

平成 23 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 (8:30-10:00) 遅刻限度 30 分 (9:00)
・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. 必要に応じ別紙資料を参照せよ.

A1. 静止している $^{79}Br_2$ を単色光で光分解したとき, 分解直後の ^{79}Br 原子の飛行速度は 1.175×10^3 m s^{-1} であった. この光の波長 (単位 nm) を求めよ. Br–Br 結合エネルギーは 190.1 kJ mol^{-1} である.

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*) トランス-1,2-ジクロロエチレン (HClC=CHCl) の ν_7 (C-C 軸周りのねじれ振動)
(*b*) Br_2 の伸縮振動
(*c*) シクロプロパン (C_3H_6; 正三角形構造) の ν_1 (全対称 C-H 伸縮振動)
(*d*) オゾン (O_3; 二等辺三角形構造) の ν_2 (変角振動)

A3. 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*) HF
(*b*) エタン (H_3C-CH_3)
(*c*) メタン (CH_4)
(*d*) 1,1-ジフルオロエチレン (F_2C=CH_2)

A4. 以下の原子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*) B ([He]$2s^2 2p^1$)
(*b*) Mg ([Ne]$3s^2$)
(*c*) Sc ([Ar]$3d^1 4s^2$)

A5. 図 1 は気体の定圧モル熱容量の温度変化を示したものである. 図中の A~E はそれぞれ CH_4, C_2H_2, C_2H_4, CO, CO_2, NH_3, HF, H_2S, Xe のうちのどの気体か. 根拠を示して答えよ. CO, HF の振動波数は順に 2143, 3961 cm^{-1} である.

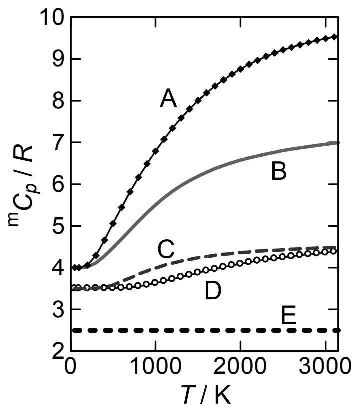

図 1

問題 B

以下の6問 (B1–B6) 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, それぞれの解答の先頭に **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. 298 K における酸素 (O_2) の 190 nm における吸光断面積は 3.98×10^{-22} cm^2 (molecule^{-1}) である. この波長の光を 1 m の空気中 (温度 298 K, 全圧 100 kPa, O_2 モル分率 20.7%) を通過させたときの透過率はいくらか. 空気中の酸素以外の気体は 190 nm の光は吸収しないものとする.

B2. OH ($^{16}O^1H$) ラジカルの振動の波数は 3570 cm^{-1} である. これから OD ($^{16}O^2H$) の振動の波数を推定せよ.

B3. Cl_2 の振動の力の定数は 318 N m^{-1} である. これから $^{35}Cl_2$ の振動の波数 (単位 cm^{-1}) を求めよ.

B4. $^{28}Si^{16}O$ 分子の $J = 2 \leftrightarrow 1$ 純回転遷移は 2.897 cm^{-1} に観測される. これから Si–O 結合距離 r を求めよ.

B5. 温度 302 K の熱平衡状態における $^1H^{19}F$ (回転定数 20.97 cm^{-1}) の回転基底状態 ($J = 0$) に対する回転励起状態 ($J = 1$) の存在比, $n(J = 1) / n(J = 0)$, を求めよ.

B6. ベンゼン (密度 0.879 g cm^{-3}) の波長 589 nmの光の屈折率は 1.474 である. ベンゼンの分極率体積を求めよ.

別紙資料

[1. 指数関数・自然対数・平方根]

x	$\exp(x)$	x	$\exp(x)$	x	$\exp(x)$
$\ln(y)$	y	$\ln(y)$	y	$\ln(y)$	y
–8	0.0003355	0.05	1.0513	5	148.4
–3	0.04979	0.693	2	5.298	200
–2.999	0.04984	2.303	10	5.697	298
–0.2	0.8187	2.995	19.99	6.908	1000
–0.05	0.9512	4.882	131.9	8	2981

x	$\sqrt{x}$	x	$\sqrt{x}$
0.1	0.3162	7.12	2.668
0.530	0.7280	8.33	2.886
1.095	1.0464	10.8	3.286
1.887	1.3737	28.9	5.376
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)
$k = R / N_A = 1.3807 \times 10^{-23}$ J K^{-1} (ボルツマン定数)
$k = 0.69504$ 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 D = 3.3356×10^{-30} C m (デバイ単位)
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
^{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 (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): $I = I_0 \mathrm{e}^{-\sigma c l}$
- 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: $n_v = 3n_{atom} - 5$ (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)
  $$\frac{B}{\mathrm{cm}^{-1}}\frac{I}{\mathrm{amu}\ \text{Å}^2} = 16.858$$
- ボルツマン分布: $n_i \propto g_i \exp\left(-\dfrac{\varepsilon_i}{kT}\right)$
- 調和振動子 [$x = h\nu / kT$]
  $$q_{vib} = \frac{1}{1 - \mathrm{e}^{-x}}, \quad \frac{{}^{m}U_{vib}}{RT} = \frac{x}{\mathrm{e}^{x} - 1},$$
  $$\frac{{}^{m}C_{V,vib}}{R} = \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} \quad [\to 0\ (x\to\infty), \to 1\ (x\to 0)\ ],$$
  $$\frac{{}^{m}S_{vib}}{R} = \frac{x}{\mathrm{e}^{x} - 1} - \ln(1 - \mathrm{e}^{-x})$$
- 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),
  $$q_{rot}^{2D} = \frac{kT}{\sigma B}, \quad q_{rot}^{3D} = \frac{n_{isom}\pi^{1/2}}{\sigma}\left(\frac{kT}{A}\frac{kT}{B}\frac{kT}{C}\right)^{1/2},$$
  $$\frac{{}^{m}U_{rot}}{RT} = \frac{n_r}{2}, \quad \frac{{}^{m}S_{rot}}{R} = \frac{n_r}{2} + \ln q_{rot}$$
- 三次元並進 [相対並進では $m \to \mu$]
  $$q_{trans}^{\circ} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}, \quad \frac{{}^{m}U_{trans}}{RT} = \frac{3}{2},$$
  $$\frac{{}^{m}S_{trans}}{R} = \frac{3}{2}\ln\frac{m}{\mathrm{amu}} + \frac{5}{2}\ln\frac{T}{\mathrm{K}} - \ln\frac{p}{\mathrm{bar}} - 1.1517$$
- 電子状態 [g_{elec}: 多重度]
  $$q_{elec} = g_{elec}, \quad \frac{{}^{m}S_{elec}}{R} = \ln g_{elec}$$
- 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: $\mathbf{\mu} = q\mathbf{r}$, $\mathbf{\mu}^* = \alpha\mathbf{E}$
- 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: $\dfrac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} = \dfrac{\rho P_m}{M}$, $P_m = \dfrac{N_A}{3\varepsilon_0}\left(\alpha + \dfrac{\mu^2}{3kT}\right)$
- 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: $V = 4\varepsilon\left\{\left(\dfrac{r_0}{r}\right)^{12} - \left(\dfrac{r_0}{r}\right)^{6}\right\}$