

平成 25 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)
- スマホ、タブレット、PC 等は使用不可
- 試験時間 90 分 (8:40–10:10) 遅刻限度 30 分 (9:10)
- 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*)–(*e*) の遷移の波長として適切なものを, それぞれ [1]–[7] の中から選び, その番号で答えよ.
[1] 13.6 nm, [2] 15.1 nm, [3] 255 nm, [4] 589 nm, [5] 2.6 μm, [6] 9.5 μm, [7] 2.6 mm
(*a*) 水蒸気 (H_2O) の反対称伸縮振動遷移 ($v_3 = 1 \leftrightarrow 0$)
(*b*) オゾン (O_3) のハートレー帯電子遷移
(*c*) オゾン (O_3) の反対称伸縮振動遷移 ($v_3 = 1 \leftrightarrow 0$)
(*d*) 一酸化炭素 (CO) の純回転遷移 ($J = 1 \leftrightarrow 0$)
(*e*) ナトリウム原子 (Na) の D 線 (^2P–^2S) 遷移 ([Ne]$3s^0 3p^1 \leftrightarrow$ [Ne]$3s^1$)

A2. $^{12}C^{16}O$ の赤外吸収は波長 4.67 μm に観測される. これから $^{12}C^{16}O$ の振動の力の定数を計算せよ.

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*) アンモニア (正三角錐構造) の ν_2 (傘反転変角振動)
(*b*) ジクロロメタンの ν_6 (反対称 C–H 伸縮振動)
(*c*) エチレンの ν_{11} (C–H 伸縮振動, 図 1)
(*d*) *trans*-2-ブテンの ν_4 (C=C 伸縮振動)

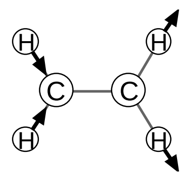

図 1

A4. $^{12}C^{14}N$ ラジカルの回転定数, 1.90 cm^{-1}, から C–N 結合距離を求めよ.

A5. 温度 399 K の熱平衡状態における $^{35}Cl_2$ の振動励起状態 ($v = 1$) 基底状態 ($v = 0$) に対する存在比 n_1 / n_0 は 0.1353 であった. $^{35}Cl_2$ の振動の波数を求めよ.

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. 濃度 2.46×10^{19} molecules cm^{-3} の気体 CHF_2Cl を光路長 10.0 cm のセルに充填して, 波長 200 nm における透過率を測定したところ 92.43%であった. この波長における CHF_2Cl の吸光断面積を求めよ.

B2. NO_2 の N–O 結合解離エネルギーは, 302 kJ mol^{-1} である. 1 光子の光吸収によってこの結合を解離するためには, 光の波長は何 nm 以下でなければならないか.

B3. $^{16}O_2$ の振動ラマンは波数 1556.4 cm^{-1} に観測される. これから $^{18}O_2$ の振動ラマンの波数を推定せよ.

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*) 三フッ化窒素 (NF_3, 正三角錐構造)
(*b*) アセチレン (HC≡CH)
(*c*) 三フッ化ホウ素 (BF_3, 平面正三角形構造)
(*d*) 酸素 (O_2)

B5. 図 2 に 7 種類の気体のモル定圧熱容量の温度変化を示す. 図中の A~G はそれぞれ Ar, CO, H_2O, CO_2, NH_3, C_2H_2, CH_4, C_2H_4, SF_6 のどの気体か.

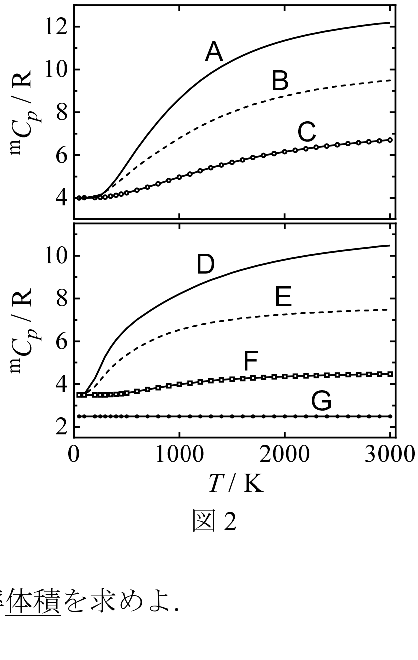

図 2

B6. 気体 ^{20}Ne の 298 K, 1.00 bar における標準エントロピーを求めよ.

