

(1)

平成16年度 物理化学 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を行わない)
 ・ 試験時間は90分 (10:15 11:45)
 ・ 遅刻限度30分 (10:45)

問題 A

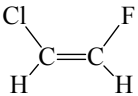
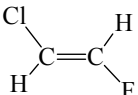
以下の問 A1-A3 に答えよ。必要に応じて別紙資料を参照せよ。

- A1. 室温・大気圧下の OH ラジカルの 307.9956 nm における吸光断面積 (底 e) は $2.2 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$ である。変調吸収法と呼ばれる手法では、0.1% 程度の微小な吸収を検出できる。大気中の OH ラジカル (濃度は $1 \times 10^6 \text{ molecules cm}^{-3}$ 程度) をこの波長・この吸収法で検出するために必要な光路長を求めよ。
- A2. ヘキサクロロエタン ($\text{Cl}_3\text{C}-\text{CCl}_3$) の ν_4 (ねじれ振動; 2つの $-\text{CCl}_3$ 基が逆方向に回る振動) の振動波数は 61 cm^{-1} である。調和振動子を仮定して 293 K における、振動量子数 $\nu_4 = 1, 2$ の状態の振動基底状態 ($\nu_4 = 0$) に対する存在比を求めよ。
- A3. 以下の (a)-(d) の光学遷移を、光子エネルギー ($=h\nu$) の大きい順に並べよ。
- (a) フッ化水素 (HF) の純回転遷移 ($J = 1 \leftrightarrow 0$)
 (b) フッ化重水素 (DF; $\text{D} = {}^2\text{H}$) の純回転遷移 ($J = 3 \leftrightarrow 2$)
 (c) オゾン (O_3) のハートレー帯 (電子遷移)
 (d) 二酸化炭素 (CO_2) の ν_3 (反対称伸縮) 振動遷移 ($\nu_3 = 1 \leftrightarrow 0$)

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. 1-クロロ-2-フルオロエテン (1C2FE) の異性体について、標準生成エンタルピー・回転定数は、下表の通りである。異性体間のエントロピー差は主に構造 (回転定数) の違いによる。異性化反応, $\text{1C2FE(Z)} \rightarrow \text{1C2FE(E)}$, の 299 K におけるエントロピー変化 [単位: $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$], および平衡定数を計算せよ。

異性体	$\Delta H_f^\circ(299 \text{ K}) / \text{kJ mol}^{-1}$	$(ABC)^{1/3}$ (幾何平均回転定数) / cm^{-1}
Z 体  (シス体)	-169.0	0.1880
E 体  (トランス体)	-165.7	0.2256

- B2. 以下の (a)-(e) の分子振動の、赤外活性・ラマン活性を解答例にならって答えよ。
 [解答例] (f) 赤外 \times , ラマン \times
- (a) エチレン ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$) の ν_2 (C-C 伸縮振動)
 (b) ヘキサフルオロエタン ($\text{F}_3\text{C}-\text{CF}_3$) の ν_4 (ねじれ振動; 2つの $-\text{CF}_3$ 基が逆方向に回転)
 (c) フッ化水素 (HF) の伸縮振動
 (d) 二硫化炭素 (CS_2 ; 直線 S-C-S 構造) の ν_2 (変角振動)
 (e) 硫化水素 (H_2S , 二等辺三角形構造) の ν_1 (対称 S-H 伸縮)
- B3. Mn^{2+} の電子配置は $[\text{Ar}] 3d^5$ (高スピン配置 = S が最大になるよう d 軌道に電子が配置) である。 MnF_2 結晶の 295 K におけるモル磁化率の測定値, $0.1463 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, と電子スピンのみから予想されるモル磁化率を比較せよ。
- B4. 二酸化炭素 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$; (O-C-O 直線構造) の回転定数は、 0.3903 cm^{-1} である。C-O 結合距離を求めよ。
- B5. 水素化リチウム LiH (${}^7\text{Li}^1\text{H}$) の赤外吸収は 1360 cm^{-1} に観測される。重水素化リチウム LiD (${}^7\text{Li}^2\text{H}$) の赤外吸収波数を推定せよ。
- B6. 292 K のアンモニア (NH_3) 気体のモル分極が、誘電率の測定から $57.6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, 屈折率の測定から $5.7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ となった。屈折率は高周波電磁波 (光) で測定されるため、双極子の配向による分極は寄与しない。この測定値からアンモニアの分極率と双極子モーメントを推定せよ。
- B7. 炭素原子の電子基底状態は 3 つの微細状態, ${}^3\text{P}_J$; $J = 0, 1, 2$, に分裂しており、各状態の多重度は $2J + 1$, エネルギーは最低のものを基準にすると, $E({}^3\text{P}_0) = 0$, $E({}^3\text{P}_1) = 16.4 \text{ cm}^{-1}$, $E({}^3\text{P}_2) = 43.4 \text{ cm}^{-1}$ である。295 K における、炭素原子基底状態の電子分配関数を計算せよ。

別紙資料

[1. 指数関数・自然対数・平方根]

