平成１５年度 物理化学II 試験問題

・ノート・教科書等持込不可
・電卓使用可 (なくても解答可能・忘れても貸し出し等は行わない)
・試験時間は 90 分 (8:30–10:00)
　遅刻限度 30 分 (9:00)

問題 A

以下の問 A1–A3 に答えよ。必要に応じて別紙資料を参照せよ。

A1. 以下の分子振動の赤外活性・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 ... (*x*) 赤外○, ラマン×]

(*a*) NO 伸縮振動
(*b*) CH_3OH ν_1 (O-H 伸縮)
(*c*) O_2 伸縮振動
(*d*) C_6H_6 (ベンゼン) ν_1 (全対称 C-H 伸縮 ... 6 つの C-H が同位相で伸縮)
(*e*) H_2CO (ホルムアルデヒド, Y 型平面構造) ν_4 (反対称 C-H 伸縮 ... 2 つの C-H が逆位相で伸縮)

A2. 電子移動反応、$Cl^- + Cs^+ \rightarrow Cl + Cs$ のエントロピー変化 (単位 $J\ K^{-1}\ mol^{-1}$) を求めよ。Cl^-, Cs^+, Cl, Cs 電子状態の多重度は順に、1, 1, 6, 2 であり、電子移動に伴う質量変化は無視してよい。

A3. 太陽光は、光路長 1 cm 換算で濃度 7.0×10^{18} molecules cm^{-3} に相当するオゾンの層を通過して地表に到達する。成層圏のオゾン濃度が 5% 減少したとき、地表に到達する波長 290 nm の紫外光は、どの程度増加するか試算せよ。この波長におけるオゾンの吸光断面積 (底 *e*) は 2.0×10^{-18} cm^2 である。

問題 B

以下の 7 問 (B1–B7) から **3 問を選択**して答えよ。必要に応じて別紙資料を参照せよ。選択した**問題番号を明記**すること。4 問以上解答した場合は得点の高いものから 3 問が採用される。

B1. 温度 348 K の熱平衡状態において、Cl_2 分子の振動励起状態 ($v = 1$) と振動基底状態 ($v = 0$) の存在比は $P(v = 1) : P(v = 0) = 1 : 10$ と測定された。Cl_2 分子の振動の波数 (単位 cm^{-1}) を求めよ。

B2. 以下の原子の基底状態のスペクトル項を記せ。( ) 内は電子配置である。

(*a*) F ($[He]2s^2 2p^5$)
(*b*) Ca ($[Ar]4s^2$)
(*c*) Sc ($[Ar]4s^2 3d^1$)

B3. H_2 ($^1H^1H$) の振動波数は 4162 cm^{-1} である。これから D^2 ($^2H^2H$) の振動波数を予測せよ。H (^1H), D (^2H) の質量数は、それぞれ、1.0, 2.0 [amu] である。

B4. HCl 分子 (回転定数 $B = 10.4\ cm^{-1}$) の温度 299 K ($kT = 208\ cm^{-1}$) における、回転量子数 $J = 0, 1, 2$ の回転状態の存在比を求めよ。$J = 0$ の存在比を 1 とすること。

B5. $CrCl_3$ の磁気モーメントは 3.81 μ_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、Cr 原子の不対電子数を推定せよ。

B6. 以下の (*a*)–(*d*) の遷移を波長の長い順に並べよ。

(*a*) Na 原子の D 線遷移 (3p ↔ 3s 電子遷移)
(*b*) CO 分子の純回転遷移 ($J = 1 \leftrightarrow 0$)
(*c*) HF 分子の純回転遷移 ($J = 1 \leftrightarrow 0$)
(*d*) NO 分子の振動遷移 ($v = 1 \leftrightarrow 0$)

B7. 物質の外部電場による分極は、外部電場の周波数 ν によって、図 1 のように変化する。図中 ***a***, ***b***, ***c*** それぞれについて、その分極を示す用語を以下の 1)–5) から選択し、どのような分極であるかを説明せよ。

1) 変形分極, 2) 分散分極, 3) 電子分極, 4) 配向分極, 5) 静電分極

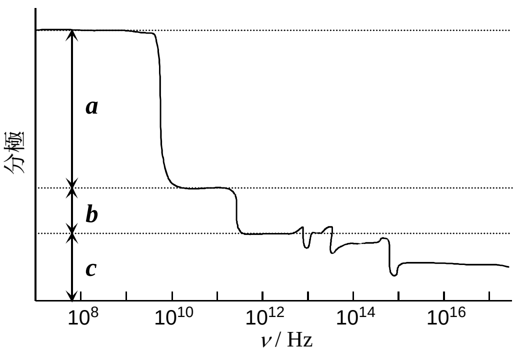

図 1

別紙資料

[1. 指数関数・自然対数・平方根]

