

## 無機・物理化学

【問1】オゾン  $O_3$  の化学結合について、以下の文章を読み、設問に答えよ。

オゾン  $O_3$  は、酸素原子 3 つからなる  の分子で、(A)地球温暖化ガスの 1 つとして知られる。オゾン中の各酸素原子では、(B)異なるエネルギーの 2s と 2p 軌道からエネルギーの等価な  混成軌道が生じ、 混成軌道は酸素原子間で  結合を形成する。一方、各酸素原子上の混成軌道に関与しなかった 2p 軌道 3 つは、(C)結合性、非結合性および反結合性の 3 つの分子軌道を形成する。これらの分子軌道の一部を占有する各酸素原子からの電子は、全部で  個で、酸素原子間に  結合が生じる。その結果、オゾン分子中の 2 つの酸素間結合長は  ，その結合角は 約  ° である。

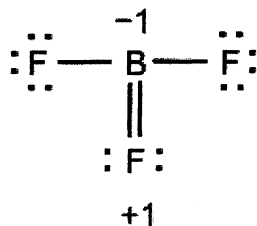
- 1) 文中の  ~  に入る最も適切な語句、または数値を答えよ。  
ただし、   については、以下の選択肢から最も適切なものを選び、答えよ。

<選択肢>

<input type="text" value="ア"/>	:	直線形, 折れ線形
<input type="text" value="カ"/>	:	等しく, 異なり
<input type="text" value="キ"/>	:	60, 90, 120, 180

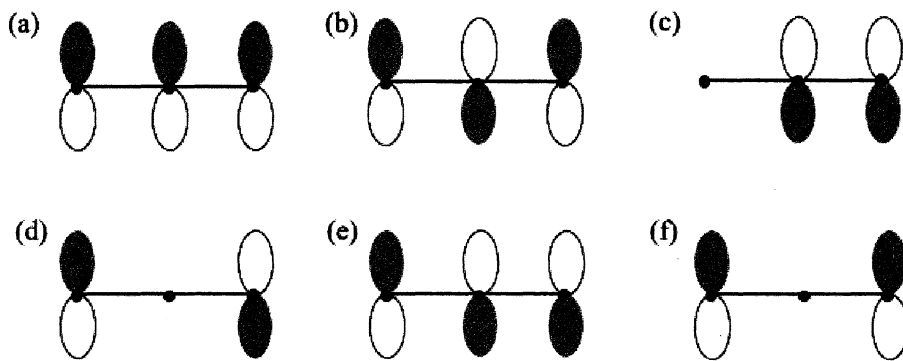
- 2) 例にならって、オゾンのルイス構造を形式電荷とともに示し、共鳴構造の有無についても言及せよ。

例)



- 3) 下線(A)について、地球温暖化は、大気中に含まれるガスが、太陽からの光を地球が吸収・反射して生じた赤外線を再吸収することによる。オゾンが赤外線を吸収できる理由を、量子化学の摂動論の知見をもとに、その分子内結合の性質に着目して説明せよ。
- 4) 下線(B)について、水素原子のシュレディンガー方程式の解では、同じ主量子数  $n$  の原子の原子軌道のエネルギーは同じである。これに対し、酸素原子のような多電子原子では、 $2s$  と  $2p$  の軌道エネルギーが異なる。その理由を、「遮蔽」<sup>しやへい</sup>、「貫入」の語句を用いて説明せよ。
- 5) 下線(C) の3つの分子軌道の概形について、波動関数の節の数に注目して、最も適切なものを、以下の選択肢からそれぞれ1つずつ選び、答えよ。

<選択肢>



注) 図中の黒点は、酸素原子の位置を表す。

- 6) オゾン分子の各酸素原子間の結合の結合次数をそれぞれ求めよ。

【問2】液体 A と B とを混合して得られる溶液に関する文章〔I〕と〔II〕を読み、それぞれ設問に答えよ。解答にあたり必要であれば次の表記記号を用いよ。すなわち  $n$  [mol]: A と B の総量,  $x_A, x_B$ : それぞれ A と B のモル分率,  $R$ : モル気体定数( $8.31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),  $T$  [K]: 絶対温度である。また計算にあたって  $\ln 2 = 0.69$ ,  $\ln 3 = 1.10$ ,  $\ln 5 = 1.61$  としてよい。

〔I〕混合によって理想溶液が得られる場合、混合ギブズエネルギー  $\Delta_{\text{mix}}G^{\text{ideal}}$  は  $x_A$  と  $x_B$  で表すことができる。またそこから他の混合熱力学量  $\Delta_{\text{mix}}X^{\text{ideal}}$  ( $X: S, H$ )を導出することができる。

- 1) 理想溶液の混合ギブズエネルギー  $\Delta_{\text{mix}}G^{\text{ideal}}$  を  $x_A, x_B$  の関数として表せ。
- 2) 理想溶液の混合エントロピー  $\Delta_{\text{mix}}S^{\text{ideal}}$  を求めよ。
- 3) 理想溶液の混合エンタルピー  $\Delta_{\text{mix}}H^{\text{ideal}}$  を求めよ。

〔II〕混合によって実在溶液が得られる場合、混合熱力学量  $\Delta_{\text{mix}}X$  ( $X: G, S, H$ )の理想溶液との差異を表すため、理想溶液における混合熱力学量  $\Delta_{\text{mix}}X^{\text{ideal}}$  との差として定義される過剰熱力学量  $X^E$  を用いる (式(1))。

$$X^E = \Delta_{\text{mix}}X - \Delta_{\text{mix}}X^{\text{ideal}} \quad (1)$$

なかでも過剰エントロピー  $S^E = 0$  となる溶液を正則溶液といい、過剰エンタルピー  $H^E$  は式(2)のように表される。

$$H^E = n\zeta RTx_Ax_B \quad (2)$$

ここで  $\zeta$  [-] は A と B との相互作用のエネルギーの大きさを表すパラメータである。

- 4) 正則溶液の混合ギブズエネルギー  $\Delta_{\text{mix}}G$  を  $x_A, x_B$  の関数として表せ。
- 5) いま  $\zeta = 3$  となる A, B を  $x_A = x_B = 0.50$  となるように仕込んだところ、溶液は 2 相に分かれた。その理由を説明せよ。