

平成 24 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 (10:30-12:00) 遅刻限度 30 分 (11:00)
- 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–A5 に答えよ.

A1. 以下の (*a*)–(*d*) の遷移の波長として適切なものを, それぞれ [1]–[5] の中から選び, その番号で答えよ.
[1] 10.1 nm, [2] 770 nm, [3] 2.52 μm, [4] 3.44 μm, [5] 11.9 mm

(*a*) 亜酸化窒素 (N_2O) の純回転遷移 ($J = 1 \leftrightarrow 0$)
(*b*) カリウム (K) 原子の ^2P–^2S 遷移 ($[Ar]4s^0 4p^1 \leftrightarrow [Ar]4s^1$)
(*c*) フッ化水素 ($^1H^{19}F$) の振動遷移 ($v = 1 \leftrightarrow 0$)
(*d*) フッ化重水素 ($^2H^{19}F$) の振動遷移 ($v = 1 \leftrightarrow 0$)

A2. HI ($^1H^{127}I$) の赤外吸収は波長4.48 μmに観測される. これからDI ($^2H^{127}I$) の赤外吸収の波長を推定せよ.

A3. CH_4 ($^{12}C^1H_4$)の回転定数, 5.24 cm^{-1}, から CD_4 ($^{12}C^2H_4$) の回転定数を推定せよ.

A4. 図 1 に気体のモル定圧熱容量を示す. 図中の A~E はそれぞれ Ar, HCl, BeH_2 (直線構造), H_2O, C_2H_2, BH_3, SiH_4, C_2H_4, SF_6 のどの気体か.

A5. 気体 $^{12}C^{16}O$ (回転定数 1.92 cm^{-1}) の 298 K, 1.00 bar における標準エントロピーを求めよ. 振動の寄与は無視してよい.

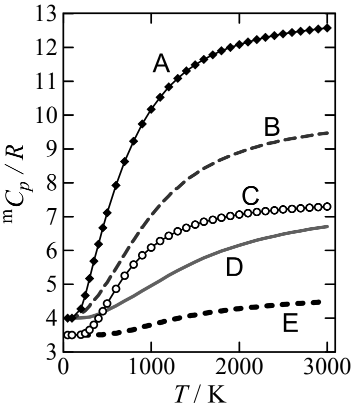

図 1

問題 B

以下の7問 (B1–B7) から **5問を選択** して答えよ. 解答順は任意であるが, それぞれの解答の先頭に **問題番号を明記** すること. 6 問以上解答した場合は得点の高いものから 5 問が採用される.

B1. 気体 NO_2 の 400 nm における吸光断面積は 6.0×10^{-19} cm^2 (molecule^{-1}) である. 100 m 離れた地点に光源をおいて大気の 400 nm の透過率を測定したところ 86.07 % であった. 光路中の NO_2 濃度 (単位: molecules cm^{-3}) を求めよ. 大気中の他の物質の 400 nm の光吸収や散乱は無視できるものとする.

B2. 静止している $^1H^{35}Cl$ を 193 nm で光分解したとき, 分解直後の ^1H 原子の飛行速度はいくらか. H と Cl の飛行速度には運動量保存が成立する. また H–Cl 結合エネルギーは 432 kJ mol^{-1} である.

B3. 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*) CS_2 (対称直線構造) の ν_1 (対称伸縮振動)
(*b*) アセチレン (C_2H_2; 対称直線構造) の ν_4 (C-H 変角振動; 図 2)
(*c*) 二酸化窒素 (NO_2; 二等辺三角形構造) の ν_2 (変角振動)
(*d*) NO_3 ラジカル (平面正三角形構造) の ν_2 (面外変角; NH_3 型の構造に変角)

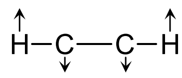

図 2

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*) 四フッ化炭素 (CF_4)
(*b*) 二酸化炭素 (CO_2)
(*c*) メタノール (CH_3OH)
(*d*) 1,2-ジフルオロベンゼン (*o*-ジフルオロベンゼン; $C_6H_4F_2$)

B5. 以下の原子 (*a*)–(*d*) 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*) Li ($[He]2s^1$) (*b*) Zn ($[Ar]3d^{10}4s^2$) (*c*) Br ($[Ar]3d^{10}4s^2 4p^5$) (*d*) Y ($[Kr]4d^1 5s^2$)

B6. 熱平衡状態における $^{79}Br_2$ (振動波数 323.2 cm^{-1}) の振動励起状態 ($v = 1$) 基底状態 ($v = 0$) に対する存在比は $n(v = 1) / n(v = 0) = 0.2231$ であった. この時の温度を求めよ.

B7. 二硫化炭素 (密度 1.266 g cm^{-3}) の波長 589 nmの光の屈折率は 1.627 である. 二硫化炭素のこの波長における分極率体積を求めよ.

別紙資料 (必要に応じて参照せよ)

[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	$\sqrt{x}$	x	$\sqrt{x}$
–8	0.0003355	0.05	1.0513	5	148.4	0.1	0.3162	3.623	1.903
–3	0.04979	0.693	2	5.298	200	0.504	0.7099	8.33	2.886
–1.5	0.2231	2.303	10	5.697	298	1.095	1.0464	10.8	3.286
–0.15	0.8607	3.332	28	6.908	1000	1.983	1.4082	28.9	5.376
–0.05	0.9512	4.681	107.9	8	2981	2.287	1.5123	71.2	8.438

[2. 物理定数・単位の換算など]

$\pi = 3.1416$ (円周率)

$c_0 = 2.9979 \times 10^8$ m s^{-1} (真空中の光速)

$h = 6.6261 \times 10^{-34}$ J s (プランク定数)

$e = 1.6022 \times 10^{-19}$ C (電気素量)

