

(1)

平成 17 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 (8:30-10:00) 遅刻限度 30 分 (9:00)

問題 A

以下の問 A1-A4 に答えよ。必要に応じて別紙資料を参照せよ。

- A1. 一酸化窒素 (NO) には、電子基底状態である ${}^2\Pi_{1/2}$ 状態 (多重度 2) より 119.7 cm^{-1} 高いエネルギーに励起 ${}^2\Pi_{3/2}$ 状態 (多重度 2) が存在する。基底状態と励起状態の構造・振動周波数の違いは小さく、無視してよい。基底状態 (${}^2\Pi_{1/2}$) の存在比を 1 としたとき、温度 344.4 K の熱平衡状態における励起状態 (${}^2\Pi_{3/2}$) の存在比を求めよ。
- A2. 以下の (a)-(e) の分子の純回転遷移活性・回転ラマン活性を、解答例にならって、活性を○・不活性を×で答えよ。
【解答例】 (f) 純回転×, 回転ラマン○
 (a) オゾン (O_3 , 二等辺三角形構造)
 (b) トリクロロエチレン ($\text{Cl}_2\text{C}=\text{CHCl}$)
 (c) テトラフルオロメタン [CFC-14] (CF_4)
 (d) 一酸化窒素 (NO) **4**
 (e) p -ジクロロベンゼン (**1,3**-ジクロロベンゼン)
- A3. 臭化水素 HBr (${}^1\text{H}{}^{81}\text{Br}$) の赤外吸収は 2559 cm^{-1} に観測される。 DBr (${}^2\text{H}{}^{81}\text{Br}$) の赤外吸収波数を推定せよ。
- A4. 酸素分子の基底状態は、三重項状態である。磁気モーメントは電子スピンのみに由来するとして、酸素分子の磁気モーメントを単位 J T^{-1} で求めよ。

問題 B

以下の 6 問 (B1-B6) から **3 問を選択**して答えよ。必要に応じて別紙資料を参照せよ。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。

- B1. 直線 OCS 分子 (回転定数 0.202 cm^{-1}) の、 307 K 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、 $J=14$ および $J=32$ の状態の存在比を求めよ。
- B2. 3 つの原子から成る直線分子 ABC の異性化反応, $\text{ABC} \rightarrow \text{BAC}$ を考える。 BAC も直線分子である。
 (1) BAC の慣性モーメント I_{BAC} は、 ABC の慣性モーメント, I_{ABC} , の 1.6 倍である。反応 $\text{ABC} \rightarrow \text{BAC}$ の回転エントロピー変化, ΔS_{rot} , を、単位 $\text{J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ で求めよ。
 (2) ABC , BAC の電子状態の多重度はそれぞれ、 $g_{\text{ABC}} = 1$, $g_{\text{BAC}} = 3$ である。反応 $\text{ABC} \rightarrow \text{BAC}$ の電子状態エントロピー変化, ΔS_{elec} , を、単位 $\text{J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ で求めよ。
 (3) ABC と BAC では、振動周波数はすべて同じである。温度 310 K においてこの反応の平衡定数が 1 であることがわかっている。この反応の総エンタルピー変化, ΔH , を単位 kJ mol^{-1} で求めよ。
- B3. 以下の (a)-(e) の分子振動の赤外活性・ラマン活性を、解答例にならぬ活性を○・不活性を×で答えよ。
【解答例】 (f) 赤外○, ラマン×
 (a) ベンゼン (C_6H_6 , 平面正六角形) の ν_2 (全対称 C-C 伸縮振動)
 (b) アセチレン ($\text{HC}\equiv\text{CH}$ 直線構造) の ν_3 (反対称 C-H 伸縮振動)
 (c) トランス-1,2-ジブromoエタン ($\text{H}_2\text{BrC}-\text{CH}_2\text{Br}$, 2 つの Br はトランス位) の ν_5 (対称 C-Br 伸縮)
 (d) オゾン (O_3 , 二等辺三角形構造) の ν_1 (対称伸縮振動)
 (e) 塩素 (Cl_2) の伸縮振動
- B4. 以下の (a)-(e) の**光学**遷移を、波長の長い順に並べよ。
 (a) HI の振動遷移 ($\nu = 1 \leftrightarrow 0$)
 (b) DI ($\text{D} = {}^2\text{H}$) の振動遷移 ($\nu = 1 \leftrightarrow 0$)
 (c) アセチレン ($\text{HC}\equiv\text{CH}$) の回転量子数 $1 \leftrightarrow 0$ の**純**回転遷移
 (d) 重水素化アセチレン ($\text{DC}\equiv\text{CD}$; $\text{D} = {}^2\text{H}$) の回転量子数 $2 \leftrightarrow 1$ の**純**回転遷移
 (e) Na 原子の D 線遷移 ($3s$ 軌道 \leftrightarrow $3p$ 軌道)
- B5. メタン (${}^{12}\text{C}{}^1\text{H}_4$, 正四面体構造) の回転定数, $B = 5.24\text{ cm}^{-1}$, から C-H 結合距離 r を単位 \AA ($= 10^{-10}\text{ m}$) で求めよ。
- B6. 調和振動子を仮定した時の、分子の内部エネルギーへの振動の寄与を $x (= hv / kT, \nu$ は振動の周波数) で表す式の導出過程を示せ。