指数関数				自然対数				平方根			
x	$\exp(x)$	x	$\exp(x)$	x	$\ln(x)$	x	$\ln(x)$	x	\sqrt{x}	x	\sqrt{x}
0.08	1.083	0.6	1.822	1.1	0.095	2.5	0.916	1.25	1.118	1.725	1.313
0.1	1.105	0.8	2.226	1.2	0.182	3	1.099	1.3	1.140	1.75	1.323
0.2	1.221	1	2.718	1.3	0.262	5	1.609	1.35	1.162	1.775	1.332
0.21	1.234	1.2	3.320	1.5	0.405	6	1.792	1.4	1.183	1.8	1.342
0.22	1.246	1.4	4.055	1.6	0.470	7	1.946	1.45	1.204	2.1	1.449
0.3	1.350	1.6	4.953	1.7	0.531	8	2.079	1.5	1.225	11.5	3.391
0.4	1.492	1.8	6.050	1.8	0.588	10	2.303	1.62	1.273	27.7	5.263
0.5	1.649	2	7.389	2	0.693	1000	6.908	1.7	1.304	33.3	5.771

[2. 物理定数・単位の換算など (有効数字 5 桁)]

$\pi = 3.1416$	(円周率)
$c_0 = 2.9979 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$	(真空中の光速)
$\epsilon_0 = 8.8542 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$	(真空の誘電率)
$h = 6.6261 \times 10^{-34} \text{ J s}$	(プランク定数)
$N_A = 6.0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	(アボガドロ数)
$R = 8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	(気体定数)
$k = R/N_A = 1.3807 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$	(ボルツマン定数)
$k = 0.69504 \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$	($^{\circ}$; cm^{-1} はエネルギーの単位)
$g_e = 2.0023$	(電子の g 値)
$1 \text{ D} = 3.3356 \times 10^{-30} \text{ C m}$	(デバイ単位)

$$\frac{h\nu}{kT} = \frac{hc_0\tilde{\nu}}{kT} = 1.4388 \frac{\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]}{T[\text{K}]}$$

$$\frac{h}{8\pi^2 c_0} = 16.858 [\text{amu} \text{ \AA}^2 \text{ cm}^{-1}]$$

$$\frac{N_A g_e^2 \mu_0 \mu_B^2}{3k} = 6.3002 \times 10^{-6} [\text{K m}^3 \text{ mol}^{-1}]$$

原子質量 [amu] (1 amu = $1 \times 10^{-3}/N_A$ kg)

^1H : 1.0078	$^2\text{H(D)}$: 2.0141	^7Li : 7.0150
^{12}C : 12.0000	^{16}O : 15.9949	^{19}F : 18.9984

[3. 重要な式]

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

• 2 粒子の換算質量: $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$

• 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, 多重度:
 $G(\nu) = (\nu + \frac{1}{2}) h \nu$, $g_\nu = 1$ [$\nu = 0, 1, 2, \dots$]

• 慣性モーメント: $I = \sum_i m_i r_i^2$, $I = \mu r^2$ (二原子分子)

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

• 回転定数: $B = \frac{\hbar^2}{2I} = \frac{h^2}{8\pi^2 I}$ (エネルギー単位)
 $B = \frac{\hbar}{4\pi c_0 I} = \frac{h}{8\pi^2 c_0 I}$ (波数単位)

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

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

• 調和振動子 [$x = h\nu/kT$]
 $Q_{vib} = \frac{1}{1 - e^{-x}}$

$$\frac{U_{vib}}{kT} = \frac{x}{e^x - 1}, \quad \frac{S_{vib}}{k} = \frac{x}{e^x - 1} - \ln(1 - e^{-x})$$

• 剛体回転子 [非対称分子; $B_{av} = (ABC)^{1/3}$]
 $Q_{rot}^{2D} = \frac{kT}{B}$, $Q_{rot}^{3D} = \sqrt{\pi} \left(\frac{kT}{B_{av}} \right)^{3/2}$

$$\frac{U_{rot}^{2D}}{kT} = 1, \quad \frac{U_{rot}^{3D}}{kT} = \frac{3}{2}$$

$$\frac{S_{rot}^{2D}}{k} = 1 + \ln \frac{kT}{B}, \quad \frac{S_{rot}^{3D}}{k} = \frac{1}{2} \ln \pi + \frac{3}{2} \left(1 + \ln \frac{kT}{B_{av}} \right)$$

• 三次元並進 [相対並進では $m \rightarrow \mu$]

$$Q_{trans}^{3D} = \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} V$$

$$\frac{U_{trans}^{3D}}{kT} = \frac{3}{2}, \quad \frac{S_{trans}^{3D}}{k} = \frac{5}{2} + \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi m k T}{h^2} + \ln V$$

• 電子状態 [多重度 g_{elec}]

$$Q_{elec} = g_{elec}, \quad \frac{S_{elec}}{k} = \ln g_{elec}$$

• 誘電率 (デバイの式) とモル分極:

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{\rho P_m}{M}, \quad P_m = \frac{N_A}{3\epsilon_0} \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right)$$

• モル磁化率 $\chi_m = N_A \mu_0 \left(\xi + \frac{m^2}{3kT} \right)$

• モル磁化率のスピンオンリー式:

$$\chi_m = \frac{N_A g_e^2 \mu_0 \mu_B^2 S(S+1)}{3kT}$$