

(1)

平成15年度 物理化学Ⅱ 試験問題

・ノート・教科書等持込不可
 ・電卓使用可 (なくても解答可能・忘れても貸し出し等を行わない)
 ・試験時間は90分 (8:30-10:00)
 ・遅刻限度30分 (9:00)

問題 A

以下の問 A1-A3 に答えよ。必要に応じて別紙資料を参照せよ。

A1. 以下の分子振動の赤外活性・ラマン活性を判別し、回答例のように活性を○、不活性を×で答えよ。

[回答例 ... (x) 赤外○, ラマン×]

- (a) NO 伸縮振動
- (b) CH₃OH ν₁ (O-H 伸縮)
- (c) O₂ 伸縮振動
- (d) C₆H₆ (ベンゼン) ν₁ (全対称 C-H 伸縮 ... 6つの C-H が同位相で伸縮)
- (e) H₂CO (ホルムアルデヒド, Y型平面構造) ν₄ (反対称 C-H 伸縮 ... 2つの C-H が逆位相で伸縮)

A2. 電子移動反応、Cl⁻ + Cs⁺ → Cl + Cs のエントロピー変化 (単位 J K⁻¹ mol⁻¹) を求めよ。Cl⁻, Cs⁺, Cl, Cs 電子状態の多重度は順に、1, 1, 6, 2 であり、電子移動に伴う質量変化は無視してよい。

A3. 太陽光は、光路長 1 cm 換算で濃度 7.0 × 10¹⁸ molecules cm⁻³ に相当するオゾンの層を通過して地表に到達する。成層圏のオゾン濃度が 5% 減少したとき、地表に到達する波長 290 nm の紫外光は、どの程度増加するか試算せよ。この波長におけるオゾンの吸光断面積 (底 *e*) は 2.0 × 10⁻¹⁸ cm² である。

問題 B

以下の 7 問 (B1-B7) 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. 温度 348 K の熱平衡状態において、Cl₂ 分子の振動励起状態 (ν = 1) と振動基底状態 (ν = 0) の存在比は P(ν = 1) : P(ν = 0) = 1 : 10 と測定された。Cl₂ 分子の振動の波数 (単位 cm⁻¹) を求めよ。

B2. 以下の原子の基底状態のスペクトル項を記せ。() 内は電子配置である。

- (a) F ([He]2s²2p⁵)
- (b) Ca ([Ar]4s²)
- (c) Sc ([Ar]4s²3d¹)

B3. H₂ (¹H¹H) の振動波数は 4162 cm⁻¹ である。これから D₂ (²H²H) の振動波数を予測せよ。H (¹H), D (²H) の質量数は、それぞれ、1.0, 2.0 [amu] である。

B4. HCl 分子 (回転定数 B = 10.4 cm⁻¹) の温度 299 K (kT = 208 cm⁻¹) における、回転量子数 J = 0, 1, 2 の回転状態の存在比を求めよ。J = 0 の存在比を 1 とすること。

B5. CrCl₃ の磁気モーメントは 3.81 μ_B である (μ_B はボーア磁子)。磁気モーメントは主に電子スピンによるとして、Cr 原子の未対電子数を推定せよ。

B6. 以下の (a)-(d) の遷移を波長の長い順に並べよ。

- (a) Na 原子の D 線遷移 (3p ↔ 3s 電子遷移)
- (b) CO 分子の純回転遷移 (J = 1 ↔ 0)
- (c) HF 分子の純回転遷移 (J = 1 ↔ 0)
- (d) NO 分子の振動遷移 (ν = 1 ↔ 0)

B7. 物質の外部電場による分極は、外部電場の周波数 ν によって、図 1 のように変化する。図中 a, b, c それぞれについて、その分極を示す用語を以下の 1)-5) から選択し、どのような分極であるかを説明せよ。

