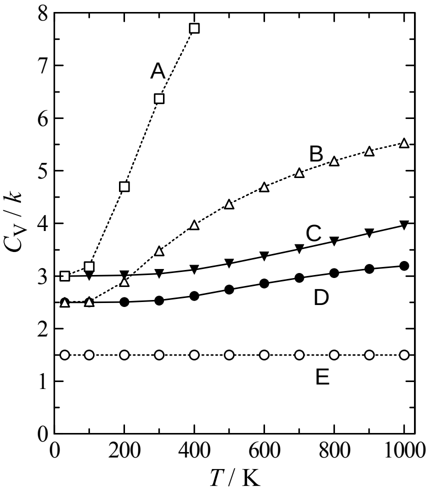
平成 18 年度 物理化学 II 試験問題

・ノート・教科書等は持込不可
・関数電卓使用可 (なくて解答可能・貸出はしない)
・試験時間 90 分 (10:15−11:45) 遅刻限度 30 分 (10:45)

問題 1

以下の A1–A4, B1–B2 に答えよ．必要に応じ別紙資料を参照せよ．



A1. 1 つの調和振動子の内部エネルギーへの寄与 U_{vib} の式,

$$\frac{U_{vib}}{kT} = \frac{x}{e^x - 1}, \qquad (1)$$

の高温の極限 ($x = h\nu / kT << 1$; 古典極限) 及び低温の極限 ($x >> 1$) における値を求めよ．

A2. n 個の原子から成る分子の振動子数 m_{vib} は全自由度 $3n$ から分子の並進と回転の自由度を引いたものである．CO_2 と H_2O の m_{vib} を求めよ．

A3. 右図は 5 種類の気体 (CO_2, H_2O, He, CF_4, O_2) の定容熱容量 C_V (= dU / dT) の温度変化を示したものである．図の A~E はそれぞれどの気体に対応するかを答えよ．

A4. 図の A~E の曲線の C_V / k は高温の極限で一定の値に漸近すると考えられる．その値を A~E それぞれについて答えよ．

B1. HCl (回転定数 10.4 cm^{-1}) の 359.12 K (kT = 249.6 cm^{-1}) の熱平衡状態において，回転基底状態 ($J = 0$) の存在比を 1 としたときの $J = 2$ および $J = 3$ の状態の存在比を求めよ．

B2. H_2 ($^1H_2$) の振動の波数は 4162 cm^{-1}，回転定数は 60.8 cm^{-1} である．HD ($^1H^2H$) の振動の波数と回転定数を推定せよ．

問題 2

以下の 7 問 (C1–C7) から 3 問を選択して答えよ．必要に応じ別紙資料を参照せよ．解答順は任意であるが，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．

C1. 3 つの振動子(箱)が合計 3 つのエネルギー量子(玉)を分配される場合の，すべての配置; (n_0, n_1, n_2, n_3) = (2, 0, 0, 1), (1, 1, 1, 0), (0, 3, 0, 0) [n_i は i 個の量子を分配された振動子の数] それぞれの統計重率を求め，最優勢配置を決定せよ．

C2. 以下の (*a*)–(*d*) の分子振動の赤外活性・ラマン活性を，解答例にならい活性を○・不活性を×で答えよ．

[解答例] (*x*) 赤外○，ラマン×

(*a*) 硫化カルボニル (OCS 直線分子) ν_2 (変角振動)
(*b*) メチルラジカル (CH_3; 平面正三角形) の ν_2 (面外変角; NH_3 型の構造に変角)
(*c*) アンモニア (NH_3) の ν_3 (非対称 N-H 伸縮)
(*d*) ホルムアルデヒド (H_2CO) の ν_3 (CH_2 scissor 振動; はさみを開閉するような H-C-H 変角振動)

C3. ホルムアルデヒド ($^1H_2{}^{12}C^{16}O$) の a 軸 (C–O 軸) 回転定数は 9.41 cm^{-1} である．H–C–H 結合角は 120° であるとして C–H 結合距離を求めよ．

C4. $^{16}O_2$ 分子を 193 nm の光で光分解した直後の O 原子の飛行速度を求めよ．O_2 の結合解離エネルギーは D = 493.6 kJ mol^{-1} である．

C5. SiO の電気双極子モーメントは $|\mu|$ = 3.10 D (デバイ) であり核間距離は 1.51 Å である．電荷 $+q, -q$ は原子核位置に局在していると仮定したときの q / e を求めよ．ただし e は電子の電荷である．

C6. $^1H_2$ の核間距離は 0.742 Å，振動の周波数は 124.8 THz (THz = 10^{12} s^{-1}) である．調和振動子を仮定して力の定数を計算し，零点エネルギーにおける古典振動の振幅 (すなわち $\frac{1}{2}k_f x^2 = \frac{1}{2}h\nu$ となる変位 x) を求めよ．また，この変位は核間距離の何%に相当するか?