B7. ヨードベンゼン液体 (密度 1.831 g cm^{-3}) の波長 589 nm の光の屈折率は 1.621 である. ヨードベンゼンのこの光の周波数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	$\exp(x)$
$\ln(y)$	y
–8	0.0003355
–3	0.04979
–2	0.1353
–0.15	0.8607
–0.0787	0.9243

x	$\exp(x)$
$\ln(y)$	y
0.05	1.0513
0.693	2
2.303	10
2.996	20
4.681	107.9

x	$\exp(x)$
$\ln(y)$	y
5	148.4
5.298	200
5.697	298
6.908	1000
8	2981

x	$\sqrt{x}$
0.504	0.7099
0.889	0.9429
1.125	1.0607
1.373	1.1718
2.287	1.5123

x	$\sqrt{x}$
3.623	1.903
8.33	2.886
10.8	3.286
28.9	5.376
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 = $1\times10^{-3} / N_A$ [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
^{18}O:	17.9992	^{19}F:	18.9984	^{20}Ne:	19.9924
^{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	^{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	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: $\varepsilon = h\nu$
- 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:
  $G(v) = \left(v + \tfrac{1}{2}\right)h\nu$, $g_v = 1$ $[v = 0,1,2,\ldots]$
- 振動子数: $n_v = 3n_{atom} - 5$ (直線分子)
  $n_v = 3n_{atom} - 6$ (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)
  $\dfrac{B}{\text{cm}^{-1}}\dfrac{I}{\text{amu Å}^2} = 16.858$
- 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 [$x = h\nu / k_B T$]
  $q_{vib} = \dfrac{1}{1 - e^{-x}}$, $\dfrac{{}^{m}U_{vib}}{RT} = \dfrac{x}{e^x - 1}$,
  $\dfrac{{}^{m}C_{V,vib}}{R} = \dfrac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}$ [$\to 0$ ($x\to\infty$), $\to 1$ ($x\to 0$)],
  $\dfrac{{}^{m}S_{vib}}{R} = \dfrac{x}{e^x - 1} - \ln(1 - e^{-x})$
- 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),
  $q_{rot}^{2D} = \dfrac{k_B T}{\sigma B}$, $q_{rot}^{3D} = \dfrac{n_{isom}\pi^{1/2}}{\sigma}\left(\dfrac{k_B T}{A}\dfrac{k_B T}{B}\dfrac{k_B T}{C}\right)^{1/2}$,
  $\dfrac{{}^{m}U_{rot}}{RT} = \dfrac{n_r}{2}$, $\dfrac{{}^{m}S_{rot}}{R} = \dfrac{n_r}{2} + \ln q_{rot}$
- 三次元並進 [相対並進では $m \to \mu$]
  $q^{\circ}_{trans} = \left(\dfrac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3/2}$, $\dfrac{{}^{m}U_{trans}}{RT} = \dfrac{3}{2}$,
  $\dfrac{{}^{m}S_{trans}}{R} = \dfrac{3}{2}\ln\dfrac{m}{\text{amu}} + \dfrac{5}{2}\ln\dfrac{T}{\text{K}} - \ln\dfrac{p}{\text{bar}} - 1.1517$
- 電子状態 [g_{elec}: 多重度]
  $q_{elec} = g_{elec}$, $\dfrac{{}^{m}S_{elec}}{R} = \ln g_{elec}$
- 反応 A ⇄ B の平衡定数:
  $K_c = \dfrac{q_B}{q_A}\exp\left(-\dfrac{\Delta E}{kT}\right) = \exp\left(\dfrac{\Delta S}{R}\right)\exp\left(-\dfrac{\Delta H}{RT}\right)$
- 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: $V = 4\varepsilon\left\{\left(\dfrac{r_0}{r}\right)^{12} - \left(\dfrac{r_0}{r}\right)^{6}\right\}$