平成 19 年度 物理化学 II 試験問題

- ノート・教科書等 持込不可
- 関数電卓使用可 (なくても解答可能・貸出はしない)
- 試験時間 90 分 (8:30−10:00) 遅刻限度 30 分 (9:00)
- 問題内容に関する質問は受け付けない．問題文に誤りがあると思う場合は，修正した上で解答せよ．

問題 A

以下の問 A1–A4 に答えよ．必要に応じ別紙資料を参照せよ．

A1. $^{16}O_2$ 分子の回転定数は 1.418 cm^{-1} である．O_2 の結合距離 r を求めよ．

A2. 以下の (a)–(e) の遷移を 遷移エネルギーの大きい順 に並べよ．

(a) オゾンの Hartley 帯
(b) Na の D 線遷移 ($3s^0 3p^1 \leftrightarrow 3s^1$)
(c) SiO の純回転遷移 ($J = 1 \leftrightarrow 0$)
(d) NO_2 の反対称伸縮振動遷移 ($v = 1 \leftrightarrow 0$)
(e) HF の純回転遷移 ($J = 1 \leftrightarrow 0$)

A3. 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] (n) 赤外○ ラマン×

(a) F_2 の伸縮振動
(b) NO の伸縮振動
(c) CS_2 (S-C-S 直線/対称構造) の ν_3 (反対称 C-S 伸縮振動)
(d) ジクロロメタン (CH_2Cl_2) の ν_1 (対称 C-H 伸縮振動)

A4. IBr 分子 (回転定数 0.056 cm^{-1}) の 291.06 K (kT = 202.30 cm^{-1}) の熱平衡状態において，最も存在比の大きい回転状態の回転量子数 J_{max} を求めよ．
(ヒント: 分布 p を J の連続関数と見なすと分布のピークでは $\mathrm{d}p / \mathrm{d}J = 0$ である)

問題 B

以下の 7 問 (B1–B7) から **4 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．5 問以上解答した場合は得点の高いものから 4 問が採用される．

B1. 気相の $^{7}Li^{1}H$ 分子の振動波数 1359.8 cm^{-1} から ^{7}LiD ($^{7}Li^{2}H$) 分子の振動波数を推定せよ．

B2. 光路長 100 m の吸収セルを用いて微量の CFC-11 ($CFCl_3$) を含む試料空気 (1 atm, 293 K) の波長 210 nm の光吸収を測定したところ，吸光度 (底 e) は 0.370 (透過率 ~69.1 %) であった．CFC-11 の 210 nm における吸光断面積は 1.48×10^{-19} cm^2 であり，293 K, 1 atm の気体は 1 cm^3 中に 2.50×10^{19} 個の分子を含む．この試料空気中の CFC-11 のモル分率を ppm (= 10^{-6}) 単位で求めよ．

B3. 気相 NaCl 分子の電気双極子モーメントの大きさは 9.00 D (デバイ) であり，核間距離は 2.36 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て q / e を求めよ．ここで e は電子の電荷である．

B4. 以下の (a)–(d) の分子の純回転遷移と回転ラマン散乱の活性について，回答例にならい活性を○・不活性を×で答えよ．

[解答例] (n) 純回転○ 回転ラマン×

(a) Br_2
(b) CO
(c) H_2O
(d) ベンゼン (C_6H_6)

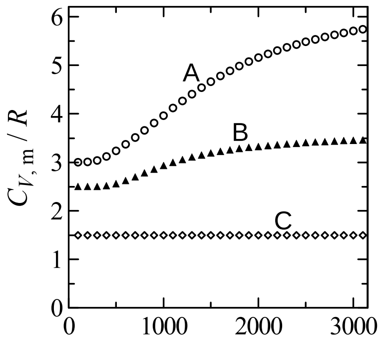

図 B5. 気体のモル定容熱容量

B5. 右の図 B5 は 3 種類の気体の，モル定容熱容量の温度変化を示したものである．図の A, B, C はそれぞれ以下のどの気体であると考えられるか．

Ar, N_2, N_2O, CO_2, H_2O, CH_4, SF_6

B6. Ar (完全気体) の 298.15 K, 1 bar における標準エントロピーを求めよ．

B7. 同位体交換反応 $^{35}Cl_2 + {}^{37}Cl_2 \leftrightarrow 2\ {}^{35}Cl^{37}Cl$ の平衡定数 $K_c = \dfrac{[^{35}Cl^{37}Cl]^2}{[^{35}Cl_2][^{37}Cl_2]}$ を求めよ．振動周波数，回転定数，並進分配関数の同位体効果は無視してよい．

別紙資料

[1. 指数関数･自然対数･平方根]

指数関数

x	$\exp(x)$	x	$\exp(x)$
–0.0001	0.9999	–0.10	0.905
–0.001	0.9990	–0.15	0.861
–0.01	0.990	–0.2	0.819
–0.02	0.980	–0.3	0.741
–0.03	0.970	–0.5	0.607
–0.04	0.961	–1.0	0.368
–0.05	0.951	–2.0	0.135
–0.07	0.932	–4.0	0.018

自然対数

x	$\ln(x)$	x	$\ln(x)$
1.10	0.095	5.0	1.609
1.51	0.412	6.1	1.808
2.00	0.693	7.0	1.946
2.98	1.092	7.3	1.988
2.99	1.095	8.0	2.079
3.00	1.099	10	2.303
3.99	1.384	100	4.605
4.00	1.386	1000	6.908

