

平成 20 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 (10:15−11:45) 遅刻限度 30 分 (10:45)
・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. 気相の $^{14}N^{1}H$ ラジカルの振動波数 3126 cm^{-1} から $^{14}N^{2}H$ (^{14}ND) ラジカルの振動波数を推定せよ．

A2. 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*) PH_3 (正三角錐構造) の ν_2 (傘反転振動: 図 1)
(*b*) エチレン [$H_2C{=}CH_2$] の ν_{12} (反対称 scissor 振動: 図 2)
(*c*) FBr の伸縮振動
(*d*) エタン [CH_3-CH_3] の ν_3 (C-C 伸縮振動)

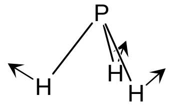

図 1

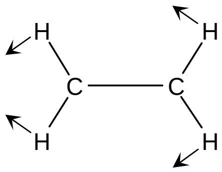

図 2

A3. 320.13 K (kT = 222.50 cm^{-1}) の熱平衡状態における $^{127}I^{79}Br$ 分子 (振動波数 267.0 cm^{-1}) の振動基底状態 (v = 0) に対する振動第一励起状態 (v = 1) の存在比を求めよ．

A4. 気体の電子式質量流量計（マスフローメータ）は気体によって輸送される熱量から流量を計測する．表 1 はこの流量計の気体の種類による相対感度を示したものであり，測定部温度 (345 K, kT = 240 cm^{-1}) における気体のモル定圧熱容量に比例すると考えられる．表 1 の (*a*)~(*d*) はそれぞれ Ar, Cl_2, CO, SO_2 のうちのどの気体であるかを，根拠を示して答えよ．表 2 の振動波数を参考にすること．

表 1. 流量計の感度

気体	相対感度
N_2	1.00
(*a*)	0.71
(*b*)	1.00
(*c*)	1.19
(*d*)	1.43

表 2. 振動波数

気体	振動波数 / cm^{-1}
Cl_2	552
CO	2136
N_2	2328
SO_2 (非直線)	528, 1152, 1368

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解答の先頭に **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. 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*) N_2O [N-N-O 直線分子]
(*b*) エチレン [$H_2C{=}CH_2$]
(*c*) ネオペンタン [$C(CH_3)_4$]
(*d*) ジメチルエーテル [CH_3OCH_3]

B2. F_2 分子の回転定数, B = 0.8833 cm^{-1}, から F-F 結合距離 r を求めよ．

B3. 以下の原子の電子基底状態のスペクトル項を書け. ()内は基底状態の電子配置である．
(*a*) Cu ([Ar]$4s^1 3d^{10}$)
(*b*) Al ([Ne]$3s^2 3p^1$)

B4. $^{19}F_2$ を 390.0 nm で光分解したとき，分解直後の F 原子の飛行速度を求めよ. F–F 結合エネルギーは 154.6 kJ mol^{-1} である．

B5. 気体 O_2 の温度 500 K におけるモル磁化率 χ_m を予測せよ．

B6. He (完全気体) の 298 K, 1 bar における標準エントロピーを求めよ．

B7. 以下の (*a*)–(*c*) の遷移を 波長の長い順 に並べよ．
(*a*) H 原子の Lyman-α 遷移 (主量子数 $n = 1 \leftrightarrow 0$)
(*b*) CO の純回転遷移 ($J = 1 \leftrightarrow 0$)
(*c*) CO_2 の反対称伸縮振動遷移 ($v = 1 \leftrightarrow 0$)

別紙資料

[1. 指数関数・自然対数・平方根]

x / $\ln(y)$	$\exp(x)$ / y	x / $\ln(y)$	$\exp(x)$ / y	x / $\ln(y)$	$\exp(x)$ / y	x / $\ln(y)$	$\exp(x)$ / y	x	$\sqrt{x}$	x	$\sqrt{x}$
–4.0	0.0182	–0.02	0.980	0.3	1.350	4.8	121.5	0.100	0.316	1.490	1.221
–2.0	0.135	–0.01	0.990	0.704	2.022	5.121	167.5	0.534	0.731	1.873	1.369
–1.5	0.223	–0.001	0.999	1	2.718	5.697	298.0	0.540	0.735	1.880	1.371
–1.2	0.301	0	1	1.386	4	5.7	2.99×10^2	0.725	0.851	2.009	1.417
–0.5	0.607	0.002	1.002	1.387	4.003	7.2	1.34×10^3	0.850	0.922	4.121	2.030
–0.2	0.819	0.015	1.015	2.2	9.025	8.9	7.33×10^3	1.102	1.050	5.780	2.404
–0.1	0.905	0.07	1.073	2.3	9.974	9.7	1.63×10^4	1.313	1.146	7.891	2.809
–0.05	0.951	0.15	1.162	2.303	10	10	2.20×10^4	1.320	1.149	8.008	2.830

