

(1)

平成14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-A4 に答えよ。必要に応じて別紙資料を参照せよ。

- A1. 臭素分子 Br_2 の振動の波数は 324 cm^{-1} である。温度 310.8 K の熱平衡状態において、振動量子数 $v=1$ の状態は振動基底状態 ($v=0$ の状態) に対して何%存在するか? 回転定数は振動状態に依存せず、一定であると仮定してよい。 (310.8 K において $kT = 216.0 \text{ cm}^{-1}$ である)
- A2. 濃度 $6.93 \times 10^{16} \text{ molecules cm}^{-3}$ の気体オゾン (O_3) を封入した、光路長 1 cm の吸収セルで波長 250 nm の吸収を測定したところ、透過率は 50% であった。気体オゾンの 250 nm における吸光係数 (吸光断面積; 底は e) を $\text{cm}^2 (\text{molecule}^{-1})$ の単位で求めよ。
- A3. ある V(III) [三価バナジウム] 錯体の磁化率の測定から磁気モーメントが $2.83 \mu_B$ であることが分かった (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、V(III) の不対電子数を推定せよ。
- A4. 以下の (a)-(d) の遷移を波長の長い順に並べよ。
(a) H 原子の Lyman- α 遷移 (電子遷移: $2p$ 軌道 \leftrightarrow $1s$ 軌道)
(b) HF 分子の純回転遷移
(c) H^{35}Cl 分子の振動遷移 (振動量子数 $1 \leftrightarrow 0$)
(d) $\text{D}^{35}\text{Cl} (\text{}^2\text{H}^{35}\text{Cl})$ 分子の振動遷移 (振動量子数 $1 \leftrightarrow 0$)

問題 B

以下の5問 (B1-B5) から 2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。3問以上解答した場合は得点の高いものから2問が採用される。

- B1. 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 \times で答えよ。
[回答例 ... (0) 赤外、ラマン \times]
(1) HCN (直線) ν_2 (変角振動)
(2) CH_3F ν_1 (対称 C-H 伸縮 = 3つの C-H 結合が同時に伸縮)
(3) CO 伸縮振動
(4) SF_6 (正八面体構造) ν_1 (全対称伸縮 = すべての S-F 結合が同時に伸縮)
- B2. ある温度におけるスペクトルから HCN 分子 (直線分子, 回転定数 1.534 cm^{-1}) の回転量子数 $J=16$ の状態の $J=0$ の状態に対する存在比は 4.455 と測定された。剛体回転近似のもとで、測定が行われた温度を求めよ。
- B3. 調和振動子近似では、振動基底状態 (振動量子数 $v=0$) から $v=1$ の状態への赤外吸収は許容であり、 $v=0$ から $v=2$ の状態への吸収は禁制である。このことを、二原子分子の振動を例にとり、振動座標 x ($x = r - r_e$, r : 核間距離, r_e : 平衡核間距離) に沿った双極子モーメントと振動波動関数の特徴を示した上で説明せよ。
- B4. 以下の (1)-(4) の分子について純回転遷移活性・回転ラマン活性を判別し、回答例のように活性を、不活性を \times で答えよ。
[回答例 ... (0) 純回転 \times 、回転ラマン]
(1) F_2
(2) CH_3F
(3) CO_2
(4) SF_6 (正八面体構造)
- B5. 分子 AB には基底状態 X (多重度 $g_{elec}^X = 1$, 回転定数 $B^X = 2.78 \text{ cm}^{-1}$) より 139 cm^{-1} 高エネルギーに励起状態 A ($g_{elec}^A = 3$, $B_A = 5.56 \text{ cm}^{-1}$) が存在する。温度 $T = 400 \text{ K}$ における反応 $\text{AB}(X) \rightarrow \text{AB}(A)$ のエントロピー変化 ($\Delta S/k$) を求めよ。分子振動の振動数は大きく、その寄与は無視してよい。

別紙資料

1. 対数・指数・平方根

x	0.1	0.2	0.3	0.5	1.5	2.0	3.0	10	50	100
自然対数 $\ln(x)$	-2.303	-1.609	-1.204	-0.693	0.405	0.693	1.099	2.303	3.912	4.605
x	-3.0	-2.0	-1.5	-1.0	-0.5	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0
指数関数 $\exp(x)$	0.0498	0.135	0.223	0.368	0.607	1.65	2.72	4.48	7.39	20.1
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. 物理定数など (有効数字 3 桁)

$\pi = 3.14$ (円周率)	$c_0 = 3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ (真空中の光速)
$h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J s}$ (プランク定数)	$N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ (アボガドロ数)
$k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ (ボルツマン定数) = $0.695 \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (cm^{-1} をエネルギーの単位とした場合)	$\mu_B = 9.27 \times 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$ (ボーア磁子)
$R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ (気体定数)	

3. 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; 多重度: $G(\nu) = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) h \nu$, $\nu = 0, 1, 2, \dots$; $g_\nu = 1$

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: $F(J) = B J(J+1)$, $J = 0, 1, 2, \dots$; $g_J = 2J+1$

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

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:
$$K_c = \frac{Q_B}{Q_A} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right)$$

電子状態(多重度 g_{elec})の分配関数とエントロピー: $Q_{elec} = g_{elec}$, $S_{elec}/k = \ln g_{elec}$

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分配関数, エントロピー, 内部エネルギー:

$$Q_{rot}^{2D} = \frac{kT}{B}, \quad S_{rot}^{2D}/k = 1 + \ln \frac{kT}{B}, \quad U_{rot}^{2D} = kT$$

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

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

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

電子 1 個のスピン量子数: $s = \frac{1}{2}$