平方根

x	$\sqrt{x}$	x	$\sqrt{x}$
0.10	0.316	1.31	1.145
0.52	0.721	1.38	1.175
0.56	0.748	1.49	1.221
0.72	0.849	1.78	1.334
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)

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

$R = 8.3145$ J K^{-1} mol^{-1} (気体定数)

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

$k = 0.69504$ cm^{-1} K^{-1}
(〃; cm^{-1} をエネルギーの単位として用いた場合)

1 Å = 10^{-10} m

1 D = 3.3356×10^{-30} C m = $0.20819e$ Å (デバイ単位)

$$\frac{\hbar}{4\pi c_0} = 16.858\ [\mathrm{amu\ Å^2\ cm^{-1}}]$$

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

^{1}H: 1.0078	^{2}H(D): 2.0141	^{7}Li: 7.0160
^{12}C: 12.0000	^{14}N: 14.0031	^{16}O: 15.9949
^{19}F: 18.9984	^{23}Na: 22.9898	^{28}Si: 27.9769
^{32}S: 31.9721	^{35}Cl: 34.9689	^{37}Cl: 36.9659
^{40}Ar: 39.9624	^{79}Br: 78.9183	^{127}I: 126.9045

[3. 重要な式]

- ランベルト-ベール則 (底 e): $I = I_0 \mathrm{e}^{-\sigma c l}$
- 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: $V(x) = \frac{1}{2} k_\mathrm{f} x^2$
- 調和振動子の周波数: $\nu = \dfrac{1}{2\pi}\left(\dfrac{k_\mathrm{f}}{\mu}\right)^{1/2}$
- 調和振動子のエネルギー準位, 多重度:
  $G(\upsilon) = \left(\upsilon + \frac{1}{2}\right) h\nu$, $g_\upsilon = 1$ $[\upsilon = 0, 1, 2, \ldots]$
- 慣性モーメント: $I = \sum_i m_i r_i^2$ (二原子分子: μr^2)
- 二次元剛体回転子のエネルギー準位, 多重度:
  $F(J) = BJ(J+1)$, $g_J = 2J + 1$ $[J = 0, 1, 2, \ldots]$
- 回転定数: $B = \dfrac{\hbar^2}{2I} = \dfrac{h^2}{8\pi^2 I}$ (エネルギー単位)
  $B = \dfrac{\hbar}{4\pi c_0 I} = \dfrac{h}{8\pi^2 c_0 I}$ (波数単位)
- ボルツマン分布: $n_i \propto g_i \exp\left(-\dfrac{\varepsilon_i}{kT}\right)$
- 反応 A → B の平衡定数:
  $$K_\mathrm{c} = \frac{q_\mathrm{B}}{q_\mathrm{A}} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right)\exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right)$$
- 調和振動子 $[x = h\nu / kT]$
  $$q_\mathrm{vib} = \frac{1}{1-\mathrm{e}^{-x}},\quad \frac{U_\mathrm{vib}}{RT} = \frac{x}{\mathrm{e}^{x}-1},$$
  $$\frac{S_\mathrm{vib}}{R} = \frac{x}{\mathrm{e}^{x}-1} - \ln(1-\mathrm{e}^{-x})$$
- 剛体回転子 [n_r: 回転自由度, σ: 回転対称数]
  $$q_\mathrm{rot}^\mathrm{2D} = \frac{kT}{\sigma B},\quad q_\mathrm{rot}^\mathrm{3D} = \frac{n_\mathrm{isom}\pi^{1/2}}{\sigma}\left(\frac{kT}{A}\frac{kT}{B}\frac{kT}{C}\right)^{1/2},$$
  $$\frac{U_\mathrm{rot}}{RT} = \frac{n_\mathrm{r}}{2},\quad \frac{S_\mathrm{rot}}{R} = \frac{n_\mathrm{r}}{2} + \ln q_\mathrm{rot}$$
- 三次元並進 [相対並進では $m \to \mu$]
  $$q_\mathrm{trans}^{\circ} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2},\quad \frac{U_\mathrm{trans}}{RT} = \frac{3}{2},$$
  $$\frac{S_\mathrm{trans}}{R}\left(= \frac{5}{2} + \ln q_\mathrm{trans}^{\circ} - \ln\frac{p}{k_\mathrm{B}T}\right)$$
  $$= \frac{3}{2}\ln\frac{m}{\mathrm{amu}} + \frac{5}{2}\ln\frac{T}{\mathrm{K}} - \ln\frac{p}{\mathrm{bar}} - 1.1517$$
- 電子状態 [g_elec: 多重度]
  $$q_\mathrm{elec} = g_\mathrm{elec},\quad \frac{S_\mathrm{elec}}{R} = \ln g_\mathrm{elec}$$
- 双極子モーメント: $\boldsymbol{\mu} = q\mathbf{r}$
- 誘電率 (デバイの式) とモル分極:
  $$\frac{\varepsilon_\mathrm{r} - 1}{\varepsilon_\mathrm{r} + 2} = \frac{\rho P_\mathrm{m}}{M},\quad P_\mathrm{m} = \frac{N_\mathrm{A}}{3\varepsilon_0}\left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT}\right)$$