

## 平成 22 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.
- ・解答用紙は 2 枚とも, 白紙でも 提出すること.

### 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. 以下の (a)–(d) の遷移を 波長の長いものから順 に並べよ (波長の長いものを先, 短いものを後).

- (a) 水素原子の Lyman- $\alpha$  遷移 ( $n = 2 \leftrightarrow 1$ )
- (b) 一酸化炭素 ( $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ ) の純回転遷移 ( $J = 1 \leftrightarrow 0$ )
- (c) 一酸化炭素 ( $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ ) の純回転遷移 ( $J = 2 \leftrightarrow 1$ )
- (d) オゾン ( $^{16}\text{O}_3$ ) の反対称伸縮振動遷移 ( $\nu = 1 \leftrightarrow 0$ )

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) フルオロエタン ( $\text{H}_2\text{FC}-\text{CH}_3$ ) の  $\nu_9$  (C-C 伸縮振動)
- (b) トランス-1,2-ジクロロエチレン ( $\text{HCIC}=\text{CHCl}$ ) の  $\nu_9$  (反対称 C-H 伸縮振動)
- (c)  $\text{ClC}\equiv\text{N}$  (直線構造) の  $\nu_2$  (変角振動)
- (d) 過酸化水素 ( $\text{HOOH}$ ; 図 1, ねじれ構造) の  $\nu_1$  (対称 O-H 伸縮振動)

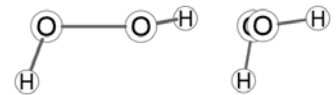


図 1

A3. Li 原子の電子基底状態 ( $^2\text{S}, g_e = 2$ ) と第一電子励起状態 ( $^2\text{P}, g_e = 6$ ) の間の遷移は波長 671 nm に観測される. 温度 2680 K の熱平衡状態における励起状態の基底状態に対する存在比,  $n(^2\text{P}) / n(^2\text{S})$ , を求めよ.

A4.  $^{20}\text{Ne}$  (完全気体) の 298 K, 1.00 bar における標準エントロピーを求めよ.

### 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, 各解答の先頭に 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. 光路長 10 cm の吸収セルを用いて, アセトアルデヒド蒸気の波長 300 nm における透過率を測定したところ 95.12% であった. セル中のアセトアルデヒドの濃度は  $1.20 \times 10^{17} \text{ molecules cm}^{-3}$  である. アセトアルデヒドの 300 nm における吸光断面積 (単位  $\text{cm}^2$ ) を求めよ.

B2.  $\text{H}_2$  ( $^1\text{H}^1\text{H}$ ) の振動の波数は  $4162 \text{ cm}^{-1}$  である. これから  $\text{HD}$  ( $^1\text{H}^2\text{H}$ ) の振動の波数を推定せよ.

B3.  $^1\text{H}^{19}\text{F}$  分子の回転定数  $20.97 \text{ cm}^{-1}$  から H-F 結合距離  $r$  を求めよ.

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)  $\text{N}_2$
- (b) トランス-1,2-ジフルオロエタン ( $\text{H}_2\text{FC}-\text{CH}_2\text{F}$ )
- (c) イソブタン [ $\text{HC}(\text{CH}_3)_3$ ]
- (d) パーフルオロベンゼン ( $\text{C}_6\text{F}_6$ )

B5. 温度 1028 K の熱平衡状態における  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  (振動波数  $2143 \text{ cm}^{-1}$ ) の振動基底状態 ( $\nu = 0$ ) に対する第一振動励起状態 ( $\nu = 1$ ) の存在比,  $n(\nu = 1) / n(\nu = 0)$ , を求めよ.

B6. 図 2 は気体の定容モル熱容量の温度変化を示したものである. 図中の A~D はそれぞれ He,  $\text{N}_2$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$  のうちのどの気体か.

B7. 液体  $\text{CCl}_4$  (密度  $1.63 \text{ g cm}^{-3}$ ) の波長 589 nm の光の屈折率は 1.468 である.  $\text{CCl}_4$  の分極率体積を求めよ.