[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)

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

$$\frac{N_\mathrm{A} g_e^2 \mu_0 \mu_\mathrm{B}^2}{3k} = 6.3002 \times 10^{-6}\ [\text{K m}^3\ \text{mol}^{-1}]$$

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

^{1}H: 1.0078	^{2}H(D): 2.0141	^{4}He: 4.0026
^{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:
  $G(\upsilon) = \left(\upsilon + \frac{1}{2}\right) h\nu$, $g_\upsilon = 1$ $[\upsilon = 0, 1, 2, ...]$
- 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:
  $F(J) = BJ(J+1)$, $g_J = 2J + 1$ $[J = 0, 1, 2, ...]$
- 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: $n_i \propto g_i \exp\left(-\dfrac{\varepsilon_i}{kT}\right)$
- 調和振動子 $[x = h\nu / kT]$

$$q_\mathrm{vib} = \frac{1}{1 - \mathrm{e}^{-x}}, \quad \frac{^\mathrm{m}U_\mathrm{vib}}{RT} = \frac{x}{\mathrm{e}^x - 1},$$

$$\frac{^\mathrm{m}C_{V,\mathrm{vib}}}{R} = \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}, \quad \frac{^\mathrm{m}S_\mathrm{vib}}{R} = \frac{x}{\mathrm{e}^x - 1} - \ln(1 - \mathrm{e}^{-x})$$

- 剛体回転子 [n_r: 回転自由度, σ: 回転対称数]

$$q_\mathrm{rot}^\mathrm{2D} = \frac{kT}{\sigma B}, \quad q_\mathrm{rot}^\mathrm{3D} = \frac{n_\mathrm{isom}\pi^{1/2}}{\sigma}\left(\frac{kT}{A}\frac{kT}{B}\frac{kT}{C}\right)^{1/2},$$

$$\frac{^\mathrm{m}U_\mathrm{rot}}{RT} = \frac{n_\mathrm{r}}{2}, \quad \frac{^\mathrm{m}S_\mathrm{rot}}{R} = \frac{n_\mathrm{r}}{2} + \ln q_\mathrm{rot}$$

- 三次元並進 [相対並進では $m \to \mu$]

$$q_\mathrm{trans}^\circ = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}, \quad \frac{^\mathrm{m}U_\mathrm{trans}}{RT} = \frac{3}{2},$$

$$\frac{^\mathrm{m}S_\mathrm{trans}}{R} \left(= \frac{5}{2} + \ln q_\mathrm{trans}^\circ - \ln\frac{p}{k_\mathrm{B}T}\right)$$

$$= \frac{3}{2}\ln\frac{m}{\mathrm{amu}} + \frac{5}{2}\ln\frac{T}{\mathrm{K}} - \ln\frac{p}{\mathrm{bar}} - 1.1517$$

- 電子状態 [g_elec: 多重度]

$$q_\mathrm{elec} = g_\mathrm{elec}, \quad \frac{^\mathrm{m}S_\mathrm{elec}}{R} = \ln g_\mathrm{elec}$$

- 反応 A → B の平衡定数:

$$K_\mathrm{c} = \frac{q_\mathrm{B}}{q_\mathrm{A}}\exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right)\exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right)$$

- 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:

$$\frac{\varepsilon_\mathrm{r} - 1}{\varepsilon_\mathrm{r} + 2} = \frac{\rho P_\mathrm{m}}{M}, \quad P_\mathrm{m} = \frac{N_\mathrm{A}}{3\varepsilon_0}\left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT}\right)$$

- モル磁化率のスピンオンリー式:

$$\chi_\mathrm{m} = \frac{N_\mathrm{A} g_e^2 \mu_0 \mu_\mathrm{B}^2 S(S+1)}{3kT}$$