

(1)

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.

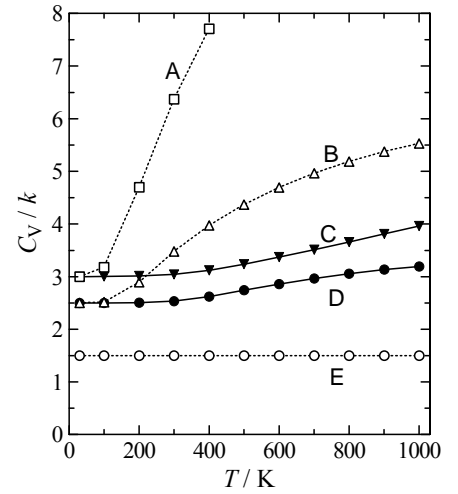
A1. 1 つの調和振動子の内部エネルギーへの寄与 U_{vib} の式,

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

の高温の極限 ($x = h\nu/kT \ll 1$; 古典極限) 及び低温の極限 ($x \gg 1$) 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 ($\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{He}, \text{CF}_4, \text{O}_2$) 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 ($kT = 249.6 \text{ cm}^{-1}$) 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 ($^1\text{H}_2$) の振動の波数は 4162 cm^{-1} , 回転定数は 60.8 cm^{-1} である. HD ($^1\text{H}^2\text{H}$) 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, 解答例にならない活性を○・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 ($^1\text{H}_2^{12}\text{C}^{16}\text{O}$) 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. $^{16}\text{O}_2$ 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 $D = 493.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ である.

C5. SiO の電気双極子モーメントは $|\mu| = 3.10 \text{ D}$ (デバイ) であり核間距離は 1.51 \AA 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. $^1\text{H}_2$ の核間距離は 0.742 \AA , 振動の周波数は 124.8 THz ($\text{THz} = 10^{12} \text{ s}^{-1}$) 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: $2p \leftrightarrow 1s$)

(b) HF ($^1\text{H}^{19}\text{F}$) の 振動遷移 ($v = 1 \leftrightarrow 0$)

(c) DF ($^2\text{H}^{19}\text{F}$) の 振動倍音遷移 ($v = 2 \leftrightarrow 0$)

(d) HF ($^1\text{H}^{19}\text{F}$) の $J = 2 \leftrightarrow 1$ の 純回転遷移

(e) DF ($^2\text{H}^{19}\text{F}$) の $J = 3 \leftrightarrow 2$ 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				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}
-0.05	0.951	-1.0	0.368	1.1	0.095	2.5	0.916	0.10	0.316	1.31	1.145
-0.10	0.905	-1.2	0.301	1.2	0.182	3	1.099	0.52	0.721	1.33	1.153
-0.15	0.861	-1.4	0.247	1.3	0.262	5	1.609	0.53	0.728	1.60	1.265
-0.20	0.819	-1.6	0.202	1.5	0.405	6	1.792	0.75	0.866	1.61	1.269
-0.25	0.779	-1.8	0.165	1.6	0.470	7	1.946	0.85	0.922	1.90	1.378
-0.30	0.741	-2.0	0.135	1.7	0.531	8	2.079	1.10	1.049	5.78	2.404
-0.50	0.607	-3.0	0.050	1.8	0.588	10	2.303	1.18	1.086	7.89	2.809
-0.85	0.407	-4.0	0.018	2.0	0.693	1000	6.908	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)	$g_e = 2.0023$	(電子の g 値)	
$c_0 = 2.9979 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$	(真空中の光速)	$\mu_B = 9.2740 \times 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$	(ボーア磁子)	
$e = 1.6022 \times 10^{-19} \text{ C}$	(電気素量)	$1 \text{ D} = 3.3356 \times 10^{-30} \text{ C m}$	(デバイ単位)	
$\epsilon_0 = 8.8542 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$	(真空の誘電率)	$\frac{h\nu}{kT} = \frac{hc_0\tilde{\nu}}{kT} = 1.4388 \frac{\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]}{T[\text{K}]}$		
$h = 6.6261 \times 10^{-34} \text{ J s}$	(プランク定数)	$h/8\pi^2c_0 = 16.858 \text{ [amu \AA}^2 \text{ cm}^{-1}]$		
$N_A = 6.0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	(アボガドロ数)	原子質量 [amu] (1 amu = $1 \times 10^{-3} / N_A \text{ kg}$)		
$R = 8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	(気体定数)	$^1\text{H}: 1.0078$	$^2\text{H(D)}: 2.0141$	$^{12}\text{C}: 12.0000$
$k = R / N_A = 1.3807 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$	(ボルツマン定数)	$^{16}\text{O}: 15.9949$	$^{19}\text{F}: 18.9984$	$^{81}\text{Br}: 80.9164$
$k = 0.69504 \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$	(μ ; cm^{-1} はエネルギーの単位)			

[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: $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$
- 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: $\nu = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{k_f}{\mu} \right)^{1/2}$
- 調和振動子のエネルギー準位, 多重度:
 $G(v) = (v + \frac{1}{2}) h\nu$, $g_v = 1$ [$v = 0, 1, 2, \dots$]
- 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:
 $F(J) = B J(J+1)$, $g_J = 2J+1$ [$J = 0, 1, 2, \dots$]
- 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 [$x = h\nu / kT$]
 $Q_{\text{vib}} = \frac{1}{1 - e^{-x}}$
- 剛体回転子 [非対称分子; $B_{av} = (ABC)^{1/3}$]
 $Q_{\text{rot}}^{2D} = \frac{kT}{B}$, $Q_{\text{rot}}^{3D} = \sqrt{\pi} \left(\frac{kT}{B_{av}} \right)^{3/2}$
 $\frac{U_{\text{rot}}^{2D}}{kT} = 1$, $\frac{U_{\text{rot}}^{3D}}{kT} = \frac{3}{2}$
 $\frac{S_{\text{rot}}^{2D}}{k} = 1 + \ln \frac{kT}{B}$, $\frac{S_{\text{rot}}^{3D}}{k} = \frac{1}{2} \ln \pi + \frac{3}{2} \left(1 + \ln \frac{kT}{B_{av}} \right)$
- 三次元並進 [相対並進では $m \rightarrow \mu$]
 $Q_{\text{trans}}^{3D} = \left(\frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2} V$
 $\frac{U_{\text{trans}}^{3D}}{kT} = \frac{3}{2}$, $\frac{S_{\text{trans}}^{3D}}{k} = \frac{5}{2} + \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi m kT}{h^2} + \ln V$
- 電子状態 [多重度 g_{elec}]
 $Q_{\text{elec}} = g_{\text{elec}}$, $\frac{S_{\text{elec}}}{k} = \ln g_{\text{elec}}$
- 双極子モーメント: $|\mu| = q r$
- 誘電率 (デバイの式) とモル分極:
 $\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{\rho P_m}{M}$, $P_m = \frac{N_A}{3\epsilon_0} \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right)$
- モル磁化率 $\chi_m = N_A \mu_0 \left(\xi + \frac{m^2}{3kT} \right)$
- 磁気モーメントのスピンオンリー式:
 $\mu = g_e [S(S+1)]^{1/2} \mu_B$