として、 $J=0$ と $J=1$ 準位の間隔の計算から正答は 120 cm^{-1} と求まる。

問2 本問は回転遷移の選択則を問うている。等核二原子分子である事に気づけば、純回転遷移は禁制となるので、遷移の本数は(a)0本であることが計算不要で分かる。

問3 回転定数を決める因子を考える問題である。CH よりも回転定数がかかるに大きいことから、核間距離が非常に小さいか、換算質量が軽いと考えられるが、CH の核間距離より非常に小さい核間距離は化学的にありえない。回転定数は換算質量に逆比例するので、核間距離を CH と X_2 でほぼ等しいと置いて原子 X の CH に対する相対質量を求めると、安定な等核 2 原子分子という条件も考えに入れて、 X_2 は H_2 (水素分子) 以外にはあり得ないことが分かる。

問4 分子振動の観測方法について問うている。選択肢の中で振動が観測出来るのは(c)赤外分光と(d)ラマン分光に限られる。さらに、 X_2 は等核二原子分子なので、振動遷移は赤外禁制、ラマン許容となるので、正解は(d)ラマン分光である。

問5 電子振動エネルギー構造を問うものであり、ゼロ点振動エネルギーを考慮に入れて、所与の値から 126500 cm^{-1} と求まる。

問6 電子構造の考察を求めている。イオン化により最も高い被占有軌道である反結合性軌道から電子が放出されるので、原子間の結合が強くなることが予想できる。従って、選択肢(a)が正解となる。

問7 イオン化も電子遷移である事が理解できれば、フランク・コンドン原理が適用できることが分かる。振動数と平衡核間距離がイオン化で共に変化しているので、フランクコンドン因子を考えると、(b)のパターンが適切であり、理由で正しい記述は(vi)のみである。

5A

【出題意図】

酸素分子の電子状態を例にとって、多電子波動関数の基本的な対称性の性質を問う意図で出題しました。分子・物質の電子状態は化学的な性質を支配するため、その特徴を理解することがしばしば必要となります。その一例として、酸素分子を取り上げました。酸素分子は基底状態で3重項で、通常の電子状態とは様相が異なりますが、対称性をもとにその特徴を捉えることができます。

【解答】

問1 (ア) 既約表現 (イ) 反対称

問2

$$\Psi(\text{B}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} y(1)\alpha(1) & y(1)\beta(1) \\ y(2)\alpha(2) & y(2)\beta(2) \end{vmatrix} = y(1)y(2) \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2))$$

$$\Psi(\text{C}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} x(1)\alpha(1) & y(1)\beta(1) \\ x(2)\alpha(2) & y(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} (x(1)y(2) \cdot \alpha(1)\beta(2) - y(1)x(2) \cdot \beta(1)\alpha(2))$$

$$\Psi(\text{D}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} x(1)\beta(1) & y(1)\alpha(1) \\ x(2)\beta(2) & y(2)\alpha(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} (x(1)y(2) \cdot \beta(1)\alpha(2) - y(1)x(2) \cdot \alpha(1)\beta(2))$$

$$\Psi(\text{E}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} x(1)\alpha(1) & y(1)\alpha(1) \\ x(2)\alpha(2) & y(2)\alpha(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} (x(1)y(2) - y(1)x(2)) \cdot \alpha(1)\alpha(2)$$

$$\Psi(\text{F}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} x(1)\beta(1) & y(1)\beta(1) \\ x(2)\beta(2) & y(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} (x(1)y(2) - y(1)x(2)) \cdot \beta(1)\beta(2)$$

問3 ①三重項 ②三重項 ③一重項 ④三重項

問4 (ウ、エ、オ) 順不同 Σ^+ Σ^- Δ

問5 (a) Σ^+ , (b) Σ^- , (c) Δ

問6 $^1\Sigma^+$, $^3\Sigma^-$, $^1\Delta$

問7 (A) $^1\Sigma^+$ (B) $^1\Delta$ (C) $^3\Sigma^-$ (D) $^1\Delta$ (E) $^3\Sigma^-$ (F) $^3\Sigma^-$

大問 5B

・出題意図

化学反応速度における定常状態近似や温度依存性、ギブズ自由エネルギー変化などから反応機構を考察する標準的な問題です。特に三次の速度式に従う気相反応である NO 分子の酸化反応の反応機構を取り上げています。