平成１４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 (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<u>別紙資料を参照</u>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 $\upsilon = 1$ の状態は振動基底状態 ($\upsilon = 0$ 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 cm^{-1} である)

A2. 濃度 6.93×10^{16} 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 cm^2 $(molecule^{-1})$ 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 μ_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) $D^{35}Cl$ ($^2H^{35}Cl$) 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<u>**2 問を選択**</u>して答えよ。必要に応じて<u>別紙資料を参照</u>せよ。選択した<u>**問題番号を明記**</u>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×で答えよ。

[回答例 ... (0) 赤外○、ラマン×]

(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。剛体回転子近似のもとで，測定の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 $\upsilon = 0$）から $\upsilon = 1$ の状態への赤外吸収は許容であり、$\upsilon = 0$ から $\upsilon = 2$ 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×で答よ。

[回答例 ... (0) 純回転×、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 $g^X{}_{elec} = 1$, 回転定数 $B^X = 2.78$ cm^{-1}) より 139 cm^{-1} 高エネルギーに励起状態 A ($g^A{}_{elec} = 3$, $B_A = 5.56$ cm^{-1}) が存在する。温度 T = 400 K における反応 AB(X) $\rightarrow$ 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)

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

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

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

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

$\mu_B = 9.27 \times 10^{-24}$ J T^{-1}　(ボーア磁子)

3．重要な式

ランベルト-ベール則　(底 10)：$I = I_0 10^{-\varepsilon cl}$,　(底 e)：$I = I_0 e^{-\sigma cl}$

２粒子 (質量 m_1, m_2) 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：$G(\upsilon) = \left(\upsilon + \frac{1}{2}\right)h\nu$, $\upsilon = 0, 1, 2, \ldots$;　$g_\upsilon = 1$

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：$F(J) = BJ(J+1)$, $J = 0, 1, 2, \ldots$;　$g_J = 2J + 1$

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

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

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：$Q_{vib} = \dfrac{1}{1 - \exp(-h\nu/kT)}$

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：$Q_{trans}^{\circ} = \left(\dfrac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}$,　(相対並進)：$Q_{trans}^{\circ} = \left(\dfrac{2\pi\mu kT}{h^2}\right)^{3/2}$

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

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

電子１個のスピン量子数：$s = \dfrac{1}{2}$