$\varepsilon_0 = 8.8542 \times 10^{-12}$ F m^{-1} (電気定数/真空の誘電率)

$m_e = 9.1094 \times 10^{-31}$ kg (電子の質量)

$N_A = 6.0221 \times 10^{23}$ mol^{-1} (アボガドロ定数)

$R = 8.3145$ J K^{-1} mol^{-1} (モル気体定数)

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

$k_B = 0.69503$ 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 bar ≡ 10^5 Pa

1 D (デバイ単位) = 3.3356×10^{-30} C m

原子質量 [amu] (1 amu = $1 \times 10^{-3} / N_A$ [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	^{20}Ne:	19.9924	^{23}Na:	22.9898
^{28}Si:	27.9769	^{31}P:	30.9738	^{32}S:	31.9721
^{35}Cl:	34.9689	^{37}Cl:	36.9659	^{40}Ar:	39.9624
^{79}Br:	78.9183	^{127}I:	126.9045	^{132}Xe:	131.9042

標準原子量 (天然同位体存在比における平均値)

H:	1.008	C:	12.011	N:	14.007
O:	15.999	S:	32.065	Cl:	35.453

[3. 重要な式]

- ランベルト-ベール則 (底 e): $I = I_0 \mathrm{e}^{-\sigma c l}$
- 光子エネルギー: $\varepsilon = h\nu$
- 波長/周波数/波数: $\nu\lambda = c_0$, $\nu = c_0 \tilde{\nu}$
- ２粒子の換算質量: $\mu = \dfrac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$
- 調和振動子の周波数: $\nu = \dfrac{1}{2\pi}\left(\dfrac{k_f}{\mu}\right)^{1/2}$
- 調和振動子のエネルギー準位, 多重度:
  $G(v) = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu$, $g_v = 1$ $[v = 0, 1, 2, \ldots]$
- 振動子数: $n_v = 3n_{\mathrm{atom}} - 5$ (直線分子)
  $n_v = 3n_{\mathrm{atom}} - 6$ (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: 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: $B = \dfrac{\hbar}{4\pi c_0 I}$ (波数単位)
  $$\frac{B}{\mathrm{cm}^{-1}} \frac{I}{\mathrm{amu}\ \text{Å}^2} = 16.858$$
- ボルツマン分布: $n_i \propto g_i \exp\left(-\dfrac{\varepsilon_i}{k_B T}\right)$
- 調和振動子 $[x = h\nu / k_B T]$
  $$q_{\mathrm{vib}} = \frac{1}{1 - \mathrm{e}^{-x}}, \quad \frac{{}^{\mathrm{m}}U_{\mathrm{vib}}}{RT} = \frac{x}{\mathrm{e}^{x} - 1},$$
  $$\frac{{}^{\mathrm{m}}C_{V,\mathrm{vib}}}{R} = \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} \quad [\to 0\ (x \to \infty), \to 1\ (x \to 0)],$$
  $$\frac{{}^{\mathrm{m}}S_{\mathrm{vib}}}{R} = \frac{x}{\mathrm{e}^x - 1} - \ln(1 - \mathrm{e}^{-x})$$
- 剛体回転子 [n_r: 回転自由度, σ: 回転対称数]
  $n_r = 2$ (直線分子), 3 (非直線分子),
  $$q_{\mathrm{rot}}^{2\mathrm{D}} = \frac{k_B T}{\sigma B}, \quad q_{\mathrm{rot}}^{3\mathrm{D}} = \frac{n_{\mathrm{isom}} \pi^{1/2}}{\sigma}\left(\frac{k_B T}{A}\frac{k_B T}{B}\frac{k_B T}{C}\right)^{1/2},$$
  $$\frac{{}^{\mathrm{m}}U_{\mathrm{rot}}}{RT} = \frac{n_r}{2}, \quad \frac{{}^{\mathrm{m}}S_{\mathrm{rot}}}{R} = \frac{n_r}{2} + \ln q_{\mathrm{rot}}$$
- 三次元並進 [相対並進では $m \to \mu$]
  $$q_{\mathrm{trans}}^{\circ} = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3/2}, \quad \frac{{}^{\mathrm{m}}U_{\mathrm{trans}}}{RT} = \frac{3}{2},$$
  $$\frac{{}^{\mathrm{m}}S_{\mathrm{trans}}}{R} = \frac{3}{2}\ln\frac{m}{\mathrm{amu}} + \frac{5}{2}\ln\frac{T}{\mathrm{K}} - \ln\frac{p}{\mathrm{bar}} - 1.1517$$
- 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:
  $$K_c = \frac{q_B}{q_A}\exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right)\exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right)$$
- 永久/誘起双極子モーメント: $\boldsymbol{\mu} = q\mathbf{r}$, $\boldsymbol{\mu}^* = \alpha\mathbf{E}$
- 分極率体積: $\alpha' = \dfrac{\alpha}{4\pi\varepsilon_0}$
- 比誘電率/屈折率: $\varepsilon_r = \dfrac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = \dfrac{C}{C_0}$, $n_r = \dfrac{c_0}{c} = \varepsilon_r^{1/2}$
- Debye の式: $\dfrac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} = \dfrac{\rho P_m}{M}$, $P_m = \dfrac{N_A}{3\varepsilon_0}\left(\alpha + \dfrac{\mu^2}{3k_B T}\right)$
- Clausius-Mossotti の式: $\dfrac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} = \dfrac{\rho N_A \alpha}{3M\varepsilon_0} = \dfrac{4\pi\rho N_A \alpha'}{3M}$
- L-J ポテンシャル: $V = 4\varepsilon\left\{\left(\dfrac{r_0}{r}\right)^{12} - \left(\dfrac{r_0}{r}\right)^{6}\right\}$