

以下の問 (1) ~ (3) に答えよ。

- (1) 第 2 周期元素の等核二原子分子について、以下の問(a) ~ (d)に答えよ。

- (a) O_2 の電子配置を、図 1 に示した F_2 の例にならって模式的に描け。
- (b) O_2^+ と O_2^- のうち O_2 よりも結合長が長いのは、どちらかを答えよ。
- (c) 前問(b)の理由を、「結合次数」という言葉を使って 50 字程度で説明せよ。
- (d) B_2 , C_2 , および N_2 では、図 1 に示した $2\sigma_g$ と $1\pi_u$ のエネルギー関係が逆転する。その理由を 50 字程度で説明せよ。

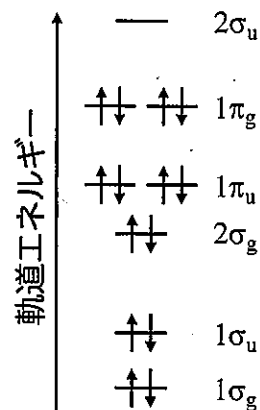
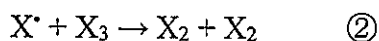
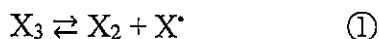


図 1. F_2 の電子配置。
矢印はスピン状態の異なる電子を表す。

- (2) 3 原子分子 X_3 の分解反応 ($2X_3 \rightarrow 3X_2$) は、気相で下式の反応機構に従って進行する。



ただし、①式の右向きの反応、①式の左向きの反応、および②式の反応の速度定数を、それぞれ k_{+1} , k_{-1} , k_2 とする。この時、以下の問(e)~(h)に答えよ。

- (e) 原子 X^* の濃度 $[X^*]$ に対して定常状態近似を適用して、 $[X^*]$ を $[X_2]$ および $[X_3]$ を用いて表せ。求め方も示すこと。
- (f) X_3 の分解反応速度を、 $[X_2]$ および $[X_3]$ を用いて表せ。求め方も示すこと。
- (g) ①式の反応が前駆平衡状態にある時、 X_3 の分解反応速度を $[X_2]$ および $[X_3]$ を用いて表せ。求め方も示すこと。
- (h) 問(f)と(g)で求めた X_3 の分解速度が一致するのは、素過程の反応速度がどのような条件を満たすときか、20 字程度で説明せよ。理由も示すこと。

- (3) グラファイトからダイヤモンドへの転移について、表 1 の数値を用いて、以下の問(i), (j)に答えよ。

- (i) 298 K, 1.013×10^5 Pa における、グラファイトからダイヤモンドへの転移に伴う Gibbs の自由エネルギー変化を有効数字 2 桁で求めよ。また、この過程が自発的に進行しない理由を説明せよ。
- (j) 298 K においてグラファイトからダイヤモンドへの転移を誘起するためには、何 Pa まで加圧すれば良いか有効数字 2 桁で求めよ。炭素の原子量は 12.01 である。

表 1. 炭素同素体の物性値 (298 K, 1.013×10^5 Pa)

	グラファイト	ダイヤモンド
標準燃焼エンタルピー (kJ mol^{-1})	-393.5	-395.4
標準エントロピー ($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$)	5.740	2.377
密度 (g cm^{-3})	2.260	3.513

Answer the following problems (1) through (3).

- (1) Answer the following problems (a) through (d) regarding homonuclear diatomic molecules composed of the second periodic elements.

- Schematically draw the electron configuration of O_2 , following the example of F_2 shown in Figure 1.
- Which of O_2^+ and O_2^- has a longer bond length than O_2 ?
- Explain the reason for the previous question (b) in about 50 words using the term "bond order".
- In B_2 , C_2 , and N_2 , the energy ordering between $2\sigma_g$ and $1\pi_u$ shown in Figure 1 is reversed. Explain the reason for this in about 40 words.

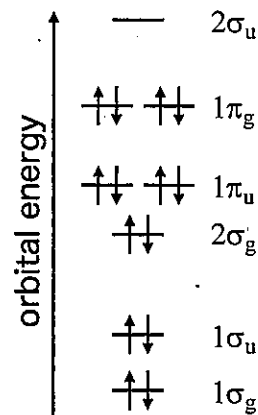
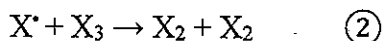
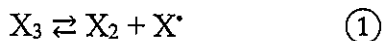


Figure 1. Electron configuration of F_2 . The arrow indicates an electron with different spin states.

- (2) The decomposition reaction of a triatomic molecule X_3 , $2X_3 \rightarrow 3X_2$, proceeds in the gas phase according to the following reaction mechanism:



where k_{+1} , k_{-1} , k_2 represent the rate constants for the rightward reaction of equation (1), the leftward reaction of equation (1), and the reaction of equation (2), respectively. Answer the following problems (e) through (h).

- Apply the steady-state approximation to the concentration of atom X^* , $[X^*]$, and express $[X^*]$ in terms of $[X_2]$ and $[X_3]$. Also show how to obtain it.
- Express the decomposition reaction rate of X_3 using $[X_2]$ and $[X_3]$. Show how to obtain it.
- Express the decomposition reaction rate of X_3 using $[X_2]$ and $[X_3]$ when equation (1) is in a rapid pre-equilibrium. Also show how to obtain it.
- Explain in about 20 words what conditions must be met for the reaction rates of elementary processes to match the X_3 decomposition rates obtained in problems (f) and (g).

- (3) Answer the following questions (i) and (j) for the transition from graphite to diamond, using the values in Table 1.

- Find the change in Gibbs free energy associated with the graphite to diamond transition at 298 K and 1.013×10^5 Pa, using two significant digits. Explain why this process does not proceed spontaneously.
- Find the pressure (in Pa) required to produce diamond from graphite at 298 K, using two significant digits. The atomic weight of carbon is 12.01.

Table 1. Physical properties of carbon allotropes (298 K, 1.013×10^5 Pa)

	graphite	diamond
Standard enthalpy of combustion (kJ mol^{-1})	-393.5	-395.4
Standard entropy ($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$)	5.740	2.377
Density (g cm^{-3})	2.260	3.513