

物理化学 模擬 試験問題

・電卓を使用してもよい
・ノート・教科書などは持ち込み不可

以下の問に答えよ。必要に応じて、別紙資料の数値・式を参照せよ。

Q1. あるカルボニル化合物のシクロヘキサン溶液 (濃度 $52.3 \text{ mmol dm}^{-3}$) の吸収を波長 280 nm で測定した。光路長 1 cm の吸収セルで透過率は 30.0% であった。モル吸光係数 (底 10) を計算し $\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ の単位でかけ。

***Q2.** 以下の (1)–(5) の遷移は (a)–(e) のどの波長領域に現れるか? 記号 (a)–(e) で答えよ。

- (1) N_2O 分子の純回転遷移
- (2) O_3 (オゾン) のハートレー帯吸収
- (3) H_2O 分子の O-H 対称伸縮振動遷移
- (4) HCl 分子の振動遷移
- (5) Na 原子の D 線 ($3s \rightarrow 3p$ 励起) 遷移

波長領域: (a) $15\sim 100 \text{ nm}$, (b) $100\sim 350 \text{ nm}$, (c) $400\sim 800 \text{ nm}$, (d) $1\sim 50 \mu\text{m}$, (e) $200\mu\sim 100\text{mm}$

Q3. 調和振動子近似で $v=0$ と $v=2$ の状態間の赤外振動遷移は禁制である。この理由を説明せよ。

Q4. 二原子分子 AB の $J=0$ から $J=1$ への吸収が、波数 33.8 cm^{-1} に観測された。これから A-B 結合距離を求めよ (単位 \AA , $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$)。AB の換算質量は 2.0 amu であり $\frac{\hbar}{4\pi c_0} = 16.9 \text{ amu \AA}^2 \text{ cm}^{-1}$ である。

Q5. 直線分子の $J=0$ と $J=2$ の回転状態間の純回転遷移は禁制である。この理由を説明せよ。また、二原子分子の純回転遷移は古典回転周波数に、回転ラマンシフトは古典回転の 2 倍の周波数に現れる理由を説明せよ。

Q6. 以下の (1)–(4) の分子振動について赤外活性・ラマン活性を判別し、回答例のように活性を 、不活性を で答えよ。

回答例 ... (0) 赤外 、ラマン

- (1) CO_2 (直線構造) ν_3 (反対称伸縮)
- (2) N_2 伸縮振動
- (3) CH_4 (メタン/正四面体型) ν_1 (全対称伸縮 = 4 つの C-H 結合が同時に伸縮)
- (4) HCl 伸縮振動
- (5) NO_2 (二等辺三角形構造) ν_1 (対称伸縮振動)

Q7. Cl 原子には、基底状態 (多重度 4) より 880 cm^{-1} エネルギーの高い励起状態 (多重度 2) が存在する。温度 317 K のボルツマン平衡における、励起状態の基底状態に対する存在比を求めよ。この温度において $kT = 220 \text{ cm}^{-1}$ である (k はボルツマン定数)。

Q8. 同じ温度における、 H_2 , HD , D_2 分子の回転分配関数の比を求めよ。

***Q9.** 塩素分子 Cl_2 の振動の波数は 556 cm^{-1} である。温度 400 K の平衡状態において、振動量子数 $v=1$ の状態の $v=0$ の状態に対する存在比を求めよ。 400 K において $kT = 278 \text{ cm}^{-1}$ (k はボルツマン定数) であり、回転定数は振動状態に依存しないとする。

Q10. 剛体回転子近似のもとで CO 分子 (回転定数 1.92 cm^{-1}) の 303.9 K のボルツマン平衡における回転量子数 $J=10$ の状態の回転基底状態 ($J=0$) に対する存在比を求めよ。この温度において $kT = 211.2 \text{ cm}^{-1}$ である (k はボルツマン定数)。

***Q11.** ある分子の磁気モーメントは $1.73 \mu_B$ である (μ_B はボーア磁子)。磁気モーメントは主に電子スピンによるとして、この分子の対電子数を推定せよ。

別紙資料

1. 対数・指数・平方根

x	0.1	0.2	0.5	0.7	1.5	2.0			
自然対数 $\ln(x)$	-2.30	-1.61	-0.69	-0.36	0.41	0.69			
x	0.2	0.3	0.5	0.7	2.0				
常用対数 $\log_{10}(x)$	-0.699	-0.523	-0.301	-0.155	0.301				
x	-4.0	-2.0	-1.5	-1.0	-0.5	0.5	1.0	1.5	2.0
指数関数 $\exp(x)$	0.0183	0.135	0.223	0.368	0.607	1.65	2.72	4.48	7.39
x	0.1	0.5	1.5	2.0	3.0	5.0	15.0		
平方根 \sqrt{x}	0.316	0.707	1.225	1.414	1.732	2.236	3.873		

2. 重要な式

ランベルト-ベール則 (底 10) : $I = I_0 10^{-\varepsilon c l}$, (底 e) : $I = I_0 e^{-\sigma c l}$

2 粒子 (質量 m_1, m_2) の換算質量 : $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$

調和振動子の振動数 : $\nu = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{k_f}{\mu} \right)^{1/2}$

調和振動子のエネルギー準位 : $G(\nu) = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) h \nu$, $\nu = 0, 1, 2, \dots$

二原子分子の慣性モーメント : $I = \mu r^2$

二次元剛体回転子のエネルギー準位 : $F(J) = BJ(J+1)$, $J = 0, 1, 2, \dots$

回転定数 (エネルギー単位) : $B = \frac{\hbar^2}{2I}$, (波数単位) : $B = \frac{\hbar}{4\pi c_0 I}$

二次元剛体回転子の量子数 J の準位の多重度 : $g_J = 2J + 1$

ボルツマン分布 : $n_i \propto g_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right)$

反応 $A \rightarrow B$ の平衡定数 : $K_c = \frac{Q_B}{Q_A} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)$

電子状態(多重度 g_{elec}) の分配関数 : $Q_{elec} = g_{elec}$

調和振動子近似の振動分配関数 : $Q_{vib} = \frac{1}{1 - \exp(-h\nu/kT)}$

二次元剛体回転子の回転分配関数 : $Q_{rot}^{2D} = \frac{kT}{\sigma B}$

三次元並進分配関数 : $Q_{trans} = \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2}$, (相対並進) : $Q_{trans}^\circ = \left(\frac{2\pi \mu k T}{h^2} \right)^{3/2}$

誘電率 (デバイの式) とモル分極 : $\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} = \frac{\rho P_m}{M}$, $P_m = \frac{N_A}{3\varepsilon_0} \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right)$

磁気モーメントのスピノンリー式 : $\mu = g_e [S(S+1)]^{1/2} \mu_B$, $g_e = 2.00$

合成スピン量子数 : $S = \left| \sum_i \mathbf{s}_i \right| = \frac{1}{2} \times \text{不対電子数}$