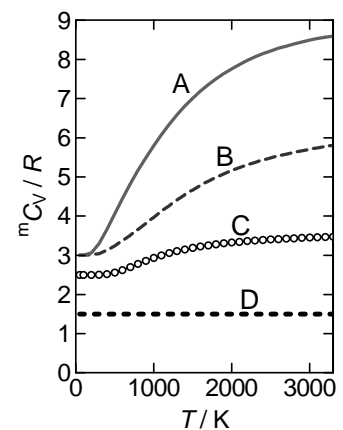


図 2

## 別紙資料

## — [ 1. 指数関数・自然対数・平方根 ] —

$x$	$\exp(x)$	$x$	$\exp(x)$	$x$	$\exp(x)$	$x$	$\sqrt{x}$	$x$	$\sqrt{x}$
$\ln(y)$	$y$	$\ln(y)$	$y$	$\ln(y)$	$y$				
-8	0.0003355	0.05	1.0513	5	148.4	0.1	0.3162	7.12	2.668
-3	0.04979	0.693	2	5.298	200	0.335	0.5788	8.33	2.886
-2.999	0.04984	2.303	10	5.697	298	0.7502	0.8661	10.8	3.286
-0.1	0.9048	2.995	19.99	6.908	1000	0.84	0.9165	28.9	5.376
-0.05	0.9512	4.882	131.9	8	2981	1.3330	1.1546	71.2	8.438

## — [ 2. 物理定数・単位の換算など ] —

$\pi = 3.1416$	(円周率)	$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$		
$c_0 = 2.9979 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$	(真空中の光速)	$1 \text{ D} = 3.3356 \times 10^{-30} \text{ C m}$	(デバイ単位)	
$h = 6.6261 \times 10^{-34} \text{ J s}$	(プランク定数)	原子質量 [amu] ( $1 \text{ amu} = 1 \times 10^{-3} / N_A \text{ kg}$ )		
$e = 1.6022 \times 10^{-19} \text{ C}$	(電気素量)	$^1\text{H}$ : 1.0078	$^2\text{H(D)}$ : 2.0141	$^4\text{He}$ : 4.0026
$\epsilon_0 = 8.8542 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$	(電気定数/真空の誘電率)	$^{12}\text{C}$ : 12.0000	$^{14}\text{N}$ : 14.0031	$^{16}\text{O}$ : 15.9949
$m_e = 9.1094 \times 10^{-31} \text{ kg}$	(電子の質量)	$^{19}\text{F}$ : 18.9984	$^{20}\text{Ne}$ : 19.9924	$^{23}\text{Na}$ : 22.9898
$N_A = 6.0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	(アボガドロ定数)	$^{28}\text{Si}$ : 27.9769	$^{31}\text{P}$ : 30.9738	$^{32}\text{S}$ : 31.9721
$R = 8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	(モル気体定数)	$^{35}\text{Cl}$ : 34.9689	$^{37}\text{Cl}$ : 36.9659	$^{40}\text{Ar}$ : 39.9624
$k = R / N_A = 1.3807 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$	(ボルツマン定数)	$^{79}\text{Br}$ : 78.9183	$^{127}\text{I}$ : 126.9045	$^{132}\text{Xe}$ : 131.9042
$k = 0.69504 \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$	( $^{\circ}$ ; $\text{cm}^{-1}$ をエネルギーの単位として用いた場合)	標準原子量 (同位体天然存在比における平均値)		
		H: 1.008	C: 12.011	N: 14.007
		O: 15.999	Cl: 35.453	I: 126.904