指数関数

x	$\exp(x)$	x	$\exp(x)$
0.1	1.105	1	2.718
0.2	1.221	2	7.389
0.3	1.350	3	20.09
0.4	1.492	4	54.60
0.5	1.649	5	148.4
0.6	1.822	6	403.4
0.7	2.014	8	2981
0.8	2.226	10	22026

自然対数

x	$\ln(x)$	x	$\ln(x)$
1.1	0.095	2.5	0.916
1.2	0.182	3	1.099
1.3	0.262	5	1.609
1.5	0.405	6	1.792
1.6	0.470	7	1.946
1.7	0.531	8	2.079
1.8	0.588	10	2.303
2	0.693	1000	6.908

平方根

x	$\sqrt{x}$	x	$\sqrt{x}$
1.1	1.049	2.5	1.581
1.2	1.095	3	1.732
1.3	1.140	5	2.236
1.5	1.225	6	2.449
1.6	1.265	7	2.646
1.7	1.304	8	2.828
1.8	1.342	10	3.162
2	1.414	20	4.472

[2. 物理定数など (有効数字３桁)]

$\pi = 3.14$ (円周率)

$c_0 = 3.00 \times 10^{8}$ m s^{-1} (真空中の光速)

$h = 6.63 \times 10^{-34}$ J s (プランク定数)

$N_\mathrm{A} = 6.02 \times 10^{23}$ mol^{-1} (アボガドロ数)

$k = 1.38 \times 10^{-23}$ J K^{-1} (ボルツマン定数)

$k = 0.695$ cm^{-1} K^{-1}

(cm^{-1} をエネルギーの単位とした場合)

$R = 8.31$ J K^{-1} mol^{-1} (気体定数)

[3. 重要な式]

- ランベルト-ベール則: $I = I_0 10^{-\varepsilon cl}$ (底 10)
  $I = I_0 e^{-\sigma cl}$ (底 e)
- ２粒子の換算質量: $\mu = \dfrac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$
- 調和振動子の振動数: $\nu = \dfrac{1}{2\pi}\left(\dfrac{k_f}{\mu}\right)^{1/2}$
- 調和振動子のエネルギー準位, 多重度:
  $G(v) = \left(v + \frac{1}{2}\right)h\nu$, $g_v = 1$ [v = 0, 1, 2, ...]
- 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, 多重度:
  $F(J) = BJ(J+1)$, $g_J = 2J+1$ [J = 0, 1, 2, ...]
- 回転定数: $B = \dfrac{\hbar^2}{2I}$ (エネルギー単位)
  $B = \dfrac{\hbar}{4\pi c_0 I}$ (波数単位)
- ボルツマン分布: $n_i \propto g_i \exp\left(-\dfrac{\varepsilon_i}{kT}\right)$
- 反応 A → B の平衡定数:
  $$K_c = \frac{Q_B}{Q_A}\exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right)\exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right)$$
- 調和振動子の (以下では $x = h\nu / kT$)
  振動分配関数: $Q_{vib} = \dfrac{1}{1-e^{-x}}$
  内部エネルギー: $\dfrac{U_{vib}}{kT} = \dfrac{x}{e^x - 1}$
  エントロピー: $\dfrac{S_{vib}}{k} = \dfrac{x}{e^x - 1} - \ln\left(1 - e^{-x}\right)$
- 二次元剛体回転子の (非対称分子)
  分配関数: $Q_{rot}^{\mathrm{2D}} = \dfrac{kT}{B}$
  内部エネルギー: $\dfrac{U_{rot}^{\mathrm{2D}}}{kT} = 1$
  エントロピー: $\dfrac{S_{rot}^{\mathrm{2D}}}{k} = 1 + \ln\dfrac{kT}{B}$
- 三次元並進の (相対並進では $m \to \mu$)
  分配関数: $Q_{trans}^{\mathrm{3D}} = \left(\dfrac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} V$
  内部エネルギー: $\dfrac{U_{trans}^{\mathrm{3D}}}{kT} = \dfrac{3}{2}$
  エントロピー: $\dfrac{S_{trans}^{\mathrm{3D}}}{k} = \dfrac{5}{2} + \dfrac{3}{2}\ln\dfrac{2\pi mkT}{h^2} + \ln V$
- 電子状態 (多重度 g_{elec}) の
  分配関数: $Q_{elec} = g_{elec}$
  エントロピー: $\dfrac{S_{elec}}{k} = \ln g_{elec}$
- 誘電率 (デバイの式) とモル分極:
  $$\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} = \frac{\rho P_m}{M}, \quad P_m = \frac{N_\mathrm{A}}{3\varepsilon_0}\left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT}\right)$$
- モル磁化率 $\chi_m = N_\mathrm{A}\mu_0\left(\xi + \dfrac{m^2}{3kT}\right)$
- 磁気モーメントのスピンオンリー式:
  $\mu = g_e\left[S(S+1)\right]^{1/2}\mu_\mathrm{B}$ [g_e = 2.00]
- 電子 1 個のスピン量子数: $s = \dfrac{1}{2}$