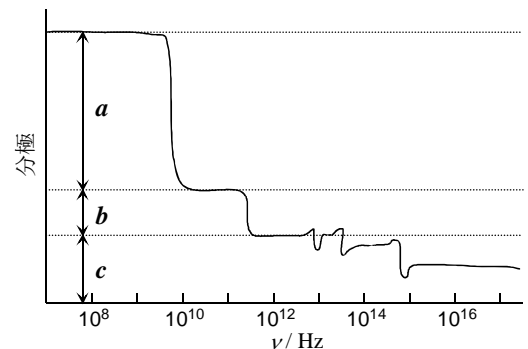


図 1

- 1) 変形分極, 2) 分散分極, 3) 電子分極, 4) 配向分極, 5) 静電分極

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}
0.1	1.105	1	2.718	1.1	0.095	2.5	0.916	1.1	1.049	2.5	1.581
0.2	1.221	2	7.389	1.2	0.182	3	1.099	1.2	1.095	3	1.732
0.3	1.350	3	20.09	1.3	0.262	5	1.609	1.3	1.140	5	2.236
0.4	1.492	4	54.60	1.5	0.405	6	1.792	1.5	1.225	6	2.449
0.5	1.649	5	148.4	1.6	0.470	7	1.946	1.6	1.265	7	2.646
0.6	1.822	6	403.4	1.7	0.531	8	2.079	1.7	1.304	8	2.828
0.7	2.014	8	2981	1.8	0.588	10	2.303	1.8	1.342	10	3.162
0.8	2.226	10	22026	2	0.693	1000	6.908	2	1.414	20	4.472

—— [2. 物理定数など (有効数字 3 桁)] ——

$\pi = 3.14$	(円周率)	$k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$	(ボルツマン定数)
$c_0 = 3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$	(真空中の光速)	$k = 0.695 \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$	(cm^{-1} をエネルギーの単位とした場合)
$h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J s}$	(プランク定数)	$R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	(気体定数)
$N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	(アボガドロ数)		

—— [3. 重要な式] ——

• ランベルト-ベール則: $I = I_0 10^{-\varepsilon c l}$ (底 10)
 $I = I_0 e^{-\sigma c l}$ (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:
 $G(v) = (v + \frac{1}{2}) h \nu$, $g_v = 1$ [$v = 0, 1, 2, \dots$]

• 二原子分子の慣性モーメント: $I = \mu r^2$

• 二次元剛体回転子のエネルギー準位, 多重度:
 $F(J) = B J(J+1)$, $g_J = 2J+1$ [$J = 0, 1, 2, \dots$]

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

$B = \frac{\hbar}{4\pi c_0 I}$ (波数単位)

• ボルツマン分布: $n_i \propto g_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right)$

• 反応 $A \rightarrow B$ の平衡定数:
 $K_c = \frac{Q_B}{Q_A} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right)$

• 調和振動子の (以下では $x = h\nu/kT$)
 振動分配関数: $Q_{vib} = \frac{1}{1 - e^{-x}}$

内部エネルギー: $\frac{U_{vib}}{kT} = \frac{x}{e^x - 1}$

エントロピー: $\frac{S_{vib}}{k} = \frac{x}{e^x - 1} - \ln(1 - e^{-x})$

• 二次元剛体回転子の (非対称分子)

分配関数: $Q_{rot}^{2D} = \frac{kT}{B}$

内部エネルギー: $\frac{U_{rot}^{2D}}{kT} = 1$

エントロピー: $\frac{S_{rot}^{2D}}{k} = 1 + \ln \frac{kT}{B}$

• 三次元並進の (相対並進では $m \rightarrow \mu$)

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

内部エネルギー: $\frac{U_{trans}^{3D}}{kT} = \frac{3}{2}$

エントロピー: $\frac{S_{trans}^{3D}}{k} = \frac{5}{2} + \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi m k T}{h^2} + \ln V$

• 電子状態 (多重度 g_{elec}) の

分配関数: $Q_{elec} = g_{elec}$

エントロピー: $\frac{S_{elec}}{k} = \ln g_{elec}$

• 誘電率 (デバイの式) とモル分極:

$$\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} = \frac{\rho P_m}{M}, \quad P_m = \frac{N_A}{3\varepsilon_0} \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right)$$

• 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ンオンリー式:

$$\mu = g_e [S(S+1)]^{1/2} \mu_B \quad [g_e = 2.00]$$

• 電子 1 個のスピン量子数: $s = \frac{1}{2}$