## — [ 3. 重要な式 ] —

- ランベルト-ベール則 (底 e):  $I = I_0 e^{-\sigma c l}$
- 光子エネルギー:  $\epsilon = h\nu$
- 波長/周波数/波数:  $\nu \lambda = c_0, \nu = c_0 \tilde{\nu}$
- 2 粒子の換算質量:  $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$
- 調和振動子の周波数:  $\nu = \frac{1}{2\pi} \left( \frac{k_f}{\mu} \right)^{1/2}$
- 調和振動子のエネルギー準位, 多重度:  $G(v) = (v + \frac{1}{2}) h\nu, g_v = 1 [v = 0, 1, 2, \dots]$
- 振動子数:  $n_v = 3n_{\text{atom}} - 5$  (直線分子)  
 $n_v = 3n_{\text{atom}} - 6$  (非直線分子)
- 慣性モーメント:  $I = \sum_i m_i r_i^2$  (二原子分子:  $\mu r^2$ )
- 二次元剛体回転子のエネルギー準位, 多重度:  $F(J) = BJ(J+1), g_J = 2J+1 [J = 0, 1, 2, \dots]$
- 回転定数:  $B = \frac{\hbar}{4\pi c_0 I}$  (波数単位)  
 $\frac{B}{\text{cm}^{-1}} \frac{I}{\text{amu \AA}^2} = 16.858$
- ボルツマン分布:  $n_i \propto g_i \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{kT}\right)$
- 調和振動子 [ $x = h\nu/kT$ ]  
 $q_{\text{vib}} = \frac{1}{1 - e^{-x}}, \frac{mU_{\text{vib}}}{RT} = \frac{x}{e^x - 1},$   
 $\frac{mC_{V,\text{vib}}}{R} = \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} [ \rightarrow 0 (x \rightarrow \infty), \rightarrow 1 (x \rightarrow 0) ],$   
 $\frac{mS_{\text{vib}}}{R} = \frac{x}{e^x - 1} - \ln(1 - e^{-x})$
- 剛体回転子 [ $n_r$ : 回転自由度,  $\sigma$ : 回転対称数]  
 $n_r = 2$  (直線分子),  $3$  (非直線分子),  
 $q_{\text{rot}}^{2D} = \frac{kT}{\sigma B}, q_{\text{rot}}^{3D} = \frac{n_{\text{isom}} \pi^{1/2}}{\sigma} \left( \frac{kT}{A} \frac{kT}{B} \frac{kT}{C} \right)^{1/2},$   
 $\frac{mU_{\text{rot}}}{RT} = \frac{n_r}{2}, \frac{mS_{\text{rot}}}{R} = \frac{n_r}{2} + \ln q_{\text{rot}}$
- 三次元並進 [ 相対並進では  $m \rightarrow \mu$  ]  
 $q_{\text{trans}}^{\circ} = \left( \frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2}, \frac{mU_{\text{trans}}}{RT} = \frac{3}{2},$   
 $\frac{mS_{\text{trans}}}{R} = \frac{3}{2} \ln \frac{m}{\text{amu}} + \frac{5}{2} \ln \frac{T}{\text{K}} - \ln \frac{p}{\text{bar}} - 1.1517$
- 電子状態 [ $g_{\text{elec}}$ : 多重度]  
 $q_{\text{elec}} = g_{\text{elec}}, \frac{mS_{\text{elec}}}{R} = \ln g_{\text{elec}}$
- 反応  $A \rightleftharpoons B$  の平衡定数:  
 $K_c = \frac{q_B}{q_A} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right)$
- 永久/誘起双極子モーメント:  $\mu = qr, \mu^* = \alpha E$
- 分極率体積:  $\alpha' = \frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0}$
- 比誘電率/屈折率:  $\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} = \frac{C}{C_0}, n_r = \frac{c_0}{c} = \epsilon_r^{1/2}$
- Debye の式:  $\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{\rho P_m}{M}, P_m = \frac{N_A}{3\epsilon_0} \left( \alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right)$
- Clausius-Mossotti の式:  $\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{\rho N_A \alpha}{3M\epsilon_0} = \frac{4\pi\rho N_A \alpha'}{3M}$
- L-J ポテンシャル:  $V = 4\epsilon \left\{ \left( \frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 \right\}$