C7. 以下の (*a*)–(*e*) の光学遷移を，エネルギーの大きい順に並べよ．

(*a*) 水素原子の Lyman-α 遷移 (電子遷移: 2p ↔ 1s)
(*b*) **HF** ($^1H^{19}F$) の振動遷移 (v = **1** ↔ 0)
(*c*) **DF** ($^2H^{19}F$) の振動倍音遷移 (v = **2** ↔ 0)
(*d*) **HF** ($^1H^{19}F$) の J = **2** ↔ **1** の純回転遷移
(*e*) **DF** ($^2H^{19}F$) の J = **3** ↔ **2** の純回転遷移

別紙資料

[1. 指数関数・自然対数・平方根]

指数関数

x	$\exp(x)$	x	$\exp(x)$
–0.05	0.951	–1.0	0.368
–0.10	0.905	–1.2	0.301
–0.15	0.861	–1.4	0.247
–0.20	0.819	–1.6	0.202
–0.25	0.779	–1.8	0.165
–0.30	0.741	–2.0	0.135
–0.50	0.607	–3.0	0.050
–0.85	0.407	–4.0	0.018

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	0.693	1000	6.908

平方根

x	$\sqrt{x}$	x	$\sqrt{x}$
0.10	0.316	1.31	1.145
0.52	0.721	1.33	1.153
0.53	0.728	1.60	1.265
0.75	0.866	1.61	1.269
0.85	0.922	1.90	1.378
1.10	1.049	5.78	2.404
1.18	1.086	7.89	2.809
1.19	1.091	8.35	2.890

[2. 物理定数・単位の換算など (有効数字 5 桁)]

$\pi = 3.1416$ (円周率)

$c_0 = 2.9979 \times 10^8$ m s^{-1} (真空中の光速)

$e = 1.6022 \times 10^{-19}$ C (電気素量)

$\varepsilon_0 = 8.8542 \times 10^{-12}$ F m^{-1} (真空の誘電率)

$h = 6.6261 \times 10^{-34}$ J s (プランク定数)

$N_A = 6.0221 \times 10^{23}$ mol^{-1} (アボガドロ数)

$R = 8.3145$ J K^{-1} mol^{-1} (気体定数)

$k = R / N_A = 1.3807 \times 10^{-23}$ J K^{-1} (ボルツマン定数)

$k = 0.69504$ cm^{-1} K^{-1} (〃; cm^{-1} はエネルギーの単位)

$g_e = 2.0023$ (電子の g 値)

$\mu_B = 9.2740 \times 10^{-24}$ J T^{-1} (ボーア磁子)

1 D = 3.3356×10^{-30} C m (デバイ単位)

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

$h / 8\pi^2 c_0 = 16.858$ [amu Å^2 cm^{-1}]

原子質量 [amu] (1 amu = $1\times10^{-3} / N_A$ kg)

^{1}H: 1.0078　^{2}H(D):2.0141　^{12}C: 12.0000

^{16}O: 15.9949　^{19}F: 18.9984　^{81}Br: 80.9164

[3. 重要な式]

- ランベルト-ベール則: $I = I_0 e^{-\sigma c l}$ (底 e)
- ２粒子の換算質量: $\mu = \dfrac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$
- 調和振動子ポテンシャル: $V(x) = \frac{1}{2} k_f x^2$
- 調和振動子の振動周波数: $\nu = \dfrac{1}{2\pi}\left(\dfrac{k_f}{\mu}\right)^{1/2}$
- 調和振動子のエネルギー準位, 多重度:
  $$G(v) = \left(v + \tfrac{1}{2}\right)h\nu, \quad g_v = 1 \quad [v = 0, 1, 2, ...]$$
- 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:
  $$F(J) = BJ(J+1), \quad g_J = 2J + 1 \quad [J = 0, 1, 2, ...]$$
- 回転定数: $B = \dfrac{\hbar^2}{2I} = \dfrac{h^2}{8\pi^2 I}$ (エネルギー単位)
  $$B = \frac{\hbar}{4\pi c_0 I} = \frac{h}{8\pi^2 c_0 I} \quad \text{(波数単位)}$$
- 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 [$x = h\nu / kT$]
  $$Q_{vib} = \frac{1}{1 - e^{-x}}$$
  $$\frac{U_{vib}}{kT} = \frac{x}{e^x - 1}, \quad \frac{S_{vib}}{k} = \frac{x}{e^x - 1} - \ln\left(1 - e^{-x}\right)$$
- 剛体回転子 [非対称分子; $B_{av} = (ABC)^{1/3}$]
  $$Q_{rot}^{2D} = \frac{kT}{B}, \quad Q_{rot}^{3D} = \sqrt{\pi}\left(\frac{kT}{B_{av}}\right)^{3/2}$$
  $$\frac{U_{rot}^{2D}}{kT} = 1, \quad \frac{U_{rot}^{3D}}{kT} = \frac{3}{2}$$
  $$\frac{S_{rot}^{2D}}{k} = 1 + \ln\frac{kT}{B}, \quad \frac{S_{rot}^{3D}}{k} = \frac{1}{2}\ln\pi + \frac{3}{2}\left(1 + \ln\frac{kT}{B_{av}}\right)$$
- 三次元並進 [相対並進では $m \to \mu$]
  $$Q_{trans}^{3D} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} V$$
  $$\frac{U_{trans}^{3D}}{kT} = \frac{3}{2}, \quad \frac{S_{trans}^{3D}}{k} = \frac{5}{2} + \frac{3}{2}\ln\frac{2\pi mkT}{h^2} + \ln V$$
- 電子状態 [多重度 g_{elec}]
  $$Q_{elec} = g_{elec}, \quad \frac{S_{elec}}{k} = \ln g_{elec}$$
- 双極子モーメント: $|\boldsymbol{\mu}| = q\,r$
- 誘電率 (デバイの式) とモル分極:
  $$\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} = \frac{\rho P_m}{M}, \quad P_m = \frac{N_A}{3\varepsilon_0}\left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT}\right)$$
- モル磁化率 $\chi_m = N_A \mu_0\left(\xi + \dfrac{m^2}{3kT}\right)$
- 磁気モーメントのスピンオンリー式:
  $$\mu = g_e[S(S+1)]^{1/2}\mu_B$$