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}
0.08	1.083	0.6	1.822	1.1	0.095	2.5	0.916	1.10	1.049	1.725	1.313
0.1	1.105	0.8	2.226	1.2	0.182	3	1.099	1.20	1.095	1.752	1.324
0.2	1.221	1	2.718	1.3	0.262	5	1.609	1.30	1.140	1.775	1.332
0.21	1.234	1.2	3.320	1.5	0.405	6	1.792	1.40	1.183	1.974	1.405
0.22	1.246	1.4	4.055	1.6	0.470	7	1.946	1.45	1.204	2.000	1.414
0.3	1.350	1.6	4.953	1.7	0.531	8	2.079	1.50	1.225	2.661	1.631
0.4	1.492	1.8	6.050	1.8	0.588	10	2.303	1.62	1.273	27.70	5.263
0.5	1.649	2	7.389	2	0.693	1000	6.908	1.70	1.304	33.30	5.771

[2. 物理定数・単位の換算など (有効数字 5 桁)]

$\pi = 3.1416$	(円周率)	$\mu_B = 9.2740 \times 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$	(ボーア磁子)	
$c_0 = 2.9979 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$	(真空中の光速)	$1 \text{ D} = 3.3356 \times 10^{-30} \text{ C m}$	(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)	$h/8\pi^2c_0 = 16.858 [\text{amu} \text{ \AA}^2 \text{ cm}^{-1}]$		
$N_A = 6.0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	(アボガドロ数)	$N_A g_e^2 \mu_0 \mu_B^2 / 3k = 6.3002 \times 10^{-6} [\text{K m}^3 \text{ mol}^{-1}]$		
$R = 8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	(気体定数)	原子質量 [amu] (1 amu = $1 \times 10^{-3} / N_A \text{ kg}$)		
$k = R/N_A = 1.3807 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$	(ボルツマン定数)	$^1\text{H}: 1.0078$	$^2\text{H(D)}: 2.0141$	$^{12}\text{C}: 12.0000$
$k = 0.69504 \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$	($\mu; \text{cm}^{-1}$ はエネルギーの単位)	$^{16}\text{O}: 15.9949$	$^{19}\text{F}: 18.9984$	$^{81}\text{Br}: 80.9164$
$g_e = 2.0023$	(電子の g 値)			

[3. 重要な式]

• ランベルト-ベール則: $I = I_0 10^{-\epsilon c l}$ (底 10)

$$I = I_0 e^{-\sigma c l} \quad (\text{底 } e)$$

• 2 粒子の換算質量: $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$

• 調和振動子の振動数: $\nu = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{k_f}{\mu} \right)^{1/2}$

• 調和振動子のエネルギー準位, 多重度:

$$G(\nu) = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) h\nu, \quad g_\nu = 1 \quad [\nu = 0, 1, 2, \dots]$$

• 慣性モーメント: $I = \sum_i m_i r_i^2, \quad I = \mu r^2$ (二原子分子)

• 二次元剛体回転子のエネルギー準位, 多重度:

$$F(J) = BJ(J+1), \quad g_J = 2J+1 \quad [J = 0, 1, 2, \dots]$$

• 回転定数: $B = \frac{\hbar^2}{2I} = \frac{h^2}{8\pi^2 I}$ (エネルギー単位)

$$B = \frac{\hbar}{4\pi c_0 I} = \frac{h}{8\pi^2 c_0 I} \quad (\text{波数単位})$$

• 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 [$x = h\nu/kT$]

$$Q_{vib} = \frac{1}{1 - e^{-x}}$$

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

• 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 $m \rightarrow \mu$]

$$Q_{trans}^{3D} = \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} V$$

$$\frac{U_{trans}^{3D}}{kT} = \frac{3}{2}, \quad \frac{S_{trans}^{3D}}{k} = \frac{5}{2} + \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi m k T}{h^2} + \ln V$$

• 電子状態 [多重度 g_{elec}]

$$Q_{elec} = g_{elec}, \quad \frac{S_{elec}}{k} = \ln g_{elec}$$

• 誘電率 (デバイの式) とモル分極:

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{\rho P_m}{M}, \quad P_m = \frac{N_A}{3\epsilon_0} \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right)$$

• 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ノンリー式:

$$\mu = g_e [S(S+1)]^{1/2} \mu_B$$